

ISSN: 0389-0082

CODEN: HIHODB

9-87

m341κ

広島県環境センター研究報告

第 9 号

BULLETIN
OF
HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE

No. 9

1987

広島県環境センター

HIROSHIMA PREFECTURAL RESEARCH CENTER
FOR
ENVIRONMENTAL SCIENCE
HIROSHIMA, JAPAN

目 次

資 料

リモートセンシングによる広島湾の水質解析	重光和之, 榎野実, 中川博憲 1
広島市における大気エアロゾルの硫酸塩濃度の季節変動について	瀬戸信也, 大原真由美 9
Tenax GC管濃縮-キャピラリーカラムGC/MC分析による大気資料中有機化合物の検索	伊藤泰治, 松下教男 17
銅・カドミウムカラム還元法による全窒素測定法に関する検討	中富文雄, 清木徹 25
パーソナルコンピュータを用いた騒音環境マップ図作成システムの開発	宇津正樹, 佐々木泰弘 31
クロム酸バリウムを用いた硫酸イオンの分析法の検討	高垣和子, 貴田晶子 37
そ の 他	
環境標準試料の頒布について	42
投 稿 規 定	43

CONTENTS

Report

Water Quality in Hiroshima Bay by Remote Sensing Kazuyuki SHIGEMITSU, Minoru MAKINO and Hironori NAKAGAWA	1
The Seasonal Variations of Sulfate Concentrations in Atmospheric Aerosol at Hiroshima City Sinya SETO and Mayumi OOHARA	9
GC/MS Analysis of Collected Organic Compounds with Tenax GC Tube Using a Capillary Column Taiji ITO and Kazuo MATSUSHITA	17
Studies on Detamination of Total Nitrogen by Using Copper Cadomium Redactor Coloum Fumio NAKATOMI and Tohiro SEIKI	25
On a Map Drawing System of Noise Environment by the Use of Personal Computer Masaki UZU and Yasuhiro SASAKI	31
Some Comments on the Determination of Sulfate Ion with Barium Chromate in Environmental Samples Kazuko TAKAGAKI and Akiko KIDA	37

リモートセンシングによる広島湾の水質解析

重光和之, 槇野実, 中川博憲

(1987年9月1日受理)

Water Quality Analysis in Hiroshima Bay by Remote Sensing

Kazuyuki SHIGEMITSU, Minoru MAKINO and Hironori NAKAGAWA

Abstract

Water qualities, such as SS concentrations, transparencies and chlorophyll-a concentrations in Hiroshima Bay were investigated on 26 Sep. 1986, the day when artificial satellite Landsat flew above Hiroshima Bay. Good relations between these water qualities and digital numbers of band 5 of Landsat MSS data are obtained by regression analyses. These results indicate that it is possible to monitor water qualities in the sea by Landsat data in the future.

1. はじめに

近年, ランドサット (Landsat) などの人工衛星によるリモートセンシングを用いた環境の解析が図られ, 土地利用・都市計画¹⁾, 山火事²⁾, 森林資源³⁾, 緑被率・建物面積率⁴⁾等の解析・評価がなされている. アメリカ NASA (航空宇宙局) が打ち上げているランドサット4号・5号は, それぞれMSS(分解能80 m)とTM(分解能30 m)の2種類のセンサーを搭載し, 16日周期で高度約700kmの上空を極軌道方向に飛行している. 本報告で解析に用いるMSS(Multi Spectral Scanner)はバンド4 (0.5~0.6 μ m, 緑色光), バンド5 (0.6~0.7 μ m, 赤色光), バンド6 (0.7~0.8 μ m, 近赤外光), バンド7 (0.8~1.1 μ m, 近赤外光)の4種類のバンドで構成されている. 各バンド毎の太陽光の反射特性が物質によって異なることを利用して, 物質及びその状態を推定することが可能となる.

ランドサットMSSデータを用いた水域の調査は, 湖沼の水質に関しては, ほぼ実用化されるまでに研究が進んでいて, 霞ヶ浦の透明度⁵⁾・SS⁶⁾, 小川原湖(青森県)の透明度⁷⁾, 琵琶湖の透明度・SS・クロロフィルa⁸⁾などについて成果が報告されている. 海洋については試行的調査^{4) 9) 10)}が行われているのみで, 水質とランドサットMSSデータとの十分な対応関係が得られるまでには至っていない.

現在, 広島湾においては31地点で月1回の水質測定が行われている¹¹⁾. しかし, 調査地点が広島市・呉市・大

竹市の沿岸域に集中しており, 広域的に広島湾の水質を把握するには現体制は必ずしも十分とは言えない. また, 中根ら¹²⁾は, 広島湾における公共用水域の水質調査日とランドサット飛行日が一致し, かつ雲の少ない日として, 1981年6月2日, 1983年8月9日, 1984年11月7日を選び, SS濃度とランドサットMSSデータのバンド5の値との相関を調べて, 両者の間に良い相関があることを得ている. このことをふまえ, 現況の公共用水域の水質監視を補完し, 広域的な水質汚濁状況を把握する目

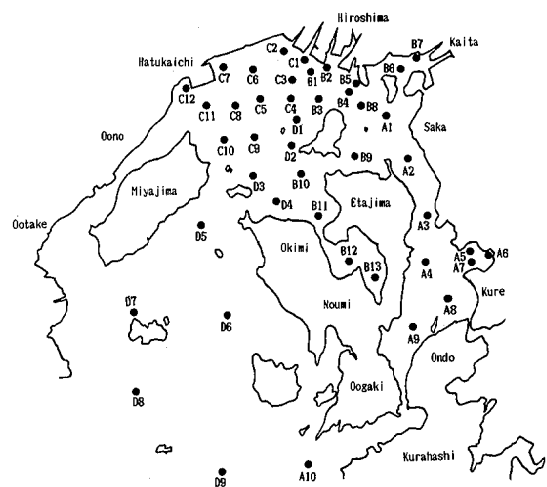


Fig.1 Sampling points at Hiroshima Bay.

的で、ランドサット飛行時に合わせてシートルースを実施し、MSSデータの解析を行ったので、その結果を報告する。

2. 調査概要

1986年9月26日にランドサットの飛行時間(午前10時頃)に合わせて広島湾の採水調査を行い、あわせて当日の広島湾のMSSデータ(フロッピーディスク)を(財)リモートセンシング技術センターから入手した。調査は午前9時~11時に、公共用水域の水質測定地点及び広域総合水質調査地点を中心に選定した44地点(図1に●で示す)で透明度(Transparency)・水温の測定と表層採

水を行うことにより実施した。リモートセンシングによる水質評価の可能性を考慮して、分析項目はSS、クロロフィルa(Chl-a)及びTOCとした。SSは、「水質汚濁に係る環境基準について」の付表6に掲げる方法とし、クロロフィルaは海洋観測指針に定める吸光光度法、TOCはJIS K 010222に定める湿式酸化赤外線分析法により分析した。なおSS、透明度、Chl-a、TOCの結果は表1に示してある。

3. 解析概要

3.1 ランドサットデータの特性

まず、1986年9月26日の広島湾におけるランドサット

Table.1 Results of water quality research at Hiroshima bay (26 Sep. 1986).

Point	x	y	Pixel	line	B4	B5	B6	B7	SS	Trans	Chl-a	TOC	Remark
A 1	18.5	28.2	336.5	101.0	13.8	9.6	5.1	2.0	3.6	3.0	14.0	3.4	
A 2	19.8	25.1	371.4	146.0	14.0	8.8	4.9	2.0	3.0	3.5	7.0	2.4	
A 3	20.8	21.0	403.1	208.0	13.6	9.2	5.0	2.1	3.3	3.8	8.5	2.7	*
A 4	20.8	17.6	412.9	262.4	14.5	9.6	5.4	2.0	2.5	4.5	5.2	2.3	*
A 5	23.1	18.4	456.5	241.5	14.3	10.0	5.3	2.0	3.2	2.8	20.1	3.3	*
A 6	24.4	18.2	483.0	240.1	-	-	-	-	3.7	2.7	15.9	3.0	Cloud
A 7	23.3	17.6	462.8	253.6	15.1	10.1	5.8	2.0	3.2	2.5	12.8	2.9	*
A 8	22.0	15.0	444.4	299.7	-	-	-	-	2.4	3.5	6.9	2.4	Cloud
A 9	20.0	13.0	410.2	338.7	12.5	7.9	3.5	2.0	2.4	3.9	4.2	2.6	
A 10	14.0	3.0	319.3	519.7	-	-	-	-	2.3	6.0	5.3	1.7	Out
B 1	14.0	31.3	237.8	67.2	16.1	10.4	5.6	2.1	3.4	3.5	11.9	1.7	
B 2	15.0	31.6	256.9	58.9	-	-	-	-	2.9	3.5	2.9	2.8	Cloud
B 3	14.5	29.5	253.0	94.2	14.8	9.5	5.1	2.0	2.8	4.0	10.1	2.3	
B 4	16.2	30.0	285.5	80.2	-	-	-	-	4.2	3.5	18.2	3.1	Cloud
B 5	16.9	30.6	297.7	68.2	-	-	-	-	3.1	4.0	13.7	2.6	Cloud
B 6	19.2	31.7	340.4	42.5	15.0	10.9	5.8	2.1	4.1	2.0	18.0	3.2	*
B 7	20.1	32.4	356.4	28.2	15.2	11.0	6.1	2.2	3.5	1.0	7.6	3.0	*
B 8	17.0	29.0	304.3	93.4	14.9	10.9	6.0	2.3	4.6	2.0	24.0	3.4	*
B 9	16.6	25.2	307.3	155.6	14.6	9.6	5.0	2.0	2.4	4.0	5.4	2.5	*
B 10	13.6	24.1	250.6	183.7	14.2	9.6	5.0	2.0	2.0	4.5	6.3	2.3	*
B 11	14.4	21.0	275.5	230.5	13.9	9.0	4.9	2.0	1.6	10.0	3.8	1.9	
B 12	16.2	17.7	320.9	276.9	13.8	8.6	5.2	2.1	1.7	7.0	2.6	2.4	
B 13	17.7	16.6	354.0	289.2	14.6	9.1	5.1	2.0	1.7	7.5	1.6	2.0	*
C 1	13.7	32.2	229.2	53.8	15.1	10.7	5.1	2.0	3.2	2.3	12.6	2.9	*
C 2	12.7	32.7	207.9	49.4	16.0	10.5	5.6	2.1	2.0	3.0	5.2	2.5	
C 3	13.0	30.8	219.3	78.7	15.3	10.1	5.0	2.0	3.6	2.3	16.6	3.2	*
C 4	12.9	29.5	221.1	99.8	15.2	9.6	5.1	2.1	2.5	3.0	8.6	2.7	
C 5	11.1	29.5	185.2	106.1	14.7	9.9	5.3	2.2	2.6	2.5	9.7	2.8	
C 6	10.7	31.6	171.1	74.0	14.3	10.1	5.0	2.0	4.9	1.5	33.2	4.2	
C 7	9.0	31.7	136.9	78.3	15.8	10.8	5.5	2.0	3.2	2.3	6.3	3.1	*
C 8	9.5	29.0	154.7	119.8	14.7	9.3	4.3	2.0	2.7	2.5	8.1	2.9	-
C 9	10.8	26.7	187.2	152.0	14.5	9.8	5.1	2.0	2.6	3.3	10.8	2.8	*
C 10	9.0	26.5	151.9	161.5	-	-	-	-	2.5	2.8	9.4	2.7	Cloud
C 11	8.0	29.0	124.7	125.0	-	-	-	-	2.7	2.5	8.0	2.9	Cloud
C 12	6.8	30.1	97.6	111.6	-	-	-	-	3.1	2.5	10.6	3.0	Cloud
D 1	13.2	28.0	231.4	122.8	14.3	9.5	4.6	2.1	3.1	3.5	13.3	2.7	*
D 2	12.9	26.1	230.9	154.2	13.5	9.4	5.0	2.2	2.4	5.5	5.8	2.6	
D 3	10.7	23.8	193.8	198.7	14.2	9.4	4.8	2.0	2.5	4.2	8.9	2.7	
D 4	12.1	22.1	226.4	221.0	-	-	-	-	2.3	4.3	5.1	2.9	Cloud
D 5	7.6	20.3	141.8	265.5	14.5	8.8	4.6	2.0	2.1	4.5	4.8	2.8	
D 6	9.2	13.8	192.5	363.9	15.3	9.7	5.9	2.0	2.1	5.2	4.9	2.0	
D 7	3.8	14.0	84.2	379.6	13.5	9.0	3.7	2.0	2.2	5.5	14.3	2.0	
D 8	3.9	8.0	103.4	475.2	-	-	-	-	2.2	5.0	5.9	2.1	Out
D 9	9.1	2.4	223.3	546.5	-	-	-	-	1.9	6.0	4.5	2.1	Out

[Note] B4~B7: Digital numbers of band4~band7 of Landsat data
 SS, TOC: [mg/l]
 Chl-a (chlorophyll-a): [mg/m³]
 Tran (Transparency): [m]

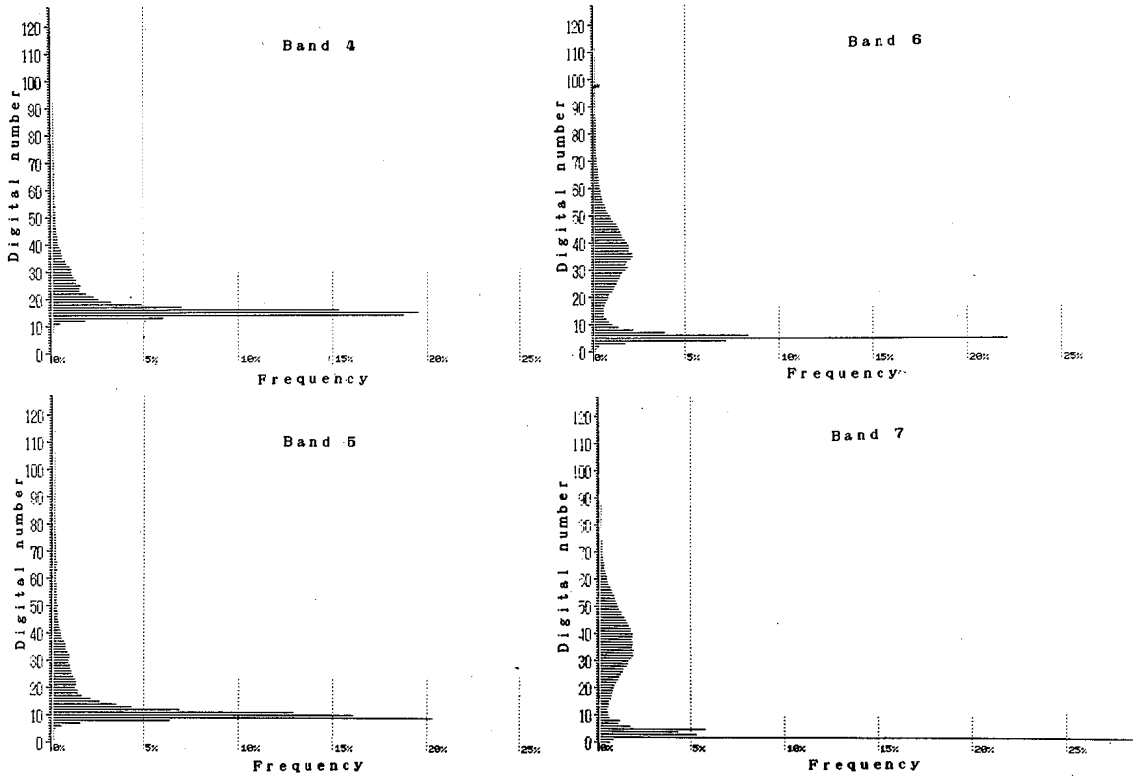


Fig.3 Histograms of digital numbers of band 4~7 (Landsat data taken from 26 Sep. 1986).

データの特性を調べる。パソコンを用いた画像解析用プログラム「PC-SAT」(㈱ソフト流通センター)を用いて、ナチュラルカラー(バンド4を青、バンド5を赤、バンド7を緑)として表示した結果を図2に示す。この図から陸域と海域の区別が明確に出来ることがわかる。調査日のランドサット画像写真から、廿日市沖、広島沖、呉沖の紫色は雲であると判断される。次にバンド4~7のヒストグラムを図3に示す。バンド4と5は低デジタル部にピークのある類似した形状をしている。一方バンド6と7は陸と海の反射特性の違いにより二山型の分布になっている。反射特性の違いがより明瞭なバンド7の値を用いて、陸と海の境界を定めることができる。

3.2 データの補正

ランドサットデータを用いた水質解析は、図4の手順で行う。

まず、アフィン変換による地形補正手法について述べる。図5に、ランドサットデータの収録範囲と地図との関係を示す。図5の一点鎖線内が1986年9月26日のシー

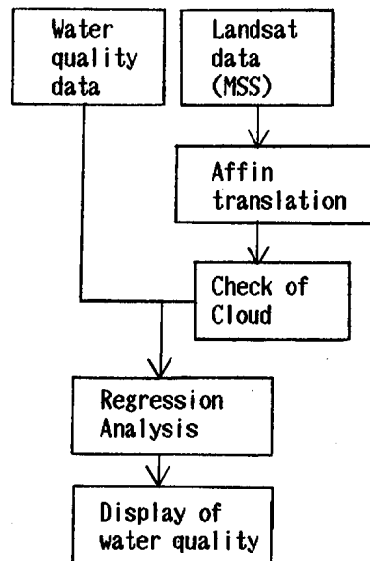


Fig.4 Flowchart of Landsat data analysis.

ン112-36 (広島湾上空を含むシーン) のピクセル2700, ライン2000を中心として切り取ったランドサットのデータ範囲である。図5に示してある地図上の位置 (x, y) とバンド7の値を用いて陸域と水域の境界を識別して得たランドサットデータ (ピクセル, ライン) を読みとった。これらの値を用いてアフィン変換を実施すると, 次の変換式が得られる。

$$\text{ピクセル} = 19.95x - 2.88y + 48.67$$

$$\text{ライン} = -3.51x - 15.99y + 616.81$$

表2には, 図5から求めた地図座標, ピクセル・ライン値と上式で求めたピクセル・ライン値を示した。ライン値, ピクセル値の計測 (読みとり) 値と計算値の差はいずれも1以内であり, 地形補正は十分な精度で行えたといえる。

雲がかかっている場所で見られるランドサットデータには, 雲の情報が含まれていて, 地上の陸又は海上のデータは正しくは記録されていないので, 雲の影響を次の方法により除外して解析を行う。バンド5の値は水域情報

Table.2 Results of Affin translation.

Station	x	y	Pixel _{obs}	Line _{obs}	Pixel _{cal}	Line _{cal}
Eba	14.9	32.0	254	52	253.8	52.8
Hatukaichi	8.2	32.0	121	77	120.1	76.3
Saka	19.7	29.7	356	73	356.1	72.8
Etajima	15.6	24.3	289	173	289.9	173.5
Miyajima	6.9	26.9	108	162	108.9	162.5
Kure	23.3	18.8	460	234	459.4	234.4
Oogaki	16.6	11.0	348	383	348.2	382.7
Atatajima	3.9	13.5	88	387	87.6	387.3

と雲の情報が混在しているが, バンド7の値を用いると空中情報 (雲や筏) を優先的に抽出できる¹¹⁾。雲がかかっていない海域のバンド7の値が概ね0~2であるので, このことを考慮に入れて, バンド7の値が3~4以上の場合は雲がかかっているものとする。

まず, 表1に示してある測定地点の座標 (x, y) を上述の変換式に代入して, ピクセル・ラインを求める。ランドサットのデータはこの求めたポイントを中心とする3×3画素の9画素の平均値をその値とする。なお,

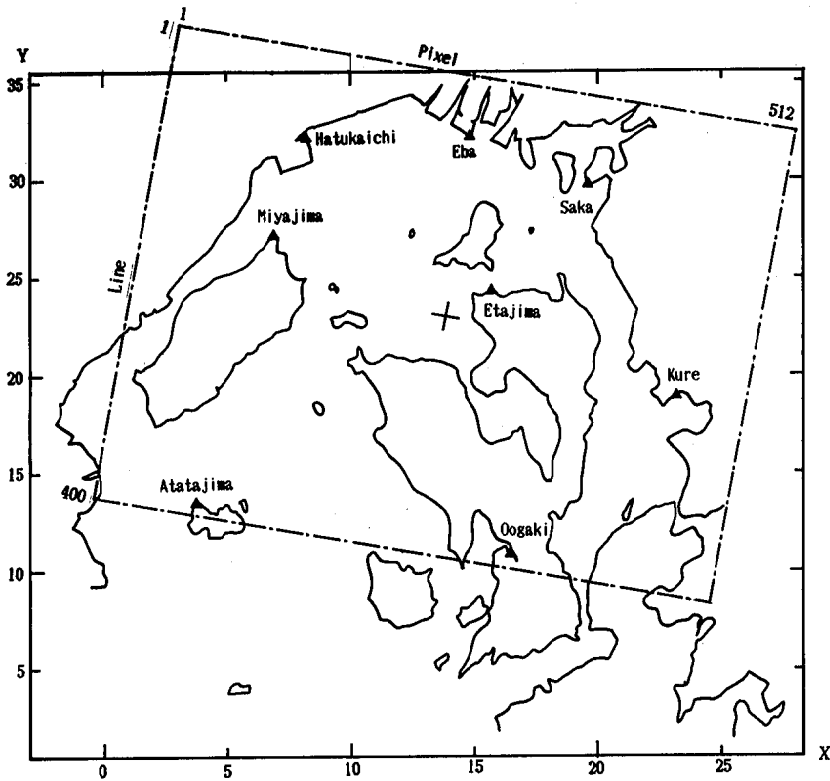


Fig.5 Map of ground control points (---:area recorded in floppy disk).

中心点のウェイトは2とする。これらの画素が雲にかかっている場合は、4画素の範囲内でポイントを動かした。こうして読みとったバンド4～バンド7の値は表1に示してある。表1注釈欄に「Cloud」と印したのは4画素の範囲内でポイントを動かしても雲の影響を除去できなかったため、今回の解析の対象外としたことを示す。また「*」は、この移動操作をして雲の影響を除去して解析を行ったことを示す。「Out」は今回のフロッピーディスクに収録されていない地点を示す。

3.3 解析結果

ランドサットデータと水質の関係の解明は、水質又はその対数値に対して、単回帰、バンド間の比、重回帰等の回帰式を用いて解析する方法が一般的である。本報では最も単純な単回帰法を用いて解析を行う。雲の影響などのある地点を除いた32地点のデータについて、バンド4～7のデジタル値とSS、透明度、クロロフィルa、TOC、水温及びこれらの対数値との相関を調べた結果を表3に示す。表3で*を付した項目については、1%の有意水準で有意な相関があることを示す。すなわち、水温、TOCはいずれとも1%の有意水準では有意な相関があるとはいえないが、SS、透明度、クロロフィルaまたはこれらの対数値はバンド5と1%の有意水準で有意な相関がある。バンド5とSS及びバンド5と透明度、クロロフィルaの対数値の関係を図6に示す。この図から、SS、透明度及びクロロフィルaについては、バンド5のデジタル値によって水質予測が可能なが示唆される。

次に、図6の結果を基にして求めた広島湾の透明度の分布状況を図7に示す。この図は、透明度を大きい方から小さい方へ順に青色、水色、緑色、黄色、赤色、紫色に分けて表示してある。バンド7の値が4以上の場合は、

Table.3 Correlation coefficients of Landsat data analysis.

	B4	B5	B6	B7
SS	0.217	0.604*	0.333	0.279
Trans	-0.403	-0.629*	-0.286	-0.227
Chl-a	0.093	0.467*	0.141	0.139
TOC	0.028	0.417	0.155	0.139
Temp	-0.339	-0.380	-0.258	-0.383
log SS	0.230	0.603*	0.308	0.256
log Trans	-0.423	-0.710*	-0.379	-0.301
log Chl-a	0.158	0.525*	0.133	0.152
log TOC	0.012	0.395	0.141	0.152
log Temp	-0.322	-0.364	-0.249	-0.362

*: Denote significant level at p=0.01 (N=32)

陸または雲・筏であると解して、黒塗りとしてある。音戸町、大柿町に挟まれた海域と宮島沖で透明度が大きく広島沖と呉沖で透明度が小さくなっている。図7の結果は、能美沖の透明度が小さい点を除くと、第六管区海上保安本部⁴⁾が描いた秋期の透明度図と概ね一致している。調査日の9月26日の前4～5日は、天気がよく降水がないため、この日は秋期の平均的な水質パターンを示したと考えられる。従って、ランドサット飛行時の水質調査を積み重ねることによって、平均的な透明度、SSなどの水質の空間分布パターンを把握することが可能だ

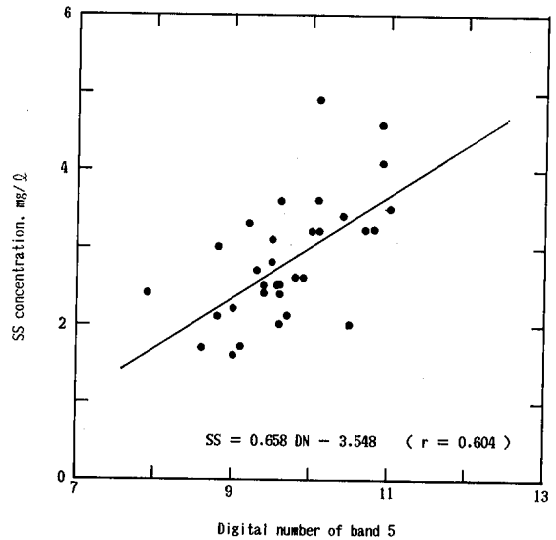


Fig.6-a Relationship between digital numbers of band 5 and SS concentrations (26 Sep. 1986).

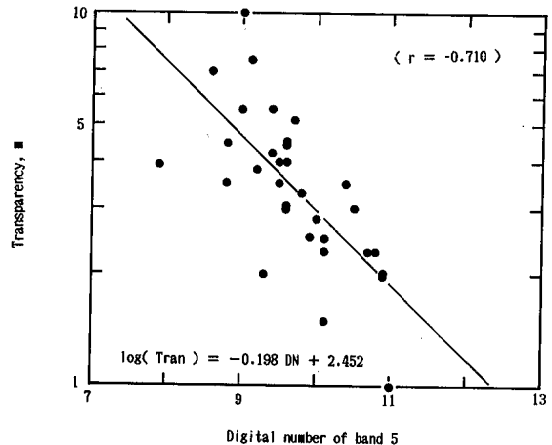


Fig.6-b Relationship between digital numbers of band 5 and transparencies (26 Sep. 1986).

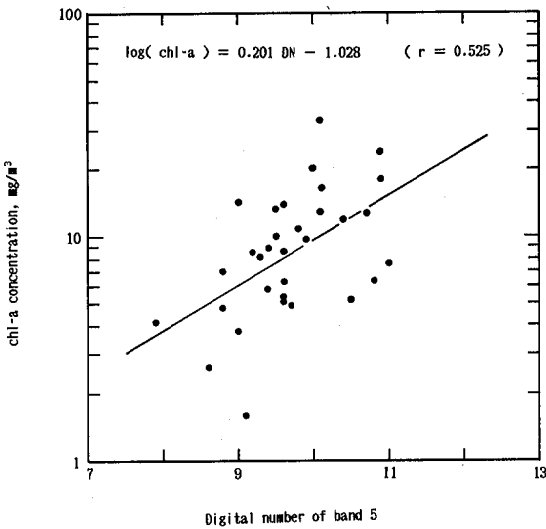


Fig.6-c Relationship between digital numbers of band 5 and chl-a concentrations (26 Sep. 1986).

といえる。さらに、ランドサット調査を経年的に継続することによって、水質の経年的変化も把握することも可能になる。

4. おわりに

水質調査日のランドサットMSSデータを用いて、SS、透明度、クロロフィルaなどの水質を、回帰分析法により解析した結果、定量的な水質評価が可能なが得られた。また、定性的な水質評価については、シートルースを実施しなくても、ランドサットデータを入手することにより可能である。

回帰モデルのパラメータは、大気や海面の状態、太陽高度などの要因により変動すると考えられるので、ランドサットデータを用いた広域的・経時的な海域の水質監視を行うには、シートルースを積み重ね、あわせてスペクトルメータによる輝度調査を実施することによって、回帰モデルを確立する必要がある。また、雲があるとランドサットデータが入手できないことを考慮にいと、公共用水域の水質調査日をランドサット飛行日にあわせて、基礎データの確保を図ることも重要である。今後はシートルースを継続するとともに、ランドサットが搭載しているTM(Thematic Mapper)データも用いて、赤潮の解析やより精密な水質解析を行う必要がある。

本調査を実施するにあたり、多大なる御指導を賜った広島大学総合科学部中根周歩助教授に謝意を表す。

参考文献

- 1) 竹野祐治・田嶋隆俊・英俊彦・酒井道則・水上依乃 (1986) : 地球観測衛星ランドサット画像データを利用した土地利用適性評価手法の開発 (第5報) - ランドサットTMデータを用いた「住宅地利用可能性評価図」の作成 -, 石川衛公研年報23, 48-70.
- 2) 中根周歩・役田健一・根平邦人 (1986) : ランドサットMSSデータによる山火事被災程度の評価 - 広島県宮島の例 -, 日本リモートセンシング学会誌6 (4), 349-357.
- 3) 寺田公治・菅雄三 (1983) : ランドサットデータ解析による森林資源並びに森林被害の推定 (予報), 広島県林試研報18, 77-87.
- 4) 藤田真一・笈西隆滋・林秀夫 (1983) : 地域環境の監視システムへの応用, 環境技術12 (5), 333-337.
- 5) 宮崎忠国 (1982) : ランドサットからみた霞ヶ浦, 水24, 28-33.
- 6) 安岡善文・宮崎忠国 (1982) : リモートセンシングによる湖水域の水質分布計測 - 回帰分析を用いた大気補正と水質推定 -, 日本リモートセンシング学会誌2 (3), 51-62.
- 7) 建設省国土地理院測図部 (1980) : 樹木の活力度及び水域の透明度による地域環境の監視手法の研究, 環境保全研究成果集 (II), 114-1~114-34.
- 8) 小谷博哉 (1984) : 「ランドサット4号」を利用した琵琶湖の水質調査 - 湖沼環境監視の新しい手法 -, 公害と対策20 (11), 29-32.
- 9) アジア航測株式会社・香川県赤潮研究所・広島県水産試験場 (1984) : 昭和58年度赤潮対策技術開発試験報告書 3. 赤潮動態遠隔探査技術開発試験, pp. 137.
- 10) 落合弘明 (1983) : 環境アセスメントにおけるMSS(Multi Spectral Scanner)の利用, 産業公害19 (11), 27-37.
- 11) 広島県 (1987) : 昭和62年度公共用水域の水質測定計画, pp. 35.
- 12) 中根周歩・重光重和 (1987) : 人工衛星ランドサットデータによる閉鎖性水域の水質評価手法の開発 - 広島湾の濁度 -, 第31号日本生態学会中国四国地区大会講演要旨, 6.
- 13) 渡辺貫太郎 (1977) : 海洋のリモートセンシング, 海と空52 (4), 91-104.
- 14) 第六管区海上保安本部 (1988) : 広島湾の海洋環境 (水温・塩分・透明度について), 印刷中.



Fig.2 Display of Landsat data (26 Sep. 1986).

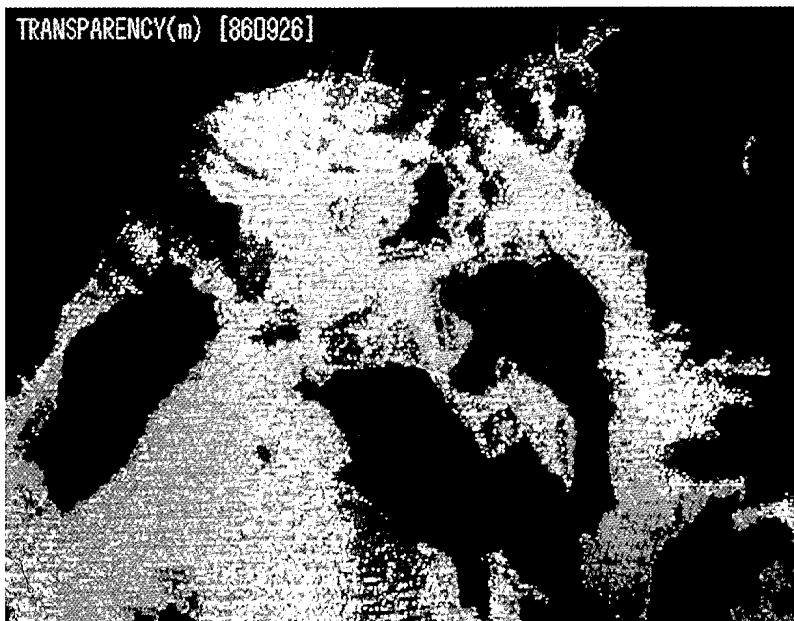


Fig.7 Transparencies at Hiroshima Bay derived from Landsat data (26 Sep. 1986).

広島市における大気エアロゾル中の硫酸塩濃度の季節変動について

瀬戸 信也, 大原真由美

(1987年 9月 1日 受理)

The Seasonal Variations of Sulfate Concentrations in Atmospheric Aerosol at Hiroshima City

Sinya SETO and Mayumi OOHARA

1. はじめに

大気エアロゾル中の硫酸塩 (SO_4^{2-}) はガス状硫黄と比較して有害性が強く、しかも視程障害の原因となるなどの社会問題を引き起こしている。そのため、従来から SO_4^{2-} の動態を究明するため多数の研究がなされている。 SO_4^{2-} の生成機構は均一気相反応と不均一反応に大別できるが、とりわけ前者については Calvert¹⁾ の先駆的研究をはじめとして、笠原²⁾ がレビューしているように理論的にも実験的にもかなりの程度、解明されてきている。また、屋外調査も数多く行なわれている。たとえば、アメリカ合衆国ではブリュームの長距離輸送時の二酸化硫黄 (SO_2) から SO_4^{2-} への変換機構に大きな関心を持たれており、Gillani³⁾ は火力発電所から排出されたブリュームを化学反応を組み込んだ大気境界層モデルでシミュレートし、 SO_2 から SO_4^{2-} への変換率や乾性沈着速度を見積っている。また、わが国においては松田⁴⁾ が大阪平野での調査結果に単純純流拡散モデルを適用し、 SO_2 から SO_4^{2-} への反応速度定数を算出している。

SO_4^{2-} の生成反応にかかわるこれらの諸定数は発生源条件と気象条件に依存すると考えられる。したがって、これらの定数を推定するに際しては、モデル化する以前にデータを蓄積してフィールドの SO_4^{2-} 濃度とこれらの諸条件との関連性を十分に把握しておかねばならない。

そこで前報⁵⁾ では、広島市における秋季調査の結果から、 SO_4^{2-} 濃度と SO_2 濃度および気象条件との関係について報告し、 SO_4^{2-} 濃度は海陸風の有無と SO_2 濃度への依存性が大きいことを示した。しかし、 SO_4^{2-} 濃度に影響を及ぼすこれらの条件は季節に固有な特徴を持っており、とりわけ、夏と冬とは違いが大きい。すなわち、夏には局地風が吹くことが多いが、冬には北西の季節風に支配される日が多い。また、 SO_2 の発生量も暖候期

と寒候期とは異なっている。本報では、前報⁵⁾ と同様な視点から、 SO_4^{2-} 濃度と SO_2 濃度、気象条件とが季節毎にどのように係わっているかについて検討した。

2. 調査方法

SO_4^{2-} のサンプリング地点及び SO_2 、風向風速等の測定点を Fig. 1 に示す。 SO_4^{2-} は広島県環境センター (地上高: 20 m) において午前 9 時から翌日の同時刻までの 24 時間、ハイボリューム・エアサンプラーを用いて石英ろ紙 (Whatman QM-A) に捕集した。 SO_4^{2-} 濃度は硫酸

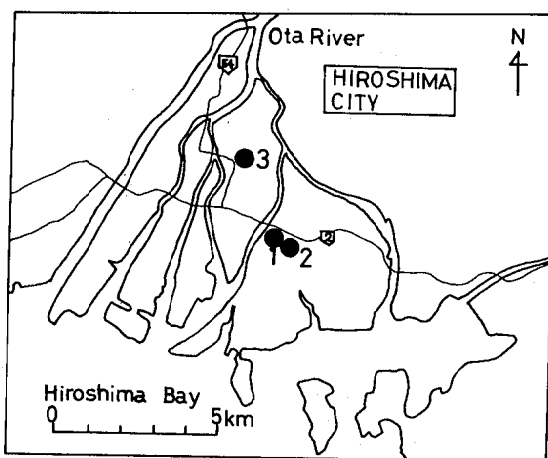


Fig.1 Schematic diagram of sampling locations.

- 1: Hiroshima Prefectural Research Center for Environmental Science
- 2: Minami-elementary school
- 3: Hiroshima Prefectural Government

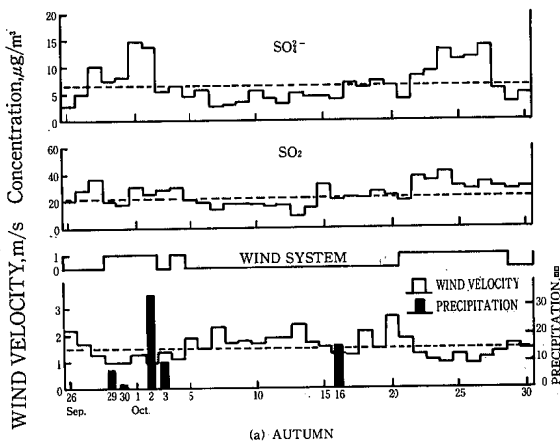
バリウム比濁法により、総粉じん (TSP) 濃度は重量法によりそれぞれ求めた。SO₂ 濃度は SO₄²⁻ と同じ地点における自動測定機 (溶液導電率法) で得られた 1 時間値を SO₄²⁻ のサンプリング時間をとおして平均したものである。風向風速とオキシダント濃度については環境センターの南に隣接する皆実小学校の常時監視データを利用した。なお、風速 (日平均値) は 1 時間毎の 10 分平均値をもとにして SO₂ と同様な平均操作をして求めた。また、風系 (海陸風日, 非海陸風日) の分類法は前報⁵⁾ に従った。雨量については環境センターから 3 km 北北西に位置する広島県庁屋上のデータを用いた。測定は季節毎に約 1 ヶ月間、毎日連続して行なった。サンプリング期間を Table 1 に示す。

Table 1 Sampling period for each season

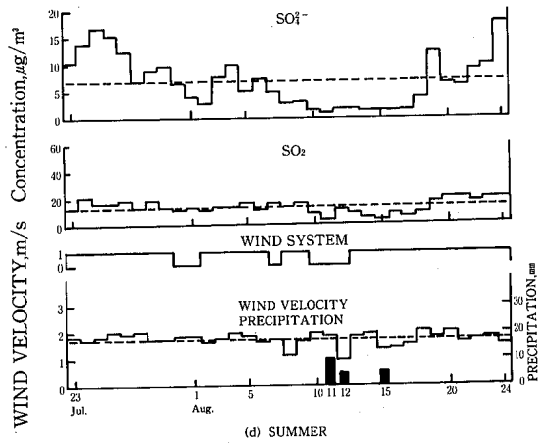
Season	Sampling period	n
Autumn	26 September 1984 - 30 October 1984	35
Winter	25 December 1984 - 25 January 1985	32
Spring	15 April 1985 - 17 March 1985	33
Summer	23 July 1985 - 24 August 1985	33

3. 結果

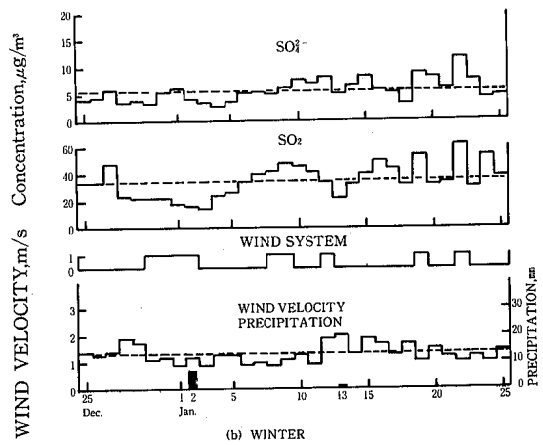
SO₄²⁻ 濃度, SO₂ 濃度, および気象条件 (風速, 風系, 降水量) の時系列を Fig. 2 に示す。なお, 図中の破線は季節内の平均値である。以下に, これらの項目の日変動の特徴について述べる。



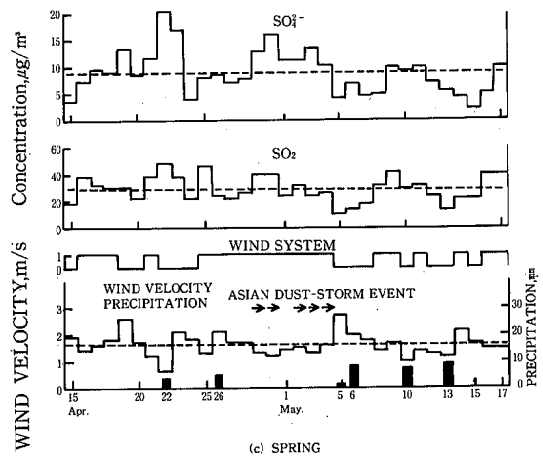
(a) AUTUMN



(d) SUMMER



(b) WINTER



(c) SPRING

Fig. 2 Daily variations of (SO₄²⁻), (SO₂) and meteorological conditions. The mean values are indicated by the broken lines.
WIND SYSTEM { 0: No-Land/sea breeze day
1: Land/sea breeze day

3. 1 秋季調査

この季節の SO_4^{2-} 濃度の変動については前報⁵⁾で詳しく述べた。すなわち、 SO_4^{2-} 濃度は海陸風の有無に依存し、海陸風日に相対的に高くなる傾向があること、および SO_2 濃度とよく似た変動をすること、などである。このことは、海陸風が継続して吹いた 9 月 28 日から 10 月 2 日までと、10 月 22 日から 27 日までの期間に、両汚染物質濃度が上昇していることからわかる。なお、 SO_4^{2-} の平均濃度は $6.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 SO_2 の平均濃度は $23.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。また、降雨日の SO_4^{2-} 濃度についてみると、9 月 29 日、10 月 3 日のように降雨前日と比べて降雨日に低下する場合と、10 月 2 日、16 日のようにほとんど低下しない場合とがある。

3. 2 冬季調査

SO_4^{2-} 濃度は、測定開始日の 12 月 25 日から 1 月 5 日までの期間に概して低く、その後、やや上昇した後、1 月 13 日から周期的に変動している。 SO_4^{2-} の平均濃度は $5.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、変動幅とともに、この季節が最小である。一方、 SO_2 濃度は 12 月 28 日から 1 月 5 日まで低濃度で推移し、以後は日毎に高くなり、9 日に極大を記録した後は短い周期で変動している。 SO_2 の平均濃度は $34.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。 SO_4^{2-} 濃度が 1 月 1 日に少し上昇しているものの、両汚染物質濃度ともに 12 月 28 日から 1 月 5 日までの期間は低く、平均濃度は SO_4^{2-} が $4.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 SO_2 が $20.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。この現象は、当期間中に休日が多く SO_2 の発生量が減少したことに起因すると推測される。なお、この期間を除くと、海陸風日には両汚染物質濃度が高くなる傾向がある。1 月 2 日に降雨が、1 月 13 日に降雪が、それぞれ記録されているが、両汚染物質濃度はともに低い。

3. 3 春季調査

SO_4^{2-} 濃度は 10 日程度の周期で変動している。 SO_4^{2-} 濃度が相対的に高い期間は 4 月 19 日から 23 日までと、4 月 29 日から 5 月 3 日までであり、最高濃度は 4 月 22 日に記録された $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。また、 SO_4^{2-} の平均濃度は $8.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、この季節が 1 年を通して最も高い。 SO_2 濃度の変動は全体的には SO_4^{2-} 濃度とよく似ているが、詳細にみると 4 月 19 日、4 月 25 日のように SO_4^{2-} 濃度との対応がよくない日もある。 SO_2 の平均濃度は $28.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。なお、風速変動の周期が SO_4^{2-} 濃度の周期とはほぼ同じであり、位相が逆となる傾向があることが注目される。風速の上に矢印「→」を記した日には広島地方気象台が黄砂を記録しているが、これらの日には SO_4^{2-} 濃度が高い。海陸風は 4 月 25 日から 5 月 4 日までの期間は継続して吹いており、その他の期間では断続的

に吹いているが、 SO_4^{2-} 濃度は海陸風日に高くなる場合とそうでない場合とがあり、 SO_4^{2-} 濃度と風系の間には秋のような明確な関係はみられない。降雨日の SO_4^{2-} 濃度については、4 月 22 日のように高い日もあるが、概して低い場合が多い。

3. 4 夏季調査

SO_4^{2-} 濃度の変動幅は春と同様に大きく、平均濃度は $6.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。 SO_4^{2-} 濃度は周期的な変動をくり返しながらしだいに低下した後、8 月 10 日から 17 日までの期間は $1.0\text{--}1.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ の低濃度で推移し、その後、再び周期的に変動している。一方、 SO_2 濃度の変動幅は他の季節と比べて顕著に小さいことが特徴的であり、平均濃度は $13.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。

なお、 SO_2 濃度は SO_4^{2-} 濃度と同様に、8 月 10 日から 18 日までの期間に低く、平均濃度は $6.6\mu\text{g}/\text{m}^3$ であるが、この期間には休日が多く、 SO_2 の発生量が減少したためと考えられる。なお、対象期間中のほとんどの日に海陸風が吹いており、風速の変動は他の季節と比べて小さい。降雨は 8 月 11、12、15 日に記録されているが、これらの日には両汚染物質濃度はともに低い。

4. 考 察

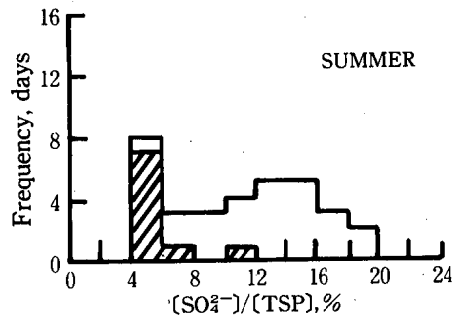
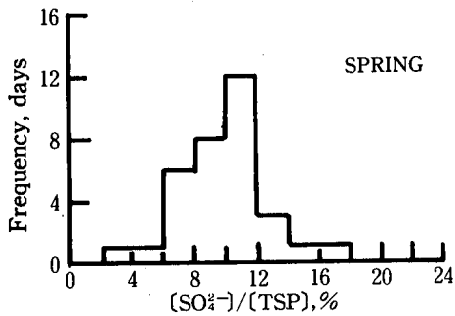
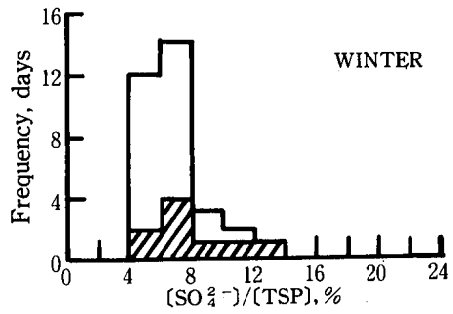
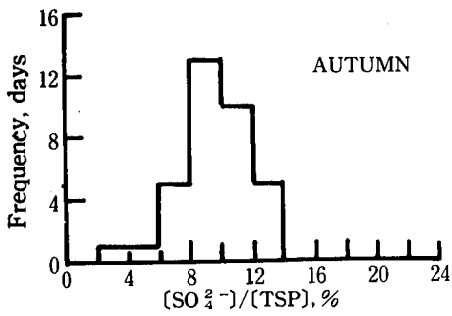
3 節で述べたように、 SO_4^{2-} 濃度は、 SO_2 濃度、風系、降雨などの影響を受けて、季節毎に複雑な変動をする。本節では、 SO_4^{2-} 濃度の変動要因をより明確にするため、 SO_4^{2-} 濃度の分布特性、他項目との相関特性、および SO_4^{2-} と SO_2 に含まれる硫黄濃度の関係について述べる。

4. 1 分布特性

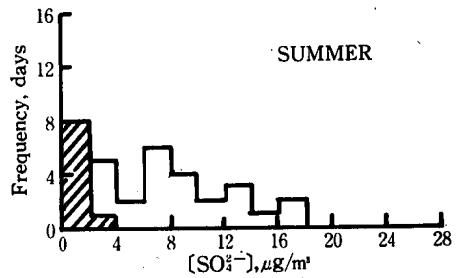
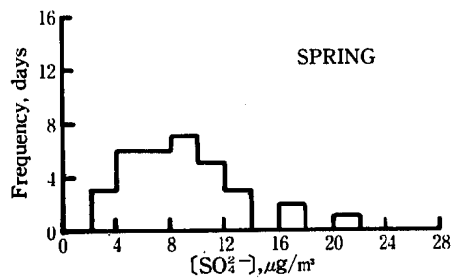
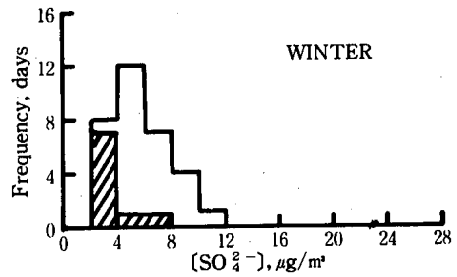
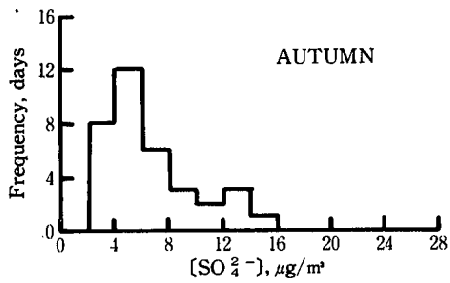
SO_4^{2-} 濃度と SO_2 濃度の分布特性、および SO_4^{2-} の TSP に対する重量比率の分布特性を Fig. 3 に示す。図中の夏と冬の斜線の部分は、 SO_2 発生量が少ないと考えられる、8 月 10-18 日と 12 月 28-1 月 5 日の期間のみを対象とした分布である。

SO_4^{2-} の TSP に対する重量比率の季節別平均値は、夏が最大を示し 11.0%、冬が最小を示し 7.0%、春と秋はともに 9.7% である。秋、冬、春の分布は 1 山型であり、夏の分布は 2 山型である。夏に 2 山型となるのは、最小比率 (4-6%) の区間に、8 月 10-18 日のデータが 7 日含まれているためである。一方、冬の 12 月 28-1 月 5 日の期間のデータは広く分布している。このことから冬には TSP に含まれる SO_4^{2-} の重量比率は SO_2 発生量の影響を夏ほど大きく受けけないものと考えられる。

SO_4^{2-} 濃度の分布は、夏と冬とでは顕著に異なる。すなわち、夏の分布は概して 2 山型であり、高濃度側にスノグが長く、また $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の低濃度の割合も大きい。8



(a) $(\text{SO}_4^{2-})/(\text{TSP})$



(b) (SO_4^{2-})

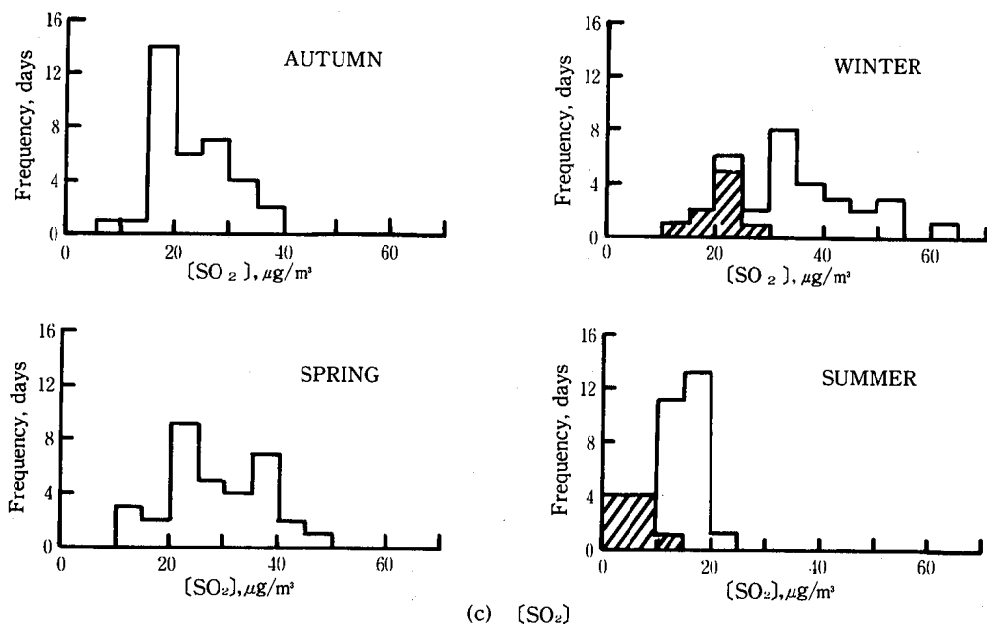


Fig.3 The frequency distributions of $(SO_4^{2-})/(TSP)$, (SO_4^{2-}) and $[SO_2]$ for each season.

... { WINTER: 28 December 1984 - 5 January 1985
 { SUMMER: 10 - 18 August 1985

月10-18日の期間の SO_4^{2-} 濃度がすべてこの低濃度域にあることが2山型の要因である。一方、冬の分布は高濃度側のスノが短い1山型であり、濃度範囲も狭い。12月28-1月5日の期間の濃度の大半は最小濃度区間(2-4 $\mu g/m^3$)に存在している。秋と春の SO_4^{2-} 濃度の分布はともに1山型であるが春の方が濃度範囲が広い。

SO_2 濃度の分布も SO_4^{2-} 濃度と同様に、季節毎の特徴を持っており、夏と冬では形状が異なる。夏には濃度範囲が狭く、高濃度側で切れたような分布をするのに対し、冬には2山型であり濃度範囲も広い。冬の30 $\mu g/m^3$ 以下の低濃度の大半は12月28-1月5日までの期間のものであり、このことが2山型を形成する要因である。広島市内の事業場から排出される硫酸化物量は非暖房期の昼間では時間あたり59.5 Nm^3/h 、暖房期の昼間では100.9 Nm^3/h であり顕著に異なる⁶⁾。冬に SO_2 濃度が高い現象は事業場の暖房用燃料の使用に起因すると考えられる。また、寒候期に放射冷却による接地逆転層が形成され易いことも SO_2 濃度が高くなる要因のひとつである。秋の SO_2 濃度の分布は1山型、春の SO_2 濃度は2山型であり、いずれも濃度範囲は冬より小さく夏より大きい。

4.2 相関特性

SO_4^{2-} 濃度と SO_2 濃度の散布図を季節別に Fig. 4に示

す。図には最小2乗法による回帰直線もあわせて示している。なお、夏の場合は、散布図の形状から SO_4^{2-} 濃度を SO_2 濃度のべき乗で近似したところ、 SO_2 の変動範囲内では回帰直線とほとんど差がないので、便宜的に直線で近似した。どの季節も SO_2 濃度の増加とともに SO_4^{2-} 濃度が増加する傾向があり、両者の相関係数は0.57~0.70の間にある。しかし、回帰直線の傾きは季節毎に顕著に異なり、夏に大きく冬に小さい。したがって、 SO_2 濃度の増加に対する SO_4^{2-} 濃度の増加率は夏に大きく冬に小さいといえる。

春の「×」印は黄砂が観測された日であるが、これらはいずれも回帰直線よりも上側にあり、5日間の平均濃度は12.9 $\mu g/m^3$ と高い。本来、土壌に由来する黄砂粒子は中国大陸で発生した時点では SO_4^{2-} をほとんど有しないと考えられる。したがって、この現象は、長距離にわたる輸送過程で粒子表面に SO_4^{2-} が生成されたか、あるいは黄砂が到来した後に粒子が核となり局地的なスケールで SO_4^{2-} が生成されたのか、のいずれかと推測される。 SO_4^{2-} の生成に黄砂がどのような影響を及ぼすのかを解明することは今後の重要な課題のひとつである。

SO_4^{2-} 濃度と風速の散布図を季節別に Fig. 5に示す。図は風系で区分してプロットしており、海陸風日が白丸、

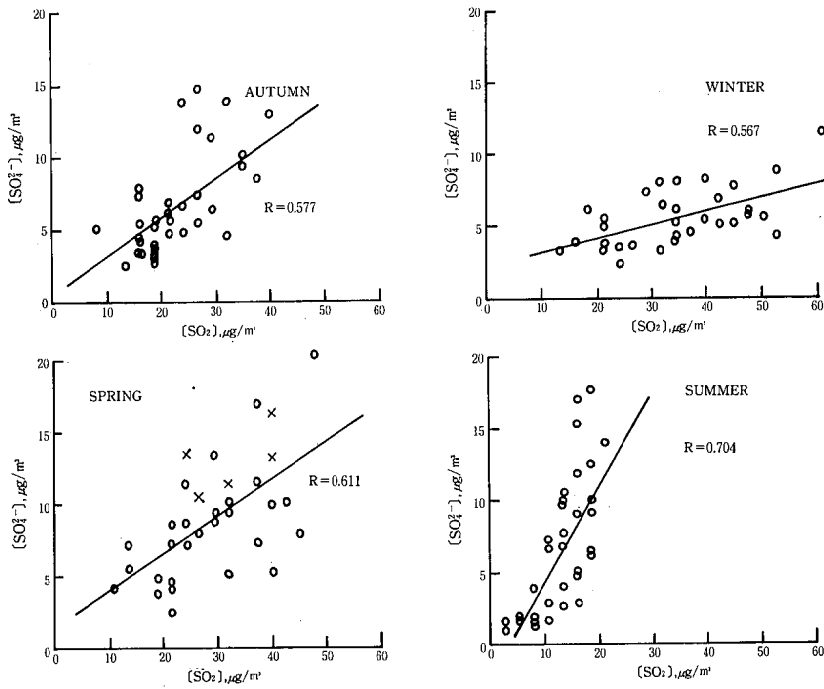


Fig.4 The relation between (SO_4^{2-}) and (SO_2) for each season.

X:Asian dust-storm event day

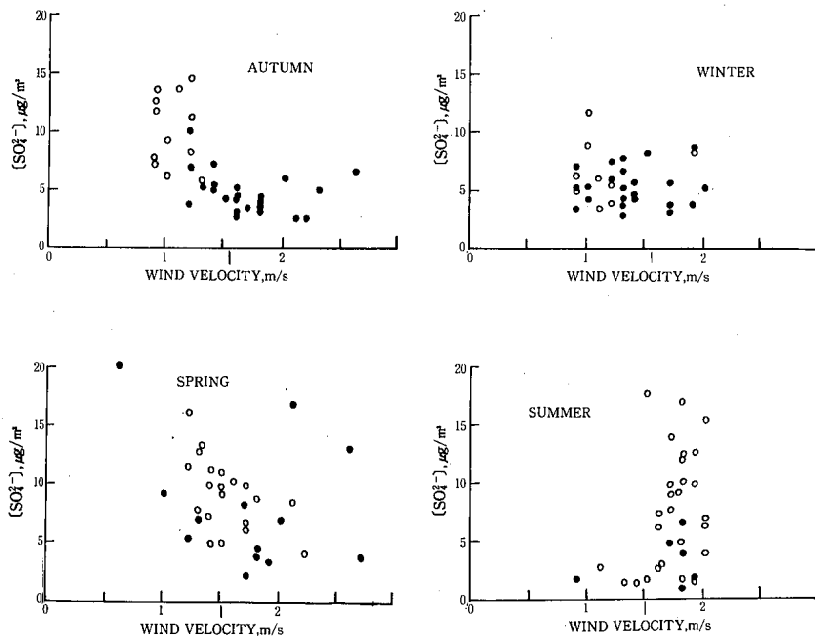


Fig.5 The relation between (SO_4^{2-}) and wind velocity for each season.

●:No-Land/sea breeze day

○:Land/sea breeze day

非海陸風日が黒丸である。両者の関係は季節により顕著に異なる。すなわち、秋には風速が強まるとSO₄²⁻濃度が下がる傾向が明らかである。風速別にみると濃度は海陸風日に高く、非海陸風日に低い。冬には両者の相関はほとんどない。春には、非海陸風日に風速が2%以上の場合に高濃度となる日が2例あるが、概して、両風系日とも、風速が強まると濃度は低下する傾向がある。夏には、1.5%以下の弱風のもとでは濃度は低いが、これらのデータはすべて8月10-18日の期間のものである。これらのデータを除くと、夏のSO₄²⁻濃度は風速に依存しないといえる。

4.3 SO₄²⁻濃度とfsの関係

前報⁵⁾では、SO₂からSO₄²⁻への変換率の指標として

Table 2 Statistics of fs for each season (%)

	Autumn	Winter	Spring	Summer
Mean	16	10	17	24
S. D.	5.2	3.1	5.1	8.9
Range	8-29	5-18	6-27	9-41

S.D.: Standard deviation

fsを用いた。ここに、fsは

$$fs = \frac{[SO_4^{2-} \cdot S]}{([SO_4^{2-} \cdot S] + [SO_2 \cdot S])} \times 100\%$$
で定義される。[SO₄²⁻・S]はSO₄²⁻中の硫黄濃度、[SO₂・S]はSO₂中の硫黄濃度である。fsの季節毎の統計量をTable 2に示す。fsの季節別平均値は、夏が24%で最大、冬が10%で最小である。

いま、SO₄²⁻がすべてSO₂の酸化反応から生成されると仮定すれば、O₃との光化学反応が考えられる。O₃濃度をOx濃度で近似すれば、この仮定のもとでは、SO₄²⁻の生成はOx濃度に依存すると予想される。そこで、fsとOx濃度の散布図をFig. 6に示す。両者の間の有意な相関(R=0.836)は夏にのみ認められる。また、筆者のひとり⁷⁾は夏の相対湿度が70%以下の日のみを対象として、fsはOx濃度とともに増加する傾向があることをみだしている。これらのことから、夏のSO₄²⁻の生成には光化学反応の寄与が大きいことが推測される。夏の図には回帰直線もあわせて示しているが、直線のy切片(10.7)は光化学反応によらない部分と解釈できる。この値が冬のfsの平均値(10)とほぼ等しいことは、冬のSO₄²⁻の重要な生成機構は光化学反応ではないことを示唆している。

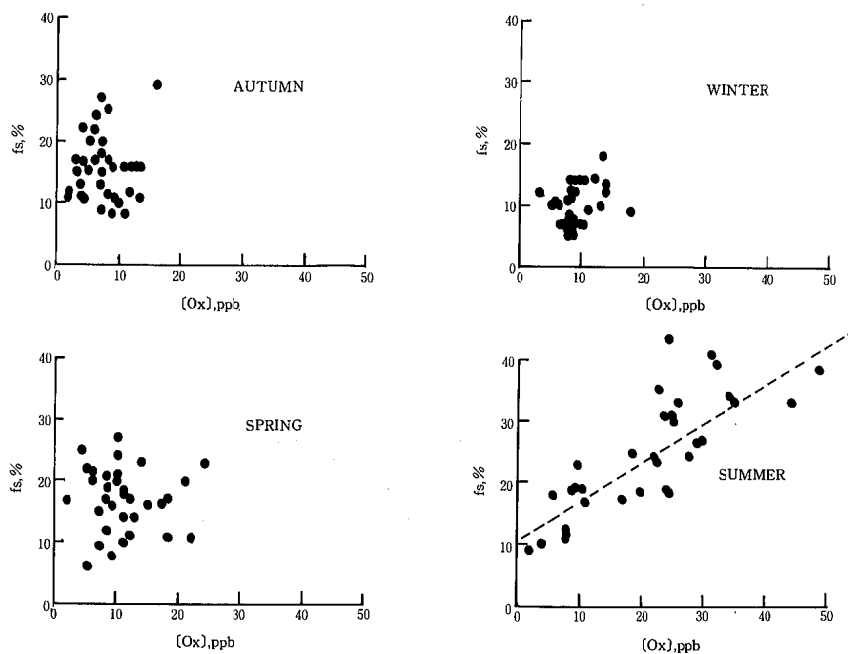


Fig. 6 The relation between fs and [Ox] for each season.

$$fs = \frac{[SO_4^{2-} \cdot S]}{([SO_4^{2-} \cdot S] + [SO_2 \cdot S])} \times 100$$

Calvertら⁸⁾は、SO₂、NO_x、HCなどを含む数種類の汚染大気を想定して、光化学反応の数値シミュレーションを行ない、すべてのケースで、SO₂の酸化に関与する活性種のうちでOHが最も重要であること、およびOHの主要な生成源はO₃あることを示している。夏には、実大気中でもCalvertらが示したと同様な機構でSO₄²⁻が生成されるものと考えられるが、このことを検証するためには、より周密な調査を行うことが必要である。

5. ま と め

広島市を対象として、SO₄²⁻濃度と、SO₂濃度および気象条件との係わりについて季節別に調査し、次の知見を得た。

- 1) SO₄²⁻濃度の分布形は季節毎に顕著に異なる。SO₄²⁻の季節別平均濃度は春に最大を示し8.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬に最小を示し5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ である。なお、春の黄砂が観測された日のSO₄²⁻平均濃度は12.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高いことが特徴的である。
- 2) SO₄²⁻濃度は、SO₂発生量が少ないと考えられる条件のもとでは、夏、冬ともに季節平均値と比べて低い。
- 3) どの季節においても、SO₄²⁻濃度はSO₂濃度の増加に伴い増加する傾向があるが、増加率は夏に大きく冬に小さい。
- 4) SO₄²⁻濃度の風速への依存性は季節毎に異なる。冬と夏にはSO₄²⁻濃度の風速への依存性はほとんどなく、春と秋には風速が強まるとSO₄²⁻濃度が減少する傾向がある。
- 5) $\text{fs}([\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{S}] / ([\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{S}] + [\text{SO}_2 \cdot \text{S}] \times 100))$ とOx濃度との間には夏にのみ有意な比例関係がある。このことから、夏のSO₄²⁻の生成には光化学反応の寄与が大きいものと推測される。

SO₄²⁻濃度に及ぼす降雨の影響については、データ数が少ないため、本報では十分に議論することができなかった。今後、さらにデータを蓄積して、降雨によるSO₄²⁻の洗浄作用について検討する予定である。

参 考 文 献

- 1) J. G. Calvert, Fu Su, J. W. Bottenheim, O. P. Strausz (1978) Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfure dioxide in the troposphere, *Atmos. Environ.*, **12**, 197-226.
- 2) 笠原三紀夫、大喜田敏一 (1984) 大気汚染物質レビュー—エアロゾル、日本科学技術情報センター、70-135.
- 3) N. V. Gillani (1978) Project MISTT: mesoscale plume modeling of the dispersion transformation and ground removal of SO₂, *Atmos. Environ.*, **12**, 569-588.
- 4) 松田八東、真室哲雄 (1979) 大気中二酸化硫黄のエアロゾルへの変換、大気汚染学会誌、**14** (2), 71-78.
- 5) 瀬戸信也、山重隆 (1985) 広島市における大気エアロゾル中の硫酸塩濃度の経日変動について、広島県環境センター研究報告、**7**, 21-25.
- 6) 広島県、広島市における都市型大気汚染防止対策調査報告書 (昭和49年度)、P59
- 7) 瀬戸信也 (1986) 広島市における夏期の視程と硫酸塩濃度の関係について、広島県環境センター研究報告、**8**, 1-4.
- 8) J. G. Calvert, W. R. Stockwell (1983) Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **17** (9), 428 A-443 A.

Tenax GC管濃縮—キャピラリーカラムGC/MS分析による大気試料 中有機化合物の検索

伊藤 泰治, 松下 数男

(1987年9月1日受理)

GC/MS analysis of collected organic compounds with
Tenax GC tube using a capillary column

Taiji ITO, Kazuo MATSUSHITA

1. 緒 言

キャピラリーカラムを用いたガスクロストグラフ法は、充填カラムに比べて分離能力が格段に優れているため、高分離能を要するGC及びGC/MS分析に使用されてきたが、近年、取扱の容易なフェーズドシリカ製のキャピラリーカラムが普及するにつれ、水質試料・生物試料等の有機化合物については、キャピラリーカラムを使用するGC及びGC/MS分析が一般的な方法になりつつある。

しかし、環境大気や排ガス等いわゆる大気試料中の有機化合物の分析については、試料の濃縮方法やキャピラリーカラムへの注入方法が確立されていないこと等が障害になって分析例は少なく、未だに充填カラムによるGC分析が主流である。^{1,2)}

キャピラリーカラムを使用した大気試料のGC/MS分析例としては、仲山らによる Tenax GC濃縮による環境大気中の中沸点有機化合物の分析³⁾、横内らによる低温濃縮法によるテルペン類の分析等^{4,5)}がある。又、キャピラリーカラム—GC分析例としては環境大気中の芳香族炭化水素やハロカーボンの自動分析^{6,7)}がある。いずれも試料の濃縮や注入方法等に独自の工夫が見られる分析法である。

大気試料についても、広い範囲の有機化合物に対して高い分離能力があるキャピラリーカラムは未知物質の検索を行うGC/MS分析について特に有用であり、試料濃縮法や注入法を検討⁸⁾すれば、キャピラリーカラム—GC/MS分析によって、充填カラムに比べて未知物質検索がはるかに容易になる可能性がある。

大気試料の濃縮方法としては、溶液吸収法、低温濃縮法、常温吸着法などがあるが^{9,10)}、分析対象成分が低沸点及び中沸点のガス状有機化合物の場合、濃縮率が最も

高いのは常温吸着法である。常温吸着法に使われる吸着剤としては Tenax GC、Prapak Q、Chromosorb 101、XAD-2および Carbosieve B等の活性炭などがある。この内、活性炭は沸点が常温以下の化合物の吸着捕集に使用され、その他は常温よりも沸点の高い物質に使用される。この中で、Tenax GCは熱安定性の良さや不純物の少ないことなどのため、最もよく使用される吸着剤である。

そこで、濃縮方法としては Tenax GCによる常温吸着法を検討した。

つぎにキャピラリーカラムへの試料注入法には、大きく分けてスプリット法と全量注入法があるが、スプリット法では注入量の数十分の一しかキャピラリーカラムへ入らないため、微量成分の多い大気試料の分析には適さない。また、全量注入法のうちスプリット—スプリットレス法 (Grob法)、クールオンカラム法、ムービングニードル法等は高沸点有機化合物の溶液試料を対象にした注入法であり、低沸点や中沸点のガス状有機化合物には適さない。

適用可能な方法としてはダイレクト法による全量注入であるが、この注入法でキャピラリーカラムの分離能力を充分発揮させるためには注入容量をできるだけ小さくすること、及びキャピラリーカラムの入口付近を冷却することによって注入試料をキャピラリーカラム内で再濃縮させる必要があることが知られている。^{8,11)}

以上のように、大気試料中の低沸点及び中沸点有機化合物のキャピラリーカラム—GC/MS分析には、Tenax GC濃縮、ダイレクト法による全量注入 (キャピラリーカラム入口部分への再濃縮) が適当と考えられるので、GC/MS装置に Tenax GC管用のバイパスやキャピラリーカラム入口の冷却・加熱装置の取り付け等の改造を行い、実際の大気試料についてGC/MS分析を

試みた。

その結果について報告する。

2. 分析方法

2.1 標準ガスによる分析法の検討

真空ピンを用いてベンゼン、トルエン、キシレン、ブロムベンゼン等の標準ガス（窒素ガス希釈）を作り、Tenax GC濃縮、GC/MS分析を行い、ピーク分離状態や定量性等について検討した。

濃縮及びGC/MS分析の操作は、次の通りである。真空ピンから一定量の標準ガスを注射器で取り出して図1に示すTenax GC管に注入した後、ヘリウムガスを約50ml/分で5分間通気する。この通気によって水やCO₂等が除去され、分析対象成分の濃縮が行われる。

Tenax GC管を図2に示すようにGC/MS分析装置に接続し、キャリアガスがTenax GC管を通過してキャピラリーカラムに入るように流路をバイパスに切り換え、Tenax GC管加熱用ヒーターを200℃まで加熱する（ヒ-

ター調節器A）。これによって、濃縮試料がキャピラリーカラムに注入されるが、図2に示すように、あらかじめキャピラリーカラムの入口付近を液体酸素で冷却されているので、試料は冷却部分でコールドトラップ（再濃縮）される。

次に、Tenax GC管をGC注入口から引き抜き、キャリアガスの流路を切り換え、液体酸素の入ったジュワーピンを取り除いて再濃縮部分を200℃まで2分間で加熱する（ヒーター調節器B）。この加熱と同時にGC/MS分析を開始する。GC/MS分析条件を表1に示す。

このGC/MS分析によって、各標準物質のピーク分離状態等を確認し、TICクロマトグラムのピーク面積から検量線を作成した。

2.2 実試料の分析

多種類の有機ハロゲン化合物等を生産しているM化学工場の排ガス及びその周辺環境大気を試料とした。試料の採取には、真空ピンを用いた。

真空ピンから試料ガス一定量（1ml～200ml）を注射器で分取し、2.1と同様の方法でTenax GC管に注入濃縮し、GC/MS分析を行った。

なお、各試料とも2～3回の分析を行い、試料ガス濃度定量の再現性等を検討した。

3. 結果と考察

標準ガスを用いて本分析法を検討した結果、各標準物

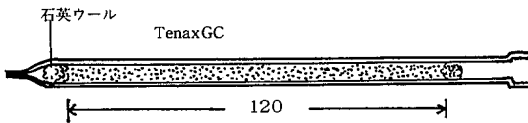


図1 Tenax GC濃縮管

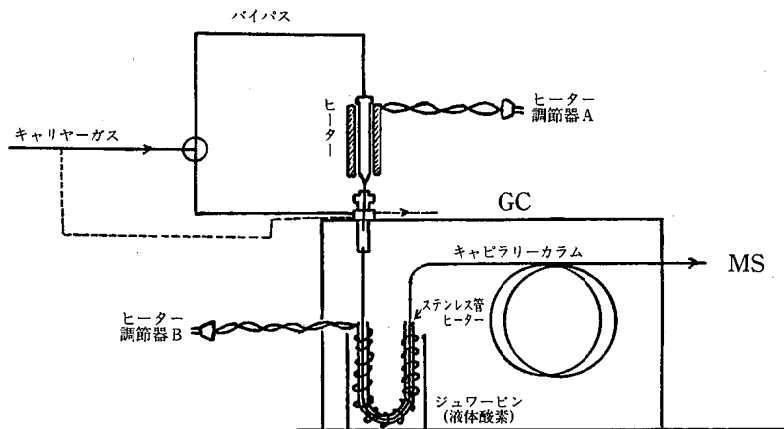


図2 キャピラリーカラムへの試料注入法

質のピークはシャープで分離状態は良好であり、TIC クロマトグラムによる検量線は0.5 ng～数百 ngの範囲で直線性が認められた。これにより、本分析法による大気試料中の有機化合物の物質検索及び定量は可能と判断して実試料のGC/MS分析を行った。

M化学工場の排ガス及び周辺大気をGC/MS分析して得られたTICクロマトグラムの代表例を図3に示す。

各物質のピークはシャープであり、そのマスペクトルも図4に示すように明瞭であり、比較的容易に物質の推定が可能であった。

また、簡便な同定の手段であるマスキングクロマトグラムの解析例を図5に示す。

ただし、最終的な物質の同定は各物質の保持時間及びマスペクトルが標準物質と一致する事が必要であるので、マスペクトルから推定される物質をエチルエーテル又はクロロメタンに溶かして標準溶液を作り、GC/MS分析を行って実試料との比較を行った。

この結果、同定できた物質を表2に示す。

キシレンやイソ酪酸イソブチル等のように異性体の数が多く、異性体間のマスペクトルの差異が小さい物質については、主として保持時間の比較によって同定した。実試料と標準溶液の分析における保持時間の差は最大4秒で充填カラムと比べて保持時間の再現性が高かった。

その他の物質はマスペクトルによる推定したとおりの物質であった。

以上のように未知物質の検索や同定については、充填カラムに比べてはるかに効率的な分析が可能であった。

しかしながら、分析開始後2～3分の間は分離が不十分であり、環境大気試料中のC₅H₁₂やC₆H₁₄のように同定できない物質もあった。分析開始後2分間のカラム温度は30℃であり、通常のGC分析ではこれよりカラム温度を下げることはできない。したがって、これら低沸点有機化合物を十分に分離させるためには、カラムオープン室温以下にまで下げるか、または低沸点有機化合物に対して分離性能の良いキャピラリーカラムを使用する必要がある。

また、Tenax GCを加熱することによって発生する物質がブランクピークとして検出されるので、Bプラント排ガスのようにppm程度の高濃度試料の場合は問題にならないが、分析対象物質がppbレベルの環境大気試料の場合は、このブランクピークが相対的に大きく分析の妨害になる場合もあると思われる。

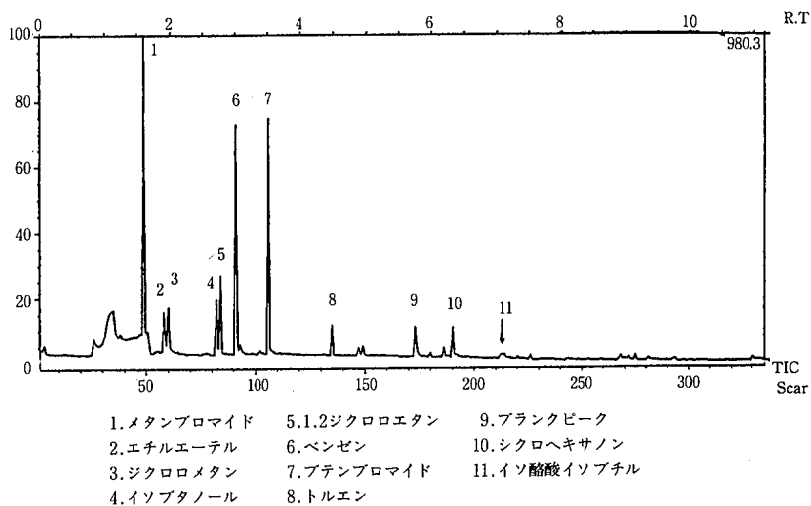
以上のように、物質検索については若干の問題点が残っているものの、従来の充填カラムによるGC/MS分析と比べるとはるかに効率的な検索ができることがわか

表1 GC/MS分析条件

装置	GC	Hewlett Packard 5890
	MS	日本電子 DX-303
		データ処理 JMA-DA5000
カラム	H. P. Fused Silica capillary column crosslinked methyl-silicon 25m×0.32mm×0.52um	
カラム温度	30 → 200℃ (昇温速度10℃/分)	
セパレータ温度	220℃	
イオン源温度	250℃	
注入口温度	250℃	
イオン化電圧	70eV	
イオン化電流	300uA	
加速電圧	3kv	
スキャン間隔	2秒	
スキャンレンジ	m/z	35~500
試料注入法	スプリットレス法	

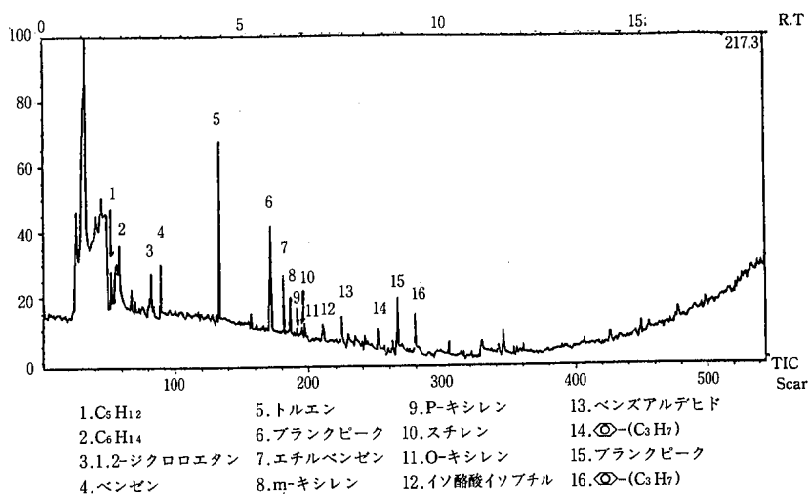
表2 GC/MS分析結果

Aプラント排ガス (スクラバー処理)	ジクロロエタン (20 ppm) プロモブタン (5 ppm) イソ酪酸イソブチル (0.7 ppm)
Bプラント排ガス (スクラバー処理)	ジクロロエタン (0.5 ppm) プロモブタン (5 ppm) プロモメタン, ジクロロメタン, シクロヘキサノン, イソ酪酸イソブチル, ベンズアルデヒド, ベンゼン, トルエン,
Cプラント排ガス (スクラバー処理)	ジクロロエタン (4 ppm) トルエン (0.3 ppm) アセトン, 酢酸エチル
排水処理施設 No 1排出口	ジクロロエタン (3 ppm) トルエン (0.1 ppm) イソブタノール, ベンゼン
研究棟排ガス (スクラバー処理)	トルエン (0.05 ppm) アセトン, ジクロロメタン, イソブタノール, イソ酪酸イソブチル
工場人口付近 環境大気	ジクロロエタン (5 ppb) トルエン (30 ppb) o,m,p-キシレン (各3 ppb) ベンゼン, スチレン, ベンズアルデヒド, イソ酪酸イソブチル



Bプラント排ガス(10ml濃縮)

図3 TICクロマトグラム



MJI場入口付近環境大気(200ml濃縮)

った。

各物質の定量については、TICクロマトグラムのピーク面積から求めた。すなわち、マススペクトルから推定した物質についてそれぞれ標準溶液を作り、この標準溶液についてGC/MS分析を行い、TICクロマトグラムピーク面積による検量線を0.5ng～数100ngについて作

成し、この検量線から各物質の濃度を計算した。その結果を表2に示す。濃度を記してないのは同定だけが可能で定量できなかった物質である。

定量は、主要なピークについてのみ有効数字1桁程度の精度で濃度を求めることができた。定量精度が低かった原因は、主として1ピーク当りのスキャン本数が5～

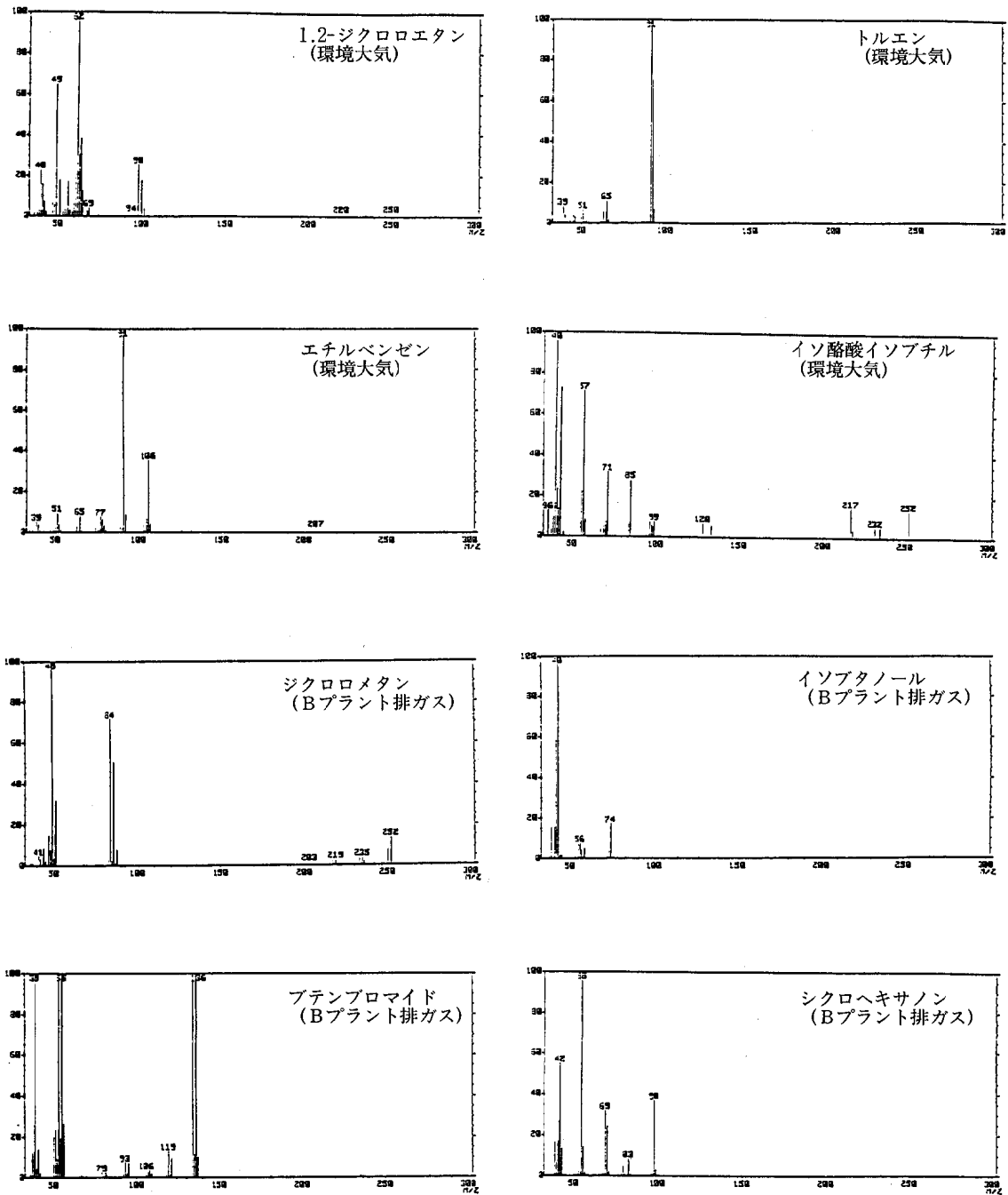
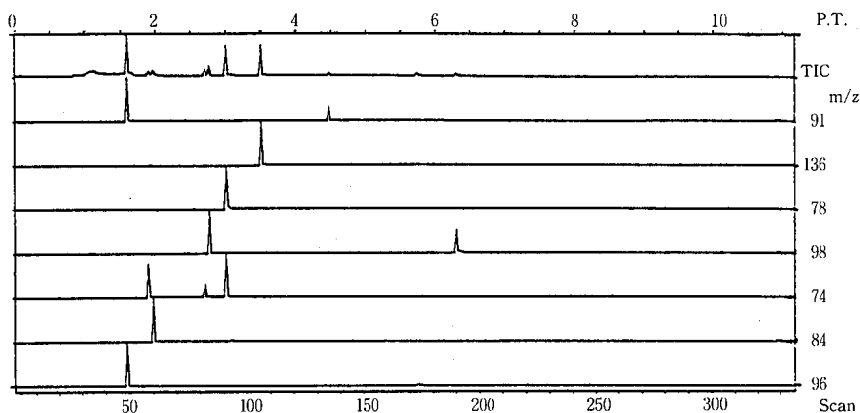


図4 マススペクトル



- m/z 91: メタンプロマイド, トルエン
 136: ブテンプロマイド
 78: ベンゼン
 98: 1,2-ジクロロエタン, シクロヘキサノン
 74: エチルエーテル, イリプタノール, ベンゼン
 84: ジクロロメタン
 96: メタンプロマイド

図5 マスクロマトグラム(Bプラント排ガス)

6本と少ないためにピーク面積の計算が正確に行えなかったためであろう。通常、定量分析のために必要な1本当りのスキャン本数は10本以上と言われているので、GC/MS分析におけるスキャン間隔について検討を加えれば定量精度はかなり上がると思われる。

また、Tenax GCによる濃縮も定量精度に大きな影響を与える。すなわち、Tenax GCに対する保持容量が小さい低沸点有機化合物は濃縮の過程で一部除去されるため、定量は期待できない。しかし、一部の低沸点有機化合物は同定のみ可能であった。図3に示す C_5H_{12} 、 C_6H_{14} 、メタンプロマイド、エチルエーテル、ジクロロメタン等がこの低沸点有機化合物に相当する。

一方、Tenax GCに対する保持容量が十分にある中沸点有機化合物の場合は、同一試料2回の分析で得られたピーク面積についてはほぼ再現性の良い結果が得られており、本分析法で定量可能であった。

4. 結 論

化学工場の排ガス及びその周辺環境大気を分析試料として、Tenax GC管濃縮によるキャピラリーカラム

GC/MS分析を試みた。その結果、低沸点有機化合物についてキャピラリーカラムによる分離が不十分であることなど若干の問題点が残ったが、中沸点有機化合物については従来の充填カラムによる方法に比べてはるかに効率の良い物質検索が可能であった。

また、同定できた物質の定量については、主要成分の濃度レベルを確認することができた。

従来からGC/MSは物質の同定や確認の手段として利用され、定量はGC分析によることが多かったが、大気試料の場合、複数回の分析が困難であることが多く、一回のGC/MS分析で同定と定量ができるのが理想である。本分析法で定量精度が良くなれば、中沸点有機化合物については可能になると思われる。

本研究にあたり、GC/MS装置の改良等について適切な御助言を頂いた日本環境衛生センターの仲山伸次氏に感謝します。

文 献

- 1) 伊藤泰治, 松下数男 (1982): 化学工場排水処理施設の臭気測定, 広島県環境センター研究報告, 4, 1

- 2) 小田淳子, 前田泉, 市川省吾, 石井邦彦 (1987) : GC/MS による大気中の微量低沸点有機塩素化合物の検索と同定, 第28回大気汚染学会講演要旨集, 513
- 3) 仲山伸次, 石黒智彦 (1984) : 日本環境衛生センター所報, 12, 13, 111
- 4) 横内陽子, 向井人史, 阿部喜也 (1982) : 低温濃縮-キャピラリーカラム GC/MS による大気成分の分析, 第23回大気汚染学会講演要旨集, 199 pp
- 5) 横内陽子, 阿部喜也 (1984) : モノテルペン-オゾン反応生成物に由来するエアロゾルの分析, 第25回大気汚染学会講演要旨集, 414 pp
- 6) 花井義道, 加藤龍夫, 青木祥市 (1983) : 大気中芳香族炭化水素の自動分析法, 横浜国大環境紀要, 10, 23
- 7) 今村清, 藤井徹 (1982) : WCOT カラムを用いた環境大気中のハロカーボン類の分析, 第23回大気汚染学会講演要旨集, 422
- 8) 日本環境衛生センター (1984) : GC/MS を用いた化学物質検索マニュアル案, 大気編 (昭和58年度環境庁委託事業報告)
- 9) 加藤龍夫 (1975) : 大気汚染のガスクロマトグラフ技術, 三共出版
- 10) 中村圭吾 (1980) : ぶんせき, 8, 522 pp
- 11) 田中敏之 (1985) : 第26回大気汚染学会講演要旨集, 235 pp

銅・カドミウム還元法による全窒素測定方法に関する検討

—銅・カドミウムカラムの目づまり防止方法—

中富 文雄, 清木 徹

(1987年 9月 1日受理)

Studies on Determination of Total Nitrogen by Using Copper Cadmium Reductor Column

—The Prevention Measure against Clogging of Copper Cadmium Reductor Column—

Fumio NAKATOMI and Tohru SEIKI

1. はじめに

近年各地の湖沼あるいはダム湖のような閉鎖性水域において、富栄養化の進行に伴う水質汚濁が問題となっている。このような状況に対処するため、昭和57年に環境庁から公共用水域の窒素・リンの基準及び試験法（環境庁告示第140号）が設定された。ところが、全窒素の測定法の一つである銅・カドミウムカラム法については、ガラス製分解瓶で分解した試料を銅・カドミウムカラム（以下カラムという）で還元すると目づまりが生じ、測定できなくなることが報告されている。¹⁻³⁾

カラムを用いる全窒素測定法に関するこれまでの文献を、目づまりという点について整理すると次の通りである。ひとつは、目づまりの原因は分解時にガラス製分解瓶から溶出するけい素であると考えて、分解瓶をガラス以外のものに変えることにより目づまりを防いで測定している。^{1,3,4)} またJIS詳解⁵⁾には目づまりの原因はやはりけい素であるとして、ガラス製分解瓶による前処理溶液を希釈して還元用溶液を調整すると目づまりの心配は少なくなるが、テフロン分解瓶を使用することが望ましいという注釈がみられる。三番目は、還元用溶液中に生ずるゲル状固体及び白色沈澱をX線マイクロアナライザーで分析した結果、アルミニウムとけい素が原因であると考察し、塩化アンモニウム・アンモニア溶液に替えてほう酸緩衝液を用いると、そのようなものは生ぜず目づまりは起こらないと報告している。²⁾ また、ほう酸緩衝液を用い目づまりを起こさず測定した例は他にもいくつか見られる。⁶⁻⁸⁾ 以上、目づまりの原因についてはけい素か、またはけい素とアルミニウムの両者であるという二通りの考え方があり、その対策についても、分解瓶

の材質や緩衝液の種類あるいは前処理液の希釈倍率等を変えるという三種類の方法が報告されている。

そこで、目づまりの原因物質を明確にすることと、これまで報告された目づまりの起こらない方法の中で日常分析に最適の方法を知ることとを目的として若干検討した。その結果、目づまりの主要原因物質について新たな知見を得、分析操作における対策法を確認したので報告する。

2. 実験方法

2.1 装置及び器具

分光光度計は島津製作所製 UV-150型を、プラズマ発光分光分析装置はセイコー電子製 SPS-1200 A型を使用した。

分解容器は、硬質ガラスとテフロン及びポリプロピレンの3種類の材質について検討した。パイレックスガラス製分解瓶（以下A分解瓶という）は、岩城製及び宮本理研製の全窒素分解瓶を使用した。パイレックス以外の一般の硬質ガラス製分解瓶（以下B分解瓶という）は、宮本理研製の全窒素分解瓶及び日電理化学製のテフロン栓付きバイアル瓶を使用した。テフロン分解瓶はテフロンFEP樹脂で作られた井内製のものを、ポリプロピレン分解瓶は井内製のものを使用した。

2.2 試薬

ペルオキシ二硫酸カリウムはメルク社製の低窒素のものを、水酸化ナトリウムは片山化学工業製のアミノ酸分析用を使用した。目づまりの原因物質に関する検討で使用したけい素及びアルミニウムの標準液は、和光純薬工業製の原子吸光分析用を使用した。銅・カドミウム充てん剤は和光純薬工業製の硝酸分析用カドミウム（銅コー

ティング済)を使用した。その他の試薬は特級以上のものを使用した。水はヤマト科学製の WAU-12型蒸留水製造装置のものを使用した。

2. 3 操 作

2. 3. 1 定量操作

告示法の前処理法に従って分解後塩酸 (1+11) 10ml を加えた溶液より10ml分取し、これに水を加えて80ml としたものに塩化アンモニウム・アンモニア溶液10ml を加え水で全量を100mlとし還元用溶液を調製した。10ml分取した後水で80mlとせずに直接塩化アンモニウム・アンモニア溶液10mlを加えると、白色沈殿が生成し目づまりの原因となる。以後告示法の定量方法に従って定量を行ったが、本研究では目づまりを防ぐため1試料還元する毎にカラム充填液40mlによりカラムを洗浄し、比色定量では光路長5cmのセルを使用した。この方法は以後希釈法という。

2. 3. 2 目づまり原因物質濃度の測定方法

ガラスの成分として多く含まれ溶出し易く目づまりに関係があると言われているけい素及びアルミニウムの濃度を測定した。ガラス製分解瓶により水50mlを分解し塩酸 (1+11) 10mlを加えた溶液について、けい素はモリブデン黄法による比色法⁹⁾で、アルミニウムはプラズマ発光分光分析法により測定した後、計算により各還元用溶液中の濃度を求めた。

2. 3. 3 目づまりと目づまり原因物質との関係に関する検討方法

テフロン分解瓶により水を分解した溶液に、けい素及びアルミニウム標準液を段階的に混合あるいは単独添加し還元用溶液を調製した。つぎに、それをカラムに流下させ目づまりの有無を目視により確認した。目づまりが起ると還元用溶液の流速が極端におそくなったため、確認は容易であった。各還元用溶液は100mlずつ流下させ、銅・カドミウム充てん剤は還元用溶液の種類が変わるごとに新しいものと取り替えた。

3. 結 果

3. 1 未分解試料による検討

分解しない0.2mg/lの硝酸性窒素標準液50mlに塩化アンモニウム・アンモニア溶液10mlを加え水で100mlとしたものを、5本のカラムで各々5回繰り返し還元し、還元率の変動及び目づまりについて検討した。

結果を表1に示す。還元率はすべて94%から100%の範囲内にあり、還元率はカラム間で差がなく再現性も良好であった。またいずれのカラムも特に目づまりを起こさなかった。その後約40日間にわたって同一カラムによ

表1. 硝酸性窒素標準液の還元率(%)に及ぼす繰り返し操作とカラムの影響

カラム番号	繰り返し回数(回)				
	1	2	3	4	5
1	94	94	96	95	96
2	95	95	97	97	97
3	97	97	97	97	98
4	98	100	97	97	97
5	98	97	95	99	98

表2. 硝酸性窒素標準液の還元率(%)に及ぼす経過時間とカラムの影響

カラム番号	経過日数(日)					
	0	1	4	14	33	43
1	96	95	97	99	101	97
2	97	97	97	99	100	97
3	98	99	98	99	101	98
4	97	97	97	98	100	96
5	98	98	97	97	98	99

る還元処理を数回行ったが、還元率(表2)はすべて95%から101%の範囲内にあり、特に目づまりも起こらなかった。

以上の結果より、銅・カドミウム充てん剤と硝酸性窒素との還元反応自身は、目づまりや測定値のばらつきの原因ではないことが確認された。

3. 2 ガラス製分解瓶による検討

3. 2. 1 目づまりの検討

水を試料として、A分解瓶を用い希釈法及び告示法に従って還元用溶液を調製し、また2種類のB分解瓶を用い告示法に従って還元用溶液を調製した。これらの還元用溶液500mlを各々異なるカラムに10ml/minの流速で連続して流下させ、目づまりについて検討した。

結果は表3に示す。A分解瓶による還元用溶液500mlを流下させるといずれのカラムにも激しい目づまりは起こらなかった。しかし、希釈法に使用したカラムでは試料の還元前後で還元用溶液の流速が変化しなかったのに対して、告示法に使用したカラムでは少し遅くなっており軽い目づまりが観察された。

ところが、B分解瓶による還元用溶液を流下させたカラムでは、それぞれ115mlか30ml流下させたところで激

表3. カラムの目づまりに及ぼす分解瓶の種類の影響

分解瓶の種類	調製法	還元用溶液の 流下量 (ml)
A-1	希釈法	500
"	告示法	500
B-1	"	115
B-2	"	30

しい目づまりが発生し還元用溶液の流れが極端におそくなり、カラムが使用できなくなった。

分解瓶の種類や前処理液の希釈倍率が異なると、目づまりの程度が変化することがわかった。

3. 2. 2 定量精度の検討

つぎに、目づまりが起りにくいA分解瓶によりアンモニア性窒素標準溶液を分解後希釈法及び告示法に従って還元用溶液を調製し、各々異なるカラムで繰り返し測定の実験の再現性と目づまりについて検討した。

結果を表4に示す。平均回収率はいずれの方法によっても100%に近いものであったが、ばらつきは希釈法の方がわずかに小さかった。また、希釈法で使用したカラムでは試料の還元前後で還元用溶液の流速が変化しなかったのに対して、告示法で使用したカラムでは遅くなっており軽い目づまりが観察された。

以上の結果より、目づまりと測定値のばらつきに関連があることがわかった。

3. 2. 3 目づまりの原因物質濃度の比較

表4. アンモニア性窒素添加回収実験の定量精度 (n=10)に及ぼす還元用溶液調製法の影響

	平均値 (%)	範囲 (%)	変動係数 (%)
希釈法	101	95-108	4.0
告示法	98	90-110	6.7

試料は0.4mg/lアンモニア性窒素標準液50mlを使用した。

目づまりの原因を知るため、ガラス製分解瓶の種類や調製法の異なる還元用溶液中の目づまり原因物質濃度を2.3.2の方法によって比較した。

結果を表5に示す。A分解瓶を用い告示法に従って調製した還元用溶液中には、けい素が約170ppmとアルミニウムが約4.6ppm含まれていた。それに対して、B分

解瓶による還元用溶液中には、けい素が84ppmとアルミニウムが約8ppmから9ppm含まれていた。A分解瓶の還元用溶液中にはB分解瓶のものに比較して、けい素が約2倍の高濃度で含まれているのに対してアルミニウムは約1/2の濃度であった。分解瓶の種類が異なると、目づまり原因物質の濃度パターンが変わることがわかった。

また、A分解瓶を用い希釈法に従って調製した還元用溶液中では、けい素及びアルミニウムいずれも極めて低濃度(表5下段)であった。

表5. 分解瓶と調製法の異なる還元用溶液中のけい素及びアルミニウム濃度 (ppm)

分解瓶の種類	調製法	Si	Al
A-1	告示法	168, 168	4.5, 4.7
A-2	"	168, 161	4.6, 4.6
B-1	"	84, 84	9.1, 8.4
B-2	"	84, 84	7.7, 7.7
A-1	希釈法	24, 24	0.64, 0.67

3. 2. 4 目づまりと目づまり原因物質との関係

目づまりと、還元用溶液中の目づまりに関与しているといわれるけい素及びアルミニウム濃度との関係を2.3.3の方法によって検討した。

結果を表6に示す。アルミニウムを5ppm添加した場合は、いずれのけい素濃度においても目づまりが起らなかった。アルミニウムを10ppm添加すると、けい素が20ppmでは目づまりが起ったが100ppmと

表6. カラムの目づまりに及ぼす還元用溶液中のけい素とアルミニウムの影響

添加量 (ppm)	目づまりの有無	添加量 (ppm)	目づまりの有無
Al 5+Si 20	○	Al 20+Si 20	●(20)
+Si100	○	+Si100	●(60)
+Si180	○	+Si180	○
Al 10+Si 20	●(20)	Al 40+Si 20	●(20)
+Si100	○	+Si100	●(15)
+Si180	○	+Si180	●(15)
Al 1	○	Al 7	●(80)
Al 2	○	Al 10	●(30)
Al 5	○	Al 20	●(15)
Al 6	●(80)	Al 40	●(10)
Si 200 ¹⁾	○		

○：目づまりは起らなかった。●：目づまりが起った。
()内の数字は、目づまりが起るまでに流下した還元用溶液の量(ml)である。

1)では還元用溶液を200ml流下させた。

180ppmでは起こらなかった。アルミニウムを20ppm添加すると、けい素が20ppmと100ppmでは目づまりが起こったが180ppmでは起こらなかった。アルミニウムを40ppm添加すると、すべてのけい素濃度において目づまりが起こった。アルミニウムが高濃度になるにつれて、高いけい素濃度でも目づまりが起こる傾向が認められた。

またアルミニウムを単独で添加した場合は(表6中段)、5ppm以下では目づまりが起こらなかったが6ppm以上では起こった。他方けい素を単独で200ppm添加したものは(表6下段)、200ml流下させても目づまりは起こらなかった。

3.2.5 希釈法による実試料の測定

3.2.2において良好な結果の得られたA分解瓶を用いる希釈法に従い海水及び河川水を試料として、繰り返し測定の実験と目づまりについて検討した。また得られた平均値を、全窒素回収率の高さの確認されている(表9)テフロン分解瓶を用い告示法に従って測定したものと比較した。

結果は表7に示す。いずれも測定値のばらつきは小さく再現性は良好であり、平均値はテフロン分解瓶によるものと良く一致していた。また、河川水と海水の測定には各々3本と2本のカラムを使用した。試料の還元前後で還元用溶液の流速は変化せず、目づまりは起こらなかった。

全窒素基準値の最も低いものは0.1mg/lであるが、本法に従って0.1mg/lアンモニア性窒素標準液50mlを試料として10回繰り返し測定すると変動係数は13%であった。

表7. 希釈法による実試料全窒素の定量精度 (n=10)

	平均値 (ppm)	範囲 (ppm)	変動係数 (%)
河川水	0.34 (0.34)	0.31-0.37	5.9
海水	0.29 (0.29)	0.28-0.31	3.1

()内の数字はテフロン分解瓶を用い告示法に従って測定した平均値(n=4)である。

3.3 テフロン分解瓶による検討

テフロン分解瓶¹⁾を用い淡水及び海水を試料とし告示法に従って、繰り返し測定の実験とアンモニア性窒素回収率(表9)を見るとともに、目づまりについて検討した。

測定値の再現性も良く、添加アンモニア性窒素の回収率も良好であった。またこの間特に激しい目づまりは起

表8. テフロン分解瓶を用いた実試料中全窒素の定量精度 (n=10)

	平均値 (ppm)	範囲 (ppm)	変動係数 (%)
湖沼水	0.70	0.68-0.72	2.0
海水	0.24	0.24-0.25	1.3

表9. テフロン分解瓶を用いたアンモニア性窒素の添加回収実験

	初期値 μg/100ml	添加量 μg/100ml	回収値 μg/100ml	回収率 %
湖沼水-1	79	5.0	83	99
		10.0	87	98
河川水	34	5.0	39	100
		10.0	41	93
湖沼水-2	14 ¹⁾	20.0 ¹⁾	34 ¹⁾	100 ¹⁾
海水-1	15	5.0	19	95
		10.0	25	100
海水-2	25	5.0	31	103
		10.0	34	97
海水-3	24 ¹⁾	10.0 ¹⁾	33 ¹⁾	97 ¹⁾

1)は10回のくり返し測定の実験である。

こなかった。テフロン分解瓶は数回使用すると底の部分が少し変形したため専用の架台が必要となったが、液もれは起こらず繰り返し使用が可能であった。

3.4 ポリプロピレン分解瓶による検討

安価でディスポーザブルなポリプロピレン分解瓶⁴⁾を用い、河川水及び海水を試料とし告示法に従って、繰り返し測定の実験と目づまりについて検討した。また、得られた平均値をテフロン分解瓶を用いて得られたものと比較した。

結果を表10に示す。測定値の再現性は良好であり、その平均値はテフロン分解瓶によるものと良く一致していた。またこの間特に激しい目づまりは起こらなかった。ポリプロピレン分解瓶は使用後の変形が激しく、繰り返し

表10. ポリプロピレン分解瓶を用いた実試料中全窒素の定量精度 (n=10)

	平均値 (ppm)	範囲 (ppm)	変動係数 (%)
河川水	0.30 (0.31)	0.26-0.34	7.7
海水	0.32 (0.33)	0.31-0.35	4.4

()内の数字はテフロン分解瓶を用いて測定した平均値(n=4)である。

し使用はできなかった。

4. 考 察

ガラス製分解瓶を使用した場合に生ずる目づまりの原因や、目づまりを起こすことなく全窒素を測定する方法について検討した。

未分解の硝酸性窒素標準液を還元すると目づまりは起こらないこと(表1, 2)と、分解した還元用溶液中のガラスよりの溶出物質の濃度が異なると目づまりの程度に差が出ることとより(表3)、目づまりには分解時にガラスより溶出した物質が関与をしていることがわかった。

当初、けい素とアルミニウムの混合添加による目づまり測定の結果より、目づまりの原因はけい素とアルミニウムの両者によるものであり、それらの濃度比が一定以上になると起こるものと考えた。しかし、単独添加の結果より、目づまりの原因はアルミニウムであり、けい素はむしろ目づまりを抑制する作用を持っていることがわかった。さらに、還元用溶液中のアルミニウム濃度が5 ppmを越えると、目づまりが起こり易くなることがわかった。

これらのことにより、カラムの目づまりと、還元用溶液中のけい素及びアルミニウム濃度との関係(表11)を説明することができる。即ち、A分解瓶を用いた告示法による還元用溶液中のアルミニウム濃度は目づまりが起こりはじめる境界濃度に近いが、けい素濃度が高いため目づまりの程度が軽かった。それに対して、B分解瓶による還元用溶液中のアルミニウム濃度は境界濃度を越えており、けい素濃度が低いため激しい目づまりが起こった。また、A分解瓶を用いた希釈法による還元用溶液中では、告示法によるものよりアルミニウムの濃度が約1/7と極めて低くなっているため、目づまりが生じなかった。

A分解瓶を用いアンモニア性窒素標準液を試料として告示法及び希釈法に従って測定すると、告示法に従った

表11. カラムの目づまりと還元用溶液中のけい素及びアルミニウム濃度(ppm)との関係

目づまりの度合	分解瓶	操作法	Al	Si
激しい	B-1	告示法	8.8	84
"	B-2	"	7.7	84
軽い	A-1	"	4.6	170
無し	A-1	希釈法	0.66	24

方が目づまりの程度及び測定値のばらつきいずれも大きかった(表4)。このことから、還元用溶液中のアルミニウムが目づまりを引き起こすだけではなく、銅・カドミウム充てん剤の還元力も劣化させるものと推察される。これらのことは、カラムを一回使用する場合にはそれほど問題とならなかったが、長期にわたってカラムを放置しその間何回か使用するというような場合、徐々に問題となって来ると考えられる。

ついでA分解瓶を用い希釈法に従って実試料を測定すると、良好な結果が得られた。しかし、本法では最も低い全窒素基準値である0.1 mg/l付近ではばらつきが大きくなり測定が困難となる。そのためには、実際の測定では前処理液の希釈倍率を本法より下げる必要がある。あるいは、昭和60年度の本県の公共用水域水質調査結果では、全窒素濃度が0.2 mg/l以下であることは極めて少なかったが、そのような低濃度試料に限りテフロン分解瓶を用い告示法に従って再検査するという方法も考えられる。

また、テフロン分解瓶あるいはポリプロピレン分解瓶を用いて実試料を測定した結果、いずれも全窒素の分解容器として使用できることが確認された。

次に目づまりを防いで測定できる、ガラス製分解瓶を用いる希釈法と、テフロン分解瓶あるいはポリプロピレン分解瓶を用いる方法の三法を比較した。定量精度はテフロン分解瓶を用いる方法が最も良かった。耐久性はテフロン分解瓶が最も優れており、ついでガラス製分解瓶、ポリプロピレン分解瓶の順であった。また、希釈法では、操作が増えることや低濃度試料の測定が困難になる等の問題がある。以上まとめるとテフロン分解瓶を用いる方法が最も優れていることがわかった。

5. 要 約

告示法の全窒素測定法のうち銅・カドミウムカラム法に関して、カラムの目づまりの原因、及び目づまりを起こさず測定する方法について検討した結果つぎのことがわかった。

(1) カラムの目づまりの主要原因物質は、分解時にガラス製分解瓶から溶出するアルミニウムである。(2) ガラス製分解瓶を用いる希釈法と、テフロン分解瓶あるいはポリプロピレン分解瓶を用いる方法によると、目づまりを防いで全窒素の測定ができるが、テフロン分解瓶を用いる方法が定量精度、操作性及び器具の耐久性から見ても最も優れている。

6. 参考文献

- 1) L. Solórzono, J. H. Sharp (1980) : Determination of total dissolved nitrogen in natural waters, *Limnol. Oceanogr.*, **25**, 751-754.
- 2) 前川勉, 沢田稔之佑, 磯松幸貞 (1983) : 全窒素の分析方法の検討, 福井県公害センター年報., **13**, 183-188.
- 3) 浜田尚武, 宮本真秀 (1985) : 全窒素分析法の検討, 長崎県衛生公害研所報., **27**, 37-42.
- 4) 岡崎幸司, 鈴木雄一朗, 鈴木守正, 中島二夫 (1984) : 全窒素分析法の検討, 静岡県衛生環境センター報告, **27**, 125-128.
- 5) 日本規格協会 (1986) : 詳解工場排水試験方法, 322.
- 6) 前川勉, 山口慎一, 田川専照, 伊藤希一郎 (1981) : 湖の窒素の分析法の検討, 福井県公害センター年報., **11**, 218-224.
- 7) 泉隆, 岡田三平, 古谷誠治 (1981) : 微量窒素の分析方法について, 山口県公害センター年報., **7**, 92-95.
- 8) C. F. D'Elia, P. A. Stuedler, N. Corwin (1969) : Determination of total nitrogen in aqueous samples using persulfate digestion, *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 760-764.
- 9) 日本水道協会 (1978) : 上水試験方法, 352.

パーソナルコンピュータを用いた騒音環境マップ図作成システムの開発

宇津 正樹, 佐々木恭弘

(1987年 9月 1日受理)

On a Map Drawing System of Noise Environment by the use of Personal Computer.

Masaki Uzu and Yasuhiro SASAKI

1. はじめに

騒音環境管理を有効かつ適切に推進して行くためには、地域の現況及び将来を広域的視野からの確に捕らえることが重要である。そのためには、予測、解析の手法の開発と同様に、地域の状況や予測、解析結果を把握しやすい形で表示する手法の開発も必要である。この観点からここでは、表示手法の一つとして、道路交通騒音や環境騒音等の測定データを電算処理によりマップ図として表示するシステムの開発を行った。

近年パーソナルコンピュータが広く普及し、その周辺機器もめざましく発達している。地図の読み取りや作図のためのディジタイザやXYプロッタについても十分実用に耐えるものが利用可能となっている。このことから、システムの開発にあたっては、手軽に利用できるパーソナルコンピュータを中心とする機器構成とした。

従来、線マップやメッシュマップは人手を用いて作成されることが多く、作成に多大な時間と労力を要した。そのため、騒音環境を把握、解析するのに正確で十分な量のマップ図を作成することが困難であった。しかし、本システムによれば必要な情報のマップ化が比較的短時間に正確に行うことが可能となり、環境基準の維持達成状況などマップ図を用いた各種の検討が容易となる。ここでは、このシステムの基本的な機能及び考え方を紹介する。

2. システムの基本的な機能及び適用条件

本システムは、XYプロッタを利用して環境騒音や交通量等のデータをマップ化して出力するもので、出力できる図は線マップ及びメッシュマップの2種である。線マップは、道路交通騒音や12時間交通量等の線データを道路網図化して表現するもので、道路網を描画する際に、道路交通騒音等の線データ値の大きさを線色の違いで表示する。また、メッシュマップは、環境騒音等のメッ

シュ情報を、線マップと同様に、マップ図上に描画するメッシュの色で表示する。

線データやメッシュデータをマップ図として表示するためには、線データやメッシュデータの他、道路網や海岸線等の地図情報が必要である。従って、このシステムには次の基本機能を持たせた。

ア) 地図の読み取り機能：マップ図作成のための地図情報データを作成する。

イ) 作図用データベースの作成機能：線データやメッシュデータからマップ図作成用のデータベースを作成する。

ウ) マップ図作成機能：地図情報と作図用データベースを用いてマップ図を作成する。

イの機能はマップ化するデータにより個々に対応する必要があるが、ア、ウは汎用性を持ち河川や海域など線マップ、メッシュマップとして扱えるものに対しても適用可能である。必要となる地図情報は、メッシュマップの場合、メッシュコード自身が作図位置の情報を持つため、地図情報のうち道路網情報の整備は不要である。また、線マップの場合、道路網情報は対象とする線データ専用のものが必要がある。これは、道路交通センサスにおいて道路網を適当な道路区間に分割して交通量を調査すると同様に、線データは、本来、整備の際に設定した固有な調査区間を持ち、それぞれの区間毎に作図される必要があるためである。

3. ソフト及びハード構成

基本的なソフト構成は、図1に示すように、地図読み取りプログラム、道路交通騒音等の線データやメッシュデータ等の作図用データベース作成プログラム、及びマップ図作成プログラムからなっており、前章で述べたア～ウの基本機能に対応している。プログラム言語はコンパイラの利用による処理速度の向上、ファイルの取り扱い易さ、エディタなど周辺ソフトの充実の点から

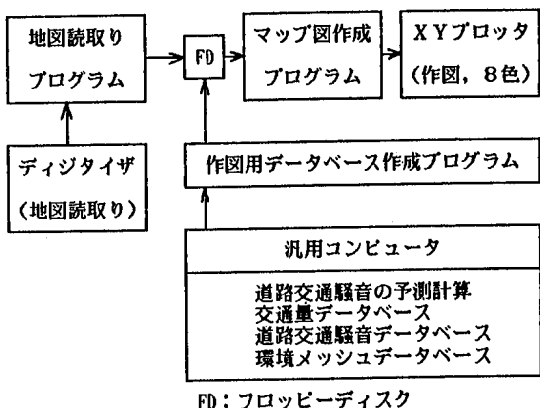


図1 マップ図作成システムの概要

MS-DOS上のN88BASICを用いた。

ハード構成はパーソナルコンピュータ (PC-9801 E), XYプロッタ (DXY-980) デジタルタイザ (CX-1000) 及び、道路交通騒音の予測計算や各種の環境情報をデータベースとして保存するための汎用コンピュータ (FACOM M-150 F) からなっている。

4. データの読み取りとデータベースの作成及びマップ図の作成

4.1 地図の読み取り

地図情報データは、道路交通騒音などの線マップを描くための道路データと海岸線等の地図を描くための地図データとに大きく分けて扱った。

道路データは、国土地理院により国土数値情報中に整備されているが、昭和51年作成のため一部現状と合わないところもあることから、新たにデジタルタイザにより地図を読み取って作成することとした。また、交通量や道路交通騒音を対象としたため、道路データは道路交通センサ等に添付されている地図から読み取った。なお、地図データも道路データとの整合性を保つため同じ地図から読み取った。

1) 道路データ及び地図データの作成

デジタルタイザを用いて地図から読み取った道路等の座標は、北緯34度20分東経132度30分を原点とする地図上の座標に換算した後、道路データ及び地図データとして保存した。

さて、道路データや地図データを用いて線マップ図を作成する際には、国道のみの図や、県道、国道についての図など目的によって様々なマップ図を描くことが必要となる。このような場合に、道路データや地図データをそれぞれ1つのファイルにすると、国道だけを一部抽出して描くといった作業が困難となる。このことから、道路データ読み取りの際に高速道路、国道、県道、主要地方道等、できるだけ細かく分類して別々に読み取りそれぞれファイル名をつけた。また、地図データも同様に海岸線、市境界等環境等に分類して読み取った。実際に、マップ図を作成する場合には、例えば、国道と高速道路についてのマップ図を作成するには、国道と高速道路に関連する道路データファイル名を集めて1つのファイルグループをつくり、そのファイルグループ名を指定することによって道路データを扱うこととした。このように、道路データを直接組み合わせるのではなくファイル名の組み合わせとして扱い、目的とする様々な線マップ図を簡単な操作で得られるよう工夫した。地図データについても同様な考え方に基づいてファイルグループ名を指定して扱うこととした。

2) データ構成

道路データ及び地図データは同じデータ構成で図2に示す。区間コードは道路交通騒音の予測値との整合性を保つため道路交通センサ等の調査区間コードを用いた。線種は道路や地図の種類等必要に応じて直線、1点鎖線等5種類、線色は8色指定できるようにした。但し、道路データの場合、線色はその区間の騒音等の値から決定されるため線色の指定は無視される。制御コード1は区間が不連続な場合にXYプロッタのペンを上げて次の部分への移動を指示するためのものであり区間が連続の場合は不要である。また、制御コード2は区間の終わりを示す。

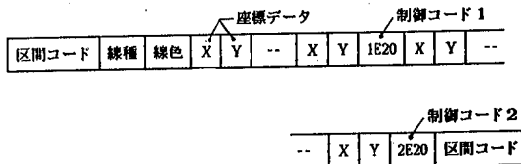


図2 道路及び地図データの構造

4.2 作図用データベースの作成

4.2.2 線データ

1) 道路交通騒音

騒音データは時間帯別の騒音レベルの L_{50} （中央値）の平均値を対象とした。これは日本音響学会の予測式¹⁾を用いて道路交通センサス及び広島市による交通量調査の結果から計算した。この結果を用いて騒音レベルの作図用データベースを作成した。但し、道路はすべて防音壁のない平坦構造として扱った。

2) 交通量

道路交通センサス及び道路交通量実態調査の車種別12時間交通量をもとに総交通量、大型車混入率等を計算して交通量の作図用データベースを作成した。

3) データ構造

騒音レベルと交通量とは、それぞれ別の作図用データベースとして作成したが、ファイルの構造は同じである。1レコードは図3に示すように区間コード及び線データからなっている。線データは時間帯別騒音の場合を例にとれば、線データの1は夜の時間帯のデータ、2は朝、3は昼、4は夕方順で配置している。データの配置は任意であり作図時に目的とする線データを選択する。区間コードは、対応する道路データと同じコードを用いている。

区間コード	線データ1	線データ2	線データn
-------	-------	-------	-------	-------

図3 線データの構造

4.2.2 メッシュデータ

1) 環境メッシュデータ

メッシュデータは広島市による環境騒音の調査結果²⁾を利用した。これは、広島市を均地域メッシュ³⁾を用いて約600メッシュに分割し、各メッシュ毎に昼の時間帯の L_x ($X=5, 10, 50, 90, 95$), L_{eq} , 調査時の交通量, 支配的音源, 付近の土地利用状況, 用途地域等を調査したものである。この結果からメッシュマップの作図用データベースを作成した。

2) データ構造

図4に示すように、1レコードはメッシュコードとそのメッシュの環境騒音, 用途地域等のデータからなっている。メッシュコードは広島市を対象としたため2次地域メッシュコードから始まる5桁の

コードを用いた。また、用途地域などのデータは、例えば、第1種住居専用地域は10, 第2種は20のように数値化して扱った。

メッシュコード	データ1	データ2	データn
---------	------	------	-------	------

図4 メッシュデータの構造

4.3 マップ図作成方法

マップ図作成プログラムの概略のフローを図5に示す。作図の際に必要なデータは、線マップ作成時には騒音予測データ等の線データと道路データ及び地図データである。

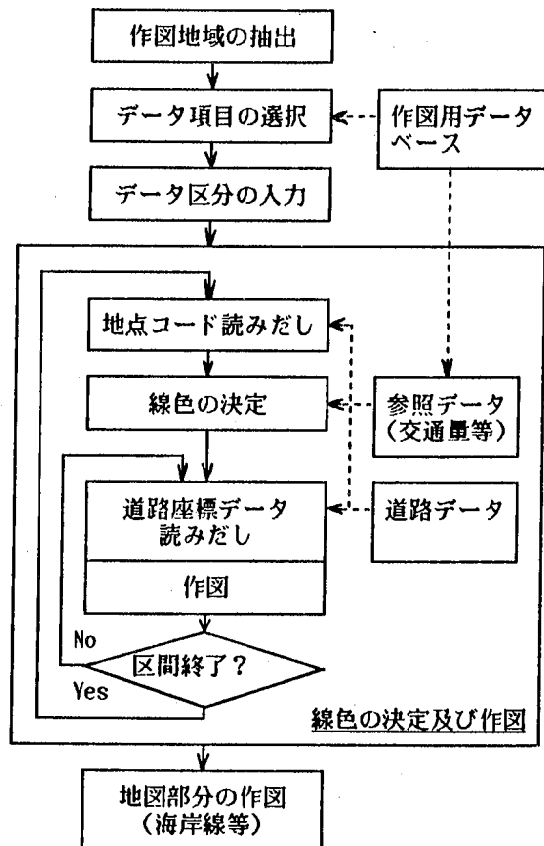


図5 マップ図作成プログラムの概要

る。また、メッシュマップ作成には環境メッシュデータ等のメッシュデータ及び地図データが必要となる。道路データ、地図データは個々のデータファイル名を指定するのでなく目的に応じたファイルグループ名を指定する。

また、マップ図を用いて騒音環境を解析するには、例えば、商業地域の騒音環境や国道周辺の騒音環境等の様々な条件下でのマップ図を作成する機能が必要となる。ここでは、プログラムや作図時の条件入力が複雑となることをさけるため、あらかじめ条件を想定して作成した作図用データベースや道路データから必要なものを作図時に選択する方法を用いた。

1) 作図地域の抽出

XYプロッタの左下隅に当たる点の地図データの原点からの座標と縮尺及び紙の大きさを指定すれば、作図される地図の範囲が決まることから、これによって必要な作図地域の抽出を行った。

2) データ項目の選択

昼の時間帯の環境騒音等マップ化しようとするデータを含む作図用データベースを指定し、その中から目的のデータ項目を選択する。データ項目を指定した時点でプログラムはその項目のデータと区間コードまたはメッシュコードを、線色またはメッシュの色を決定するための参照データとして、作図用データベースから読み込む。

3) データ区分の入力

騒音レベルを例にとると、40 dB、50 dB、60 dBのようにデータ区分を入力することにより、騒音レベルを40 dB以下、40~50 dB、50~60 dB、60 dB以上のデータ区間に分割し、各区間にそれぞれ一つの描画色の対応づけを指示する。また、区分下限を設けて線データ値等がその値以下の場合には描画しないこととした。この機能を用いて、例えば騒音レベル50 dBを超えるものをうきぼりにする等の操作を可能とした。データ区分は、利用目的によって様々であることから、作図時に入力することとした。

4) 線色の決定及び作図

ア) 線マップの場合

道路データから最初の道路区間の区間コードを読み出し、データ項目選択の際に読み込んだ参照データの中から一致するものを探す。見つかった場合、参照データから得られる騒音等のデータ値から予め指定したデータ区分にしたがって線色を決定し、対応するペンを取るようXYプロッタに指示する。見つからない場合は、線色をなしとしペンを外す指示を行う。線色決定後、道路の座標

データを読みだして道路を作図する。一つの道路区間が終了すると、次の区間コード読みだして同様な操作を繰り返し、道路データを読み切るまで作図を続ける。

イ) 環境メッシュマップの場合

参照データ中のメッシュコードから計算により作図位置を求め、メッシュデータの値から、線データの場合と同様に、あらかじめ指定したデータ区分に従って、メッシュの色を決定し作図する。

地域メッシュは緯経線によって区分されているためメッシュの経線長はほとんど変わらないが、緯線長は緯度によって異なり、本来は一定の値で扱えない⁴⁾。しかし広島県に限れば実用的には差は無視出来ることから3次地域メッシュ(標準メッシュ)を経線長=0.9245km、緯線長=1.147kmとして扱った⁵⁾。

5) 地図部分の作図

海岸線等の地図部分の作図方法は基本的には道路部分の作図と同様である。しかし、地図部分は騒音データ等によって線色を変える必要がないため、線色は地図データのファイルグループ名を指定する際に一括して指定し、実線、一点鎖線等の線種は、地図読み取り時の指定に従った。

5. マップ図の作図例

図6に線マップの一例として12時間の総交通量マップを図7には環境騒音のメッシュマップの例を示す。

6. まとめ

道路交通騒音の L_{50} 等の線データや環境騒音等のメッシュデータを用いて広域的視野から地域の状況を把握する一手法として、線マップやメッシュマップの作図システムを開発した。このシステムはパーソナルコンピュータを中心としており、広島県や福山地区などの地域の抽出、朝の時間帯の騒音レベル等の作図する項目の選択、騒音の大きさ等によるデータ区分の設定が作図時にでき、比較的短時間にXYプロッタによる高品質のマップ図を得ることが出来た。このシステムを用いることにより莫大なしかも多種のデータを有機的に組み合わせるマップ表示することができ、従来の手作業に比べて総合的、多角的な判断、検討を迅速に行うことが可能となった。

今後は、データ項目間のオーバーレイ表示や円グラフ等を用いたマップ表示等の機能拡充、及びメッシュデータ等のデータベースの整備を行い、本システムを有効に活用していくことが重要と考える。

環境騒音データの利用させて頂いたことについて広島市役所環境保全課に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 石井聖光 (1977) 道路交通騒音予測計算方法に関する研究—高さ別補正值 α_i について—, 日本音響学会誌, **33**, 426—430
- 2) 広島市衛生局環境保健部 (1986) 環境騒音調査報告
- 3) 行政管理庁告示, 第143号, 昭和48年7月12日
- 4) 建設省国土地理院 (1979) 国土数値情報利用の手引, 3—11
- 5) 調枝勝幸 (1982) 環境情報のメッシュデータ化とその利用について—地質図のメッシュデータ化とデータ特性—, 広島県環境センター研究報告, **3**, 34—44

広島市環境メッシュマップ (60年度)

環境騒音 (L50) 時間帯: 昼間

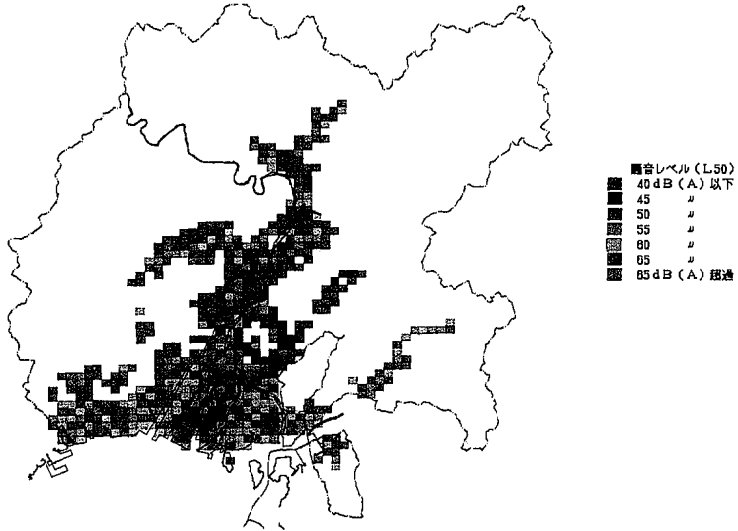


図7 環境騒音 (L₅₀) メッシュマップ

縮尺: 1/150000

広島県交通センサスマップ (60年度)

総交通量 (台/12h (7:00~19:00))

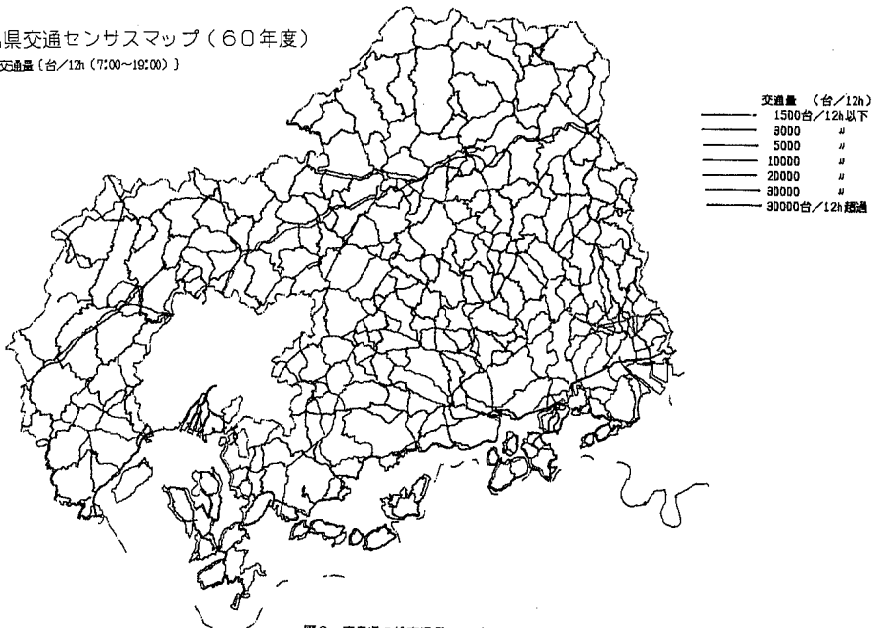


図6 広島県の総交通量マップ

縮尺: 1/450000

クロム酸バリウムを用いた硫酸イオンの分析法の検討

高垣和子*, 貴田晶子

(1987年9月1日受理)

Some Comments on the Determination of Sulfate Ion with Barium Chromate in Environmental Samples

Kazuko TAKAGAKI *and Akiko KIDA

1. はじめに

環境水中では硫酸イオンは塩素イオンと共に主要な成分であり、その挙動を解明する意義は大きく、鉱山近辺での硫酸イオンの水文地質学的変化、あるいは大気から地上へ寄与する硫酸塩の挙動を取り上げた報告は多い。¹⁻⁸⁾

硫酸イオンの分析法は古くからバリウム塩やその他難溶性硫酸塩の沈澱形成を利用した、重量法、比濁法、容量法、比色法が開発されている。⁹⁾ 更に最近でも硫酸イオンの分析法が報告されているが、¹⁰⁻²²⁾ 多くのものは原理的に変わっていない。原理的に変わった分析法としては、大気中の硫酸ミストをアセトンで抽出し、ジアゾメタンでメチル化しガスクロマトグラフィーで硫黄を測定した例がある。²²⁾ これらの硫酸イオンの分析法のうち工場排水試験法等の公定法²³⁻²⁵⁾ や水質分析の成書²⁶⁻²⁷⁾ で採用されているのは主として重量法、比濁法及びクロム酸バリウム法であり、感度の点ではこの順に高くなっている。最近ではイオンクロマトグラフィーによる高感度の機器分析がかなり普及してきているが、操作の簡便な化学分析が利用される場合もなお多い。

今回、水質分析に多く採用されているクロム酸バリウムを用いた硫酸イオンの分析法を検討した。この方法は、岩崎ら²⁸⁾ が最初に発表したものであるが、最近佐々木ら¹¹⁾ が着色した試料にも適用できるようクロム酸バリウム原子吸光法を報告しているほかはこの方法について検討した例はない。クロム酸バリウム法には、遊離したクロム酸イオンを定量するのにクロム酸イオンの黄色を直接比色する方法(直接比色法)、ジフェニルカルバジドにより発色させる方法(ジフェニルカルバジド比色法)、及び原子吸光法の3方法があるが、これらの3方

法について広い定量域を効率的に精度良く定量するために実用的分析上の検討をしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

クロム酸バリウム(市販品)：和光純薬製化学用(含有量約95%)を用いた。

クロム酸バリウム(調製品)：クロム酸カリウムを水に溶かし、酢酸を加え加温し、激しくかき混ぜながら温塩化バリウム10%溶液を滴下してクロム酸バリウムを沈澱させる。この沈澱を温水で洗浄後濾過し乾燥させたものを用いた。

クロム酸バリウムの酸混濁液：2.5gのクロム酸バリウムを1N酢酸100mlと0.024N塩酸100mlの混合溶液に懸濁させた。

カルシウムを含むアンモニア水：塩化カルシウム・二水和物1.85gを2Nアンモニア水500mlに溶かした。

その他の試薬は特級品を用いた。

2.2 装置

分光光度計：島津デジタルビーム分光光度計
UV-150-02型

原子吸光分光分析装置：日本ジャーレルアッシュ社製
AA-782型

2.3 標準操作

試料10mlを25mlの共栓付き試験管にとり、予じめ調製したクロム酸バリウムの酸混濁液を4ml加える。3分間振り混ぜ10分放置する。カルシウムを含むアンモニア水の上澄液を1mlと、イソプロピルアルコールを10ml加え1分間振り混ぜ10分放置し、その後濾紙5Cで濾過する。濾液中のクロム濃度はそれぞれ次の条件で測

* 東広島保健所
Higashihiroshima Health Center

定する。

直接比色法：370 nm 付近の吸光度を測定

ジフェニルカルバジド比色法：6 N 塩酸1.4ml と 1% ジフェニルカルバジドエタノール溶液 2 ml を加え 540nm 付近の吸光度を測定

原子吸光法：次の条件で測定した
ランプ電流, 10 mA;
測定波長, 357.9 nm;
空気流量, 8 l / min;
アセチレン流量, 3 l / min;
測定高さ, 25mm ;

3. 結果及び考察

3. 1 直接比色法, ジフェニルカルバジド比色法, 及び原子吸光法の比較

表1 3方法による高濃度試料中の硫酸イオンの分析法の比較

	直接比色法	ジフェニルカルバジド比色法	原子吸光法
硫酸イオン	150	150	140
測定値	150	150	160
(mg/ℓ)	150	140	150
	150	170	140
	150	160	140
平均値 (mg/ℓ)	150	150	150
変動係数 (%)	0	6.6	6.1

試料：埋立地浸出水
イオンクロマトグラフィーによる分析結果は150mg/ℓであった。

表2 3方法による低濃度試料中の硫酸イオンの分析法の比較

硫酸イオン添加量 (mg/ℓ)	硫酸イオン相当量 (mg/ℓ)		
	直接比色法	ジフェニルカルバジド法	原子吸光法
1.0	0.9	1.0	1.0
	1.0	1.1	0.9
	1.1	0.9	1.0
2.0	2.0		2.0
	2.0		1.9
	1.9		2.0
3.0	3.0		3.0
	3.1		3.1
	2.9		2.9
5.0	5.0		4.9
	4.9		4.9
	5.0		5.2

高濃度と低濃度の試料について3方法により硫酸イオン濃度を測定した。高濃度の試料として産業廃棄物埋立地浸出水を用い、低濃度の試料として硫酸イオン濃度1~5 mg/ℓの4段階の標準液を用いた。結果をそれぞれ表1と2に示す。表1の結果をみると直接比色法, 原子吸光法, ジフェニルカルバジド比色法の順に精度が悪くなるが定量値は3方法ともよい一致を示した。なおイオ

ンクロマトグラフィーによる値でも150mg/ℓと一致した値であった。また表2の結果から硫酸濃度1mg/ℓの低濃度でもいずれの方法とも精度良く一致した分析値を示していることがわかる。

3. 2 空試験値について

低濃度の硫酸イオンの定量の精度を上げるためには空試験値を低くし、そのバラツキを低くする必要がある。そのためにクロム酸バリウムの調製, クロム酸バリウムの溶解度を下げるのに用いる溶媒, 及び硫酸バリウムとクロム酸バリウムの沈澱を除去する固液分離法の3点について検討した。

3. 2. 1 クロム酸バリウムの調製

クロム酸バリウムの市販品と調製品を用いて標準操作により分析したときの空試験値を表3に示す。変動係数

表3 クロム酸バリウムの市販品と調製品の空試験値の比較

	吸光度平均値(Abs)	硫酸イオン平均値(mg/ℓ)	変動係数(%)
市販品	0.066	3.5	8.5
合成品	0.024	1.2	8.4

試料数：各6件

はほぼ同じであるが、市販品の空試験値は調製品の空試験値の約3倍であった。試料を10mlとするとすれば、硫酸イオンに換算すると、市販品では6 mg/ℓに対し、調製品では2 mg/ℓとなり、1/3に減少した。

3. 2. 2 エタノールとイソプロピルアルコール

工場排水試験法²⁴⁾ではクロム酸バリウムの溶解度を減少させるためにエタノールを添加するようになっている。一方、排ガス中のイオウ酸化物分析方法²⁹⁾の沈澱滴定法(アルセナゾⅢ法)ではイソプロピルアルコールが用いられている。またクロラニル酸バリウム比色法についてもエタノールを用いるよりイソプロピルアルコー

表4 各溶媒における空試験値

	吸光度平均値(Abs)	硫酸イオン平均値(mg/ℓ)	変動係数(%)
エチルアルコール	0.024	1.3	14.3
イソプロピルアルコール	0.025	1.4	6.2

試料数：各5件

ルを用いる方が格段に空試験値を低く（吸光度で0.3から0.1に低下）することが報告されている。³⁰⁾そこでイソプロピルアルコールを溶媒として用いることを検討した。その結果を表4に示す。エタノールとイソプロピルアルコールで空試験値は変わらなかったが、これはクロム酸バリウムの溶解度を下げる効果がエタノールとイソプロピルアルコールとで変わらなかったためであろう。しかし空試験値のバラツキを変動係数で14%から6%と半分以下に小さくすることができた。イソプロピルアルコールを使うことによってバラツキが小さくなり低濃度での分析値の精度の向上が期待できる。

3. 2. 3 濾過法と遠心分離法

工場排水試験法²⁴⁾では硫酸バリウムの沈澱とコロイド性の物質を除去するために遠心分離を行うようになっているが、遠心分離後、検水中に、あるいは表面に浮遊した微粒子により比色する際、光を散乱させる可能性があるため遠心分離に変えて濾過することを試みた。市販品のクロム酸バリウムを用いて比較した結果を表5に示す。濾過の方が遠心分離よりバラツキが小さくなり安定した値を与えることがわかった。

表5 濾過法と遠心分離法による空試験値

	吸光度平均値(Abs)	硫酸イオン平均値(mg/l)	変動係数(%)
濾過法	0.073	3.6	6.3
遠心分離法	0.069	3.4	26.2

試料数：各9件
クロム酸バリウムは市販品を使用

表6 各種妨害物質の許容量

イオン	硫酸イオン2mg/lに相当する各イオン量(mg/l)
リン酸	1.6
バナジン酸	2.5
鉛	-4.3*
亜セレン酸	12
亜ヒ酸	20以上
臭素	80以上
臭素酸	200以上
炭酸	400以上
塩素	4000以上

*負の妨害

3. 3 妨害物質

クロム酸バリウム法は硫酸イオンに対応するクロム酸を測定する間接法であるため、難溶性のバリウム塩を生成するもの、例えばリン酸、バナジン酸のような陰イオン、あるいは硫酸と反応して沈澱する鉛等は妨害を示すことが知られている。³⁰⁾これらの妨害物質についての影響を調べた結果を表6に示した。妨害物質の影響濃度は硫酸イオン2mg/lに相当する濃度として表わした。リン酸、バナジン酸は、その存在量のほぼ同程度の硫酸イオン濃度となり正の妨害をする。亜セレン酸は10倍量で正の妨害をする。このうちリン酸を除く化合物は自然

表7 鉛の妨害

条件	硫酸イオン(mg/l)	鉛(mg/l)	クロム酸バリウム	残存する鉛(mg/l)
酸性*	200	50		2(4%)
		50	○	5(10%)
		50	○	0(0%)
アルカリ性**	200	50		30(60%)
		50	○	0(0%)
		50	○	0(0%)

* 酸性とは標準操作で酸混濁液を入れたときの液性
** アルカリ性とは標準操作で酸性液からカルシウムを含むアンモニア水の上澄液を入れたときの液性

水中では硫酸イオンの濃度を超えることはあまりないと予想される。リン酸が含まれる場合はアルカリ性でリン酸カルシウムとして除去する前処理を行う必要がある。鉛は逆に負の妨害を示した。これは硫酸鉛の生成によるといわれているが³¹⁾、クロム酸鉛も溶解度が小さく、どちらの沈澱形成による妨害かを確認するためにクロム酸バリウム、硫酸イオン、鉛及び液性を表7に示すように組み合わせ、残存する鉛の濃度を原子吸光法により測定した。表中の酸性、又はアルカリ性は、標準操作の酸混濁液の酸性、又はカルシウムを含むアンモニア水を入れたときのアルカリ性を意味している。この結果をみると、酸性では、鉛と硫酸イオンは硫酸鉛(96%)を生成するが、鉛とクロム酸バリウムとだけでも反応しクロム酸鉛(90%)となった。硫酸イオンと鉛が存在しクロム酸バリウムを加えたときは、溶解する鉛は全く存在せず硫酸鉛かクロム酸鉛のいずれかの沈澱になった。またアルカリ性では、硫酸イオンと鉛との反応は40%が硫酸鉛とな

るが、クロム酸バリウムと鉛とでは100%クロム酸鉛の沈澱となった。もちろん、硫酸イオン、鉛、クロム酸バリウムの組み合わせでは酸性の場合と同じく、鉛は全て硫酸鉛かクロム酸鉛の沈澱となった。この結果から、アルカリ性にするクロム酸バリウム法で、鉛の妨害は第一段階の硫酸鉛の形成に加え、クロム酸鉛の形成もあることが分かった。

3. 4 クロム酸バリウム法の定量範囲

表8. 3方法の空試験値と硫酸イオンの測定値

定量方法	空試験値	硫酸イオン 1mg/lの測定値
直接比色法(Abs)	0.024 (8.4%)	0.038 (4.1%)
ジフェニルカルバジド比色法 (Abs)	0.067 (12.2%)	0.144 (10%)
原子吸光法(mm)	29 (6.9%)	43 (2.1%)

() 変動係数

直接比色法、及びジフェニルカルバジド比色法は定量範囲がそれぞれ5~50mg/l、0.2~5 mg/lとされている。24) また原子吸光法では佐々木らの報告¹¹⁾ から0.5mg/l程度以上と推定される。実際に我々が行った実験結果から得た空試験値と1 mg/lの吸光度またはピーク高さ(原子吸光法)を表8に示す。この表から、原子吸光法、直接比色法、ジフェニルカルバジド比色法の順に空試験値及び硫酸イオン1 mg/lの測定値とも変動係数が大きくなっており、精度が悪くなっていることがわかる。この結果から、これらの方法の実用上の定量範囲は、ジフェニルカルバジド比色法が1~10mg/l、直接比色法と原子吸光法が同程度の範囲で1~100mg/lが妥当な範囲といえる。従って低濃度域でのジフェニルカルバジド比色法のメリットはあまりないとおもわれる。澄明な試料では直接比色法は簡便であり、濁り又は着色した試料には原子吸光法を用いるのが分析値の正確さ、精度ともによいと考えられる。

4. ま と め

環境水の硫酸イオンの広い濃度範囲をできるだけ短時間で精度よく定量することを目的に、クロム酸バリウムを用いる方法を検討した。

クロム酸バリウムを調製して使用すること、硫酸バリウムやクロム酸バリウムの沈澱の分離を遠心分離法から

濾過法に変えること、クロム酸バリウムの溶解度を減少させるために用いるエタノールをイソプロピルアルコールに変えることにより、バラツキが小さい、また低い空試験値を得ることができた。これにより、クロム酸イオンを直接比色する比色法と原子吸光法で1~100mg/lの広い定量範囲が精度良く分析できることがわかった。

参 考 文 献

- 1) Yoshizumi K. (1986) Regional size distributions of sulfate and nitrate in the Tokyo metropolitan area in summer, *Atmos. Environ.*, 20 (4) 763-766
[科学技術文献速報, K 8607923].
- 2) Tabatabai M. A. (1985) Physico-chemical fate of sulfate in soils, *Proc. Annu. Meet. Air Pollut. Control Assoc.*, 78 [Vol. 1] 85. 3. 3. 1-85. 3. 3. 15.
[科学技術文献速報, K 86032262].
- 3) Glip H., P-E. Jansson, H. Johnsson and S. I. Nilsson (1985) Application of the "Birkesnes" model to two forested catchments on the Swedish west coast, *Ecol Bull*, No. 37, 176-192
[科学技術文献速報, K 86060156].
- 4) Toran L. and K. R. Bradbury (1985) Hydrogeologic and geochemical evolution of contaminated groundwater near abandoned mines, *PB Rep.* [PB-86-168044], 41 p. [科学技術文献速報, K 86100070].
- 5) Heller S. A. and H. W. Rauch (1986) Anomalous natural sulfate in water wells of the Greenbrier Group, West Virginia, *Water Resour. Bull.*, 22 (4), 581-585 [科学技術文献速報, K 86110386].
- 6) 田川専照, 青木啓子, 磯松幸貞 (1983) 三方五湖の富栄養化に関する研究 V 水月湖の硫酸根の挙動, *福井県公害センター年報*, 12号, 186-190.
- 7) Oppenheimer M (1984) The relationship of sulfuremissions to sulfate in precipitation III. Subregional budget analysis, *Atmos. Environ.*, 18 (2), 403-408 [科学技術文献速報, K 84050739].
- 8) Seip H. M., R. Seip, P. J. Dillon and E. de Grosbois (1985) Model of sulphate concentration in a small stream in the Harp Lake catchment, *Can. J. Aquat. Sci.*, 42 (5), 927-937
[科学技術文献速報, K 84050739].

- 9) 日本分析化学会編 (1971) 分析化学便覧改訂 2 版, PP. 219-223, 丸善, 東京.
- 10) 松村年郎, 樋口英二, 亀谷勝昭, 内海さと (1980) クロラニル酸バリウム試薬を用いた吸光光度法による大気中の硫酸ミストの定量, 日本化学会誌, (12) 1933-1936.
- 11) 佐々木秀雄, 南雲信光 (1980) クロム酸バリウム-酸懸濁液法による硫酸イオンの原子吸光光度定量, 分析化学, 29 (12), T95-T98.
- 12) Bhat S. R., J. M. Eckert and N. A. Gibson (1981) A Reduction-spectrophotometric method for the determination of sulphate in waters, Anal. Chim. Acta, 128, 263-267.
- 13) 日高伸, 柴英雄 (1982) 鉛電極による水中の硫酸イオンの定量, 日本土壌肥科学雑誌, 53 (4), 350-354.
- 14) Dimmock N. A., K. G. Garbett and H. M. Webber (1981) Use of nitrosulphonazo-III for the absorptiometric determination of sulphate in highpurity power station waters, Power Ind. Res., 1 (3/4), 279-306, [科学技術文献速報, K 82070240].
- 15) 赤沢力, 釜谷美則, 村上徹郎 (1983) 硫酸イオンの高感度吸光光度定量法, 工学院大学研究報告, No. 54, 41-46.
- 16) 押尾敏夫 (1982) クロラニル酸バリウム法による浮游粒子状物質, 雨水中の硫酸イオンの定量, 千葉県公害研究所研究報告, Vol. 24, No. 2, 75-79.
- 17) 栗田恵子, 青木一幸 (1984) 微量硫酸イオンの分析法について, 東京都公害研究所年報, 1985年度, 85-89.
- 18) Ferrus R. and F. Torrades (1985) Limit of detection in barium sulphate gravimetry for water analysis, Analyst, 110 (4), 403-406.
- 19) Hwang H. and P. K. Dasgupta (1984) Microtitration of sulfate with Beryllon II as indicator: Determination of sulfate in environmental samples, Mikrochim Acta, 2[3/4], 159-168 [科学技術文献速報, K 84120188].
- 20) Bruno P., M. Caselli, A. Traini and A. Zuffiano (1984) A contribution to the use of thorin as an analytical reagent: Spectrophotometric study of its complexation on with barium and application to sulphate determination in atmospheric particulates, Talanta, 31 (7), 479-488, [科学技術文献速報, K 84080631].
- 21) Magri A. L., P. Saantopadre and M. Tomassetti (1983) A lead-EDTA spectrophotometric method for sulphate determination, Ann Chim, 73 [5-6], 273-281, [科学技術文献速報, K 84050205].
- 22) 松村年郎, 亀谷勝昭, 等々力仁, 竹村忠憲, 留目真理子, 武田明治 (1986) 炎光光度検出器付ガスクロマトグラフによる大気中の硫酸ミストの定量, 日本化学会誌, [1], 100-104.
- 23) 日本薬学会編 (1980) 衛生試験法注解, 金原出版, PP. 920-921.
- 24) 日本規格協会 (1981) 工場排水試験方法 (JIS K 0102)
- 25) 日本規格協会 (1979) 工場排水試験方法 (JIS K 0101)
- 26) 半谷高久 (1980) 水質調査法, 丸善, 東京.
- 27) 日本分析化学会北海道支部編 (1971) 水の分析, 化学同人, 東京.
- 28) 岩崎岩次, 内海諭, 萩野堅, 樽谷俊和, 小沢竹二郎 (1958) 日本化学会誌, 79, 32-37.
- 29) 日本規格協会 (1981) 排ガス中の硫黄酸化物分析方法 (JIS K 0103)
- 30) 福田正則, 山岡茂夫, 岡三知夫, 金崎照雄 (1973) 大阪市立衛生研究所研究報告, 36集, 148-149.
- 31) 環境測定分析法編集委員会編 (1985) 環境測定分析法注解第 3 巻水質汚濁物質及び底質の測定分析法, pp. 191-193.

環境標準試料の領布について

化学組成が明らかな標準試料は分析方法の開発や、現場分析における分析値の正確さと精度の確認など定量分析を実施する上で重要である。このような目的に用いる標準試料は、米国NBS(National Bureau of Standard)や国立公害研究所など数多くの機関から発行されている。しかし、現在環境分析で取り扱う試料は多種多様であり、これらの標準試料とマトリクスが必ずしも一致しているとは言えない。

当センターでは、社会のニーズに対応した各種の標準試料を作成し、多数の機関による元素組成の検討と正確かつ精度のよい分析法の開発を目的とする共同研究を計画した。そして、この計画の一環として、ごみ焼却場のダストから2種の標準試料(HDRI-1, HDRI-2)を調製した。

本企画は、試料配布機関の自主的な研究から得られたデータを基に化学組成を検討し、各機関において上記目的に幅広く活用するものである。従って、研究成果の公表などは自由であり、多数の機関の参加を期待する。

本標準試料は当面1機関各試料1びんを原則として無料(郵送料は有料)で配布する。希望機関は1試料につき郵券240円(HDRI-1とHDRI-2を希望の場合は郵券350円)分を同封し、広島県環境センター標準試料係(〒734, 広島市南区皆実町1-6-29)へ申し込んで下さい。



広島県環境センター研究報告投稿規定

1. 目的

この規定は広島県環境センター年報・研究報告等編集委員会要綱に基づいてこれを定める。

2. 投稿資格

広島県環境センター研究報告への投稿者は、広島県環境センター職員に限る。ただし、共同研究者はこの限りではない。

3. 論文の種類

論文は総説、報文、ノート、資料等とする。なお、編集委員会で論文の掲載欄の変更を著者に勧めることがある。

4. 投稿手続

原稿は正副3部を各課(科)の編集委員を通じて、編集委員会に提出する。

5. 原稿の採否

原稿の採否は編集委員会で決定する。編集委員会で内容の検討ができない場合には、他の職員に審査を委嘱する。編集委員会は事情により、著者に改稿を求め、あるいは、著者の了解を得て原稿の字句の変更を行うことがある。

6. 執筆要領

(1) 原稿

原稿は所定の原稿用紙を用い、黒インクで、表題、著者名、緒言、方法、結果、考察、結語及び文献等の順に書くのを原則とする。

報文、ノート及び資料等の表題については、和文でタイトル、氏名、3行あけて欧文でタイトル、氏名の順に記すものとする。所属は外部の共著者の場合のみ氏名の右肩に※印を付し、脚注欄に記すこと。本文はページを改めて書き始めること。

報文及びノートについては、250語までの欧文抄録をタイプで(B4判又はB5判)付すこと。また、本文が欧文の場合は最後に500字までの和文抄録を付すこと。

なお、図、表等の欧文についてもタイプで打つこと。

論文の長さは原則として制限しないが、論旨の統一につとめ、冗長な記述を避けること。

(2) 図 (Fig.)

図はB5判やむをえない場合はB4判の青ケイ方眼紙、白紙又は厚手のトレーシングペーパーを用い、墨又は製図用黒インキで書くこと。

図の下にアラビア数字で一連番号、図のタイトル及び説明を欧文で記載し、図中の文字や数字は鉛筆で記入する。ただし、報文、ノート以外のものは欧文、和文どちらでも良い。

なお、図の縮尺率を充分考慮に入れて作図すること。

(3) 表 (Table)

表はB5判又はB4判の青ケイ方眼紙又は白紙を用いる。

表の上部にアラビア数字で一連番号及び表のタイトルを、また、説明が必要な場合は表の下にそれぞれ欧文で記載する。ただし、報文、ノート以外のものは欧文、和文どちらでも良い。

(4) 謝辞

謝辞は本文の次に1行あけて、直接謝辞用語文を書くこと。

(5) 引用文献

引用文献は、本文中では1・2 or 1～5) のように、右肩に一連の通し番号をアラビア数字で右片カッコを伴って示し、番号順に文の末尾にまとめて、別紙文献記載要領に順じて記すこと。

(6) 文 章

文章は原則として常用漢字と現代かなづかいを用い、横書きとする。

(7) そ の 他

以上の規定以外の詳細については「日本薬学会投稿論文執筆規定」に準ずるものとする。

7. その他

以上の規定以外に必要な事項が生じた場合は、編集委員会においてその取扱いを決定する。

(別 紙)

引用文献記載要領

(論 文)

- 1) 松岡譲, 内藤正明 (1983) 水質監視システムの合理化に関する研究の現状と問題点, 水質汚濁研究, 6 (1), 1-13.
- 2) Flip, D. S., E. J. Middlebrooks, and D. B. Porcella (1975) Chemical and biostimulatory properties of cattle feedlot runoff. Water Res., 9 (5), 573-579.
(雑誌名についてはアンダーラインを付しイタリック体を指定すること)

(単 行 本)

- 3) 合田 健 (1975) 水質工学 (基礎編), 150pp., 丸善, 東京.
- 4) 伊藤猛夫, 御勢久右衛門, 津田松苗 (1969) 流水域の底生動物の生産力測定法, 「陸水生物生産研究法」(陸水生物生産測定法方法論研究会編), 119-142, 講談社サイエンティフィック, 東京.
- 5) Fogg, G. E. (1975) Algal Cultures and Phytoplankton Ecology. 2nd Ed. 175pp., Univ. of Wisconsin Press, Madison, Wisconsin.
- 6) Moore, N. W. (1965) Environmental contamination by pesticides. "Ecology and the industrial society" (ed. Goodman, G. T., R. W. Edwards, and J. M. Lambert), 219-237. Blackwell, Oxford.

(報告書・資料等)

- 7) 広島県 (1981) 昭和55年度公共用水域の水質測定結果. 826pp.
- 8) 環境庁企画調整局研究調整課 (1979) 環境測定分析参考資料 (補遺) 第4分冊, 163-170.
- 9) 環境庁 (1979) 環境白書 (昭和54年版), 大蔵省印刷局, 533pp.

編集委員会

委員長

山田 從 麿

委員

山 重 隆 井 澤 博 文
調 枝 勝 幸 松 尾 有 三
堂 官 満 男

登録番号9-87

広島県環境センター研究報告

第 9 号

発行日 昭和62年12月1日

発行者 広島県環境センター

〒734 広島市南区皆実町一丁目6-29

☎ (082) 255-7131

印刷所 朝日精版印刷株式会社

〒733 広島市西区商工センター7丁目5-52

☎ (082) 277-5588
