

# 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究

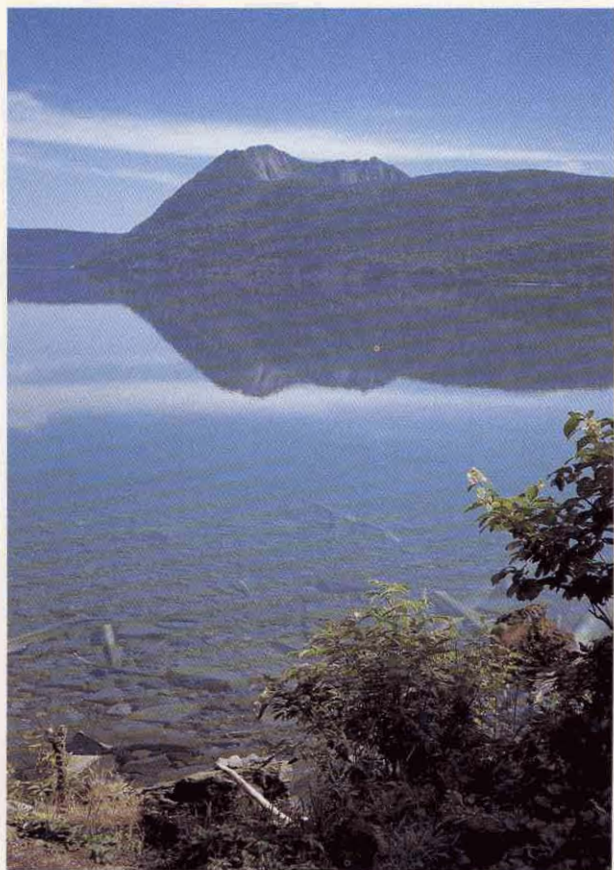
*Studies on the method for long term environmental monitoring*

昭和55. 56年度 特別研究報告

*Progress report in 1980-1981*

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES



湖岸より見た摩周湖とカムイヌプリ岳

(昭和55年8月 撮影)

## 序

人工的に作られる化学物質は 500 万種を超えているといわれている。それらは、環境、すなわち大気圏、水圏、地圏中で物理的、化学的、あるいは生物的な変化を受けて分解するが、中には難分解で長期にわたって環境に残存するものがある。瀬戸内海で、胎貝の中にディルドリンが発見されたり、1981 年夏、海鷹丸が日本から南極まで航海した時、いたるところで大気中に微量ながら DDT を検出したりしている。特にインド、フィリピン、オーストラリア南部では高い値を示していた。

環境にある汚染物質の濃度は微量であるので、分析して同定・定量することが極めて困難である。

そこで環境物質の化学的分析法の研究が大切であるが、新しく、より精密な測定法が見つかるまで従来のデータは信頼できなくなってしまう。そこで、もしできれば、試料を長期にわたって保存することが望ましい。

環境汚染の長期的な変化を監視する方法の一つとして、汚染の指標となる動植物、水、底質など各種試料を組織的に収集保存し、数 10 年後にそれを取り出して分析することにより長期的な汚染の経年変化を知ることができる。これが試料バンクの考え方である。

地球規模の汚染を監視するためには人為的にあまり急激な変化を受けない地点で試料を採取して、バックグラウンドとすることが望ましい。これがモニタリング・ポイントである。それは一口で言って大気や水がきれいなところであるが、多くの場合人里離れたところであって接近が難しい。

このような研究は 昭和 55 年より 3 か年計画で特別研究「環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究」として国立公害研究所の計測技術部、総合解析部、生物環境部などの研究者が行っているものでまだ終了に到ってはいないが、数多くの成果が得られたので中間報告として発表するものである。

昭和 57 年 2 月 15 日

国立公害研究所  
所長 近藤次郎

# 目 次

研究の意義と概要 .....	1
不破敬一郎・安部 喜也	
I. 汚染物質のバックグラウンド調査手法の研究	
1. 陸水域バックグラウンドモニタリングステーションの選定法の検討	
一特に湖沼の選定基準について .....	9
大槻 晃・安部 喜也・河合 崇欣・白石 寛明・野尻 幸宏 植弘 崇嗣	
2. 陸水域バックグラウンドモニタリングステーションとしての摩周湖 .....	17
大槻 晃	
2.1 水収支を中心とした摩周湖の湖沼学的特色 .....	19
堀内 清司・安部 喜也	
2.2 摩周湖湖水中の無機成分について .....	29
野尻 幸宏・河合 崇欣・大槻 晃	
2.3 摩周湖湖水中の栄養塩濃度 .....	39
大槻 晃	
2.4 摩周湖湖水中の有機塩素化合物の分析 .....	43
白石 寛明・河合 崇欣・大槻 晃	
2.5 摩周湖底質の採取と分析 .....	49
瀬山 春彦・相馬 光之・森田 昌敏・相馬 悠子・河合 崇欣	
3. 大気成分のバックグラウンド調査 .....	61
溝口 次夫・功力 正行・伊藤 裕康・西川 雅高・植弘 澄子 宮坂 恵子・広瀬 妙子	
4. 大気中の植物起源有機物質 .....	89
横内 陽子・安部 喜也	
5. 環境モニタリングにおける試料の代表性に関する検討	
一霞ヶ浦湖水中の溶存元素の濃度変動 .....	95
河合 崇欣・西川 雅高・大槻 晃	
6. 重金属汚染検出を目的とする指標植物の選定 .....	109
佐竹 研一・植弘 崇嗣	

## II. 環境試料の長期保存方法に関する研究

1. 環境試料の長期保存システム（環境試料バンク）とその問題点 ..... 129  
安部 喜也
2. 大気粉じん中の多環芳香族炭化水素（PAH）の保存性に関する研究 ..... 137  
安部 喜也・安原 昭夫・横内 陽子・森田 昌敏
3. 底質試料の保存に関する研究 ..... 143  
瀬山 春彦・相馬 光之・森田 昌敏
4. 生体試料の保存法に関する研究 ..... 151  
森田 昌敏
5. パイロットスペシメンバンキング ..... 157  
森田 昌敏・植弘 崇嗣・安部 喜也

## III. 環境試料中の未確認汚染物質の検索

1. 大気粉じん中の高級脂肪酸の検出 ..... 167  
安原 昭夫
2. 汚濁河川水中の未確認有機化合物の検索 ..... 177  
白石 寛明・安原 昭夫・大槻 晃

## IV. 微量汚染物質の高感度分析法の研究

1. HPLC-ICP の開発と海産生物中のヒ素モニタリングへの応用 ..... 199  
森田 昌敏・植弘 崇嗣
2. レーザラマン分光法の応用 — 粘土に吸着したビビリジウム化合物 ..... 227  
相馬 悠子・相馬 光之
3. Field Desorption Mass Spectrometry における Electro-Optical Ion Detector によるイオンの同時検出法の検討 ..... 241  
白石 寛明・大槻 晃

## CONTENTS

The Purpose and Outline of the Research Project .....	1
K. FUWA and Y. AMBE	
I. Methodological Studies on Environmental Background Monitoring	
1. The Selection of a Background Level Monitoring Station of Pollutants in Freshwaters from Lakes in Japan for National and Global Environmental Monitoring .....	9
A. OTSUKI, Y. AMBE, T. KAWAI, H. SHIRAIISHI, Y. NOJIRI and T. UEHIRO	
2. A Study of Lake Mashu as Monitoring Station for Background Levels of Environmental Pollutants in Inland Waters in Japan .....	17
A. OTSUKI	
2.1 Some Limnological Features of Lake Mashu from the Water Balance Point of View .....	19
S. HORIUCHI and Y. AMBE	
2.2 Major, Minor and Trace Element Contents in Lake Mashu .....	29
Y. NOJIRI, T. KAWAI and A. OTSUKI	
2.3 Concentrations of Nutrients in Lake Mashu .....	39
A. OTSUKI	
2.4 Analysis of Halogenated Organic Pollutants in Lake Mashu .....	43
H. SHIRAIISHI, T. KAWAI and A. OTSUKI	
2.5 Sampling and Analysis of Lake Mashu Sediment Cores .....	49
H. SEYAMA, M. SOMA, M. MORITA, Y. SOMA and T. KAWAI	
3. Measurements of Background Air Qualities .....	61
T. MIZOGUCHI, M. KUNUGI, H. ITO, M. NISHIKAWA, S. UEHIRO, K. MIYASAKA and T. HIROSE	
4. Volatile Organic Material of Plant Origin in the Atmosphere .....	89
Y. YOKOUCHI and Y. AMBE	

5.	Representativeness of Environmental Samples for Monitoring Fluctuation of Dissolved Element Concentration in Lake Kasumigaura . . . . .	95
	T. KAWAI, M. NISHIKAWA and A. OTSUKI	
6.	Indicator Plants for Monitoring of Heavy Metal Pollution . . . . .	109
	K. SATAKE and T. UEHIRO	
II.	Basic Studies on Environmental Sample Banking	
1.	Long Term Sample Storage System for Environmental Monitoring (Environmental Sample Bank) and Its Problems . . . . .	129
	Y. AMBE	
2.	A Study on the Preservability of PAH in the Air-Borne Particles Sampled on the Filter . . . . .	137
	Y. AMBE, A. YASUHARA, Y. YOKOUCHI and M. MORITA	
3.	Studies on the Preservation of Sediment Samples . . . . .	143
	H. SEYAMA, M. SOMA and M. MORITA	
4.	Preservation test for Environmental Pollutants in Biological Samples . . . . .	151
	M. MORITA	
5.	Pilot Specimen Banking . . . . .	157
	M. MORITA, T. UEHIRO and Y. AMBE	
III.	Identification of Unknown Organic Pollutants in Environmental Samples	
1.	Determination of Higher Fatty Acids in Airborne Particulate Matter . . . . .	167
	A. YASUHARA	
2.	Analysis of Organic Pollutants in River Waters by Mass Spectrometry . . . . .	177
	H. SHIRAISHI, A. OTSUKI and A. YASUHARA	
IV.	Development of Analytical Methods for Micropollutants in the Environment	
1.	Development of HPLC-ICP and Its Application to Arsenic Monitoring in Marine Life . . . . .	201
	M. MORITA and T. UEHIRO	
2.	The Application of Laser Raman Spectroscopy to the Study of Bipyridylum Adsorbed on Clay Minerals . . . . .	227
	Y. SOMA and M. SOMA	

3. Electro-Optical Ion Detector for Field Desorption Mass Spectrometry . . . . . 241  
H. SHIRAISHI and A. OTSUKI



## 研究の意義と概要

### The Purpose and Outline of the Research Project

不破 敬一郎<sup>1</sup> ・ 安部 喜也<sup>1</sup>

Keiichiro FUWA<sup>1</sup> and Yoshinari AMBE<sup>1</sup>

#### 1. 研究目的と意義

人為的汚染に基づく環境の変化には空間的・時間的にさまざまな規模のものがある。これまで環境汚染状況の追跡はどちらかといえば局地的、短期的な変動に注目して行われ、多くの報告が出されているが、同時に日本全域さらに地球全域にわたる、より長期の規模の汚染が進行していることが予想される。

いわゆる地球規模の環境汚染を問題とすべき時期となっており、国際的にも各方面からの対応がはじまっている。なかでも国連関係での WHO, WMO, FAO その他の活動とも関連した広範囲に及ぶ UNEP の地球監視計画 (Earth Watch) や ICSU (国際学術連合) に属する SCOPE (環境科学特別委員会) の国際モニタリング研究センターの設置などが注目される。一方、わが国においても、環境庁に「地球規模の環境問題に関する懇談会」が設けられたことに示されるように、こうした観点からの環境問題の重要性に対する認識が高まりつつある。

本研究は、いわばそうした地球規模の汚染と従来の比較的局地的な汚染現象の中間のスケールに相当する国規模の汚染の実態を、地球規模の環境汚染へのつながりを明らかにするという観点から、とくに長期的な変化に注目してとらえてゆく手法を確立することを目標とする。

環境変化は規模が大きければ大きいほど対応も困難になる。環境問題に関してはこれまでは現象が起こってから後追的に調査、測定を行う例が多く、そのために事前の対策が十分でないことはかねてより指摘されていることであり、長期的な広域にわたる環境汚染モニタリングの必要性は言をまたない。

しかるに、かかる規模の環境変化についての情報は極めて乏しく、またそれを検出する方法論も確立しているとはいえない。

日本列島における全国的な長期的環境汚染変化を検出するためには、変化のベースラインとしてのバックグラウンド値を知っておくことが基本的に必要となる。すなわち、第1にバックグラウン

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部小野川 16 番 2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

ド値を求めるための方法論を確立することを目指すものである。また、長期的環境汚染のモニタリングの一つの手法として考えられる、組織的に収集保存した各種環境試料を長期的に保存し、数十年後に取り出して分析することにより変化を検出するいわゆる試料バンクの方法について取り上げる。その有効性について検討するとともに、試料バンク実施のための基礎として環境試料の長期保存の方法を確立することを本研究のもう一つの目的とする。

表 1 環境汚染の空間的・時間的スケールと対応すべきモニタリングの主体  
Table 1 Size and time scale of environmental pollution

	scale		
	horizontal	vertical	time
Global Pollution — International Organization	1000 km	4 ~ 10 km	1 ~ 5 years
Regional Pollution — National government (National Pollution)	100 km	1 ~ 5 km	1 month ~ 5 years
Local Pollution — Local government	10 km	~ 2 km	1 week ~ 1 month

さらに上記の目的をより高精度で達成するために、環境中に存在する各種未確認物質をモニターするための分析方法を確立すると同時に測定の高感度化、高精度化のための機器分析手法の開発を

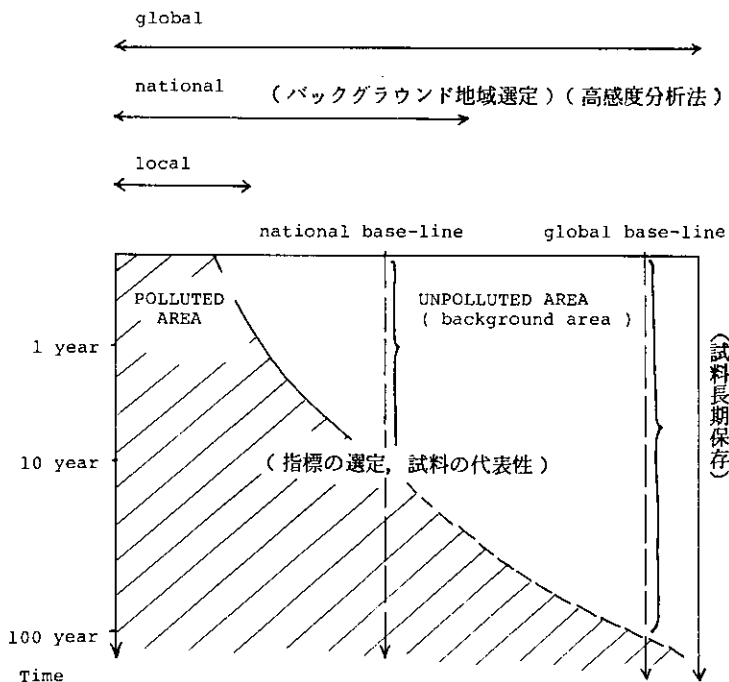


図 1 環境汚染の拡大の模式図とサブテーマの位置付け  
Fig. 1 Scheme of expansion of environmental pollution

進めるものとする。

上記のようなねらいをもって、下記のサブテーマをたてて、昭和55年度より研究を開始した。

こうした研究はその性質上、長期にわたって研究を進めることが必要であって、いずれも途中の段階であり、必ずしも十分な議論をするデータが出るにはいたっていない研究課題もあるが、問題点を整理し、研究の方向性を明確にし、広く専門家の批判を得ることを期待して、ここに中間報告として現在までの研究の状況をまとめた次第である。また、本研究の対象の時間的空間的現象のスケールを整理して示すと、表1の様になる。また、図1に汚染の空間的拡大およびバックグラウンド地域の変化、モニタリングのベースラインの位置づけを模式的に示し、それぞれのサブテーマの関連を表わした。

## 2. 研究経過と成果の概要

(1) 汚染物質モニタリングバックグラウンド地域の選定方法の検討とそこにおける汚染レベルの調査。

高濃度汚染地域のモニタリングについてはすでにある程度実施されている。しかしながら、全国的あるいは地球のスケールの長期環境汚染の変化を検出するためには十分でなく、いわゆるバックグラウンドと考えられる地域の汚染の状況をモニターすることが必要である。かかる目的のためには、いかなる地域をバックグラウンド地域として選べばよいか、大気、水、生物について各種汚染物質を対象としてその条件を解析するとともに若干の地点について試験的にバックグラウンド値の測定を行い、汚染地域と対比することによりその評価を行うこととした。

陸水域を中心としたバックグラウンド地域としては湖水を対象とした。最適な地点を選ぶ方法論として汚染に関連する因子に基づいてスクリーニングを行う方法を検討した。その結果、北海道摩周湖を選定し、湖水中の各種成分の測定を行った。我が国の他の湖沼と比較して、かなり低い値が得られた。

大気成分に関してのバックグラウンド地域の選定方法としては、汚染源より離れた数地点で、いくつかの成分の測定を行い、適地を選定してゆく方法をとっており、測定データを集めつつある。

(2) 長期モニタリングのための試料の選定およびサンプリングに関する基礎的研究

また、モニタリングの基礎として、長期的な環境汚染状況の変化を検知するための試料として何を選び、それをいかなる地点でどれだけの量サンプリングを行えばよいか。またその試料によって環境変化についてどれだけのことが明らかになるかということが基本的な問題となる。既存の情報と生態学、地球科学その他関連分野の知識を総合し、解析するアプローチが重要である。代表性の問題を検討するための一つの事例研究として、霞ヶ浦における水中金属濃度の変動の解析を行った。

また、生物試料についてはモニターすべき試料と汚染物質を選定するために多種類の生物について重金属に注目してスクリーニングを行って、特に高濃度に金属を濃縮する生物種を明らかにした。

### (3) 環境試料の長期保存方法に関する研究

長期的に保存した試料を用いることにより次のようなことが可能になる。

i. 分析者、測定機器、分析方法を統一して、一時に分析することにより正確な時系列変化を求める。

ii. 現在存在しない物質が将来環境中に出現した場合にそれを検出し以前の試料と比較する。

iii. 現在問題となっていないため測定しない項目について将来問題となった時に測定する。

iv. 分析方法が確立していないため現在測定出来ないものを将来測定する。

以上のためには、いかなる方法により、いかなる項目がどの程度保存されるかを明確にすることが必要であり、またある項目について保存するにはいかなる方法によるべきかを知らねばならない。

本研究では、温度、光、容器、前処理法その他各種の条件下において保存した場合、それに含まれる有機性汚染物質や金属の量や存在状態がどれだけ変化するか明らかにし、最適の保存方法の確立を図るため、大気粉じん、底泥、生物試料等について各種条件での保存実験を開始した。

いずれも、保存後の変化の有無について結果を論ずるまでには至っていないが、試料のサンプリング、前処理、保存方法、分析方法について、整理、記録するため、本報告書に掲載した。また、保存に関連するその他の諸問題を検討するため、本研究所試料庫を用いて、小規模なパイロット試料バンクをスタートさせ、収集した試料の保存を行っている。現在保存されている試料についてリストをまとめたが、将来、試料の種類、数が増した場合、その整理、記録のシステムをどのようにするかということが重要な問題となる。

### (4) 環境試料中の未確認汚染物質の検索

人類が作り出し、現在実際に使用されている人工物質は数万種に及ぶが、さらに年々新しく開発されている。しかしその有益性の反面、使用中に、または使用後の廃棄を通してそれらが環境を汚染し、自然における生態系に深刻な影響を与えつつある。

本研究では環境残留性が高く、さらにその汚染により直接あるいは生物濃縮等を通して、人体への影響が懸念される物質を中心に、主として GC-MS を用いて、大気粉じんおよび汚濁河川水中の未確認汚染物質の分析を試み、それぞれ若干の未報告の物質の存在を確認した。

### (5) 微量汚染物質の高感度分析法

汚染物質のモニタリングを行う意義は、それから得られる情報の質の向上によってより大きなものになる。それゆえ、その基礎になる分析法の向上が不可欠である。モニタリングには、どんな物質がどれだけの量、どんな状態で存在し、これがどのような時間変化をするかを明らかにすることが求められる。したがって、分析法の向上には、i) 検出できる汚染物質の種類を増やすこと。

ii) 定量性の向上、iii) 存在状態の識別、iv) 分析の時間的分解能力—連続測定能力—の向上などが含まれる。汚染物質は多くの場合、環境中に極微量しか含まれないから、これらの改良は分析

感度の向上と合わせて行わなければならない。

本研究では、生体中の微量汚染元素の存在状態を高感度で測定する手法として、最近急速な発達をとげている、高速液体クロマトグラフ（HPLC）とプラズマ発光法（ICP）とを組み合わせた装置を開発し、その有用性が確認されたので海産生物中のヒ素の存在状態の測定に応用を試みた。

また水圏における汚染物質の sink と考えられる堆積物粒子表面でのこれら物質の存在量および存在状態を分析する手法の一つとしてレーザーラマン分光法の応用の可能性を検討した。

各種の化合物の同定に有力な手段として使用されている電解脱離型質量分析計（FD-MS）に面検出器を適用する分析法を検討し、感度の向上に極めて有効であることが確認されたので、各種物質の測定に応用を試みている。

### 3. 今後の問題

バックグラウンド地域の汚染のモニタリングに関しては、さらに多くの地点についての検討が必要である。特に離島におけるモニタリングは、グローバルなモニタリングとの関連で重要な位置を占めると考えられる。試料の長期保存の実験は、結果を得るまでに長時間を必要とするが、これまで長期間にわたる保存実験が行われた例はほとんどないので、貴重なデータが得られることが期待される。計画した実験を進めるとともに、さらに保存条件、試料の種類等を増してゆくことが必要であろう。また分析については、所外の専門家の協力を得て組織的に行うことも、将来予想される試料バンク運営の問題と関連して考えてゆかねばならない。

本研究は一応3か年ということで計画されているが、問題の性質上、それだけの期間で必ずしも完全な解答を得るには十分でない。サブテーマの一部についてはさらに継続発展させてゆくことが必要であろう。

### 4. 研究組織

プロジェクトリーダー：不破敬一郎

サブリーダー：安部喜也\*・大槻 晃・森田昌敏・相馬光之\*・溝口次夫

研究担当者：安原昭夫・横内陽子・河合崇欣・古田直記・野尻幸宏・白石寛明・岡本研作・佐竹研一・植弘崇嗣\*・相馬悠子・瀬山春彦・功刀正行・伊藤裕康・西川雅高・植弘澄子・宮坂恵子（以上計測技術部）

内藤正明（総合解析部）

菅原 淳（生物環境部）

客員研究員：玉置元則（兵庫県公害研究所）

国森公夫（筑波大化学系）

杉前昭好（高石市公害センター）

小林速男（東邦大理学部）

栗田秀美（長野県衛生公害研究所）

松本嘉夫（北里大衛生学部）

今村 清（大阪府公害監視センター）

喜多悦子（奈良県立医大）

原口紘丞（東京大学理学部）  
土屋正彦（東京大学工学部）  
堀内清司（日本大学文理学部）  
原田一誠（東北大学薬学部）

山崎素直（東京大学農学部）  
山岸達典（東京都衛生研究所）  
溝畑 朗（大阪府放射線中央研究所）

\* 報告書編集担当

I . 汚染物質のバックグラウンド調査手法の研究  
Methodological Studies on Environmental  
Background Monitoring

## I-1. 陸水域バックグラウンドモニタリングステーションの選定法の検討——特に湖沼の選定基準について——

### The Selection of a Background Level Monitoring Station of Pollutants in Freshwaters from Lakes in Japan for National and Global Environmental Monitoring

大 槻 晃<sup>1</sup>・安 部 喜 也<sup>1</sup>・河 合 崇 欣<sup>1</sup>  
白 石 寛 明<sup>1</sup>・野 尻 幸 宏<sup>1</sup>・植 弘 崇 嗣<sup>1</sup>

Akira OTSUKI<sup>1</sup>, Yoshinari AMBE<sup>1</sup>, Takayoshi KAWAI<sup>1</sup>,  
Hiroaki SHIRAISHI<sup>1</sup>, Yukihiro NOJIRI<sup>1</sup> and Takashi UEHIRO<sup>1</sup>

#### Abstract

Twelve lakes with surface area of more than 4 km<sup>2</sup> and mean depth of more than 20 m were examined for national and global environmental monitoring stations, using limnological parameters, natural factors and simply determinable, socio-economical factors.

Limnological factors include the ratio of surface area to watershed area, the ratio of water volume to watershed area and hydraulic residence time. Natural factors do the inflow of hot spring water, the effect of volcanic activities, forest fire, and geographical and geological consideration. Socio-economical factors do population density in watershed, number of city with more than 50,000 population within 50 km around, the presence of highway in watershed, the presence of airport and air line within 10 km, the presence of sightseeing launch and motorboat, agricultural use, fishery activities, power plant and others.

The present results suggested that Lake Mashu and Lake Kuttara would be suitable for long-term monitoring stations of background levels of environmental pollutants in freshwaters.

#### 1. まえがき

全国的な、さらに地球的規模の環境汚染が除々に進行しつつあることが指摘されている。地球的規模の環境汚染は、我々人間生活の種々の側面にそれぞれ重要な影響を及ぼし、全体とし

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan



て人間環境の質を低下させるばかりでなく、地球上の生命維持能力そのものの低下をもたらすことが懸念されている。また、地球環境の悪化がある限度を越えると、回復に膨大な時間と費用がかかるばかりでなく、非可逆的となる性質のものが多くとされている。

したがって、地球的規模の環境汚染の程度を出来るだけ早期に検知し、警告を発することが必要である。

我が国は先進工業国として、エネルギー多消費型産業への依存度が高く、結果としていろいろな過程で排出される廃棄物の量も多い。今日これらの廃棄物の有効な再循環利用法が確立していないため、それらの排出を通して地球的規模の環境汚染の原因の一端を担っていることは否定出来ない。

それゆえ、汚染物質のモニタリングおよびその解決の責任を分担すべきであることが指摘されている。

国際学術連合会議（International Council of Scientific Unions：ICSU）は、1969年地球的規模の環境汚染問題に対処するため環境問題科学委員会（Scientific Committee on Problems of the Environment：SCOPE）を設置した。この委員会の中にさらにSCOPEモニタリング小委員会を設け、その重要な機能の一つとして“広い基盤を持った総合的なモニタリングシステムを設計すること、そしてこのシステムの基本的な要素として人口ちみつ地から遠く離れた、地球的規模の意味を持った総合的な因子をモニタリングするように設計したバックグラウンド（ベースライン）ステーションのネットワークを作る”ことを課した。このバックグラウンドステーションのネットワークの中に淡水域のバックグラウンドステーションを含めることとしている<sup>3)</sup>。

本報告は、我が国における全国的な淡水域のバックグラウンドモニタリングステーションの候補地をどのような基準で選定すべきか検討したもので、候補湖沼が選定されれば、実際に調査を実施し、確認することが次のステップとなる。

## 2. 淡水域バックグラウンドモニタリングステーションとしての条件

淡水域のバックグラウンドステーションの場合として、湖沼、河川、地下水が考えられるが、汚染物質の濃度が日変動および季節変動の影響を大きく受けるべきでないこと、さらに、その濃度変動が敏感に現れることが望ましい。例えば、地下水の場合、浸透する間に汚染物質が土壌に吸着され、また分解されてしまいその濃度の変動が現れるのは数年またはそれ以上遅れることも考えられる。また河川の場合、その水質は湖沼の場合に比べて降水量の多少により大きく変動する。これらの点を考慮すると、ある大きさを持った湖沼が最も適していることになる。さらに流入河川を持たず、集水域からの影響が少なければ少ないほど良いはずであり、人工湖（ダム）はその目的から除外される。あえて淡水域バックグラウンドステーションとしての順位をつけるとすれば、湖沼、河川、地下水となろう。

### 3. 湖沼のバックグラウンドモニタリングステーションとしての選定基準

全国的な、地球的規模の環境汚染を出来るだけ早期に検知するためには、汚染物質が全く存在しないか、またはその濃度が低ければ低いほど適したモニタリングステーションとなるはずである。

一般的原則としては、陸上のバックグラウンドステーションは大きな集落や大規模な農耕地から100 km以上離れた自然地域に設けねばならないこととされている（SCOPEレポート）。しかしながら国土が狭く、人口の多い我が国ではそのような原則を適応することはほとんど不可能に近い。特に、淡水域のバックグラウンドモニタリングステーションとして湖沼を選定する場合には限界がある。

ここで湖沼として取り上げた基準は、仮にその表面積が4 km<sup>2</sup>以上、平均水深が20 m以上とした。その理由は、表面積が小さく平均水深が浅い場合、年々のわずかな気候の変動に伴い湖沼周辺および湖底質の影響を強く受けることが予想されるからである。以下、選定基準となる条件を大別してみる。

#### 3.1 湖沼学的条件

陸水学的には、湖沼はその集水域を含めた一つの系として見なされている。即ち、湖沼の水質は集水域から流入する河川水の水質に大きく依存している。また全国的な、地球的規模の汚染を考える場合、汚染物質の供給源は大気圏である。これらの基本的な事柄を考慮すると次のような因子が考えられる。

- a. 湖水中の汚染物質濃度が低い程よい。
- b. 湖沼表面積／集水域面積の比が大きい程よい。
- c. 湖水容積／集水域面積の比が大きい程よい。
- d. 湖水の平均滞留時間が長い程よい。
- e. 湖沼の海拔高度が高い程よい（人為的な活動の影響を受けにくい）。

#### 3.2 自然的要因

我が国における代表的な湖沼の成因を考えた場合、火山活動の影響は重要な因子となろう。

- a. 温泉水（含鉱山排水）の流入の有無
- b. 火山活動の影響の有無
- c. 森林火災の有無
- d. 地形的、地質学的条件

#### 3.3 人文地理学的条件

人為的な活動がその集水域内およびその一帯にどの程度あるか、簡易な調査項目で推定することが必要である。

また、その湖沼がリクリエーション、水産業、農業、発電にどのようなかたちで利用されているか、人為的活動の影響を推定するうえで重要であろう。

- a. 集水域内の人口密度
- b. 湖沼周辺 50 km 以内に存在する人口 5 万人以上の都市の数
- c. 集水域内に存在する従業員 100 人以上の工場数
- d. 集水域内に高速道路がなく、幹線道路（国道）が 10 km 以内にないこと。
- e. 飛行場および航空路が 10 km 以内または上空にないこと。
- f. 遊覧船の有無
- g. 遊覧用のモーターボートの有無
- h. 養殖業の有無
- i. 稚魚の放流の有無
- j. 農業用水としての利用の有無
- k. 人為的な水量管理（数 m 以上の水位変動）の有無
- l. 長期間ほとんど開発されないことの保証の有無

#### 4. 湖沼の選定

##### 4.1 湖沼学的条件からの選定

表 1 に選定の対象となった湖沼名および水文学的要因を示す<sup>2)</sup>。湖沼の最低の基準として表面積 4 km<sup>2</sup> 以上、平均水深 20m 以上と定めることにより 12 個の湖沼に限定されてきた。これらの湖沼は 20 年前はすべて貧栄養湖として挙げられていたもので<sup>4)</sup>、今日では、琵琶湖、芦ノ湖は中栄養に属すると考えられている。

ここに選定の対象になった湖沼は、湖水の平均滞留時間はすべて数年以上であり、条件を最低満たすことが分かる。また、図 1 に示すように、集水域面積と湖表面積の比から見ると、摩周湖、倶多楽湖、池田湖、（および、導水集水域面積を考慮しない場合の田沢湖、十和田湖）が適していることになる。さらに集水域面積と湖水容積の比から見ると、支笏湖、摩周湖、倶多楽湖が浮び上がってくる。十和田湖、田沢湖は導水事業によってその条件が大きく変わってしまっている。

以上湖沼学的な条件から見ると、摩周湖、倶多楽湖が最も適していることになる。

##### 4.2 自然的要因からの選定

選定の対象になった湖沼の成因が、琵琶湖を除きすべてが火山作用によるカルデラ湖であることから、温泉水、鉱山排水の流入および火山活動の影響の有無が、微量重金属元素を考える場合、極めて重要である。猪苗代湖、屈斜路湖は貧栄養であると共に、酸性湖に属するとされている。温泉水の流入のないと考えられるのは摩周湖、池田湖、本栖湖、倶多楽湖であるが、火山活動の影響を受ける可能性は持っていると考えらるべきであろう。地形的に見るとほとんどがカルデラ湖で山地に

表 1 選定の対象となる湖沼と選定に関連する因子  
Table 1 Limnological parameters of selected lakes in Japan

パラメーター 湖沼名	所在 (府県支庁)	表面積 $S(\text{km}^2)$	集水域面積 <sup>3)</sup> $W(\text{km}^2)$	最大深度 (m)	湖水容積 $V(\text{km}^3)$	平均水深 (m)	滞留時間 (年)	集水域人口 ( $\times 10^3$ )	水面海拔 高度(m)	$S/W$	$V/W$ (m)	主成因
琵琶湖	滋賀	674	3126	103	27.5	41.2	4.8	850	8.5	0.216	8.79	周囲の隆起
猪苗代湖	福島	104	482	93.5	5.40	51.9	3.7	27.7	514	0.216	11.2	カルデラ
屈斜路湖	釧路	77.5	136	120	2.20	28.4	12	2.96	121	0.570	16.1	カルデラ
支笏湖	石狩	77.3	142	363	19.5	256	(3.3) <sup>1)</sup>	0.37	248	0.544	137	カルデラ
洞爺湖	胆振	69.4	107	179	8.19	117	9.3	7.08	84	0.648	76.5	カルデラ
十和田湖	青森, 秋田	59.0	60 (導水160)	334	4.19	71.0	8.5	1.10	401	0.268 (0.983) <sup>4)</sup>	19.0 (69.8) <sup>4)</sup>	カルデラ
田沢湖	秋田	25.5	22.3 (導水400) <sup>5)</sup>	423	7.20	280	7.9	0	249	0.060 (1.14) <sup>4)</sup>	17.0 (322) <sup>4)</sup>	カルデラ
摩周湖	釧路	19.6	12.9 <sup>5)</sup>	212	2.70	137	(-) <sup>2)</sup>	0	351	1.52	209	カルデラ
中禅寺湖	栃木	11.5	58.5	172	1.10	94.6	7.2	1.90	1269	0.196	18.8	カルデラ
池田湖	鹿児島	11.1	12	233	1.38	125	53	1.64	66	0.925	115	カルデラ
芦ノ湖	神奈川	6.9	19	40.6	0.175	25.0	(4.5) <sup>1)</sup>	3.10	722	0.363	9.2	カルデラ
本栖湖	山梨	5.1	61	133	0.360	65.3	6.5	0.80	900	0.084	5.9	カルデラ
倶多楽湖	胆振	4.3	3.2	147	0.456	105	(-) <sup>2)</sup>	0.002	260	1.34	142	カルデラ

- 注 1) 流出量からの概算  
2) 流出流入河川なし  
3) 湖表面積は含まれていない  
4) 導水集水域面積を除いた場  
5) 堀内 本報告書

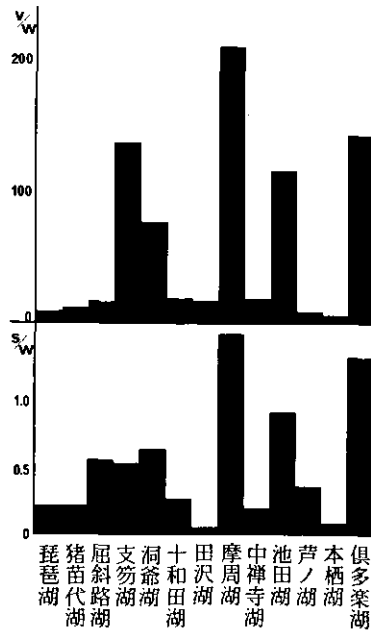


図 1 湖沼の S/W と V/W

Fig. 1 The ratios of surface area to watershed area, and water volume to watershed area in selected lakes

あるため、一般的に集水域面積が小さく、人為的な活動は少なく、バックグラウンドステーションとしては適していると言える。特に摩周湖の場合は、バックグラウンドステーションとして適している。

#### 4.3 人文地理学的条件からの選定

表 2 は各条件からの評価を示す（環境庁自然保護局，1972～1977）。まず、集水域の人口密度から見ると、支笏湖、摩周湖、倶多楽湖および導水集水域内の人口を考慮しない場合の十和田湖、田沢湖が適していることになる。また、人為的な活動の影響を考えると、琵琶湖、猪苗代湖は不適であることが分かる。

これらの湖沼は観光地として利用されてきたため、ほとんどの湖面には遊覧船があり、さらにモーターボートが準備されている。摩周湖と倶多楽湖は例外である。東北、北海道の湖沼では観光シーズンは3～6か月と短い、多環式芳香族化合物を考える場合やはり問題がある。

また、水産業として稚魚の放流はほとんどの湖沼で行われており、摩周湖においても試験的な放流がなされて来たが、1976年より中止されている。池田湖の場合、湖内で鯉、うなぎの生けす養殖を行いつつあるため、その影響で富栄養化現象が急速に進行しつつあるという。農業用水としての利用で問題なのは、水稻に利用された水が再び湖沼に帰ることで、発電に利用された水を、また

表 2 検討項目の評価<sup>1)</sup>

Table 2 Evaluation of natural and simply determinable, socio-economical factors for the selection of a background level monitoring station of pollutants in lakes

検討項目 湖沼名	3-2 自然的要因				3-3 人文地理学的条件												
	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	
琵琶湖	-	-	-	不適	272	11 (大阪, 京都) <sup>2)</sup>	多	+	-	+	+	+	+	+	+	+	無
猪苗代湖	+	±	-	不適	57	8 (福島, 郡山)	多	+	-	+	+	-	+	+	+	+	無
屈斜路湖	+	±	-	適	22	2 (網走, 北見)	0	±	-	+	+	-	+	-	-	-	有
支笏湖	±	±	-	適	2.6	8 (札幌, 室蘭)	0	±	±	+	+	-	+	-	-	-	有
洞爺湖	+	+	±	適	66	3 (室蘭, 倶知安)	0	±	-	+	+	-	+	-	±	±	有
十和田湖	±	-	-	適	5.0	8 (青森, 弘前)	1	±	-	+	+	-	+	+	±	±	有
田沢湖	+	-	-	適	0	5 (秋田, 盛岡)	0	±	-	-	+	-	-	-	+	+	無
摩周湖	-	±	-	適	0	0	0	-	-	-	-	-	±	-	-	-	有
中禪寺湖	+	-	-	適	32	9 (宇都宮, 栃木)	0	±	-	+	+	-	+	-	±	±	有
池田湖	-	±	-	適	137	6 (鹿児島, 指宿)	0	±	-	+	+	+	+	+	-	-	無
芦ノ湖	+	±	-	適	163	13 (三島, 小田原)	0	+	-	+	+	-	+	-	-	-	有
本栖湖	-	±	-	適	13	9 (沼津, 大月)	0	±	-	+	+	-	+	-	±	±	有
倶多楽湖	-	±	-	適	0.6	3 (室蘭, 苫小牧)	0	±	-	-	-	-	+	-	-	-	有

1) 評価  
 + 有  
 ± 疑又は僅少有  
 - 無

2) 主な市名

ポンプアップする場合も好ましくない。これらの点を考慮すると、摩周湖と倶多楽湖が適地となる。

また最も重要な点は、長期間モニタリングを続けるため、その間その集水域内の開発は許可されないことが前提となっている。ここでは国立公園内は、将来とも開発が許可されないことを仮定して評価した。

## 5. まとめ

以上三つの角度から検討してみると、摩周湖と倶多楽湖が重要な候補ステーションとして選定出来る。但し、倶多楽湖の場合、室蘭および苫小牧工業地帯に近いのが難点となっている。

今後これらの候補湖沼の汚染物質濃度の測定を行うことにより、本方法による選定の妥当性を検証することが必要である。

## 引用文献

- 1) 環境庁自然保護局(1972-1977): 国立公園湖沼水質調査報告書, 第1集-第6集.
- 2) 環境庁水質保全局(1980): 窒素, 磷等水質目標検討会報告. 水質汚濁研究, 3, 143-158.
- 3) SCOPE (1972, 1973): Global environmental monitoring. SCOPE, No.1; Global environmental monitoring system. SCOPE, No.3.
- 4) 東京天文台(1979): 理科年表, 丸善, 地35-地36.

## I-2. 陸水域バックグラウンドモニタリングステーションとしての 摩周湖

### A Study of Lake Mashu as Monitoring Station for Background Levels of Environmental Pollutants in Inland Waters in Japan

大 槻 晃<sup>1</sup>

Akira OTSUKI<sup>1</sup>

陸水学的な条件、自然的な要因および簡単な人文地理学的条件から陸水域のバックグラウンドモニタリングステーションとして摩周湖が最も適していることが明らかにされたが、次のステップとしてその妥当性を検証する総合的な研究が必要である。

長期的なモニタリングステーションとしての摩周湖地域の所有、管理面を見ると次のようである。

(1) 摩周湖は公有水面として国が所有し、北海道普通河川および堤防敷条件にもとづき弟子屈町が管理している。(2) 国有林は摩周および裏摩周風景林に指定され、弟子屈および清里営林署が管理し、施業は行っていない。(3) 摩周湖および外輪山内部は自然公園法に基づく摩周湖特別保護地区として環境庁阿寒国立公園管理事務所が管理し、各種行為を規制している。

図1は集水域を含めた摩周湖附近の地形図および採水予定地点、大気降下物採取装置設置場所を示す。

今回の予備調査(昭和56年6月26日~28日)では天候の都合で湖内ではst.1を中心にst.1'およびst.0で試料水を採取した。降下物採取装置はカルデラ稜線上(st.0')および裏摩周湖岸st.0の2か所に設置した。また水位変動調査のためst.0附近に水位計を設置した。しかしながら、8月、台風の通過による湖岸壁崩壊により大気降下物採取装置および水位計は土砂中に埋没したが、水位計は9月下旬に再設置した。

以下、研究の対象となった摩周湖の概要および予備的な調査結果について各論する。

本調査に多くの便宜と御協力を賜った阿寒国立公園管理事務所所長はじめ所員各位および水位計設置にあたり御助言いただいたサンコーコンサルタント K・K 栢木、伊部両氏に御礼申し上げる。

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan



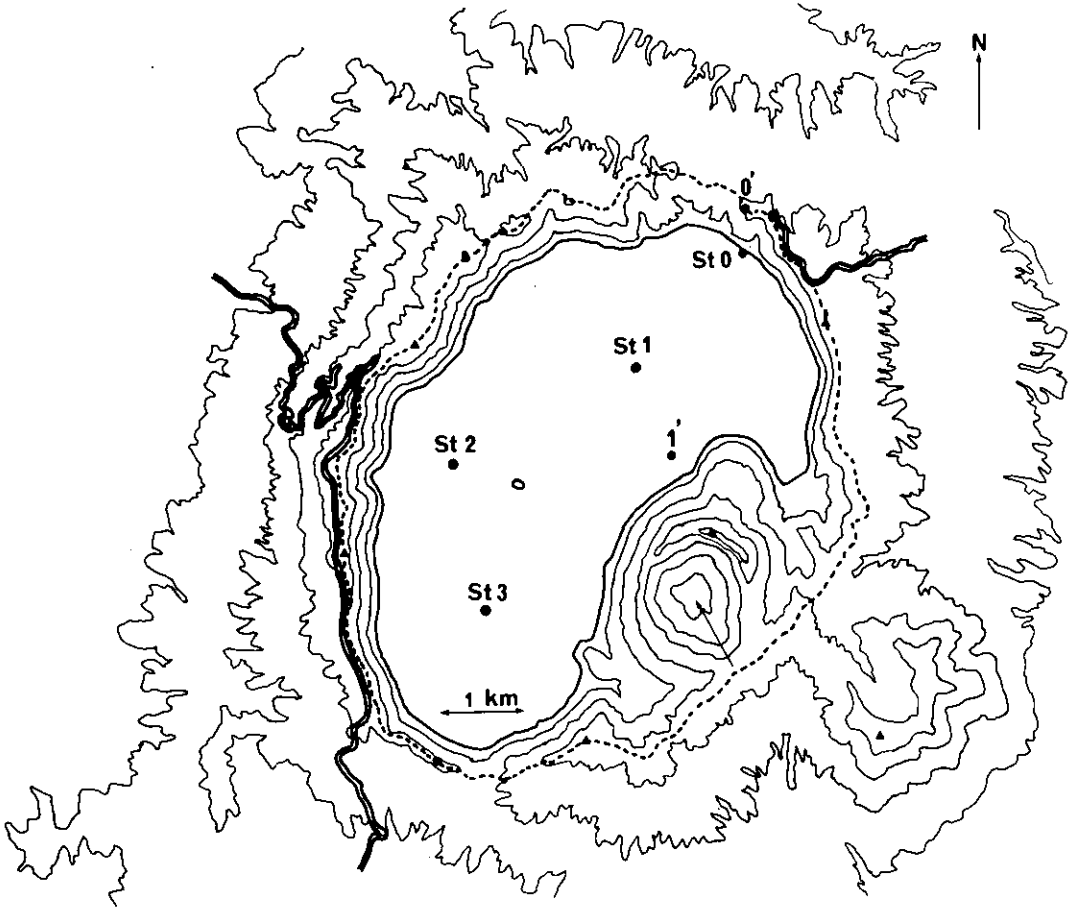


図 1 摩周湖とサンプリング地点

Fig. 1 Lake Mashu and Sampling sites

I - 2.1 水収支を中心とした摩周湖の湖沼学的特色

**Some Limnological Features of Lake Mashu  
from the Water Balance Point of View**

堀内清司<sup>2</sup>・安部喜也<sup>1</sup>

Seiji HORIUCHI<sup>2</sup> and Yoshinari AMBE<sup>1</sup>

**Abstract**

Lake Mashu with surface area of 19.6 km<sup>2</sup>, catchment area of 32.4 km<sup>2</sup> and a maximum depth of 212.0 m had once the highest transparency in the world. The lake which was formed about 1,000-1,500 years ago in Mashu caldera is a typical closed lake with an extremely small catchment area compared to the area of water surface. A preliminary hydrographical study was performed in 1981 to describe the water balance of the lake.

A water gauge has been set up at the lake shore since June 1981 to measure the precipitation and the change of water level. In the humid region such as Japan where precipitation is higher than evaporation, no lake with outflow can exist. Namely, surplus water is presumed to flow as ground water seepage. The annual gross of water balance was calculated on the basis of annual mean precipitation (1,100 mm) and evaporation (370 mm) which was estimated from annual mean temperature (4.5°C) using Turc and Tamm's formula.

It was concluded that a considerable amount of lake water seeps into the ground to appear as springs at the outskirts of the mountain around the lake. The water level from September to October 1981 showed 30 cm increase with the precipitation of 334 mm, which revealed that seepage to the ground increased when the water level was high and decreased when it's low. From interpretation of air photographs, several land slides were observed on the slopes in the areas of pumice and volcanic ash and the influences of them were also observed in some area of the lake surfaces, suggesting some effects on the transparency of lake water.

1. まえがき

日本に多い火山性の湖は、深度が大きい割に集水面積が小さく、流出口のないものが多い。この中でも北海道の摩周湖はその代表的なもので、集水面積の約60%を湖面が占め、流入河川、流出

- 
1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
  2. 日本大学文学部 〒156 東京都世田谷区桜上水3-25-40  
Faculty of Humanity and Science, Nihon University, Sakurajosui, Setagaya, Tokyo 156, Japan

河川もない。このような特色と、周辺環境保護によって、日本の数多い湖中もっとも人為的汚染の少ない湖と考えられる。

摩周湖に関しては、田中館<sup>1), 2)</sup>、高安<sup>3)</sup>、勝井<sup>4), 5), 6)</sup>をはじめとしていくつかの湖沼学的、地学的研究が行われている。これらの研究によって、湖盆形態、水温、水質および透明度等の概況が明らかにされた。中でも1931年に測定された透明度41.6mは世界一の値であった。

最近の研究としては環境庁報告<sup>7)</sup>があり、これまでの摩周湖の研究成果がよくまとめられている。

## 2. 摩周湖の生成

摩周湖は屈斜路カルデラ中に形成された摩周カルデラ中の凹地に水がたまって成立したものである<sup>1)</sup>。屈斜路カルデラはほぼ円形を呈し、東西径約26km、南北径約20kmで、カルデラ底に屈斜路湖をたたえている。

カルデラは陥没によって生じたもので、西部はカルデラ壁を形成し、東部は摩周火山に被覆された火口壁となる。総体積は50～80km<sup>3</sup>である。この東端部が約20,000年前に形成されたと考えられている摩周火山である。その後約7,000年前多量の軽石流の噴出に伴って摩周カルデラが形成された。

このカルデラ内の西北西—東南東方向に弱線が存在し、これにそってカムイシュ火山およびカムイヌプリ火山が噴出した。前者は現在湖水中にカムイシュ島として、後者は摩周湖東南部のカムイヌプリ火山として認められる。

この時代はおよそ4,000年～5,000年前である。

こうして形成された摩周カルデラ内に徐々に湖水を蓄えて、現在の摩周湖が形成されたと考えられ、ほぼ現在の形となったのは約1,000年～1,500年前とされている<sup>7), 4)</sup>。

## 3. 摩周湖周辺環境

摩周湖周辺の植生に関しては文化庁<sup>8)</sup>の編集した植生図、主要動植物地図がある。

この図は1/50,000の地形図上での調査を1/20,000の地形図上に地図化したものである。これによれば、主たる植生は二つに区分され、湖の西半分は亜高山落葉樹林、東半分はミズナラ、イタヤ、カエデ林となる。植生の非常に少ないのは裏摩周付近の急斜面で、ここでは裸地が多い。全域にダケカンバが多く、カムイシュ島はトドマツが生育している。西北の火口壁ではガリーが発達し、その部分には植生はない。

湖を取り巻く斜面の地形は急峻で勾配は25～40%に及ぶ。湖岸は東北部の一部を除いて急崖をなしている。

カルデラ壁には熔結凝灰岩、軽石流を基盤として溶岩流がみられる。溶岩流は摩周火山の山体を形成した輝石安山岩が主体である。

図1に地質調査所の地質図を示したが、摩周湖付近の地質図は他に北海道開発局(1972)のもの

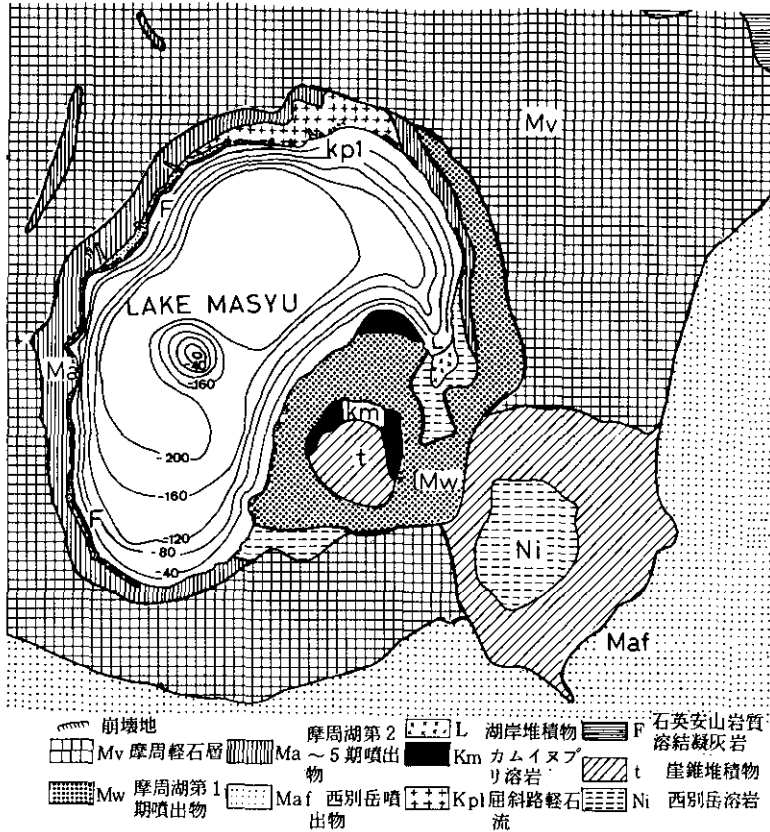


図 1 摩周湖周辺の地質および崩壊地の分布（地質調査所地質図斜里 1/200,000  
 および北海道開発庁摩周湖 1/50,000 による）

Fig. 1 Geological map and the distribution of landslides in the area of Lake Mashu

のがある。この図に示されるようにカルデラ壁は Kpl（古期屈斜路火砕流堆積物：石英安山岩質軽石流）、F（石英安山岩質溶結凝灰岩・約 30,000 年前の屈斜路火山の噴出物）が湖北部に認められ、Ma（摩周火山噴出物、降下軽石、降下スコリア）が東部および西北部にみられる。カムイヌプリ北部は Km（カムイヌプリ溶岩）が、同じく東部はカムイヌプリ軽石が認められる。前者の年代は 1850 ± 90 Y. BP 以後とされている。

このように火口壁中には古期の屈斜路火山の噴出物から、摩周火山の噴出物まで認められる。

#### 4. 湖盆形態

湖盆形態に関する調査は田中館<sup>1)</sup>、高安<sup>3)</sup> および岡崎ら<sup>7)</sup> によるが、本格的な湖盆調査ではないので、今後若干の修正があるだろう。

湖面標高は 351 m で、周囲の火口壁との比高は 150 ~ 300 m である。湖盆の形はほぼ円形で湖岸

線の長さは 20.0km，最大深度 212.0m，平均深度 137m，湖水容量 2.75 km<sup>3</sup> である（理科年表），湖盆図（図 2）に示されるように中央部のカムイシュ島の存在の他は極めて単純な形態を示し，広い湖底平原を持っている。

この湖の特色は前に述べたように湖の表面積 19.6 km<sup>2</sup> に対し，集水面積が 32.4 km<sup>2</sup>（筆者による地図上の計測）と非常に小さいことである。排水のない本湖の水位変化に関する研究はほとんどなく，若干の水位変動が過去にあったと推定されているが<sup>7)</sup>，ほぼ一定の水位を保っていると言われている。

### 5. これまでの研究による問題点

先に述べたように過去における摩周湖の研究の中心課題の一つは透明度である。世界一の透明度をもっていたこの湖は 1934 年の高安の報告<sup>3)</sup>で示されたように貧栄養の典型と考えられている。

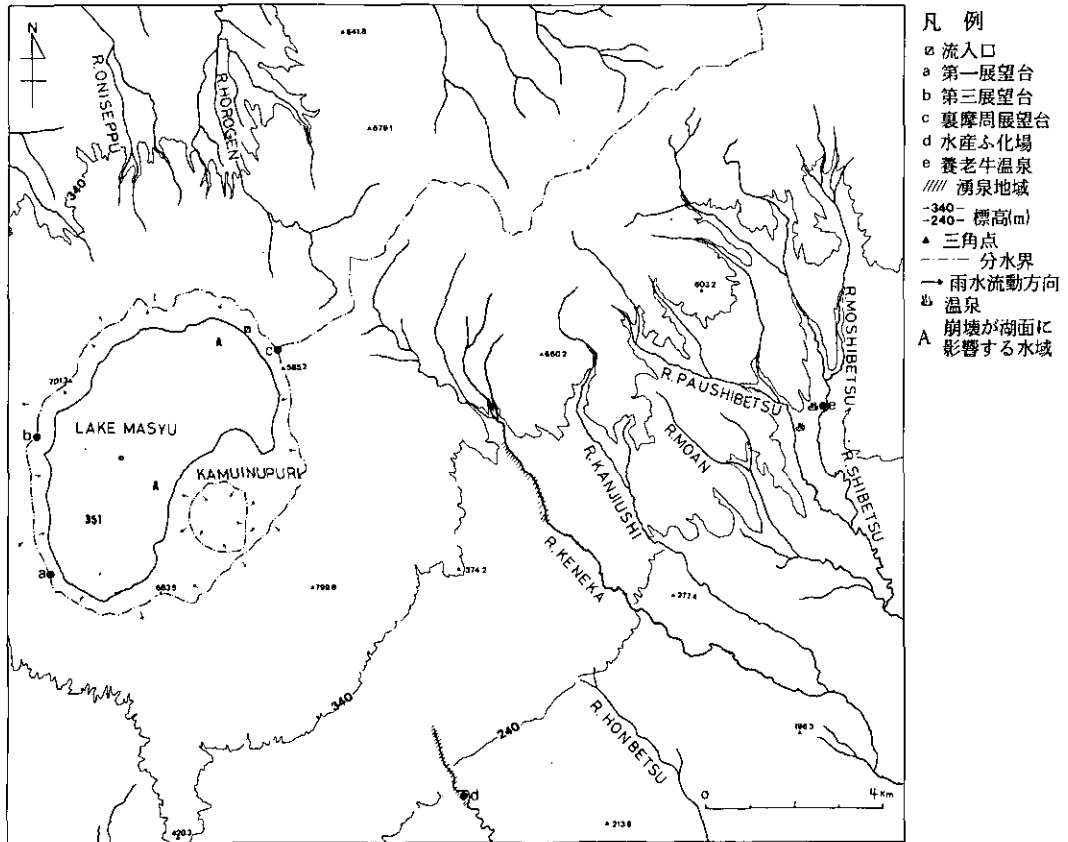


図 2 摩周湖の集水域，周辺の地形および湧泉の分布  
Fig. 2 The distribution of springs in the area of Lake Mashu

しかし、現在までの何回かの調査は 10 m 以上にも及ぶ透明度の低下を示しており、これらの原因も不明である。

また水位変動の実態についての研究例も皆無に近い、流出口のないこの種の湖の水位維持の機構を解明することや、水収支を明らかにすることは、湖水の循環速度や栄養塩の蓄積について考察する際必須の項目となる。

ここでは水収支、特に水位変動の実態を把握することを目標とし、それに基づいて水収支に関して、若干の考察を試みた。

調査方法としては、水位変動を調べるための水位計の設置、雨量計の設置（国立公園管理事務所（川湯）内）を行うとともに、1972年撮影の 1/20,000 航空写真等を利用し、地形変化を調査した。

## 6. 水収支

一般に流出口のない湖で正確な水収支を算定することは容易でない。過去における水収支関係の資料がなく、地下からの流出を推定するのが困難なこの湖では特に困難である。

長期的な水位の記録を得る目的で 1981年6月末に湖水内に長期自記水位計を設置した。しかし数回に及ぶ強風のため必ずしも完全に機能しなかったため、現在のところ十分なデータを得るに至っていない。

### 6.1 水収支の概略

この湖での水収支は、降水量を  $P$ 、集水域からの流入量を  $I$ 、湖面からの蒸発量を  $E$ 、湖底からの滲出量を  $O$ 、水位変動量を  $\Delta H$  とすれば

$$\Delta H = P - E - O + I \quad \text{で示される。}$$

単位は湖の単位面積当たりの高さ (mm) で示す。この式を使用して、水収支の概略を考える。

これらの各項目中、過去の資料のあるのは  $P$  のみである（川湯および弟子屈）。 $\Delta H$  に関しては過去ほとんど変化なしと述べられている。 $P$  は年間約 1,100 mm 前後で日本の平均約 1,800 mm の 60% 弱と少ない。月別では 9 月に多い。蒸発量に関しては湖面の風速、湿度等の資料がないため気温のみから推定せざるを得ない。

ここでは仮に Turc<sup>9), 10)</sup> および Tamm<sup>11)</sup> の蒸発散の式を代用して蒸発量とした。

$$E_0 = 300 + 25T + 0.05T^3$$

$$ET = \frac{P}{0.9 + \frac{P^2}{E_0^2}} \dots\dots\dots (\text{Turc})$$

$P$  : 年降水量 ( mm )     $T$  : 年平均気温 ( °C )     $ET$  : 蒸発散量 ( mm )

$$ET = 221 + 29T \dots\dots\dots ( \text{Tamm} )$$

ここで年平均降水量 1,100 mm 年平均気温 4.5 °C とすれば, 352 mm ( Tamm ) ~ 393 mm ( Turc ) の値を得る。

両者の平均 372 mm, 一約 370 mm をこの地域の蒸発散量と考えることにする。降水量  $P$  に対して約 34 % の値となる。

流入量  $I$  の算定にこれを用いると,

$$\begin{aligned} I \text{ (mm)} &= \frac{12.8 \text{ km}^2 \text{ (湖を除く集水域)}}{19.6 \text{ km}^2 \text{ (湖の面積)}} \times (1100 \text{ mm} - 370 \text{ mm}) \\ &= 476 \text{ mm} \end{aligned}$$

湖面蒸発量に 370 mm を使用すれば

$$\Delta H = 1100 + 476 - 370 - 0$$

$$\Delta H = 1206 - 0 \text{ となる。}$$

これは地下滲出量 ( $O$ ) がないとすれば  $\Delta H$  (湖面の水位変化) は年間約 1200 mm 上昇する可能性を示し, また現在まで述べられているように水位変化がほとんどないとすれば年間に約 1200 mm の水位相当分を地下滲出量と考えることが可能となることを示している。

1年間を通して一定の水位を保っているとは考えられないにせよ, 年間 1 m 以上もの水位上昇が常にあったとは考えられない。従って年間の水位変化はあるが, 現在まで目立った水位上昇の事実はないと考え, 1年間に, 最大 1200 mm 相当の湖からの滲出を考えることはそれほど無理なことではない。

摩周湖周辺での主な湧泉として, 西別川 (図 2) の養魚場がある<sup>3)</sup>。これ以外にも, 摩周湖東部の諸河川の源流が湧泉と考えられる地点は多い。また西側の川湯近辺では約 20 m 前後のボーリングで被圧地下水を得ている。図 2 に示す等高線 (340 m) はほぼ湖面水位に相当するが, これ以下の高度にある湧泉は, 全て摩周湖の滲透水の可能性を持つことになる。しかし西別川の量を  $1.53 \text{ m}^3/\text{s}$ <sup>3)</sup> とすると,

$$\text{摩周湖の地下滲透量の推定最大量 } 0.75 \text{ m}^3/\text{s} \left( 19.6 \text{ km}^2 \times 1200 \text{ mm} \times \frac{1}{365 \times 24 \times 3600} \right)$$

の約 2 倍となり, 摩周湖からの滲出水の説明に十分な量となる。しかしこれ以外の湧泉も摩周湖からの滲出であるかもしれない可能性は当然存在するだろう。これについては現在明確な解答は得られていない。

## 6.2 水位変動記録の解析

1981年9月23日から1981年10月23日までの自記水位計の記録を参考に湖面の水位変動の解析を試みた。図3はこの間の水位と降水量の関係を示したものであるが、降水量の観測点は川湯であるので降水量は必ずしも正確には摩周湖の値を示しているわけではない。

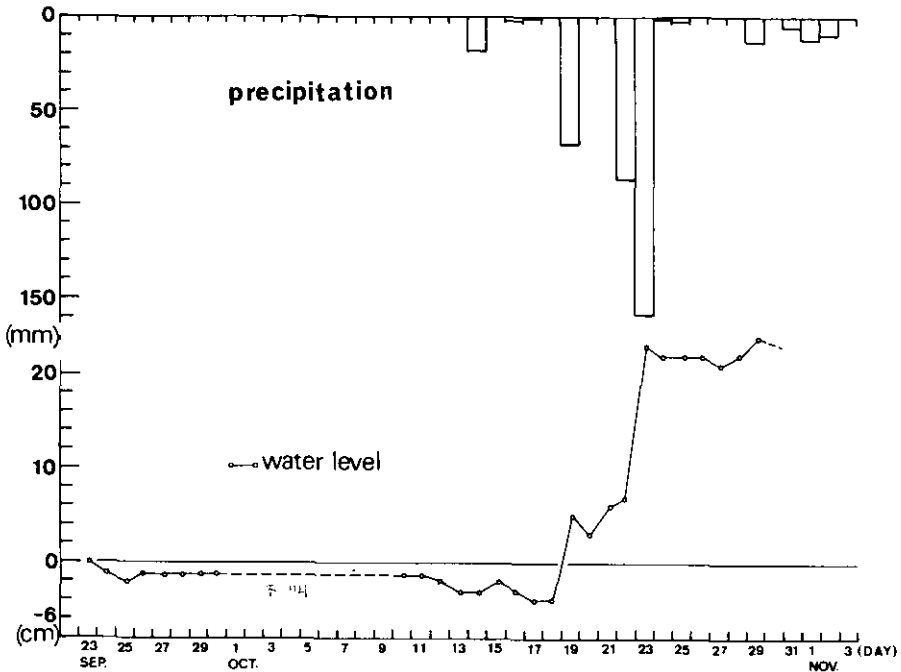


図 3 1981年9月23日～10月23日までの摩周湖の水位と降水量の関係

Fig. 3 The relation between precipitation and the level of water of Lake Mashu in the period of Sept. 23–Oct. 23, 1981

水位は絶対水位が不明なため9月23日を基準として示した。水位計は10月25日以後記録計が故障したため、それ以前の記録も若干の補正が必要であるが、今回は未補正のまま図化した。水位は降雨時、10月14日、10月19日、10月22、23日の3回に大きく変化している。この間の最低水位-4 cm から最高水位の24 cm まで約30 cm の水位変化があったことが分かる。降雨が即時水位に変化を与えることはほぼ確実で、この間の降水量の合計は334 mmを示す。この数値を摩周湖の降水量として、湖面の水位上昇の値に換算する。先に用いた蒸発散量をもとに計算すると

$$\Delta H = 334 + 334 \times \frac{12.8}{19.6} \times 0.66 = 478 \text{ mm} \text{ となる。}$$

湖面水位の上昇は29 cmで、この間に4 cmの水位低下があったので、降水による上昇分として



33 cm が考えられる。降水から求めた起こり得べき水位上昇は 478 mm で、その差 148 mm が地下滲透量ということになる。

これを高水位時の、即ち降水時のものとして、一方水位変化が非常に少ないこれ以前の時期の水位低下をみると 20 日で -6 cm を示す。

1 日当たり 3 mm となる。現在は自記水位計が完全に作動していないので、これ以上は考察できないが、地下滲透量は降水時に多く、無降雨時には少ないとはいえよう。また湖の水位が降雨に速に対応することも明らかとなった。

上記の結果から湖水の滯溜時間を推定してみよう。湖面の水位は年単位で考えればほぼ一定とみなし得るので、滯溜時間 ( $T$ ) は、

$$T = \frac{2.75 \times 10^9 \text{ m}^3}{19.6 \times 1.2 \times 10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{Y}^{-1}} \doteq 117 \text{ Y} \quad \text{となる。}$$

わが国で、平均滯溜時間が 100 年以上の自然湖沼は、ほとんど流出口のない湖で、田沢湖が大体 140 年前後といわれ、この値はかなり大きな数値と考えられる。

## 7. 火口壁の崩壊に関する問題

摩周湖における大きな問題の一つに透明度の低下がある。透明度を決定する要因は多いが、中でも太陽光線の吸収係数を増加させるものとして水中のセストン量の増加がまず考えられる。この他の問題としては透明度の季節変化も無視し得ない。Wetzel<sup>12)</sup>の研究で示されるように、一般に 11 月と 5 月頃に最大値を示すものが多い。また夏季には低い値をとり、その差はかなり大きい。5 月と 11 月に大きいのはおそらくは春季および秋季の湖水の全循環によるものと考えられ、8 月の時は夏季の停滞期のためであろう。岡崎ら<sup>7)</sup>の報告も透明度の季節変化を示している。この季節変化を越える最近の透明度の低下を事実とした時にどのような原因が考えられるだろうか。

その一つの原因としてカルデラ壁の崩壊による土砂の流入について考えてみよう。1981 年 6 月の調査時に裏摩周に設置した水位計がたまたま 8 月中旬の台風の時のカルデラ壁の崩壊で湖水中に押し流された。この時の崩壊は極めて大規模で幅 100 m 以上、厚さ 1 m 前後の表層が斜面を 5 ~ 6 m 以上にわたって滑落した。この付近は粗粒な軽石層より形成され、樹木をつけたままの崩壊であった。このような滑落は恐らく過去無数に繰り返されたと考えられる。これらカルデラ壁の崩壊を航空写真から判読を試みた。

崩壊地点は図 2 中に示した。急斜面で囲まれた摩周湖周辺では、ほぼ全域にわたって崩壊が認められた。これを地質との関連で述べれば次のようになる。

### a) 摩周の噴出物を中心とした崩壊地

カルデラ形成期に堆積した輝石安山岩質軽石流 (図 2 中の Ma) にみられ、植生の育成が妨げられていることから、表層の砂礫の崩壊が繰り返されたと考えられる。これは急斜面に加えて、冬季

の低温による物理的風化作用が発達したためと思われ、ガリーの発達も認められる。写真からは湖面への影響はみられない。

b) 屈斜路火山の堆積物を中心とした地域

これは摩周火山灰層 (Mw) , 古期屈斜路火山砕流堆積物 (Kp, F) の地質の地域に相当し、崩壊地域の中央部や縁辺に灌木の生育がみられる。これは崩壊発生後かなり時間が経過したものとも考えられるが、1981年の崩壊で認められたように、灌木を上のにせたままの滑落であろう。

崩壊は現在も進行中で、写真の色調からは湖水への影響があるものと考えられる。

これらのことから湖岸周辺の崩壊はかなりの地域に広がり、その一部は湖水中にも影響があると考えられる。これらをさらに調査するためには多年次にわたる空中写真の判読が必要となるだろう。

8. その他の問題

摩周湖が特に他の湖と異なる点があるかをみるのに、従来の資料の中で比較的経年的な調査が行われている水温について若干の考察を行った。湖水の温度は湖の水収支や生産にとってもっとも基礎的なものである。

年間の水温変化は5月中旬の解氷後急激に表層が暖められ、8月上旬に最高水温に達する。特に注目されるのは5月中旬以後の急激な水温上昇である。この間の熱量を計算し、夏季熱収支を求めた。過去の資料から各月ごとの平均水温を求め、各深度ごとの熱を計算し、湖水の各層ごとの容積比をかけて湖水全体の熱量を求め、その値から湖面の単位面積当たりの熱量として計算した(表1)。

表 1 春から夏までの間の摩周湖の貯熱量(約40年間の平均値)  
Table 1 The heat stored in the water mass of Lake Mashu in the period from spring to summer (40 years' average)

5月	6月	8月	
$4 \times 10^3$	$34 \times 10^3$		全貯熱量 $g \cdot cal/cm^2$
$38 \times 10$			(全層4℃の時を基準として)

上の段はそれぞれ5~6月、6~8月の間の貯熱量、下段はその合計で夏季熱収支に相当。

夏季の表層の単位面積当たりの熱量は  $38 \times 10^3 g cal/cm^2$  となり、この値はほぼ同緯度の Tahoe 湖の  $35 \times 10^3 g cal/cm^2$  や Mead 湖の  $46 \times 10^3 g cal/cm^2$  とほぼ同じ程度の数値である。このことはこの湖が従来考えられていたように決して熱的に特別なものでないことを示している。

一つの特色は6月~8月の急速な水温上昇にあると考えてよい。

躍層の位置が夏季15~30mにあることは夏季の強風が大きく作用していると考えられよう。

## 9. まとめ

水収支の面から考えて、この湖水は比較的長時間の滞溜をされると思われる。また湖面の水位は降雨に速やかに対応して変化する。湖水からの滲出水は、降雨時に多く、無降雨時に少ないと考えられ、年間の合計滲出量は約  $23.5 \times 10^6 \text{ m}^3$  と推定され、これが周辺の湧水のかん養源の一部となっている。

崩壊地域はかなりの広がりを見せ、その中でも湖岸の東部の地域では湖水中に崩壊地域からの懸濁物が混入しているようである。

## 引用文献

- 1) 田中館秀三 (1918) : 北海道本島の火山湖. 地学雑誌, **30**, 359 - 370.
- 2) 田中館秀三 (1925) : 北海道の火山湖概況. 北海道庁, 5 - 13.
- 3) 高安三次・沢覽蔵 (1934) : 湖沼調査 (摩周湖, 洞爺湖). 北海道水産試験場水産調査報告, No. 35, 1 - 46.
- 4) 勝井義雄 (1955) : 摩周火山の地質と岩石. 地質学雑誌, **61**, 481 - 495.
- 5) 勝井義雄 (1958) : 阿寒屈斜火山群. 地球科学, No. 39, 19 - 29.
- 6) 勝井義雄 (1961) : 火山碎屑物からみた摩周火山の活動史. 地球科学, No. 55, 8.
- 7) 岡崎由夫他 (1979) : 摩周湖の実態と透明度低下の原因究明調査及び管理方針検討報告書. 環境庁 自然保護局 阿寒国立公園管理事務所, 66 p.
- 8) 文化庁 (1981) : 天然記念物緊急調査. 植生・主要動植物地図 1, 北海道.
- 9) Turc, L. (1954) : Le bilan déau des sols. Relation entre les précipitations, l'évaporation et l'écoulement. Ann. Agron., **5**, 491 - 596.
- 10) Turc, L. (1961) : Evaluation des besoins en eau d'irrigation, evapotranspiration potentielle. Ann. Agron., **12**, 13 - 49.
- 11) Tamm, O. (1959) : Studier över klimats hummiditet; Sverige, kungl Srogshögskolans Skrifter 32.
- 12) Wetzel, R. G. (1975) : Limnology. Saunders College Publishing, 62 - 65.

## I - 2.2 摩周湖湖水中の無機成分について

### Major, Minor and Trace Element Contents in Lake Mashu

野尻幸宏<sup>1</sup>・河合崇欣<sup>1</sup>・大槻 晃<sup>1</sup>

Yukihiro NOJIRI<sup>1</sup>, Takayoshi KAWAI<sup>1</sup> and Akira OTSUKI<sup>1</sup>

#### Abstract

Major and minor metallic elements, such as Na, Ca, Mg, K and Sr, in Lake Mashu water were analyzed directly by ICP-emission spectrometry, together with B and Si. Major anions, such as chloride and sulfate, were determined directly by ion chromatography. These distributions were relatively uniform from the surface to the bottom. The concentrations of trace metals were determined by a preconcentration method using complexation to 8-hydroxyquinoline and adsorption to C<sub>18</sub> chemically bonded silica gel. With 500-fold concentration, sub- $\mu\text{g}/\text{l}$  or ng/l levels of 12 trace metals in lake water have been able to be measured simultaneously by ICP-emission spectrometry. The concentrations of acid soluble trace metals in a sub-surface water of lake Mashu were determined as 1.2, 0.15, 0.76, 2.6, 0.6 and 0.24  $\mu\text{g}/\text{l}$  for Al, V, Mn, Fe, Zn and Mo, respectively. The concentrations of other trace metals were lower than 0.1  $\mu\text{g}/\text{l}$ , for Ti, Ni, Cu and Pb, 0.06, 0.03, 0.07 and 0.05  $\mu\text{g}/\text{l}$ , respectively. Those of Co and Cd were lower than the method sensitivities, namely, lower than 0.004 and 0.006  $\mu\text{g}/\text{l}$ , respectively. These remarkably low concentrations of trace metals seem to be nearly the natural background levels. But, the vertical distributions of the concentrations of several elements were found to be slightly higher in surface water.

#### 1. まえがき

湖水中の微量金属元素の分析およびその地球化学、環境化学的研究は、現在までのところ非常に乏しい。濃度の比較的高いアルカリ、アルカリ土類元素や、主要な陰イオン、あるいは湖水の酸化還元状態、PHなどに敏感で陸水学的研究に有用な鉄、マンガン等は研究例も多い。しかし、人為的汚染や、地質学的に特殊な原因がない場合、微量金属元素類の濃度は極めて低いことが一般的である。従ってその分析には超高感度分析法が必要となる。今回、陸水域のバックグラウンドレベルモニタリング候補地点の摩周湖湖水中の微量金属元素を分析するに当たり、高感度な多元素同時分析法として、その分離濃縮に金属キレートC<sub>18</sub>化学結合シリカゲル吸着法を用いた。

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

この方法は Watanabe<sup>1)</sup>らにより試みられた方法を改良し、さらに試薬の精製、サンプリングにおけるコンタミネーションの低減ならびに操作の簡便化をはかり、分析のブランクを低くすることに努めた。その結果、 $\mu\text{g}/\text{l}$  から  $\text{ng}/\text{l}$  の濃度レベルにある 10 元素以上の微量金属元素の定量が可能となった。

結果は、主成分元素の定量値などと合わせて検討し、日本の代表的湖沼のひとつである琵琶湖北湖において採取した湖水の分析値、あるいは他のバックグラウンド地点と考えられている湖沼の報告値<sup>2,3)</sup>などと合わせて考察を行った。

## 2. 試料採取

湖水試料採取地点は、摩周湖湖心、水深 208m 地点である。深度別試料は、10 l Go-Flo 型採水器を用いて採取した。すなわち、表面水としては船からの汚染を考慮して 2 m の深度の湖水をとり、以下 50, 100, 150, 200 m の深度で採水した。本採水器は塩化ビニル製で、内面がテフロン被覆されている。使用前に希硝酸を数日間満たしておき、蒸留水で十分に洗浄した後を用いた。ケーブルにはビニロン製ロープを、メッセンジャーにはテフロン被覆したものを用了。

また、表層の 5 m および 10 m の深度の湖水は、ポンプ採水装置を用いて大量に採取した。本装置は 8 l ポリプロピレン試料びんをダイアフラムポンプを用いて減圧とし、水中に下したテフロンパイプから湖水を吸引する方式であり、全く金属と接触しない構造である。

ポリプロピレン試料びん中に採取した湖水には、採水後ただちに湖水 8 l に対して 30 ml の精製硝酸を加えて pH 1.2 として運搬保存した。試料びんは、濃塩酸少量を入れて密栓し数日放置した後、4 N 硝酸を満たして 2 日以上放置し、蒸留水で水洗して用いた。

試水に添加した硝酸は、非沸騰型石英製蒸留装置を用いて精製した。炭素炉原子吸光法により、精製硝酸中の微量金属濃度のチェックを行ったところ、Zn が  $0.2 \sim 0.6 \mu\text{g}/\text{l}$  検出されたが、Mn, Ni, Cd については検出されずそれぞれ 0.5, 2,  $0.5 \mu\text{g}/\text{l}$  以下であることが確認された。以下の分析操作でもこの精製硝酸を用いた。

一方、陰イオン分析用の試料は、Go-Flo 採水器による試料を分取し、グラスフィルター (Whatman. 孔径  $1 \mu\text{m}$ ) で速やかに濾過した後、冷凍保存した。

## 3. 装置

ICP 発光分析装置は Plasma Atom Comp II (Jarrell-Ash) を用いた。分析条件は通常が多元素同時分析最適条件であり、使用した分析線と検出限界値 (バックグラウンド発光強度の変動の 2 倍の発光強度を与える元素濃度) を表 1 に示す。

炭素炉原子吸光分析装置は IL-251/455 型 (Instrumentation Laboratory) を用いた。分析条件は各元素ごとに最適条件を求めてから用いた。

イオンクロマトグラフィーは Model 10 (Dionex) に陰イオン分析カラムを装着して用いた。

表 1 ICP 発光分析法における分析線波長と検出限界値

Table 1 Analytical wavelengths and detection limits for ICP emission spectrometry

Element	Wavelength/nm	Detection limit/ $\mu\text{g l}^{-1}$
Al	I 308.2	20
Ti	II 334.9	0.5
V	II 292.4	2
Mn	II 257.6	2
Fe	II 259.9	2
Co	II 228.6	2
Ni	II 231.6 $\times$ 2	6
Cu	I 324.7	0.6
Zn	I 213.9	4
Mo	II 202.0	6
Cd	I 228.8 $\times$ 2	1
Pb	II 220.3	20

I and II indicate atomic and ionic emission line, respectively.  
 $\times$  2 indicates 2nd order emission line.

#### 4. 分析方法

##### 4.1 主要成分の直接定量

ICP 発光分析法により Na, Ca 他 7 元素について, 硝酸を添加した湖水試料をそのまま噴霧して定量した。

炭素炉原子吸光法を用いて Mn, Fe, Zn などの元素を同様にして直接分析した。定量は検量線法を用いた。

また, ロータリーエバポレーターを用いて 20 倍に蒸発濃縮した試料について ICP 発光分析および炭素炉原子吸光法を用い, 上記他の元素について分析した。

イオンクロマトグラフィーにより塩化物イオンと硫酸イオンの定量を行った。

##### 4.2 微量金属元素の分離濃縮法による定量

湖水試料約 1000 g を秤量し, ロータリーエバポレーターを用いて約 100 ml に蒸発濃縮する。

試料に, 8-ヒドロキシキノリン(和光純薬製) 1%水溶液(0.1 N 塩酸性) 1 ml および, ニュートラルレッド 0.1%水溶液 30  $\mu$ l を加え, アンモニア水(関東化学製電子工業用特級)により pH を 7.0 とする。試料をガラス製シリンジにとり, オクタデシルトリクロロシラン化学結合シリカカラム(Waters 製試料前処理用ディスパーザブルカラム SEP-PAK C<sub>18</sub>)を通す。流速は 50 ml/min 程度とする。カラムは使用前にメタノールおよびイオン交換水により洗浄しておく。

金属キレートが吸着したカラムはイオン交換水 10 ml で洗浄した後, メタノール(和光純薬製残留農業試験用) 2 ml をガラスシリンジで通過させて溶離し, あらかじめ秤量してある 4 ml テ

フロンビーカー（テフロンふた付）に受ける。濃塩酸（和光純薬有害金属測定用）100  $\mu$ l を加えホットプレート上でゆっくり蒸発乾固させる。精製硝酸 100  $\mu$ l を加えて加熱し、有機物を分解させる。十分に分解するまで、100  $\mu$ l ずつ精製硝酸を加えゆっくり蒸発乾固させる。通常 300  $\mu$ l の硝酸でよい。0.1N 硝酸 2 ml で溶解し秤量して ICP 発光分析用試料とする。この操作で 500 倍の濃縮率が得られる。また、イオン交換水に試料と同様に 8-ヒドロキシキノリンを加えて、C<sub>18</sub> カラムを通して微量金属を除去したものに対して、湖水試料に添加した量の精製硝酸を加え、試料と同じ濃縮操作を行って、ブランク値を求めた。

## 5. 結果

### 5.1 主要成分の定量

摩周湖湖水に比較的多く含まれる元素として Na, Ca, Si, Mg, K, B, Sr の 7 元素の鉛直分布が ICP 発光分析法により直接定量された。また塩化物イオンと硫酸イオンがイオンクロマトグラフィーにより直接定量された。その濃度鉛直分布を表 2 に示す。また採水直後にメンブレンフィルター（Nuclepore 孔径 0.4  $\mu$ m）を用いて濾過した後、精製硝酸を加えて pH 1.2 とした試料（深度 10 m ポンプ採水）についても ICP 発光分析法により主要成分元素の定量を行ったところ、濾過を行わない試料と有意の差はみられなかった。摩周湖湖水は懸濁物質が非常に少なく、主要成分元素の測定には濾過の必要が全くない。ほとんど完全に溶存状態にあるこれらの元素の定量値は、濾過操作によって変わらない。

表 2 摩周湖水中の主成分元素および微量成分元素濃度

Table 2 Major and minor component concentrations in Lake Mashu water/mg l<sup>-1</sup>

Element	Depth				
	2 m	50 m	100 m	150 m	200 m
Na*	16.9	16.9	16.7	16.8	16.6
Ca*	8.47	8.46	8.47	8.48	8.59
Si*	4.72	4.72	4.71	4.70	4.59
Mg*	3.37	3.36	3.36	3.36	3.42
K*	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6
B*	0.115	0.114	0.114	0.115	0.117
Sr*	0.019	0.019	0.020	0.020	0.020
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> †	13.6	13.5	12.2	12.6	13.0
Cl <sup>-</sup> †	9.8	10.3	6.7	7.4	7.8

\*; ICP emission spectrometry

†; ion chromatography

## 5.2 微量金属元素の定量

### 5.2.1 濃縮の条件検討

8-ヒドロキシキノリンは、数多くの金属元素と疎水性キレートを生成する。 $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  に関する回収率の pH 依存性を検討した。各元素 5  $\mu g$  に関して pH 4~9 の範囲で実験を行い、V, Fe, Co, Cu については 90% 以上の一定の回収率が得られた。Al, Ti, Ni, Zn, Pb では、pH が高くなるにつれ回収率が增大するが、pH 7 で 90% 以上の回収率となった。Mn, Cd について 90% 以上の回収率を得るには pH 8 以上とする必要があった。Mo は pH 5 以下では定量的に回収されるが、pH 6 以上では回収率が低下する。また湖水の主成分元素の一つである Mg は pH 8 以上で 8-ヒドロキシキノリン錯体としてカラムに吸着されはじめ、微量金属元素との分離が悪化する。そこで、多元素同時分析のための前処理法としては、pH 7 として濃縮操作を行うこととした。この pH では Mn, Cd, Mo についてはそれぞれ、71, 78, 30% の回収率となるが、他の元素については 90% 以上の回収率が得られ、定量的濃縮が可能となる。

また、各元素の回収率は試水をカラムに通す流速にはほとんど依存せず、50 ml/min 以上の流量でも回収率の低下はなかった。金属キレートの溶離条件は、溶離液をできるだけ少なくして、汚染を低減することを考慮して検討した。その結果、2 ml のメタノールにより定量的な回収率が得られることが分かった。

本法によって濃縮される微量金属元素は、湖水中の全金属量と考えてよいと思われる。これは、蒸発濃縮をロータリーエバポレーターで行う際に、0.5 N 以上の硝酸濃度で穏やかに加熱するため、有機化合物と錯形成している金属元素もほぼ解離していると考えられるためである。酸化分解などを伴う方法については、現在検討中である。

### 5.2.2 濃縮操作のブランクと検出下限および再現性

微量金属元素を除去したイオン交換水に対して濃縮操作を行い、試薬および操作によるブランクを求めた。表 3 に 500 倍濃縮の際のブランク値と本法による検出下限を、試水中の原濃度として示した。ただし、Mn, Mo, Cd については、先に示した回収率を考慮してある。V, Mn, Co, Ni, Cd については有意のブランクが認められず、検出下限は表 1 に示した ICP 発光分析法の検出限界値の 1/500 に相当する。他の元素に関しては有意のブランクが認められたため、並列に作成したブランク試料間の変動の 2 倍として検出下限を求めた。実際の摩周湖湖水中の微量金属元素濃度と比較して、Al, Fe, Cu は 1/10 程度かそれ以下のブランクであり、精度のよい定量が行える。Mo, Pb のブランクは、ICP の固有の検出限界値に近いが、Ti, Zn には大きなブランクがあり、本法の検出下限を決定している。ブランク値の低減は今後の課題である。

本法を用いて 1980 年 12 月 10 日に琵琶湖北湖の最大水深地点において採取した表層水試料（深度 8 m）の分析を 4 回繰り返し行った。分析精度を含めて表 4 に示す。比較的濃度の高い Al, V,



表 3 湖水試料の 500 倍濃縮におけるブランク値および検出感度

Table 3 Method blank and sensitivity on 500-fold concentration of lake water

Element	Method blank/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Sensitivity/ $\mu\text{g l}^{-1}$
Al	0.12 $\pm$ 0.08	0.15
Ti	0.050 $\pm$ 0.018	0.036
V	<0.004	0.004
Mn	<0.004	0.004
Fe	0.045 $\pm$ 0.016	0.031
Co	<0.004	0.004
Ni	<0.012	0.012
Cu	0.005 $\pm$ 0.003	0.005
Zn	0.34 $\pm$ 0.14	0.28
Mo	0.15 $\pm$ 0.05	0.093
Cd	<0.006	0.006
Pb	0.051 $\pm$ 0.016	0.034

表 4 琵琶湖湖水試料の繰り返し分析における再現性

Table 4 Method precision by replicate analyses of lake Biwa-ko water

Element	Concentration/ $\mu\text{g l}^{-1}$	RSD/%
Al	8.42 $\pm$ 0.28	3
Ti	0.144 $\pm$ 0.021	15
V	0.213 $\pm$ 0.012	6
Mn	5.00 $\pm$ 0.28	6
Fe	11.44 $\pm$ 0.15	1
Co	0.012 $\pm$ 0.001	12
Ni	0.019 $\pm$ 0.002	11
Cu	0.49 $\pm$ 0.01	2
Zn	0.30 $\pm$ 0.13	43
Mo	0.51 $\pm$ 0.06	12
Cd	0.022 $\pm$ 0.019	86
Pb	0.053 $\pm$ 0.011	21

RSD = relative standard deviation

Mn, Fe, Cu に関しては 6% 以下の分析精度が得られたが、ブランクの高い Ti, Zn では分析値のばらつきが大きかった。なお本試料は、本特別研究の「環境試料の保存法の研究」のために、摩周湖におけるのと同様にポンプ採水によって採取した試料であり、硝酸酸性 (pH 2) として  $-20^{\circ}\text{C}$  で凍結保存した。従って、不溶性ケイ酸の沈澱生成がみられたためメンブレンフィルター (Nuclepore 孔径  $0.4\ \mu\text{m}$ ) にて濾過した後、分析操作を行った。一方、濾過を行わずに本法にて濃縮定量すると、カラムにケイ酸がつまり流速が低下する。しかし、得られた分析値はほとんど濾過した試料と差がなく、酸性保存中に微量金属元素は懸濁物質から溶離していることが考えられ

る。

### 5.2.3 摩周湖湖水の分析

表5に摩周湖湖水の微量金属分析値を示す。2, 50, 100, 150 および 200 m の試料は、Go-Flo 採水器によるものである。5 m と 10 m の深度のポンプ採水による試料間では特に分析値に差異が認められなかった。そこで5 m について2本、10 m について3本の試料の分析値の平均を5 - 10 m として示した。Fe, Mn は湖底に近い200 m で濃度の上昇がみられ、Cu についても若干似た傾向である。他の元素は、分析の精度を考慮すると50 m 以深で一定の濃度を示している。Ni, Cu, Zn, Pb は表層でやや高い濃度となっていることが注目される。

表 5 摩周湖の極微量成分元素の鉛直方向分布 ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )

Table 5 Vertical distributions of trace elements in Lake Mashu/ $\mu\text{g l}^{-1}$

Element	Depth/m					
	2 m	5-10 m	50 m	100 m	150 m	200 m
Al	1.3 <sub>9</sub>	1.24 ±0.16	1.0 <sub>4</sub>	1.1 <sub>1</sub>	0.9 <sub>7</sub>	1.0 <sub>4</sub>
Ti	0.05	0.06 ±0.04	0.06	0.09	0.06	0.05
V	0.16	0.15 ±0.02	0.16	0.16	0.15	0.15
Mn	0.79	0.76 ±0.01	0.78	0.82	0.80	1.38
Fe	2.6 <sub>3</sub>	2.64 ±0.24	2.6 <sub>7</sub>	2.9 <sub>4</sub>	2.8 <sub>1</sub>	8.8 <sub>9</sub>
Co	<0.004	<0.004	<0.005	<0.004	<0.004	<0.004
Ni	0.036	0.027 ±0.006	0.024	0.015	0.019	0.018
Cu	0.09 <sub>1</sub>	0.069 ±0.028	0.05 <sub>0</sub>	0.05 <sub>2</sub>	0.04 <sub>5</sub>	0.06 <sub>5</sub>
Zn	0.93	0.63 ±0.08	0.53	0.48	0.45	0.42
Mo	0.18	0.24 ±0.06	0.22	0.23	0.18	0.19
Cd	0.006	<0.006	0.008	<0.006	<0.006	0.006
Pb	0.18	0.05 ±0.03	0.06	<0.04	<0.04	0.06

また、深度10 mの試料については採水直後に濾過した試料についても分析を行って比較した。現場での濾過においては、Ni, Cu, Zn, Cd, Pbなどの元素について、明らかなコンタミネーションが認められた。しかし、Al, Ti, Feは、濾過により1/2以下の定量値となり、Mnも有意の減少があった。これらの元素が懸濁物として存在し、硝酸の添加と濃縮操作により溶解して定量されることが明らかになったが、今回の試料採取では定量的考察が難しい。現場におけるコンタミネーションのない、懸濁物質と溶存物質の分離は今後の課題である。

Mn, Fe, Znについては、炭素炉原子吸光法による直接測定が可能であった。それぞれの定量値と、分離濃縮後ICP発光分析法による定量値を比較し、分析法の信頼性をチェックした。Mnについては $\pm 0.1 \mu\text{g/l}$ 、Feについては $\pm 0.6 \mu\text{g/l}$ 、Znについては $\pm 0.2 \mu\text{g/l}$ の範囲内で2法の定量値は一致した。方法間で特に定量値の偏りもみられらい。

また、ロータリーエボレーターによる 20 倍蒸発濃縮によっても Mn, Fe, Zn は、ICP 発光分析法による定量値が得られた。5 - 10 m の深度の湖水について、Mn 0.6  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、Fe 2.3  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、Zn 0.5  $\mu\text{g}/\text{l}$  の定量値が得られた。分離濃縮後 ICP 発光分析法による値と比較して、やや低めの値である。湖水試料の場合、蒸発濃縮の倍率を上げてゆくと、不溶性ケイ酸が沈澱形成し、他の金属元素が共沈により除去される場合がある。主要成分元素についても、Na, K が定量的に回収されたのに比較して、Mg, Ca は低い回収率を与えた。従って、蒸発濃縮による倍率は、10 倍程度が限界である。また、主要成分元素、特に Mg, Ca による測定に及ぼす干渉と、酸濃度が高くなることによる干渉が現れるため、超微量成分分析のための分離濃縮法の必要性は明らかであった。

Cd は、特に環境汚染物質として重要であるが、摩周湖湖水の場合、その濃度が非常に低く、ICP 発光分析法では 500 倍の濃縮によっても、十分な定量が行えなかった。そこで 500 倍分離濃縮試料、および 20 倍蒸発濃縮試料について、炭素炉原子吸光分析法による定量を行った。分離濃縮試料によると 5 - 10 m の深度の試料の平均値として  $0.007 \pm 0.003 \mu\text{g}/\text{l}$  であり、蒸発濃縮試料によると同様の試料に対して  $0.004 \pm 0.004 \mu\text{g}/\text{l}$  であった。ただし、蒸発濃縮試料では、炭素炉原子吸光法の検出限界程度の値である。これらの結果から、Cd 濃度は 500 倍濃縮 ICP 発光分析法の検出限界である  $0.006 \mu\text{g}/\text{l}$  程度と考えられる。従って、正確な定量には、さらに高い濃縮倍率が必要である。

## 6. 考察

本研究で得られた摩周湖湖水中の微量金属元素濃度は極めて低いものでありこれに類する報告例は非常に少ない。Henriksen<sup>2)</sup>は、ノルウェーの比較的汚染の少ない地域 110 か所におよぶ小湖沼で Cu, Zn, Cd, Pb の定量を行って、バックグラウンドレベルとしてそれぞれ  $< 0.5 - 2.0$ ,  $0.5 - 12$ ,  $0.1 - 0.5$ ,  $< 0.5 - 2.0 \mu\text{g}/\text{l}$  を考えている。ただし、Cu, Pb については、分析法の感度の問題から検出されない湖沼が多数あった。Bradford<sup>3)</sup>は、カリフォルニア州シエラネバタ山脈中の高山小湖沼群 170 か所について 200 倍ないし 3000 倍濃縮後回転電極スパーク発光分析法で 21 元素の定量を試みている。本研究の対象とした微量金属元素から Ti を除いた 11 元素について比較できる。Fe, Cu, Zn はそれぞれ 0.5, 0.3, 0.4  $\mu\text{g}/\text{l}$  以上の濃度ですべての湖について検出された。Mn, Mo, Pb は 0.3  $\mu\text{g}/\text{l}$  が検出限界で過半数の湖で検出されている。V, Ni も 0.3  $\mu\text{g}/\text{l}$  が検出限界で半数以下の湖でのみ検出された。Co, Cd, Al の検出限界はそれぞれ 0.3, 3, 15  $\mu\text{g}/\text{l}$  であるが、ほとんどすべての湖で検出されなかった。

両湖沼群は、古生層の地層上の水食湖がほとんどであり、アルカリ、アルカリ土類元素が極めて低濃度の軟水であるのが特徴である。比較的新しい火山体の陥没によって形成された摩周湖と、これらの湖沼群をそのまま比較するのは難しい。また、分析感度の違いも比較を困難にしている。しかし、通常人為的汚染と関連があるといわれる Ni, Cu, Cd, Pb 等の元素についてみると、摩

周湖湖水の濃度は極めて低い方に属し、従来法ではほぼ検出限界以下であった。この点からも、バックグラウンドレベルモニタリング地点としての可能性が十分にあると見てよいと考えられる。

ただし、微量金属元素の地球化学的挙動は非常に複雑である。降水が湖に流入する際の土壌との間での溶出や吸着現象、あるいは、湖の中での物理化学的または生物化学的除去機構、さらに底質との交換など種々の要因で微量金属濃度が変化する。従って、微生物、懸濁物質、底質などを含めた元素の挙動の総合的な解明が、バックグラウンドレベルモニタリングのために必要であると見られる。

#### 引用文献

- 1) Watanabe, H., K., Goto, S. Taguchi, J. W. McLaren, S. S. Berman and D. S. Russell (1981): Preconcentration of trace elements in seawater by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C<sub>18</sub> bonded silica gel. *Anal. Chem.*, **53**, 738-739.
- 2) Henriksen, A. and R. F. Wright (1978): Concentrations of heavy metals in small Norwegian lakes. *Water Res.*, **12**, 101-112.
- 3) Bradford, G. R., F. L. Bair and V. Hunsaker (1968): Trace and major element content of 170 High Sierra lakes in California. *Limnol. Oceanogr.*, **13**, 526-530.

## I - 2.3 摩周湖湖水中の栄養塩濃度

### Concentrations of Nutrients in Lake Mashu

大 槻 晃<sup>1</sup>

Akira OTSUKI<sup>1</sup>

#### Abstract

The concentrations of total phosphorus, dissolved orthophosphate, total nitrogen, ammonia, nitrate and nitrite in lake water samples from Lake Mashu were measured in order to watch long-term change of lake water quality.

The concentrations of total phosphorus (2-6  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), reactive phosphate-phosphorus (0.8-3  $\mu\text{g}/\text{l}$ ), ammonia-nitrogen (5-15  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) and nitrite-nitrogen (less than 1  $\mu\text{g}/\text{l}$ ) at different depths near lake center were almost the same levels as those in 1931 and 1972, but the concentration of nitrate-nitrogen, that was not detectable in 1972, was observed to increase from less than 10  $\mu\text{g}/\text{l}$  to 15-34  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

#### 1. まえがき

1931年観察された透明度の値が世界最高値として取り上げられ、世界的に有名になったが、ここ20年その低下が著しく何回かの原因調査が行われてきた。しかしその原因は不明のままである。

透明度の低下という点から見ると、湖水中の懸濁物質の増加が主原因であり、その増加の原因を明らかにすることが必要であろう。

カルデラ湖である摩周湖は、集水域面積が小さくそこに人間が全く生活できないこと等を考慮すると、その原因は大気圏からの粒塵の降下量の増加、または湖岸壁の崩壊による粘土鉱物の供給量増加が考えられよう。富栄養化現象という点から見ると、栄養塩濃度の比較が最も簡単である。

しかしながら摩周湖の栄養塩類濃度測定値は極めて少なく<sup>1,2,8)</sup>、測定法も異なっている。

本調査は長期的なモニタリングとしての栄養濃度の変動を知るために行われたものである。

#### 2. 方法

##### 2.1 採水地点と採水

採水地点は前述の通りで、ゴーフローサンプラーを用いて採水した。採水後アイスボックス中に

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16番2

Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

入れ宿に持ち帰り、当日のうちに全リン、全窒素測定用試料を分取した後、ガラス繊維濾紙 (Whatman GF/C, 47 mm, 450℃で3時間熱処理) で濾過した。濾液は低温フリザー中で凍結し研究所に持ち帰った。

## 2.2 測定法

全リン濃度測定はペルオキシニ硫酸カリウムを酸化剤とする Menzel, Cowin 法<sup>3)</sup> 改良法に従い、分解容器として密栓してオートクレーブ (121℃) 可能なバイエルビンを使用した。45分間加熱分解した後反応性リンをテクニコンオートアナライザー II 型で測定した。

全窒素測定は Solorzano<sup>7)</sup> 法に従い、アルカリ性ペルオキシニ硫酸カリウムを酸化剤とし、有機態窒素、アンモニア態窒素等をすべて硝酸態に転化した後、銅カドミウム還元法により亜硝酸窒素に転化しテクニコンオートアナライザー II 型で測定した<sup>5)</sup>。

オルトリン酸イオンは Murphy & Riley 法<sup>4)</sup>、亜硝酸イオンはテクニコン法<sup>9)</sup>、アンモニアイオンはサルチル酸法によってオートアナライザー II 型を用いて測定した<sup>6)</sup>。

定量限界はすべて 2 μg/l で、再現性は 10 μg/l で ±10% 以内であった。

## 3. 結果

得られた結果を表 1 に示す。従来の報告と測定方法が同一でないこと、また前処理についての記述がないこと等を考えると、直接データを厳密に比較することは困難である。しかし一応比較してみると、全リン濃度では 1972 年北海道報告書<sup>1)</sup> と比較するとやや低めで上層が高く、以下はぼー

表 1 摩周湖湖水中の栄養濃度  
Table 1 Concentrations of Nutrients in Lake Mashu

採水地点	NH <sub>4</sub> -N	NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	Org-N <sup>1)</sup>	Total-N	o-PO <sub>4</sub> -P	Total-P <sup>3)</sup>	
番号 深度 (m)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)	(μg/l)  (μg/l) <sup>2)</sup>	(μg/l)	
st. 1 2	15	34	1 >	106	155	2	3.5	6
" 50	7	27	1 >	42	76	2	1.7	2
" 100	5	15	1 >	44	64	1 >	0.7 <sub>5</sub>	2
" 150	7	21	1 >	43	71	1 >	0.8 <sub>0</sub>	2
" 200	9	24	1 >	36	69	1 >	-	2
st. 1' 0	7	27	1 >	48	82	3	-	3

註 1) Org-N = (Total-N) - (NO<sub>3</sub>-N + NO<sub>2</sub>-N + NH<sub>4</sub>-N)

2) ホットプレートで希酸性下 20 倍濃縮後測定

3) Total-P は 3 回測定, その他 2 回測定

定となる(2~6  $\mu\text{g}/\text{l}$ )。反応性リン濃度は高安・近藤<sup>8)</sup>によれば  $\text{PO}_4\text{-P}$ として2~4  $\mu\text{g}/\text{l}$ 、北海道報告書<sup>1)</sup>によれば5  $\mu\text{g}/\text{l}$ 以下となっており今回の結果の方がやや低めである。

全窒素で見ると st. 1 の2m水深で155  $\mu\text{g}/\text{l}$ と高濃度が測定されたが、st. 1'ではそれ程高くなく上層で不均一の分布をしている可能性がある。その内分けを見るとアンモニア態窒素は7  $\mu\text{g}/\text{l}$ 前後存在しており、高安・近藤<sup>8)</sup>および北海道報告書<sup>1)</sup>とほとんど同じレベルであった。亜硝酸イオンは1  $\mu\text{g}/\text{l}$ 以下であったが、硝酸態窒素が10  $\mu\text{g}/\text{l}$ 以下と報告<sup>1)</sup>された。しかし、全層にわたり15~34  $\mu\text{g}/\text{l}$ 測定された。全窒素濃度と全無機態窒素濃度の差、即ち有機態窒素濃度が全窒素濃度の主成分であった。

全窒素と全リン濃度の比から見ると、摩周湖はリン制限になっていることが推定された。

#### 4. むすび

全リン、反応性リン、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素は1972年以前とほとんど変化がないものと考えられる。しかし、硝酸態窒素については、1972年当時は検出限界(10  $\mu\text{g}/\text{l}$ )以下であったが、1981年6月には15~34  $\mu\text{g}/\text{l}$ 濃度になっていることが明らかになったが、その原因については今後の検討が必要であろう。

#### 引用文献

- 1) 北海道(1972): 湖沼富栄養化等対策委託調査報告書、(摩周湖)。
- 2) 黒萩 尚・土住喜好・甲斐哲夫(1955): 摩周湖の湖沼学的研究(1954年6月の性状)。水産孵化場試験報告, 10(12)(引用文献1) p.16)
- 3) Menzel, D. W. and N. Corwin (1965): The measurement of total phosphorus in seawater based on the liberation of organically bound fraction by persulfate oxidation. *Limnol. Oceanogr.*, 11, 280-282.
- 4) Murphy, J. and J. P. Riley (1962): A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, 27, 31-36
- 5) Otsuki, A. (1978): A reactivation solution for a copperized cadmium column in the automatic determination of nitrate in natural waters. *Anal. Chem. Acta*, 99, 375-377.
- 6) Otsuki, A. (1980): Automatic determination of ammonia in natural waters using salicylate. (unpublished method)
- 7) Solórzano, L. and J. H. Sharp (1980): Determination of total dissolved nitrogen in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 25, 751-754.
- 8) 高安三次・近藤賢蔵(1931): 湖沼調査(摩周湖)北海道水試水産調査報告, 第35冊, 1-18.
- 9) Technicon Method (1973): No.161-71W.

## I - 2.4 摩周湖湖水中の有機塩素化合物の分析

### Analysis of Halogenated Organic Pollutants in Lake Mashu

白石 寛明<sup>1</sup>・河合 崇欣<sup>1</sup>・大槻 晃<sup>1</sup>

Hiroaki SHIRAISHI<sup>1</sup>, Takayoshi KAWAI<sup>1</sup> and Akira OTSUKI<sup>1</sup>

#### Abstract

Organochlorine pesticides in Lake Mashu were analyzed with respect to global environmental pollutions by halogenated organic compounds. The preliminary results show that three benzene hexachloride (BHC) isomers and dichlorobenzophenone were presented in surface water. The concentrations of  $\alpha$ -BHC (0.020 ng/ml) is almost equal to the highest reported value found in the other remote areas.

#### 1. まえがき

工業や農業生産あるいは消費活動に伴い、種々の汚染物質が環境中に排出されている。このような汚染に関連した物質のリストは年々増加しつつあり、対象となる物質の種類が多さに加えて、その環境中での動態、生態系への影響が問題となり、この問題は環境問題の中でも、最も複雑なものの一つである。米国環境保護局 (EPA) は、有毒物質を 129 種選び出し "Priority Pollutants" と名付けた。これは、主に工業排水の規制のために作製されたものであり、現在問題となっている地球規模での汚染を考慮したものではないが、汚染の指標物質を選定する際には参考となる。このリストの中には、18 種の有機塩素系農薬と PCB 類が含まれている<sup>1)</sup>。

環境問題科学委員会 (SCOPE) は、地球環境モニタリングに関する報告の中で、汚染の程度を評価するために、国際的に重要な意味を持つ重点汚染物質および環境ストレスの指標のリストを作製した<sup>2)</sup>。この中では、有機汚染物質として、水中の石油系炭化水素と有機塩素化合物が取り上げられている。

DDT { 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (p-chlorophenyl) ethane }, BHC ( 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane ) などの農薬や PCB ( polychlorinated biphenyls ) といった有機塩素化合物は、ひとたび環境中に排出された場合、ほとんど分解せず数十年にわたって残存すると考えられている。魚類、その他の水生生物は、これらの化合物をその脂肪組織に水中の十万倍に達するほどに濃縮するため、環境中の濃度がたとえ低濃度であっても、生物圏中に濃縮され、長

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan



期間蓄積・循環する可能性がある。ある種の有機塩素化合物は、人間の居住地から遠く離れた地域からも低濃度ながら検出されており、地球的規模での汚染物質として問題視されていると同時に、数多くの合成有機物質の環境動態のモデル物質としての興味が持たれている。

摩周湖を、SCOPE の提案する陸水のベースライン地域—現在のバックグラウンドの状況に関する情報が得られ、また、非生物的環境ならびに生物相における地球的規模の著しい変化傾向を明確に代表する地域—に選定することが妥当であるかと評価する目的で、湖水中の有機塩素化合物の分析を検討した。本報告はその中間報告である。

## 2. 実験

### 2.1 サンプルング方法

湖岸から図 1 に示した採水器により吸引採水をした。オイル等による汚染を避けるため、手動式のポンプにより吸引した。

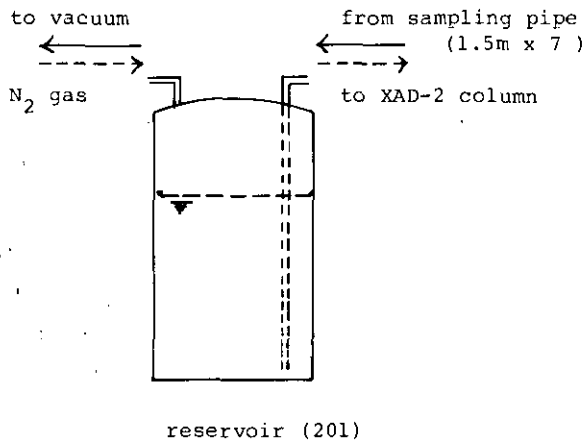


図 1 サンプルング器具

Fig. 1 A sampling apparatus

### 2.2 XAD-2 を用いる樹脂吸着

採水した試料は直ちに、加圧法により XAD-2 (50 ml) を充填したガラスカラム (内径 24 mm, 高さ 200 mm) に通じた。流速はフローコントロールバルブにより制御し、220 ml/h とした。採水と吸着を交互に 6 回繰り返す、120l の湖水をカラムに通じた。これを実験室に持ち帰り、アセトニトリル 200 ml で溶出し、これに蒸留水 600 ml を加えてのち、ヘキサン 80 ml で 2 回再抽出をした。ヘキサン層を硫酸ナトリウム 1g で乾燥後、ロータリ・エバポレータで 10 ml 程度まで濃縮した。これをフロリジルカラム (40 × 5 mm) に通じたのち、5% エーテル-ヘキサン 8 ml でさらに溶出し、両者を合わせたものを、チッ素ガスを吹き付けて濃縮

した。

### 2.3 溶媒抽出

上記の方法で採水した湖水をステンレス容器のまま、実験室に持ち帰り、その内 2 l をヘキサン 50 ml、30 ml でシェーカーを用い 30 分づつ抽出した。ヘキサン層を合わせて、ロータリーエバポレータで 2 ml にまで濃縮し、フロリジルカラムに通じ、5% エーテル-ヘキサン 5 ml でさらに溶出した。両者と合わせて、窒素ガスを用いて 1 ml にまで濃縮した。

### 2.4 試薬およびブランク

試薬・樹脂および容器は十分に精製あるいは洗浄して用いたが、ステンレス容器に由来する汚染が除去しきれなかった。しかし、これは、キャピラリーカラムを用いることにより、分離が可能であったので、今回の実験には、問題はない。但し、より低濃度の物質を検出するには、容器の洗浄は当然として、XAD 樹脂の精製をさらに行う必要がある。

### 2.5 装置

ガスクロマトグラムは  $\text{Ni}^{63}$ -ECD を装着した 5840 A (Hewlett-Parkard) を用いた。シリカキャピラリーカラム (メチルシリコン 0.2 mm i.d.  $\times$  25 m) を用い、スプリットレスモードで注入した。カラム温度は 90  $^{\circ}\text{C}$  から 250  $^{\circ}\text{C}$  まで 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で昇温した。

マススペクトルは、5716 A (Hewlett-Parkard) ガスクロマトグラフを接続した JMS-DX 300 (日本電子) を用い、EI モードで測定した。

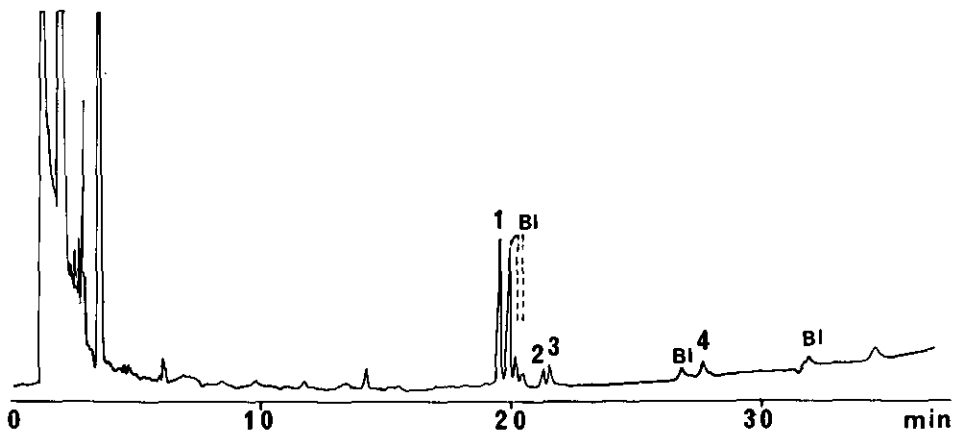


図 2 溶媒抽出法による抽出物のガスクロマトグラム

Fig. 2 Gas chromatogram of the extract using solvent extraction

### 3. 結果

図2に溶媒抽出法による濃縮物のガスクロマトグラムを示した。図中B1と付したものは、サンプリング前に行ったブランク試験（蒸留水 20 l に対し、同様の操作を行った）でも、検出されたピークである。XAD-2 による濃縮物を希釈しても同様のガスクロマトグラムが得られた。化合物の同定は、XAD-2 による濃縮物を用い、GCMS により行った。ピーク2および4のマススペクトルを図3,4にそれぞれ示した。ピーク1,2,3は、それぞれ $\alpha$ -、 $\gamma$ -、および $\beta$ -BHCであり、

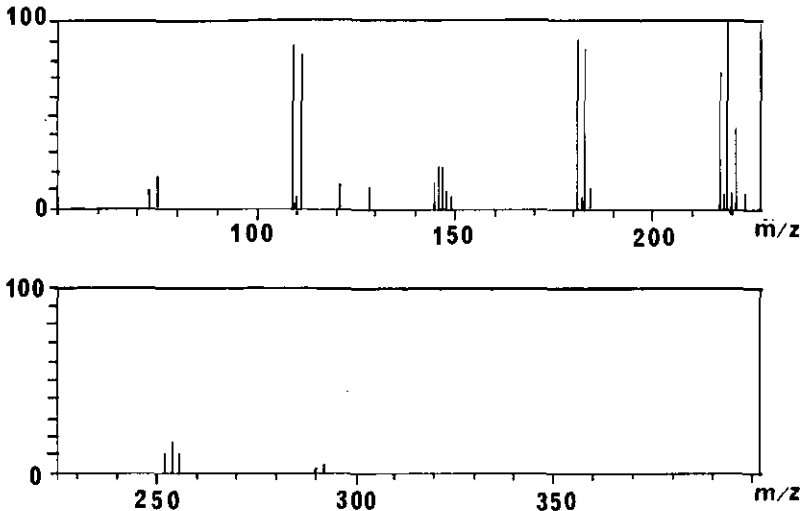


図 3 ピーク2のマススペクトル  
Fig. 3 Mass spectrum of the peak 2

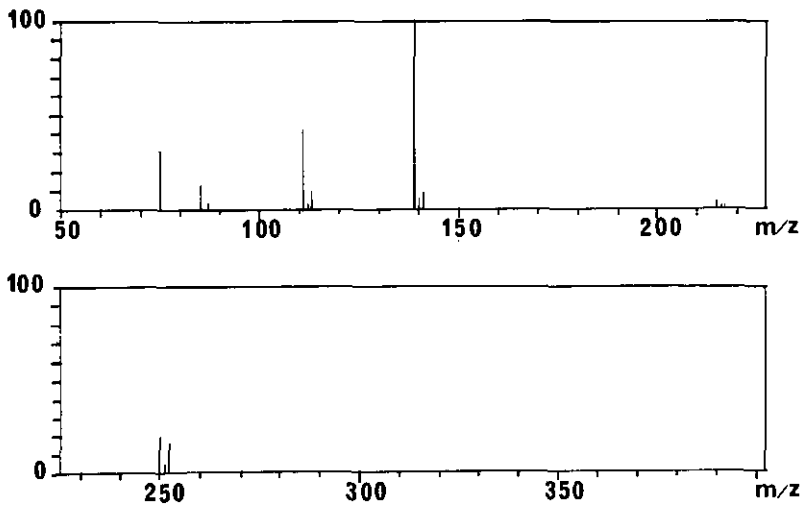


図 4 ピーク4のマススペクトル  
Fig. 4 Mass spectrum of the peak 4

ピーク4は、ジクロロベンゾフェノンであることが分かった。BHC 異性体の濃度は、 $20(\alpha)$ 、 $5(\gamma)$ 、 $2(\beta)$  ng/lであった。

BHCは使用規制がなされてから、その陸水中の濃度は減少しつつあるという報告が世界各国からなされている<sup>3~5)</sup>。BHCは有機塩素化合物の中では、最も頻繁に水中から検出されているものの一つである。その濃度は、地域により $\mu\text{g/l}$ から $\text{ng/l}$ 以下のレベルで変動しており、各異性体の組成もさまざまであるが、カナダの比較的汚染されていないと考えられる地域のデータと比較すると<sup>4)</sup>、今回測定された値は、最高値あるいはその数倍高い値であった。これが、局所的な汚染によるものか、あるいは、地球レベルのバックグラウンド値であるのかを決定するには、より詳細な調査が必要である。

ジクロロベンゾフェノンの由来は不明であるが、Kelthane { 1,1 - Bis (p-chlorophenyl)-2,2,2 - trichloroethanol }, Chlorobenzilate { Ethyl 2 - hydroxy - 2,2 - bis(p-chlorophenyl) acetate }あるいはDDTなどの分解物であると思われる。

水中の微量有機塩素化合物の分析法は、問題があるとの指摘もあり<sup>6)</sup>、今後、超微量分析法を開発する必要がある。また、バックグラウンド地域として評価するためには、これらの化合物を濃縮する水生生物の分析が必要であろう。

#### 引用文献

- 1) Keith, L. H. and W. A. Telliard (1979): Priority pollutants. I - a perspective view. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 416-423.
- 2) Munn, R. E. (1973): Global environmental monitoring system (GEMS). Action phase I. ICSU-SCOPE.
- 3) Suzuki, M., Y. Yamato and T. Akiyama (1974): BHC (1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane) residue concentrations and their seasonal variation in aquatic environments in the Kitakyushu district, Japan, 1970-1973. *Water Res.* **8**, 643-649.
- 4) Gummer, Wm. D. (1980): Pesticide monitoring in the prairies of western Canada. Hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in the aquatic environment. p. 345-372, Plenum Press (New York and London).
- 5) Wegman, R. C. C. and P. A. Greve (1978): Organochlorines, Cholinesterase inhibitors, and aromatic amines in Dutch water samples, September 1969-December 1975. *Pestic. Monit. J.*, **12**, 149-162.
- 6) Picer, N. and M. Picer (1980): Evaluation of macroreticular resins for the determination of low concentrations of chlorinated hydrocarbons in sea water and tap water. *J. Chromatog.*, **193**, 357-369.

## I - 2.5 摩周湖底質の採取と分析

### Sampling and Analysis of Lake Mashu Sediment Cores

瀬山春彦<sup>1</sup>・相馬光之<sup>1</sup>・森田昌敏<sup>1</sup>  
相馬悠子<sup>1</sup>・河合崇欣<sup>1</sup>

Haruhiko SEYAMA<sup>1</sup>, Mitsuyuki SOMA<sup>1</sup>, Masatoshi MORITA<sup>1</sup>,  
Yuko SOMA<sup>1</sup> and Takayoshi KAWAI<sup>1</sup>

#### Abstract

As the initial stage of a study to determine the concentration level of environmental pollutants in sediment sampled from background areas, a preliminary sampling of sediment cores was undertaken at Lake Mashu in Hokkaido, Japan. The qualitative elemental analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and quantitative analysis of benzo[a]pyrene (B[a]P) by liquid chromatography were carried out for the sediment cores.

#### まえがき

底質中の環境汚染物質量のバックグラウンド値を求めるための試料として、摩周湖底質試料の試験的な採取を行い、その試料のX線光電子分光法 (ESCA 又は XPS) による定性的な元素分析および代表的な発がん性環境汚染有機物ベンゾ [ a ] ピレン ( B [ a ] P ) の定量分析により、摩周湖底質試料の形態について検討を行った。

#### 1. 試料採取および処理

摩周湖底質のコアサンプルは、1981年6月28日に摩周湖 St. 1 において2本採取された。サンプルチューブは内径 4 cm、長さ 33 cm のアクリル樹脂製のものを使用し、底質試料採取後サンプルチューブの上下にゴム (赤) 栓をして公害研究所へ持ち帰った。採取直後のコアサンプルの写真を図 1 に示す。採取した2本のコアサンプルのうちサンプルAは底質表面約 10 cm の試料であり、サンプルBはサンプルチューブ内の上から下まで完全に底質試料が詰まっており、底質の表面部分を含まない試料 (底質表面からの深さは不明) である。

持ち帰った底質試料は次の手続きで処理された。まず、サンプルチューブに入ったままの試料を

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

-20℃で凍結してからサンプルチューブより抜き取り、ロ紙上に静置して室温で解凍した。その後、ステンレス製の包丁を用い可能なかぎり識別される層ごとにガラス製シャーレに試料を分け取り、風乾を行い、最終的に試料庫(-20℃)内に保存した。

底質試料を各層に分割する際に撮影したコアサンプルAおよびBの縦断面の写真を図2,3に示す。写真に付されている番号は分割された試料を区別するための試料番号である。写真から分かるように、摩周湖底質試料は不均一で多数の層から成り立っている。コアサンプルAは8種の試料(試料1~8)に分割された(図2参照)。このうち、試料3は赤茶色の表面層(試料1)とその下の灰色の層(試料2)のうち明確に両者が分離できず混合してしまった試料で単一の層の試料ではない。試料4は灰色の層である試料2と5の間にある赤茶色の層であるが、試料5との分離が悪く試料5との混合物である。試料6は試料5中に含まれていた白い砂状粒子であるが、これも試料5が混入している。試料8は試料5の下にある茶色の薄い層、試料7は試料8より下の層全体(細かい分割不能)である。コアサンプルBは13種の試料(試料11~23)に分割された(図3参照)。最上部は黄土色の層(試料11)、赤茶色の層(試料12)、明るい灰色の層(試料13)から成っており、試料14はうまく分離できなかったこれら3層の混合物である。試料13の下には約15cmにわたって黒い縞のある灰色の層が続いている。この層は約5cmづつ3個の部分に分割して試料とした(試料15,17,18)。なお、この層中の黒色部分は明確な層を形成しておらず、さらに、空気にさらされて乾燥するにつれて徐々に灰色に変色してこの層の灰色の部分と区別できなくなった。従って、この層から黒色部分全体を分離するのは困難であり、そのごく一部だけを分離して黒色部分の試料(試料16)とした。図3の写真では層がくずれてしまっており判然としないが、試料18の下には深緑を帯びた灰色の層(試料19)、灰色の層(試料20)、こげ茶色の層(試料21)、赤茶色の層(試料22)が続いている。試料23は試料22より下の層全体である。

## 2. X線光電子分光法による分析

摩周湖底質のコアサンプルは不均一で多数の層から成り立っている。そこで、各層間の元素組成の相違を知るために、分割された底質試料のうち外観の異なるいくつかのものについてX線光電子分光法により各試料中に含まれている元素の定性分析を行った。測定はコアサンプルAの試料1, 5, 6およびコアサンプルBの試料13, 16, 17, 19, 21の合計8試料について行った。測定装置はVG社製ESCA LAB 5を用い、X線源にはAl K $\alpha$ 線を使用した。各底質試料はメノウ乳鉢ですりつぶした後、直径約1cmのステンレス製サンプルホルダー上に貼り付けた両面接着テープ上に塗付して測定用試料とし、室温で測定を行った。同一条件の測定により得られたいくつかのX線光電子スペクトルを図4~6に、主要なピークの強度を表1に示す。図4~6において縦軸のスケールは各々同一にそろえてある。また、横軸の結合エネルギーは測定されたままの値で、試料のチャージアップ等により生じるずれを補正していない。図5に示したピークのうちCa 2pピーク(2p $_{3/2}$ と2p $_{1/2}$ のダブルレット)はMg オージェ(KL $_1$  L $_{2,3}$ )ピークと重なるため、Ca

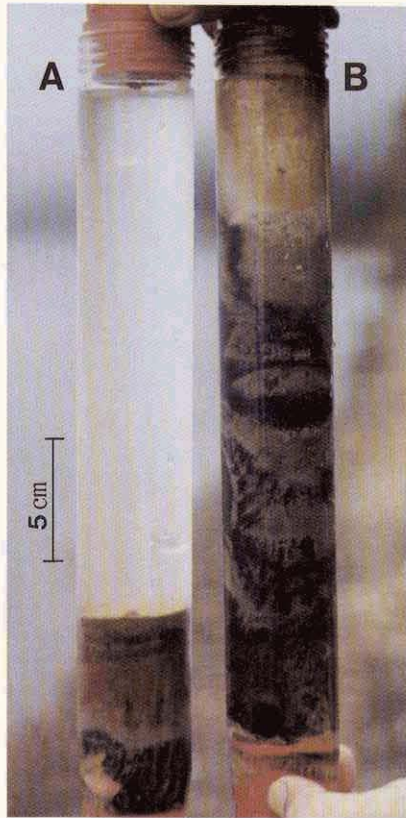


図 1 摩周湖底質コアサンプル A および B

Fig. 1 Lake Mashu sediment core sample A and B.

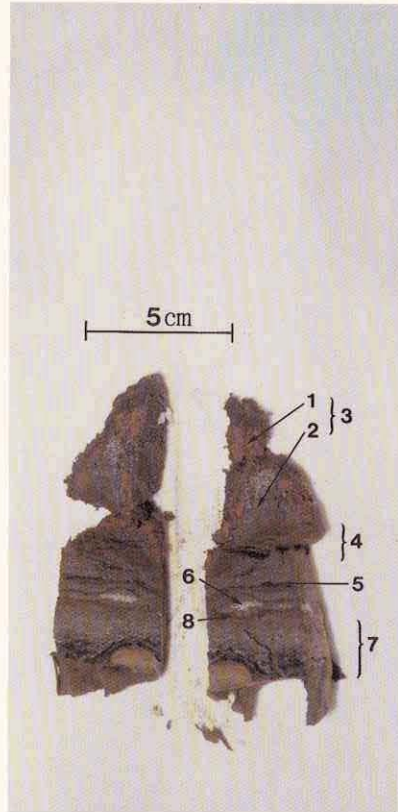


図 2 摩周湖底質コアサンプル A の縦断面

数字は分割された試料の試料番号.  
Fig. 2 Vertical sectional view of Lake Mashu sediment core sample A. The numbers indicate subdivided sample No.

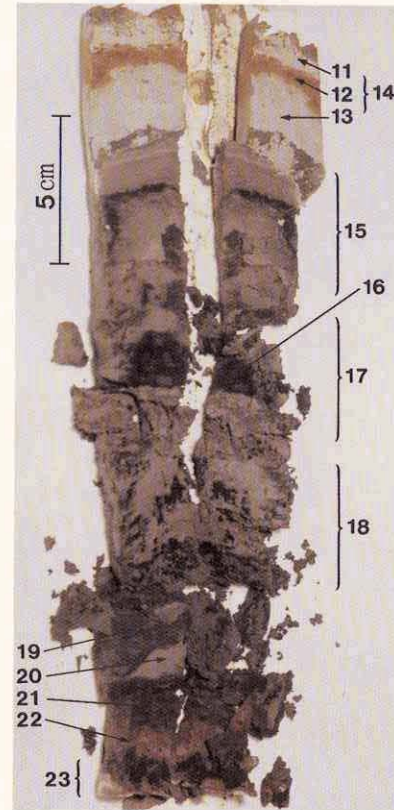


図 3 摩周湖底質コアサンプル B の縦断面

数字は分割された試料の試料番号.  
Fig. 3 Vertical sectional view of Lake Mashu sediment core sample B. The numbers indicate subdivided sample No.

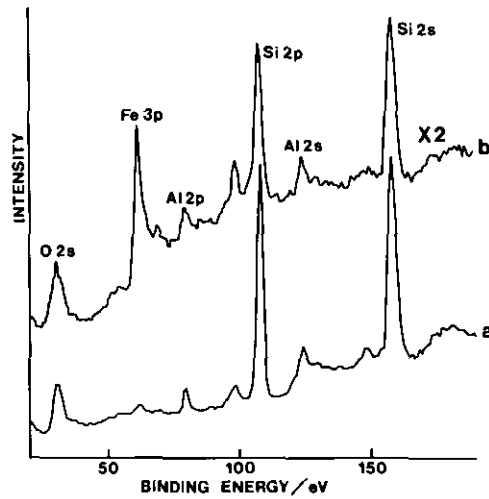


図 4 摩周湖底質試料の X 線光電子スペクトル  
結合エネルギー範囲 20 ~ 190 eV. (a) 試料 17, (b) 試料 1.

Fig. 4 X-Ray photoelectron spectra (binding energy range from 20 to 190 eV) of Lake Mashu sediment samples  
a. sample 17 and b. sample 1.

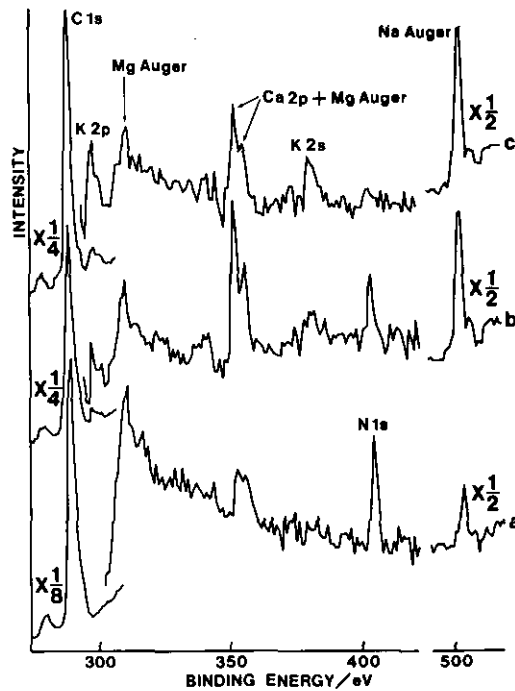


図 5 摩周湖底質試料の X 線光電子スペクトル  
結合エネルギー範囲 270 ~ 520 eV. (a) 試料 5, (b) 試料 6, (c) 試料 13.

Fig. 5 X-Ray photoelectron spectra (binding energy range from 270 to 520 eV) of Lake Mashu sediment samples  
a. sample 5, b. sample 6 and c. sample 13.



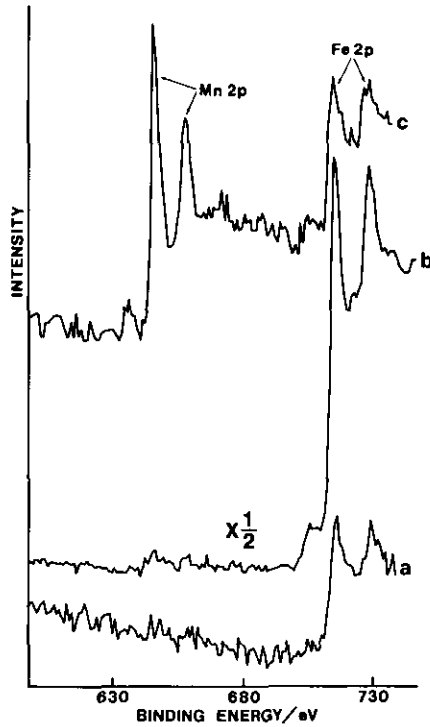


図 6 摩周湖底質試料の Mn 2p, Fe 2p 光電子スペクトル  
(a) 試料 17, (b) 試料 1, (c) 試料 21.

Fig. 6 Mn 2p and Fe 2p photoelectron spectra of Lake Mashu sediment samples  
a. sample 17, b. sample 1 and c. sample 21.

表 1 摩周湖底質試料の X線光電子スペクトルのピーク強度 (kcps)

Table 1 Peak intensities of X-ray photoelectron spectra of Lake Mashu sediment samples (kcps)

Sample No.	1	5	6	13	16	17	19	21
Si 2s	1.3	2.6	3.0	3.5	3.5	3.4	3.4	2.8
Al 2p	0.2	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
Fe 2p <sub>3/2</sub>	5.5	0.8	0.7	0.7	0.8	0.9	3.2	1.1
C 1s	8.9	9.0	3.5	4.6	8.3	7.5	6.7	7.0
N 1s	0.3	0.5	0.3	<0.2	0.5	0.5	0.4	0.5
O 1s	19	27	27	26	32	31	33	29
Na Auger KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub>	<0.3	0.5	1.2	1.3	0.5	0.4	0.3	0.4
K 2p	—	—	0.2	0.4	—	—	—	—
Mn 2p <sub>3/2</sub>	<0.5	—	—	—	—	—	<0.5	2.4

2p ピークの強度が弱い（または Mg オージェ (KL<sub>1</sub>L<sub>23</sub>) ピークの強度が強い) と見かけ上 Ca 2p<sub>1/2</sub> ピークの強度が Ca 2p<sub>3/2</sub> ピークの強度に対して増大し、Ca 2p ピークのダブルレットは判然としなくなる (図5a 参照)。一方、Ca 2p ピークの強度が強い（または Mg オージェ (KL<sub>1</sub>L<sub>23</sub>) ピークの強度が弱い) と Ca 2p ピークのダブルレットがはっきり現れる (図5b 参照)。また、運動エネルギー約 1180 eV (見かけ上の結合エネルギー約 310 eV) に現れている Mg オージェ (KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub>) のピークは、Cl<sub>1s</sub> のエネルギーロスピーク上に乗っているため、そのピーク強度は判然としな。図5には Cl<sub>1s</sub> および N<sub>1s</sub> のスペクトルも示されている。測定されたすべての試料において O<sub>1s</sub> ピークに次いで強いピークとして現れている Cl<sub>1s</sub> ピークは、大部分有機物によるものと推定される。この Cl<sub>1s</sub> ピークの結合エネルギーを 285 eV として補正した N<sub>1s</sub> ピークの結合エネルギーをほとんど N<sub>1s</sub> ピークが検出されなかった試料 13 以外の試料について求めるといずれも約 400 eV となり、N<sub>1s</sub> ピークも大部分アミン基等の有機物中の窒素と考えられる。なお、Cl<sub>1s</sub> ピークに対しては、試料に本来存在している有機物のほかに、試料表面に付着している汚染有機物の寄与も考えられる。図6に示されている Fe 2p および Mn 2p ピークはいずれも 2p<sub>3/2</sub>, 2p<sub>1/2</sub> より成るダブルレットとして現れている。図4~6および表1より明らかなように、各試料の元素組成にはいくつかの相違が認められたので、以下に測定により明らかとなった各試料の特徴について述べる。

試料1は他の測定された試料と比較すると Fe 2p ピークが約2~8倍も大きく (図6参照)、逆に Si, Al の 2s, 2p ピークは他の試料の約 1/2 ないしそれ以下の強度しかなく (図4参照)、かなり Fe に富んでいると考えられる。試料5では Si, Al, Fe 等の元素が測定された他の試料と比較してそれほど増減なく検出された。試料6では K の存在が認められたほか、Na オージェ (KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub>) および Ca 2p ピークの強度も大きく Na, K, Ca に富んでいた (図5参照)。試料13は K 2p, Na オージェ (KL<sub>23</sub>L<sub>23</sub>) の強度が測定された試料中で最も強く Na, K に富んでいるが、N<sub>1s</sub> ピークはほとんど検出できなかった (図5参照)。試料16, 試料17の測定結果は類似しており、特に他の試料と比較して多い (または少ない) 元素は見受けられなかった。試料19では Fe 2p ピークが比較的強く現れた。試料21では他の試料においてほとんど検出できなかった Mn 2p ピークが非常に強く現れているのが特徴的であった。

以上のような試料間での差が X 線光電子スペクトルから確認され、摩周湖底質は組成の異なるいくつかの層から成り立っていることが明らかとなった。なお、X 線光電子分光法により得られるのは固体表面数 Å ~ 数十 Å 層の情報であり、この結果はそのまま各試料のバルクの組成に対応するものではない。

### 3. ベンゾ [ a ] ピレンの分析

#### 3.1 分析方法

##### 3.1.1 抽出

風乾試料を 500 mg とり、アセトン 5 ml を加えて超音波洗浄し、つづいて 2500 rpm で 10 分間遠心分離にかけ沈殿を沈め上清を集める。再度アセトン 5 ml を加えて同じ操作を行う。母液と合わせ全量を evaporate し、アセトニトリル 0.5 ml に溶かし、HPLC 試料とする。

### 3.1.2 HPLC-FL 検出

ODS-アセトニトリル水 (80/20) 2 ml/min 分配系を用い、ウォーターズ製液クロで分析した。検出は日立 650-10 LC を用い 366 nm の励起、403 nm の発光で測定した。

## 3.2 分析結果

図 2.3 に分析に使用したコアサンプルの各区分、図 7~12 に各サンプルの HPLC クロマトグラムを示す。

HPLC クロマトグラムは、いくつかの大きなピークをもっており、矢印をつけたピークがベンゾ [a] ピレンに対応する。このことは、試料溶液にベンゾ [a] ピレンを添加した後 Co-inject し、ピークが完全に重なり合うことにより確認した。

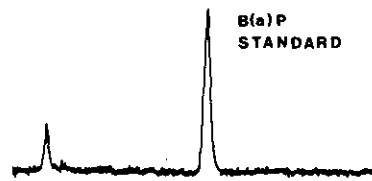
底質中の B [a] P 濃度を日本のいくつかの地点と比較すると次表 2 のようになる。摩周湖は霞が浦の値よりも一けた低く、明らかに汚染の少ない湖であることが分かった。深さごとに、B [a] P の濃度のプロットしたものが図 13 である。

B [a] P の濃度は上層で高く、下層で低い。このことを B [a] P の新しい汚染が進行していると考えらるべきであるか、あるいは下層では年代と共に無機化が進み B [a] P が消滅していった結果と考えるかは現在の実験では確定することができなかった。

表 2 いくつかの底質試料 (表面底質) 中のベンゾ [a] ピレン濃度

Table 2 B[a]P concentrations in several sediment samples (surface sediments)

	地 点	平均濃度 (μg/kg)
海 底 土	川崎港石油コンビ ナート付近	144
河川底土	多 摩 川 大師橋下	~ 50
湖 底 土	霞 ヶ 浦 St. 7	50
同 上	摩 周 湖 St. 1	2



1

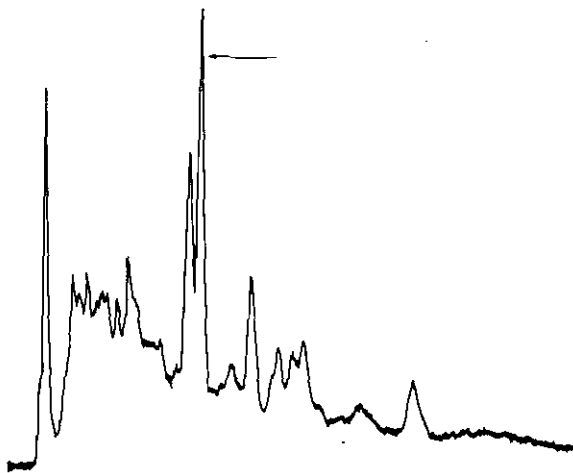
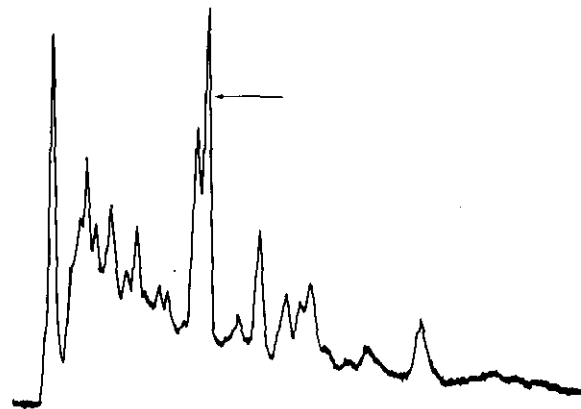


図 7 摩周湖底質試料の液体クロマトグラム、標準ベンゾ〔a〕ピレンおよび試料1。  
矢印をつけたピークがベンゾ〔a〕ピレンに対応。

Fig. 7 Liquid chromatograms of B[a]P standard and Lake Mashu sediment sample 1  
Arrow points to B[a]P peak.

2



4

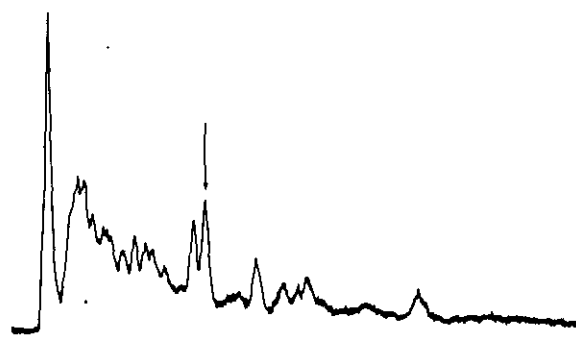


図 8 摩周湖底質試料の液体クロマトグラム、試料2,4。  
矢印をつけたピークがベンゾ〔a〕ピレンに対応。

Fig. 8 Liquid chromatograms of Lake Mashu sediment sample 2 and 4  
Arrow points to B[a]P peak.

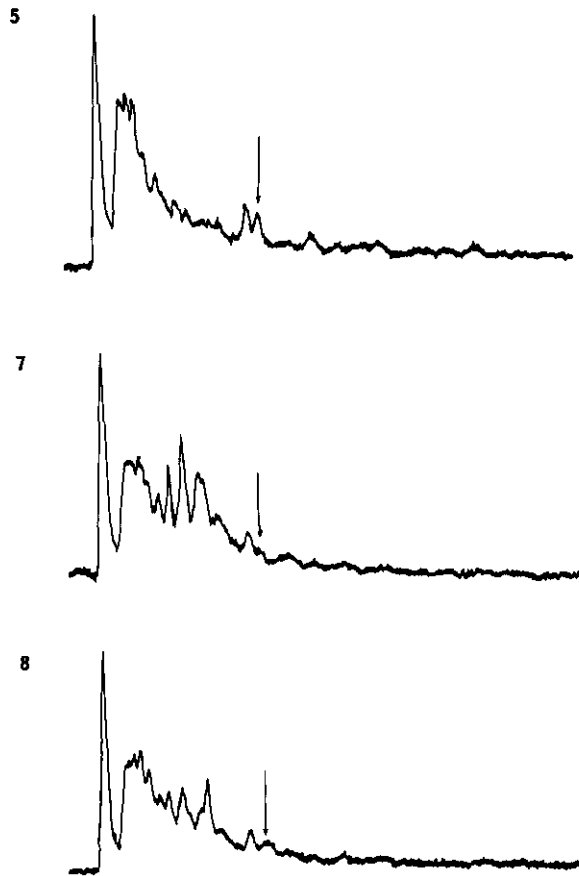


図 9 摩周湖底質試料の液体クロマトグラム。試料 5, 7, 8。  
矢印をつけたピークがベンゾ〔a〕ピレンに対応。  
Fig. 9 Liquid chromatograms of Lake Mashu sediment sample  
5, 7 and 8  
Arrow points to B[a]P peak.

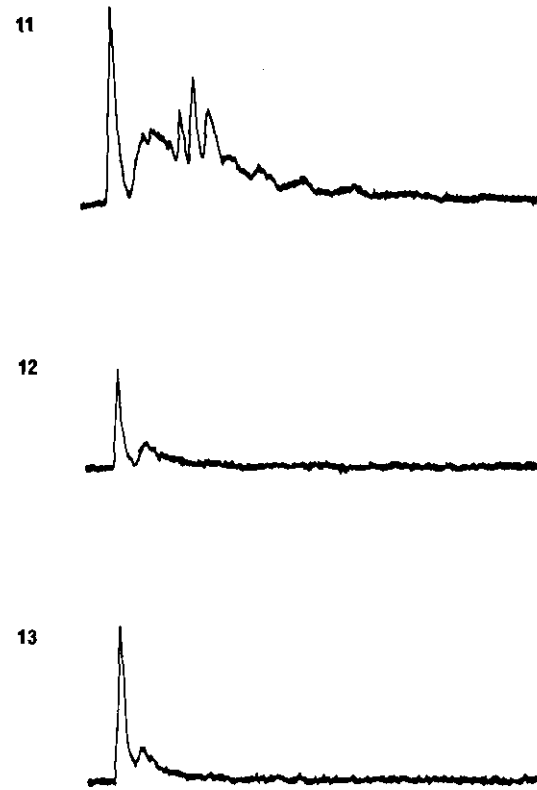


図 10 摩周湖底質試料の液体クロマトグラム。試料 11, 12, 13。  
Fig. 10 Liquid chromatograms of Lake Mashu sediment sample  
11, 12 and 13

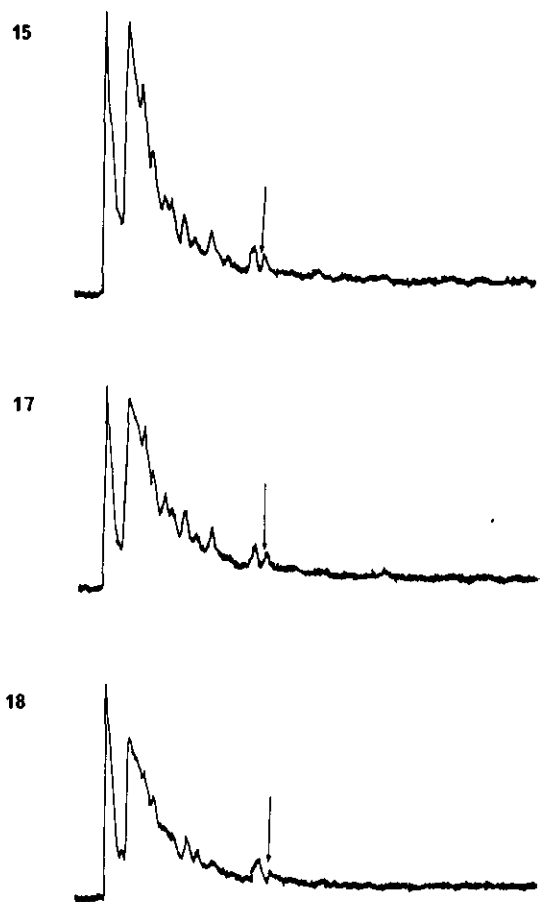


図 11 摩周湖底質試料の液体クロマトグラム。試料15, 17, 18, 矢印をつけたピークがベンゾ[ a ]ピレンに対応。

Fig. 11 Liquid chromatograms of Lake Mashu sediment sample 15, 17 and 18  
Arrow points to B[a]P peak.

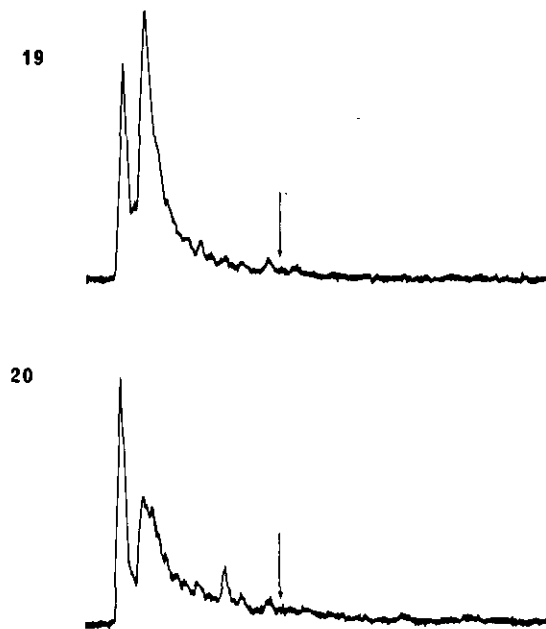


図 12 摩周湖底質試料の液体クロマトグラム。試料19, 20, 矢印をつけたピークがベンゾ[ a ]ピレンに対応。

Fig. 12 Liquid chromatograms of Lake Mashu sediment sample 19 and 20  
Arrow points to B[a]P peak.

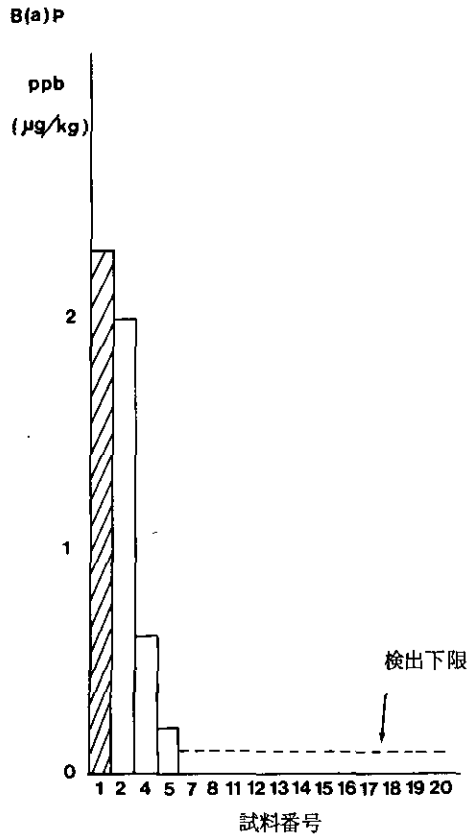


図 13 摩周湖底質中のベンゾ〔a〕ピレンの深さ分布  
 Fig. 13 Depth profile of B[a]P concentration in Lake Mashu sediment cores

### I-3. 大気成分のバックグラウンド調査

#### Measurements of Background Air Qualities

溝口次夫<sup>1</sup>・功刀正行<sup>1</sup>・伊藤裕康<sup>1</sup>  
西川雅高<sup>1</sup>・植弘澄子<sup>1</sup>・宮坂恵子<sup>1</sup>  
廣瀬妙子<sup>2</sup>

Tsuguo MIZOGUCHI<sup>1</sup>, Masayuki KUNUGI<sup>1</sup>, Hiroyasu ITO<sup>1</sup>,  
Masataka NISHIKAWA<sup>1</sup>, Sumiko UEHIRO<sup>1</sup>, Keiko MIYASAKA<sup>1</sup>  
and Taeko HIROSE<sup>2</sup>

#### Abstract

The present atmospheric level of background air pollutants was measured on Sanriku-cho, Iwate pref., Ogawa-mura, Ibaraki pref., Mt. Yamizo, Lake Kurobe site and Haginari damsite, Akita pref..

The purpose of these measurements is to search and select the site whose air quality level is considered to be background air pollution in Japan.

The observations of SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in the air at Sanriku-cho were carried out in October 1980 and their average values were 1 ppb, 3 ppb, 2 ppb and 36 ppb respectively. The average values of SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in the air observed at Lake Kurobe site in August 1981 were 3 ppb, 1 ppb, 0 ppb and 29 ppb respectively.

The air pollution concentration in these sites might be expected to be background air pollution level in Japan.

#### 1. まえがき

環境中の汚染物質の濃度が過去に比べてどうか、これからどうなるか、ということを知ることは私たち人類の未来にとって極めて重要なことである。そのためには環境中の汚染成分の濃度の変化をモニタリングしなければならない。

地球上の炭酸ガス濃度はハワイ島のマウナロア<sup>1)2)</sup>での測定によれば、この19年間に約6%上昇しているという。前世紀の末には290 ppm程度であつたらしい濃度が、最近では人為的な汚染

- 
1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
  2. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Engineering Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba,  
Ibaraki 305, Japan



の直接の影響がないと考えられる地域で 330～340 ppm になっている<sup>3)</sup>。今世紀に入って、しかも、後半になってから化石燃料消費の急増がこのような結果をもたらしている。この濃度の上昇は燃料の燃焼によって生ずる炭酸ガス量のほぼ 1/2 程度と推定されている<sup>4)</sup>。マウナロア以外に、南極<sup>5)</sup>、北スウェーデン<sup>6)</sup>、太平洋上での過去 10 年以上に及ぶ炭酸ガス濃度の測定があるがいずれも同様の傾向を示している。

炭酸ガス自身は大気汚染成分ではないが、地球上の気候の変動に影響がある<sup>7) 8)</sup>としてグローバルな気象学的見地からモニタリングが行われている。亜硫酸ガス、窒素酸化物などの多種多様な大気汚染成分の動向についてもグローバルな規模でのバックグラウンドモニタリングが必要であることは論をまたない。

## 2. 大気汚染モニタリングの現状

わが国では 1950 年代の後半から始まった産業の高度成長、モータリゼーションの進展が引き起こした環境汚染、とくに大気汚染に対処するため 1960 年代の後半から東京、大阪、四日市などにおいて大気汚染監視システムが設置されている<sup>9)</sup>。このモニタリングシステムの主な目的は、大気汚染濃度をリアルタイムで検知し、または、予測することによって、高濃度汚染地域での大気汚染エピソードを未然に防止すること、および環境基準値との適合性のチェック、将来の開発等に備えてのアセスメントの資料とすることなどである。これらのモニタリングによって生じたデータは、それぞれの地域、分野において、有効に利用されている。このような目的で設置されているモニタリングステーションは全国で、1980 年 3 月末日現在で 1580 局となっている。しかし、これらのステーションの中には、目的が異なるため、それぞれの地域のバックグラウンド濃度を示していると思われるものはほとんど見られない。環境庁が地方自治体に依頼して行っている国設大気汚染モニタリングステーションの中にバックグラウンド地域と考えられているところが 5 か所含まれているが、バックグラウンドモニタリングに必要な注意はあまりはられていないようである。わが国における継続したバックグラウンドモニタリングは WMO (World Meteorological Organization) のバックグラウンドモニタリング計画<sup>10)</sup>に基づいて設置されている岩手県気仙郡三陸町綾里の大気汚染観測所が唯一のものと思われる。しかし、ここでは大気汚染成分として、大気混濁度、降雨水および降下ばいじん中の汚染成分の分析を行っているが、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、O<sub>3</sub>、および HC など汚染地域で重要視されている大気汚染成分は測定していない<sup>11)</sup>。

短期間あるいは一時的なバックグラウンドモニタリングは最近、大学等<sup>12) 13)</sup>の研究者を中心に数多く行われているが、環境庁が 1972 年から 1976 年までの 5 か年にわたって、全国公害研協議会に委託して行ったバックグラウンド調査が最も規模が大きく各分野に及んでいる<sup>14)</sup> (内部の一部は次節で紹介する)。また、わが国で最も汚染の少ないと思われる地点でのバックグラウンド調査は気象研究所が 1974 年～1976 年にかけて太平洋上の南鳥島などで行ったものであろう (これも次節で紹介する)<sup>15)</sup> その他、群馬県<sup>17)</sup>、栃木県<sup>18)</sup>、長野県<sup>16)</sup>、神奈川県<sup>19)</sup>などの地方公害研究

所が独自にそれぞれの県内のバックグラウンド調査を行っている<sup>20) 21) 22) 23)</sup>。

次に、諸外国のバックグラウンドモニタリングの体制について紹介する。

ヨーロッパはわが国と違い陸地あるいは河川を隔て隣国と接し、お互いの直接の影響下に発生源、住宅地域などがあるため、古くから国際間の環境汚染問題がしばしば起こっているようである。そのため、環境監視に国際的な体制が緊密に取られている<sup>24) 25)</sup>。

OECD は 1960 年代の後半にグローバルな汚染のモニタリングの必要性を提唱し、WMO にその実行を依頼している。WMO はそれを受けて、また、自ら環境汚染の悪化が全球的規模の気候変動の要因になる恐れがあるとして、大気バックグラウンドレベルのモニタリングの実施を決議している。その決議に基づいて WMO のバックグラウンドモニタリングネットワークが計画され、実行に移されている。図 1 にネットワーク計画を示すが、地球上に約 130 ステーションが分布される<sup>26)</sup>。

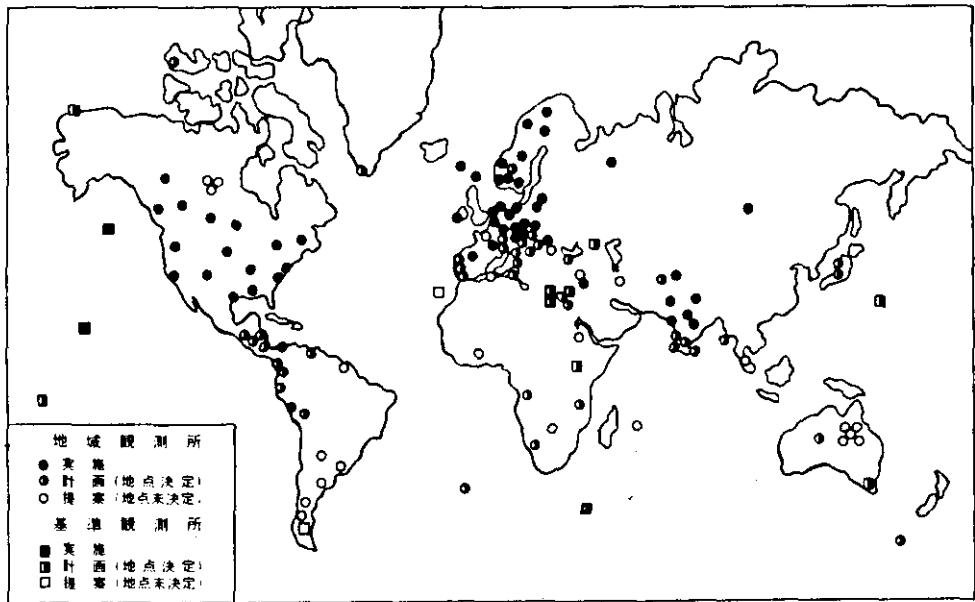


図 1 WMO のバックグラウンド大気汚染モニタリング計画<sup>26)</sup>  
Fig. 1 WMO network for monitoring background air pollution

1972 年スウェーデンのストックホルムで開かれた 国連人間環境会議 において、環境のグローバル汚染の重要性が指摘され、国連環境計画 UNEP (United Nation Environmental Programme) が設けられた。この中に地球環境監視計画 GEMS (Global Environmental Monitoring System) が含まれ、バックグラウンドモニタリング計画も進められている<sup>27)</sup>。

また、UNEP の要請を受けて国際学術連合会議 ICSU (International Council of Scientific Unions) では環境問題科学委員会 SCOPE (Scientific Committee On Problems

of the Environment) が環境モニタリングのあり方を検討している<sup>28)</sup>。

### 3. 大気成分のバックグラウンドレベルの測定に関するこれまでの調査、研究

大気成分のバックグラウンド値に関する長期的モニタリングは前述したマウナロア、北スウェーデン、南極、北太平洋での二酸化炭素以外にはほとんど報文が見当たらない。しかし、短期間の調査に関するものはここ数年の間に各地で数多く行われている。そのうち内外の文献から数例について簡単に動向を紹介する。

#### 3.1 国外におけるバックグラウンド調査

##### (イ) ソヴィエトにおけるバックグラウンド測定の例<sup>29)</sup>

これは O. P. Petrenchur によるものでソヴィエト国内の WMO バックグラウンドネットワークの 6 か所において測定されたもので、かなり長期間の測定である。降雨水をサンプリングし、その化学成分を分析することによって、大気汚染の指標とする研究は数多く行われているが、これもその一つである。

前線性降雨水中から検出された溶解性無機成分は  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  であり、その量は地域に関係なく一定値を示していることから大気中のバックグラウンドレベルの汚染質であると結論している。

##### (ロ) 南米ボリビア山中での有機成分の測定<sup>30)</sup>

W. Cautreels らはバックグラウンド試料採取地域として南半球 Bolivia の La Paz 市北東 25 km にある Chacaltaya の Cosmic Ray 研究所 (高度 5200 m) の近くを選び、対照地域は Belgium の Antwerp 市の南 10 km にある住宅地域を選んでいる。試料大気はハイボリュームサンプラーでガラス繊維ろ紙に捕集した後、有機留分をソックスレー抽出により分離、無機物の除去、メチル化処理を経て分析に供している。

バックグラウンド地域における総粉じん量は対照地域の約 1/3 程度であったが、粉じん中に含まれる有機成分の組成は両地域とも非常に似ており、合わせて約 60 成分を同定し、定量している。

各有機組成成分を同族に分離してみると、脂肪族炭化水素および脂肪酸類はバックグラウンド地域が対照地域のそれぞれ約 1/3、約 1/10 であり、総粉じん量にほぼ比例すると考えられる。一方、多環芳香族炭化水素類は 1/10 ~ 1/300 ほど低い値が得られていることから、この値をもってバックグラウンド値と見なすことができるとしている。

##### (ハ) 南カリフォルニア上空におけるフロロカーボンの測定<sup>31)</sup>

フロロカーボン類は化学的に安定で、天然には存在しないであろうと考えられていることから、フロロカーボンを大気汚染の指標として定量することが考えられ、富永氏などのグループが各地で

測定を行っている。

これは、L. Zafonte らが南カリフォルニア上空においてフロロカーボン 11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ) およびフロロカーボン 12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) を測定したものである。試料の採取は飛行機を用い機首に取り付けた Pitot 管を通して 500 ml 容量のバイレックス製真空ビンに捕集している。試料は ECD 検出器付ガスクロマトグラフで分析している。オゾン濃度、気温、露点温度を同時に測定機を搭載して測定している。FC-11、FC-12 の濃度は高度の上昇につれて減少するが、高度 4,000~6,000 ft から 22,000 ft にかけてはほぼ一定値になる。したがって、FC-11 および FC-12 のバックグラウンドレベルはそれぞれ、0.060 ppb、0.090 ppb であると示唆されるとしている。

またオゾン濃度は 2,400~2,700 ft に形成された逆転層の底部で最大になり、そこから地上に近付くにつれて減少傾向を示している。地上における FC-11、FC-12 のバックグラウンドレベルは上空のそれぞれ 4 倍、10 倍程度高い値となっている。

### 3.2 国内でのバックグラウンド調査

(二) 綾里、乗鞍岳、南鳥島、父島における大気中の  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{O}_3$  濃度の測定<sup>15)</sup>

川村らは 1974~76 年にかけてわが国のバックグラウンドレベルの調査を行っている。調査地点は本州では現在 WMO バックグラウンドネットワークのリージョナルステーションとなっている岩手県気仙郡三陸町綾里、および日本アルプスにある乗鞍岳山頂付近(標高 2,770 m)である。また、離島では太平洋上の WMO バックグラウンドステーションの候補となっているわが国最東端北緯 24° 18' 東経 15° 58' に位置する南鳥島および小笠原諸島の父島である。測定は  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{O}_3$  について行っているが、 $\text{O}_3$  以外はそれぞれ、現在大気汚染モニタリングステーションで使われている自動測定機ではなく、既存の手分析法を川村らが自動化した測定機を用いて測定している。南鳥島は島内の発電設備などの影響がなければおそらくわが国で最も低いレベルのバックグラウンド濃度が得られるものと思われる。綾里は陸中海岸南端の綾里岬先端付近にあり、東および南よりの風では極めて濃度は低い西あるいは北方向からの風の際は内陸側の発生源の影響からやや濃度が高くなる。それぞれの地点での測定期間、測定結果等は表 1 のとおりである。

(三) 矢木沢ダムにおける環境大気調査<sup>17)</sup>

群馬県衛生公害研究所では昭和 53 年 7 月~8 月にかけて、同県内で最も汚染のレベルの低いところとして、県北奥利根湖にある矢木沢ダムにおいて大気成分のバックグラウンド濃度の測定を行っている。測定場所は沼田市の北方約 30 km のところで西に谷川岳(1963 m)、東に至仙山(2223 m)北に大水上山(1850 m)に囲まれた標高 866 m の地点である。ダムへは 1 日当たり 20~30 台の自動車があるが手前の駐車場までとなっており、ダムサイドまでは来ない。施設はダム管理棟のほかに、職員用宿舎および見学者用レストハウスがあるだけである。最も近い人家は 4.5 km 離れており、周囲 20 km 以内には民家および旅館以外の発生源はないようである。測

表 1 川村らによるバックグラウンド地点での測定結果<sup>15)</sup>

Table 1 Concentration of air pollutants measured at background sites by Kawamura *et al.*

観測地点	成分	濃度範囲	平均濃度
綾里	SO <sub>2</sub>	0.8~5.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1.9 $\pm$ 1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	NO <sub>2</sub>	0.9~4.8 "	1.8 $\pm$ 1.3 "
乗鞍岳	NO <sub>2</sub>	0.9~7.2 "	1.8 $\pm$ 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	NO	0.4~2.1 "	0.8 $\pm$ 0.4 "
	CO	0.07~0.27 ppm	0.13 $\pm$ 0.04 ppm
南鳥島	SO <sub>2</sub>	0.6~0.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.7 $\pm$ 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	NO <sub>2</sub>	0.6~3.2 "	1.2 $\pm$ 0.5 "
	NO	0.3~1.4 "	0.6 $\pm$ 0.2 "
	CO	0.10~0.19 ppm	0.15 $\pm$ 0.03 ppm
父島	SO <sub>2</sub>	0.4~1.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0.6 $\pm$ 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	CO	0.06~0.12 ppm	0.08 $\pm$ 0.02 ppm

表 2 矢木沢ダムでの測定結果<sup>17)</sup>

Table 2 Concentration of air pollutants at Yagisawa damsite Gunma pref.

測定項目	測定値	
	平均値(測定数)	範囲
二酸化硫黄 (GR型自動測定機) (ppb)	11.4 (1,026)	8 ~ 28
二酸化硫黄 (パラロザニン法) (ppb)	0.9 (95)	0 ~ 4
二酸化窒素 (ppb)	1.6 (1,038)	0 ~ 6
一酸化窒素 (ppb)	1.9 (1,038)	0 ~ 10
一酸化炭素 (pphm)	14.0 (500)	2 ~ 44
オゾン (ppb)	44 (47)	22 ~ 77
浮遊粒子状物質 (ピエゾバランス法) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	10.7 (981)	0 ~ 55
浮遊粒子状物質 (ローボリュームエアサンブラ法) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	23.9 (9)	13.2 ~ 31.5
気温 (°C)	22.8 (1,033)	10.9 ~ 30.9
湿度 (%)	75.0 (1,033)	16 ~ 98
風速 (m/s)	1.47 (1,056)	0 ~ 10

定は、SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、CO、O<sub>3</sub> 浮遊粒子状物質について行っている。測定結果は表 2 に示すとおりである。

(ハ) 日本各地における大気汚染成分のバックグラウンド濃度の測定<sup>14)</sup>

環境庁は全国公害研協議会に委託して昭和 47 年から 51 年までの 5 か年にわたってわが国各地の大気汚染成分のバックグラウンドレベルの測定を行っている。調査は各年度地域を統一し、次の 5 地域に分類して行っている。

① 海浜地域、② 屋外生活空間地域、③ 火山周辺地域、④ 離島、⑤ 山岳、森林、原野地域、  
このうち、③は特殊な条件でのバックグラウンドと考えられる。

海浜地域は千葉県白浜、三重県志摩および和歌山県潮岬で SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>x</sub>、O<sub>3</sub>、CO、NH<sub>3</sub>、Cl<sup>-</sup>、浮遊粒子状物質（金属成分の放射化分析も行われている）について測定されている。

離島は佐渡島、福江島および壱岐島で測定項目は上記のほかにはメタンおよび非メタン炭化水素が加えられている。

山岳、森林、原野地域は秋田県南由利カ原、新潟県浅草岳、長野県奥志賀高原、石川県白山麓および京都府芦生において行われ、測定成分はさらに Hg、H<sub>2</sub>S、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> および NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が追加されている。

以上の測定は測定法は統一されているが、測定機関がそれぞれ異なり、測定時の条件も違うのでその結果だけからは一様の評価はできないかも知れない。各地域分類ごとに詳細な報告書があるが、最終年度の「バックグラウンド調査総合解析書」<sup>32)</sup>では海浜地域、離島および山岳、森林、原野地域での測定値は日本における大気汚染物質のバックグラウンドレベルと考えられると結論している。

#### 4. バックグラウンドレベルと想定される地域での大気成分測定の概要

わが国各地域の大気汚染成分のバックグラウンドレベルの測定は前節で紹介したように全国公害研協議会でまとめたものなどがあるが、サンプリング手法、測定法などの検討も含めて、非汚染地域と思われる 5 か所を選び極めて短期間ではあるが測定を行ったのでその概要について報告する。

選定した地点は、WMO のリージョナルバックグラウンドステーションとなっている岩手県気仙郡三陸町綾里の近く三陸町吉浜の山中、茨城県那珂郡緒川村の山あい、福島県南部の八溝山頂付近、富山県黒部湖ダムサイトおよび秋田県北秋田郡荻形ダムサイトである。

測定は現在、一般環境の測定に使用されている大気汚染成分の自動測定機および簡易測定法によったが、濃度であることを考えて、手分析法を一部加えた。また、黒部湖では降雨のサンプリングを行い、その成分分析も行った。表 3 に使用した機器およびサンプリング法を一覧表にして示す。

次に、それぞれの測定地点の周辺の状況および測定結果について説明する。

表 3 測定に用いた計測法

Table 3 Used methods of measuring air pollutants

測定項目	測定法	自動 手動	使用地点
SO <sub>2</sub>	紫外線けい光法	自動測定機	③ ⑧ ⑩
	パラロザニン法	手分析法	③ ③
	二酸化鉛法	"	③ ③
NO	化学発光法	自動測定機	③ ③ ⑧ ⑩
NO <sub>2</sub>	化学発光法	"	③ ③ ⑧ ⑩
	ザルツマン法	手分析法	③ ③
	トリエタノール アミンろ紙法	"	③ ③
	デифュージョンガス サンプラー法	"	③ ③
O <sub>3</sub>	紫外線吸収法	自動測定機	全地点
CO	定電位電解法	"	③ ③ ⑧ ⑩
CH <sub>4</sub>	水素炎イオン化検出法	自動測定機	③ ③ ⑧ ⑩
NMHC	"	"	③ ③ ⑧ ⑩
SPM	光散乱法	"	③ ③ ⑧
	ピエゾバランス法	"	③
	ハーボリウムエア サンプラー	成分分析は けい光 X 線	③ ⑧ ⑩
	ローボリウムエア サンプラー	放射化分析を 用いた	全地点

注 ③ 三陸町 ③ 緒川村 ⑧ 八溝山 ⑧ 黒部湖 ⑩ 秋形ダム

#### 4.1 岩手県三陸町

測定は標高約 450 m にある 三陸町吉浜の東京大学宇宙航空研究所大気観測所の施設を借用して行った。測定地点は前述した綾里のバックグラウンドステーションの北西約 14 km のところにあり、綾里とはほぼ同様の低濃度域と想定される。綾里の測定結果によると東風（海風）の場合と西よりの風とでは少し濃度に差が認められる。吉浜は北方約 13 km のところに大発生源をもつ釜石市があるため、北風のときの汚染レベルが気になる。南方やはり約 13 km のところに大船渡市があり、その影響も考えられる。しかし、南、北共にいくつかの山を隔てているので距離の割には汚染の影響はないものと思われる測定地点は山上であるが、東方約 1.5 km のふもとを国道 45 号線が走っている。また、東方約 2 km の吉浜湾には漁船が出入し、特殊な気象条件では影響があるかも知れない。

測定を行った昭和 56 年 10 月 6 日～10 日の間の風向はほとんど西風で、測定値は非常に低い値

が得られている。

南米ボリビヤ山中で求められている浮遊粉じん濃度と比較すると、サンプリング期間にかなり差はあるが、ほとんど変わらない。年間を通じてのあらゆる風向における測定が必要であるが今回の調査の結果だけからは、バックグラウンドレベルが得られていると思う。図2に付近の地形図を示す。また、測定結果のまとめを表4に示す。

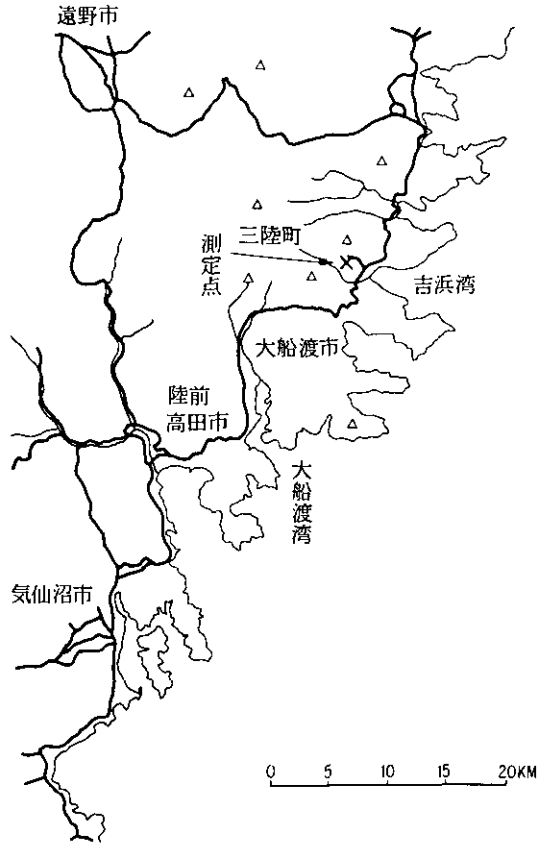


図 2 測定点周辺の地形  
Fig. 2 Topographic map of Sanriku area



表 4 測定結果のまとめ（三陸町）

Table 4 Concentration of air pollutants at Sanriku Iwate pref.

三陸町

	濃度範囲	平均濃度	測定期間	測定法
SO <sub>2</sub>	0 ~ 10*	1	10.8 ~ 10.11 10.10 ~ 11.10	紫外線けい光法 PbO <sub>2</sub> 法フアン付 " フアンなし
		0.039 ### 0.025 ###		
NO	0 ~ 28*	3	10.8 ~ 10.11	化学発光法
NO <sub>2</sub>	0 ~ 30* 0 ~ 2	2	10.8 ~ 10.11	" ザルツマン トリエタノール アミンろ紙法 ディフュージョン ガスサンプラー
		1		
		1.7		
		1.1		
CO	0 ~ 1#	0#	10.8 ~ 10.11	定電位電解法
O <sub>3</sub>	13 ~ 52	36	10.8 ~ 10.11	紫外線吸収法
CH <sub>4</sub>	1.62 ~ 1.71	1.67#	10.8 ~ 10.11	水素炎イオン化法
NMHC	-	(30)	10.8 ~ 10.11	"
SPM		13.1 ##	10.8 ~ 10.11	ローボリューム ハイボリューム 光散乱法
		18.3 ##		
		10.9 ##		

注) \*SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> の最大値はたき火などの汚染によるものと思われる

単位: ppb, #: ppm, ##: μg/m<sup>3</sup>, ###: mgSO<sub>2</sub>/day/100 cm<sup>2</sup>

#### 4.2 茨城県緒川村

測定地点は茨城県北部の山あいで、茨城県内では恐らく最も汚染レベルの低いと考えられる地域である。周辺はあまり高くない山に囲まれており、最寄りの国道 123 号まで約 3 km ある。測定地点は水戸市の北西約 35 km のところにあり、国立公害研究所からも約 60 km 北方に位置している。したがって、長期的モニタリングを実施する場所として距離的には有利である。しかし、周辺は発生源もなく直接の汚染の影響は受けないと思われるが、関東平野の北端から比較的近いため、広域的な汚染の影響を受けるものと考えたとバックグラウンドレベルとしてはやや高いかも知れない。図 3 に周辺の地形を示す。測定は昭和 55 年 11 月 17 日～21 日まで行ったが、その間の測定結果は表 5 のとおりである。

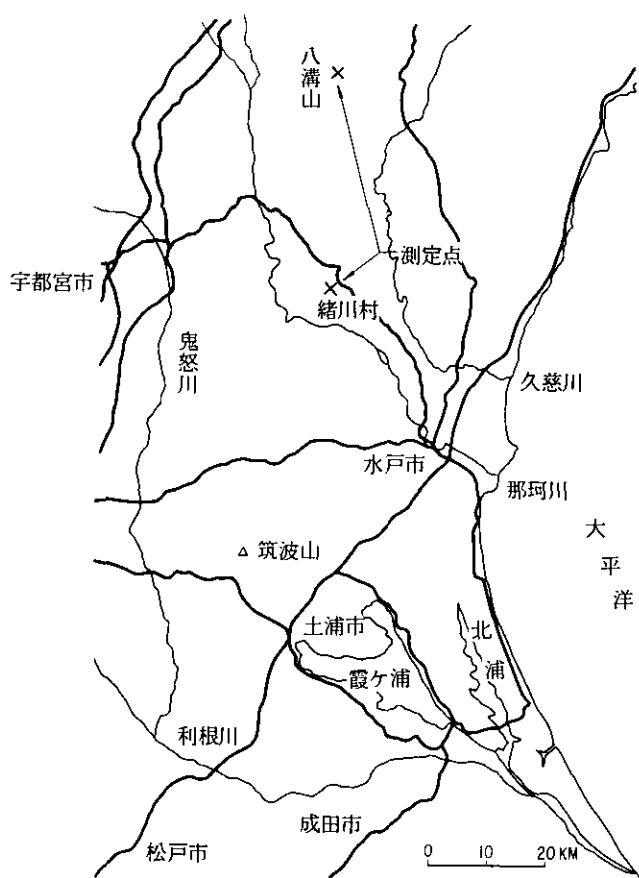


図 3 測定点周辺の地形

Fig. 3 Topographic map of Mt. Yamizo and Ogawa-area

表 5 測定結果のまとめ

Table 5 Concentration of air pollutants at Ogawa Ibaragi pref.

緒川村

	濃度範囲	平均濃度	測定期間	測定法
SO <sub>2</sub>	0 ~ 26  < 8	4	11.17 ~ 11.21	紫外線けい光法 PbO <sub>2</sub> ファン付 ファンなし
		0.033 ###	11.19 ~ 12.8	
		0.019 ###		11.17 ~ 11.20
NO	1 ~ 7	2	11.17 ~ 11.21	化学発光法
NO <sub>2</sub>	0 ~ 13  N	4	11.17 ~ 11.21	化学発光法
		2		NO <sub>2</sub> バッジ
		2	11.18 ~ 11.19	ガスパック
		1		ザルツマン法
O <sub>3</sub>	2 ~ 33	13	11.17 ~ 11.21	紫外線吸収法
CH <sub>4</sub>	1.66 ~ 1.88 #	1.70 #	11.18 ~ 11.21	水素炎イオン化法
NMHC	0.18 ~ 0.55 #	0.30 #	11.18 ~ 11.21	〃
SPM		38.4 ##	1  11.17 ~ 11.21	ハイボリウム
		38.7 ##		ローボリウム
		32.6 ##		電気集じん器
		49.4 ##		光散乱法
		46.2 ##		アンダーセン

注) 単位 : ppb, #: ppm, ##:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  , ###:  $\text{mgSO}_3/\text{day}/100 \text{ cm}^2$

### 4.3 福島県八溝山

測定地点は八溝山頂付近で標高約1,000 mである。福島県に属するが、茨城県、栃木県との県境付近である。南方約40 kmにかけて発生源はなく、また、北、東、西の三方は高い山に囲まれ、わずか南方だけがやや開けている地形のため、バックグラウンドレベルとしてはかなり低いと考えられる。測定期間は昭和56年6月29日～7月21日までとしたが、場所、電源等の関係で測定成分はオゾンと浮遊粉じんだけである。今回の浮遊粉じんの測定結果は平均  $23.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (ハイボリュームサンプラーによる)であった。また、オゾン濃度の日変化は図4のとおりである。

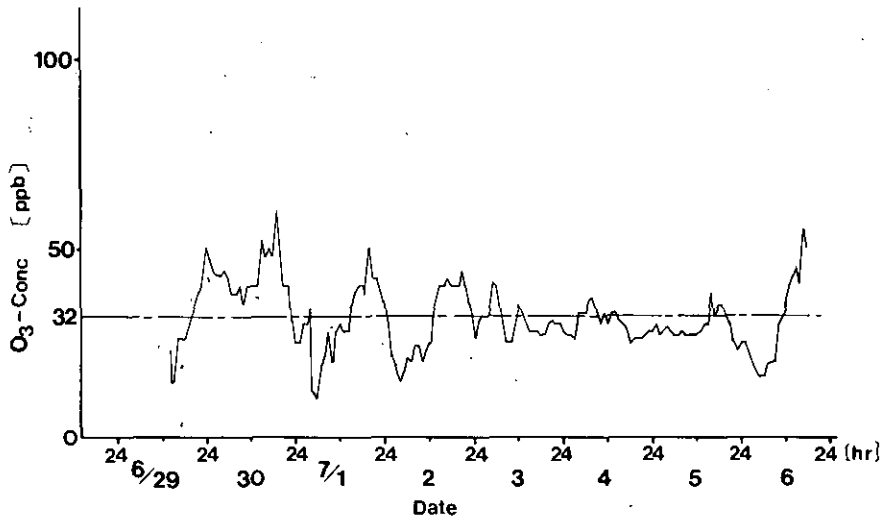


図 4 オゾン濃度の日変化(測定点:八溝山)

Fig. 4 Daily variation of O<sub>3</sub> concentration

#### 4.4 富山県黒部湖

わが国中央部の山岳地帯におけるバックグラウンド地点として黒部湖ダムサイトを選定した。この地域ではドライブウェイの開通による自動車排気ガスの影響に最も注意を要するので、ほとんどの自動車の進入を禁止している同地点を選び、関西電力㈱の協力を得て測定を行った。したがって自動車の影響は皆無とは言えないかも知れないが、同様の他の地域に比べると極めて影響が少ないと思われる。また標高約 1500 m の位置にあり、周囲がさらに高い山に囲まれていることなどの地理的条件となっているのでバックグラウンドレベルとしてはかなりランクが高いものと推定される。測定は昭和 56 年 8 月 18 日～20 日までわずか 3 日間であり、しかも、この間降雨もあったので今回の測定だけでは結論を出せないが、非常に低い値が得られている。

図 5 に周辺の地形を、表 6 に測定結果を示す。ここでは降雨をサンプリングし、イオンクロマトグラフィ、プラズマ発光分析装置によって成分分析したのでその結果を表 7 に示す。比較のため筑波でサンプリングした降雨成分を示すが極めて低いことが分かる。

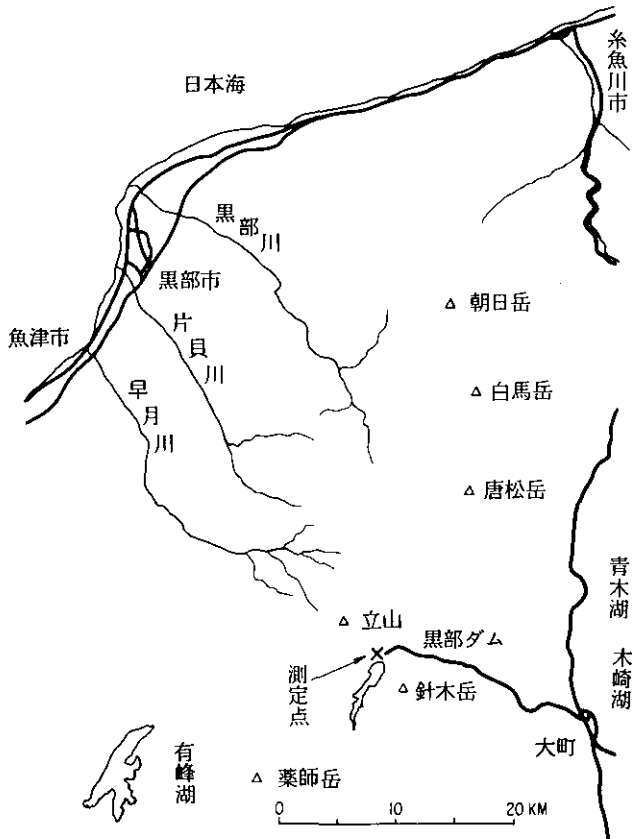


図 5 測定点周辺の地形

Fig. 5 Topographic map of Lake Kurobe area

表 6 測定結果のまとめ

Table 6 Concentration of air pollutants at Lake Kurobe site

黒部ダム				
	濃度範囲	平均濃度	測定期間	測定法
SO	0 ~ 15	3	8.18 ~ 8.20	紫外線けい光法
NO	0 ~ 3	1	8.18 ~ 8.20	化学発光法
NO <sub>2</sub>	0 ~ 1	(0)	8.18 ~ 8.20	〃
CO	0	(0) #	8.18 ~ 8.20	定電位電解法
O <sub>3</sub>	13 ~ 48	29	8.17 ~ 8.21	紫外線吸収法
CH <sub>4</sub>	1.60 ~ 1.75 #	1.64 #	8.17 ~ 8.20	水素炎イオン化法
NMHC	0.07 ~ 0.18	0.11 #	8.17 ~ 8.20	〃
SPM	0.0 ~ 40.0 ##	13.0 ##	8.18	ピエゾバランス法
	10.0 ~ 17.0 ##	14.0 ##	8.18 ~ 8.19	光散乱法
		14.0 ##	8.17 ~ 8.21	ローボリュームム

注) 単位 : ppb, #: ppm, ##:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

表 7 降雨水の分析結果

Table 7 Concentration of chemical compounds in precipitation

測定地	雨量		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	PH	電導度 $\mu\text{Vcm}^{-1}$
	mm		ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb		
黒部	(0	0)	0.3	0.05	1.20	30	50	10	22	5.1	5.7
	(1	3)	1.0 <sub>s</sub>	N.D.	1.0 <sub>s</sub>	30	50	10	35	4.7	7.7
公害研	0	1	4.9	1.39	2.7	860	150	179	700	4.1	28
	1	3	2.5	0.20	0.8	61	50	30	100	4.3	19

( )内は簡易測定による

#### 4.5 秋田県萩形ダムサイト

萩形ダムは秋田市の北東約 30 km のところにある 周囲を低い山に囲まれた地点で、日本海から約 30 km 東に位置している。周辺数十 km の範囲に大きな発生源もなく国道からもかなり距離があるので人為的汚染の直接の影響はないものと考えられる。東方 10 km 余りのところに温泉がある。

測定は昭和 56 年 10 月 6 日～9 日まで行った。図 6 に周辺の地形を示す。表 8 に測定結果を示す。

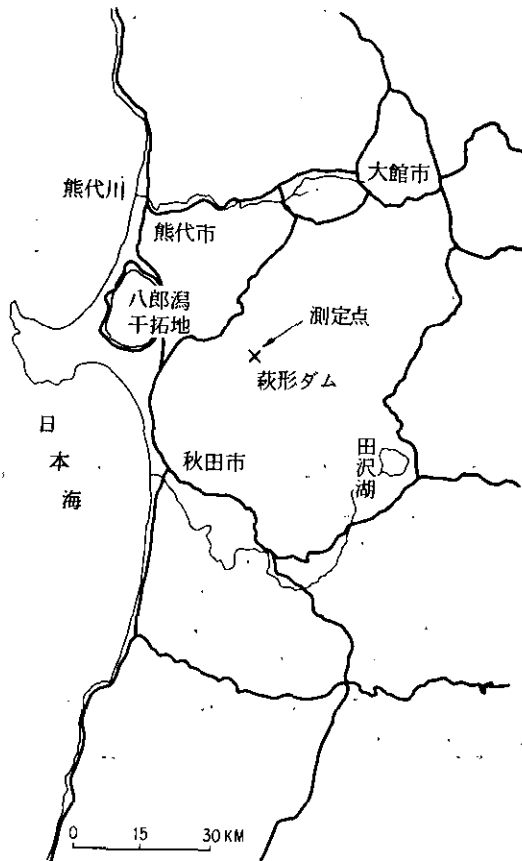


図 6 測定点周辺の地形  
Fig. 6 Topographic map of Haginari area

表 8 測定結果のまとめ

Table 8 Concentration of air pollutants at Haginari damsite Akita pref.

萩形ダム

	濃度範囲	平均濃度	測定期間	測定法
SO <sub>2</sub>	4 ~ 29	12	10.6 ~ 10.9	紫外線けい光法
NO	0 ~ 8	4	10.6 ~ 10.9	化学発光法
NO <sub>2</sub>	0 ~ 6	2	10.6 ~ 10.9	“
O <sub>3</sub>	10 ~ 48	28	10.6 ~ 10.9	紫外線吸収法
CH <sub>4</sub>	1.63 ~ 1.69	1.67#	10.6 ~ 10.9	水素炎イオン化法
NMHC	0.06 ~ 0.15	0.10#	10.6 ~ 10.9	“
SPM	—	9.6 ## 15.4 ##	10.6 ~ 10.9	ローボリューム ハイボリューム

注) 単位: ppb, #: ppm, ##: μg/m<sup>3</sup>

## 5. 考察

バックグラウンドレベルでの大気汚染成分の計測法の検討、バックグラウンド地点の選定およびバックグラウンド指標の検索を目的として、わが国各地域の非汚染地域においてフィールド調査を行い、その結果を報告したが、ここでは、それらの調査結果と従来の研究報告を含めて問題点を検討し、今後の方針を明確化することとする。

## 5.1. 低濃度地域での大気汚染成分の計測法

大気成分のうち O<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> などは非汚染地域においても汚染地域とあまり変わらない濃度を示すため、汚染地域で常時測定に用いられている自動測定機がそのまま用いられる。しかし、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO などは一般のモニタリングステーションで使用されている機器では検出できない恐れがある。

SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> および CO のバックグラウンド地域における測定を川村らは次のような計測機器を開発して行っている。SO<sub>2</sub> はパラロザニン法を自動化し、6時間バッチ方式としたもの、NO<sub>2</sub> は NaOH と Na<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub> の混合液を吸収液とした吸光光度法を自動化し、同じく6時間バッチ方式としたもの、また、CO については水銀蒸気転換法を自動化し、これらの自動測定機を用いて前述の南鳥島、父島、乗鞍岳および綾里において測定を行っている。

SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> は6時間バッチ方式であることによる吸収液の蒸発等の誤差、また SO<sub>2</sub>、CO については水銀を使用していること、さらに、いずれも湿式法であるため、保守管理が大変であることなど長期間モニタリング用の計測機器としてはそのまま利用できない。

われわれは SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub> についてはインピンジャーによるハンディサンプラーを用い、それぞれ



パラロザニン法およびザルツマン法を用いた。また、SO<sub>2</sub>の自動測定機は乾式法である紫外線蛍光法を用いた。さらに、三陸町、緒川村においてはPbO<sub>2</sub>法による簡易測定も行った。

NO、NO<sub>2</sub>の自動測定は化学発光法によった。三陸町ではNO<sub>2</sub>の簡易測定法であるトリエタノールアミンろ紙法およびディフュージョンガスサンプラー法も試験した。オゾンは紫外線吸収法、メタンおよび非メタン炭化水素は水素炎イオン化法、一酸化炭素は定電位電解法による自動測定機をそれぞれ使用した。浮遊粉じんは光散乱法、ピエゾバランス法による自動測定およびローボリュームエアサンプラーおよびハイボリュームサンプラーによつてろ過捕集を行いその成分分析を放射化分析、蛍光X線分析等によつて行った。

#### (i) SO<sub>2</sub>の測定法

SO<sub>2</sub>用インピンジャー型サンプラーの容量は30mlのものを使用し、吸収液を20ml充填したものをしたので、本来、1時間バッチ用であるが低濃度であるため24時間吸引した。そのため吸収液の蒸発損失等による誤差が無視できない。今後の測定にはサンプラーの容量を大きくし、吸収液量も数倍にし、また、途中での吸収液の補給等も考える必要がある。自動測定機による測定は感度不足と思われる。PbO<sub>2</sub>法による測定は1か月間必要とするため、三陸町と緒川村の2か所において行ったが、われわれが開発した通風式シュルターは従来使われている自然通風式シュルターの2～3倍の感度をもっているため、ある程度低濃度域でも使用できることが確認できた。

#### (ii) NO<sub>x</sub>の測定法

NO<sub>x</sub>測定用サンプラーの容量も30mlのものをいい、吸収液を10mlとしたものを使用した。やはり、24時間サンプリングを行ったのでSO<sub>2</sub>と同様の問題点がある。化学発光法による自動測定についてもSO<sub>2</sub>と同様の問題がある。三陸町、緒川村において簡易測定法のトリエタノールアミンろ紙法およびディフュージョンガスサンプラー法を用いたが、結果の精度については不明である。

#### (iii) COの測定

COの測定には定電位電解法を用いたが、感度不足のため値は得られていない。自動測定機ではほかに非分散赤外分光法、ガスクロマトグラフ法があり、定電位電解法よりも感度はよいが、これらの方法でもバックグラウンドレベルでの検出は無理であろう。

#### (iv) 浮遊粉じんの測定

浮遊粉じんの測定はろ過捕集法については捕集したろ紙中の粉じんの成分分析を行うため、ろ材の選定および粉じん量の確保が必要である。ハイボリュームエアサンプラーは普通24時間吸引であるがバックグラウンドレベルでは数倍の吸引時間が必要となる。今回の測定はいずれも短期間の

ため、吸引量が少なすぎるきらいがある。ローボリウムエアサンプラーは高濃度汚染地域でも1週間程度の吸引を行うため、捕集粉じん量は極めて少なく金属成分等の分析に支障をきたしている。

金属成分の分析を行うためのろ材で、できるだけ吸引量を多くしたサンプラーを現在、検討中である。自動測定機（ピエゾバランス法、光散乱法）はやはり感度が問題である。

#### (V) その他の測定法

オゾンは前述したように一般環境測定用の自動測定機（紫外線吸収法、化学発光法、ヨウ化カリウムによる吸光光度法）で十分であるが、今回は持ち運びおよび保守が簡単で、安定性の高い紫外線吸収法を使用した。メタン、非メタン炭化水素は水素炎イオン化法を用いたが三陸町などの地点では、ほとんど検出限界の値を示した。

### 5.2 バックグラウンド地点の選定

一般に大気成分のバックグラウンド地点を選定する場合には人為的汚染の影響を受けないということ念頭において、固定発生源、移動発生源の汚染の影響を直接受けないことはもちろん、大発生源からの距離を十分考えること、地形および年間の風配等も考慮に入れて経験的に選んでいる。

われわれが選定した5地点も、これまでの報文による選定地点もこれらをもとにして選ばれており、ほぼ予想どおりの結果を得ていると思われる。これらの概念を明確化するとほぼ次のようになる。

- 1) 大規模発生源（火力発電所、製鉄所、石油精製所など）から十分離れていること
- 2) 主要交通路（自動車道、航空路）からも離れていること
- 3) 小規模汚染源（民家の厨房など）も近くにないこと
- 4) 火山、温泉等の影響を受けないこと
- 5) 海岸線の場合、船舶の汚染の影響を受けないこと
- 6) できれば混合層の上に位置すること
- 7) 地形と気象条件を考慮すること

などである。

大気汚染によるグローバルな気候変動を憂慮して、その事前の対処を目的として計画されたWMOのバックグラウンドモニタリングネットワークのステーションはグローバルなバックグラウンド値を検知するため、その定義は極めて厳しい。WMOはバックグラウンドステーションを2種類に分け、一方をベースライン大気汚染ステーション、もう一方をリージョナル大気汚染ステーションと名付けている。

ベースラインステーションは次のように定められている。

- 1) 少なくとも、今後50年間は半径100 km以内のところには土地利用に大きな変化が予想されないこと

- 2) 人口集中地域、高速道路、航空路から離れていて、できれば孤島あるいは山岳の樹木限界線の上が望ましい
- 3) 火山活動、山火事および砂じんあらしなどの自然現象による大気汚染がほとんどないところ  
また、ベースラインステーションの管理についても次のような条件が付けられている。
- 4) モニタリング従事者が居住等のためにやむをえず起こす汚染は最小にくい止めること
- 5) 暖房、厨房などに必要な熱源はすべて電力とし、その電気は他の地域から供給すること
- 6) ステーションへの出入は必要最小限とし、その交通手段は電気自動車を使用すること  
などと細かく規制し、わずかな人為的汚染の影響も回避するよう心掛けている。

### 5.3 バックグラウンド指標の検索<sup>33)</sup>

バックグラウンドレベルでの大気汚染成分の測定法は通常のモニタリング用計測機器では感度不足であることは前述した。したがって、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>などを測定することによって汚染レベルを評価することは一般には困難である。そこで、バックグラウンドレベルを理論的に評価するため、バックグラウンド地点が備えるべき条件を物理的、化学的および物理化学的手法からのアプローチを試みることにした。

- ㊶ 大規模な固定発生源および移動発生源からの距離による評価（拡散式などによる）
- ㊷ 浮遊粉じん中の成分組成および粒径分布等から人為的汚染の影響を評価すること
- ㊸ O<sub>3</sub>濃度の日変化からの評価
- ㊹ エクセルギー理論に基づく汚染成分のバックグラウンド値による推定<sup>34)</sup>
- ㊺ CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>Oなどバックグラウンド地域においても十分高いレベルを有する成分の濃度による評価
- ㊻ SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、CO、SPMなどバックグラウンド地点では通常ほとんど存在しないと思われる成分のトータル量からの評価  
などが考えられるが、このうち今回は①オゾン濃度の日変化、②汚染成分のトータル量による評価、③浮遊粉じん中の成分濃度の比率等による評価を試みた。

#### (i) オゾン濃度の日変化による評価

環境中のオゾンは対流圏で光化学反応によって生成するものと成層圏から降下してくるものとの和と推定される<sup>35)</sup>。対流圏での生成量は地上で人為的に発生するNO<sub>x</sub>、HC等が紫外線によって二次汚染物質としてのオキシダントを生成し、夜間では汚染物質によって消滅する。成層圏からのO<sub>3</sub>の降下量は明確にはなっていないが一定の地域では等しいとすれば、日変化の差が小さく、かつ、夜間のオゾン濃度が高いほどバックグラウンド地点としてのレベルが高いと評価できよう。

各地点でのオゾン濃度の最高値、最低値、平均値、標準偏差、CV%を求めた(表9)。

これらの計算結果からCV%が低く、最低値の高い地点をバックグラウンドレベルの秀れた地点

として評価できるとの見通しを得た。比較のため、大阪府下の3地点の測定結果を併記した。各地点のオゾン濃度日変化を図7～10に示す。

表 9 オゾン濃度の各値

Table 9 Maximum, minimum and average values, and standard deviation of  $O_3$  concentration

項目 地点	測定期間	C max ppb	C min ppb	C ppb	$\sigma$ ppb	CV %
岩手県三陸町	'80. 10/ 8 ~ 10/11	52	12.5	36.1	5.80	16
茨城県緒川村	'80. 11/17 ~ 11/21	33	2	13	8.42	65
福島県八溝山	'81. 6/29 ~ 7/ 6	60	15	31.4	8.45	27
富山県黒部ダム	'81. 8/17 ~ 8/21	48	13	28.9	8.57	30
秋田県萩形ダム	'81. 10/ 6 ~ 10/ 9	48	10	28.0	11.20	40
茨城県筑波	'81. 9/27 ~ 9/30	39.0	2.0	18.0	12.40	69
大阪府公害センター	'79. 6/ 9 ~ 6/13	47.6	1.0	16.0	17.80	111
大阪府立大学	'79. 6/ 9 ~ 6/13	69.8	8.4	32.5	21.70	67
大阪府茨木市	'79. 6/ 9 ~ 6/13	32.4	2.4	12.6	11.20	89

注) C:  $O_3$  濃度

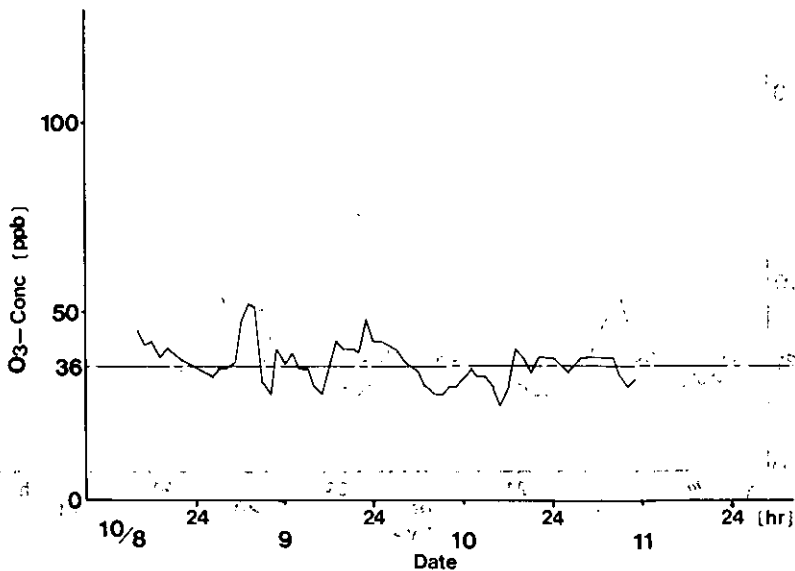


図 7 オゾン濃度の日変化 (測定点: 岩手県三陸町)

Fig. 7 Daily variation of  $O_3$  concentration

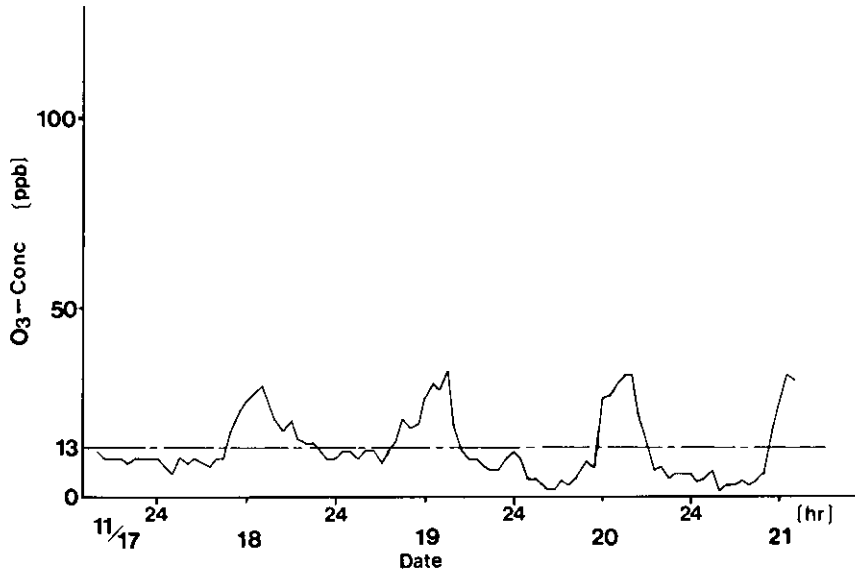


図 8 オゾン濃度の日変化 (測定点: 茨城県緒川村)  
 Fig. 8 Daily variation of O<sub>3</sub> concentration

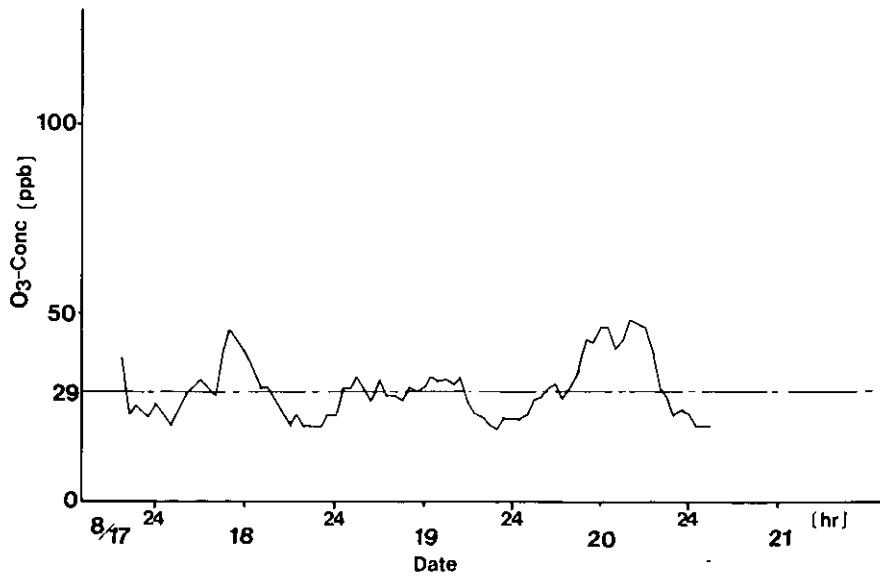


図 9 オゾン濃度の日変化 (測定点: 黒部ダム)  
 Fig. 9 Daily variation of O<sub>3</sub> concentration

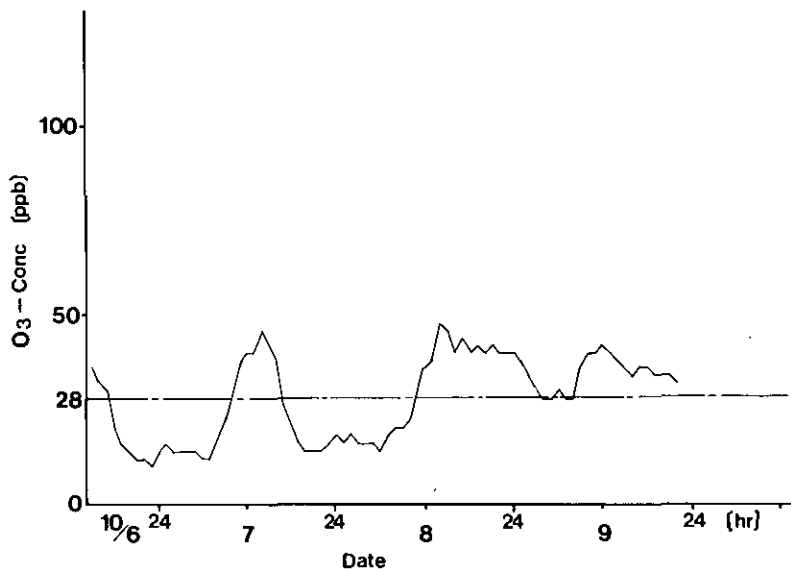


図 10 オゾン濃度の日変化 (測定点: 秋田県萩形ダム)

Fig. 10 Daily variation of  $O_3$  concentration

(ii) 大気汚染成分のトータル量による評価

$SO_2$ ,  $NO_x$  など個々の成分の濃度はバックグラウンドレベルにおいては、精度をもっていないので言及することは危険であるが、得られた値をトータル的に見れば、汚染レベルの評価ができるのではないかという考えである。

$$BI = \sum_i^n A_i \cdot A_{i+1} \sin \frac{2\pi}{n}$$

ここで、 $A_i$  : 各汚染成分の濃度

$n$  : 汚染成分の種類

$BI$  で示される面積が小さいほど、バックグラウンド地点としてのレベルが高いと評価する。

図 11 に各地点の  $BI$  値を示す。比較のため、国立公害研究所および東京都雑谷保健所の値を付け加えた<sup>36)</sup>。

(iii) 浮遊粉じん中の成分濃度の比率等による評価

浮遊粉じん中の成分として、金属成分、有機物および炭素の比率等による評価が考えられる。表 10, 11 に蛍光 X 線分析および放射化分析によって得た粉じん中の各成分の濃度を示す。比較のため、東京都雑谷および国立公害研究所で別にサンプリングした試料の各分析結果も加えた。放射化分析の測定は、三陸町以外のバックグラウンド地点の試料については、まだ完了していないので、これ

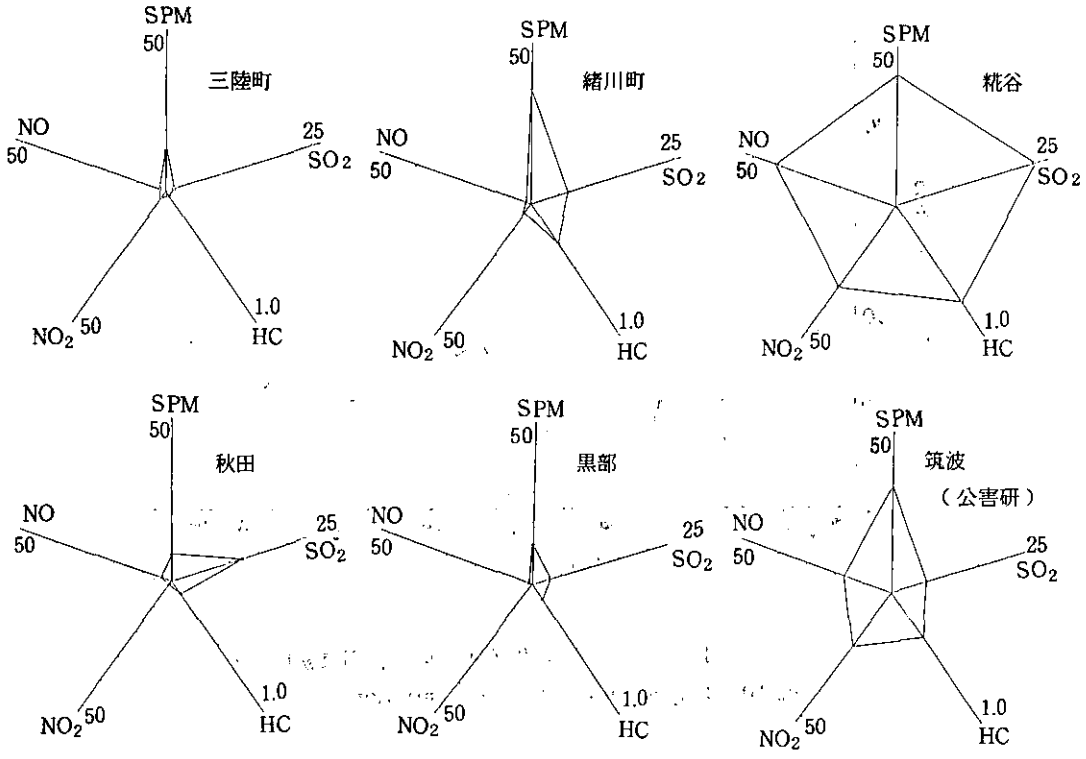


図 11 各地点の BI 値  
 Fig. 11 BI value at each sampling point

表 10 浮遊粉じん中の各元素濃度 (蛍光 X 線分析法による)  
 Table 10 Each element in suspended particulates by X. R. F.

測定地点	測定期間	金属成分 (ng/m <sup>3</sup> )							粉じん濃度 (μg/m <sup>3</sup> )
		Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Se	
岩手県三陸町	'80 10. 8-11		120			11			14
東京都 桃谷	'80 10. 31-11.6	130	3200	17	59	550	180	10	100
茨城県 緒川村	'80 11. 17-21	34	390		29	94	50		39
福島県 八溝山	'81 6. 4-29		42	2	5	34	9		13
富山県 黒部ダム	'81 8. 17-21		82			6			14
秋田県 萩形ダム	'81 10. 6-8		60						9

表 11 浮遊粉じん中の各元素濃度（放射化分析法による）

Table 11 Each element in suspended particulates by N. A. A.

地点 元素	岩手県三陸町	東京都靴谷	茨城県筑波
NA	1300.	1400.	420.
AL	160.	2300	550.
CL	1400.	4600.	220.
K	<200.	870.	200.
CA	200.	1900.	380.
SC	0.029	0.55	0.090
TI	<10.	200.	50.
V	1.5	15.	6.3
CR	<1.	27.	1.6
MN	5.2	95.	17.
FE	120.	3300.	430.
CO	0.22	2.4	0.22
NI	<4.	52.	<2.
CU	10.	130.	20.
ZN	10.	600.	84.
AS	1.2	5.8	4.8
SE	0.2	9.8	0.95
BR	2.4	15.	1.8
RB	<0.5	3.1	1.2
MO	<0.2	4.2	0.74
AG	0.80	1.4	0.53
CD	<0.7	11.	1.3
SN	<10.	<20.	<7.
SB	0.35	5.6	1.4
I	2.	4.1	3.5
CS	0.04	0.18	0.068
BA	<3.	30.	<2.
LA	0.09	1.5	0.24
CE	0.48	2.5	0.46
SM	0.012	0.16	0.034
EU	0.01	0.02	0.008
YB	<0.02	0.20	<0.01
LU	0.001	0.016	0.002
HF	<0.02	<0.04	<0.01
TA	<0.04	0.63	<0.02
W	0.2	5.2	0.26
HG	0.008	<0.009	<0.003
TH	0.026	0.24	0.060

単位：ng/m<sup>3</sup>



らによる評価についての検討は、今回は行っていない。

浮遊粉じん中の炭素は、遊離の炭素、有機物を構成する炭素および炭酸塩中の炭素に分けられる。

これらのうち、遊離の炭素は燃料の不完全燃焼によるもの、自動車のタイヤの摩耗などによる人為的起源によるものがほとんどであろう。バックグラウンド地域における有機物は人為的起源のものと、土壌および植物起源のものなどがあるが比率としては W. Cautreals らの研究<sup>31)</sup> にもあるように人為的起源のものが多いと考えられる。炭酸塩は地域によっては人為起源のものが多いところもあろうが、一般には自然起源であろう。したがって、それらの構成要素を明確化できればよいが現時点では分離が困難であり、トータル炭素量が全浮遊粉じん量に占める比率での評価を試みた。

表 12 に元素分析計によって定量した浮遊粉じん中の炭素量の比率を示す。炭素量の比率が小さいほどバックグラウンド地点としてのレベルが高いものと考えられる。梶谷における比率が比較的小さいが、これは、サンプリング地点の周辺に金属工場が数多くあり、蛍光 X 線分析等の結果からも分かるように、金属成分の比率が他の地点に比べて極めて高いという、特殊な条件のためであると考えられる。

表 12 浮遊粉じん中の炭素の比率  
Table 12 The ratio of carbon in suspended particulates

測定地点	大気中の粉じん濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	炭素の比率 (%)
国道 17 号線	82.4	50.1
梶 谷	110	16.9
筑 波	58.5	18.1
八 溝 山	23.9	18.6
三 陸 町	23.4	9.8

注) サンプリングはハイボリュームエアサンプラーで行った。

## 6. おわりに

以上に、大気域でのバックグラウンドレベル調査についてのこれまでの結果の報告と考察を行った。バックグラウンド地点での測定を行う場合、選定した地域で最も人為的汚染を受けないところで測定することが原則であろうが、そのような場所は測定に必要とする電源がない、測定機を納入する建屋がないというのが常である。測定内容を充実しようとすればよけいに電気容量を必要とし、場所の選定が困難となる。また、自動車排気ガスの影響を避けるため道路から離れようとする、機器の搬入が困難になるなどステーションの設定に大変苦勞する。地図上で適地と考えたところを現地で調査すると自然現象による汚染の影響があるなどバックグラウンド地点の調査は、決して容易ではない。今回の調査は遠距離であったこともあり一か所の測定期間が極めて短かく、これだけの測定結果では結論は出せないが、来年度以降の調査のためには十分参考になるデータ等が得られ

たものと確信する。

#### 引用文献

- 1) Miller, J. (1980): Mauna Loa Observatory a 20th Anniversary Report.
- 2) Keeling, C. D. *et al.* (1976): Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Tellus*, **28**, 6.
- 3) 串崎利兵衛・原田朗 (1971) : 大気のパックグラウンド汚染と大気化学観測. 測候時報, **38**, 1-9.
- 4) 鈴木武夫 : 大気汚染の機構と解析. 産業図書, 5.
- 5) Keeling, C. D. *et al.* (1976): Atmospheric carbon dioxide variations at the South Pole. *Tellus*, **28**, 6.
- 6) Brounshstein, A. M., A. D. Frolov, A. A. Shashkov. (1977): WMO air pollut. Meas. Tech. Conf. (CHE), Part 2, 20.
- 7) Hansen, J. *et al.* (1981): Climate impact of increasing atmospheric carbon dioxide. *Science*, **213**, 957-966.
- 8) Bryan, K. *et al.* (1982): Transient climate response to increasing atmospheric carbon dioxide. **215**, 56-58.
- 9) 溝口次夫 (1973) : 大気汚染制御システムについて, システムと制御, **17** (3), 134-142.
- 10) Wallen, C. C. (1975): Global Atmospheric Monitoring. *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 30-34.
- 11) 気象庁 (1976-1980) : 大気バックグラウンド汚染観測年報.
- 12) 橋本芳一 (1981) : 大気エアロゾルのバックグラウンド濃度を追う. 環境技術, **10**, 323-328.
- 13) 富永健 (1981) : 大気中のハロカーボンのバックグラウンド濃度. 環境技術, **10**, 344-348.
- 14) 全国公害研究協議会 (1973-1977) : 環境における大気汚染物質の分布量に関する研究.
- 15) 気象研究所 (1978) : バックグラウンド大気汚染の測定法の開発. 気象研究所技術報告, 第1号, 19-34, 117-123.
- 16) 薩摩林光 (1980) : 大気中の炭化水素成分—低級炭化水素およびベンゼン, トルエン—. 長野県衛生公研報告, 2.
- 17) 嶋田好孝他 (1980) : 矢木沢ダムにおける環境大気調査. 群馬県衛生公害研究所年報, **12**, 116-127.
- 18) 大垣秀三他 (1977) : 雨水中の化学成分とその相関について. 栃木県公害研究所年報, **2**, 102-106.
- 19) 鶴田治雄他 (1978) : 相模湾, 伊豆諸島海域上における大気汚染物質の輸送過程およびバックグラウンド濃度に関する研究. 横浜市公害研究所所報, **3**, 35-52.
- 20) 中井義夫他 (1976, 1977) : 環境大気汚染物質量の地域差調査結果. 静岡県公害防止センター年報, **5**, 10-26.
- 21) 北村洋子他 (1979) : 環境における大気汚染物質の分布量に関する調査研究—宮城県における雨水の性状について. 宮城県公害技術センター報告, 第8号, 23-41, 42-59.
- 22) 岡島一雄他 (1980) : 硫酸化物のバックグラウンド濃度に関する一考察. 福井県公害年報, 第10巻, 103-115.
- 23) 梅村正雄他 (1979) : 湿性大気汚染について. 岐阜県公害研究所年報, No. 8.
- 24) Suess, M. J. (1979): An international approach to air quality. *Monitoring Atmospheric Environment.*, **13**, 211-221.
- 25) 鶴田治雄 (1981) : 大気汚染物質の長距離輸送. 変質および除去過程. 天気, **28**, 803-822.
- 26) Konning, H. W., A. Köhler, (1978): Monitoring global air pollution. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 384-389.
- 27) Mertin, B., F. Sella, (1976): Earthwatching on a macroscale. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 230-233.
- 28) 不破敬一郎他 (1975) : 環境モニタリング. 環境情報科学センター.
- 29) Petrenchuk, O. P. (1977): Atmospheric Preceptation Sampling Procedures and Application of Cloud Wa-

ter Chemical Composition Data to the Estimation of Background Aerosol Chemical Composition, WMO. Air Pollut. Meas, Tech. conf., Part 2, 50-57.

- 30) Cautreels, W. *et al.* (1977): Composition between the Organic Fraction of Suspended Matter at a Background and an Urban Station. The Sci. of the total Environ., 8, 79-88
- 31) L. Zafonte, *et al.* (1975): Background and Vertical Atmospheric Measurements of Fluorocarbon-11 and Fluorocarbon-12 over Southern California, Atmospheric Environment, 9, 1007-1009.
- 32) 全国公害研究所協議会 (1978): 環境における大気汚染物質の分布量に関する研究 (バックグラウンド調査総合解析書)。
- 33) 溝口次夫 (1981): 環境のバックグラウンド指標の検索。土木学会第9回環境問題シンポジウム講演論文集, 115-119.
- 34) 乙間末広 (1979): エクセルギー概念による環境汚染の熱力学的解決。公害と対策, 15, 436.
- 35) E. R. Reiter (1978): Impact of Stratospheric Ozone on Tropospheric Concentration. A.S.T.M., 506-519.
- 36) 環境庁 (1980): 昭和54年度一般環境大気測定局測定結果報告。

## I-4. 大気中の植物起源有機物質

### Volatile Organic Material of Plant Origin in the Atmosphere

横内 陽子<sup>1</sup>・安部 喜也<sup>1</sup>

Yoko YOKOUCHI<sup>1</sup> and Yoshinari AMBE<sup>1</sup>

#### Abstract

The monoterpene concentrations in the atmosphere were measured at Lake Mashu, Yaku Island and Kurobe. The biogenic hydrocarbon contribution to the ambient non-methane hydrocarbon was discussed.

#### 1. まえがき

地球規模の汚染動向を知る上で、また、汚染物質を規制する際の参照データとして、バックグラウンド大気に関する研究が行われている。バックグラウンド大気の成分は天然起源のものと、人為汚染物質の拡散の結果によるものに分けられる。汚染の程度を正しく把握するためには、天然起源の大気成分に関する知見が必要となる。

植物が放出するモノテルペンその他の揮発性有機物質は、地球全体で年間  $8.3 \times 10^8$  トンにのぼると推定されている<sup>1)</sup>。それらは非メタン炭化水素 (NMHC) として検出されるため、その環境大気中濃度の上限値を見積もっておくことが、人為発生炭化水素による汚染を評価する際に必要となる。そこで、我々は日本各地の大気中モノテルペン濃度を測定し、先に所内松林で調べたモノテルペン濃度変動の結果と合わせて、そのバックグラウンド大気への寄与について検討を行った。

#### 2. 測定法

大気中のモノテルペン濃度は森林内でも ppb あるいはそれ以下と低濃度であるため<sup>2, 3)</sup>、その分析は常温吸着による濃縮と高感度なガスクロマトグラフィー質量分析 (GC-MS) の selected ion monitoring (SIM) 法の組み合わせによって行った<sup>3)</sup>。

サンプリング: 1 l の大気を Tenax GC (80/100 メッシュ) 0.3 g をつめたサンプル管に通して、濃縮捕集した。遠隔地の場合、サンプリングから分析まで日数を要するため、特に密封性のよいガラスライニングのステンレス製サンプル管を作成し、使用した。このサンプル管では、1 週

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

間の保存でも、外部からのコンタミは無視できた。なお、コンタミの有無の確認は毎回、ブランクのサンプル管によって行った。

GC-MS 分析：フィールドから持ち帰ったサンプル管を GC-MS (Hewlett-Packard 社製 5992 A) に接続し、その加熱脱着成分を、分離・検出した。ガスクロ充てん剤は、5% Silicone DC-200 + 5% Bentone 34/Chromosorb W AW DMCS (60/80 メッシュ) で、MS による検出は、モノテルペンに特異的なイオン  $m/e = 93, 136$  (分子イオン)、68, 41 の SIM により行った。各モノテルペンの同定はガスクロの保持時間とモニターしたイオンのピークの相対強度比によって行い、定量には  $m/e = 93$  イオンのピーク高さを用いた。

### 3. バックグラウンド地域における大気中モノテルペン濃度の測定

バックグラウンド大気に対する植物起源揮発性有機物質の寄与を明らかにすることと、それらの日本の森林地域の大気中における上限濃度を推定するための調査を行った。調査対象地域の選定は日本の北部、中部、南部を代表させて、摩周湖、黒部、屋久島の三か所の非都市地域を選んだ。特に、屋久島は日本の一般の植生をもつ南端であり、気温が高いこと、樹木の多いことなどから、日本の大気中テルペン濃度の最大値の目安になるとして選んだ。測定時期は植物からのテルペン放出量が多くなる夏を選び、昭和 56 年 6 月下旬から 8 月下旬にかけて、サンプリングおよび分析を行った。

#### 3.1 摩周湖周辺

昭和 56 年 6 月 27 日から 28 日にかけて、表 1 に示す 5 か所の大気中モノテルペンの分析を行った。図 1 は No 5 の大気の  $m/e = 93$  イオンのクロマトグラムを示す。いずれのサンプル中でも  $\alpha$ -ピネンが最多成分であり、 $\alpha$ -ピネンしか検出できない例もあったため、表 1 には、 $\alpha$ -ピネンの定量結果のみを示している。摩周湖畔で、 $\alpha$ -ピネンが 0.01~0.02 ppb、最高濃度はクシヤロ湖畔の林の中の 0.09 ppb であった。ここでの測定結果を先に所内の松林で調べた日中の大気中  $\alpha$ -ピネン濃度の季節変動 (図 2) と比べてみると、気温が同じ 15℃前後の 4 月頃のデータと同程度であった。

#### 3.2 屋久島

表 2 は屋久島の 6 か所における昭和 56 年 7 月 29 日、30 日の大気中  $\alpha$ -ピネン濃度を示す。天候はくもりまたは小雨と、モノテルペンを消費するオゾン濃度の低くなる条件であったが、 $\alpha$ -ピネン濃度は 0.12 ppb 以下と低濃度であった。

#### 3.3 黒部

黒部湖周辺において、4 か所でモノテルペン濃度の測定を行った (昭和 56 年 8 月 18 日~19 日)。

表 1 摩周湖周辺の大気中  $\alpha$ -ピネン濃度

Table 1 The concentrations of  $\alpha$ -pinene in the air around Lake Mashu

No	サンプリング地点	日時	天候	気温 ( $^{\circ}$ C)	風速 (m/s)	$\alpha$ -ピネン濃度 (ppb)
1	摩周湖畔	6月27日 12:50	はれ	19.0	1	0.02
2	清里峠南 (カラマツ林)	6月27日 15:55	はれ	17.9	0.5	0.06
3	ケネカ川付近	6月27日 16:40	はれ	16.0	—	0.04
4	摩周湖畔	6月28日 8:10	小雨	13.0	1	0.01
5	野上峠上 (トド松林)	6月28日 14:26	くもり	14.4	0.6	0.06
6	クッシャロ湖畔 (トド松, シナノ木)	6月28日 16:50	小雨	14.6	0.4	0.09

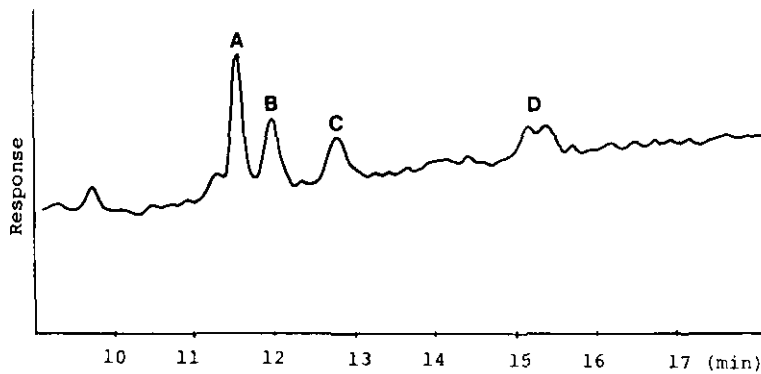


図 1 トド松林内大気中の  $m/e$  93 イオンのクロマトグラム

A:  $\alpha$ -ピネン B: カンフェン C:  $\beta$ -ピネン  
D: リモネン +  $\beta$ -フェランドレン

Fig. 1 Selected ion chromatogram ( $m/e$  93) of an air sample collected in an *Abies sachalinensis* forest

A:  $\alpha$ -pinene, B: camphene, C:  $\beta$ -pinene, D: limonene +  $\beta$ -phellandrene

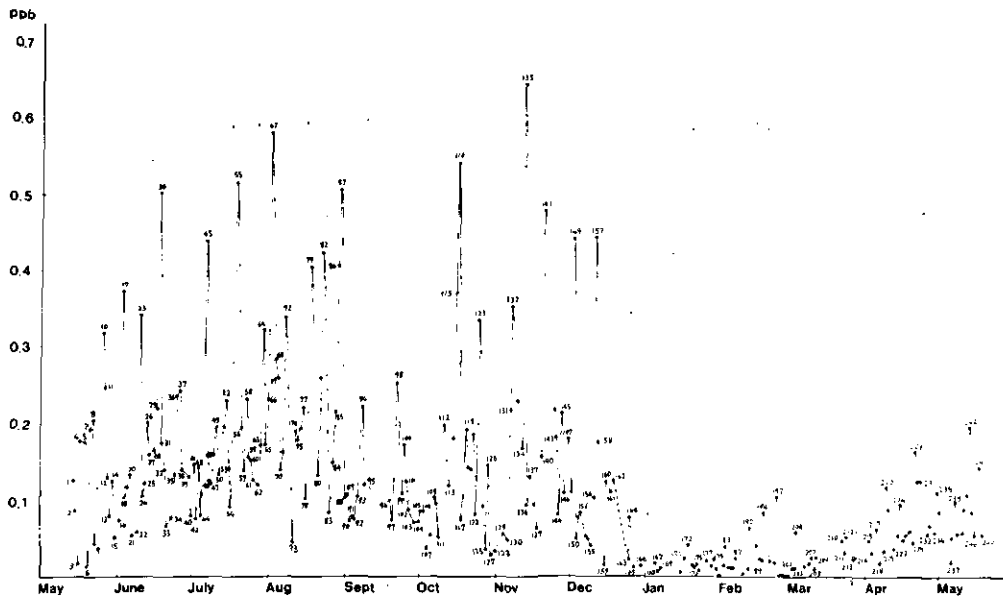


図 2 松林大気中  $\alpha$ -ピネン濃度の季節変動

1980年5月14日~1981年5月19日、午前11時、NIES

Fig. 2 Seasonal variation of the concentration of  $\alpha$ -pinene in the air of a pine forest at Tsukuba at 11:00 a.m.

May 14, 1980-May 19, 1981

表 2 屋久島の大気中  $\alpha$ -ピネン濃度

Table 2 The concentrations of  $\alpha$ -pinene in the air in Yaku Island

No	サンプリング地点	日時	天候	気温 ( $^{\circ}$ C)	風速 (m/s)	$\alpha$ -ピネン濃度 (ppb)
1	雪岳 - A	7月29日 10:35	くもり	19.4	0.1	0.12
2	雪岳 - B	7月29日 10:54	霧	19.2	0	0.05
3	雪岳 - C (ヤクスギランド)	7月29日 14:05	くもり	20.4	0.6	0.09
4	雪岳 - D (杉植林)	7月29日 15:40	うすぐもり	26.0	0.3	0.08
5	白谷雲水峡 - A	7月30日 13:22	小雨	21.5	0	0.05
6	白谷雲水峡 - B	7月30日 14:07	くもり	20.7	-	0.02

表 3 黒部湖周辺の大気中  $\alpha$ -ピネン濃度Table 3 The concentrations of  $\alpha$ -pinene in the air around Lake Kurobe

No	サンプリング地点	日時	天候	気温 ( $^{\circ}$ C)	$\alpha$ -ピネン濃度 (ppb)
1	ロジックロヨン庭	8月18日 21:00	くもり	18.5	0.06
2	船着き場ステーション	8月19日 11:30	くもり→雨	17.1	0.08
3	船着き場上流	8月19日 14:00	くもり	20.5	0.07
4	ロジックロヨン付近	8月19日 15:04	はれ	17.3	0.04
5	ロジックロヨン庭	8月19日 19:40	くもり	15.6	0.09

結果は表3に示す通りである。測定期間中、オゾン濃度、非メタン炭化水素濃度もモニターしていた\*1。先の所内松林大気中のテルペンに関する測定では、夜間のモノテルペン濃度は日中の10倍以上であったが、今回の結果では昼と夜の差はそれ程著しくなかった。これはオゾン濃度が1日中はほぼ30 ppb前後であって、テルペンの消費速度があまり変わらなかったことが主な理由と考えられる。 $\alpha$ -ピネンは、植物が大気中に放出する有機物質の主要なものであるが、今、炭素量としてその1割を $\alpha$ -ピネンが占めているとするならば、No2の大気中の植物起源揮発性有機物質濃度は、メタン換算で約8 ppbとなり、同時刻、同地点の非メタン炭化水素濃度0.11 ppmの10%以下に過ぎない。これを正確に評価するためには、モノテルペン以外のエチレン、イソプレン等に関するデータが必要となるが、モノテルペン濃度のNMHCに占める割合は予想より小さく、この地域のNMHCは大部分が人為起源のものと考えられる。

#### 4. 結論

以上、3か所のバックグラウンド地域でかつ樹木の多い地域での $\alpha$ -ピネン濃度はいずれの場合も0.12 ppb以下と低濃度であった。屋久島は日本の南端に近く、平地の気温は高いが、実際に樹木が多く生えているのは山間部で気温も低くなっている。植生も屋久杉の他は、テルペン放出量が針葉樹より少ない広葉樹であり、屋久島における測定値が必ずしもテルペン濃度の最大値の目安とはなり得ないようであった。しかしながら、所内松林で一年間調べた大気中モノテルペン濃度変動

\*1 前節参照



の結果や、筑波地区における測定データおよび今回の三か所のデータを合わせて考えると、日本における日中の大気中植物起源有機物質濃度はメタン換算でも 0.1 ppm を上回ることはないと考えられる\*2。さらに確証を得るためには、多くの地点で、オゾン濃度、非メタン炭化水素濃度と共にモノテルペン濃度のデータを集積することと、モノテルペン以外の植物放出ガスの寄与度についても調べる必要がある。

テルペンの放出量に比べて、このように大気中のテルペン濃度が低くなっているのは、大気中におけるオゾン等との反応性が高いためと考えられている<sup>4)</sup>。そこで、テルペン等のバックグラウンド大気の NMHC への寄与は小さくても、その気相反応生成物から生じると考えられるエアロゾルのバックグラウンド大気への寄与を解明することが今後の課題となる。

#### 引用文献

- 1) Zimmerman, P. R. (1979): Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces, and development of a methodology for compiling biogenic emission inventories. EPA-450/4-79-004.
- 2) Holdren, M. W., H. H. Westberg and P. R. Zimmerman (1979); Analysis of monoterpene hydrocarbons in rural atmospheres. *J. Geophys. Res.*, **84**, 5083.
- 3) Yokouchi, Y., T. Fujii, Y. Ambe and K. Fuwa (1981): Determination of monoterpene hydrocarbons in the atmosphere. *J. Chromatogr.*, **209**, 293.
- 4) Yokouchi, Y., M. Okaniwa, Y. Ambe and K. Fuwa: Seasonal variation of monoterpene concentrations in the atmosphere in a pine forest. submitted to *Atmos. Environ.*

---

\*2 高濃度モノテルペンが夜間に測定されることがあることから考えて、オゾン反応、光化学反応が起こり得ないような状況があれば、もっと高濃度になり得る。

I-5. 環境モニタリングにおける試料の代表性に関する検討  
—霞ヶ浦湖水中の溶存元素の濃度変動—

Representativeness of Environmental Samples  
for Monitoring  
— Fluctuation of Dissolved Element Concentrations  
in Lake Kasumigaura —

河合 崇 欣<sup>1</sup>・西川 雅 高<sup>1</sup>・大 槻 晃<sup>1</sup>

Takayoshi KAWAI<sup>1</sup>, Masataka NISHIKAWA<sup>1</sup> and Akira OTSUKI<sup>1</sup>

**Abstract**

Meaning of the representativeness of environmental samples in monitoring was considered. And for seeking monitoring indices of aquatic quality, 7 dissolved elements were measured by ICP (induced coupled plasma) spectrophotometer at 10 sites in L. Kasumigaura. The fluctuation of silicate concentration was suggested as a possible index of ecological balance in the lake.

1. まえがき

環境試料の代表性の問題は、環境評価のための測定に際して対象とする環境が不均一で時間的にも変動することに起因して生じている。限られた測定値により推定される評価値と実際の値とのズレを最少限にするための測定精度管理技術の問題である。すなわち、ある時刻に特定の地点で測定した値を、一定の誤差範囲内で、どの程度の時間的、空間的範囲の値として用いることができるかまた、すでに決められた調査スケジュールについては、測定値群が与える推定値に含まれうる誤差範囲を検討する問題となる。陸水学、生態学や気象学など自然をありのままに把握することを目的とした分野では古くから考えられて来た問題である。また、公害問題では排水による負荷総量の正確な把握という点から排水流量と濃度変動パターンを中心に考慮して検討されている<sup>1)</sup>。これらは試料採取方法論の一課題として位置付けられ整理されている。環境モニタリングにおいても基本的なところは変わらない。

Munn<sup>2)</sup> は地球環境モニタリングシステム (GEMS) の第一段階活動計画の序でモニタリング

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

を「ある特定の目的のために、一つまたはそれ以上の環境の要素あるいは指標をあらかじめ決めた空間的、時間的スケジュールにしたがって、また比較可能な環境測定およびデータ収集の方法論を用いて、繰り返し観測する過程」と定義している。目的は対象や予想される異常事態等の違いによって様々なものとなるであろうが、モニタリング計測は対象の中に現れる変動から異常を検知するための監視測定である。それゆえ単なる継続する測定にとどまらず、測定された変動の質の評価とそれによってもたらされるであろう結果の予測（GEMS報告の中ではアセスメントと考えている）が可能なものでなければならない。モニタリングにおける環境試料の代表性の問題は、したがって、基本的には情報の精度管理の問題であるがこの目的と機能に照して最も効率的に測定の項目群および空間的、時間的スケジュールを決めることと同義である。代表性の良否はモニタリングネットワークの正確さをコントロールし、効率を吟味する過程で、とくに観測地点と他の地点との間を内挿によって望む通りの精度で測定（推定）できるかどうかということが基準<sup>2)</sup>になって評価される。この内挿という操作は測定されていない点の値の推定であるから、十分確認された経験的知識や統計的モデル、さらに十分解明された物質循環機構等に基づく他の測定項目からの推定も含まれると考えるべきである。すなわち、実際の現場では特定項目群の測定スケジュールが提供する情報の確度は関連する情報環境によっても大きく左右される。

環境モニタリングにおける試料の代表性の検討という作業に対して究極的に望まれる目標は十分な信頼性と精度をもった環境モデルに依存して、観測回数（測定項目数、空間的密度、時間的頻度）を最少限にまで減らしてもモニタリングシステムが十分な信頼性をもち、かつ社会的負担の大きすぎない現実的なものとして設計されるようにすることである。したがって、ルーチンのモニタリングに先行する試験的研究では、目的に関連する自然に対する理解を最大限に深めることによって、

- (1) 測定されるべき環境指標群の選定
- (2) これらの指標群の空間的・時間的変動の条件と必要な精度を考慮した測定密度および頻度の決定
- (3) 測定実施およびデータ処理上の技術的問題の解決

等がなされ、合理的なモニタリングネットワーク設計のための必要条件が満たされていかなければならない。

現在の環境モニタリングは特定の毒物や有害物質の検知が主であり、慢性的な複合影響のような人間活動全般によって自然生態系のバランスが崩されていく過程をモニタリングの対象とするものは測定項目の選定も系統的でなく、自動化の段階には至っていない。

霞ヶ浦や内湾、河口域などは水塊の移動・混合や溶解条件の変化などのために水の不均一性が強く、測定値の変動パターンも複雑で測定値の変動から環境中に生じている異常を検知することが最も難しい水域である。なぜなら異常の検知は実測値とあるべき値としての推定値とのズレの検出にほかならず、高精度な実測値と正確な予測値（質の良いモデル）が要求されるからである。現状ではこれらは共に不十分であり、言い換えればこれらの水域では試料の代表性が最も乏しい。しかし、

他方で生産性が高く、人間活動に最も密接な領域として重要性が高い。また全地球的規模の汚染に先駆けて影響が現れやすいという点でモニタリング測定の高効率が高い。このような領域でのモニタリングに関する技術的な基本問題、特に環境試料の代表性の検討はモニタリングの一般的問題の整理や解決に有用な示唆を与えるものと考えられる。

第一段階として、霞ヶ浦の主要溶存元素の濃度変動の大きさとパターンを調べ、各元素のモニタリング指標としての性格を検討しているため中間結果を報告する。

## 2. 霞ヶ浦の一般的性状からみた変動要因

霞ヶ浦（西浦）は面積約 171 km<sup>2</sup>、平均水深 4 m、最大水深約 7 m の広くて浅い湖である。流入する河川は桜川、恋瀬川等約 26<sup>3)</sup>；流出は潮来近くの横利根川から外浪逆浦・逆水門を経て鹿島灘の太平洋に至る。北浦とも外浪逆浦を介してつながっている。昭和 38 年に逆水門が完成するまでは、かなり海水が出たり入ったりしていた。建設省の調査報告を中心に大槻が検討した結果<sup>4)</sup>では、逆水門完成後も昭和 50 年頃までは淡水化はあまり進まず、集水域の降雨量をよく反映した形で 3～4 年周期の塩分濃度変動が見られたと報告されている。しかし、最近の数年間には淡水化が進行しているようである<sup>5, 6)</sup>。したがって現在の霞ヶ浦の水質は淡水化の進行と富栄養化が比較的長い周期の変動要因になっているものと思われる。もう少し周期の短い要因としては大槻が指摘<sup>4)</sup>した降雨量の変化がある。降雨量は湖水の滞留時間や交換率に直接影響する。日射量・水温の変動に基づいて起こる年変動には生物相の増殖枯死や各季節の乾湿状態、風向風速などに特徴が現れ、農・漁業などの人間活動もこの周期の中に組み込まれている。さらに短いものでは日変動、気象現象に伴う不規則な変化などがある。これらの変動はさまざまな周期で多かれ少なかれ水質に影響を与えるものと思われる。

村岡ら<sup>7)</sup>、宇都宮<sup>8)</sup>や福島<sup>9)</sup>の報告によれば湖岸系の複雑さによって湖心域、土浦入、高浜入という三つの水域は流動状況や水質に関して独立性が高いようである。

また、生産量が高く養殖も含めた漁業活動が非常に活発であることも重要な特徴である。

以上のような変動要因が水質の変動パターンに反映されるので測定精度程度の影響が出るものについては把握される必要がある。

## 3. 試料採取および測定

測定に用いた試料は毎月 2 回霞ヶ浦の 10 地点（図 1）でバンドーンおよびカラム型採水器を用いて採取した。ポリビンに詰めて、夏期は水で冷して実験室に持ち帰り、1 μ ガラスフィルターでろ過した水をそのまま測定にかけた。

測定には JARREL ASH 社製 PLASMA ATOMCOMP 975 型 ICP 発光分光分析装置を用いた。測定値の精度管理のために、測定の都度 NBS の河川水標準試料 SRM 1643 a も測定した。（表 2）。標準試料は約 10 か月ごとにクロスチェックをして新しいものに交換している。

測定した元素はNa, K, Mg, Ca, Sr, B, Si であった。

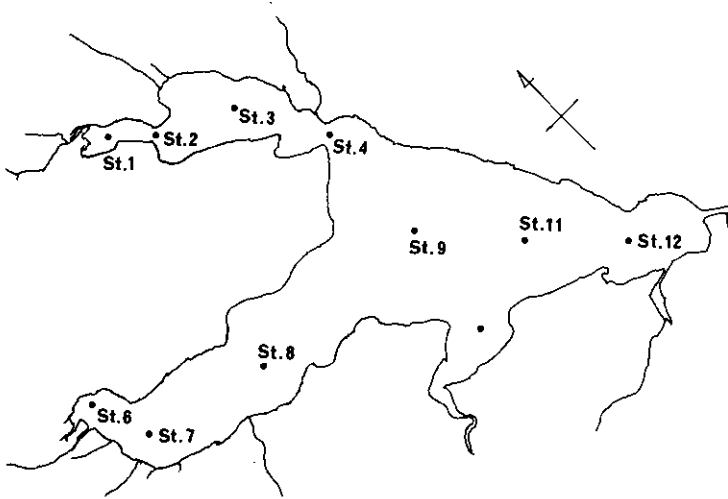


図 1 霞ヶ浦定期調査における試料採取地点  
Fig. 1 Profile of L. Kasumigaura and sampling sites

表 1 ICP 測定条件  
Table 1 Conditions of measurement by MODEL 975  
PLASMA ATOMCOMP (JARREL ASH)

R. F. Power	Forward = 1.1 kW
Observation height above coil	17 ~ 20 mm
Sample uptake flowrate	1.0 ~ 1.4 ml/min.
Coolant gas flowrate with Argon	20 ~ 22 l/min.
Sample gas flowrate with Argon	0.5 ~ 0.7 l/min.

表 2 標準試料測定結果

Table 2 Measuremental results of SRM 1643a (NBS) by ICP-OES

		Long period: over 1 year,				Short period: 1 day
Element	[Units]	Be	Na	Mg	K	
Detection limits	[ $\mu\text{g/l}$ ]	1.8	1.6	0.2	50	
Certified value of SRM 1643a	[ng/g]	$19 \pm 2$	$(9 \times 10^3)$	$(8 \times 10^3)$	$(2 \times 10^3)$	
Measured long C.V.%	[—]	4.7	4.3	2.3	8.4	
period short C.V.%	[—]	3.3	0.9	1.5	0.7	
<hr/>						
Element	[Units]	Ca	V	Mn	Fe	Co
Detection limits	[ $\mu\text{g/l}$ ]	6.0	2.4	2.0	2.8	2.6
Certified value of SRM 1643a	[ng/g]	$(27 \times 10^3)$	$53 \pm 3$	$31 \pm 2$	$88 \pm 4$	$19 \pm 2$
Measured long C.V.%	[—]	3.9	4.9	4.7	3.9	9.9
period short C.V.%	[—]	0.8	2.7	4.9	2.6	6.1
<hr/>						
Element	[Units]	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd
Detection limits	[ $\mu\text{g/l}$ ]	5.2	2.0	2.0	0.2	1.2
Certified value of SRM 1643a	[ng/g]	$55 \pm 3$	$18 \pm 2$	$72 \pm 4$	$239 \pm 5$	$10 \pm 1$
Measured long C.V.%	[—]	5.8	11.3	5.4	2.1	9.5
period short C.V.%	[—]	3.2	7.1	0.7	1.0	6.7

( ) . . . . . reference value

#### 4. 結果と考察

測定した主要溶存元素, Na, K, Mg, Ca, Sr, Bの結果を図2に示す。(St. 1, 3, 9のみ)一般の調和型湖沼ではあまり大きく変動しないと言われているこれらの元素もかなり大きく変動していることが示された。St. 6で最高値を示すカルシウムを除き, 各元素は2大流入河川である桜川, 恋瀬川の流入点である土浦入および高浜入の最奥部から湖心に向かって濃度が増加している。湖心から流出口に向けては変化はあまり大きくない(表3-a)。これらの元素は流入河川水によって希釈されている。しかし図2にも見られるように, 2年間の測定結果でみる限り平均値は顕著に変化してはいない。各元素の濃度平均値とナトリウムの平均値の比(表3-b)は平均海水<sup>10)</sup>の場合より著しく大きいことからナトリウム以外の元素については遡上もしくは浸出する海水成分が主要な供給源ではないと思われる。以上のことからK, Mg, Ca, Sr, Bはかなりの速度で底泥から

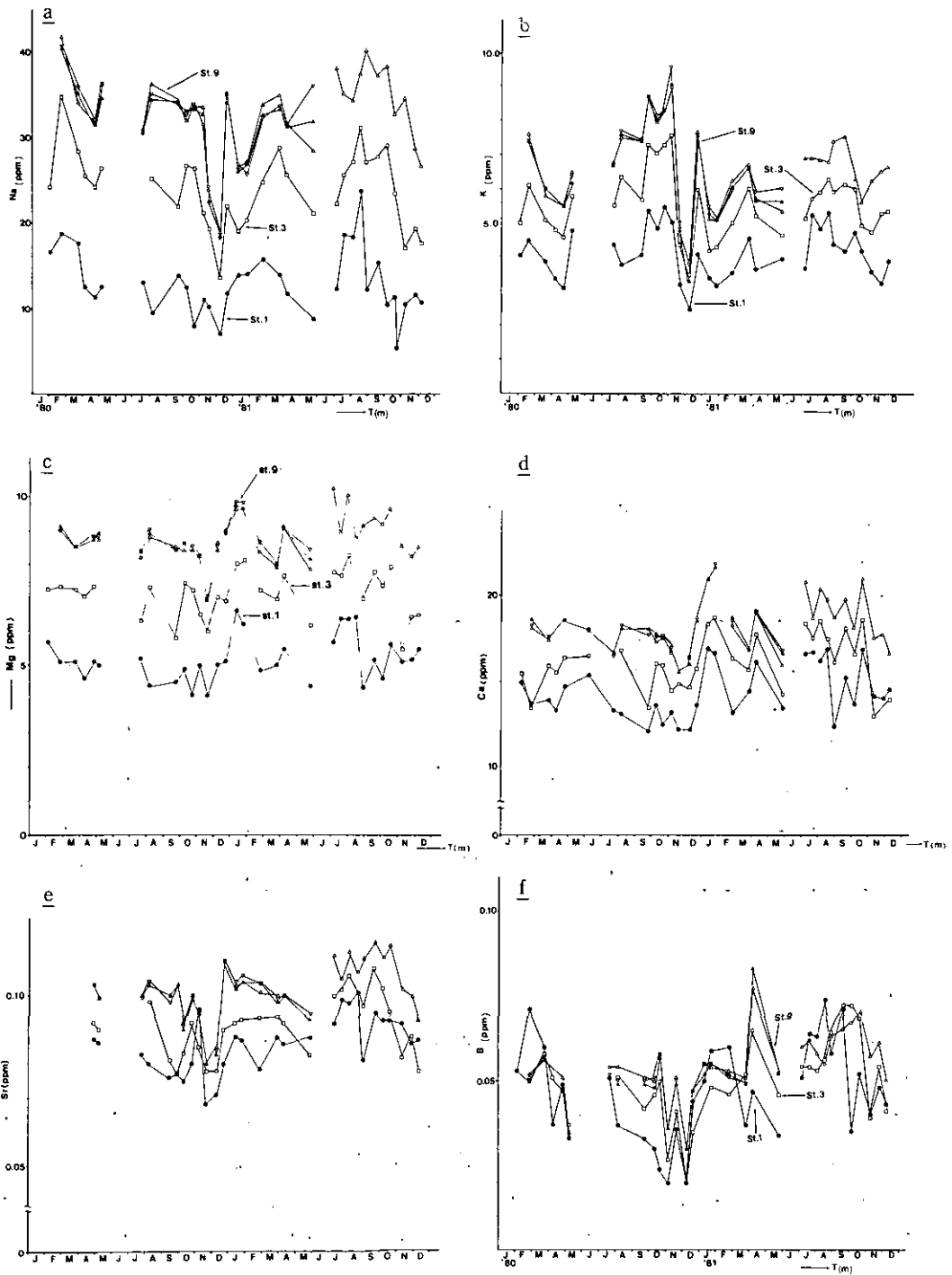


図 2 主要溶存元素の濃度変動  
 Fig. 2 Change in the concentration of measured main elements  
 a; Na, b; K, c; Mg, d; Ca, e; Sr, f; B

表3-a 各元素の平均濃度と標準偏差

Table 3-a Average Concentration and Standard Deviation of each element at each station

Period: Feb. 3, '80 ~ Dec. 7, '81

			B	Na	Mg	Si	K	Ca	Sr
St. 1	Av	(mg/l)	0.046 <sub>3</sub>	13.3	5.1 <sub>4</sub>	8.8 <sub>2</sub>	4.1 <sub>4</sub>	14.3	0.085 <sub>9</sub>
	CV%		30.5	26.5	12.0	18.0	18.1	11.0	9.6 <sub>0</sub>
St. 2	Av.	(mg/l)	0.046 <sub>4</sub>	17.7	5.9 <sub>6</sub>	5.9 <sub>6</sub>	4.8 <sub>0</sub>	15.1	0.087 <sub>2</sub>
	CV%		24.2	26.9	14.9	28.2	19.3	12.0	10.8
St. 3	Av.	(mg/l)	0.049 <sub>8</sub>	24.2	7.1 <sub>2</sub>	3.4 <sub>7</sub>	5.5 <sub>7</sub>	16.2	0.091 <sub>1</sub>
	CV%		22.2	18.2	9.4 <sub>6</sub>	54.3	17.5	10.4	9.7 <sub>8</sub>
St. 4	Av.	(mg/l)	0.052 <sub>3</sub>	28.8	7.9 <sub>7</sub>	2.4 <sub>5</sub>	6.0 <sub>9</sub>	17.3	0.096 <sub>1</sub>
	CV%		18.0	15.3	8.2 <sub>6</sub>	72.4	15.7	9.1 <sub>8</sub>	8.6 <sub>4</sub>
St. 6	Av	(mg/l)	0.037 <sub>2</sub>	20.3	7.3 <sub>3</sub>	8.3 <sub>3</sub>	5.8 <sub>4</sub>	20.4	0.10 <sub>4</sub>
	CV%		28.5	23.8	10.9	21.8	19.2	11.4	9.3 <sub>3</sub>
St. 7	Av	(mg/l)	0.043 <sub>1</sub>	24.5	7.7 <sub>6</sub>	4.7 <sub>7</sub>	6.2 <sub>0</sub>	19.0	0.10 <sub>0</sub>
	CV%		28.4	24.3	12.4	38 <sub>3</sub>	17.3	9.6 <sub>7</sub>	8.4 <sub>3</sub>
St. 8	Av	(mg/l)	0.049 <sub>2</sub>	29.0	8.2 <sub>8</sub>	2.4 <sub>5</sub>	6.3 <sub>5</sub>	18.5	0.099 <sub>2</sub>
	CV%		21.4	18.6	8.5 <sub>7</sub>	65.7	16.2	8.7 <sub>8</sub>	8.0 <sub>9</sub>
St. 9	Av	(mg/l)	0.054 <sub>6</sub>	33.2	8.7 <sub>8</sub>	1.8 <sub>6</sub>	6.6 <sub>3</sub>	18.3	0.10 <sub>1</sub>
	CV%		16.7	14.9	6.9 <sub>8</sub>	92.5	17.6	8.5 <sub>0</sub>	8.2 <sub>8</sub>
St. 11	Av	(mg/l)	0.056 <sub>4</sub>	33.8	9.0 <sub>6</sub>	1.5 <sub>6</sub>	6.6 <sub>9</sub>	18.8	0.10 <sub>3</sub>
	CV%		21.9	14.1	8.1 <sub>6</sub>	118	15.4	9.0 <sub>4</sub>	7.8 <sub>3</sub>
St. 12	Av	(mg/l)	0.058 <sub>7</sub>	35.5	9.4 <sub>0</sub>	1.5 <sub>7</sub>	6.8 <sub>7</sub>	18.8	0.10 <sub>4</sub>
	CV%		18.7	16.7	10.1	109	16.6	9.9 <sub>0</sub>	9.3 <sub>3</sub>

表3-b 各地点における (M/Na) 値

Table 3-b (M/Na) value at each St. in Lake Kasumigaura

	B/Na	Mg/Na	Si/Na	K/Na	Ca/Na	Sr/Na
St. 1	$3.5 \times 10^{-3}$	0.39	0.66	0.31	1.1	$6.5 \times 10^{-3}$
St. 2	$2.6 \times 10^{-3}$	0.34	0.34	0.27	0.85	$4.9 \times 10^{-3}$
St. 3	$2.1 \times 10^{-3}$	0.29	0.14	0.23	0.67	$3.8 \times 10^{-3}$
St. 4	$1.8 \times 10^{-3}$	0.28	0.085	0.21	0.60	$3.3 \times 10^{-3}$
St. 6	$1.8 \times 10^{-3}$	0.36	0.41	0.29	1.0	$5.1 \times 10^{-3}$
St. 7	$1.8 \times 10^{-3}$	0.32	0.19	0.25	0.78	$4.1 \times 10^{-3}$
St. 8	$1.7 \times 10^{-3}$	0.29	0.084	0.22	0.64	$3.4 \times 10^{-3}$
St. 9	$1.6 \times 10^{-3}$	0.26	0.056	0.20	0.55	$3.0 \times 10^{-3}$
St. 11	$1.7 \times 10^{-3}$	0.27	0.046	0.20	0.56	$3.0 \times 10^{-3}$
St. 12	$1.7 \times 10^{-3}$	0.26	0.044	0.19	0.53	$2.9 \times 10^{-3}$
*Sea-water	$4.6 \times 10^{-4}$	0.12	$2.9 \times 10^{-4}$	0.036	0.038	$7.6 \times 10^{-4}$



供給がなされているものと思われる。これらの元素について吸着も起こっているか、すなわち底泥の緩衝作用があるかどうかは今回の測定だけでは断定できない。しかし、降雨後の濃度回復がかなり早いことから底泥の緩衝作用は存在すると思われる。

各元素の平均濃度の位置変化(図3)はカルシウム、ストロンチウム、ホウ素が最も小さく湖心の値は最大30%位の誤差で全域を代表し得る。これらの元素は各地点での時間変動(CV)も小さい。(表3)。NBSの河川水標準試料の測定結果(表2)から今回の測定精度(2年間)は2~4%と推定された。St. 1, 3, 9の3点間を直線近似するだけでこの程度の精度での内挿が可能であろう。

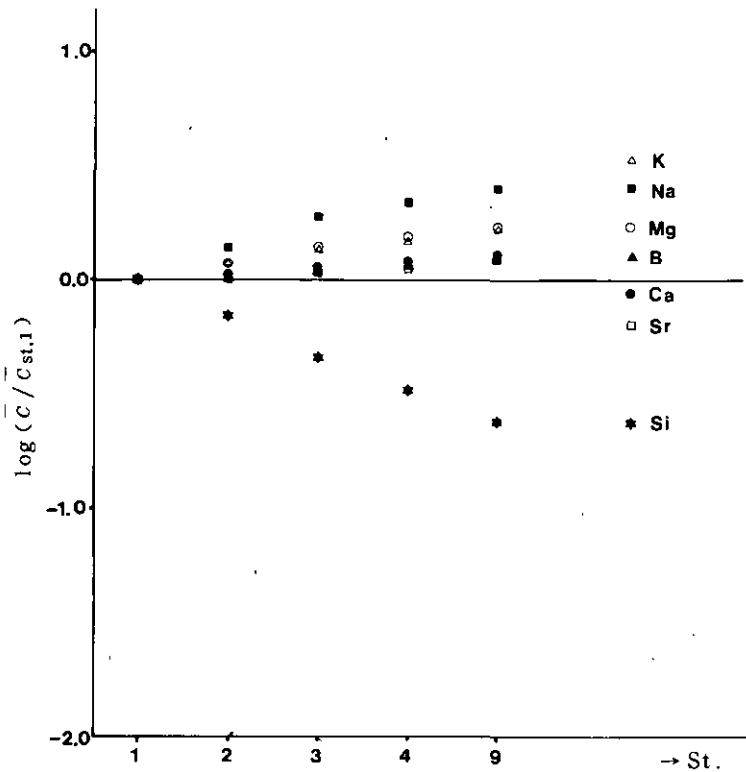


図 3 各元素の平均濃度の位置変化

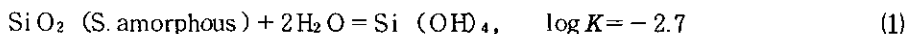
Fig. 3 Spatial change in average concentration of each element to the value at St. 9

カリウム、マグネシウムではSt. 1の平均値は湖心の約1/1.7, ナトリウムは1/2.5位である。ナトリウムは予想に反してかなり変動することが示された。これは底泥への吸着再溶出等の湖内緩衝作用があまりないために水塊間の混合希釈の状況を最も良く反映しているためと思われる。

以上、比較的安定性の高い主要溶存元素は、流入河川水と湖水の濃度差(比)、河川流入出量およびその変動パターン、底泥を中心とした湖内緩衝作用、湖流その他水塊の混合・希釈を支配する

水理特性などが反映されて変動していると思われるが、支配因子が最も単純な元素はナトリウムであろう。今後、湖内の基本的変動の指標として塩素イオンを合わせて測定し、問題点を検討する。他の元素については湖内での濃度制御機構を探りモニタリング指標としての適性を検討する。

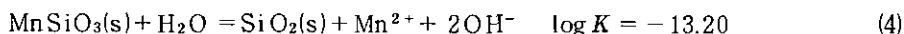
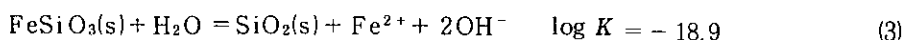
ケイ素は今回測定した元素の中では特異な変動パターンを示すことが観察された(図4)。第一に主要流入河口に近いSt. 1とSt. 6で最も濃度が高く、湖心に向けて低下する(図3)。最も溶けやすい非晶質二酸化ケイ素の溶解平衡は次式のように報告されている。



他の溶存形態も考えると平衡濃度における溶存ケイ素は約56ppm以上となる。これは今回測定された流入点付近での最高値約12ppmよりもはるかに高い。したがって湖内で河川と異なる何らかの除去作用が働いていることを示している。堀<sup>11)</sup>は琵琶湖での大山の研究をもとに、それまでの報告<sup>2,3)</sup>を合わせて検討し無機吸着とケイ藻類による摂取を主な機構と推論した。

ケイ素濃度の湖内における位置変化は各測定日ごとにナトリウムやマグネシウムの濃度に対してかなりきれいな負の相関を示す(図6; 河口付近のSt. 1, 6ではしばしば直線から外れる)。このことは、湖水との混合に伴う希釈によって湖内でケイ素濃度が低下することを示している。しかし傾き・切斤ともに各測定日ごとにかなり変化することから湖内で年間を通じて変化するようなケイ素除去の作用があるものと思われる。さらにSt. 1とSt. 3で採取した底泥表層の間隙水中には湖水中よりもかなり高濃度(1~15ppm)のケイ素が溶存する。このケイ素濃度はマグネシウム、カルシウム、鉄、リンの濃度と明瞭な正の相関を示すことが別の目的で行った測定<sup>14)</sup>で明らかになった(図7)。底泥間隙水中ではナトリウム、カリウム濃度とは顕著な相関を示さない。

ケイ酸の錯形成反応に関する研究報告はあまり多くないが、カルシウム、鉄(II)、マンガン(II)ケイ酸塩の溶解度に関して次のような値が報告されている<sup>15,16,17,18)</sup>。



これらの反応はpHが上り、水中の金属イオン濃度が高くなると左に進むので二酸化ケイ素の活量が下り、(1)式に示したケイ酸の溶解平衡が左に進んで水中の溶存ケイ素濃度が減少する原因となり得る。しかし、式(1)~(4)の平衡定数と霞ヶ浦湖水中の各元素の濃度範囲およびpHの変動範囲を見る限りにおいては $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ イオンはこのような反応によって直接ケイ素を沈殿させる原因にはなり得ない<sup>11)</sup>。複合錯体の生成や吸着についてはまだ十分な研究がなされていない。(3)式の平衡定数の値から鉄(II)イオンは重要な役割を果たす可能性がある。すなわち、霞ヶ浦湖水中のpH(7~11)では溶解度が十分小さいが間隙水のpH(~5.5)ではかなり溶けるので測定結果と矛盾し

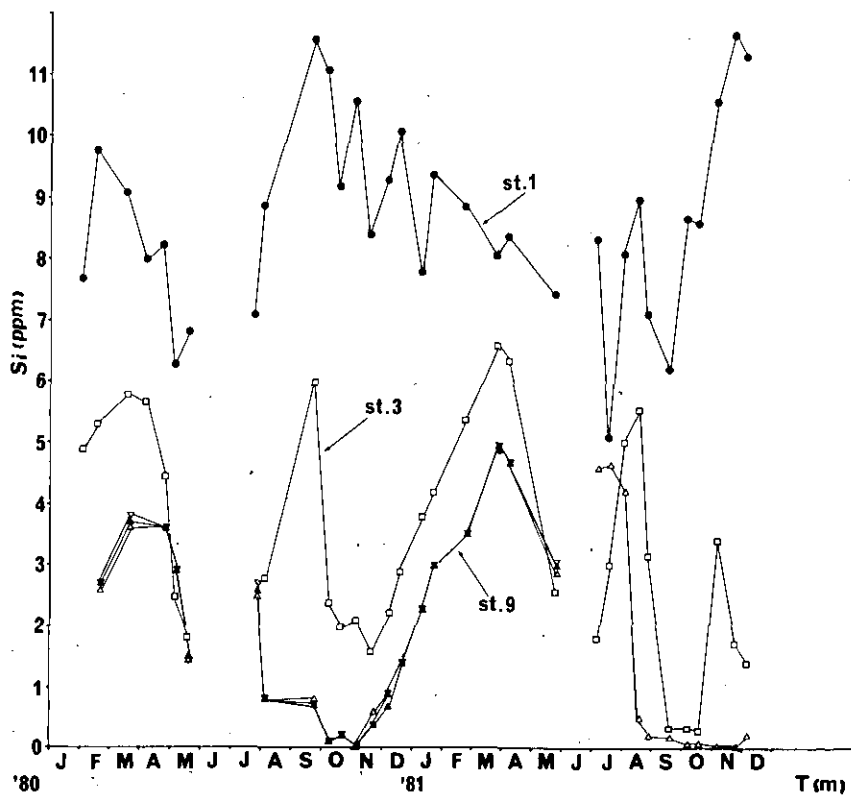


図 4 溶存ケイ素濃度の周年変動 (St. 1, 3, 9)  
 Fig. 4 Annual fluctuation of dissolved silicon

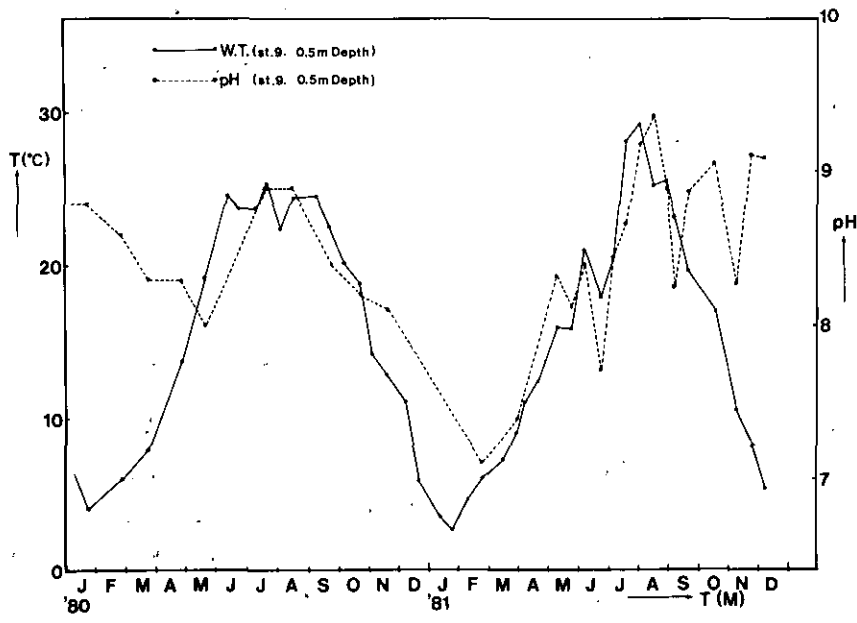


図 5 St. 9 の水温およびpH変動  
 Fig. 5 Fluctuation of water temperature and pH at St. 9

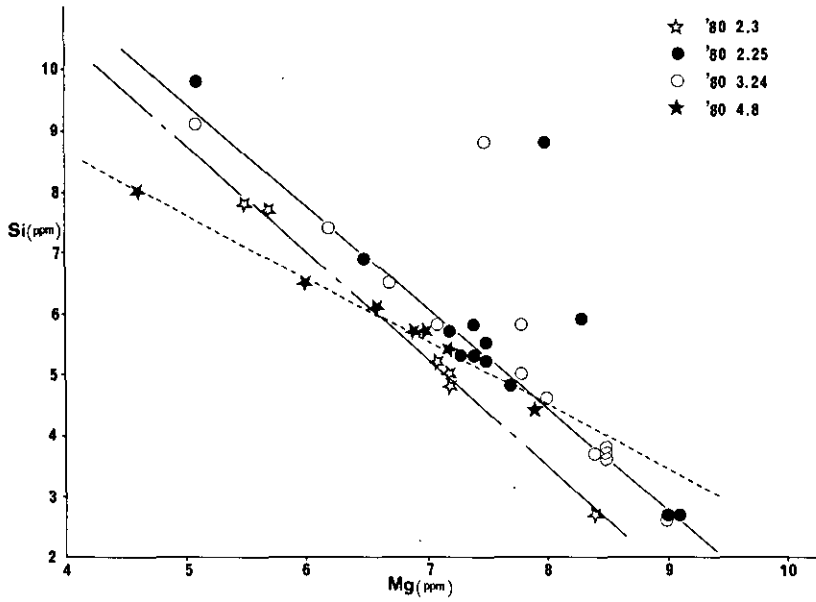


図 6 各測定日におけるケイ素—マグネシウムの負の相関  
 Fig. 6 Negative linear relationship between silicon and magnesium on each sampling day

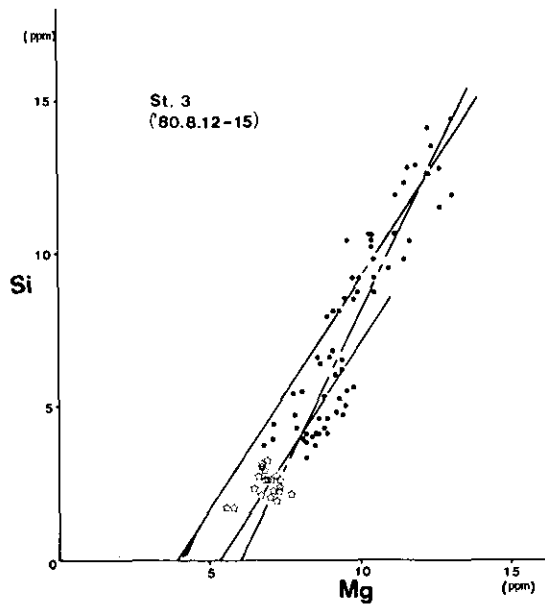


図 7 間隙水中のケイ素—マグネシウム濃度の正の相関 (St. 3)  
 Fig. 7 Positive linear relationship between silicon and magnesium (St. 3)

ない。

第2に明瞭な周年変動が湖心域に近いほどよく見られる(図4)。3~4月に最高値、5月に入ると落ち始め、8~11月には非常に低い値を示す。12月には再び上昇する。周年変動は琵琶湖でも報告されているが変動の位相はかなり異なり8~10月に最高値、3~5月に最低値を示すと述べられており、霞ヶ浦での今回の測定結果と逆である。ケイ藻類の影響は琵琶湖では副次的であると述べられているが、霞ヶ浦でも同様である。河口域ではこのような変動は明瞭でなく、年平均値のまわりを不規則に上下している。したがって湖心域で見られるケイ素濃度の周年変動は湖内物質循環機構による。1年周期の変動の場合、水温の変動との対応が期待されるが、水温やほぼ水温に対応して変わるpHに対して約3か月位相がズレている。(St. 9; 図5) 湖水中のpHの上昇は光合成に伴う無機炭酸の吸収・同化速度に系外からの炭酸ガス補給が追いつかないために現れる。したがって今回の観測結果は水温上昇に伴う藻類増殖にやや遅れて溶存ケイ素の濃度減少が始まり、藻類の枯死沈降と分解がほぼ完了するまで低い濃度に抑えられているように見える。底泥中の鉄は底泥表層の還元的雰囲気が強くなるほど溶け出しやすくなる。前述の溶解度積と合わせて考えると、新生沈殿物に含まれる易分解性有機物の酸化分解に伴って還元溶出する鉄(II)イオンの底泥表面付近での濃度の変動が湖水中のケイ素濃度の周年変動に重要な影響を与えている可能性がある。3価の鉄はケイ酸とあまり強く錯形成しないことや間隙水中にも鉄の3~8倍モルの溶存ケイ素があることなどを考えると(3)式の平衡だけでは説明が難しいと思われる。しかし、共沈も考えれば、周年変動が可能で、湖水中のケイ素濃度に匹敵するほどの量の供給が可能で、かつ湖内の水質変動条件の範囲内でケイ酸を沈殿させ得る数少ない原因の一つとして、底泥表層の2価鉄の役割は確認の価値があると思われる。

第3に、他の溶存元素と異なり、水位変動に対応した濃度変化があまり顕著でない。

以上のような濃度変動の特徴を有するケイ素について、変動の機構が明らかにされ、変動の中心因子とともに測定されれば、このような変動を作り出している生態系のバランス変動を検知するためのモニタリングに指標として用いることができるであろう。

## 5. まとめ

環境モニタリングにおける試料の代表性に関して検討し、一般的に指摘されてきた点のほかに、常態値の推定のためのモデルを考慮することが重要であると考えた。

生態系のバランス変動を検出できるようなモニタリングを行うことを前提に霞ヶ浦の主要溶存元素(Na, K, Mg, Ca, Sr, B, Si)の濃度変動を月2回程度の定期調査によって測定し、湖内10地点における各元素の変動幅、変動パターンの特徴を示した。この中でナトリウムは湖内の水理的物質移動の指標として、ケイ素はある種の生態系のバランス変動検知のための指標として有効である可能性があることを示した。

## 引用文献

- 1) Harris, D. J. and W. J. Keffer (1974): Waste Water Sampling Methodologies and Flow Measurement Techniques. U.S. E.P.A. 907/9-74-005.
- 2) 不破敬一郎・安部喜也・大槻晃訳 (1975): 環境モニタリング. スコープリポート2, 環境情報科学センター, 127.
- 3) 村岡浩爾 (1981): 霞ヶ浦の水収支. 国立公害研究所研究報告, 第20号, 103-119.
- 4) 大槻晃 (1978): 霞ヶ浦の物理化学的性状. 「環境科学」研究報告集, (B3-R12-1), 89-91.
- 5) 建設省関東地方建設局霞ヶ浦工事事務所 (1975): 霞ヶ浦富栄養化対策調査結果概要.
- 6) 西川雅高・河合崇欣・大槻晃 (1981): 霞ヶ浦における湖水中溶存元素の濃度変動-I. 日本陸水学会第46回大会講演要旨集, 67.
- 7) 村岡浩爾・福島武彦 (1979): 霞ヶ浦の湖流特性. 国立公害研究所研究報告, 第6号, 33-44.
- 8) 宇都宮陽二郎 (1979): 霞ヶ浦の湖底地形とその堆積速度について. 国立公害研究所研究報告, 第6号, 7-21.
- 9) 福島武彦 (1981): 霞ヶ浦における湖流と混合問題の数値解析. 国立公害研究所調査報告, 第18号, 7-29.
- 10) 一國雅巳 (1972): 無機地球化学. 培風館, 108.
- 11) 堀太郎 (1974): ケイ酸の動き. 藤永太一郎編, 琵琶湖の動態. 時事通信社, 89-107.
- 12) 小林純 (1971): 水の健康診断. 岩波新書.
- 13) 西条八束 (1966): 琵琶湖生物資源調査団中間報告.
- 14) 河合崇欣・西川雅高・大槻晃 (1981): 霞ヶ浦における湖水中溶存元素の濃度変動-II. 日本陸水学会第46回大会講演要旨集, 68.
- 15) Stumm, W., and J. J. Morgan (1970): Aquatic Chemistry. Wiley-Interscience (New York), 395.
- 16) Sillen, L. G. and A. E. Martell (1964): Stability Constants. Chem. Soc., London and Supplement, No.1-3.
- 17) Latimer, W. M. (1952): Oxidation Potentials. Prentice Hall, 2nd edtn, New York.

## I-6. 重金属汚染検出を目的とする指標植物の選定

### Indicator Plants for Monitoring of Heavy Metal Pollution

佐竹 研一<sup>1</sup>・植 弘 崇 嗣<sup>1</sup>

Ken'ichi SATAKE<sup>1</sup> and Takashi UEHIRO<sup>1</sup>

#### Abstract

Preliminary studies are described to the heavy metal contamination of plants for monitoring of environmental heavy metal pollution. The results indicated that some kinds of heavy metals can be accumulated by some species of aquatic bryophytes (*Jungermannia vulcanicola*, *Scapania undulata*, *Fontinalis antipyretica*) in situations of metal contamination. Especially, the mercury accumulation by *J. vulcanicola* and *S. undulata* was noticeable.

#### 1. まえがき

生物を用いて環境汚染のモニタリングを行う場合、通常二通りのやり方がある。一つは、生物による特定汚染物質の濃縮作用に注目して、生物中に存在する汚染物質からその生物の分布する環境の汚染、あるいは汚染の相対的な分布を知る方法である<sup>2-14)</sup>。他の一つの方法は、特定地域に分布する特定生物種の分布の消長、あるいは特定生物種の成長の状態から環境の汚染を知る方法である<sup>15)</sup>。このうち前者の方法には環境モニタリングに際し次のような長所があると考えられている。

その第1は、分析値がある一定期間の間に生じた汚染を反影していることである。すなわち通常の化学的分析手段による環境試料の測定では、その測定値がサンプリングを行った時点での汚染を示すのに対し、生物中の濃度は生物が活動を行っていた期間の汚染を反影すると考えられる。すなわちその分析値は一種の積分値を示していることになる。長所の第2は、しばしば汚染物質が高い濃度に濃縮されていることである。つまり、化学的分析手段による水や土壌や大気等の直接測定では検出限界以下となるような微量の汚染物質の存在も、汚染物質を濃縮する適当な生物種の分析を行うことで容易に知ることができる点である。また第三の長所は、環境中で汚染物質が示す様々な存在状態のうち、生物にとって意味のある存在状態のものが生物中に濃縮していったと考えられる点である。

生物による汚染物質の濃縮作用に注目したモニタリングには上記のような特色があるため、貝類、藻類、蘚苔類、地衣類、魚類等を用いた水、土壌、大気等のモニタリングが近年盛んである。しかし、

---

1. 環境庁国立公害研究所, 計測技術部, 〒305 茨城県筑波郡谷田部町  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

用いられている生物種は現在の段階ではまだきわめて限られたもので、指標生物として現在用いられている生物種よりもさらに有効な生物種が未発見である可能性は十分にあると考えられる。

本研究の目的は、生物を利用した微量汚染物質検出法をさらに発展させることにあり、本稿は、植物を対象として微量重金属汚染検出に役立つものを調査した昭和55年度および昭和56年度の調査結果の一部をまとめたものである。

## 2. 植物試料の採取地域および採取試料

各地に分布する植物の中から重金属を高濃度に濃縮する植物種を見出すため、以下の地域から陸生植物および水生植物を採取した(図1)。

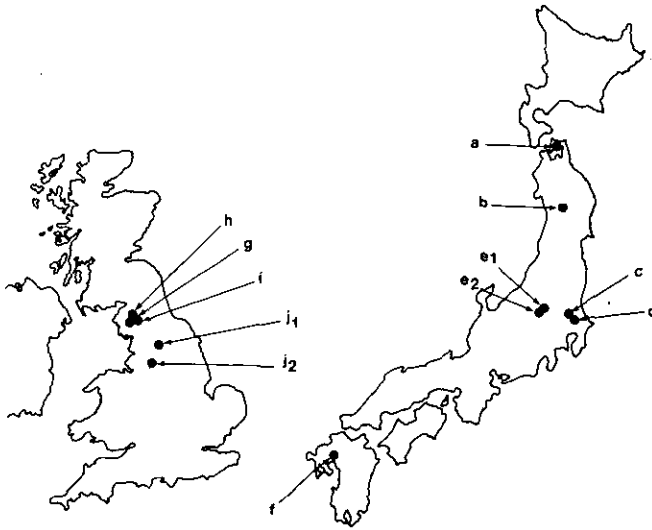


図 1 日本および英国での植物の採取場所

( a: 頭無川, 青森県, b: 小坂銅山, 秋田県, c: 筑波山, 茨城県, d: 霞ヶ浦, 茨城県, e<sub>1</sub>: 西の河原, 群馬県, e<sub>2</sub>: 万座, 群馬県, f: 柳川, 福岡県, g: グリンサイド鉱山, カンブリア州, h: ネザロー鉱山, カンブリア州, i: ゲイトギル鉱山, カンブリア州, j<sub>1</sub>: ホーン川, ランカシャー州, j<sub>2</sub>: エセロー川, ランカシャー州)

Fig. 1 Sampling sites of plants in Japan and England (a: acid stream Kashiranashigawa, Aomori prefecture, b: Kosaka mine, Akita prefecture, c: Mt. Tsukuba, Ibaraki prefecture, d: Lake Kasumigaura, Ibaraki prefecture, e<sub>1</sub>: Sainokawara, Gunma prefecture, e<sub>2</sub>: Manza, Gunma prefecture, f: Yanagwa, Fukuoka prefecture, g: Greenside mine, Cumbria, h: Nether Row mine, Cumbria, i: Gategill mine, Cumbria, j<sub>1</sub>: River Holme, Lancashire, j<sub>2</sub>: River Etherow, Lancashire)



## 2.1 青森県下北半島宇曾利湖およびその流入河川（頭無川）

この地域は下北半島国定公園に属し、人為活動の影響は極めて少ないと考えられる地域である。

しかし一部に火山活動の影響が見られ、宇曾利湖は北岸に分布する強酸性温泉（pH 1.8 - 2.0）等の影響を受け pH 3.4 - 3.6 と強酸性の湖となっている。また頭無川はその源に酸性湧泉を持つため pH 4.4 - 4.6 とこれも酸性を示している。採取した植物種は、主に水生蘚苔類で、チャツボミゴケ *Jungermannia vulcanicola*、ムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata*、チャボヒシヤクゴケ *Scapania stephani*、ホソバミズゴケ *Sphagnum girghensohnii*、ウカミカマゴケ、*Drepanocladus fluitans* 等である。

## 2.2 秋田県小坂付近

古くから銅の採掘で知られ、重金属による土壤汚染の予想される地域である。採取した植物種はイタドリ *Polygonum cuspidatum*、ススキ *Miscanthus sinensis*、ヘビのネゴザ *Athyrium yokoscense*、フキ *Petasites japonicus*、スギナ *Equisetum arvense* 等、約20種の陸生植物である。

## 2.3 茨城県筑波山山頂付近

この地域は観光に伴う登山客が多い。しかし少なくとも重金属元素等による人為的自然的汚染は知られていない地域である。採取分析を行った生物種は約45種である（未同定）。

## 2.4 茨城県霞ヶ浦付近

農水産業を中心とする地域で、特に霞ヶ浦は夏期にはアオコの大増殖が見られ湖水の汚染が問題となる。しかし重金属による汚染は今の所報告されていない場所である。採取した生物種はウキクサ *Spirodela polyrrhiza*、等である。

## 2.5 群馬県草津、万座付近

この地域には酸性河川（pH 2.8）および酸性泉（pH 1.9 - 3.0）が分布し、酸性泉の中には沿場で用いられているものもある。採取した植物はチャツボミゴケ *Jungermannia vulcanicola* である。

## 2.6 福岡県柳川市付近

多数のクリークの分布する農業地帯で、水生植物も豊富である。採取した植物種はウキクサ *Spirodela polyrrhiza*、ホテイアオイ *Eichornia crassipes* 等である。

### 2.7 英国カンブリア州 ( Lake district ), greenside mine 付近

この地域には鉛鉱床が存在し、古くから鉛の採掘が行われていた。しかし現在は鉛鉱山は廃山となっている。この廃鉱付近を流れる溪流から採取した植物はムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata* である。

### 2.8 英国カンブリア州 ( Lake district ) Netherrow mine 付近

この地域には鉛およびバリウムの鉱床が存在し、古くから採掘が行われていた。しかし現在は廃鉱となっている。この廃鉱付近を流れる溪流から採取した植物はアオハイゴケ *Rynchosstegium riparioides* 等である。

### 2.9 英国カンブリア州 ( Lake district ), Gate gill mine 付近

この地域には鉛および亜鉛鉱床が存在し、古くから採掘が行われていた。しかし現在は廃鉱となっている。この廃鉱から流出する酸性溪流から採取した植物は *Jungermannia cordifolia* である。

### 2.10 英国ランカシャー州, Holme 川および Etherow 川

この両河川とも産業廃水、家庭廃水の流入に伴う人為汚染の著しい河川で、重金属では亜鉛やクロムの汚染で知られている。この河川で採取した植物種はカワゴケ属の *Fontinalis antipyretica* および *Fontinalis squamosa* である。

## 3. 試料の採取および採取試料の分析

### 3.1 水生植物の場合

採取した水生植物はまず現場の水を用いて洗浄し、付着している底泥等を取り除き、ビニル袋あるいはポリエチレン製容器に入れ実験室に持ち返った。試料によっては実験室内で更に脱イオン水で洗浄したのち、エネルギー分散型蛍光X線分析装置によって含有無機元素 (Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Hg, Br, Rb, Sr) の半定量非破壊分析を行った。用いた蛍光X線分析装置は ORTEC 社製 TEFA 6111 型および TEFA III 型である。

また使用条件は TEFA 6111 型の場合 Mo 管 Mo フィルター、管電圧 45 kV、管電流 100 $\mu$ A、TEFA III 型の場合 Mo 管、Mo フィルター、管電圧 40 kV、管電流 100 $\mu$ A である。

### 3.2 陸生植物の場合

陸生植物の葉を直接ビニル袋に採取し実験室に持帰り、未洗浄のまま 85 $^{\circ}$ C で 4 時間乾燥した。

この乾燥植物試料の約 1 g を取り、テフロンビーカーにうつし、濃硝酸 10 ml を用いて分解を行った。分解の完了した試料については硝酸を蒸発させ、硝酸の量が 0.5 ml 以下となった時新たに

0.15 N の硝酸を加え全量を 50 ml とした。なお濃硝酸 10 ml で分解の完了しなかった試料については、さらに濃硝酸を加えるかあるいは過酸化水素水、過塩素酸等を加え分解を行った。過塩素酸を加えた試料についてはこれを蒸発させた後蒸留水を加えて全量を 50 ml とした。以上のようにして分解を行った試料の分析は、多元素同時分析装置であるプラズマ発光分光分析装置により B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Cr, As, Se, Mo, Cd, Pb 等の諸元素について行った。

#### 4. 結果

図 2, 図 3, 図 4 は青森県下北半島頭無川上流の水源付近から採取した苔類チャツボミゴケ *J. vulcanicola*, ムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata*, チャボヒシヤクゴケ *Scapania stephanii* についての蛍光 X 線スペクトルを示している。このスペクトルには K, Ca, Zn 等の生物にとって必須の元素のピークが確認されるほかに、著しい特色として、生物にとって非常に強い毒性を持つとされている Hg の強いピークが確認される。頭無川では他に中流でホソバミズゴケ *Sphagnum girghensohnii*, ウカミカマゴケ *Drepanocladus fluitans*, チャツボミゴケ *J. vulcanicola*, ムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata*, 下流でチャツボミゴケ *J. vulcanicola*, ムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata* の採取を行い、いずれも蛍光 X 線分析

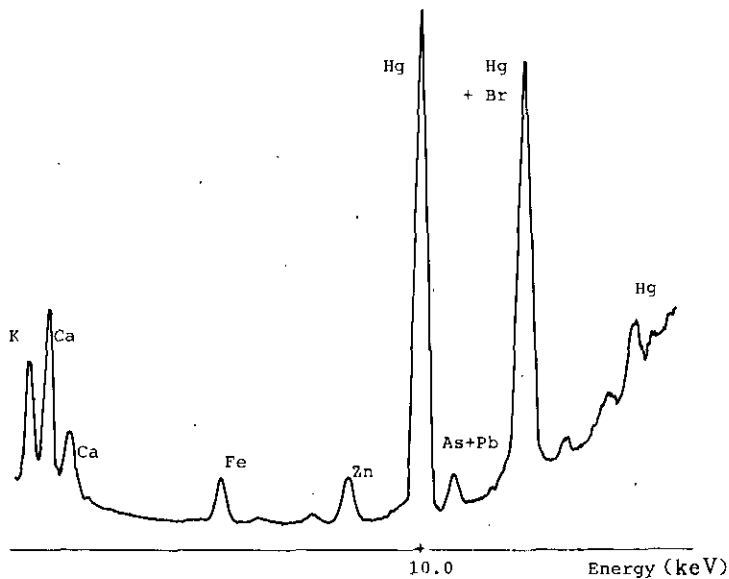


図 2 頭無川源流で採取したチャツボミゴケ *J. vulcanicola* の蛍光 X 線スペクトル

Fig. 2 X-ray spectrum for a sample of *J. vulcanicola* from up stream of Kashira-nashigawa located in Aomori prefecture

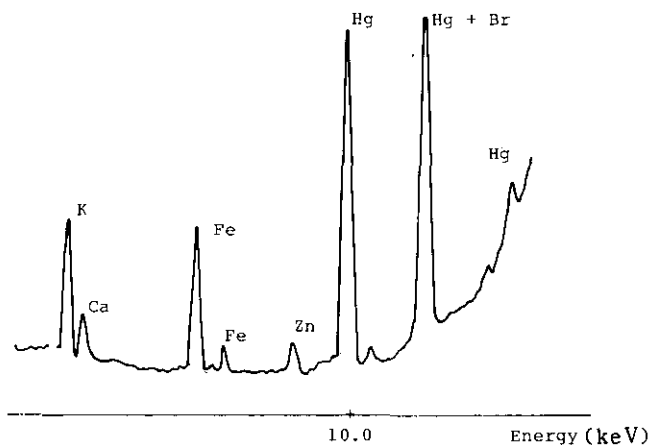


図 3 頭無川源流で採取したムラサキヒシャクゴケ *Scapania undulata* の蛍光 X線スペクトル

Fig. 3 X-ray spectrum for a sample of *S. undulata* from up stream of Kashiranashi-gawa located in Aomori prefecture

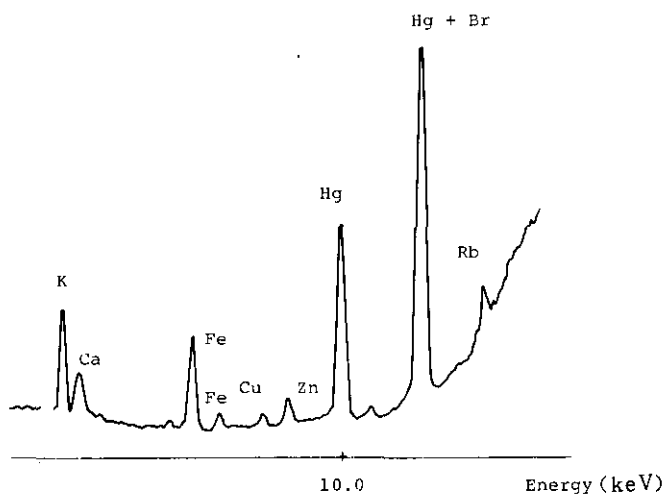


図 4 頭無川源流で採取したチャボヒシャクゴケ *Scapania stephanii* の蛍光 X線スペクトル

Fig. 4 X-ray spectrum for a sample of *S. stephanii* from up stream of Kashiranashi-gawa located in Aomori prefecture

を行ったが、中流で採取した *J. vulcanicola* 中に Hg の弱いピークが確認されたほかはいずれの試料中にも Hg のピークは確認されなかった。

図 5、図 6 は草津および万座付近で採取したチャツボミゴケ *J. vulcanicola* の蛍光 X線スペクトルを示している。図 5 に明らかなように草津の西の河原から採取した試料には Cl, K, Ca, Mn,

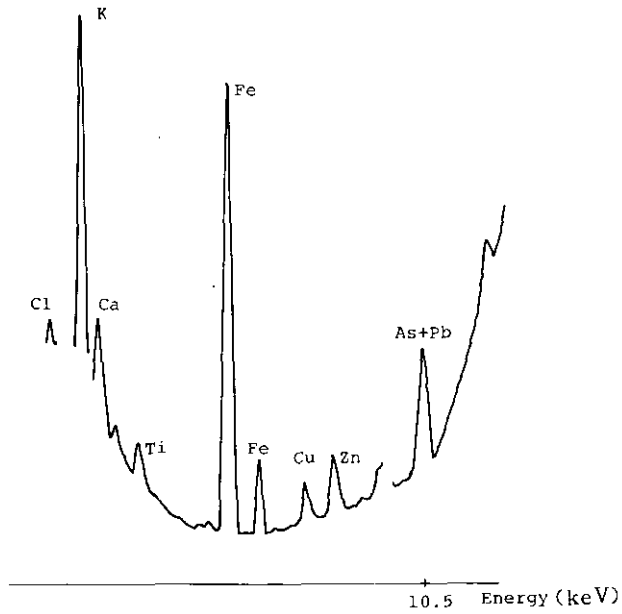


図 5 西の河原で採取したチャツボミゴケ *J. vulcanicola* の蛍光 X線スペクトル  
 Fig. 5 X-ray spectrum for a sample of *J. vulcanicola* from Sainokawara located in Gunma prefecture

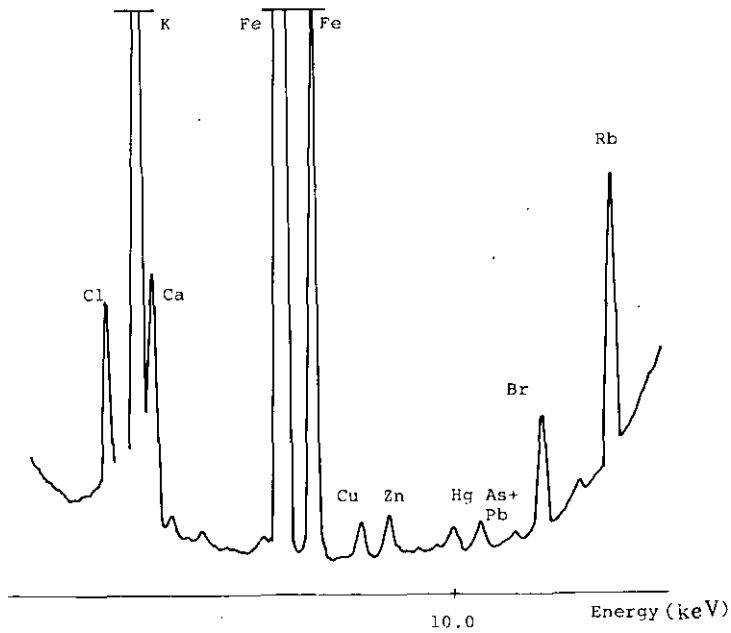


図 6 万座で採取したチャツボミゴケ *J. vulcanicola* の蛍光 X線スペクトル  
 Fig. 6 X-ray spectrum for a sample of *J. vulcanicola* from Manza located in Gunma prefecture

Fe, Cu, Zn, As+Pb 等の元素のピークが確認された。このうち Cu は量が多くなると生物にとって毒性を示す元素であり, As や Pb も同様に毒性を持つ元素である。これらの元素は比較的高い濃度でチャツボミゴケ *J. vulconicola* 中に含まれているらしい。図6に示した万座から採取したチャツボミゴケ *J. vulconicola* 中には, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As+Pb, Br, Rb 等のピークと共に Hg のピークが確認された。有害金属である Hg のピークが確認されたことは万座のチャツボミゴケ *J. vulconicola* の持つ大きな特色と考えることができる。

図7は霞ヶ浦付近の蓮田で採取したウキクサ *Spirodela polyrrhiza* の蛍光 X線スペクトルを示している。図7に明らかなようにこの試料について確認できた無機金属元素は K, Ca, Mn, Fe, Zn, Ti, Rb 等の諸元素でいわゆる Cr, Ni, Hg, Pb 等の有害金属のピークは確認されなかった。

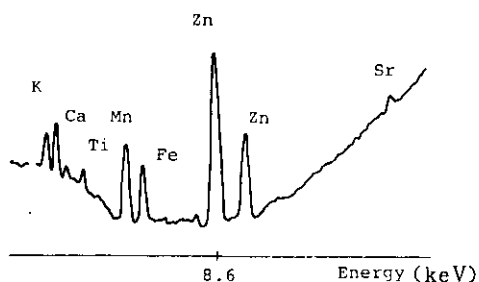


図 7 霞ヶ浦湖岸で採取したウキクサ *S. polyrrhiza* の蛍光 X線スペクトル  
 Fig. 7 X-ray spectrum for a sample of *S. polyrrhiza* from Lake Kasumigaura located in Ibaraki prefecture

図8, 図9は福岡県柳川市付近のクリークから採取したウキクサ *Spirodela polyrrhiza* およびホテイアオイ *Eichornia crassipes* の蛍光 X線スペクトルを示している。これらの水生植物に確認できた無機元素は K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 等の元素で, 特に Mn の濃度が高いのが特色であった。

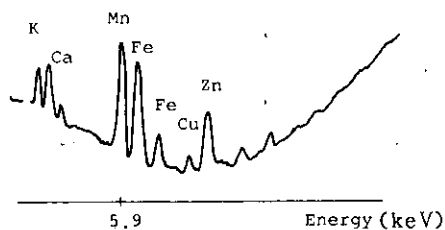


図 8 柳川で採取したウキクサ *S. polyrrhiza* の蛍光 X線スペクトル  
 Fig. 8 X-ray spectrum for a sample of *S. polyrrhiza* from a creek at Yanagawa located in Fukuoka prefecture

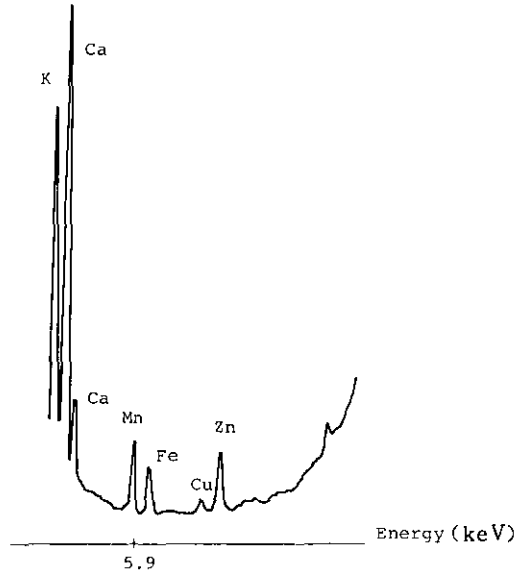


図 9 柳川で採取したホテイアオイ *E. classipes* の蛍光 X 線スペクトル  
 Fig. 9 X-ray spectrum for a sample of *E. classipes* from a creek at Yanagawa located in Fukuoka prefecture

図 10 は英国 lake district 地方, greenside mine 付近を流れる川から採取したムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata* の蛍光 X 線スペクトルを示している。K, Ca, Mn, Fe, Zn, Ga, Br, Rb 等のピークの他に著しく強い Pb のピークが存在した。図 11 は Nether Row mine 付近の川から採取したアオハイゴケ *Rynchoslegium riparioides* の蛍光 X 線スペクトルである。K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 等の必須元素にまじり, Ba, As, Pb 等の元素のピークが存在した。

図 12 は Gategill mine で採取した *Jungermannia cordifolia* の蛍光 X 線スペクトルを示している。この苔類には高濃度の Zn および Pb が存在しているようである。図 13 は Holme 川から採取したクロカワゴケ *Fontinalis antipyretica* の蛍光 X 線スペクトルを示している。この類の特色は著しい高濃度の Mn をその表面に沈着させていることであるが Mn のピークの他にも Cr や Ni 等の有害金属元素のピークが確認された。

表 1 および表 2 は秋田県小坂付近および茨城県筑波山山頂付近で採取した陸生植物の B, Na, Mg, Al, P, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, K, および Cr, As, Se, Mo, Cd, Pb についてのプラズマ発光分光分析装置を用いた分析結果を示している。

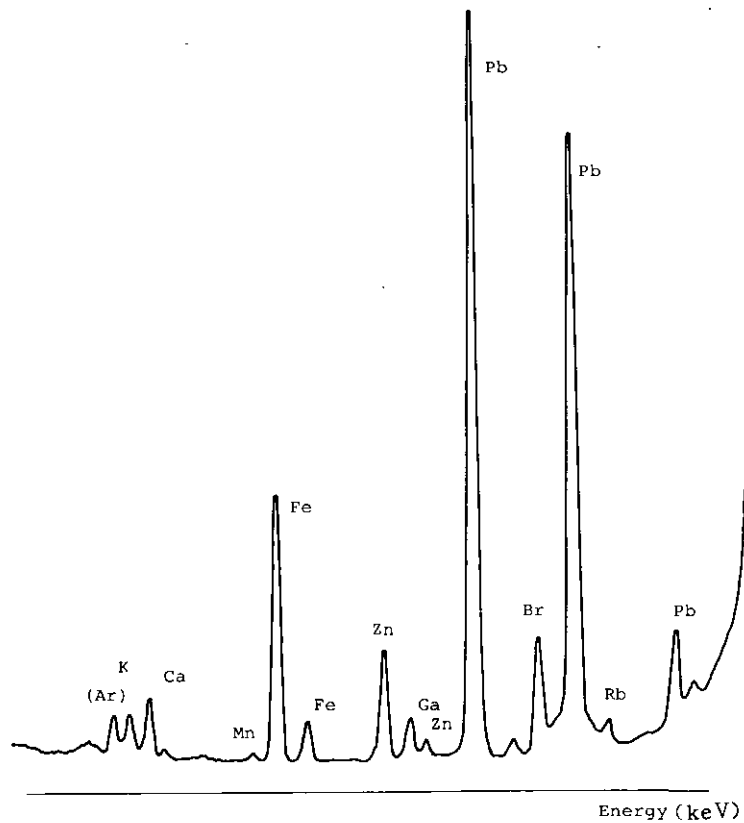


図 10 グリンサイド鉱山で採取したムラサキヒシャクゴケ *S. undulata* の蛍光 X 線スペクトル  
Fig. 10 X-ray spectrum for a sample of *S. undulata* from Greenside mine located in Cumbria, England

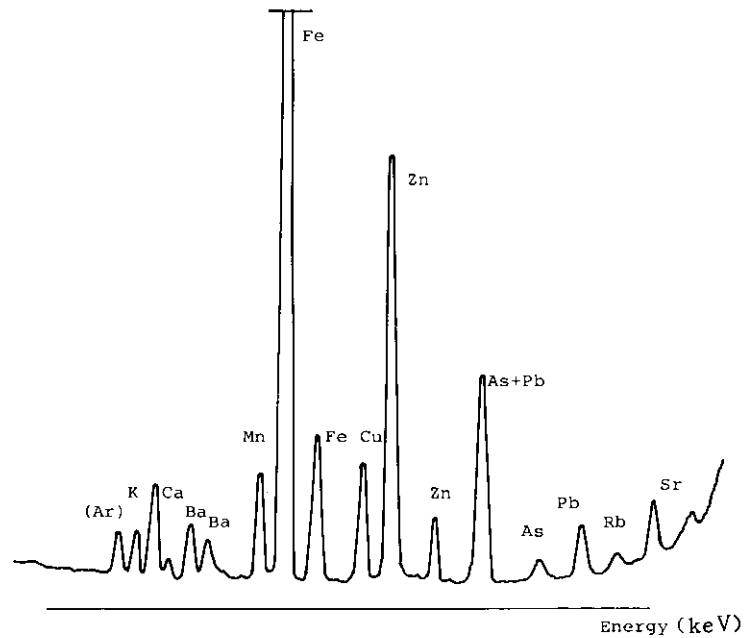


図 11 ネザロー鉱山で採取したアオハイゴケ *R. riparioides* の蛍光 X 線スペクトル  
Fig. 11 X-ray spectrum for a sample of *R. riparioides* from Nether Row mine located in Cumbria, England



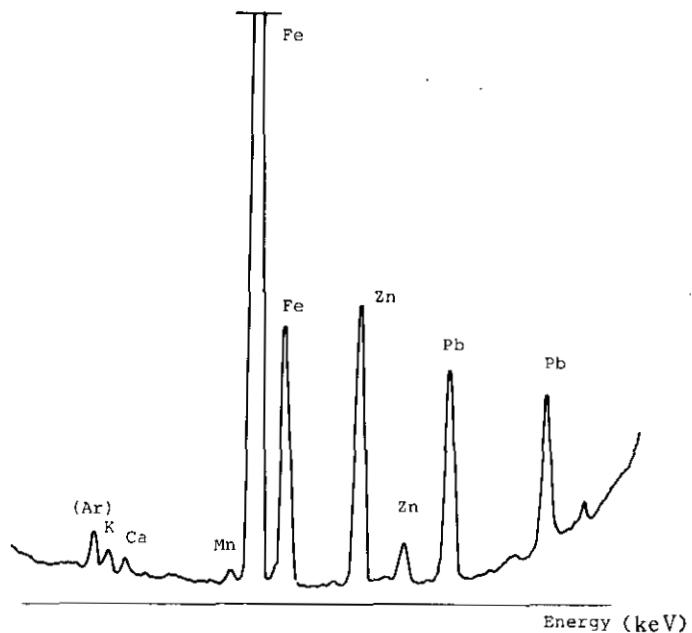


図 12 ゲイトギル鉱山で採取した *J. cordifolia* の蛍光 X 線スペクトル  
 Fig. 12 X-ray spectrum for a sample of *J. cordifolia* from Gategill mine located in Cumbria, England

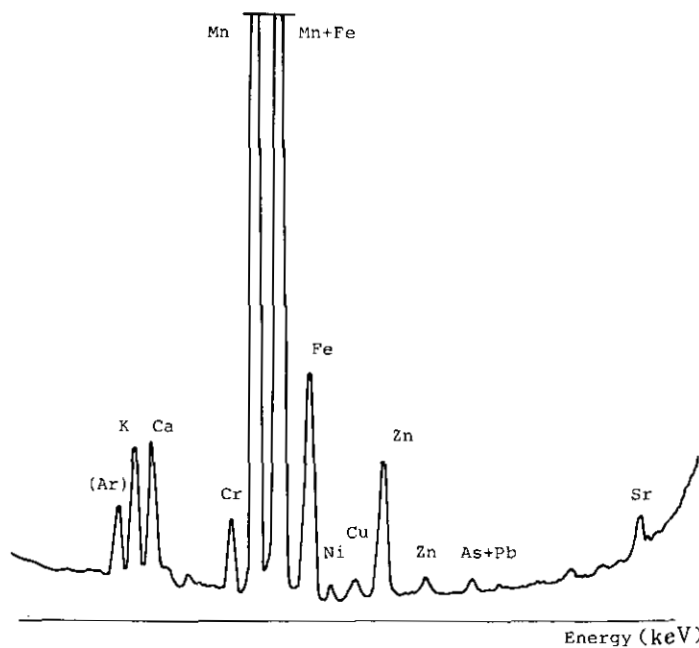


図 13 ホーン川で採取したクロカワゴケ *F. antipyretica* の蛍光 X 線スペクトル  
 Fig. 13 X-ray spectrum for a sample of *F. antipyretica* from River Holme located in Lancashire, England

表 1 秋田県小坂銅山 (No 1 - 24) および筑波山 (No 25 - 68) で採取した陸生植物に含まれる無機元素 (B, Na, Mg, Al, P, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, K)

Table 1 Inorganic elements (B, Na, Mg, Al, P, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, K) in the land plants sampled from Kosaka mine (No.1-24) and Mt. Tsukuba (No.25-68)

Sample No.	Element ( $\mu\text{g/g}$ )													
	B	Na	Mg	Al	P	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	K
1	21.5	1180	4540	1920	2800	9800	40.5	5.32	178	2640	253	802	82.1	25600
2	16.8	1120	2020	128	2250	12600	5.23	1.89	602	650	49.4	1670	116	13700
3	17.8	60.6	2070	85.6	1620	4750	3.53	1.28	167	364	41.7	148	36.4	18500
4	5.14	19.0	845	74.6	2000	1260	3.71		84.0	309	33.4	93.9	8.73	20200
5	15.3	37.4	1870	161	1570	8210	6.22	1.68	155	664	48.2	966	38.1	11500
6	31.5	75.4	4050	114	2730	18400	6.16	3.06	33.5	562	73.7	323	118	13700
7	19.7	54.6	2350	110	4710	2610	5.29	1.40	44.6	559	37.8	120	5.74	20000
8	19.9	100	1660	221	1420	8570	5.92	1.20	46.8	365	72.7	302	47.3	17400
9	7.12	60.9	1500	87.5	5280	2670	4.20		58.9	400	35.2	184	17.7	21200
10	5.42	14.9	873	110	1450	1270	3.71	1.13	53.9	320	19.3	135	6.79	9540
11	4.87	48.4	1110	33.5	2490	1580	1.35		88.7	213	18.6	589	24.5	16000
12	12.9	94.6	996	141	2160	9080	5.06	1.08	58.3	547	74.3	841	81.2	8560
13	28.1	109	3150	165	2570	13600	6.22	2.44	22.8	734	81.1	380	92.1	13800
14	31.7	78.3	3750	206	1700	13700	8.29	2.70	28.1	808	86.5	582	100	1810
15	16.8	83.2	1620	282	419	24400	6.62	2.33	120	639	74.7	582	43.5	50.8
16	28.4	47.8	2230	523	1120	7790	11.5	2.85	86.6	1490	99.2	356	38.9	17900
17	20.7	117	823	224	788	12400	7.17	1.29	29.6	428	58.7	105	25.6	6210
18	64.4	791	6420	505	1470	17000	15.7	4.57	33.2	1040	144	414	47.8	17200
19	39.4	74.8	2740	414	2750	9180	11.8	2.76	61.2	1250	60.4	200	46.8	16300
20	24.3	128	4120	99.1	2230	7590	2.65	2.17	38.7	186	27.8	118	13.3	12000
21	34.3	244	2100	2250	1950	10400	61.8	8.48	117	5570	301	528	54.7	15400
22	43.9	290	3140	72.5	2140	8540	2.36	2.57	16.1	177	29.2	67.9	34.4	6890
23	63.4	96.9	4530	84.7	2690	5240	3.16	2.12	9.81	197	48.1	268	31.2	10100

表 1 (つづき)  
Table 1 (Continued)

Sample No.	Element ( $\mu\text{g/g}$ )													
	B	Na	Mg	Al	P	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	K
24	27.9	69.7	2220	197	3090	23800	5.99	2.25	29.7	362	76.2	562	41.7	17900
25	30.8	276	2420	5480	4180	10600	50.4	12.8	142	3510	15.7	162	52.9	18600
26	33.9	67.3	1690	562	4090	16900	23.3	2.58	36.9	409	8.46	42.8	55.9	25300
27	22.0	41.2	1690	102	1530	6500	4.27	0.93	34.8	125	6.71	17.1	22.2	10100
28	29.2	113	3220	382	3420	12800	32.4	2.85	37.5	485	12.9	389	49.5	17300
29	26.1	43.6	3260	2420	1710	9720	83.1	6.56	70.1	1420	18.6	53.8	66.2	14300
30	14.9	23.6	2150	68.7	1950	6710	3.53	1.31	69.5	110	7.15	42.8	37.4	5040
31	17.2	15.5	1310	18.1	1590	3140			48.9	66.2	11.0	16.1	12.7	4660
32	13.4	137	2640	440	6180	9410	24.8	2.50	216	425	6.99	35.3	45.8	21800
33	21.0	19.6	2460	63.8	1210	11700	2.28	1.73	317	123	9.42	28.6	48.6	4930
34	11.7	52.4	2230	197	1540	12600	11.0	1.84	89.3	223	4.92	30.0	57.0	6760
35	19.5	42.0	1710	1030	2210	5650	25.0	2.54	48.3	533	10.8	50.3	43.3	12300
36	12.6	41.1	1530	109	568	7410	4.78	1.02	20.6	123	7.27	9.26	1.13	2580
37	37.1	451	3170	4030	1860	7700	99.1	7.59	194	201	11.2	42.9	54.9	17200
38	35.0	255	5340	178	2020	20400	11.7		123	185	9.17	26.5	154	24900
39	37.8	61.3	4050	137	3080	7380	4.68	2.42	108	173	12.6	45.6	26.2	16200
40	25.1	1150	5010	8920	2020	6220	351	20.1	307	6070	22.4	82.2	41.6	54600
41	7.71	65.5	2120	716	2520	4301	20.2		145	410	12.8	32.9	35.5	34800
42	33.1	66.3	3610	138	2770	9180	2.38		109	109	15.2	24.7	78.8	27600
43	65.7	52.8	6800	6110	1950	23100	33.8	3.76	258	544	18.4	51.4	106	41600
44	30.1	66.6	4240	318	1140	35000	15.3	3.09	113	316	7.03	29.9	178	36200
45	28.9	127	2160	849	4350	16800	32.1	2.59	73.7	609	12.5	50.1	82.2	48600
46	23.5	37.1	2090	159	1730	3930	6.26		24.5	180	8.62	28.5	22.3	31000
47	23.0	622	2440	366	2380	12100	18.7		47.3	346	9.79	21.0	39.1	43200
48	2.67	50.5	1080	2620	309	4110	91.3	3.98	81.7	1290	3.49	25.7	28.9	597
49	20.1	25.6	2470	25.0	2180	11000	1.21	1.21	50.4	68.4	5.87	23.8	65.7	21500
50	37.8	33.4	3880	47.3	3130	18400	1.52	1.69	282	103	14.8	61.1	57.9	19000

表 1 (つづき)  
Table 1 (Continued)

Sample No.	Element ( $\mu\text{g/g}$ )													
	B	Na	Mg	Al	P	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	K
51	15.1	722	2530	96.1	780	7570	3.85	1.05	80.0	127	7.52	23.6	48.1	13000
52	10.1	194	1070	3830	2490	1010	157	6.61	68.8	2630	7.51	45.5	5.93	34800
53	29.5	65.8	3290	240	1270	11500	11.5		171	277	7.01	117	68.5	61500
54	29.5	41.7	3910	360	2080	15900	1.94	1.38	240	89.3	7.70	50.5	134	33200
55	15.7	172	2720	383	1780	2410	1.69		29.9	76.2	9.88	53.1	18.6	31400
56	15.9	66.4	1650	125	2370	6520	4.85		48.3	157	20.8	31.7	37.5	31000
57	21.6	103	1450	1690	788	15800	56.6	3.77	106	1020	8.87	33.3	78.8	16900
58	28.4	2640	3560	2900	2350	3610	8.03	4.49	675	2060	33.7	103	65.0	48700
59	24.7	523	5380	4150	2450	4890	11.9	5.74	297	3040	23.7	110	76.4	68100
60	17.9	640	3490	2480	1890	3660	10.1	3.49	265	1670	9.41	48.1	60.8	52500
61	5.16	167	1830	241	1340	3600	2.22		395	246	10.7	110	22.2	17000
62	17.2	679	1600	2240	1280	1810	6.52	2.48	261	1310	6.06	24.6	24.0	27700
63	18.9	809	2340	9720	858	7690	3.22	2.10	784	444	9.05	14.3	102	11500
64	15.5	671	2440	9620	881	11900	1.32	1.79	1830	115	5.53	13.3	81.2	9850
65	18.0	887	2380	751	1160	12800	6.18	1.41	58.6	672	6.37	28.6	151	10200
66	25.0	33.3	3580	1630	1220	7100	7.72	2.42	84.1	1280	6.89	25.8	132	30800
67	21.2	268	3060	607	1250	6410	3.18	49.4	762	420	13.6	26.6	109	16400
68	6.84	204	709		43.0	1470				2.40	4.30	4.03	18.8	5790

表 2 秋田県小坂銅山 (No.1 - 24) および筑波山 (No.25 - 68) で採取した陸生植物に含まれる無機元素 (Cr, As, Se, Mo, Cd, Pb)

Table 2 Inorganic elements (Cr, As, Se, Mo, Cd, Pb) in the land plants sampled from Kosaka mine (No.1 - 24) and Mt. Tsukuba (No.25 - 68)

Sample No.	Element ( $\mu\text{g/g}$ )					
	Cr	As	Se	Mo	Cd	Pb
1	3.44	92.0	22.7	10.6	22.5	558
2	1.94	34.3	16.8	4.13	64.2	150
3		30.0	18.7		1.63	134
4		24.7	15.8		1.86	76.4
5	1.52	30.3	17.5	4.52	71.7	167
6	2.93	42.3	25.5		4.36	430
7	1.23	35.6	21.2	6.17	1.98	92.6
8	1.25	34.0	22.7	7.80	3.46	129
9		28.0	16.5		3.29	120
10	1.20	16.0	9.65		1.83	54.3
11		26.3	19.1			43.8
12		32.9	21.6	4.93	10.1	243
13	2.07	37.1	21.5		3.97	428
14	2.11	39.0	19.5	5.89	5.45	220
15	2.24	19.9	9.55	12.0	4.22	213
16	2.31	33.7	14.0	9.74	14.3	961
17		24.7	15.4	15.0	3.79	340
18	2.91	41.6	22.5	6.35	9.12	388
19	1.94	38.4	19.8	44.2	2.65	173
20	1.47	20.3	13.0	6.32	3.84	115
21	4.85	119	33.6	12.6	14.1	1140
22	1.46	28.1	20.4	249	2.82	94.5
23	1.36	33.6	26.7	6.77	21.5	68.7
24	4.18	35.4	21.7		14.2	117
25	6.48	108	40.6			33.1
26	2.45	31.9	20.2			
27		29.8	23.0			24.4
28	2.47	32.9	23.9			
29	2.74	60.4	28.0	4.75		13.0
30	0.92	6.63	4.40			
31		27.5	21.2			
32	2.33	21.2	13.3		1.01	11.8
33	1.63	13.4	10.7			
34	1.59	6.07				
35		32.0	16.5			
36		6.30	39.0			
37		72.1				
39	1.82					
40	7.69	139	45.1			32.9

表 2 (つづき)  
Table 2 (Continued)

Sample No.	Element ( $\mu\text{g/g}$ )					
	Cr	As	Se	Mo	Cd	Pb
41		30.1	17.6			
42		22.5	18.8			
43		36.1	25.6			
44	2.82	29.1	23.6			
45	1.87	36.0	24.3			
46		56.7	31.0			
47		35.6	26.5			18.9
48	1.09	63.4	35.6	4.18		11.2
49	1.13	13.7	12.5		1.02	
50		33.1	27.8			
51		26.5	20.7			
52		74.0	31.2			
53		35.3	24.8		2.80	
54		29.5	21.8			
55		31.3	23.8			
56		29.5	22.0			
57		49.7	26.7			
58	2.53	55.3	22.5		2.16	12.2
59	2.70	79.8	33.2			
60	1.68	54.3	24.8			
61		23.1	17.8			
62	1.23	34.5	9.69			
63	1.12	14.9	42.4	8.08		11.9
64	1.61	147	42.5	8.04		12.0
65		35.4	23.9			
66		39.3	18.9			
67		24.4	16.4			
68		7.50	5.65			

## 5. 議 論

特定の汚染物質に対し高い濃縮性を持つ生物であることは言うまでもなく指標生物の第1条件である。しかし、実際に環境モニタリングに適した指標生物を選定する場合には、以下の条件もあわせて満足する生物種であることが原則的に望ましいと考えられる。すなわち、

(a) モニタリングは長期にわたることも多く、用いる生物種の存在状態や分布があまり季節変化しないものであること(ただしこの点はモニタリングの目的によって若干内容は異ってくると考えられる)。

(b) 特定地域だけに分布するものでなく、できるだけ広い範囲にその分布が観察されるものであること(ただし分布地域があまり広くない生物種でも人為的に分布場所を変えることができる場合

にはその有用性はそこなわれないと考えられる)。

(c) 環境変化に適応性あるいは耐性を持ち、様々な環境条件で生存し、汚染物質を濃縮する機能を持つこと。

(d) 生体内に濃縮された汚染物質の分布が時間に対応し、適当な部位を分析することによって汚染の時間変化を知ることができること。

(e) 生物種の分類、同定が容易であること。

(f) 採取が容易であること。

(g) 保存、標本の作成が容易であること。

(h) 生体内に含まれる汚染物質の分析が比較的容易であること。

これらの項目をふまえ、結果に示された各種植物の無機元素組成を考えてみると、まず注目されることは 苔類に見られる汚染元素の濃縮である。すなわち、下北半島頭無川で採取したチャツボミゴケ *J. vulcanicola*、ムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata*、チャボヒシヤクゴケ *Scapania stephanii* には高い濃度の水銀が含まれ、しかもこれらの水生苔類はその状態で生長を続けている。水銀濃度を試算すると最大 1.3% (D. W.) に達し、この値はかつて報告された植物中の水銀濃度の 3~4 けた高い値である。水銀を濃縮している上記三種の水生苔類のうちチャツボミゴケ *J. vulcanicola* については万座で採取したものにも若干の水銀の濃縮がみられる。チャツボミゴケ *J. vulcanicola* は日本列島固有の種で、北海道から九州に至る火山地帯、鉾山地帯に分布することが知られている<sup>1)</sup>。ムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata* は世界的に広く分布することが知られている種で<sup>14)</sup>、英国で採取したものについては高い Pb の濃縮が確認され、他に Cr や Ni の濃縮を示したクロカワゴケ *Fontinalis antipyretica*、Ba や Zn の濃縮を示したアオハイゴケ *Rynchosstegium riparioides* 等と共に指標植物として検討に値すると考えられる。蘚苔類は一般に四季を通じてあまり形態を変えることなく分布し、この点は冬季に落葉したり、また種子や休眠芽、休眠体を形成して春あるいは夏になって再び成長と増殖を開始する他の高等植物と大きく異なる点であり、四季を通じて環境のモニタリングに用いるには都合がよい。また一般に蘚類およびチャツボミゴケ *J. vulcanicola*、ムラサキヒシヤクゴケ *S. undulata* のような苔類は一方に直線的に、しかもその先端部分が成長し、その茎葉体の先端は新しい環境条件を反映し、本の部分は古い環境条件を反映していると考えられる。従って、茎葉体の各部は環境中に存在する物質の濃度の時間変化にある程度対応すると考えられ、この点もモニタリング用指標生物として都合のよい性質であると考えられる。さらに 苔類は採取が非常に容易で、しかも一般にはその保存には風乾するだけでよく、かつ体内に硬組織や脂質などを多量に含まないため、極めて容易に粉碎あるいは湿式酸化でき、分析の前処理が容易である。たとえば蛍光 X 線分析法等の非破壊分析法によって分析する場合にも一層の細胞層あるいはせいぜい二層の細胞層しかない葉は自己吸収が少く、定量分析するのに都合がよい。

水生蘚苔類を指標植物として用いる試み、および関連した研究はまだ始まったばかりであるが、

水生蘚苔類は今後指標植物として検討を行うに値する植物であると考えられる。

## 6. 謝 辞

本研究を進めるに当たり、採取試料の同定をしていただいた国立科学博物館井上 浩氏、試料の分析に協力していただいた石川健司君、試料の採取に協力していただいた大八木昭、日高義治、清水英幸の各氏に感謝する。

## 引 用 文 献

- 1) Amakawa, T. (1960): Family *Jungermanniaceae* of Japan II. Journ. Hattori. Bot. Lab. No.22, 1- 90.
- 2) Bryan, G. W. and L. G. Hummerstone (1977): Indicators of heavy metal contamination in the loose estuary (Cornwall) with particular regard to silver and lead. J. Mar. Biol. Ass. U.K. 57, 75- 92.
- 3) Chow, T. J., H. George Snyder and C. B. Snyder (1976): Mussels (*Mytilus* sp.) as an indicator of lead pollution. Sci. Total Environ., 6, 55- 63.
- 4) Koppe, D. E. (1977): The uptake, distribution, and effect of cadmium and lead in plants. Sci. Total Environ., 7, 197- 206.
- 5) Mojori, L. and F. Petronio (1973): Marine pollution by metals and their accumulation by biological indicators (Accumulation factor). Rev. Intern. Oceanogr. Med. Tomes, XXXI-XXXII, 55- 90.
- 6) Phillips, D. J. H. (1976): The common Mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. I. Effects of environmental variables on uptake of metals. Mar. Biol., 38, 59- 69.
- 7) Porter, E. K. and P. J. Peterson. (1975): Arsenic accumulation by plants on mine waste (United Kingdom). Sci. Total Environ., 4, 365- 371.
- 8) Preston, A., D. F. Jefferies, J. W. R. Dutton, B. R. Harvey and A. K. Steele (1972): British isles coastal waters: The concentrations of selected heavy metals in sea water, suspended matter and biological indicators- a pilot survey. Environ. Pollut., 3, 69- 82.
- 9) Roth, I. and H. Hornung (1977): Heavy metal concentrations in water, sediments, and fish from Mediterranean coastal area, Israel. Environ. Sci. Technol., 11, 265- 269.
- 10) Sauter, L., D. Van der Ben and R. Van Grieken (1979): Trace analysis of estuarine brown algae by energy dispersive X-ray fluorescence. X-ray Spectrom., 8, 159- 163.
- 11) Schulz-Baldes, M. (1974): Lead uptake from sea water and food, and lead loss in the common mussel *Mytilus edulis*. Mar. Biol., 25, 177-193.
- 12) Tjell, J. C., M. F. Hovmand and H. Mosbek (1979): Atmospheric lead pollution of grass grown in a background area in Denmark, Nature, 280, 425- 426.
- 13) Walker, G., P. S. Rainbow, P. Foster and D. J. Crisp. (1975) Barnacles: Possible indicators of zinc pollution? Mar. Biol., 30, 57- 65.
- 14) Whitton, B. A., P. J. Say and B. P. Jupp (1982): Accumulation of zinc, cadmium and lead by the aquatic liverwort *Scapania*. Environ. Pollut. (in press)
- 15) Winner, W. E. and J. D. Bewley (1978): Contrasts between bryophyte and vascular plant synecological response in an SO<sub>2</sub>-stressed white spruce association in central Alberta. Oecologia, 33, 311- 325.



II. 環境試料の長期保存方法に関する研究  
Basic Studies on Environmental Sample Banking

## II-1. 環境試料の長期保存システム(環境試料バンク)とその問題点

### Long Term Sample Storage System for Environmental Monitoring (Environmental Sample Bank) and Its Problems

安部喜也<sup>1</sup>

Yoshinari AMBE<sup>1</sup>

#### Abstract

*Environmental sample bank by long term storage of systematically collected samples is considered to be very effective and useful for long term environmental monitoring. Stored samples of the bank may be used (1) for determination of baseline trend and potential hazards of new and previously unrecognized exposures to different substances in the environment and (2) for the analysis of substances just recognized as pollutants and therefore previously not determined and for (3) the analysis by better method in future etc. The major problems in the sample banking are selection and sampling of specimens to be stored, preservability of samples, storage method, maintenance of storage system and analysis and usage of the stored samples.*

#### 1. まえがき

各種の環境問題は、環境の状態が変化することによって起こるわけであるが、問題を環境汚染に限ってみるとき。現象の解析、原因の解明、対策、予測にあたって時間的な汚染状態の変化に関する情報が不可欠であり、ここ十数年、多くの調査、測定が行われている。しかしながら、そのほとんどは、問題が起こってから行われたものであり、それ以前の状態を知ることは不可能であって、何かしら過去の汚染の状態に関する情報を保存した試料がたまたまある場合を除いて、時間的な変動をさかのぼって知ることができず、問題の解析に困難をきたしていることが多い。こうした経験から、将来の環境変化の検出、解析のために各種の環境試料を空間的、時間的に異なる地点で採取、保存したいわゆる試料バンクの必要性が生じてくる。本研究の目的の一つは、こうした観点から環境試料バンクを想定し、そこにおける基礎的な問題を検討することであるが、はじめに問題点の整

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

理を行っておく。

## 2. 環境試料バンク

環境試料バンクの定義としては、“環境汚染の時間的変化を将来において知るために、環境科学的試料を組織的に採集し、それが持っている情報ができるだけ保存されるように保存し、その試料を将来取り出して分析するシステム”といったものを考える。時間としては、10年～100年程度の保存期間を考えることが实际的であろう。

## 3. 環境試料の長期保存システム（試料バンク）のもつ意義

長期的かつ組織的に保存した環境試料を時が経ってから分析することにより、環境の変化をより確実に検出し、長期的にわたる環境モニタリングに役立てることができる。保存試料を用いる意義としては、

1) 現在、我々の環境中に存在していない物質が、将来、環境中に出現した場合に、保存試料を分析することにより、それがいつから現れたものか、また、本当に新しい物質なのかどうかを確認することができる。……こうした物質として重要なものは、年々数万種という数で開発されている合成人工有機物である。DDT、PCBなどが既に例としてあげられる。こうした新しい物質については、有害なものが環境中に無制限に排出されることのないように安全性の検査と規制を行う体制がつくられつつあるが、必ずしも完全なものとはいえない。また、直接的に排出されたものではなく、環境中で条件が変化したことによって新しい物質ができる可能性もある。地域を限って考える場合は、そこにもともとなくても周辺から移動して来る場合も考えられる。

2) 現在あるいは、過去において問題となっていないため測定していない物質や項目についてそれが将来問題となった時点で、測定することができる。……環境問題としては測定すべき項目の選定にあたっての優先順位は、地域的な特性に基づいて決められるものである。環境の方に変化がなくても影響を受ける側の方に条件の変化が生じれば、問題が生じる場合が考えられる。例えば、ある地域に人が移住して来たり、新しく特殊な産業を始める場合などがあげられる。測定を行わない理由としては、必要性が低いこと他に、費用、労力、設備といった面から分析が行われていないものもあり、この場合は、その点が解決すれば測定が行われることもある。

3) 汚染物質の分析にあたって、分析者、分析方法、測定機器を統一していろいろな時期の試料を一時に分析することにより、より正確な時系列変化を求めることができる。……環境汚染の変化を経年的に検出するために特定の試料を長年月にわたって測定する場合、分析者は当然、違った人間が当たることになるし、分析方法についても、機器についてもその間に進歩がみられ、違った方法、違った機器が用いられる。このような場合、これらの要因に基く測定値の違いが、実際の経年的変化より小さくなければ変化の検出をすることは不可能である。こうした誤差を最小にするためには、いわゆる標準物質を用いて、それぞれの測定値の正確さを確認することが考えられるが、

一方、保存した試料を同一の分析者が、同一の方法と機器を用いて、一時に分析を行うことにより、こうした誤差を含まないより正確な時系列的変化を検出することができる。

4) 分析法が確立していないため分析できない物質について、それが分析できるようになった時点において保存試料を用いて分析することが可能になる。……多種多様な試料に含まれる汚染物質の量は、極めて微量であり、また、その問題とすべき物質の種類も何千種を越すもので、それらのすべてについて必ずしも分析法が確立したわけではなく、特に、生体や堆積物といった複雑な組成の媒質に含まれるものについては、その多くが不完全なものである。このことは、組成の複雑な有機物の場合のみならず、無機物についてもその存在状態を問題にするときは、分析法そのものにまだ困難が多い。こうした物質の分析法については、鋭意開発が進められているわけであり、今日不可能であっても、将来においては、それが可能になることは十分考えられる。そうした点から、さしあたり、十分な形で保存ができれば、いずれ測定法ができた時にそれを分析することによって過去の時点における情報を得ることができる。

また分析法がすでに存在する場合でも、より新しく優れた方法ができたときに、保存試料を用いて、より精度の高い測定値を得ることができる。

5) 潜伏期間が長い物質による障害がおこった場合に、その原因について保存試料を用いて過去におけるその物質の作用量を推定する。……とくに影響の現れるのに時間がかかりまた蓄積性の物質の場合には、その原因の解析と糺明には困難が多い。さらに複数の物質が関与して相乗作用を現す場合には複雑になるので保存試料の分析による検討が価値をもつであろう。

6) すでに測定したデータの信頼性に問題が生じたり、不一致が起こったりした場合に保存試料を用いて再分析を行うことができる。……これには、すでに測定したデータを火災その他で亡失したときの場合も含まれる。

7) 文章や数字、写真等の形で保存することにより、後の時点で使用する。……将来の多くの生物体試料、医学標本などは、こうした目的のために保存されているわけで、この点については環境科学に関連する試料についても特に形態的な変化や生理的な影響の記録などに重要な役割りを果たす。

#### 4. 試料バンクが備えるべき条件

上記のようなねらいを持つ環境試料バンクが有効であるためには、次のような条件が必要であろう。

1) 対象とする成分や性質が、サンプリングの時点から保存されていること。また、それが、どれだけの信頼性で保存されているか、分かっていること。保存中に物質が変質、減少した場合それが環境変化の量よりも大きい場合には、変化の検出は不可能である。また保存の際に新たな物質が加わらないことも重要な条件である。環境試料バンクで取りあげる保存試料中のいろいろな物質のいろいろな条件での長期間の保存性については、特別なものを別としてこれまであまり研究の対象

とされていなかったこともあって、情報がとぼしく、本研究の主な目的が保存性の検討にあるゆえんでもある。

2) 保存した試料が、いかなる環境条件の指標としての意味をもつものであるか、明確であること。……後になって分析を行って得たデータが有効性を持つためには、それが指標としての代表性をもつものでなければならない。また、限られた空間で保存するのであるから、十分な意味のある試料を効率よく保存せねばならない。

3) 数十年の長期変化を検出することを目的とするものであるから、その程度の期間の保存をすることが当然の条件となる。……長年月にわたって、安定した条件で保存されることが必要で、実際問題としてこれを保障することは極めてむずかしい。もし途中で保存条件に変化があった場合にはそれがどのようなものであり、保存試料にとってどういう影響を与えたか明らかでなければならない。

4) 分析測定に十分なだけの数量の試料があること。……保存した試料は種々の目的で分析に用いられるのであるから、それに十分なだけの量がなくては意味がない。高感度分析技術の進歩により試料の必要量はさらに小さくなると考えられるが、多項目の分析をし、さらに一部をふたたび残すにはかなりの数量が必要である。非破壊分析によれば、試料をくりかえして用いられるので有利である。

また、時間的、地域的な代表性を得るには複数の試料による分析が必要であり、どれだけの量を保存するか重要な検討課題である。

5) 試料を広く収集し、また保存した試料を広く一般に利用できるシステムがあること。……ふつうの意味のバンクと同じに、試料バンクの機能としては、単に保存するだけでなく、必要に応じて広く一般に利用できるシステムをもっていることが重要である。年代がたつほど試料は貴重なものとなるので、どの時期に保存状態からとり出すかという問題が出てくる。これは個々の場合について検討することになる。また、利用のシステムとともに必要な保存すべき試料を広く収集する機能をそなえていることも必要な条件となろう。

## 5. 試料バンク設置の前提として検討すべき諸問題

環境試料バンクを設置することを想定した場合に前提として関連する問題を検討する必要がある。本研究でも、小規模な試料バンクを開始して、これに関連するいくつかの問題をとりあげて基礎的な研究をはじめた。

### (1) 試料バンクの目的

目的にしたがってとりあげる試料の内容、方法、規模といったものがきまってくる。例えば農薬による汚染を問題にするのと重金属汚染を問題にする場合とは違ってくる。環境汚染一般について役に立つバンクがあればもっとも望ましいがそれが有効であるためには内容についてあらかじめ

十分検討する必要がある。対象地域としても、地方レベルのものと、国レベル、あるいは全地球的な環境変化に対応する場合とでそれぞれ異ってくるであろう。

(2) 保存すべき試料の選定

長期保存の対象としていかなる試料を選んだらよいかということは、最も基本的な問題である。

対象として考え得る試料としては一般に環境科学研究の試料となるものは何でもとりあげられるわけで、例えば表1に示すようなものがある。

具体的に保存を行うにあたっては、目的にしたがっていろいろな選択が必要である。限定された問題の場合にはそれぞれ目的にかなった試料を選べばよいわけで比較的考えやすい。例えば湖沼の汚染を問題にするならば、湖水、底質、水生生物をまず対象とし、次いで、流域の土壤、植生、大気降下物などがとりあげられよう。しかし、特定の問題がなく、一般的な汚染指標として役に立つものを選ぶことはもっとむずかしい問題である。とりあげた試料、およびそこに含まれる汚染物質についての測定値がいかなる環境条件の指標としての意味をもっているのか、明確であることが必要で、せっかく保存した試料とその分析値が得られても、それを用いて過去の状態について推定

表 1 長期保存の対象となる環境試料の例

Table 1 Examples of environmental samples to be stored in the sample bank

大気	降水（雨，雪） 微粒子（浮遊，降下） 気体
水	海水（外洋，沿岸） 淡水（湖沼，河川，地下水）
土壤 底質	土壤（都市，林，耕地） 底質（海洋，湖沼，河川）
生物 （指標生物）	植物 { 陸上（大型，コケ，種子） 水生（大型，ウキクサ，プランクトン） 動物 { 空中（鳥，昆虫） 地上（大型，小型，昆虫） 地下（小型，昆虫） 水中（魚，昆虫，プランクトン） 底質中（ベントス）
人体	体液（血液，尿） 臓器 毛髪，爪，歯

出来なければ意味がない。こうした環境指標の問題は、環境科学全体についての基本課題の一つであり、各方面からの研究が行われているが、長期保存という観点からもとりあげてゆくべきものである。

選定する場合に考慮すべき条件も目的にしたがって多様であるが、例えば生態系汚染の指標としての生物種の選定をする場合には次のようなことがあげられよう。

- 1) 人間に対する重要性（食物として用いられる）
  - 2) 食物連鎖中あるいは汚染連鎖中における種の位置
  - 3) 存在量と分布、生息場所、地域についての代表性
  - 4) 移動性、行動性
  - 5) 汚染物質によって死亡しないこと
  - 6) 寿命（時間的代表性）
  - 7) 汚染物質の分析が出来ること（妨害組織などを含まず、また、前処理などが少なくすむこと）
  - 8) サンプルング、輸送などが容易なこと
- etc.

### (3) サンプルングに関する問題

上記で選定した試料を、いかなる地点で、何時、どれだけの数量をどのようにしてサンプルングし、どんな容器に入れて、どのようにして保存場所まで運搬するか、また、そのさいどのような処理を行うか、同時にどのような項目について測定、記録を行うか、こういったサンプルングに関する問題はすべて、一般の環境科学研究のさいにおける試料のサンプルングの問題と共通であるが、とくに保存した試料が過去の環境の記録として用いることができることが基本である。

### (4) 試料の保存方法と保存性の確認

どのような方法で保存するかは、試料バンクでの最大の課題である。保存した試料が、有効であるためには保存方法の選択がきめてとなる。この場合、どのような方法を用いた場合にどれだけの項目について、どれだけの範囲で保存性があるか、その信頼性を明らかにすることが必要で、保存性の研究が本研究班の柱の一つとなっている。保存方法の選択は、試料バンクの目的と、保存すべき試料の種類、性質、保存性とはに応じて行うことが基本となる。しかし、広い目的にかなうような方法を一般的にきめるのは困難で、実際上は、設備、費用などの制約をうけてきめることとなる。

一般的に言って保存に関係する性質としては、化学的反応性、光化学反応性、微生物学的反応性、揮発性、吸着性等々があげられ、関連する因子としては、温度、湿度、光、容器、共存物質、前処理法その他が考えられる。

従来用いられている試料の保存方法としては、室温保存、定温（20℃）、低温（5℃、-5℃、

-20℃)、超低温(-80℃、-110℃、-196℃)保存、乾燥保存の他、微生物活性をおさえるため、ホルマリン、塩化水銀などの添加物を加えたり放射線処理する方法などがあげられる。いずれも短期的な研究データしかなく、長期にわたるのはまれである。

多種ある試料とそれぞれ問題とする汚染物質について、いかなる方法で保存した場合にどれだけ保存性があるか、また一方、ある方法で保存した場合には、どれだけの物質がどれだけ保存されるか、保存法に関してのマニュアルが出来ることがのぞまれる。

しかしながら物質の種類も、試料の種類も数に限りがないので、類似の物についてはそれぞれ類推することが必要となろう。

(5) どれだけの期間保存するか、経年変化を追うためには、どれだけの間隔で試料採取を行えばよいか。

(6) 試料の管理をどうするか

多種多様な試料が多量に保存される試料バンクで試料をどのように出し入れし、また、在庫の管理をどうするかということは、実際の運営にあたっての大きな課題である。とくに長期間にわたる管理体制を確立することが、試料バンクの施設そのものの建設とともに考えねばならない基本となる。

(7) 保存が中断しないようにするにはどうするか

上記の管理の問題の一つとして、長期にわたって中断のないよう保存するには、停電、災害その他の事故についての備えが必要で、またそれが起った場合の対応も問題となる。

(8) 保存試料の利用システムをどうするか

前節でもあげたようにバンクの試料をどのように有効に利用するか利用の体制を確立することも今後の課題となる。

## 7. 試料バンクの限界について

保存した試料のいわゆる保存性を確認しておくことが基本的に重要であることは前述の通りであるが、同一の試料、同一の汚染物質について長時間にわたる保存性について実証するためには、同一時間保存して変化の有無を実証する実験を行わねばならず、これは実際上は不可能である。したがって、短い期間における保存性からの外挿あるいは、類似物質からの類推によらざるを得ない。

もう一つは、保存試料によって得られる情報は過去の時点におけるものであるということで、これは当然のことで、その点にこそ特長があるのであるが、したがって、短期的なモニタリングには不向きである。



これらの限界を考慮した上で、関連した各種の情報と並行して利用することにより有効性を発揮することができるであろう。

## II-2. 大気粉じん中の多環芳香族炭化水素(PAH)の保存性に関する研究

### A Study on the Preservability of PAH in the Air-Borne Particles Sampled on the Filter

安部喜也<sup>1</sup>・安原昭夫<sup>1</sup>・横内陽子<sup>1</sup>  
森田昌敏<sup>1</sup>

Yoshinari AMBE<sup>1</sup>, Akio YASUHARA<sup>1</sup>, Yoko YOKOUCHI<sup>1</sup>  
and Masatoshi MORITA<sup>1</sup>

#### Abstract

To study the preservability during storage, atmospheric particles were collected on the filters at the roadside in the urban area and stored in the different conditions. The storage conditions examined are temperature ( $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $+20^{\circ}\text{C}$ ), and atmosphere (argon gas, air). Each one of the stored samples is programmed to be taken out every one year for the analysis of benzo(a)pyrene to check the change during the storage. The experiment is designed to continue for three years.

#### 1. まえがき

大気中に浮遊する粒子には各種の有害物質が含まれ、あるいは吸着していることが考えられ、大気汚染物質の経口的な健康影響にかかわる要素の一つとして重要であることは言うまでもない。大気粉じんとともに存在する化学物質をモニターすることは、環境モニタリングの重要なテーマであって、現在一般に行われている粉じん重量のモニターのみならず成分組成についても組織的なモニタリングが当然行われるべきものと考えられる。即ち長期的モニタリングの手法としての環境試料バンクに、大気浮遊粉じんも保存するべきものの一つである。この場合とくに、環境大気中に新しい化学物質が現れたときに過去の試料との比較をするのに役に立つであろう。

さらに微量の粉じん試料の測定技術は現在必ずしも十分でないので、将来さらに高感度の分析方法が開発される場合に備えておく意味でも試料バンクの対象となる。

本研究では大気粉じん試料の試料バンクへの適用の可能性を明らかにする試みの一つとして、大

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

気粉じんに含まれる物質の保存性について検討を行う。そのためにフィルター上に採取した大気粉じん試料をいくつかの異った温度および雰囲気での保存条件で保存し、一定期間ごとに取り出して分析し、成分物質の含量の変化を追跡する実験を開始した。

大気粉じんと関連して、モニターすべき物質には各種のものが考えられるが、ここでは、発ガン性物質として注目されているベンゾ(a)ピレンを対象として取り上げた。また将来新しい物質が環境中に出現した場合にそれを検出する可能性として、試料から抽出し、測定したガスクロマトグラムのパターンに注目し、これを保存、比較する方法が考えられる。これはリアルタイムのモニタリングとしても意味をもつものであるが、それぞれの測定時にクロマトグラムの解析は行わず、パターンに変化が現れた時のみ、環境中での変化が起こったとして、改めて詳しい解析を行うものである。この方法の可能性を検討するため保存試料の一部を用いて、ガラスキャピラリーカラムによるガスクロマトグラムパターンの測定を試みた。

## 2. 保存実験

### 2.1 試料サンプリング

保存実験に用いた試料は、1981年4月22日～25日に新宿御苑大手門近くに、ハイボリュームサンプラー5台を1か所に隣接して設置し、約70時間大気を通して石英ガラスファイバーフィルター(Pallflex社製2500QAOT)上に採取した。

採取地点近くの道路での自動車交通量は多く、自動車排気ガスに由来する粒子の量は多いものと考えられる。

フィルターはサンプラーのカセットにカバーをつけ、実験室に運んで、均一性の試験その他各種の予備実験に一部を使用するとともに保存用試料とした。

### 2.2 保存実験

5台のサンプラーで同時に採取したフィルター試料5枚を1組とし、3回のサンプリングにより3組の試料をつくった。それぞれの組を、次の条件で保存し、保存開始時、半年後、1年後、2年後、3年後の5回にわたってベンゾ(a)ピレンを測定する実験を開始した。

第1組 20°C 空気中

第2組 -20°C 空気中

第3組 -20°C Ar 雰囲気中

試料フィルターは粉じんの付着した側を内側にして二つ折りにし、新しいガラスファイバーフィルターではさんだものを、ステンレススチール製の皿に置き、その5個を空気又はArを入れたステンレススチール製の密閉保存容器と一緒に入れ、恒温室中に保存した。

保存実験の前段階として5台のサンプラーによって採取したフィルター試料が同一のものであるかその均一性について検討を行った。

## 2.3 分析操作

試料粉じんの付着したグラスファイバーフィルターをハサミで幅10mm長さ5 cm程度の大きさに細断して、あらかじめ真空乾燥器中で200℃15時間処理した円筒ろ紙に入れ、ベンゼン（残留農薬分析用和光純薬製）150 mlで22時間ソックスレー抽出を行った。

抽出液は2分し、それぞれロータリーエバポレーターではぼ乾固に至るまで濃縮した。

乾固した濃縮試料の一方をアセトニトリル（液体クロマトグラフィー用和光純薬製）10mlに溶解し、HPLCによりベンゾ(a)ピレンの測定を行った。HPLCによる分析条件は次のようである。

装置：高速液体クロマトグラフ Waters 社 700 A型

カラム： $\mu$ -Bondapak (i,d, 1/8 インチ × 1 フィート)

流速：2.0 ml/min

検出器：蛍光検出器，日立 650-10 LC

励起波長 366 nm

蛍光波長 403 nm

測定操作については堆積物分析の場合（本報告書記載）と同様である。乾固した試料のもう一方は、*n*-ヘキサン（残留農薬分析用和光純薬製）少量に溶解し、あらかじめ真空乾燥中で200℃18時間処理した活性アルミナ（Brochman, Merck 社製）40gを用いて、カラムクロマトグラフィーを行い、次の溶媒を用いて、三つのフラクションに分画した。

フラクション1：*n*-ヘキサン，200 ml

フラクション2：ベンゼン，300 ml

フラクション3：エチルエーテル，200 ml

（いずれも残留農薬分析用）

## 3. 結果と考察

### 3.1 試料フィルターの同一性の検討

同時にサンプリングしたフィルター5枚より、切り分けた大きさ半分のフィルター7枚について、ベンゾ(a)ピレンの含有量について測定した結果を表1に示す。測定結果は湿度50%の恒湿室中で保存した際の粉じん重量あたりのベンゾ(a)ピレン量（ppm）で表わす。平均値17.1 ppm 変動係数6.7%であった。したがって、もし経年的に変化を追跡した場合に、これを起こす大きさの変化が測定されれば、変化の存在が検出されるわけである。

### 3.2 保存用試料フィルターの分析結果

保存実験開始時の測定値を表2に示す。

表 1 同時に採取した試料フィルター中のベンゾ(a)ピレン濃度のばらつき  
 Table 1 Homogeneity of the content of benzo[a] pyrene in the filters sampled at the same place

No. of filter	benzo [a] pyrene (ppm)
11-A	16.9
12-A	18.4
13-A	16.5
14-A	14.9
14-B	18.0
15-A	17.6
15-B	17.4
mean	17.1
stand. dev.	1.4

表 2 保存実験に用いた試料中のベンゾ(a)ピレン含量  
 Table 2 Benzo[a] pyrene concentration in the stored samples of air-borne particles

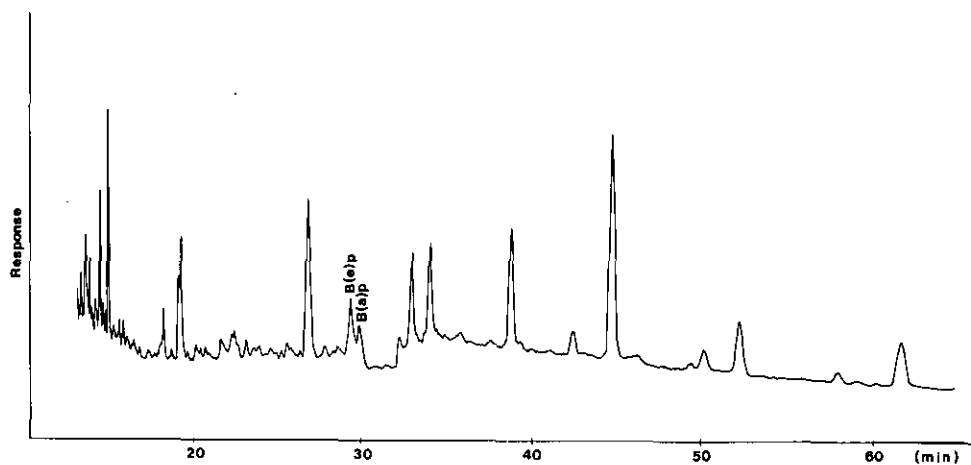
No. of filter	benzo [a] pyrene (ppm)
1-A	7.8
6-A	12.7

### 3.3 未使用フィルターのベンゾ(a)ピレン含量

未使用のフィルターについて、同様の抽出操作で分析した結果、ブランク値は0であった。

### 3.4 ガスクロマトグラフィーによる測定

ガスクロマトグラフィーによる測定の前段として、活性アルミナのカラムクロマトグラフィー分画操作について検討した結果、*n*-ヘキサン 200 ml の後ベンゼン 300 ml で溶出したフラクション中にベンゾ(a)ピレンが入ってくる事が確認され、*n*-ヘキサンフラクション、ベンゼンフラクションについて、キャピラリークロマトグラフィーを行い、図1に示すようなクロマトグラムの例を得たが、この方法による測定の定量性についてはまだ問題が多いのでさらに検討を進めている。



☒ 1 フィルター抽出物のベンゼンフラクションのガスクロマトグラム

Fig. 1 Gas chromatogram of the benzene fraction of the extract from the filter

## II-3. 底質試料の保存に関する研究

### Studies on the Preservation of Sediment Samples

瀬山 春彦<sup>1</sup>・相馬 光之<sup>1</sup>・森田 昌敏<sup>1</sup>

Haruhiko SEYAMA<sup>1</sup>, Mitsuyuki SOMA<sup>1</sup> and Masatoshi MORITA<sup>1</sup>

#### Abstract

A banking recipe for a long term investigation of changes in certain components in sediment samples was described of the sediment taken from Lake Kasumigaura. The "initial values" of the elemental composition determined by X-ray photoelectron spectroscopy and of the content of benzo[a]pyrene determined by HPLC with fluorescence detection were reported. A brief description was also given of the sediment samples from Lake Motosu-ko and Lake Tanuki-ko.

#### まえがき

保存中の底質試料の化学組成変化の調査に資するため、採取後所定の処理をしたあと、一定条件で試料を保存し、いくつかの項目につき、適当な時間間隔で分析を行う作業を開始している。現在保存している試料は、霞ヶ浦、本栖湖、田貫湖の各底質で、このうち霞ヶ浦底質については、いくつかの異なる条件下での保存を行っている。試料の主要成分の状態と組成はX線光電子分光法(ESCA又はXPS)によって測定し、保存中に変化の起こる可能性のある有機化合物のうち多環芳香族化合物(PAH)を代表する物質としてベンゾ[a]ピレン(B[a]P)を選び蛍光検出液体クロマトグラフィーによって定量した。以下各試料につき概略を述べる。

#### 1. 霞ヶ浦底質

##### 1.1 試料採取及び処理

1981年1月26日、霞ヶ浦(西湖)湖心(St. 9)において、ステンレス鋼製エクマンバージ型採泥器にて約30lの底泥を採取し、あらかじめ硝酸洗浄した硬質ガラスビン(10l×3個)に入れ国立公害研究所に持ち帰り、低温室(4℃)で一晩静置した。静置により底質は沈殿し、内容の約1/3~1/2が上澄液になるのでこれをサイホンにて除き、全底泥を30lの硬質ガラス製ビーカー

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

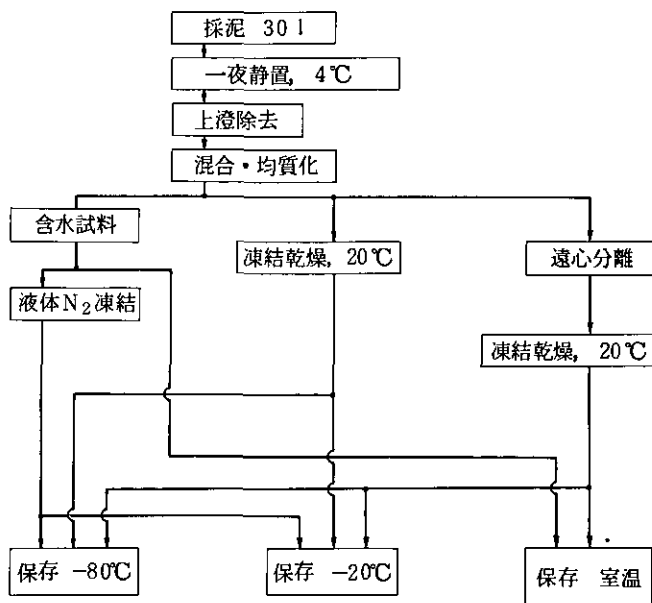


図 1 霞ヶ浦底質の保存処理手順

Fig. 1 Flow diagram for the sample storage of sediment from Lake Kasumigaura

一に合わせ入れ、ステンレス製ひしゃくにて混合均一化した。以下の処理方式は図1に示した通りである。低温(-20℃, -80℃)で保存する含水試料は120mlのパイレックス広口びんに入れたまま、液体窒素で急速凍結(この際29本中6本のびんが破損)した後保存庫に収納した。凍結乾燥にはステンレス製バットを使用し、20℃で行った。遠心分離はポリアロマー製びん中で行った。直接凍結乾燥試料と遠心分離後凍結乾燥試料の表面元素組成をXPSにより調べると、C, N, O, Na, Mg, Al, Si, Feの諸元素のうち有意の差の認められたのはFeで、前者で約20%多くなっていた。保存試料の内訳は次の通りである。

	室 温	- 20℃	- 80℃
含 水	120 ml びん 13 本	120 ml びん 11 本	250 ml びん 12 本
遠心・凍結乾燥	500 ml びん 1 本	500 ml びん 1 本	250 ml びん 2 本
凍 結 乾 燥		500 ml びん 1 本	250 ml びん 2 本

## 1.2 元素組成 (XPS)

遠心分離後凍結乾燥した粉末試料を両面接着テープでステンレス試料保持台に固定し、VG社製、ESCA LAB 5 電子分光装置でXPSの測定を行った。X線照射による試料の変化を抑



えるために試料保持台を液体窒素で傍冷しながら測定した。国立公害研究所製環境標準試料「池底質」の測定結果では、X線照射に伴い室温測定時に強度変化を示す元素は、CとNである<sup>1)</sup>。X線源はAlK $\alpha$ 線およびMgK $\alpha$ 線を13 kV・10 mAの条件で使用した。電子エネルギー分光器の通過エネルギーは50 eV、入口スリットは4 mmに設定した。この条件における理論分解能は1 eVである。

図2にAlK $\alpha$ 線励起のスペクトルを主なピークの帰属と共に示した。Mgのオーージェ遷移は強いKL<sub>23</sub>L<sub>23</sub>線が運動エネルギー1180 eV(図ではみかけの結合エネルギー-307 eV)、結合エネルギー-350 eVのCa 2p線と重なっているのはKL<sub>1</sub>L<sub>23</sub>線である。Fe 2p線は2p<sub>3/2</sub>と2p<sub>1/2</sub>のdoubletで、それよりも高エネルギー側に3段にあらわれているのは、いずれもFeのオーージェ線である。図3はC 1sおよびN 1s領域のスペクトルである。両者とも非対称で複数の状態で存在していることを示し、C 1sはN 1sよりも更に幅広で、より複雑な分布をしているものと考えられる。ピーク位置にあたる炭素は有機成分中の骨格炭素に帰属され、高エネルギー側に幅広く分布しているのが酸素と結合した炭素と考えることができる。熱処理による化学変化ではこの部分に変化が認められる。N

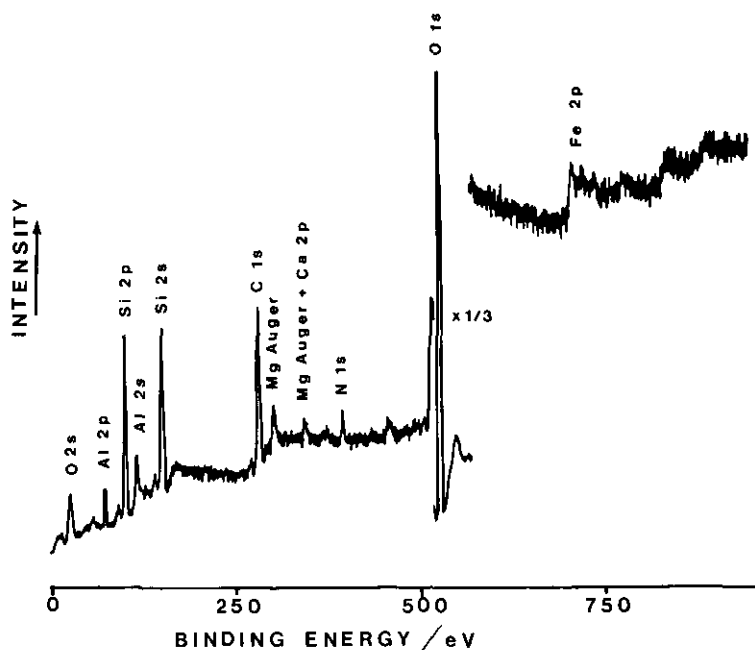


図 2 霞ヶ浦底質のX線光電子スペクトル 試料液体窒素冷却, X線源AlK $\alpha$ 線  
 Fig. 2 X-ray photoelectron spectrum of sediment from Lake Kasumigaura; sample chilled by liquid nitrogen and excited by Al K $\alpha$  radiation

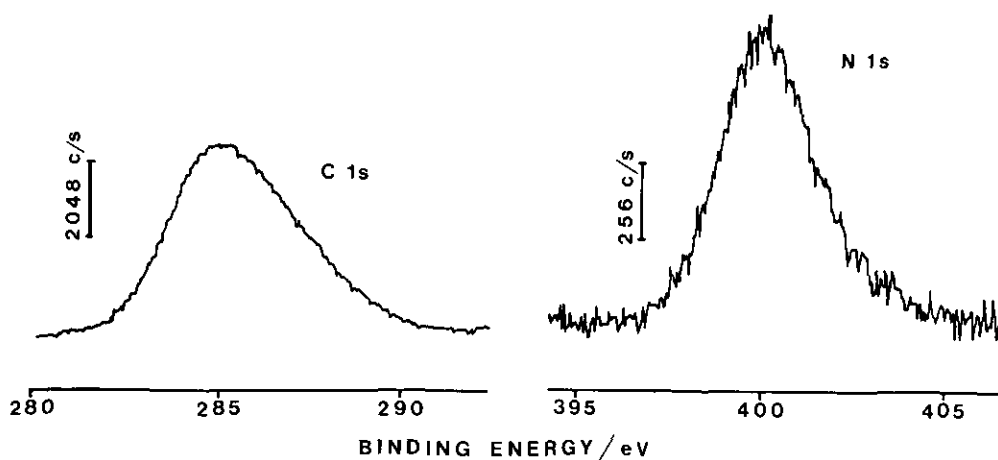


図 3 霞ヶ浦底質のC 1s, N 1s スペクトル

Fig. 3 C 1s and N 1s spectra of sediment from Lake Kasumigaura

1s ピークの結合エネルギーは約 400eV で、還元状態にある中性窒素の位置であるので、主にアミノ基によるものと考えられることができる。高結合エネルギー側に非対称に裾をひいているのは  $-N^+$ 、 $-NO$  などの酸化状態にある窒素の存在を示唆しているが、亜硝酸N、硝酸Nなどは更に高結合エネルギー側にあらわれる筈であって、XPS で認められる程には存在しない。表 1 にまとめた主要

表 1 霞ヶ浦底質の XPS 分析結果

Table 1 Electron binding energies and relative atomic composition for sediment from Lake Kasumigaura determined by XPS<sup>a</sup>

Element	Line	Binding Energy (eV)	Relative Atomic Composition
C	1s	285.0 <sup>b</sup>	1.8 ± 0.1
O	1s	532.4 ± 0.1	4.7 ± 0.1
N	1s	400.0 ± 0.3	0.16 ± 0.01
Si	2s	153.9 ± 0.2	1
Al	2p	74.4 ± 0.1	0.34 ± 0.01
Fe	2p	712.5 ± 0.4 <sup>c</sup>	0.13 ± 0.01
P	2p	134.0 ± 0.5	0.006 ± 0.001

a. Excited by Al K $\alpha$  radiation, sample chilled by liquid nitrogen and average for two samples.

b. Reference level.

c. For 2p<sub>3/2</sub> level.

元素に対する結合エネルギーの中では  $Fe 2p_{3/2}$  の位置が鉄の状態に関連するものとして注目される。

表 1 に各元素の XPS によって決定した相対原子組成も示してある。この組成は「池底質」標準試料として調製された東京大学三四郎池底質の組成と、アルカリ、アルカリ土の組成も含めてよく似ており、関東地方の陸水域の底質の典型例と考えることができる。但し、XPS によって測定されるのは、粒子表面の数  $10 \text{ \AA}$  より浅い層のみであって、その組成は必ずしも粒子の平均組成に等しくはないことに注意しておく必要がある。例えば炭素、窒素を例にとると、XPS によって決定した濃度は CHN コードによる元素分析結果<sup>2)</sup> の約 2 倍になっており、炭素、窒素を含む有機物が粒子表面に多いことを示しているが、これは有機物の化学変化を考える場合のひとつの重要な因子となる。

### 1.3 ベンゾ[*a*]ピレン

ベンゾ[*a*]ピレンの分析は、wet のまま凍結保存した試料と、凍結乾燥して低温保存した試料について行った。試料の保存状態の異なりが、ベンゾ[*a*]ピレンの分析値におよぼす影響を最小限とするため以下のように抽出操作を行った。

凍結試料は融解後、かくはんしホモジニアスな分散とする。この試料約 21 g を正確にソックスレー抽出用ろ紙中に移す。ソックスレー抽出にかけ、24 時間アセトンにより抽出を行った。なお抽出用ろ紙は汚染を避けるためにあらかじめ 12 時間還流精製した。

上述の試料 21 g から得られる乾燥物の重量は 3 g であった。したがって乾燥試料の分析には 3 g の試料を用いた。試料 3 g を正確にろ紙中に量りとり、これに水 18 ml を徐々に加えてろ紙内でかきまぜる。乾燥底質は水を含んでどろどろの状態となる。これを前述のソックスレー抽出にかけ、同じ条件で抽出を行った。最終的な抽出液量を約 50 ml のところで抽出をとめ、アセトニトリルを加えて全量を 100 ml とし液クロ用検液とした。

高速液体クロマトグラフィーによる分析条件は前出の摩周湖底質の分析と同じである。液体クロマトグラムを図 4 に示す。ベンゾピレンは保持時間 10 分のところに現われた。マイナーピークがその前にいくぶん重なっているけれども定量上はほぼ問題がないといえる。

分析の結果は表 2 にまとめた。単位は乾燥重量あたりの単位で示している。今回の測定は保存性検討のための初期値の決定と試料間誤差（分析法の変動を含む）について情報を得ようというものであった。分析値はある幅をもって変動しており、これが試料の不均一さに起因するのか、あるいは分析法の変動に起因するのかはにわかには断じがたい。このほかに、wet なまま凍結した試料は、凍結乾燥した試料より低い B[*a*]P 量を示す傾向がみられる。これが前処理の抽出率に及ぼす効果であるかどうかを検討するためにはさらに多くの実験を行う必要がある。

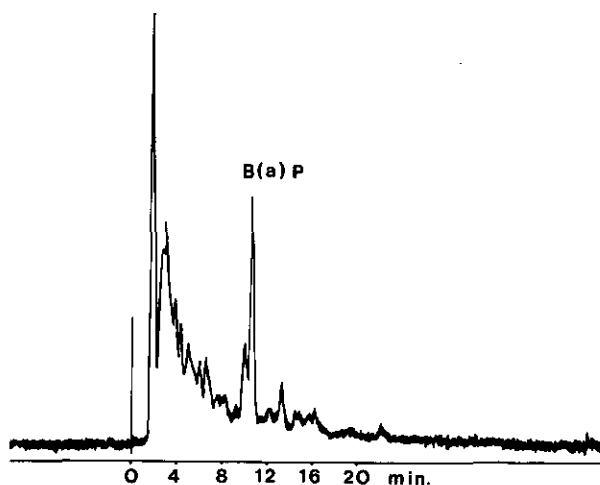


図 4 霞ヶ浦底質の高速液体クロマトグラム

Fig. 4 HPLC chromatogram for sediment from Lake Kasumigaura

表 2 霞ヶ浦底質中のベンゾ[*a*]ピレンの保存性検討のための初期値決定  
Table 2 Concentration of benzo[*a*]pyrene in sediment from Lake Kasumigaura at the initial stage of storage

保 存 条 件	試 料 数	分 析 値 (Dry Base ng/g)
-20℃ 凍 結 保 存	5	41.6 ± 3.1
-20℃ 凍 結 乾 燥 保 存	3	43.5 ± 2.7
-80℃ 凍 結 乾 燥 保 存	3	48.7 ± 4.8

## 2. 本栖湖底質

1981年3月19日日本栖湖湖心の最深部(水深約120m)においてステンレス製エクマンバージ型採泥器により採泥し、硬質ガラスビンに入れて持ち帰り、処理を行うまで低温(4℃)にて保存した。同試料を遠心分離して水の大部分を除き、凍結乾燥した粉末を硬質ガラスビンに入れて-20℃の試料庫に保存した。

表3に室温におけるXPSの結果をまとめた。主要元素の組成についてみれば、霞ヶ浦湖心の底質試料とあまり相違がなく、炭素、窒素の相対量が示すように有機物含量においても大きな差違は認められなかった。

### 3. 田貫湖底質

1981年3月20日田貫湖内の湖心を中心に数か所でエクマンバージ採泥器にて採泥した試料を10 l 硬質ガラスビンに混合して持ち帰り、遠心分離後、凍結乾燥し、 $-20^{\circ}\text{C}$ の試料庫にて保存した。本栖湖底質と同様な測定を行った結果は表4に示す通りである。この底質はSi等の無機成分に比べ、C、Nで示される有機成分の相対含量が著しく大きい特徴をもつ。これは昭和47年3月に報告された、環境庁自然保護局の行った調査で田貫湖底質の強熱減量が異常に高い値になっていることとよく対応している<sup>3)</sup>。Siとの相対比を本栖湖底質と比較すると、Mg, Ca, K, Na量にもかなりの違いがありCa以外は皆少ない。

表 3 本栖湖底質のXPS分析結果

Table 3 Electron binding energies and relative atomic composition for sediment from Lake Motosu-ko determined by XPS<sup>a</sup>

Element	Line	Binding Energy <sup>b</sup> (eV)	Relative Atomic Composition
C	1s	284.7	2.1
O	1s	531.9	4.9
N	1s	399.8	0.12
Si	2s	153.7	1
Al	2p	74.3	0.41
Fe	2p	710.6 <sup>c</sup>	0.15
K	2p	293.3 <sup>c</sup>	0.013
Mg	KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub> Auger	1180.8	0.034
Na	KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub> Auger	988.7	0.008
pd	2p	133.2	0.009
Ca <sup>d</sup>	2p	347.8 <sup>c</sup>	0.020
Ti <sup>d</sup>	2p	459.1 <sup>c</sup>	0.008
Mn <sup>d</sup>	2p	642.6 <sup>c</sup>	0.008

a. Excited by Al K $\alpha$  radiation unless otherwise mentioned and measured at room temperature.

b. Referred to Au 4f<sub>7/2</sub> = 83.8 eV of evaporated gold film.

c. For 2p<sub>3/2</sub> level.

d. Excited by Mg K $\alpha$  radiation.

表 4 田貫湖底質の XPS 分析結果

Table 4 Electron binding energies and relative atomic composition for sediment from Lake Tanuki-ko determined by XPS<sup>a</sup>

Element	Line	Binding Energy <sup>b</sup> (eV)	Relative Atomic Composition
C	1s	284.8	6.7
O	1s	532.1	6.9
N	1s	399.6	0.41
Si	2s	154.1	1
Al	2p	74.4	0.43
Fe	2p	710.9 <sup>c</sup>	0.14
Mg	KL <sub>23</sub> L <sub>23</sub> Auger	1180.2	0.013
Ca <sup>d</sup>	2p	347.5 <sup>c</sup>	0.043
pd	2p	133.5	0.021

a. Excited by Al K $\alpha$  radiation unless otherwise mentioned and measured at room temperature.

b. Referred to Au 4f<sub>7/2</sub> = 83.8 eV of evaporated gold film.

c. For 2p<sub>3/2</sub> level.

d. Excited by Mg K $\alpha$  radiation.

#### 引用文献

- 1) Okamoto, K. ed., (1982): Preparation, Analysis and Certification of POND SEDIMENT Certified Reference Material. to be published in Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud.
- 2) 細見正明 (1980) : 湖沼底泥におけるリン, 窒素の分布とその存在状態. 国立公害研究所調査報告, 第16号, 5-17.
- 3) 環境庁自然保護局 (1972) : 国立公園湖沼水質調査報告書, 第1集.

## II-4. 生体試料の保存法に関する研究

### Preservation Test for Environmental Pollutants in Biological Samples

森田 昌敏<sup>1</sup>

Masatoshi MORITA<sup>1</sup>

#### Abstract

Mussel homogenate was spiked with organic environmental pollutants including PCBs, Benzo(a)pyrene and organochlorine pesticides and stored under low temperature. Through the analysis of the stored sample, preservability of the pollutants was estimated in terms of storing temperature and duration.

#### まえがき

生体試料中の汚染物質が長期的に保存できるかどうかを検討する方法として二つのアプローチが考えられる。一つは環境中の実試料を保存し、その中の汚染物質の含有量の変化を時系列的に追跡していくものである。この方法はより現実的な研究であるが、汚染物質の種類が限られ、またしばしば濃度が低すぎて正確な定量値が出にくい。もう一つは試料に汚染物質を添加し、均一な試料としたものを保存し、その保存期間中の変化を追跡するものである。この方法は観察したい汚染物質を任意に選択できる、或は濃度を高く設定できるので、十分な分析精度が得られるという利点がある。本研究では主として後者の手法を用いることとした。

#### 1. マトリックス選定

ムラサキイガイ (Mussel) は黒紫色の貝殻を有する世界的に広く分布する二枚貝である。この二枚貝を生物指標として用いて、塩素化炭化水素、人工放射能、石油成分あるいは重金属をモニターしようという試みがGoldberg等により提唱された。いわゆる“Mussel Watch” Programである。このMussel Watchはその後UNEPでも取り上げられ世界の海域の汚染指標生物として用いられるようになりつつある。また環境汚染物質がMusselの体内でどのように代謝されていくかを知ろうとする研究も進行しつつあり、生理学的、生化学的な研究の蓄積も増加している。

一方、Real time Monitoringだけでなく、現在分析できない物質であっても、将来分析法の発

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

達により、検出可能になったり、あるいは現在汚染のほとんどない物質も時間の経過とともにどのように増加していくかを知るためにSpecimen Bankingが提唱されている。

西独がこの仕事に関して最も積極的であるが、Specimenとしてムラサキガイは重要なものと考えられている。

以上のことを考慮し、マトリックスとしてムラサキガイを選び、これに各種汚染物質を添加し保存性研究用試料とすることとした。

## 2. 保存性研究用試料の作製

**ムラサキガイ試料** ムラサキガイは志摩湾で養殖され、市販されているもの（的矢養殖研究所）を生きたまま50kg購入した。貝は研究室で“むき身”とした。貝は岩に付着するためのわらくずようのものを体内にまき込んでいる。“むき身”にする過程でこのわらくずようのものを出来るだけ除去し、軟組織だけを得るようにした。“むき身”は水を切り、冷凍庫にて $-20^{\circ}\text{C}$ で一晩放置した。冷凍むき身を解凍した後、液体窒素の中に一個ずつ投入し、凍結した。これは高温のオイルの中にむき身を投げ込んで“唐揚”をつくるのとよく似ており、“唐揚”の代わりに凍結した貝の身が得られる。

凍結貝のむき身をホモジナイザーで粉碎する。ホモジナイザーは、容器の中にあらかじめ、液体窒素を入れて冷却しておく。これに凍結“貝のむき身”を少しずつ加え、時々液体窒素を添加しながらホモジナイズしていく。

“貝のむき身”は金属的な音をたてながら粉碎されていく。粉碎物は発泡スチロール製の容器に液体窒素と共に蓄えていく。一定量の粉碎物が貯まると、これをナイロンネットのふるい（40メッシュ）にかけ、ふるいを通過しないかたまりは再度粉碎にかける。

ふるいを通過した粒子を集め、 $-115^{\circ}\text{C}$ で保存する。（ムラサキガイ粉末）

ムラサキガイ粉末2.2kgをモーターグラインダー（石川製作所製ライカイ（播潰）機、ステンレス製）に入れ、すりつぶす。かくはんにともない粉末は液化し、どろどろの液状となる。温度の上昇を避けるために時々液体窒素を加え冷却し、2時間すりつぶす。

ここに、環境汚染物質混合物のアセトン溶液10mlを加え、1時間すりつぶし続ける。この間時々液体窒素を加える。

混合が完了した後、かくはんを続けながら駒込ピペットを用いて各容器に移していく。添加した汚染物質の種類と量は表1に示す。

## 3. 保存容器

容器としては表2に示したものを選んだ。多種多様、多量の試料を保存することを想定したとき容器の大きさ、耐低温性、汚染の可能性又は吸着の可能性、更に価格等も考慮しなければならない。これらの容器はアセトンで洗浄したのち、乾燥して用いた。



表 1 ムラサキイガイに添加した環境汚染物質の種類と量

Table 1 Environmental pollutants used for spike of mussel homogenate

Contaminants	Spiked Amount	Contaminants	Spiked Amount
p-hydroxycinnamic acid	14.20 mg	diazione	9.00 mg
diphenylamine	10.79	DDVP	14.55
e-caprolactum	11.20	Sumithion	11.85
Hexachloroethane	8.40	Marathion	5.68
N-dimethylnitrosoamine	14.40	Arochlor 5460	9.08
tributyltin acetate	10.67	Aldrin	7.81
ferrocene	9.30	α-BHC	9.30
PCP	21.65	β-BHC	13.23
3-methylcholanthrene	8.16	γ-BHC	8.61
methylmercury chloride	6.92	δ-BHC	10.40
benzo[a]pyrene	4.20	p, p' DDD	8.56
polychlorodibenzofuran	1.05	p, p' DDE	6.04
Hydrocarbon Mixture (C 10- 18)	80.92*	o, p' DDT	13.15
di-isobutylphthalate	20.48	o, p' DDD	8.69
di-isopropyl	10.77	o, p' DDE	11.11
diethyl	20.00	Dimethyltelephthalate	9.22
dibutyl	14.45	Diethyltelephthalate	11.21
di-n-propyl	13.35	EPN	12.58
dioctyl	14.29	methylparathion	5.30
di-n-heptyl	12.93	Diptex	9.27
n-butyl benzyl	12.32	Dimethate	11.72
di-2-ethylhexyl	10.14	Endrin	12.45
di-butoxyethyl	14.83	Dieldrin	8.77
dimethyl phthalate	8.98	Kelthane	8.99
KC 300	21.23	Metoxychlor	9.51
KC 400	13.15	Hexachlorobenzene	9.35
KC 500	7.09	Heptachlor	5.75
KC 600	16.11	p,p' DDT	9.92

註 上記化合物を50 mlのアセトンに溶解し、そのうち10 mlを2.2 kg mussel homogenateとよく混合した。

\* 炭化水素混合物とはC<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>のn-パラフィンであり、その含有量とクロマトグラムは次図による。

表 2 保存法の検討に用いた容器

Table 2 Containers used for preservation test

	材 質	容 量	価 格
(1) 共栓付ガラス瓶	硬質ガラス	200 ml	300 円
(2) マヨネーズ瓶	ソーダガラス (ポリエチレン製内ぶた付)	100 ml	100 円
(3) プラスチック容器	ポリエチレン	20 ml	30 円
(4) ガラスアンプル瓶	ホウ珪酸ガラス	25 ml	80 円

#### 4. 保存温度

温度をパラメーターとしてとるために、以下の四つの温度を設定した。

(a) -196 °C

液体ジャー (Dalic 35) 内容積 20 l で試料は容器ごと液体窒素の中に漬けられる。容器の耐低温性が問題になる。ガラスではパイレックスなどの珪酸ガラスは耐えられるが、ソーダーガラスあるいは普通の硬質ガラスなどはこの低温に耐えることができず破損した。

(b) -115 °C

六つのコンプレッサーにより三段階の冷却を行い、-115 °C で保冷を行うディープフリーザー。内容積 300 l。この温度でプラスチックフィルムなどは破損するが多くのガラス瓶は耐えられるようである。停電等の事故に対しては液体炭酸ガス粉霧による冷却を行うことができる。

(c) -85 °C

二段冷却により -85 °C 保冷。内容積 300 l、事故に対しては液化炭酸ガスによる冷却を行うことができる。

(d) -20 °C

冷凍室

#### 5. 保存期間

もう一つのパラメーターである時間としては、長期保存可能性を検討する上からも、最小限 2 年間は必要と考えられる。

したがって、0.5 年、1 年、2 年を目安として分析を行うものとした。

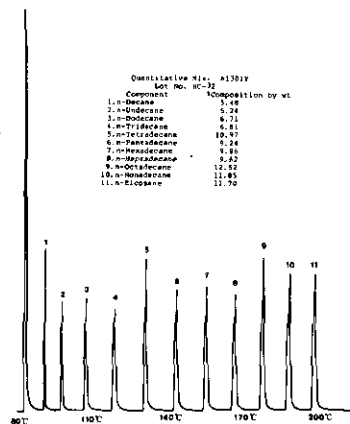


図 1 スパイクに用いた n-パラフィン混合物のクロマトグラム

Fig. 1 Chromatogram of n-paraffin mixture for the spike

## 6. ベンゾ[*a*]ピレンの分析

試料を4 g 正確にとり、無水硫酸ナトリウム5 g と、ていねいにすりつぶす。これにアセトン60 %、ヘキサン40%、溶液15mlを加えて抽出を行う。抽出液を取り出した後、残渣に溶媒15ml を再度加え抽出する。この操作を合計3回くり返し、母液に混ぜ、全量を50mlにメスアップする。

この溶液を希釈した後HPLCに注入し、ベンゾ[*a*]ピレンの含有量を決定する。HPLCの条件は前述と同様である。

結果は七つの試料に対して、 $324 \pm 53$  ppbであった。添加したベンゾ[*a*]ピレン量は、382 ppb であったので、分析の回収率は85 %であった。また相対標準偏差は16%でやや大きい。この大きな偏差が、試料の不均一さに起因するものであるか、あるいは分析法の不正確さからくるかは明らかではないが、時系列変化を追跡する上では、困難を与えよう。

## II-5.パイロットスペシメンバンキング

### Pilot Specimen Banking

森田昌敏<sup>1</sup>・植弘崇嗣<sup>1</sup>・安部喜也<sup>1</sup>

Masatoshi MORITA<sup>1</sup>, Takashi UEHIRO<sup>1</sup> and Yoshinari AMBE<sup>1</sup>

#### Abstract

Aiming to find practical problems in operation of specimen bank, a small pilot banking was started using conventional freezer system at  $-20^{\circ}\text{C}$ . Specimen stored were air-borne particulate, lake water and sediment and biological samples such as birds, fishes, shellfishes, plant leaves and human scalp hair. The detailed informations on the stored samples are listed on the tables.

#### 1. スペシメンバンキングシステムの概要

環境試料の長期的保存の目的のために、国立公害研究所が設置したバンキングシステムは図1に示される。

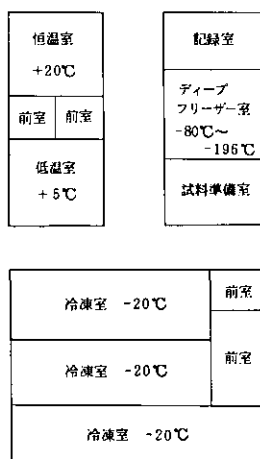


図 1 スペシメンバンキングシステム

Fig. 1 Specimen Banking System

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
 Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
 Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

保存のために6室があり、これに付属して記録室、試料準備室が設けられている。

恒温室 +20℃では、常温で保存するに適した試料のためのものであり、毛髪、植物の種子、臓器ホルマリン漬などが置かれている。

低温室 +5℃では、水試料のように、凍らない条件でなるべく低温が求められる試料に適する。

冷凍室 -20℃がメインバンクとなっている。三室あり、容量が大きいので、大部分の試料はここに保存される。試料は各種の容器につめられた後、コンテナにつめて保存される。

ディープフリーザー室は更に低温で保存するためのものである。現在 -80℃、-115℃の二つの電気冷凍機（容量 300 l）と、-196℃の液体窒素冷凍容器（35 l）2基を設置している。容量が

No. \_\_\_\_\_

標本番号	試料名	
試料保存番地	採取地	
	採取日	
採取者 所属 氏名	保存開始日	保存終了予定日
試料の量、状態、容量等		
採取から保存までの経過		
分析値		
備考		

図 2 保存試料用ファイルカード  
Fig. 2 Filing card for Specimen Banking

極めて小さいため、保存条件の検討といった研究用であり、バンキングには現在用いていない。

記録室は、各室の温度表示を得るほか、試料の保存記録をとっている。記録は図2の型式による。

試料準備室には、各種の粉碎装置がおかれ、均一な試料として保存するために用いられる。また保存用容器等がおかれている。

## 2. パイロットバンキング

本特研の過程で採取した貴重な試料や、各種ルートより得られた貴重な試料について、試行的にバンキングを開始した(表1~4)。

保存の上で、試料をどのように採取したかが重要である場合がある。水試料の採取は以下のような方法で行った。

微量重金属分析用試料採取には図3に示したような全テフロン製吸引式サンプリングアダプタを作製して用いた。

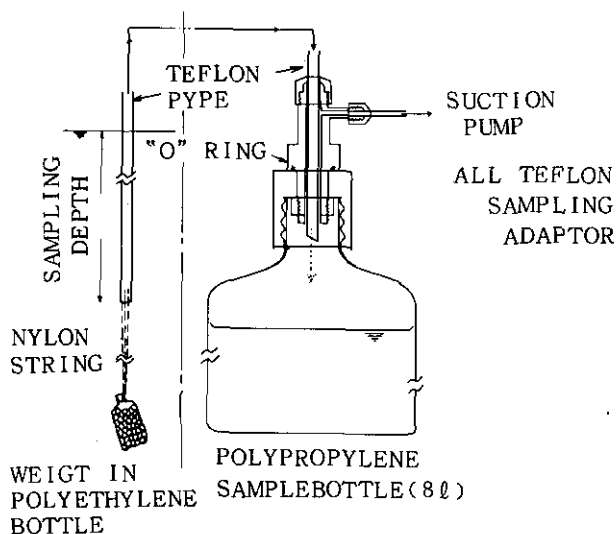


図 3 重金属測定用採水器

Fig. 3 Water sampler for heavy metal analysis

0.1 N 硝酸を満たして1晩置いたテフロンパイプ(20 mm  $\phi$ )を蒸留水ですすぎ、片方を止めたユニオンジョイント(テフロン製)で栓をして、ビニール袋に入れ現場に運んだ。サンプルビン中の空気抜にはテフロンダイアフラム型真空ポンプ(ULVAC DA-15A)を用いた。採水用テフロンパイプの先端には、外側をよく洗ったポリエチレン製試薬ビンに鉛の釣用錘をつめて、ナイロン製釣糸でつるした。試料採取の前に約2 lの湖水を汲み上げてパイプを洗浄した。

試料ビンには2ガロン(約8 l)入ポリプロピレン製の容器を用いた。蒸留水を満たして10日

間放置した後、蒸留水を交換して、電子工業用純濃硝酸 80 ml を加え（ $\sim 1\text{N}$ ）約 6 か月放置。空にして現場に運び、約 500 ml の試料ですすいでから、試料を約 8 分目満たして密栓し、持ち帰った。

微量有機化合物分析用試料採取には、図 4 に示したような全ガラス製吸引式採水器を作製して用いた。

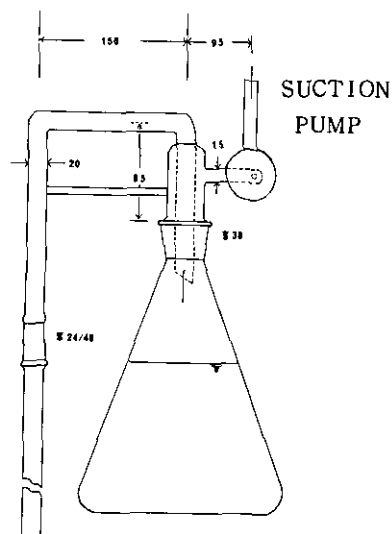


図 4 有機汚染物質測定用採水器

Fig. 4 Water sampler for organic pollutant analysis

容器は、洗剤を用いて十分洗浄後、蒸留水ですすぎ、メタノール（Mallinckrodt）でさらに洗浄した。三角フラスコ（5 l）は木箱に、その他の器具はダンボール箱につめ現場に運び、船上にてメタノールで 3 回洗浄した。ガラス管は長さ 1 m のものを 5 本摺り合せジョイントにて直列につないで使用し、試料採取の前に湖水 10 l を汲み上げてガラス管等の洗浄を行った。三角フラスコも湖水で洗浄した。三角フラスコを金属製のカゴに入れ湖面にまでロープでつるし、水深約 4.5 m の湖水を採水した。三角フラスコ中の空気抜きには、ダイヤフラム型真空ポンプ（ULVAC DA-15A）を使用し、シリコンゴム管で採水器と接続した。試料は 4 l 採水し、密栓をし持ち帰り、三角フラスコを逆さに立てて凍結した。この方法によれば、試料の凍結によるガラス器具の破損は起こらない。

表 1 大気試料

試料名	採取地	採取日	試料数	採取者	保存容器
大気粒塵(石英グラス ファイバーフィルター上)	新宿区新宿御苑 大木戸門	81' 4.28 ~ 5.1	3	安部	ステンレススチール製 保存箱

表 2 水試料

試料名	採取地	採取日	試料数	採取者	保存容器
琵琶湖湖心湖水	琵琶湖最深点付近(水深4.5m)	80' 12.10	20	河合	硬質ガラス製三角フラスコ
琵琶湖湖心湖水	" (水深8m)	80' 12.10	40	"	ナルゲンポリプロピレンビン
摩周湖湖水	摩周湖湖心(水深5m)	81' 6.27	8	野尻	"
摩周湖湖水	" (水深10m)	81' 6.27	7	"	"

表 3 底質・土壌・岩石試料

試料名	採取地	採取日	試料数	採取者	保存容器
霞ヶ浦底質試料	霞ヶ浦湖心(st. 9)	81' 1.26	1	瀬山	硬質ガラスビン
霞ヶ浦底質試料	"	81' 1.26	1	"	"
霞ヶ浦底質試料	"	81' 1.26	11	"	"
本栖湖底質試料	本栖湖(最深部・水深120m)	81' 3.19	1	"	"
本栖湖底質試料	本栖湖(湖岸)	81' 3.19	2	"	"
田貫湖底質試料	田貫湖	81' 3.20	3	"	"
摩周湖底質試料	摩周湖	81' 6.28	21	"	パイレックスガラス製 シャーレ

表 4 生物試料

試料名	採取地	採取日	試料数	採取者	保存容器
イタドリ	秋田県小坂	80' 6.16	4	森田	ガラス瓶
ヤマザクラ	秋田県小坂	80' 6.16	1	"	"
ススキ	秋田県小坂	80' 6.16	2	"	"
ケシヨウヤナギ	秋田県小坂	80' 6.16	1	"	"
アシ	秋田県小坂	80' 6.16	1	"	"
ヤナギ	秋田県小坂	80' 6.16	1	"	"
ヘビノネコザ	秋田県小坂	80' 6.16	1	"	"



表 4 (つづき)

試料名	採取地	採取日	試料数	採取者	保存容器
アカシヤ	秋田県小坂	80' 6. 16	2	森 田	ガラス瓶
フキ	秋田県小坂	80' 6. 16	1	"	"
レンゲ	秋田県小坂	80' 6. 16	1	"	"
ヨモギ	秋田県小坂	80' 6. 16	1	"	"
スギナ	秋田県小坂	80' 6. 16	1	"	"
ウツギ	筑波山	80' 10. 31	1	森 田	ガラス瓶
オニアザミ	"	80' 10. 31	1	"	"
ウリノキ	"	80' 10. 31	1	"	"
イヌガンソク	"	80' 10. 31	1	"	"
タマアジサイ	"	80' 10. 31	1	"	"
クサアジサイ	"	80' 10. 31	1	"	"
10文字シダ	"	80' 10. 31	1	"	"
ママコノシリヌグイ	"	80' 10. 31	1	"	"
ミヤマシキニ	"	80' 10. 31	1	"	"
ニワトコ	"	80' 10. 31	1	"	"
エゴノキ	"	80' 10. 31	1	"	"
オオカメノキ	"	80' 10. 31	1	"	"
ノリウツギ	"	80' 10. 31	1	"	"
アキノタムラソウ	"	80' 10. 31	1	"	"
サワフタギ	"	80' 10. 31	1	"	"
ツクバネ	"	80' 10. 31	1	"	"
サルトリイバラ	"	80' 10. 31	1	"	"
アキノキリンソウ	"	80' 10. 31	1	"	"
アカカシ	"	80' 10. 31	1	"	"
サワシバ	"	80' 10. 31	1	"	"
コアジサイ	"	80' 10. 31	1	"	"
モミジイチゴ	"	80' 10. 31	1	"	"
アオキ	"	80' 10. 31	1	"	"
ミズヒノキ	"	80' 10. 31	1	"	"
ハウノキ	"	80' 10. 31	1	"	"
ヤナキタデ	"	80' 10. 31	1	"	"
シラキ	"	80' 10. 31	1	"	"
ササ	"	80' 10. 31	1	"	"
キツネノチャブクロ	"	80' 10. 31	1	"	"
ニガクリタケ	"	80' 10. 31	1	"	"
キララタケ	"	80' 10. 31	1	"	"
カワラタケ	"	80' 10. 31	1	"	"
サンマ	那珂湊	78' 11. 13	1	日本食品分析センター (森 田)	ポリエチレン袋
シロザケ	北海道	78' 11. 17	1	"	"

表 4 (つづき)

試料名	採取地	採取日	試料数	採取者	保存容器
スズキ	東京	78' 11. 30	1	日本食品分析センター (森田)	ポリエチレン袋
スズキ	岩手	78' 11. 10	1	"	"
コウジンメヌケ	北海道	78' 11. 16	1	"	"
ブリ	島根	79' 1. 31	1	"	"
ムラサキイガイ	三浦	78' 11. 11	1	"	"
ムラサキイガイ	岩手	78' 12. 1	1	"	"
イガイ	徳島	79' 1. 7	1	"	"
スズキ	広島	80' 1. 22	1	"	"
コウジンメヌケ	千島	80' 1. 21	1	"	"
ウグイ	琵琶湖	80' 3. 24	1	"	"
サンマ	那珂湊	79' 11. 14	1	日本食品分析センター (森田)	ポリエチレン袋
シロザケ	北海道	79' 11. 28	1	"	"
スズキ	東京	79' 11. 28	1	"	"
スズキ	岩手	79' 11. 24	1	"	"
ブリ	島根	80' 1. 22	1	"	"
ムラサキイガイ	三浦	79' 12. 13	1	"	"
ムラサキイガイ	岩手	79' 12. 3	1	"	"
イガイ	徳島	79' 12. 7	1	"	"
カラス	五日市, 日の出, 瑞穂	81' 10.	41	小沢(森田)	ポリエチレン袋
ドバト	"	81' 10.	5	"	"
スズメ	"	81' 10.	8	"	"
コジュケイ	"	81' 10.	2	"	"
ムクドリ	"	81' 10.	7	"	"
ヒヨドリ	"	81' 10.	4	"	"
キジバト	"	81' 10.	13	"	"
カラス	稲城	81' 8.	23	"	"
ムクドリ	"	81' 8.	28	"	"
キジバト	"	81' 8.	21	"	"
オナガ	"	81' 8.	10	"	"
コジュケイ	"	81' 8.	2	"	"
ヒヨドリ	"	81' 8.	4	"	"
ヒメマス	摩周湖	81' 6. 27		森田	ポリエチレン袋
ザリガニ	"	81' 6. 27		"	"
ニジマス	"	81' 6. 27		"	"

III. 環境試料中の未確認汚染物質の検索  
Identification of Unknown Organic Pollutants in  
Environmental Samples

### III-1. 大気粉じん中の高級脂肪酸の検出

#### Determination of Higher Fatty Acids in Airborne Particulate Matter

安原 昭夫<sup>1</sup>

Akio YASUHARA<sup>1</sup>

#### Abstract

Extracts from airborne particulate matter, dust taken from an air filter, and some kinds of soot were fractionated by column chromatography with alumina. The eluted solution with ethanol/acetic acid (9:1-v/v) contained fatty acids and other polar substances. After heating the solution with a small amount of sulfuric acid, the esters of fatty acids formed were extracted and separated from other polar substances by column chromatography. Identification and quantification were performed by mass chromatography at molecular ion masses of the esters. Fatty acids from octanoic acid to tetratriacontanoic acid were determined in these samples and dotriacontanoic, tritriacontanoic, and tetratriacontanoic acids were newly found.

#### 1. まえがき

大気粉じん中に含まれる有機成分は複雑で多種類にわたっており、有機溶媒で抽出可能な化合物についてもその一部分しか知られていない。さらに研究の大部分はベンゾ[a]アントラセンやベンゾ[a]ピレンなどの発がん性を有する多環芳香族炭化水素の分析に関したものである。最近では複素環化合物に対しても注目されつつある。大気粉じん中の有機成分の分析で何人かの研究者が、いくつかの脂肪酸をすでに発見した。LaseterとValle<sup>1)</sup>により大気粉じんの構成物の一つである孢子中から、多くの脂肪酸が見つかった。これらの脂肪酸が呼吸器に直接接触した場合、どのような障害が起こるかという点については今のところ不明である。

大気粉じん中の高級脂肪酸は通常ソックスレー抽出、アルカリ水溶液による逆抽出、中和、溶媒抽出、ジアゾメタンによるエステル化、ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)による同定、定量という順序で分析される。CautreelsとCauwenberghe<sup>2)</sup>はこの方法でアントワープ市で採取した大気粉じん中から、ドデカン酸からトリアコンタン酸までの直鎖脂肪酸を検出した。しかしこの方法では酸性成分と中性成分を完全に分離することはできなかった。また彼らはこの方法で

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16-2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

は時間を要する上に回収率も低下するので、これらの欠点を少なくするために、分離抽出操作のいくつかを省略して、大気粉じんからの抽出物を直接、ジアゾメタンでメチル化して、 $m/z$  74のマス chromatogラフィーで主要な脂肪酸 ( $C_{12}$ と $C_{14} \sim C_{22}$ の脂肪酸)を定量した<sup>3)</sup>。しかしこの簡易分析法では量の少ない脂肪酸は分析できなかった。CautreelsとCauwenberghe<sup>4)</sup>はボリビアで採取した大気粉じんを分析して脂肪酸のバックグラウンド値を求めた。アントワープ市の大気粉じんと比較すると、ボリビアの場合の粉じん量はアントワープ市の場合の1/3程度だが、脂肪酸濃度はおよそ1/10であった。ヘキサデカン酸(パルミチン酸)とオクタデカン酸(ステアリン酸)のバックグラウンド値は各々、 $1\text{ m}^3$ 当たり3.55 ngと1.55 ngであった。Lundeら<sup>5)</sup>はノルウェーで採取した雨と雪の中から、 $C_7 \sim C_{29}$  ( $C_{26}$ を除く)の直鎖脂肪酸と多くの枝分れ脂肪酸を検出した。大気中でのガスと粉じんの間での脂肪酸の分配比も調べられた<sup>6)</sup>。その結果によれば、炭素数の少ない脂肪酸ほどガス中に多く存在し、ドコサン酸以上の脂肪酸はガス中からは検出されなかった。奇数炭素数の脂肪酸と偶数炭素数の脂肪酸についての分配率には明らかな差が見られたが、これは脂肪酸類の物性定数のいくつかについてすでに既知のことである。

この研究では大気粉じん中の抽出可能な有機物を系統的に完全に分離するために、カラムクロマトグラフィーを用い、GC/MSで $C_8 \sim C_{34}$ の脂肪酸を同定、定量した。この中で $C_{32} \sim C_{34}$ の脂肪酸が新たに見つかったものである。

## 2. 実験

### 2.1 試料の採取

柴田化学製HVS—500—型ハイボリュームサンプラーを用い、大宮バイパス道路のそばで大気粉じんを採取した。直径110mmのガラス繊維ろ紙を使い、 $610\text{ l/min}$ で6時間大気を吸引した。粉じん量は33.8mg。また国立公害研究所のズートロンで使用しているエアコンのフィルターにたままったほこりもサンプルとして使った。

毎日、まきを燃やしているかまどの煙突からすすを集めた。大豆油および石油を燃やした際に発生したすすを集めて実験に用いた。

### 2.2 抽出分離操作

大気粉じん(33.8mg)、フィルター上のはこり(15.61g)、煙突のすす(13.57g)、大豆油からのすす(67.0mg)、石油からのすす(136.9mg)を各々、ベンゼン(200ml)で24時間以上ソックスレー抽出した。抽出物はロータリーエバポレーターで濃縮し、次いで図1に示したようにカラムクロマトグラフィーを行った。エタノール/酢酸(9:1)での溶出液に濃硫酸(0.5ml)を加え、4時間加熱還流した。この反応液をロータリーエバポレーターで1/3量まで濃縮してから、 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液にあけた。ジクロロメタン(約100ml)で3回抽出し、濃縮後再びクロマトグラフィーを行った。画分Vを約1mlにまで濃縮し、内部標準(ピレン)を試料溶液1ml当たり $1\text{ }\mu\text{g}$ 添

加し、GC/MSで分析した。

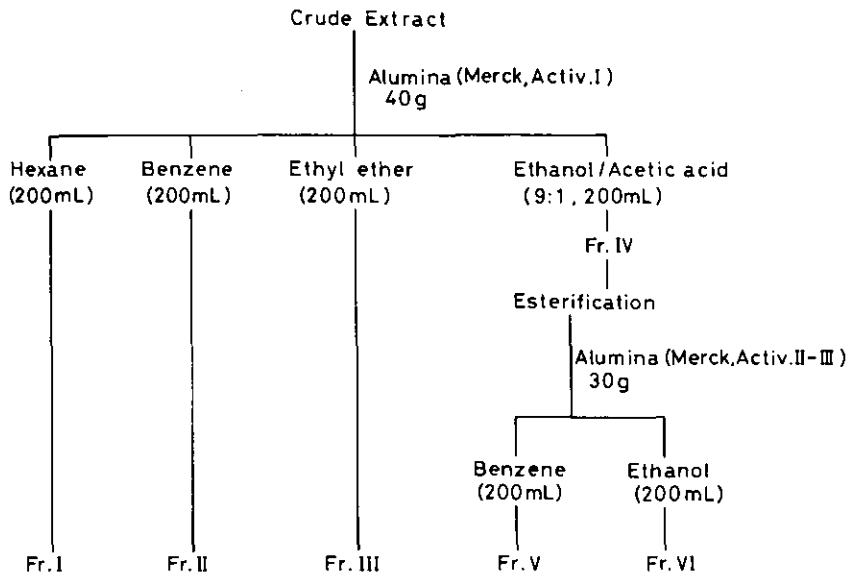


図 1 カラムクロマトグラフィーによる分離操作  
Fig. 1 Separation procedures by column chromatography

### 2.3 GC/MS

日本電子製 JMS-DX 300 質量分析計に GCG-05 ガスクロマトグラフと JMA-2000 マスター処理システムを接続してマススペクトルを測定した。カラム、1%OV-17 (クロモソルブW)、1m×3mm i. d.; カラム温度、最初2分間70°Cで、4°C/minの速度で300°Cまで昇温; 注入部温度、340°C; キャリヤース、ヘリウムを40 ml/min; セパレーター温度、250°C; イオン源圧力  $1 \sim 2 \times 10^{-6}$  Torr; イオン源温度、200°C; イオン化電流、300  $\mu$ A; イオン化エネルギー、70eV; 加速電圧、3kV; スキャンレンジ、m/z 10~600; スキャンスピード、1.3秒/スキャン; スキャンインターバル、3秒。同定は脂肪酸の各エチルエステルの分子イオンの質量数でのマスクロマトグラフィーにより行った。C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>の脂肪酸のエチルエステルについて標準溶液を調整した。マスクロマトグラムにおける内部標準のピークと各エステルのピークの強度比から定量した。標準溶液のない化合物については次のように、他の化合物の検量線を使って仮に計算した。

- C<sub>8</sub> ~ C<sub>10</sub> ..... デカン酸エチルの検量線
- C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> ..... ドデカン酸エチルの検量線
- C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub> ..... テトラデカン酸エチルの検量線
- C<sub>15</sub>, C<sub>16</sub> ..... ヘキサデカン酸エチルの検量線

### 3. 結果と考察

大気粉じん中の有機成分を系統的に分離するには、抽出操作を組み合わせるよりもカラムクロマトグラフィーの方が望ましい。というのは抽出操作だけでは分離が完全でないし、中性成分を分別するには不適當だからである。図1の画分Ⅰには脂肪族炭化水素が、画分Ⅱには多環芳香族化合物や少極性化合物が、画分Ⅲにはフタル酸エステルのような中極性化合物が、画分Ⅳには強極性化合物が含まれている。エタノールだけではカラムから脂肪酸を溶出できなかったが、エタノールと酢酸の9:1混合液で溶出することができた。溶出してきた脂肪酸をエステル化し、再クロマトグラフィーにかけると、画分Ⅴに目的とするエステルが、画分Ⅵに強極性化合物が含まれていた。

全操作におけるオクタデカン酸の回収率の結果を表1に示した。平均回収率はやや低かったが、偏差がひじょうに小さかったので、以下の分析値はすべて59.4%の回収率で補正した。

表 1 オクタデカン酸の回収率  
Table 1 Recovery coefficients for octadecanoic acid

	Recovery
Run 1	59.5%
Run 2	58.0
Run 3	60.4
Run 4	59.4
Mean	59.4
Standard deviation	1.0
C. V. (%)	1.7

全操作におけるブランク値はひじょうに小さくて無視できた。McLafferty転位イオン(質量数88)、各脂肪酸エチルエステルの分子イオンおよび内部標準であるピレンの分子イオン(質量数202)についてマスクロマトグラムを作製した。測定精度は表2に示した。マスクロマトグラフィーでの変動係数はガスクロマトグラフィーの場合より若干大きい。マスクロマトグラフィーは高感度、高選択性を示した。デカン酸、ドデカン酸、テトラデカン酸、ヘキサデカン酸、オクタデカン酸の検出限界は各々10, 5, 5, 2, 1ngであった。

大気粉じん、エアコンのフィルター上にたまったほこり、煙突から採取したすすに含まれる脂肪酸のエチルエステルについてのマスクロマトグラムを図2, 3, 4に示した。ピーク強度は、見やすくするために適当に拡大した。直鎖脂肪酸のエステルは保持時間が一樣に大きくなっており、枝分かれ脂肪酸のエステルは直鎖脂肪酸のエステルより早く出現した。枝分かれ脂肪酸の構造は詳しく調べなかった。

表 2 マスクロマトグラフィーにおける測定精度

Table 2 Precision of measurement by mass chromatography

	Measured concentraion ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )				
	$\text{C}_{10}$ acid	$\text{C}_{12}$ acid	$\text{C}_{14}$ acid	$\text{C}_{16}$ acid	$\text{C}_{18}$ acid
Run 1	32.5	36.5	37.0	37.2	43.0
Run 2	41.0	32.7	33.0	33.2	36.4
Run 3	46.0	38.0	38.0	34.7	38.0
Run 4	36.0	33.0	32.7	30.5	34.8
Run 5	37.8	33.0	34.9	31.6	37.0
Mean	38.7	34.6	35.1	33.4	37.8
Standard deviation	5.1	2.4	2.4	2.6	3.1
C. V. (%)	13	7	7	8	8

Tested solutions were prepared at concentrations of around  $35 \mu\text{g}/\text{mL}$  for all acids.

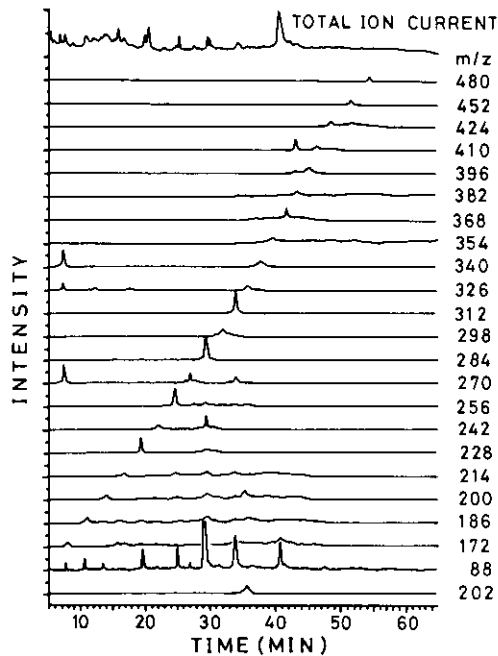


図 2 大気粉じん中の脂肪酸 (エチルエステルとして) のマスクロマトグラム

Fig. 2 Mass chromatograms of fatty acids (as ethyl ester) in airborne particulate matter



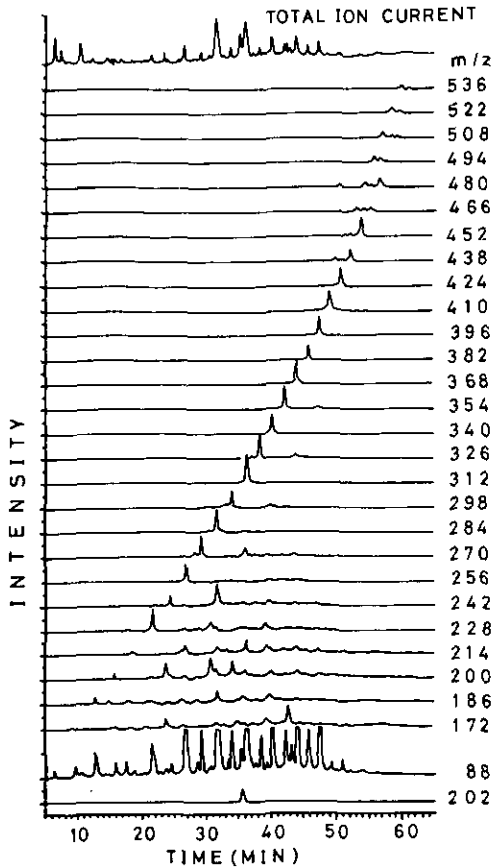


図 3 エアコンのフィルターから採取したほこりの中の脂肪酸（エチルエステルとして）のマスクロマトグラム

Fig. 3 Mass chromatograms of fatty acids (as ethyl ester) in dust taken from air conditioner filter

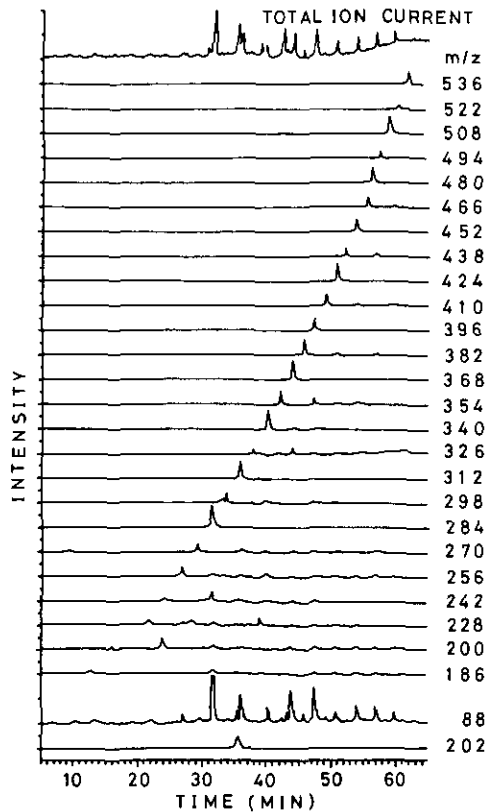


図 4 煙突から採取したすすの中の脂肪酸（エチルエステルとして）のマスクロマトグラム

Fig. 4 Mass chromatograms of fatty acids (as ethyl ester) in soot obtained from a chimney

各エステルの規格化マススペクトルにおける分子イオンの強度は分子量と共に増大していった。このことから、分子量の大きな脂肪酸のエステルは、 $m/z$  88でのマスクロマトグラフィーよりも、分子イオンでのマスクロマトグラフィーで、より容易に検出できる。図5に分子イオン対McLaffertyイオンの強度比を示した。偶数炭素数の脂肪酸と奇数炭素数の脂肪酸の間に、はっきりした差が観察された。

$C_8$  から  $C_{34}$  までの脂肪酸の濃度分布は試料によってまちまちであった。図6にその様子を示した。大気粉じんと大豆油の燃焼で得られたすす中の脂肪酸濃度は似ていた。フィルター上にたまったほこり中の脂肪酸濃度が大気粉じんの場合よりかなり低いのは、ほこりがかなりの量の土を含ん

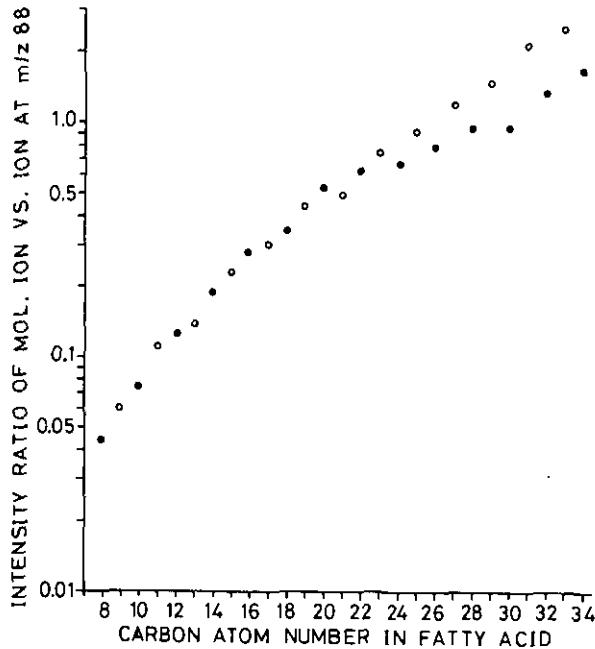


図 5 脂肪酸エチルエステルのマススペクトルにおける分子イオンとMcLaffertyイオンの強度比

●; 偶数炭素数の脂肪酸

○; 奇数炭素数の脂肪酸

Fig. 5 Intensity ratios of molecular ions versus McLafferty ion in mass spectra of fatty acid ethyl esters

●; Fatty acids possessing even numbered carbon atoms,

○; fatty acids possessing odd numbered carbon atoms

でいるためと思われる。石油や大豆油を燃焼させた時のすすに比べて、煙突から採取したすす中には少量の脂肪酸しか含まれていなかった。おそらく煙突の中ですすが長期間加熱されたために、脂肪酸のかなりの部分が消失したためであろう。大気粉じんとフィルター上のほこりの間には濃度パターンにかなりの差が見られた。大気粉じん中にはオクタデカン酸がもっとも多く含まれていたが、石油や大豆油からのすす中にはヘキサデカン酸がもっとも多く含まれており、またフィルター上のほこりや煙突から採取したすすにはテトラコサン酸がもっとも多かった。大気粉じんあるいは大豆油からのすす中にヘントリアコンタン酸またはノナコサン酸以上の脂肪酸が検出されなかったのは試料量が少なかったためである。ドトリアコンタン酸、トリトリアコンタン酸、テトラトリアコンタン酸が、フィルター上のほこり、煙突から採取したすす及び石油からのすす中に、新たに検出された。大気粉じん中の脂肪酸の濃度は他の研究者<sup>4)</sup>によって報告された値と同程度であった。

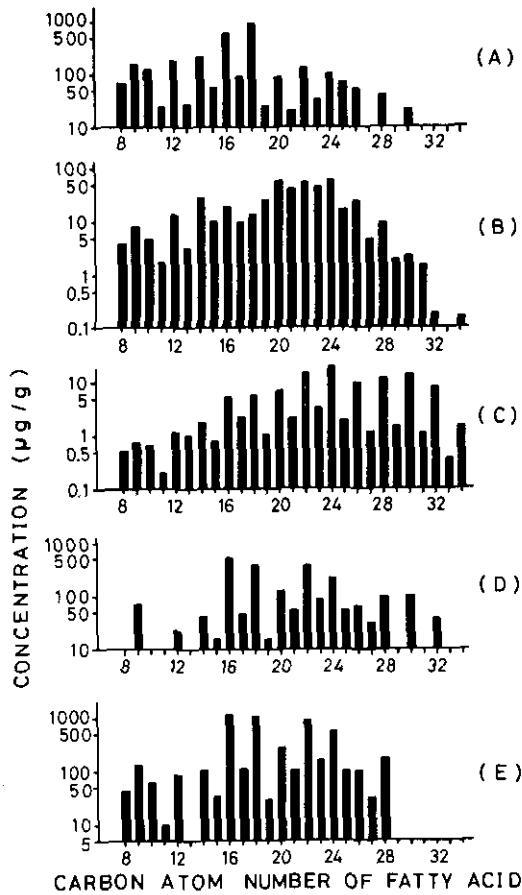


図 6 脂肪酸の濃度分布

(A); 大気粉じん, (B); エアコンのフィルターから採取したほこり, (C); 煙突から採取したすす, (D); 石油の燃焼で生じたすす, (E); 大豆油の燃焼で生じたすす。

Fig. 6 Concentration distribution of fatty acids

(A); Airborne particulate matter, (B); dust taken from an air conditioner filter, (C); soot obtained from a chimney, (D); soot obtained by combustion of petroleum oil, (E); soot obtained by combustion of soybean oil

## 謝 辞

大宮バイパス道路わきで大気粉じんを採集していただいた伊藤裕康氏に感謝する。

## 引用文献

- 1) Laseter, J. L. and R. Valle (1971): Organics associated with the outer surface of airborne uredspores. *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 631-634.
- 2) Cautreels, W. and K. V. Cauwenberghe (1976): Determination of organic compounds in airborne particulate matter by gas chromatography-mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, **10**, 447-457.
- 3) Cautreels, W. and K. V. Cauwenberghe (1977): Fast quantitative analysis of organic compounds in airborne particulate matter by gas chromatography with selective mass spectrometric detection. *J. Chromatogr.*, **131**, 253-264.
- 4) Cautreels, W. and K. V. Cauwenberghe (1977): Comparison between the organic fraction of suspended matter at a background and an urban station. *Sci. Total Environ.*, **8**, 79-88.
- 5) Lunde, G., J. Gether, N. Gjos and M. S. Lande (1977): Organic micropollutants in precipitation in Norway. *Atmos. Environ.*, **11**, 1007-1014.
- 6) Cautreels, W. and K. V. Cauwenberghe (1978): Experiments on the distribution of organic pollutants between airborne particulate matter and the corresponding gas phase. *Atmos. Environ.*, **12**, 1133-1141.

### III—2. 汚濁河川水中の未確認有機化合物の検索

#### Analysis of Organic Pollutants in River Waters by Mass Spectrometry

白石寛明<sup>1</sup>・安原昭夫<sup>1</sup>・大槻晃<sup>1</sup>

Hiroaki SHIRAIISHI<sup>1</sup>, Akio YASUHARA<sup>1</sup> and Akira OTSUKI<sup>1</sup>

#### Abstract

Volatile and nonvolatile organics in river waters were analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GCMS) and field desorption mass spectrometry (FDMS). Volatile components were concentrated by steam distillation using a Nickerson-Likens apparatus or vacuum distillation. The extracts were analyzed with a computerized GCMS system using a glass-packed column with high resolution. The results of the analyses indicated particularly the presence of large amounts of ethanediol monoalkyl ethers in Hayashida River which contained effluents from the leather industry. The nonvolatile organics in the residue from vacuum distillation were extracted and analysed by FDMS. The results showed the presence of polyethylene glycol, many kinds of poly (oxyethylene) alkylphenyl ethers, and some kinds of free fatty acids.

Poly (oxyethylene) derivatives were also extracted from polluted urban river waters and analyzed by FDMS. The results of the analyses indicated the presence of polyethylene glycol, polypropylene glycol, poly (oxyethylene) alkylphenyl ethers, and poly (oxyethylene) alkyl ethers. Poly (oxyethylene) alkyl ethers were quantified by FDMS using tetradeuterioocta (oxyethylene) dodecyl ethers as an internal standard at  $10^{-6}$  to  $10^{-8}$  grams levels.

#### 1. まえがき

人間は河川を意識的に廃棄物処理場として利用しており、多くの汚染物質を河川中に排出している。肥料や農薬などの化学物質は、地表流出、浸食、溶脱により河川中に流入してくる。このようにして河川中には多くの汚染物質が存在することになり、このため生物相を乱し、下流では汚染問題を起こしている。汚濁河川水中の汚染物質を同定し、水質の新しい指標となり得る物質を見いだし、その分析法を確立することは、水質を評価・モニタリングする上で非常に重要である。

河川水中に存在する有機化合物を抽出・同定する手法は目的とする化合物によりさまざまでありヘッドスペース法<sup>1-9)</sup>、XAD-2 等による樹脂吸着法<sup>10,11)</sup>、逆浸透法<sup>12)</sup> などがある。溶媒抽出

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

法は一般的ではあるが、汚染が進んだ河川水では、エマルジョンを形成しやすく、また親水性化合物の抽出効率が悪いという理由から直接この方法を適用することは好ましくない。ガスクロマトグラフ(GC)で有機化合物を分析する場合、難揮発性物質が共存すると、熱分解ピークの出現、カラムの分離能の低下など分析上問題が生じ、あらかじめ水蒸気蒸留や真空蒸留によって、揮発性物質のみを分離・抽出しておくことが望ましい。通常行われている水蒸気蒸留法は、流出液量が多く、そのため後の抽出効率が悪くなり好ましくないが、この点Nickerson-Likensの装置<sup>13)</sup>は、循環式水蒸気蒸留と連続抽出を組み合わせたもので、試薬などからの不純物を最小限に抑えることができる。

河川水中の有機物の分析は種々行われているが、その対象とする化合物が揮発性成分に限られていることが多い。本研究では、揮発性成分をNickerson-Likensの装置、あるいは真空蒸留装置を用いて分離抽出をし、ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)により同定を行うとともに、難揮発性成分を電界脱離型質量分析計(FDMS)により分析し、河川水中の有機化合物を、揮発性物質から難揮発性物質にかけて検索した。

## 2. 実験

### 2.1 採水および分離法

1) 1980年4月2日、兵庫県、林田川で5 l 採水をした。この内、1.7 l をNickerson-Likensの装置で3日間、エチルエーテル(100 ml)を抽出溶媒として連続水蒸気蒸留を行った。エーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、常圧下でKuderna-Danish濃縮器で濃縮し、GC/MSの分析試料とした。別の2 l を凍結後、真空蒸留し、流出蒸気を $-80^{\circ}\text{C}$ に冷却した受器にトラップした。受器中の留出物を連続液々抽出器を用いてエチルエーテル(300 ml)で24時間抽出した。エーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、Kuderna-Danish濃縮器で常圧下濃縮し、GC/MSの試料とした。真空蒸留残渣は、酢酸エチル(400 ml)で抽出し、酢酸エチルをロータリーエバポレータで留去し、FDMSの分析試料とした。

2) 1980年8月18日、多摩川(丸子橋)、目黒川(日ノ出橋)で採水した。試料水は直ちに実験室に持ち帰り、グラスフィルター(Whatman GF/C)で濾過した。この内1 l を、あらかじめJonesらの方法<sup>14)</sup>により不純物を取り除いたXAD-4(5 g)を充てんしたガラスカラム(55 cm  $\times$  1.1 cm i. d.)に通じた。吸着物はアセトン(70 ml)で溶出し、ロータリーエバポレータで濃縮後FDMSの分析に供した。

### 2.2 分析条件

ガスクロマトグラムおよびEIマススペクトルは、JGC-20Kガスクロマトグラフを接続したJMS-D100 二重収束質量分析計(日本電子)で測定した。データ処理はJMA-2000 マスデータ処理システム(日本電子)によった。カラムはガラスカラム(3 m  $\times$  2 mm i. d.)にThermon

—1500 (5%ポリエーテル・5%デンプン・0.3%フェノール系樹脂/クロモソープW・DMCS 処理・80-100mesh) を充てんしたものを使用した。カラム温度は50°Cで2分間保持した後、4°C/minの速度で210°Cまで上昇させた。注入口温度は240°Cとし、キャリアーガス(He)の流速は40ml/minとした。脂肪酸の分析は、5%FFAP(ユニポートS・60-80mesh)を充てんしたガラスカラム(2m×2mm i.d.)を使用した。カラム温度240°C、注入口温度300°C、キャリアーガス(He)流量40ml/minであった。マススペクトルは、イオン化電流 $3 \times 10^{-4}$ A、イオン化エネルギー25eV、加速電圧3kV、測定範囲m/z 10~400、掃引速度2.6s/scan、掃引間隔5秒で測定した。

FDMSは、FD/FI/EI共用イオン源を装着したJMS-OISG 二重収束質量分析計(日本電子)を使用し、データ処理は、JMA-2000システムで行った。エミッタはタングステン線(10 $\mu$ m直径)に炭素のニードル(20~40 $\mu$ m)を生成させたカーボンエミッタで、SchultenとBeckeyの方法に従い<sup>15)</sup>、MS-FDA 01アクティベータ(日本電子)を使用して作製した。アノード電圧10kV、カソード電圧-3kVとし、エミッタ電流はエミッタカレントプログラム<sup>16)</sup>により直線的に上昇させた。FDマススペクトルは、コンピュータ制御の磁場の繰り返し掃引法により測定し、得られた各スペクトルを積算した。試料は酢酸エチルに溶解し、マイクロシリンジ法によりエミッタに塗布した<sup>17)</sup>。

高速液体クロマトグラフ(HPLC)は、model 6000Aポンプ2台、model 660ソルベントプログラマー、U6Kインジェクタ、model 400U<sup>TM</sup>検出器、model R-400 RI検出器から成るALC/GPC-204(Waters)を使用した。

NMRスペクトルは、Bruker model SXP 4-100 FT-NMRにより測定した。

IRスペクトルは、日立 model 285により測定した。

### 2.3 試薬

ノナ-およびデカオキシエチレンドデシルエーテルは、Fordyceらの方法<sup>18)</sup>に従って合成したノナ-およびデカエチレングリコールのナトリウム塩と臭化ドデシルから合成した。オクタオキシエチレン- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ -d<sub>4</sub>ドデシルエーテルは、塩化チオニルと、ヘプタオキシエチレンドデシルエーテルから合成した1-クロロ-3, 6, 9, 12, 15, 18, 21-ヘプタオキサトリリアコンタンと、エチレン-d<sub>4</sub>グリコールのナトリウム塩の反応より得た。単一重合度をもつポリオキシエチレンドデシルエーテル(重合度1~8)は東京化成より入手した。これらのポリオキシエチレン類は、カラムクロマトグラフ(シリカゲル/酢酸エチル:アセトン:水=55:35:10)で精製をしたのち、使用した。

他の試薬は、高純度の市販品を使用し、更に精製はしなかった。

### 3. 結果と考察

林田川には、主に皮革業からの排水が流入しており、今回採水した試料は COD で 365 ppm と非常に汚濁が激しかった。図 7 および 2 にそれぞれ Nickerson-Likens の装置 (図 3) と真空蒸留装置 (図 4) で分離抽出した揮発性有機化合物のガスクロマトグラムを示す。

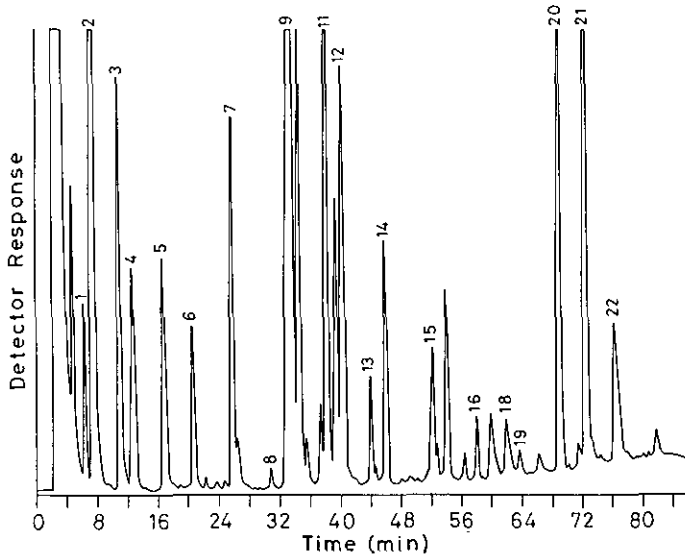


図 1 Nickerson-Likens の装置による抽出物のガスクロマトグラム

Fig. 1 Gas chromatogram of the volatile extract using the Nickerson-Likens apparatus

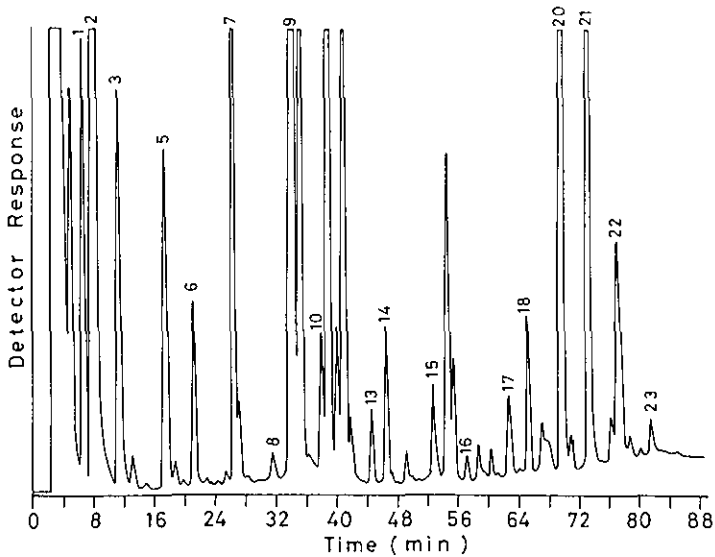


図 2 真空蒸留装置による抽出物のガスクロマトグラム

Fig. 2 Gas chromatogram of the volatile extract using vacuum distillation



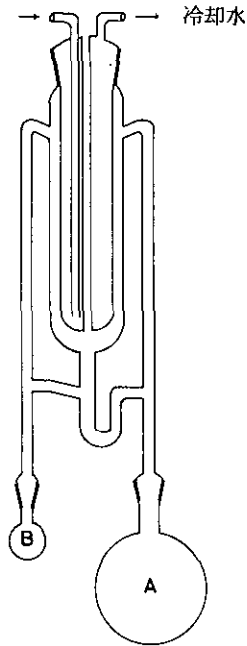


図 3 Nickerson-Likensの装置  
 A: サンプル容器, B: 抽出溶媒用容器  
 Fig. 3 The Nickerson-Likens apparatus  
 A: Sample, B: Organic solvent

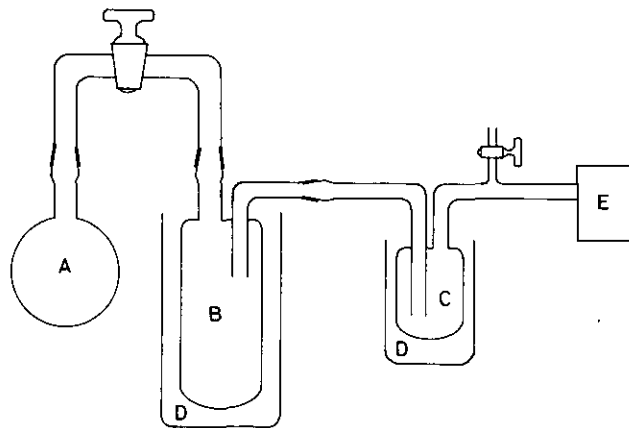


図 4 凍結真空蒸留装置  
 A: サンプル容器, B: 受器, C: オイルトラップ,  
 D: デュワービン, E: 真空ポンプ  
 Fig. 4 The apparatus for vacuum distillation  
 A: Sample, B: Cold trap, C: Oil trap, D: Dewar, E: Vacuum pump

表 1 林田川中に見いだされた化合物とその濃度 (ppb)

Table 1 Identified Compounds and Concentrations (ppb) in the Hayashida River Water

Peak No.	Name	Retention time (min)	Concentration <sup>a</sup>	
			Method I <sup>b</sup>	Method II <sup>c</sup>
1	Ethyl acetate	3.00	60	585
2	Ethanol	3.49	1970	4020
3	4-Methyl-2-pentanone	5.20	232	535
4	Toluene	6.00	99	ND <sup>d</sup>
5	2-Methylpropanol	8.00	142	685
6	Butanol	9.80	87	318
7	2-Ethoxyethanol	12.44	250	1200
8	Tridecane	15.32	9	34
9	2-Butoxyethanol	16.04	1310	5680
10	Bis (2-dimethylaminoethyl) ether <sup>e</sup>	18.56	ND <sup>d</sup>	143
11	Tetradecane	18.64	298	ND <sup>d</sup>
12	1, 3-Hexanediol <sup>e</sup>	19.60	251	ND <sup>d</sup>
13	2-Ethyl-1-hexanol	21.48	68	111
14	Pentadecane	22.44	104	208
15	Hexadecane	25.48	56	114
16	Heptadecane	28.48	27	32
17	$\alpha, \alpha$ -Dimethylbenzyl alcohol	30.92	ND <sup>d</sup>	119
18	2-(2'-Butoxyethoxy) ethanol	31.52	35	240
19	Hexyglycol monoisobutyrate <sup>e</sup>	32.28	12	ND <sup>d</sup>
20	2, 6-Di-t-butyl-4-methylphenol	34.00	201	2095
21	Phenol	35.72	306	895
22	p-Cresol	37.76	52	204
23	1,5-di-t-butyl-3,3-dimethyl-bicyclo[3.1.0] hexan-2-one	40.40	ND <sup>d</sup>	35

a : 回収率の補正はしていない。

b : Method I は Nickerson-Likens の装置を用いる水蒸気蒸留法を示す。

c : Method II は真空蒸留法を示す。

d : ND は不検出を示す。

e : これらの化合物の同定は確定していない。

<sup>a</sup>These values were not corrected with recovery coefficients.

<sup>b</sup>Method I represents steam distillation using the Nickerson-Likens apparatus.

<sup>c</sup>Method II represents vacuum distillation

<sup>d</sup>ND means "not detected."

<sup>e</sup>These compounds were tentatively assigned.

分析結果は、表 1 に示した。真空蒸留法で抽出した方が、多くの化合物で濃度が高く計算されることから、真空蒸留法の方が、水蒸気蒸留法よりも回収率が高いものと考えられる。2-エトキシエタノール (8 : ピーク番号以下同様)、2-ブトキシエタノール (9)、2-(2'-ブトキシエトキシ)

エタノール (18) などのアルコキシエタノール類が検出されているが、これらの化合物が日本の河川水から検出されたのは今回が初めてである。これは、Nickerson-Likensの装置や真空蒸留装置を用いた抽出法が効果的であったためと、使用したカラムの分離能が優れていたためと思われる。2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (20) は、酸化防止剤として広く使用されているが、今回も比較的多量に検出された。フェノール (21) やクレゾール (22) も他の河川と比べると多い。1,5-ジ-*t*-ブチル-3,5-ジメチルピシクロ〔3.1.0〕ヘキサン-2-オン (23) は、以前、神崎川でも検出された<sup>19)</sup>。酢酸エチル、4-メチル-2-ペンタノン、トルエン、ブタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールは、皮革の染色に使用するシンナーの成分であり<sup>20)</sup>、これらはシンナーに由来するものと考えられる。

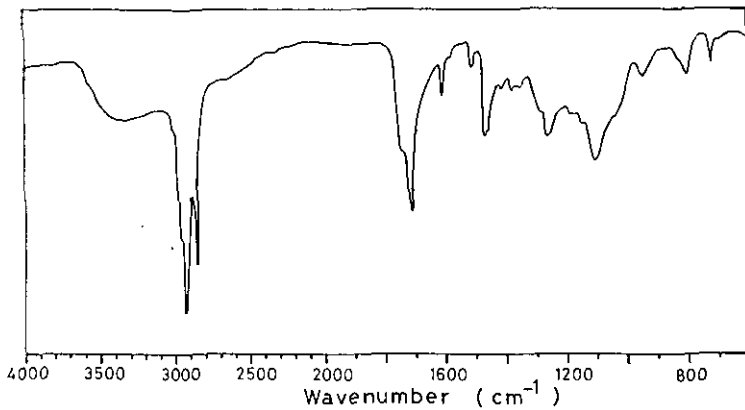


図 5 難揮発性成分の IR スペクトル  
Fig. 5 IR spectrum of the nonvolatile extract

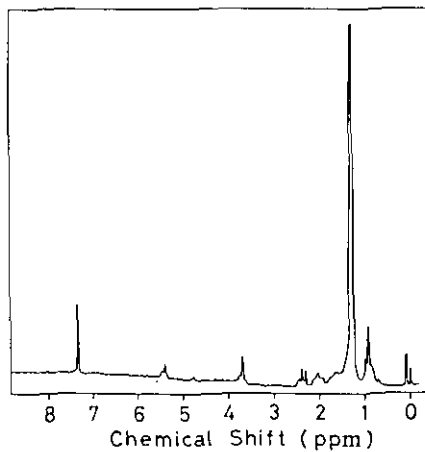


図 6 難揮発性成分の NMR スペクトル  
Fig. 6 NMR spectrum of the nonvolatile extract

林田川の河川水の真空蒸留残渣抽出物の IR, NMR を図 5, 6 にそれぞれ示す。IR スペクトルから、脂肪酸の存在が推定された。図 7, 8 に抽出物の FD マススペクトルを示す。図 7 はエミッタ電流値が 0~6 mA で、図 8 は 8~13 mA で得られたものである。通常、FD マススペクトルは、分子イオンや擬分子イオンから成り立つことが知られており、また、IR スペクトルから脂肪酸の存在が推定されることから、図 7 中の  $m/z$  256, 282, 284 のピークは、それぞれ、テトラデカン酸、9-オクタデセン酸、およびステアリン酸の親イオンであると帰属した。これらの化合物が存在することは、GC/MS による脂肪酸の分析結果からも確認できた。図 7, 8 で特徴的なことは、44 マスユニットごとにピークが現れていることで、これはエチレンオキシドの重合物の存在を推定さ

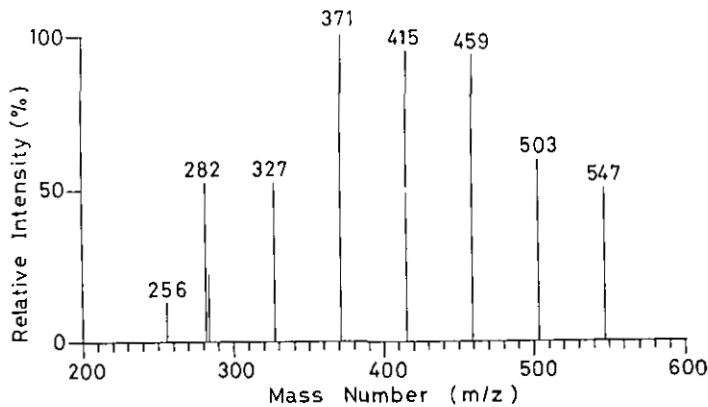


図 7 難揮発性成分の FD マススペクトル (エミッタ電流: 0~6 mA)  
 Fig. 7 FD mass spectrum of nonvolatile extract at low emitter current (0-6 mA)

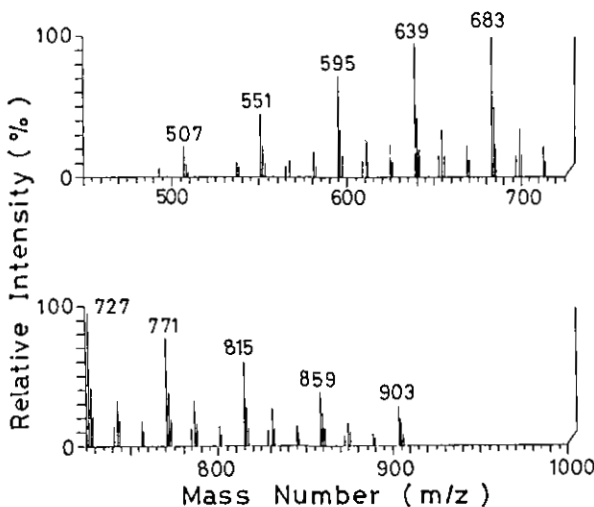


図 8 難揮発性成分の FD マススペクトル (エミッタ電流: 8~13 mA)  
 Fig. 8 FD mass spectrum of nonvolatile extract at high emitter current (8-13 mA)

せる<sup>21)</sup>。ポリオキシエチレン類 (POE) の FD マススペクトルは、POE-アルキルフェニルエーテルは、通常、親イオンを与えるが<sup>16)</sup>、フェニル基のついていない POE-アルキルエーテルやポリエチレングリコールは  $(M+H)^+$  イオンを与える。しかし、さらに詳細に検討を加えた結果、スペクトルが、共存する金属塩、エミッタ電流、サンプルの量により変化することが明らかになった。表2にこれらの因子が、POE-ドデシルエーテルの FD マススペクトルに及ぼす影響についての例を示した。

不純物が存在しない場合には、 $(M+H)^+$  イオンに相当するピークが44マスユニットごとに見いだされる(表2 a)。大量の試料をエミッタに塗布すると  $(M+H)^+$  イオンのほかに  $(2M+H)^+$  イオンに相当するイオンが生成してくる(表2 b)。このクラスターイオンは、エミッタ電流が高くなると消失してしまう。さらに、ナトリウム塩を測定した後、同じエミッタを使用したり、あるいは、試料をナトリウム塩で処理したりすると、 $(M+Na)^+$  イオンに相当するピークが現れてくる(表2 c)。表2 dは、10%の塩化ナトリウム水溶液中に溶解している POE-ドデシルエーテル(100  $\mu\text{g}/\text{l}$ )を抽出後、測定した結果で、 $(M+Na)^+$  イオンが主なイオン種となっており、他に  $(M+K)^+$  イオンが観察されるが、 $(M+H)^+$  イオンは生成していない。このような、カチオンが分子に付加することによりイオン化が起こる例は FDMS では良く知られている<sup>22)</sup>。POE類の場合、アンモニウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、銀などの塩の共存下でスペクトルを測定すると、これらのカチオンが分子に付加したイオン  $(M+\text{cation})^+$  が生成することが明らかになった(図9)。さらに、通常の測定では親イオンのみを生成していた POE-アルキルフェニルエーテルでも同様のイオン化が起こることが確認された。

図8に見られる  $m/z$  507, 551, 595, 639, 683, 727, 771, 815, 859, 903のピークは、当初、POE-ヘキサデシルエーテルの  $(M+H)^+$  イオンに相当すると考えられたが、抽出物中には  $(M+Na)^+$  イオンを生成するのに十分な量のナトリウムイオンが存在することが明らかになり、これらのイオンは、POE-ノニールフェニルエーテルの重合度が6から15に相当する化合物の  $(M+Na)^+$  イオンであると帰属した。また、 $m/z$  567, 611, 655, 699, 743, 787, 831, 875のピークは、POE-ノニールフェニルエーテルの  $(M+K)^+$  イオンであると考えられる。 $m/z$  493, 537, 581, 625, 669, 713, 757, 801, 845, 889のピークは、POE-オクチルフェニルエーテルの重合度が6から15の  $(M+Na)^+$  イオンに相当する。これに対応する  $(M+K)^+$  イオンは  $m/z$  509, 553, 597, 641, 685, 729, 777, 817, 861, 905と計算されるが、これらは POE-ノニールフェニルエーテルの  $(M+Na)^+$  イオンの同位体ピークと重なっているものと考えられる。また図7で  $m/z$  327, 371, 415, 459, 503, 547に見られるピークは、ポリエチレングリコールの重合度が7から12の  $(M+Na)^+$  イオンに相当する。POE類の存在は、NMR スペクトルで  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  に帰属できるシグナルが  $\delta$  3.7 ppmにあることから確認することができる。POE-アルキルフェニルエーテルは、中性洗剤として広く使用されている。

多摩川の河川水 1 l を XAD-4 樹脂により濃縮した試料の FD マススペクトルを図10に示す。

表 2 (a) POE ドデシルエーテルの代表的な FD マススペクトル  
1  $\mu\text{g}$  をエミッタに塗布した。

Table 2 (a) Typical FD mass spectrum of POE dodecyl ether, 1  $\mu\text{g}$  was loaded on new emitter

m/z	319	363	407	451	495	539	583	627	671	715	759	769	803	813
rel. int.	28	59	63	77	90	100	96	92	68	60	40	13	26	15
assignment <sup>a)</sup>	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12	H13	C9	H14	C10

表 2 (b) POE ドデシルエーテルの FD マススペクトル  
10  $\mu\text{g}$  をエミッタに塗布した。

Table 2 (b) FD mass spectrum of POE dodecyl ether, 10  $\mu\text{g}$  was loaded on emitter

mz	275	319	363	407	451	495	539	561	583	593	605	627	637	649
rel. int.	31	71	100	86	70	61	64	14	43	19	13	40	32	13
assignment <sup>a)</sup>	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	N8	H9	C5	N9	H10	C6	N10
m/z	671	681	693	715	725	759	769	813						
rel. int.	34	45	14	20	51	13	46	46						
assignment <sup>a)</sup>	H11	C7	N11	H12	C8	H13	C9	C10						

表 2 (c) ナトリウム塩を数回測定した後に測定したPOEドデシルエーテルのFDマススペクトル

Table 2 (c) FD mass spectrum of POE dodecyl ether measured after several measurements of sodium salts

m/z	319	363	407	451	473	495	517	539	561	583	605	627	649	671
rel. int.	19	30	41	59	10	73	23	97	49	100	54	70	59	67
assignment <sup>a)</sup>	H3	H4	H5	H6	N6	H7	N7	H8	N8	H9	H10	N10	N10	H11
m/z	693	715	737	759	781	813								
rel. int.	42	49	35	32	22	22								
assignment <sup>a)</sup>	N11	H12	N12	H13	N13	H14								

表 2 (d) 10%の塩化ナトリウム溶液から抽出したPOEドデシルエーテルのFDマススペクトル

Table 2 (d) FD mass spectrum of POE dodecyl ether, which was extracted from the 10% sodium chloride solution

m/z	429	477	517	561	577	605	621	649	665	693	709	737	781	825
rel. int.	19	61	81	100	13	85	13	66	12	48	10	30	14	11
assignment <sup>a)</sup>	N5	N6	N7	N8	K8	N9	K9	N10	K10	N11	K11	N12	K12	N13

a) Hm, Nm, Km, Cmはそれぞれ  $(M+H)^+$ ,  $(M+Na)^+$ ,  $(M+K)^+$  および  $(M_1 + M_2 + H)^+$  イオンであることを示す。

a) Hm, Nm, Km and Cm mean types of ions, i.e.  $(M+H)^+$ ,  $(M+Na)^+$ ,  $(M+K)^+$  and  $(M_1 + M_2 + H)^+$ , respectively (m indicates total number of EO units in the ions.)

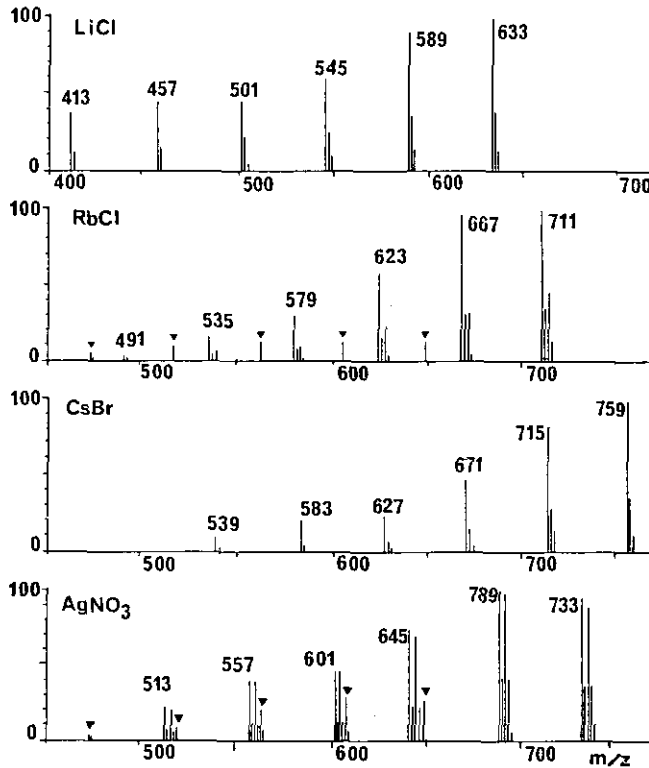


図 9 LiCl, RbCl, CsBr, AgNO<sub>3</sub> の存在下で測定したポリオキシエチレンドデシルエーテル (重合度 5 ~ 10) の等モル混合物の FD マススペクトル

Fig. 9 FD mass spectra of equimolar mixture of monodisperse POE dodecyl ether (degree of polymerization of 5 to 10) which were measured in the presence of LiCl, RbCl, CsBr, and AgNO<sub>3</sub>.

▲ indicates (M + Na)<sup>+</sup> ions of POE dodecyl ether.

m/z 331, 389, 447, 505, 563, 621, 679, 737, 795 に 58 マスユニットごとにピークが現れている。これはポリプロピレングリコールの (M + Na)<sup>+</sup> イオンに由来するものと考えられる。NMR から  $\delta$  3.6 ppm に  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  に帰属できるシグナルが観察された。ポリプロピレングリコールは、食品添加物等に使用されているが、河川水中からの検出は今回が初めてである。

目黒川の XAD-4 樹脂による濃縮物には、FD マススペクトルから POE-アルキルエーテルが存在することが推定された。POE-アルキルエーテルは、家庭用中性洗剤として広く使用されているが、従来その微量分析は非常に困難であった。そこで、これらの化合物の FDMS による定量について検討を加えた。FDMS で定量するには、安定同位体ラベルした内部標準が必要である<sup>23)</sup>。今回は、オクタオキシエチレン-d<sub>4</sub> ドデシルエーテルを合成し、内部標準とした。(M + Li)<sup>+</sup> イオン (m/z 545 と 549) の強度比を縦軸に、加えた内部標準とのモル比を横軸にとって作製したオクタオキシエチレンドデシルエーテルの検量線を図 11 に示した。m/z 545 の m/z 549 に対する



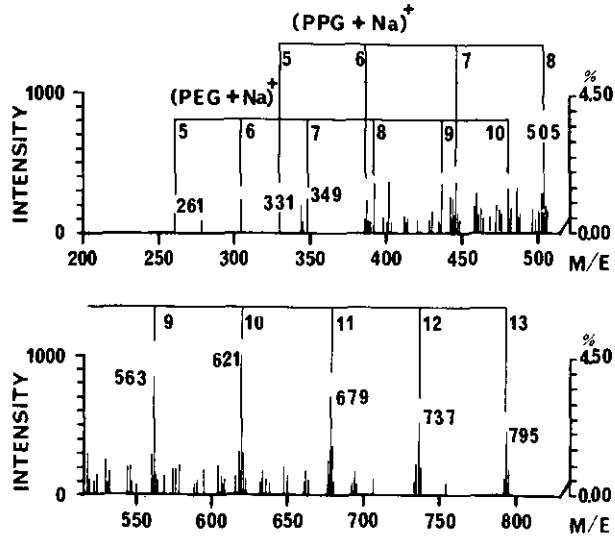


図 10 多摩川の河川水の XAD-4 樹脂吸着による抽出物の FD マススペクトル  
PPG: ポリプロピレングリコール, PEG: ポリエチレングリコール

Fig. 10 FD mass spectrum of the extract from Tama River by XAD-4 resin adsorption

PPG: polypropylene glycol, PEG: polyethylene glycol

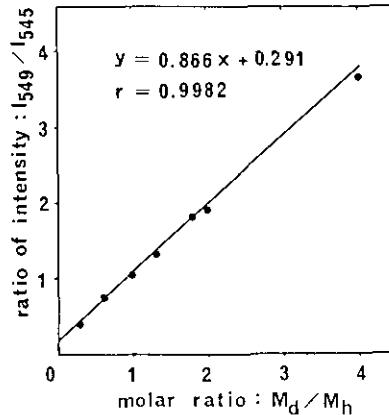


図 11 オクタオキシエチレンドデシルエーテルに対する検量線

Fig. 11 Calibration curve for determination of octa (oxyethylene) dodecyl ether

相対イオン強度の変動係数は、エミッタに塗布するサンプル量が  $10^{-7}$  g のレベルで  $\pm 3\%$  であった。POE-アルキルエーテルは、複雑な混合物であるので、精度よく定量するためにはすべての化合物に同様な内部標準を加えればよいが、これは実際上不可能に近い。各化合物間の積算スペクトル上での相対感度を求めれば、精度は劣るが定量は可能である。単一組成をもつ POE-ドデシルエーテル (重合度 5~10) の等モル混合物に約 60 倍の硝酸リチウムを加え、エミッタ電流を 3mA/min で上昇させ、繰り返し掃引法により得られた積算スペクトルから求めた相対感度を表 3 に示した。使

表 3 単一重合度をもつ POE ドデシルエーテル ( $n = 5$  から  $10$ ) の等モル混合物の FD マススペクトルでの  $(M+Li)^+$  イオンの相対強度

Table 3 Relative intensity of quasi-molecular ion  $(M+Li)^+$  in the FD mass spectrum of equimolar mixture of monodisperse poly (oxyethylene) dodecyl ether ( $n = 5 - 10$ )

$n$	5	6	7	8	9	10
Rel. Int.	59.1	76.9	83.0	100.0	120.6	97.1
SD	11	8.3	4.6	—	5.8	10
CV %	19	11	5.6	—	4.8	10

用した内部標準に対応するように重合度 8 のピークを基準とした。相対感度は、リチウムイオンが分子に付加することによるイオン化の効率を反映していると考えられるが、エチレンオキシドの数が増すにつれ感度が上昇している事実は、イオン化にエチレンオキシドが重要な役割りを果たしていることを示唆する。

図 12 に XAD-4 樹脂により濃縮した目黒川の難揮発性成分に重水素ラベルした内部標準を加えリチウム塩で処理した後、測定した FD マススペクトルを示す。 $m/z$  549 に見られるピークは加えた内部標準の  $(M+Li)^+$  イオンである。44 マスごとに出現するピークが 7 種類見いだされた。

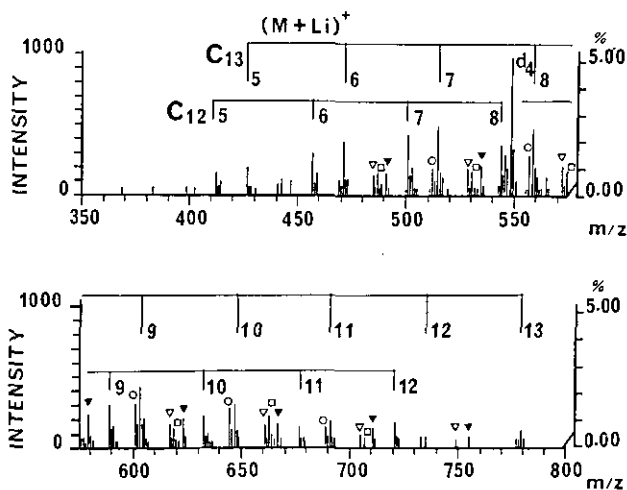


図 12 目黒川の河川水抽出物の FD マススペクトル  
Fig. 12 FD mass spectrum of the extracts from Meguro River water

- $m/z$  1) 415, 459, 503, 547, 591 ;  
 2) 443, 487, 531, 575, 619, 663, 707 ;  
 3) 413, 457, 501, 545, 589, 633, 677, 721 ;

- 4) 427, 471, 515, 559, 603, 647, 691, 735, 779 ;  
 5) 441, 485, 529, 573, 617, 661, 705, 749 ;  
 6) 469, 513, 557, 601, 645, 689, 733 ;  
 7) 447, 491, 535, 579, 623, 667, 711, 755,

はそれぞれ,

- 1) POE-ノニールエーテル,  
 2) POE-ウンデシルエーテル  
 3) POE-ドデシルエーテル  
 4) POE-トリデシルエーテル  
 5) POE-テトラデシルエーテル  
 6) POE-ヘキサデシルエーテル  
 7) POE-ノニールフェニルエーテル

の  $(M+Li)^+$  イオンであると思われる。また、58マスユニットごとに  $m/z$  489, 547, 605, 663, 721, 779 に見られるピークはポリプロピレングリコールの  $(M+Li)^+$  イオンに相当すると考えられるが、これらは、POE-アルキルエーテルの  $(M+Li)^+$  イオンと重なっていると考えられる。これら POE 類の濃度は、アルキル基あるいはアルキルフェニル基の種類によって先に求めた相対感度が変化しないとして計算すると  $202 \mu\text{g/l}$  となった。個々の化合物の濃度は表 4 に示した。

表 4 汚濁河川水中に見いだされた POE アルキルおよびアルキルフェニルエーテルの濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )

Table 4 Concentration ( $\mu\text{g/l}$ ) of POE-alkyl and alkylphenyl ethers in the polluted stream water

$n^*$ \ $m^*$	5	6	7	8	9	10	11	12	13	total
8				1.3						1.3
9		1.7	2.7	3.1	3.6	2.9	2.1			16.1
10						4.0				4.0
11		2.1	3.1	2.9	2.6	2.4	4.5	1.5		19.2
12	3.4	5.5	7.8	6.2	4.6	4.6	2.9	3.9		39.9
13	4.2	7.2	9.2	7.3	6.6	6.4	4.0	1.8	2.8	49.5
14	2.0	2.9	3.9	3.7	2.7	3.1	2.0			20.4
16	2.7	4.0	5.8	5.7	4.6	3.1	1.7			27.5
nonyl*	2.5	3.1	4.3	4.3	3.3	3.6	2.7	1.9		25.5
total	14.8	26.5	36.8	34.4	28.0	30.1	19.9	9.1	2.8	202.4

\* $n$  and  $m$  indicate carbon numbers of alkyl group and numbers of EO unit, respectively. nonyl indicates POE-nonylphenyl ether.

これら化合物の同定は、試料をナトリウム塩で処理するとスペクトルが16マスユニットだけ高質量側にシフトすることから確認したが、さらに高速液体クロマトグラフで分離後、FDマスペクトルを測定することにより異性体に関する知見を得た。図13に内部標準（オクタオキシエチレン-d<sub>4</sub>ドデシルエーテル）を加えた目黒川抽出物の液体クロマトグラムを示した。RI検出では、感度が不足するため、POE類はほとんど検出できないが、溶出液を分取後、FDマスペクトルを測定することにより確認できる。図14、15にフラクション1および2のFDマスペクトルを示した。これから、フラクション1にはPOE-ノニールフェニルエーテル、POE-ドデシルエーテル、および少量のPOE-ウンデシエーテルが含まれており、また、フラクション2、3にはPOE-ドデシルエーテル、POE-トリデシルエーテル、および加えた内部標準が含まれていたことが分かる。POE-ドデシルエーテルがどのフラクションにも現れており、加えた内部標準は、フラクション2、3にのみ検出されている。同じ化合物のd<sub>4</sub>体とd<sub>0</sub>体が、逆相クロマトグラフで分離されるとは考えにくく、フラクション1に現れたPOE-ドデシルエーテルは、加えた内部標準の異性体と考えられる。一般に逆相クロマトグラフでは分離は主にアルキル基の長さに依存して、アルキル基が長いほど長い保持時間を示すが、分枝アルキル基は、直鎖アルキル基と比較してより短い保持時間を示

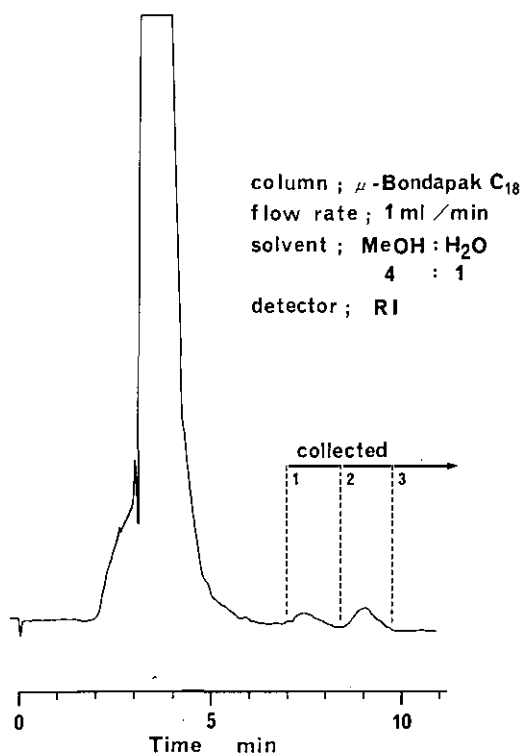


図 13 目黒川の河川水抽出物の高速液体クロマトグラム  
 Fig. 13 Liquid chromatogram of the extract from Meguro River

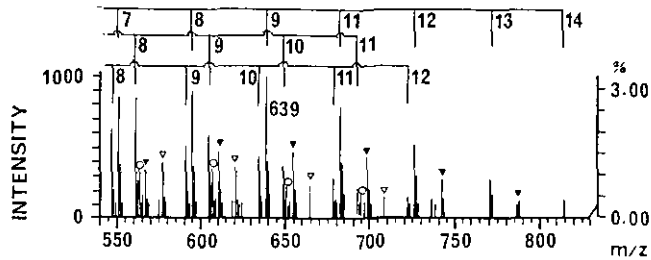
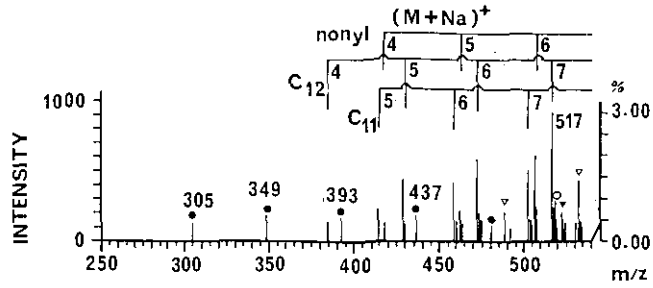


図 14 フラクション 1 の FD マススペクトル  
Fig. 14 FD mass spectrum of the fraction 1

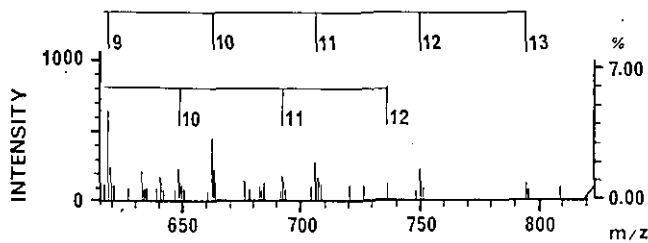
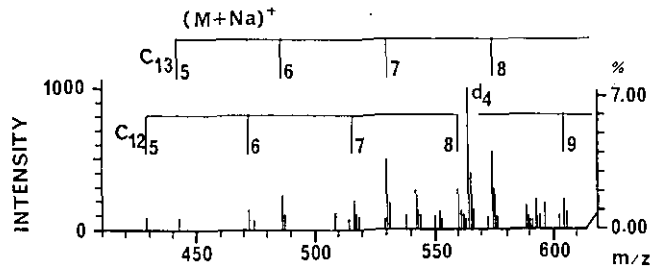


図 15 フラクション 3 の FD マススペクトル  
Fig. 15 FD mass spectrum of the fraction 3

す傾向がある。内部標準が直鎖アルキル基をもつことを考えると、フラクシオン 1 に含まれていた化合物は、中性洗剤としてよく使用されている分枝アルコールを出発原料に使用した POE-ドデシルエーテルであると推定された。そして、このものの POE-直鎖ドデシルエーテルに対するモル

比は、高速液体クロマトグラフによる分離前後のFDマススペクトル(図12, 15)を比較することにより、0.2程度であると推定した。

#### 4. まとめ

汚濁河川水中の汚染有機化合物の検索を、揮発性化合物から難揮発性化合物にかけて質量分析法(GC/MS, FDMS)により行った。Nickerson-Likensの装置、真空蒸留装置を用いて揮発性化合物を分離抽出した結果、アルコキシエタノール類が河川水中より初めて検出された。難揮発性成分では、FDMSによりポリプロピレングリコール、POE-アルキルフェニルエーテル、POE-アルキルエーテルが検出された。POE-アルキルエーテルは、家庭用中性洗剤としての使用量も多く環境中に存在することは考えられていたが、FDMSを用いることにより分析が可能となった。

#### 5. 謝辞

NMRの測定をして下さった計測技術部・分析室の功刀正行氏、GC/MSによる脂肪酸の分析をして下さった伊藤裕康氏に感謝致します。

#### 引用文献

- 1) McAuliffe, C. (1971): Gas-chromatographic determination of solutes by multiple phase equilibration. *Chem. Technol*, **1**, 46-51.
- 2) Rook, J. (1972): Production of potable water from a highly polluted river. *J. Water Treat. Exam.*, **21**, 259-274.
- 3) Mieure, J. P. and M. W. Dietrich (1973): Determination of trace organics in air and water. *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 559-570.
- 4) Zlatkis, A., H. A. Lichtenstein and A. Tishbee (1973): Concentration and analysis of trace volatile organics in gases and biological fluid with a new solid adsorbent. *Chromatographia*, **6**, 67-70
- 5) Grob, K. (1973): *Organic substances in potable water and its precursor. I. Methods for their determination by gas-liquid chromatography.*, *J. Chromatogr.*, **84**, 255-273.
- 6) Zlatkis, A., H. A. Lichtenstein, A. Tishbee, W. Bertsch, F. Shunbo and H. M. Liebich (1973): Concentration and analysis of volatile urinary metabolite. *J. Chromatogr. Sci.*, **11**, 299-302.
- 7) Bellar, T. A. and J. J. Lichtenberg (1974): Determining volatile organics at microgram-per-litre levels by gas chromatography. *J. Am. Water Works Assoc.* **66**, 739-744.
- 8) Dowty, B., D. Calisle and J. Laster (1975): Halogenated hydrocarbons in New Orleans drinking water and blood plasma. *Science*, **187**, 75-77.
- 9) Dowty, B., D. Calisle and J. Laster (1975): New Orleans drinking water sources tested by gas chromatography-mass spectrometry. Occurrence and origin of aromatics and halogenated aliphatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 762-765.
- 10) Burnham, A. K., G. V. Calder, J. S. Fritz, G. A. Junk, H. J. Svec and R. Willis (1972): Identification and estimation of neutral organic contaminants in potable water. *Anal. Chem.*, **44**, 139-142.
- 11) Junk, G. A., J. J. Richard, M. D. Grieser, D. Witiak, J. L. Witiak, M. D. Arguello, R. Vick, H. J. Svec, J. S. Fritz and G. V. Calder (1974): Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic con-

- taminants. *J. Chromatogr.*, **99**, 745–762.
- 12) Coleman, W. E., R. G. Melton, F. C. Kopfler, K. A. Barone, T. A. Aurand and M. G. Jellison (1980): Identification of organic compounds in a mutagenic extract of a surface drinking water by a computerized gas chromatography/mass spectrometry system (GC/MS/COM). *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 576–588.
  - 13) Nickerson, G. B. and S. T. Likens (1966): Gas chromatographic evidence for the occurrence of hop oil components in beer. *J. Chromatogr.*, **21**, 1–5.
  - 14) Jones, P. and G. Nickless (1978): Characterization of non-ionic detergents of the polyethoxylated type from water systems. I. Evaluation of Amberlite XAD-4 resin as an extractant for polyethoxylated material. *J. Chromatogr.*, **156**, 87–97.
  - 15) Schulten, H. -R. and H. D. Beckey (1972): Field desorption mass spectrometry with high temperature activated emitters. *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 885–895.
  - 16) Shiraishi, H., A. Otsuki and K. Fuwa (1979): Potentialities of field desorption mass spectrometry using emitter current programmer for direct analysis of multicomponents. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **10**, 2903–2907.
  - 17) Beckey, H. D., A. Heindrich and H. U. Winkler (1970): New field desorption techniques. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **3**, 9–11.
  - 18) Fordyce, R., E. L. Lovell and H. Hibbert (1939): Studies on reactions relating to carbohydrates and polysaccharides, LVI. The synthesis of the higher polyoxyethylene glycols. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1905–1910.
  - 19) Yasuhara, A. and K. Fuwa (1977): Extraction and identification of organic substances in Kanzaki river, Osaka, *Chemosphere*, **6**, 179–182.
  - 20) Okuno, T., M. Tsuji and T. Yamasaki (1979): Report on odor pollution in Hyogo prefecture. The Environmental Science Institute of Hyogo Prefecture: Kobe, Japan, P.22–33.
  - 21) Otsuki, A. and H. Shiraishi (1979): Determination of poly (oxyethylene) alkylphenyl ether nonionic surfactants in water at trace levels by reversed phase adsorption chromatography and field desorption mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **51**, 2329–2332.
  - 22) H. D. Beckey (1977): Principles of field ionization and field desorption mass spectrometry, pergamon, Oxford. 335p.
  - 23) Lehmann, W. D. and H. -R. Schulten (1978): Quantitative field description mass spectrometry. V-Discussion of methodology and examples of applications. *Biomed. Mass Spectrom.*, **5**, 208–214.

IV. 微量汚染物質の高感度分析法の研究  
Development of Analytical Methods for  
Micropollutants in the Environment



## IV-1. HPLC-ICPの開発と海産生物中のヒ素モニタリングへの 応用

### Development of HPLC-ICP and Its Application to Arsenic Monitoring in Marine Life

森田 昌敏<sup>1</sup>・植弘 崇嗣<sup>1</sup>

Masatoshi MORITA<sup>1</sup> and Takashi UEHIRO<sup>1</sup>

#### Abstract

A highly sensitive and selective ICP spectrometer was instrumentated by using high resolution Eschelle spectrometer. By connecting the spectrometer to high performance liquid chromatography, a method for speciation and determination of various elements in complex matrix was established. It was applied to arsenic monitoring in marine life.

#### まえがき

日本人は海産の食物をよく摂取するが、海産物にはヒ素の濃度の高いものが少なくない。特に海藻中には、数十ppm以上のヒ素を含むものが知られている。

ヒ素は古来より毒物として知られているが、化合物によりその毒性も異なる。したがって、これら海藻中のヒ素がどのような化合物・化学形態で存在しているかを明らかにすることは、人体に対するヒ素の影響を評価する際重要なことである。

本研究では、ヒ素の化学形態別の存在量を測定する手法を開発し、さらに、環境中のヒ素、特に海藻中のヒ素の存在状態の分析を行うことを目的とした。

化学形態別の分析は、高性能・迅速な分離手法として高速液体クロマトグラフィ-HPLCを用い、これに元素特異性検出法として誘導結合プラズマ原子発光分光法 ICP-AESをON-LINEで結合して行った。

#### 1. エッセル分光器を用いたICP分光法とHPLCへの結合

##### 1.1 序 元素特異性のある検出法

生物・生体中に存在する成分は、高温にすると変質や分解する等不安定なものも多く、また高分

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2号  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies; Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

子で気化し難いものが多い。したがって、これら生体成分の分離には、ガスクロマトグラフィーよりも液体クロマトグラフィーの方が適している。今日、従来の液体カラムクロマトグラフィーに代わり、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)が発達したことにより、分離能・分離時間も格段に進歩した。しかし、流出した成分の検出方法の点では、まだ不満足な点が多い。

従来のカラムクロマトグラフィーでは、流出液を数ないし数十 $\text{cm}^3$ 程度のフラクションに分け、これらのフラクションを種々の分析手法により測定し、成分の分析や同定を行うことができた。また、時間的にも、分析はクロマトグラフィーによる分離に比べて短時間で可能である場合が多く、流速段階は分離の過程であった。一方、HPLCの場合、その分離能がよいため各成分に対応する流出液量は $1\text{cm}^3$ 以下の場合が多く、かつ、分析もフラクションに分けて後行うのでは、HPLCによる分離より時間がかかってしまう。このため、HPLCの検出法は、オンラインで接続可能な、紫外線の吸収・蛍光・屈折率変化の測定によるものがほとんどである。

元素の化学形態別分析を行う場合、注目する元素を含む成分の検出をしなくてはならないが、現在使用されているHPLCの検出法—紫外線の吸収、蛍光、屈折率変化—では、注目する元素に対する特異性がないため、このような成分を見いだすことは困難である。したがって、元素の化学形態別分析を行うには、HPLCと結合可能な元素特異性のある検出法を採用する必要がある。元素特異性のある検出法の利点としては次のようなものが挙げられる。

1) 原理的には、流出する全成分を検出することができる。

全ての物質は元素で構成されているので、全ての元素(100余種)を同時に検出できれば、全ての物質を検出できることになる。

2) クロマトグラフィーによる分離が不完全でも、ある特定の成分のみを検出できる。

ある特定の元素のみを検出すれば、その元素を含む成分が微量で、他のその元素を含まない大量の成分と十分に分離していない場合でも、その元素を含む成分のみを検出・確認することができる。

3) 混合物中の各成分の元素分析が可能となる。

クロマトグラフィーにより十分に分離したピークが得られた場合には、そのピークに含まれる元素を同時に定量分析すれば、その成分の元素分析ができたことになる。

液体を試料とする元素特異性のある検出法としては、原子発光法(AES)、原子吸光法(AAS)、原子蛍光法(AFS)等が考えられるが、前述の元素特異性のある検出法の特長、ことに1)と3)を生かすには、多元素を同時に検出できることが必要であり、この点で原子発光法が他の手法に比較して有利である。そこで、本研究では、HPLCと原子発光法をオンラインで結合したシステムを検討・開発することにした。

## 1.2 要求される性能とシステムの検討

高速液体クロマトグラフィーの検出器として原子発光法を用いる時、次のような性能が要求され

る。

1) 元素特異性が高く、化学的干渉が少なく、定量性がよいこと。

試料はHPLCの流出液そのものであるため、硝酸分解等により単純化されたマトリックスとは異なる。したがって、炭素等生体を構成する主要元素や、溶離液として用いられた緩衝液中に含まれる元素からの妨害を受け難い検出システムでなければならない。

また、標準添加法が使えないので、流出液中に含まれる元素の化学形態に依存しない感度を持ち、検量線法によってよい定量値の得られるシステムである必要がある。

2) 高感度であること。

生体試料中の重金属等微量元素の濃度は、全化学形態を合わせてppmないしそれ以下のレベルであることが多く、さらにHPLCにより多成分に分かれたり、希釈されたりすると極微量の重金属を検出できることが要求される。

3) 動作が長時間安定で、測定値が変動しないこと。

使用するHPLCのカラムの種類によっては、1試料1時間程度の分析時間が必要となるため、その間の感度変化が大きくてはいけない。

原子発光法に従来用いられて来た励起源、アーク、スパークあるいはフレイム等の内、HPLCの検出系としては、液体試料を対象とするフレイムが利用可能である。しかし、フレイム原子発光法では、アルカリ金属等一部の元素を除くと感度が十分ではない。また、フレイム温度が最高300k程度なので耐熱性化合物の生成などによる化学的干渉が問題となりやすく、定量性が悪くなりやすい。

一方、近年発達したプラズマによる励起は、これらの問題をかなり解決した<sup>1-5)</sup>。感度については、多くの元素で0.01ppmレベル、感度の良い元素ではppb以下まで測定可能となった。また、プラズマの温度が最高10000kに達するため、耐熱性化合物の生成等による化学的干渉は非常に少なくなった。

現在、プラズマ励起源として種々の型のものがあるが、大別すると用いる電源により、直流型、交流型がある。交流型の場合はさらに、有電極型と無電極型に分かれる。直流型は有電極型のみである。電極を用いた放電は、電極材料が気化、励起されて発光するため、その材料に含まれる元素の微量分析は非常に困難になる。さらに、電極材料中の不純物の発光の問題、電極の寿命の問題等もあり、有電極放電は、無電極放電と比較して不利な点が多い。

無電極放電型のプラズマには、ラジオ波を用いた誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma, ICP)とマイクロ波を電源としたマイクロ波誘起プラズマ(Microwave Induced Plasma, MIP)がある。MIPはハロゲン族元素に対しても有効な励起源となり得るなど、ICPに比べてメリットのある点もあるが、現在までのところ、水溶液の導入が無理な点、電力が小さいため化学的干渉がICPに比べて大きい点等HPLCの検出系としては不利な点があるので、励起源としてはICPを選定した(表1参照)。

原子発光法は原子吸光法に比べて分光干渉が大きい。これは、原子吸光法では中性原子の基底状態からの光遷移のみが観測されるのに対して、原子発光法では種々の励起状態から基底状態のみで

表 1 HPLCの検出器としてのICP発光分光法の特徴  
Table 1 Characteristics of ICP-AES as a detector for HPLC

Advantages	
1.	<i>Easiness to interface and on-line with HPLC</i>
	Flow rate of HPLC            0.5 2 mL/min
	Uptake rate of ICP            1 2 mL/min
2.	<i>High sensitivity for C and/or P, as well as metal</i>
	Effective character for analyses of organic samples
3.	<i>Wide dynamic-range</i>
	Same operational conditions from low to high concentration
4.	<i>Low chemical interference</i>
	Good quantitiveness
5.	<i>Capability of simultaneous multi-element detection</i>
6.	<i>Electrodeless discharge</i>
	Freedom from contamination by electrodes
7.	<i>No need for fuel gas</i>
8.	<i>Capability of elution with organic solvents system</i>
Disadvantages	
1.	<i>High spectral interferences</i>
2.	<i>Poor sensitivity for halogen</i>
3.	<i>Low sensitivity for some trace metals in organism</i>
4.	<i>Difficulty in treating with high solid solutions</i>
	Narrow option of eluting solutions

はなく、他の励起状態への光遷移も観測され、したがって、一元素の原子発光線の数が吸光線の数よりも多いからである。また、ICPを励起源とした場合には、中性原子線だけではなく、イオン線も強く発光する元素もある。これも、一元素当りの発光線の数を増加させることになり、異元素間で近い波長に発光線を有する可能性が高くなる結果となる。そこで、本研究では分光干渉を減少させる目的で、高分解能のポリクロメーターとして、エッセル回折格子型の分光器を採用した<sup>6-7)</sup>。

また、HPLCの溶離液として用いられた緩衝液や、分離流出した成分中に含まれている有機物の炭素による発光、マグネシウムやアルミニウムのイオンと電子の再結合による発光、あるいはカルシウムの強いイオン線の発光による迷光等による干渉を除去するために、バックグラウンド(BG)補正を検討した。HPLCとオンラインで接続して用いるためには、BG補正はリアルタイムに行えるものでなくてはならない。また原子発光法の特長である多元素同時分析が容易であるという点を損わない手法である必要がある。ICP-原子発光法で従来用いられて来たBG補正法には、干渉係数(Interference Factor)法、波長走査(Wavelength Scanning)法あるいはマトリックス・マッチング(Matrix Matching)法等がある<sup>8-9)</sup>。しかし、前2者の手法でリアルタイムの補正を行うのは現在のシステムでは困難であり、第3番目の手法は原理的にリアルタイムで行うのは不可能である。

本研究では、リアルタイムのBG補正法として、波長変調(Wavelength Modulation, WM)法<sup>10-13)</sup>を用いた。WM法の原理を図1に示す。ある発光線のピーク位置を中心に観測波長を周波数  $f$  で変

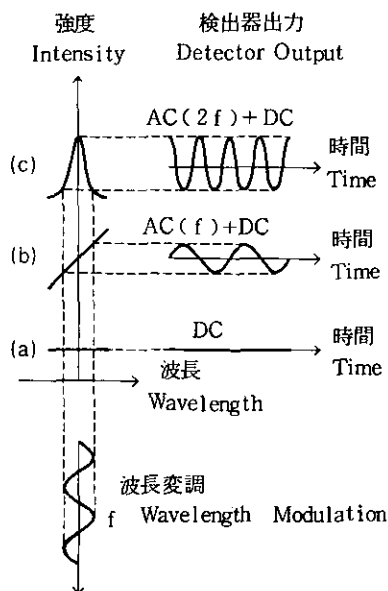


図 1 波長変調法の原理

Fig. 1 Conception of wavelength modulation

化させたとき、光検出器の出力がどのように変化するか注目する。下方(a)の例では、変調波長領域で平坦で均一なBG発光があるが、この場合出力は一定であり、交流成分は現れない。中央(b)の例では、BG発光の直線的な変化があり、この時出力は直流成分に周波数  $f$  の交流成分が重畳された形となる。上方(c)のピークのある例では、出力は直流成分に周波数  $2f$  の交流成分が重畳されている。したがって、もし  $2f$  成分のみを選択的に検出すると、(a)や(b)のような平坦あるいは直線的に変化しているBG発光が存在しても出力は零となる。一方、(c)のようにピークの存在する場合には、出力は零とはならず、ピークの形が相似形であれば、ピーク強度に比例した出力が得られることになる。これにより、注目する元素の分析線の波長近傍にある、プラズマ自身やほかの元素による連続発光、分子による幅の広い発光、あるいは強い発光に伴う迷光等の影響を除去して、元素の濃度を定量できることになる。

波長変調をかける方法としては、透明石英ガラス製の屈折板を回転振動させる方法を選んだ。屈折板の位置は、多元素同時分析を行う際にもBG補正が行えるように、入口スリット直後とした。

これら、高分解能エッセル回析格子分光器の使用、波長変調法によるバックグラウンド補正法の導入による、元素特異性の高いICP-原子発光法システムの開発を試みた。

### 1.3 実験

#### 1.3.1 装置

本研究で使用した装置を表2に、システムの概念図を図2に示す。

### 1.3.1.1 HPLC

高速液体クロマトグラフ(HPLC)は、Waters'社のシステムを用いた。使用したカラムは、イオン交換樹脂系の Nagel Nucleosil 10SA(強酸性), Nagel Nucleosil 10SB(強塩基性), 逆相系の, Waters'  $\mu$ -Bondapack C-18, ゲル透過系の東洋曹達 TSK gel 3000SW 等である。

### 1.3.1.2 ICP

誘導結合プラズマ(ICP)は、Plasma-Therm 社のシステムを使用した。HPLCの溶離液に有機溶媒を用いる場合を考え、5kWの高出力RF電源を備えた。また、出力の安定化のためにオートパワーコントロールユニット、チューニングにはオートマッチングユニットを備えた。試料導入部(ネブライザー、チャンバー)、プラズマトーチ部は通常のものである。

表 2 装置  
Table 2 Instruments

HPLC	Waters' system
Pump	6000A
Injector	U6K
Detector	440 uv monitor
Column	
strong cation	Nucleogil 10SA
strong anion	Nucleogil 10SB
reversed phase	$\mu$ -Bondapack C-18
gel permiation	TSK gel 3000SW
ICP	Plasma-Therm. system
RF Generator	HFP-5000D with APCS-3
ICP & Matching Box	ICP-5000 with AMNPS-1
Nebulizer	Pneumatic Glass Concentric Type
Lens	f= 50 mm, D= 12.5 mm Silica Glass
Spectrometer	Spectrametric Inc., Spectraspan III
Photomultiplier Tubes	Hamamatsu TV, R292 & R268
Refractor Plate	Suprasil-1, 5.5 x 7.5 x 2.0 mm
Galvanometer & Driver Amp.	General Scanning Inc., Optical Scanner G-112 & AX-200
Multi-pen Recorder	Rika Denki, R-1XM
X-Y Recorder	
Cathode-Ray Tube	
Pre-amp., Low-Pass Filter, Lock-in Amp., and Oscillator made in our laboratory	

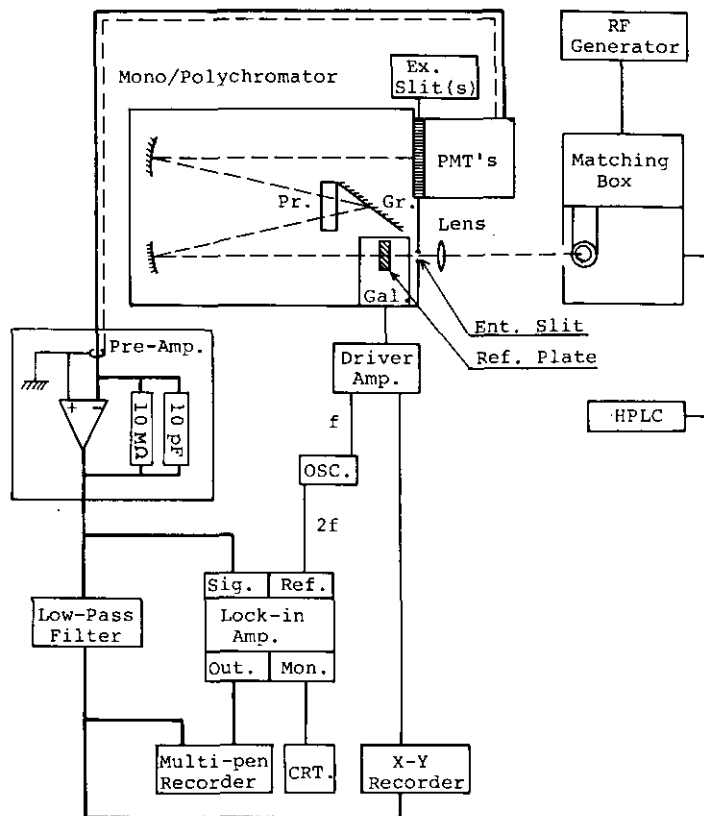


図 2 HPLC/ICP-AES-WM システム概念図  
 Fig. 2 Schematic diagram of HPLC/ICP-AES-WM

### 1.3.1.3 HPLC-ICPインターフェイス

HPLCとICPの結合は、HPLCからの流出液をテフロンチューブによりICPのネブライザーへ直接接続することにより行った。HPLCを接続しない状態で、ネブライザーにより吸上げられる液量は、蒸留水で1.5~2ml/minであるが、HPLCの流出流量0.5~1ml/minでも動作に異状は起きなかった。

### 1.3.1.4 分光器

分光器には、エッセル回折格子型のSpectra Metrics社製DCプラズマ発光分光分析器,Spectra Span III型の分光器部分を用いた。エッセル回折格子は、通常の回折格子が1次ないし数次までの回折線を用いて分光するのに対して、10ないし100次程度の高次の回折線を用いて分光する回折格子である。したがって、この格子による分散だけでは、多くの次数のスペクトルが重なってしまう。そこで、他の分光手段(プリズムあるいは回折格子等)を用いて各次数を分離して、重なり

のないスペクトルを得る。

本研究で用いたSMI製の分光器は、変形ツェルニー・ターナー型で主回折格子と次数分離に石英製30°プリズムを用いている。回折格子は79本/mmの刻線密度を持つもので、その28~118次の回折線を用いて800~190nmの波長範囲を測定可能である。プリズムによる分散は、主回折格子による分散と垂直方向に行われ、したがって、得られるスペクトルは、通常回折格子で得られる細長い帯状のものを90°の短い短冊状に切って、各短冊を短辺方向に順次並べた形になる。つまり、スペクトルは2次元に展開された形となっている。各短冊の長さは波長が短い程つまり次数の高い程短くなり、約8~3cm程度であるので、90次分を繋ぐと約5mとなる。これは、通常の分光器で考えると大変な分散を持ったものに対応する。表3に本分光器の分散を示す。通常の焦点距離1m、回折格子2400本/mmの分光器の分散が4Å/mm程度であることを考えると、エッセル回折格子型分光器の分散が高いことが分かる。波長は、焦点面上の2座標を指定することにより選択される。また、SMIの分光器は、焦点面上に2次元に出口スリットを設け、各々に光電子増倍管をつけることにより、最大20チャンネル(20波長)を同時に観測することができる。

#### 1.3.1.5 ICP-分光器インターフェイス

ICPと分光器間の光学的インターフェイスは、単レンズで行った。エッセル回折格子型分光器では前述のように、スペクトルが2次元に展開されるため、スリットの高さに制限がある。本分光器では、最高0.5mmまでしか許されない。一方、ICPを励起源として多元素同時の発光分光分析を行う場合、プラズマの高さ方向は3~5mm程度を観測するのが都合がよい。したがって、分光器の入口スリットには、プラズマの約1/10像を結像させるのがよいことになる。今回は、石英製レンズ( $f=50$  mm,  $D=12.5$  mm)を用いて、ICPの1/9像を分光器の入口スリット上に結像した。プラズマ観測高さは、イットリウム1ppm溶液を用い、イオン線(371.0nm)の強度と蒸留水によるバックグラウンド強度の比が最大となる位置を選んだ結果、ワーキングコイル上端より14~18mm上方となった。

#### 1.3.1.6 波長走査および波長変調機構

SMIの分光器には、自動的な波長走査機構がないため、入口スリット直後(5cm)に合成石英ガラス製(Suprasil-1)の屈折板( $5.5^W \times 7.5^H \times 2.0^D$  mm, 光透過部は $5.5^W \times 5.5^H \times 2.0^D$  mm)を置き、これをガルバノメーター型の回転振動器(General Scanning社、オプチカルスキャナーG-112およびドライバアンプAX-300)で微小角回転させて、狭い波長範囲を走査できるようにした。また、この屈折板を回転振動させることにより波長変調を行った。回転角の最大値は±9°、回転振動の振動数可変範囲は20~950Hzである。

#### 1.3.1.7 光検出系およびデータ処理系

検出部の光電子増倍管の出力電流は、FET入力の低入力バイアス電流OPアンプを使ったプリアン



表 3 エッシェル回折格子型分光器 ( SMI Spectraspan III ) の分散  
 Table 3 Dispersion of Echelle Grating Spectrometer (SMI, Spectraspan III)

Order	Center of Order A	Dispersion A/mm	Order	Center of Order A	Dispersion A/mm
112	2001.01	0.5861	69	3264.35	0.9515
111	2029.21	0.5914	68	3312.33	0.9653
110	2047.60	0.5967	67	3361.72	0.9794
109	2066.40	0.6024	66	3412.71	0.9950
108	2085.42	0.6079	65	3465.19	1.0101
107	2104.99	0.6135	64	3519.14	1.0256
106	2124.88	0.6192	63	3574.78	1.0417
105	2145.07	0.6254	62	3632.84	1.0593
104	2165.86	0.6313	61	3692.42	1.0764
103	2186.76	0.6373	60	3754.01	1.0941
102	2208.26	0.6435	59	3817.59	1.1123
101	2230.05	0.6502	58	3883.37	1.1325
100	2252.34	0.6566	57	3951.55	1.1521
99	2275.14	0.6631	56	4022.13	1.1723
98	2298.33	0.6698	55	4095.21	1.1933
97	2322.02	0.6766	54	4171.09	1.2151
96	2346.22	0.6840	53	4249.76	1.2329
95	2370.91	0.6911	52	4331.54	1.2626
94	2396.10	0.6983	51	4416.41	1.2870
93	2421.89	0.7057	50	4504.79	1.3141
92	2448.29	0.7138	49	4596.66	1.3405
91	2475.18	0.7215	48	4692.33	1.3680
90	2502.67	0.7294	47	4791.70	1.3966
89	2530.76	0.7375	46	4896.47	1.4265
88	2559.55	0.7463	45	5005.24	1.4599
87	2588.95	0.7547	44	5119.01	1.4925
86	2619.04	0.7634	43	5238.07	1.5267
85	2649.83	0.7722	42	5362.84	1.5625
84	2681.42	0.7813	41	5493.60	1.6000
83	2713.71	0.7911	40	5630.96	1.6420
82	2746.80	0.8006	39	5775.32	1.6835
81	2780.69	0.8104	38	5927.23	1.7271
80	2815.48	0.8203	37	6087.53	1.7734
79	2851.07	0.8313	36	6256.58	1.8248
78	2887.66	0.8418	35	6435.32	1.8762
77	2925.15	0.8525	34	6624.67	1.9305
76	2963.65	0.8636	33	6825.41	1.9881
75	3003.52	0.8757	32	7038.65	2.0534
74	3043.81	0.8873	31	7264.98	2.1186
73	3085.50	0.8993	30	7507.91	2.1882
72	3128.29	0.9116	29	7766.84	2.2624
71	3172.38	0.9242	28	8044.16	2.3419
70	3217.66	0.9381			

From Fig. 32 of Spectraspan III Manual (with some corrections) Spectraspan III 取扱説明書 図 32 を一部修正

プを経て、X-YやX-T記録計、あるいはロックインアンプへ入力される。プリアンプ、ロックインアンプは自作した。プリアンプは反転増幅の電流-電圧変換回路で、光電子増倍管から引回されたかなり長いシールド線の分布容量の影響を抑制している。フィードバック回路は10M $\Omega$ の抵抗と、10 pFのコンデンサーで構成し、時定数は0.1msである。ロックインアンプは、バンドパスフィルター矩形波型位相検波回路をもつ通常のものである。

波長走査は、ガルバノメーターに引加する電流のモニター抵抗の両端の電圧をX軸に、Y軸には時定数1秒のローパスフィルターを介してプリアンプの出力を入力し、ドライバーアンプのオフセット電圧を徐々に変化させることにより行った。

波長変調は、発振器の周波数 $f$ のサイン波出力をドライバーアンプの入力端子に入れ、ゲインにより回転振幅の調整を、またオフセットにより回転中心角の調整を行った。変調された光電子増倍管の出力はプリアンプを介して、ロックインアンプに入力した。ロックインアンプの参照信号には、発振器よりの周波数 $2f$ の三角波を用いた。プリアンプ出力とロックインアンプ出力は、時定数1秒のローパスフィルターを介して多ペン記録計に入力し、同時に2つの出力をモニターできるようにした。現在の段階では、ロックインアンプは1チャンネル分のみしか製作していないので、波長変調法については、シングルチャンネルでのみ検討した。

### 1.3.2 試薬

水は、蒸留水をミリポアの浄水器（活性炭+イオン交換樹脂 $\times 2$ ）を通したものを、ヤマト科学製石英二段蒸留器により精製したものをを用いた。硝酸は、関東化学EL-SSを合成石英製非沸騰型蒸留器で精製したものをを用いた。リンの標準液は、特級リン酸2水素アンモニウムを、炭素の標準液は、特級グルコースを0.1モル硝酸に溶解して調製した。他の元素の標準液は、原子吸光用標準液（関東化学）を適宜希釈して調整した。

## 1.4 結果と考察

### 1.4.1 ICP-エッセル回折格子型分光器システムの基本的性能

エッセル回折格子型分光器をモノクロメーターとして使用してICPを観測した場合の基本的性能を検討するために、プラズマバックグラウンド強度の波長依存性および各種元素の感度の高い発光線についてその強度を測定した。一般的な測定条件は表4のとおりである。

#### 1.4.1.1 バックグラウンド強度

図3にバックグラウンド強度の波長依存性を示す。波長の選択は、原則として、スペクトルの各次数の中央付近を選ぶこととし、中央に発光線のある場合には、その影響のなくなる点まで同一次数内で波長を移動させた。実用的な意味から、光電子増倍管の暗電流と光電流の相対的な強度が重要なので、プラズマの発光強度、光電子増倍管の感度の波長依存性についての補正は行っていない。

表 4 ICP-エッセル分光器系の測定条件  
 Table 4 Operational conditions of ICP-Echelle Spectrometer System

ICP	
RF Power	Inc., 1.1 kW; Ref., 5W
Coolant Ar Gas	18 L/min
Auxiliary Ar Gas	0 L/min
Nebulizer Ar Gas	0.47 L/min at 30 psi
Sample Uptake Rate	1.5 mL/min (pure water)
Observation Zone	14–18 mm above Working Coil
Echelle Spectrometer	
Entrance Slit	Width 50 $\mu\text{m}$ , Height 500 $\mu\text{m}$
Exit Slit	Width 50 $\mu\text{m}$ , Height 500 $\mu\text{m}$
Photomultiplier Tube High Voltage	900 V
Low-Pass Filter Time Constant	1 s, 20 dB/decade

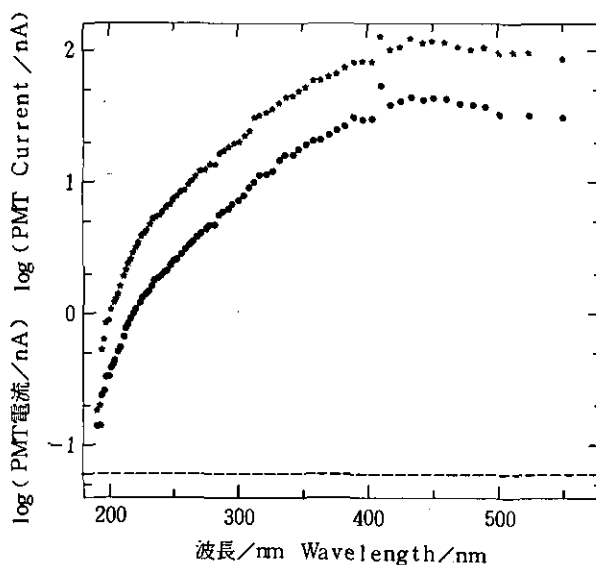


図 3 バックグラウンド強度の波長依存性  
 入口・出口スリット, 幅50 $\mu\text{m}$ , 高500 $\mu\text{m}$ ; 観測位置, コイル上端から14–18 mm  
 上方; 光電子増倍管, R 292(高圧, 900V)

●●●, RF出力 1.1 kW; ★★\*, RF出力 1.5 kW; ---, 暗電流

Fig. 3 Wavelength dependence of background intensity

Entrance & Exit Slit, 50  $\mu\text{m}$  (width)  $\times$  500  $\mu\text{m}$  (height);

Observation Height, 14–18 mm above Coil Top; PMT, R292 at 900 V

●●●, RF Power 1.1 kW; ★★\*, RF Power 1.5 kW; ---, Dark Current

図からわかるように、250nm以下の波長領域で、光電流は波長が短くなると共に急激に減少し、200nm以下では光電子増倍管の暗電流と同程度になってしまう。これは、プラズマに供給する電力を大きくしても傾向に変わりはない(図3参照)。この現象の原因は、エッセル回折格子型分光器が次数分離にプリズムを用いているため、界面の数が増加し(30°プリズムをリトロー型のように往復通過するので界面が4回増加している)、反射損失が起きているためではないかと考えられる。この結果、短波長域では、暗電流の大きいあるいは感度の低い光電子増倍管を使用すると、暗電流由来のノイズにより検出限界が決定してしまうことが起こる。これは、通常の1m級のモノクロメーターやパッシェンルンゲ型ダイレクトリーダーを用いる場合には、検出限界を決定するノイズの原因としてプラズマ由来のショットノイズないしフリッカーノイズを考えればよいのに対して、本システムの場合、光電子増倍管の暗電流由来のショットノイズをも考慮に入れなければならないことがあることを示唆している<sup>14)</sup>。

#### 1.4.1.2 シグナル対バックグラウンド強度比と検出限界

次にシグナル強度とバックグラウンド強度の比について表5に示す。表には、暗電流を含めた場合と除いた場合の二通りについて示した。また、文献値も参考のために示した。

表 5 元素の発光線強度と検出限界

Table 5 Line intensities and detection limits of some elements

Element	Wavelength nm	$(G-B)/B$		$(G-B)/(B-D)$	DL ppb
		This Work	Winge <i>et al.</i> *		
As	193.7	22.4 (10.0)	56.0 (100)	44.0 (10.0)	28
Se	196.0	17.8 (10.0)	40.0 (100)	33.0 (10.0)	23
P	213.6	20.9 (10.0)	39.0 (100)	26.7 (10.0)	40
Mg	279.6	48.5 ( 0.1)	195.0 ( 1)	50.7 ( 0.1)	0.2
Al	309.3	4.5 ( 1.3)	13.0 ( 10)	4.6 ( 1.3)	4.2
Be	313.0	24.4 ( 0.1)	110.0 ( 1)	24.6 ( 0.1)	0.4
Y	371.0	29.0 ( 1.0)	86.0 ( 10)	29.1 ( 1.0)	1.2
Ca	393.4	35.8 ( 0.1)	89.0 ( 0.5)	35.9 ( 0.1)	0.8
Sr	407.8	20.3 ( 0.1)	72.0 ( 0.1)	20.4 ( 0.1)	0.2
Ba	455.4	6.7 ( 0.1)	230.0 ( 10)	6.7 ( 0.1)	0.2

かっこ内の数字は検液の濃度(ppm) Values in parentheses are concentrations of examined solution in ppm.

G: 全強度

B: バックグラウンド強度(水)

D: 暗電流強度

DL: 検出限界

G: Gross intensity

B: Background intensity (pure water)

D: Dark current intensity

DL: Detection limit

\*: R. K. Winge, V. J. Peterson, and V. A. Fassel

Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy:

Prominent Lines

*Applied Spectroscopy*, 33 (3), 206 (1979)

短波長に発光線があり、感度も余り高くない、ヒ素、セレン、リンのような元素については、測定試料が10ppmと濃度が高いのに、 $(G-B)/B$ の値と $(G-B)/(B-D)$ の値が大きく異なるのは、前述した短波長域で暗電流の寄与が大きくなる事実と対応している。

文献値との比較では、 $(G-B)/(B-D)$ で比べるといずれも3~8倍程度大きくなっているが、短波長側の方がより大きい傾向が見られる。これは、通常のモノクロメーターでは波長により分散が余り変化しないのに対して、エッセル回折格子型モノクロメーターでは、短波長になる程分散が大きくなって、分解能が高くなることに対応する。また、300nm付近では文献値より2~2.5倍程度しか大きくないが、これはOHバンドの発光の構造によるものと考えられる。

二回蒸留水を10秒間9回測定した時の標準偏差の3倍で定義した検出限界も合わせて表4に示した。

#### 1.4.1.3 結論

以上の結果をまとめると、本システムはエッセル回折格子型分光器の採用により、いわゆるS/B比が従来のシステムより大きくなり、より高感度・高選択性の検出系になっていると結論できる。しかし、短波長域では分光器の暗さのために、光電子増倍管の暗電流、感度による影響を受けやすく、高性能の光電子増倍管を要求するという欠点を有している。

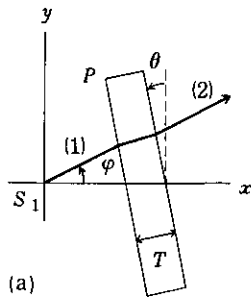
### 1.4.2 波長走査性能

#### 1.4.2.1 原理

合成石英ガラス製屈折板とガルバノメーターによる微小波長走査の動作性能を検討した。屈折板の微小回転によるスペクトルの移動の原理を図4(a)に示す。点光源と考えられる入口スリット $S_1$ から射出した光は、屈折板により屈折され光路が変化する。図のように $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $T$ を定義すると、式(1)の直線で表わされる $\varphi$ 方向に射出した光線は、屈折板で平行移動させられ、式(2)の直線で表わされる光路を進行する。式(2)は $|\theta| \ll 1$ ,  $|\varphi| \ll 1$ ,  $|\varphi - \theta| \ll 1$ の時、式(3)のように近似される。本システムでは、 $|\theta| \leq 10^\circ$ ,  $|\varphi| \leq 2^\circ$ であるので $|\varphi - \theta| \leq 2^\circ$ であり、 $n = 1.5$ とすると1%以内の誤差で正しい近似になっている。式(3)は $\theta$ を固定すると、点 $(T\{1 - \frac{1}{n}\}, T\theta\{1 - \frac{1}{n}\})$ を通る直線群を表すが、これは、 $S_1$ から射出した光が屈折を受けて、点 $(T\{1 - \frac{1}{n}\}, T\theta\{1 - \frac{1}{n}\})$ から射出された光のように進行することを表している。

この入口スリットの像の移動は、分光器に対して2種の効果を与える。光軸方向の移動は、分光器の焦点を変化させる。つまり、出口スリット上に焦点が来なくなるわけであり、分解能の低下をもたらす。しかし、本システムでは、分光器の焦点距離750mmに対して、光軸方向の移動距離は、 $T\{1 - \frac{1}{n}\}$ で $T = 2\text{mm}$ ,  $n = 1.5$ として約0.7mmであり0.1%以下の移動なので無視した。

一方、光軸と垂直方向の移動は回折格子への入射角 $\alpha$ の変化となって現れる。この様子を図4(b)に示す。入射角 $\alpha$ の変化分 $\Delta\alpha$ は、光軸に垂直方向の移動 $\Delta l = T \cdot \theta \cdot \{1 - \frac{1}{n}\}$ と焦点距離 $f$ を通して、式(4)の関係がある。したがって、屈折板の回転角の変化 $\Delta\theta$ に伴う出口スリット $S_2$ に入射する波



$$y = \tan \varphi \cdot x \dots\dots\dots(1)$$

$$y - T \cdot \sin \theta \cdot \left\{ \dots \right\} = \tan \varphi \cdot \left[ x - T \cdot \cos \theta \cdot \left\{ \dots \right\} \right] \dots\dots\dots(2)$$

但し

$$\left\{ \dots \right\} \equiv \left\{ 1 - \frac{\cos(\varphi - \theta)}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\varphi - \theta)}} \right\}$$

$$|\theta| \ll 1, |\varphi| \ll 1, |\varphi - \theta| \ll 1$$

$$y - T \cdot \theta \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{n} \right\} = \tan \varphi \cdot \left[ x - T \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{n} \right\} \right] \dots\dots\dots(3)$$

$$f \cdot \Delta \alpha = \Delta \ell = T \cdot \theta \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{n} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

$$\frac{\Delta \lambda}{\Delta \theta} = T \cdot \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \cdot \frac{d \lambda}{f \cdot \Delta \alpha} \dots\dots\dots(5)$$

$$m \cdot \lambda = d \cdot (\sin \alpha + \sin \beta) \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{\Delta \lambda}{f \cdot \Delta \alpha} = \frac{d \cdot \cos \alpha}{m \cdot f} \dots\dots\dots(7)$$

$$\frac{\Delta \lambda}{\Delta \theta} = T \cdot \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \cdot \frac{d \cdot \cos \alpha}{m \cdot f} \dots\dots\dots(8)$$

$$D = \frac{\Delta \lambda}{f \cdot \Delta \beta} = \frac{d \cdot \cos \beta}{m \cdot f} \dots\dots\dots(9)$$

$$\frac{\Delta \lambda}{\Delta \theta} = D \cdot T \cdot \left( 1 - \frac{1}{n} \right) \cdot \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \dots\dots\dots(10)$$

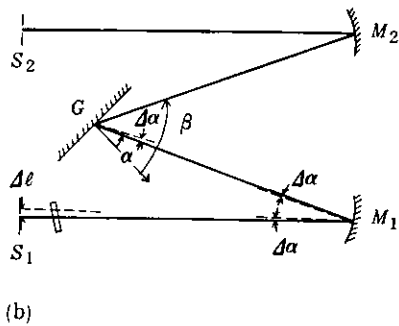


図 4 屈折板による波長走査の原理

(a) 屈折板による入口スリット像の移動

P, 屈折板(厚さ, T; 屈折率, n);

S<sub>1</sub>, 入口スリット; θ, 屈折板の回転角; φ, 光線と光軸のなす角。

(b) 入口スリット像の移動に伴う波長変化

G, 回折格子(格子定数, d);

M<sub>1</sub>, コリメーター鏡; M<sub>2</sub>, カメラ鏡; S<sub>1</sub>, 入口スリット; S<sub>2</sub>, 出口スリット; P,

屈折板; f, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>の焦点距離; α, 回折格子への入射角; Δα, Pの回転による

αの変化分; β, 回折格子からの反射角; Δl, Pの回転によるS<sub>1</sub>の像の移動距離;

m, スペクトルの次数; D, 逆線分散

Fig. 4 Wavelength Scanning by a Refractor Plate

(a) Displacement of Entrance Slit Image

P, Refractor Plate (Thickness, T; Refractive Index, n);

S<sub>1</sub>, Entrance Slit; θ, Rotation Angle of Plate; φ, Angle between Ray and Optical Axis

(b) Wavelength Change Due to Displacement of Entrance Slit Image

G, Grating (Constant, d); M<sub>1</sub>, Collimating Mirror; M<sub>2</sub>, Camera Mirror;

S<sub>1</sub>, Entrance Slit; S<sub>2</sub>, Exit Slit; P, Refractor Plate; f, Focal Length of

Mirrors; α, Incident Angle; Δα, Change of α by Rotation of P; β, Reflection Angle;

Δl, Displacement of S<sub>1</sub> Image; m, Order of Spectra; D, Reciprocal Linear Dispersion

長の変化を $\Delta\lambda$ とすると、式(5)が成立する。回折格子についての基本式(6)から導かれる式(7)を代入すると、屈折板の回転による波長変化の式(8)が得られる。ここで、よく分光器の分散を表す量として用いられる逆線分散 $D$ を表す式(9)を用いると、式(8)は式(10)のように表される。

式(10)の右辺の量、逆線分散 $D$ 、屈折板の厚さ $T$ 、屈折率 $n$ は資料ないし実測により得られる量である。(例えば、逆線分散は表3から得られる。)最後の項 $\cos\alpha/\cos\beta$ は、本分光器では各次数の中央の波長で、 $\alpha$ が約 $58^\circ$ 、 $\beta$ が約 $69^\circ$ である。この時 $\cos\alpha/\cos\beta$ は約1.5となり式(10)は既知の量のみで簡単に表される。波長が各次数の中央でない場合は、回折格子は固定したままで出口スリットの位置を変化させる場合と、出口スリットは固定して回折格子を回転させる場合の二通りある。前者の場合、回折格子への入射角 $\alpha$ が変化しないので、式(8)から解るように $\Delta\lambda/\Delta\theta$ は中央の波長での値と変わらない。一方、後者の場合は回折格子に対する入射角 $\alpha$ 、反射角 $\beta$ ともに変化するがその変化の大きさは等しく、本分光器の場合約 $2^\circ$ 以下である。したがって、式(8)で評価すると $\Delta\lambda/\Delta\theta$ は約5%程度変化することになる。しかし、本稿では、定量的に扱う場合は、 $\Delta\lambda/\Delta\theta$ は各次数内では一定で、次数の中央の値に等しいとして計算した。誤差分は、定性的な議論としてのみ取り扱う。

#### 1.4.2.2 実例

図5(a)にベリリウムの217.5nm付近の二重線を走査したチャートを示す。

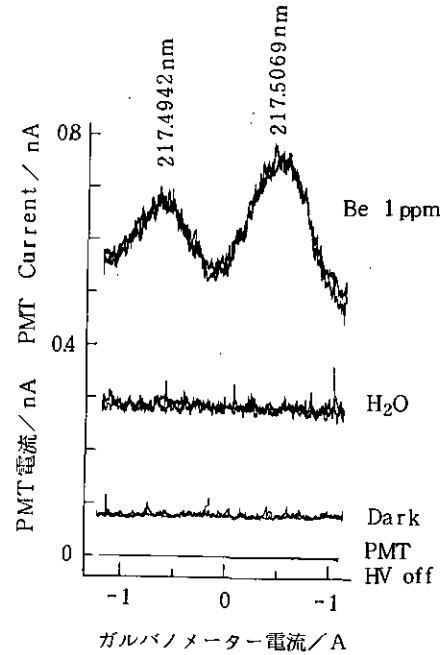
実験の項で触れたように、横軸(x軸)はガルバノメーターに流れている電流、つまり屈折板の回転角に対応し、縦軸(y軸)は光電子増倍管の出力に対応している。

ガルバノメーターG-112の規格では、回転角と電流の関係は $1^\circ/100\text{mA}$ であり、 $\pm 6^\circ$ まで直線性が保証されている。

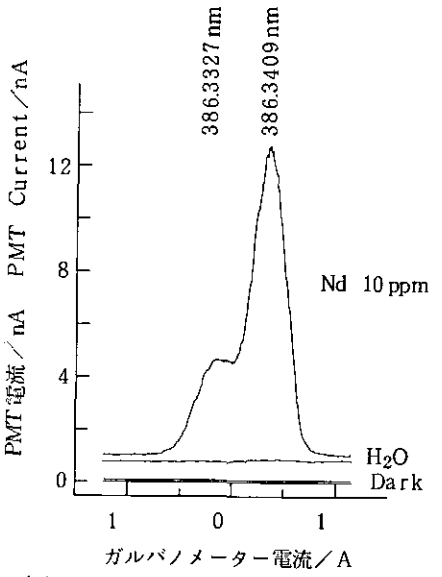
図上で、ベリリウムの二重線は、ガルバノメーターの電流値から計算すると、屈折板の回転角、 $11.5^\circ$ に対応するだけ離れている。これは、スペクトルの次数が104次で逆線分散が $0.631\text{\AA}/\text{mm}$ であること、合成石英の屈折率がこの波長で1.53、屈折板の厚さが2.0mmであることを図4の式(10)に代入すると、 $0.132\text{\AA}$ の差となる。一方、MITの波長表<sup>15)</sup>では、この二重線の間隔は $0.127\text{\AA}$ となっており、よく一致した。計算値が幾分大きくなったのは、ベリリウムの発光線が104次の中央よりも長波長側にあり、また分光器はモノクロメーターとして使用したので、出口スリットは固定し回折格子を回転させて波長選択を行っていることが一つの原因と考えられる。つまり、原理の項で述べたように、この条件では、回折格子への入射角 $\alpha$ は次数中央の波長に合せた時より大きくなっており、図4式(8)から判断されるように、 $\Delta\lambda/\Delta\theta$ は中央での値より小さくなるはずである。(粗い計算の結果によると、この効果を含めると、波長差の計算値は $0.130\text{\AA}$ となる。)

また、回折格子の回転角をわずかに変えて屈折板により波長走査を行った結果を見ると、ガルバノメーターの電流と回転角の直線性は、実用上 $\pm 7.5^\circ$ 弱までであると結論できた。したがって、ベリリウムの場合は、この直線性のある領域内に入っていた。

次に、波長が約2倍のネオジムの386.3nmの発光線の近傍を走査したチャートを図5(b)に示す。



(a) Galvanometer Current/A



(b) Galvanometer Current/A

図 5 屈折板による波長走査の実例

Fig. 5 Examples of Wavelength Scanning by Refractor Plate

- (a) ベリリウム (1 ppm, 217.5 nm, 104次) (a) Beryllium (1 ppm, 217.5 nm, order 104)  
スリット, 幅50 $\mu$ m, 高500 $\mu$ m Slits, 50  $\mu$ m (width)  $\times$  500  $\mu$ m (height)
- (b) ネオジウム (10 ppm, 386.3 nm, 58次) (b) Neodymium (10 ppm, 386.3 nm, order 58)  
スリット, 幅25 $\mu$ m, 高200 $\mu$ m Slits, 25  $\mu$ m (width)  $\times$  200  $\mu$ m (height)



この場合、スペクトルの次数は58であり、逆線分散は中央で、 $1.13\text{\AA}/\text{mm}$ と前述のベリリウムの場合の約2倍弱と分散は小さくなっている。さらに、両発光線の波長差が小さく(MITの波長表で、 $0.082\text{\AA}$ )、また強度比も1:1からかなりずれているので、スペクトルの分離が不十分で正確な検討はできなかった。しかし、おおむね屈折板の回転角差で $4.7^\circ$ 、波長差で $0.9\text{\AA}$ という値が得られた。

#### 1.4.2.3 結論および分光器の分解能

以上の結果から、ガルバノメーターの電流値から計算によって、10%以下の誤差で波長差を得られることが確認されたので、水銀ペンレイ灯を用いて分解能について検討した。水銀ペンレイ灯の $313.18\text{ nm}$ の発光線の半値幅(Full Width at Half Maximum, FWHM)を測定した結果、入口、出口スリットとも $25\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ の時 $0.065\text{\AA}$ 、 $50\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}$ の時 $0.090\text{\AA}$ となった。これらの値は、スペクトル次数72の逆線分散 $0.9116\text{\AA}/\text{mm}$ とスリット幅 $25\text{ }\mu\text{m}$ 、 $50\text{ }\mu\text{m}$ から得られる計算値 $0.023\text{\AA}$ 、 $0.046\text{\AA}$ の約2~3倍であった。

### 1.4.3 波長変調法

#### 1.4.3.1 測定条件の検討

波長変調法を行う場合に検討すべき測定条件としては、変調周波数、変調幅がある。ICPと分光器の一般的測定条件は、基本的性能の検討の際と同様で、表4に示した。

変調周波数は、實際上、下限はロックインアンプのローパスフィルターの時定数、上限はガルバノメーターの固有共振振動数により限定される。また変調幅の上限はガルバノメーターの最大回転角により決定される。ロックインアンプのローパスフィルターの時定数は、本システムがHPLCの検出系として、クロマトグラムの分離、ピークのシャープさを損なわずに有効に機能するには、最長で3秒、できれば1秒以下であって欲しい。したがって、ロックインアンプの参照周波数つまり変調周波数は100Hz以上が要求される。周波数の上限は、石英製屈折板を装着した状態でのガルバノメーターの固有共振振動数は約800Hzであるが、ドライバーアンプにより電氣的ダンピングを掛けて950Hzまで上げることは可能である。したがって、波長変調周波数の上限は1900Hzである。変調幅は屈折板の回転角で表して、低振動数(400Hz以下)で $\pm 9^\circ$ 、それ以上では徐々に低下して、800Hz以上では $\pm 6^\circ$ 以下である。

これらの条件内で、数種の元素(ヒ素、リン、セレン、銅、亜鉛等)につき、実際に溶液をICPにより発光させて、測定条件の検討を行った。その結果、シグナル強度は変調幅には大きく依存し、ほぼどの元素でも $\pm 5^\circ$ 弱で極大になった。一方、変調振動数に対しては、上記振幅で、100~500Hzの範囲ではほぼ一定の値を示した。蒸留水を吸引させた時のノイズ成分については、変調幅に対して依存性はほとんどなく、振動数についても電源周波数の低次の高調波を除いてほぼ一定であった。

したがって、変調幅は屈折板の回転角で表して $\pm 4\sim 5^\circ$ 、変調周波数はプラズマのフリッカーノイズも考慮して高めの周波数630Hz(屈折板の振動数としては1/2の315Hz)とした。

#### 1.4.3.2 実 例

短波長域に発光線があり、その感度があまり良くない元素、例えば今回特に注目しているヒ素、あるいはリン、セレン等は、マトリックス中の炭素、マグネシウム、アルミニウムの発光により妨害を受けやすい。

例えば、ヒ素に対する炭素の干渉は通常のダイレクトリーダー型分光器<sup>16)</sup>では、炭素 1000 ppm がヒ素 0.2 ppm に対応するほどである。また、生体試料の場合はマグネシウムが多量に存在するが、マグネシウムのヒ素に対する干渉は 1000 ppm で 0.04 ppm 程度である。アルミニウムは生体試料中には比較的少ないが、干渉は大きくアルミニウム 1000 ppm がヒ素 14 ppm に対応するほどのバックグラウンド発光をする。

図 6(a)に本システムで測定したヒ素の発光線(193.7nm)と、それに対する数種の元素の妨害の様子を示す。検討した元素による干渉は、全て一様なバックグラウンド発光の増加によるもので、近接線の重なり等の構造は観測されなかった。各元素による干渉の大きさは、波長変調法を使わない場合、炭素 1000 ppm 当たり 0.08 ppm、マグネシウム 1000 ppm で 0.2 ppm、アルミニウム 1000 ppm で 2.5 ppm、カルシウム 1000 ppm で 0.7 ppm 等であった。

図 6(b)には、これらの干渉が波長変調法によりどのように補正されたかを示す。図 6(b)は、HPLC から蒸留水を ICP に送り、その経路途中でテフロン製六方コックを用い、フローインジェクション型で標準溶液を測定したものである。実線のロックインアンプの出力は、アルミニウム 1000 ppm あるいは炭素 3.6% 溶液の時もノイズは増加するがその平均値は蒸留水の時と変わらない。一方、破線のプリアンプ出力は、アルミニウム 1000 ppm ではヒ素 5 ppm に対応する強度を示した。これは、一見、図 6(a)と矛盾しているようだが、図 6(b)においては波長変調が行われているため、ヒ素 10 ppm の強度が変調をしない時に比較して約 1/2 になったためである。炭素についても同様のことが成立する。

図 7、図 8 に、セレン、リンの同様のデータを示す。

#### 1.4.3.3 結 論

図 6、7 および 8 に示されたように、高分解能エッセル回折格子型分光器と屈折板の回転振動による波長変調法を結合したシステムの採用により、元素選択性は向上し、通常のダイレクトリーダー型分光器と比較すると 2 桁程度の改善が図られた。

しかし、図 9 に示すような、近接の発光線の直接的な重なりによる干渉の場合には、本システムによっても選択性の改善は不十分であった。図 9(a)は、リンの 213.6199 nm の発光線に与える銅の、213.5976 nm の発光線の影響を示したもので、この場合はリンの発光線のピークの波長で銅の発光線の裾が下に凸になっているため、波長変調法では負の強度を与えることになる。これは、図 9(b)によく示されている。

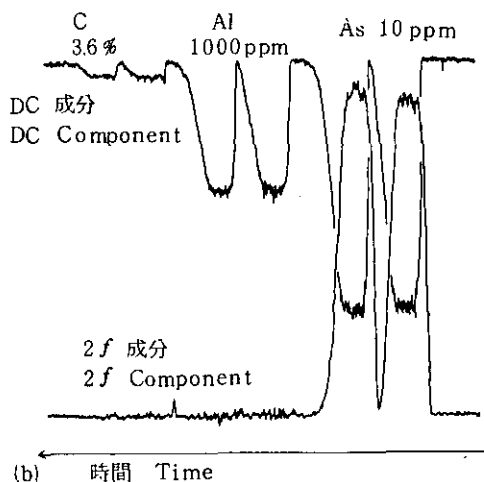
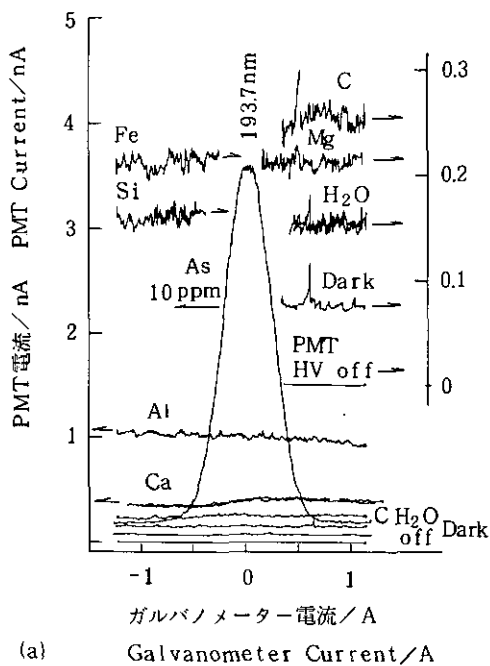


図 6 分光干渉の実例 1—As (193.7nm)—

(a) 波長走査によるプロファイル

(b) 波長変調法による結果

上, 直流成分; 下, 2f成分; As, 10ppm; Al, Ca, Mg, Fe, Si, 1000 ppm;  
C, 3.6%

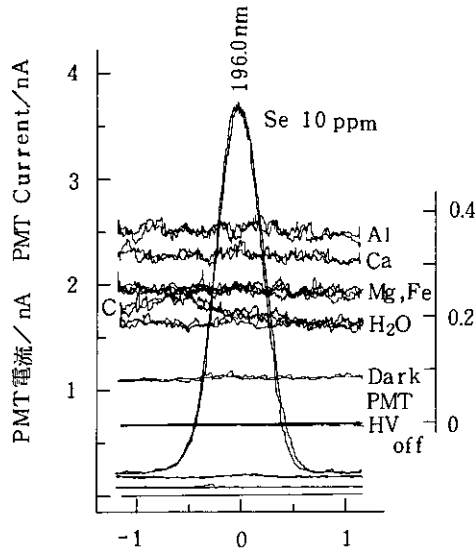
Fig. 6 Examples of Spectral Interferences 1—As(193.7 nm)—

(a) Profiles by Wavelength Scanning

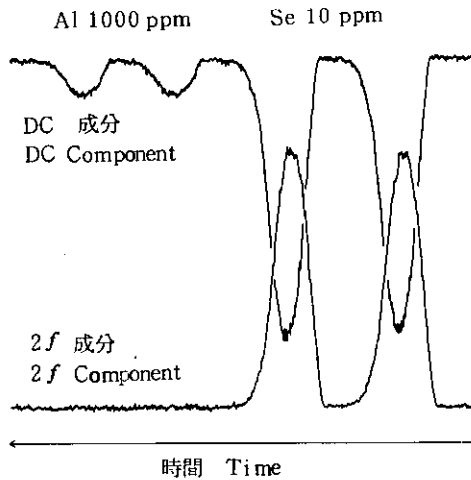
(b) Traces of Wavelength Modulation Mode

Upper, DC Component; Lower, 2f Component

As, 10 ppm; Al, Ca, Mg, Fe, Si, 1000 ppm; C, 3.6%



(a) ガルバノメーター電流/A  
Galvanometer Current/A



(b)

図 7 分光干渉の実例 2 — Se (196.0nm) —

(a) 波長走査によるプロファイル

(b) 波長変調法による結果

上, 直流成分 ; 下, 2f 成分

Se, 10ppm ; Al, Ca, Mg, Fe, 1000 ppm ; C, 3.6%

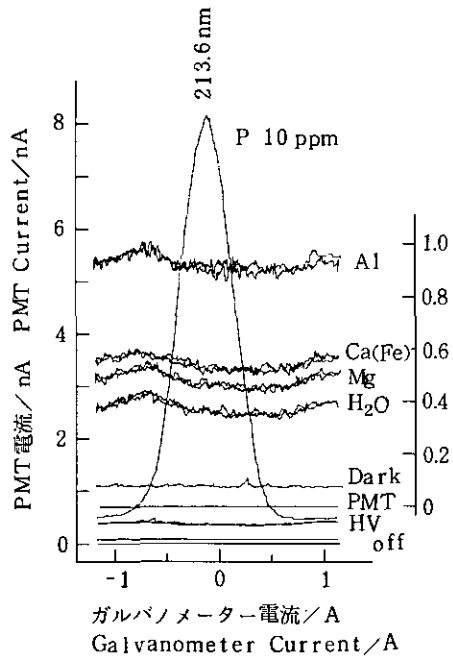
Fig. 7 Examples of Spectral Interferences 2 — Se(196.0 nm) —

(a) Profiles by Wavelength Scanning

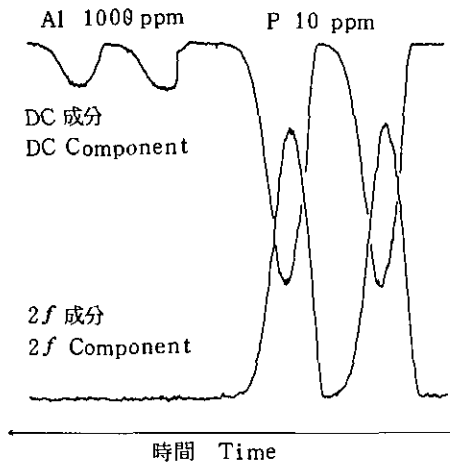
(b) Traces of Wavelength Modulation Mode

Upper, DC Component; Lower, 2f Component

Se, 10 ppm; Al, Ca, Mg, Fe, 1000 ppm; C, 3.6%



(a)



(b)

図 8 分光干渉の実例 3 — P (213.6 nm) —

(a) 波長走査によるプロファイル

(b) 波長変調法による結果

上, 直流成分; 下, 2f 成分 P, 10 ppm; Al, Ca, Mg, 1000 ppm

Fig. 8 Examples of Spectral Interferences 3 — P (213.6 nm) —

(a) Profiles by Wavelength Scanning

(b) Trace of Wavelength Modulation Mode

Upper, DC Component; Lower, 2f Component

P, 10 ppm; Al, Ca, Mg, 1000 ppm

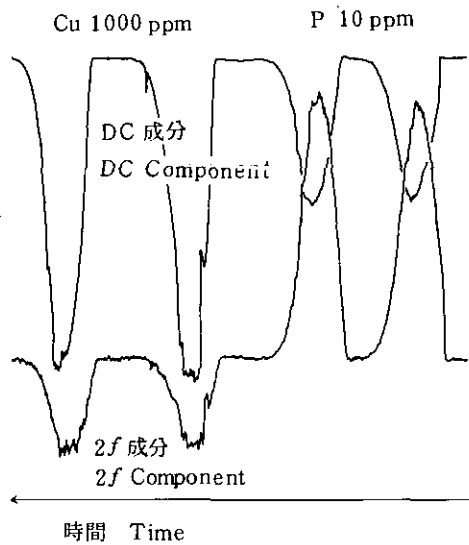
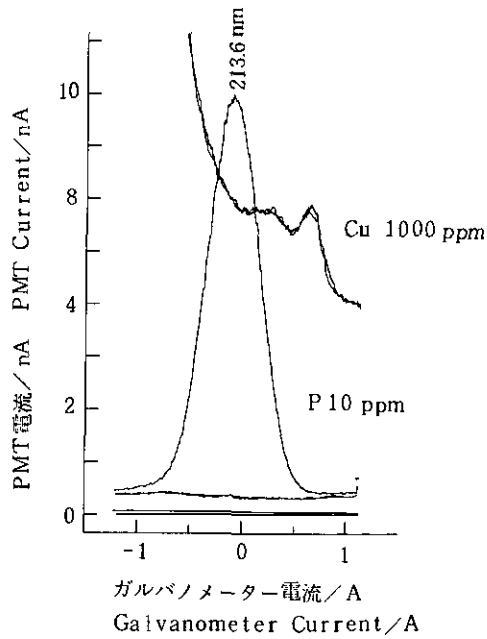


図 9 分光干渉の実例 4 — P (213.6nm) に対する Cu の場合 —

(a) 波長走査によるプロファイル

(b) 波長変調法による結果

上, 直流成分; 下, 2f成分 P, 10ppm; Cu, 1000ppm

Fig. 9 Examples of Spectral Interferences 4 - Cu on P (213.6 nm) -

(a) Profiles by Wavelength Scanning

(b) Trace of Wavelength Modulation Mode

Upper, DC Component; Lower, 2f Component

P, 10 ppm; Cu 1000 ppm

## 1.5 総括

以上述べてきたように、HPLC用元素特異性検出系としてのHPLC-ICPシステムの元素選択性の改善という問題は、高分解能のエッセル回折格子型分光器の採用により、通常のダイレクトリ-ダー型分光器と比較して、数倍のシグナル対バックグラウンド強度比が得られ、基本的性能においてある程度の解決がなされた。さらに、波長変調法によるバックグラウンド補正の導入は、高分解能分光器採用による近接発光線からの干渉の減少に助けられて、元素選択性を高めるために有効であった。

波長変調法は、現在のところ、シングルチャンネルでしか作動していないが、システムとしてはマルチチャンネル化が可能であるので、今後の検討課題としたい。

## 2. HPLC-ICPによるヒ素の化学形態分離と定量法

### 2.1 はじめに

ヒ素の化学形態分離とその定量法には今まで水素化物発生法が用いられてきた。ヒ素化合物を、 $\text{NaBH}_4$ を用いて還元すると、無機態ヒ素は $\text{AsH}_3$ を、メチルヒ酸からは $\text{CH}_3\text{AsH}_2$ が、ジメチルヒ酸より $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ がそれぞれ発生する。これらのアルミン誘導体をトラップし、蒸気圧の差を利用して、あるいはガスクロマトグラフィを用いて分離し、原子吸光などを用いて定量しようとするものである。この方法は、海草中に含まれているヒ素化合物が無機態とメチル、ジメチルヒ酸のみであれば悪くない分析法である。しかしながら、その他のヒ素化合物が含まれていたとき、もはや分析ができないという根本的欠陥がある。

本研究に当たって、海草中のヒ素化合物の形態は未知の部分が多いことに留意し、ここでは高速液体クロマトグラフィによる分離とICPによる検出という方法を用いることとした。液体クロマトグラフィとして、陽イオン交換法と陰イオン交換法の両法を組み合わせることで、同定の誤りを最小にすることとした。

### 2.2 装置およびその最適化

高速液体クロマトグラフィとしてウォーターズ製クロマトグラフ(6000 A型ポンプ)を用いた。カラムとしては $\mu$ -Bondapak-NH<sub>2</sub>, Nucleosil N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-10, Nucleosil-SO<sub>3</sub>H-10を試みた。溶離液としては、リン酸緩衝液、ホウ酸緩衝液、トリス-塩酸緩衝液、トリブチルアンモニウムリン酸塩緩衝液、NaCl水溶液を試した。

以上のカラムと溶離液のうち最もよい分離能を与えたものは、Nucleosil N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とNucleosil SO<sub>3</sub>Hを用い、リン酸緩衝液(0.05M)で溶離したものであった。これによるクロマトグラムを図10に示す。

HPLC-ICPとしてのインターフェイスは特別なものは何もなく、HPLCの出口をテフロンチューブ(1/16インチ内径)で結びICPのネブライザーに接続した。ICPはノイズの多いシグナルを与

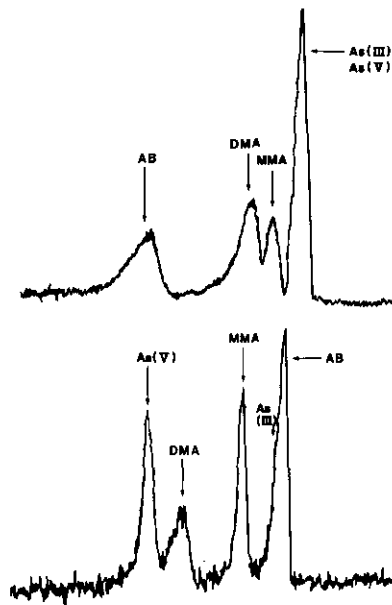


図 10 ヒ素化合物のクロマトグラム  
Fig. 10 Chromatogram of arsenic standards

えるので、ノイズを除くためにレコーダーの前に $50k\Omega + 20\mu F$ のノイズフィルターを付けた。これにより時定数は約1secであるが、HPLCの分離能を損うことはない。

ICPはAtom Comp 750および新たに設置したEchellegrating-ICPの両方を用いた。Atom Comp 750を用いた場合、ヒ素分析のための最適の条件は出力11kW、クーラントガス18l/min、プラズマガス0、サンプルガス0.5l/minでプラズマを点火し、17mmの観察高さで、193.7nmのAs発光線を観察するものであった。

### 2.3 ヒ素化合物の分離と定量

五つのヒ素化合物、ヒ酸、亜ヒ酸、メチルヒ酸、ジメチルヒ酸、アルセノベタインについて分離と定量を試みた。

図10には各成分350ng (7ppm溶液を50 $\mu$ l)注入した結果のクロマトグラムを示している。各成分の相対感度はピーク面積で比較することができる。その比は1.00(As(III))/1.02(MAA)/0.99(DMA)/1.00(As(V))/1.00(AB)であり、ICPによる分析は化学形の影響を受けにくいことが分かる。ヒ素としての検出限界はS/N比を2ととって2.6ng/sであった。

ICPは選択性の高い検出器である。選択性は1g原子のAsの発光に匹敵する発光を与える他の原子の発光が何g原子であるかによって表現できる。このような値としては、Ca, Cd, Cu, Hg, Zn, B, P, Se, Kについては $10^4$ 以上、Co, Mn, Fe, Si, Snについては $10^3 \sim 10^4$ の間、Pb, Mo, Niについて



は、 $500\sim 10^3$ であった。最も大きい分光学的干渉を与えたのは Al(70)と Ti(33)であった。しかしこの二つの原子は中性条件下でほぼ沈殿する元素であり、HPLC-ICPでは分析されてこないことが予想され、事実上無視できる。

検量線を作製した結果、Atom Comp 750では50~1000ngのヒ素に対して直線性をもつことが示された。Atom Comp 750での限界は光電子倍增管の印加電圧が選べないことにあった。Echelle ICPではもっと広いダイナミックレンジが得られた。

試料溶液の保存法に気を配る必要性が認識された。As(III)と As(V)を混合した溶液を放置しておくと、70ppm溶液の場合4週間後には約20%の As(III)は As(V)に変化していた。7ppm溶液の場合もっと著しく同じ期間で100% As(V)となっていた。濃度の高い場合(7000ppm)、変質は実際上検出されなかった。

最後にICP以外の検出器との比較を試みた。Ar/H<sub>2</sub>フレイムを用いた原子吸光法では感度はICPの1/20程度、DCP発光法では、1/5程度であり、ICPが他の方法に比較してきわめて感度のよいことが示された。

## 2.4 海草中のヒ素化合物のキャラクタライゼーション

### 2.4.1 試料

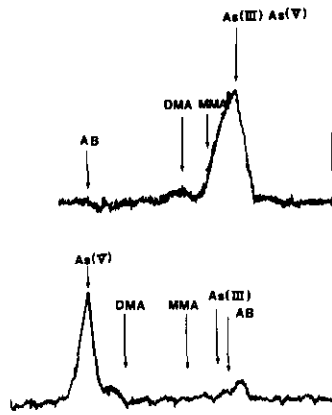
試料は下田沖において55年6月および56年3月に採取した。次の海草を分析に用いた。

- ア ラ メ ( *Eisenia bicyclis* )
- ヘラヤハズ ( *Dictyopteris prolifera* )
- ヒ ジ キ ( *Hizikia fusiforme* )
- アカモク ( *Sargassum horneri* )
- ウミウチワ ( *Padina arborescens* )
- アナアオサ ( *Ulva pertusa* )
- フサカニノテ ( *Amphiroa aberrans* )
- ハリガネ ( *Ahnfeltia paradoxa* )
- ウダラク ( *Aeode lanceolata* )

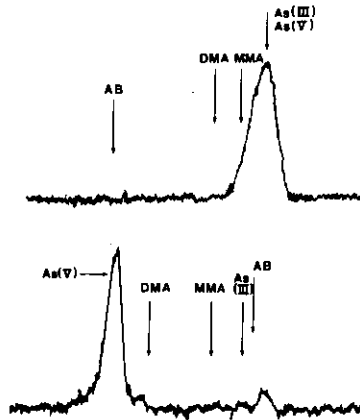
試料を約6g(湿重量)とり、10倍量の蒸留水とともに Ultratrux を用いて粉碎抽出する。No 5Aのろ紙を用いてろ過し、ろ液を凍結乾燥する。乾燥物に、もとの湿重量の4倍の蒸留水を加えて抽出し、0.45 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過し、ろ液をHPLC-ICPの試料とした。

### 2.4.2 HPLC-ICPによる分析

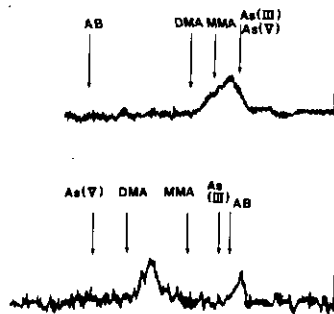
分析はHPLC-ICPにより、前述の最適化された条件により行った。2本のクロマトグラフカラムを用いた分析結果を図11~15に示す。上段は Nucleosil SAによるカチオン交換クロマトグラフ、下段は Nucleosil SBによるアニオン交換クロマトグラフによるものである。



☒ 11 ヒジキのクロマトグラム  
 Fig. 11 Chromatogram of Hiziki extract



☒ 12 アカモクのクロマトグラム  
 Fig. 12 Chromatogram of Akamoku extract



☒ 13 ウミウチワのクロマトグラム  
 Fig. 13 Chromatogram of Umiuchiwa extract

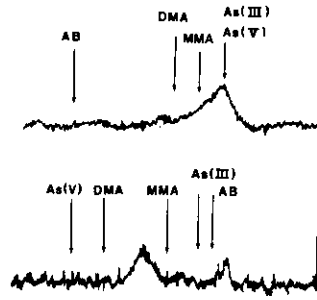


図 14 アラメのクロマトグラム  
Fig. 14 Chromatogram of Arame extract

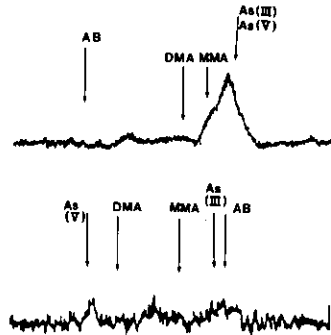


図 15 ヘラヤハズのクロマトグラム  
Fig. 15 Chromatogram of Herayahazu extract

ヒジキはカチオン交換ではⅢ価とⅤ価の無機ヒ素の位置にピークが現れているが、きわめてブロードであり、他の化合物の混入が認められる。アニオン交換ではⅤ価に主ピークが現れている。したがって、本抽出法で得られるヒ素は、主としてⅤ価の無機ヒ素であり、これに未知のヒ素化合物がマイナー成分として含まれているものと考えられる。

アカモクもヒジキと類似している。ウミウチワもほぼ同様な結果となった。

アラメはかなり異なったクロマトグラムを与える。主成分は未知化合物である。ヘラヤハズもまた不明なピークを与える。

以上の分析結果から、海藻中のヒ素化合物はかなり複雑な化合物群から成り立っており、HPLC-ICPはこれらのキャラクタライゼーションに役立つことが明らかとなった。しかし、個々の化合物の定量については、個々の物質の同定がまず必要であり、次の研究課題とすることとした。

#### 引用文献

- 1) Fassel, V. A. (1978): Quantative Elemental Analyses by Plasma Emission Spectroscopy. Science, 22, 183-

- 2) 不破敬一郎・原口紘丞編(1980): ICP発光分析, 化学の領域増刊.
- 3) Decker, R. J. (1980): Some analytical characteristics of a three electrode d. c. argon plasma source for optical emission spectrometry. *Spectr. Acta*, **35B**, 19–31.
- 4) Beenakker, C. I. M. (1976): A cavity for microwave-induced plasmas operated in helium and argon at atmospheric pressure. *Spectr. Acta*, **31B**, 483–486.
- 5) Quimby, B. D., P. C. Uden and R. M. Barnes (1978): Atmospheric Pressure Helium Microwave Detection system for Gas Chromatography. *Anal. Chem.*, **50**, 2112–2118.
- 6) Keliher, P. N., C. C. Wohlers (1976): Echelle Grating Spectrometers in Analytical Spectrometry. *Anal. Chem.*, **48**, 333A–340A.
- 7) Zander, A. T. and P. N. Keliher (1979): Examination of the Spectral Efficiency of an Echelle Grating Monochromator, *Appl. Spectr.*, **33**, 499–502.
- 8) McQuaker, N. R., P. D. Kluckner and G. N. Chang (1979): Calibration of an Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer for the Analysis of Environmental Materials. *Anal. Chem.*, **51**, 888–895.
- 9) Ward, A. F. and L. F. Marciello (1979): Analysis of Metal Alloys by Inductively Coupled Argon Plasma Optical Emission Spectrometry. *Anal. Chem.*, **51**, 2264–2272.
- 10) 坂本武志・岡田正志・河口広司・水池 敦 (1976): 発光分光型検出器を用いる極微量ベリリウムのガスクロマトグラフィー. *分析化学*, **25**, 85–89.
- 11) Epstein, M. S. and T. C. O'Haver (1975): Improvement in repetitive scanning techniques for reducing spectral interferences in flame emission spectrometry. *Spectr. Acta*, **30B**, 135–146.
- 12) Zande, A. T., T. C. O'Haver and P. N. Keliher (1976): Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry with High Resolution and Wavelength Modulation. *Anal. Chem.*, **48**, 1166–1175.
- 13) McLaren, J. W. and S. S. Berman (1980): Application of a Wavelength Modulation Inductively Coupled Plasma-Echelle Spectrometer to Cd and Pb Determinations in Marine Samples. *Appl. Spectr.*, **35**, 403–408.
- 14) Boumans, P. W. J. M., R. J. McKenna and M. Bosveld (1981): Analysis of the limiting noise and identification of some factors that dictate the detection limits in a low-power inductively coupled argon plasma system. *Spectr. Acta*, **36B**, 1031–1058.
- 15) Harrison, G. R., Direct (1969): *Wavelength Table*. The M.I.T. Press, Cambridge.
- 16) 森田昌敏 (1981): プラズマ発光分光法を検出器とする高速液体クロマトグラフィー. *プラズマスペクトルスコピー*, **1** (2), 42–52.

IV-2. レーザーラマン分光法の応用  
——粘土に吸着したビピリジリウム化合物——

The Application of Laser Raman Spectroscopy to the  
Study of Bipyridylum Adsorbed on Clay Minerals

相馬 悠子<sup>1</sup>・相馬 光之<sup>1</sup>

Yuko SOMA<sup>1</sup> and Mitsuyuki SOMA<sup>1</sup>

**Abstract**

Laser Raman spectroscopy was applied to the study of adsorbed species, bipyridylum compounds, on clay minerals. Paraquat and 4,4'-bipyridylum ion are adsorbed through exchange with interlayer cation in montmorillonite, and the adsorbed species maintain similar conformations to those in aqueous solution as indicated by the small frequency shifts of vibrational bands. On the other hand, neutral 4,4'-bipyridyl is adsorbed through hydrogen bonding or coordination to interlayer metal ion, and shows significant distortion in adsorbed form.

Using resonance Raman spectra, the detection sensitivity was increased about  $10^3$  times. The resonance Raman effect in  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  complex ion formed by the coordination of 2,2'-bipyridyl to iron allowed to the detection of iron impurity less than 1% in montmorillonite.

1. ラマン分光法の環境分析への応用

振動スペクトルは原子間の化学結合を最も直接的に反映するものであるから、振動分光法が化合物の同定法として最も強力な手段であることは当然といえる。振動分光法として赤外分光法は、対称中心を持つ分子の赤外—ラマン交互禁制律に端的に表れているように、本質的に相補的な情報を与える方法である。この関係は、単に一つの化合物の振動スペクトルに成り立つだけでなく、各法の適用しやすい対象・媒体にも及んでいると考えることができる。したがって、実用的な分光分析に使える分光光度計が長い間赤外法に限られていた状況が、レーザー光源が出現した恩恵で実用的なラマン分光光度計の設計が可能になり、振動分光分析の適用範囲とそれから得られる知見は大いに広がることになった<sup>1)</sup>。ところがレーザーラマン分光法が実用化してから10数年経た今日でも、応用的な分野における分析法としての適用例があまり豊富でないのは、レーザーラマン分光光度計

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

が赤外分光光度計に比べ高価であることもあるが、ラマン分光法が長い間分子構造の基礎的な研究手段に限定されてきた名残りという一面もあろう。本報告ではこのような現状をふまえ、最初に環境分析への応用を考えた場合のラマン分光法の特徴を概観した後、環境中の媒体、特に底質および土壌を媒体とする化合物のレーザーラマン分光法の応用に関する実験的な検討結果の例を述べる。

### 1.1 化合物の同定

a. すでに述べたように、ラマンスペクトルと赤外スペクトルの与える分子構造に関する知見は相補的である。

b. 赤外分光法では通常、赤外(4000~400 $\text{cm}^{-1}$ )、遠赤外(400~50 $\text{cm}^{-1}$ )領域を一台の分光光度計で測定するのは困難である。一方レーザーラマン分光法でも低波数領域の測定には迷光の少ない分光系が必要であるが、この点は技術的にすでに解決済みで、振動スペクトルの測定に必要な全波数領域で測定が可能である。

c. 400~50 $\text{cm}^{-1}$ の領域は、金属イオンと配位子の間の振動や分子全体の振動の現れる領域で、これらの振動が特にラマンスペクトルに強く現れることもあり、環境中の金属イオンの配位状態や分子量の大きな化合物の同定にラマン分光法が重要であると考えられる。

d. レーザー光源は理想的な偏光であるので容易に得られるラマン線の偏光解消度が、スペクトルの帰属に貴重な知見となる。

### 1.2 感 度

ラマン散乱はいわゆる2光子過程の遷移であって、その確率は光吸収の場合の双極子遷移に比べて本質的には小さい。また双極子遷移の場合でも振動遷移は電子遷移に比べ一般に吸光度が小さいから、振動分光法は検出感度の高い方法とは言えない。

a. 通常ラマン法による分析では、強いラマン線を与えるメチル基の変角振動によって水溶液中10 ppmのジメチルニトロソアミンが検出されている<sup>2)</sup>。後に実例を示す共鳴ラマン効果が利用できる場合には数桁感度が向上することを期待でき、色素や有色農薬水溶液の場合 ppm 下の濃度を、比色法に匹敵する感度で検出できると報告されている<sup>3,4)</sup>。

b. レーザーは指向性にすぐれた光源であって、その光束の断面積を非常に小さく保つことができる。常用されているキャピラリー法の被測体積は $\mu\text{l}$ 程度である。

c. 特に光束を絞れば、径 $1\mu$ 程度の顕微測定ができる。不均一試料の微小部分、微小結晶子の測定を環境分析に応用できる<sup>5)</sup>。

### 1.3 状態分析

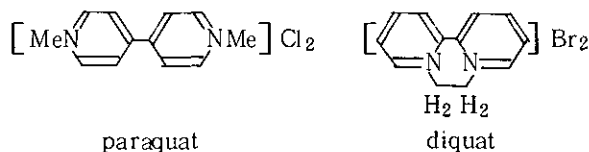
特に固体媒質中の化合物の状態分析への応用につき以下具体例によって詳しく述べる。

## 2. 粘土に吸着したピピリジル化合物のラマン分光

固体、特に粘土や金属酸化物に吸着した分子やイオンの吸着状態を研究するのに、振動スペクトルは非常に有用な方法である。振動スペクトルは吸着種の組成、構造や固体との結合状態についての情報を与える。固体上の吸着種の振動スペクトルは今迄は主として赤外分光法によって研究されてきた<sup>6)</sup>。粉末状の粘土や金属酸化物上の吸着種の赤外スペクトルは主として透過法によって測定されているが、いろいろの難点を伴っている。まず固体自身の吸収のために吸着種のスペクトル測定波長領域が限定されることである。固体の種類によって異なるが、通常 $1100\text{cm}^{-1}$ 以下の低波数領域はほとんど使用できない。また、透過法による測定では試料の形態が制限を受ける。赤外光が透過するためには、細かい粒子であることが必要である。また水溶液とか水への懸濁物にも赤外法は非常に限定された場合以外、使用できない。これは底質土壌とか環境試料への適用の場合は不都合である。

そこで試料形態を問わない、かつ水への懸濁物にも適用できるということでラマン分光法により固体上の吸着種の振動スペクトル測定を試みた。固体表面の吸着種へのラマン分光法の応用は特殊な例を除いては、いまだ少ない<sup>7-9)</sup>。その第一の原因は赤外法に比べて感度が悪いということである。これは後にも例を述べるが共鳴ラマン効果により感度が上げられる。しかし共鳴ラマンは試料によりレーザー波長を種々変えねばならぬこともあり、吸着種の共鳴ラマン測定例は、はなはだ少ない<sup>9)</sup>。第二の原因としては金属酸化物の場合、蛍光の除去が難しいことである。蛍光の原因の1つには、不純物の有機物のためで、これは高温処理で除いて測定されているが、環境試料の場合には試料によっては困難を生じるかもしれない。又レーザー光によって試料が分解する場合もある。

ここでは paraquat, diquat およびその関連物質として中性およびイオン形の 4,4'-および 2,2'-ピピリジルのモンモリロナイトへの吸着をラマン分光法を中心に研究した結果を報告する。paraquat, diquat は下図のような構造式を持つ、イオン性の除草剤である。



Paraquat や diquat は土壌に吸着されることで除草剤としての効力を失う。粘土への吸着実験では交換性陽イオン量の多いモンモリロナイトやバーミキュライトに多く吸着し、交換性陽イオンの少ないカオリナイトには、ほとんど吸着しないという結果がでている<sup>10)</sup>。また、モンモリロナイトでは paraquat, diquat の吸着熱が交換性陽イオンの種類によらない。この結果から paraquat や diquat はイオン交換により粘土の層間に吸着すると考えられるが、赤外スペクトルの結果ではモンモリロナイトの間に電荷移動型錯体を作ることも考えられている<sup>11)</sup>。

また、粘土以外に、土壌中の腐蝕酸の  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  を通じての電荷移動型錯体の生成も考えられる<sup>12,13)</sup>。しかし腐蝕酸との相互作用は弱く、存在する腐蝕酸全部が paraquat と電荷移動型錯体

を作るほどでなく、結局 paraquat, diquat の土壌への吸着は交換性陽イオン量の多い粘土（モンモリロナイト、パーミキュライト）への吸着が大部分と考えられている。そこでモンモリロナイトへの吸着状態をラマン分光法に X線光電子分光法（XPS）、赤外法を併用して明らかにしようとした。これに関連して中性のビピリジル分子の吸着スペクトルを測定した。底質土壌環境中の複素環式化合物に関連した研究例としては、殺虫剤 S-トリアジンの粘土への吸着が電荷移動によると考えられている<sup>12)</sup>。また、ピリジンについてはシリカやアルミナ等の金属酸化物への吸着がラマン分光法によって研究されており、Lewis 酸点への電荷移動、Brønsted 酸点で-NHの存在が調べられている<sup>7),9)</sup>。

## 2.1 実験

使用したモンモリロナイトは山形県月布鉱山産のクニミネ工業のクニピア G で、その陽イオン交換能は 0.115mg 当量/100g で交換性陽イオン組成は (Na<sup>+</sup> 86.9, K<sup>+</sup> 3.1, Ca<sup>+2</sup> 10.0%) となっている。

2,2'-および 4,4'-ビピリジル, paraquat (1,1'-ジメチル, 4,4'-ビピリジリウム・ジクロライド), diquat (1,1'-エチレン-2,2'-ビピリジリウム・ジプロマイド) は特級品をそのまま使用した。

モンモリロナイトへの吸着は、モンモリロナイト 200mg を 100ml の水に懸濁させコロイド状にしたところへ、

- ① paraquat, diquat は各 130mg
- ② BPY·2H<sup>+</sup> 4,4'-ビピリジル 80mg, 1.2N 塩酸 2ml (BPY/H<sup>+</sup>~4)
- ③ BPY·H<sup>+</sup> 4,4'-ビピリジル 80mg, 1.2N 塩酸 0.5ml (BPY/H<sup>+</sup>~1)

の各水溶液を加え、一晩室温でかくはんする。コロイドはこの溶液を加えると凝集するので汚過が可能になる。汚過後、水で洗浄 3 回を行い、室温で乾燥する。

中性の 2,2'-および 4,4'-ビピリジルの場合は、ビピリジルの水への溶解度を増すために 70°C に加熱し、モンモリロナイト懸濁液に加える。70°C で一晩かくはん後、遠心分離 (15000rpm, 20min.), 温水洗浄 2 回を行う。やはり室温で真空乾燥を行う。

ラマンスペクトルの測定は、日本電子レーザーラマン分光光度計 400 T を使用した。光源は Ar イオンレーザーの 514.5 または 488.0nm の発振線を 100~300mW で使用した。吸着種のスペクトル測定の場合は分解能 3~5cm<sup>-1</sup>, 溶液測定の場合は 2cm<sup>-1</sup> である。固体試料は disk にし、固定または回転 (1000rpm) させ、試料面を入射光に対し約 20° 傾斜させて測定した。

赤外スペクトルは日本分光 A-102 型により、膜状またはシリコン板上に広げた試料を透過法で測定した。

粉末 X 線回折は膜または粉末試料を CuK $\alpha$  線を使用し (Ni フィルター使用) DS (Divergence Slit) 1/2° または 1° で測定した。2 $\theta$  が大きい回折線に対しての (001) の相対強度は DS を広くすると弱くなるが、ピーク位置は変わらないことを確かめた。



## 2.2 結果および考察

### 2.2.1 Paraquat, 4,4'-ビピリジルおよびビピリジリウムイオンの吸着

図1にモンモリロナイトに吸着した paraquat の赤外およびラマンスペクトル, 図2に吸着4,4'

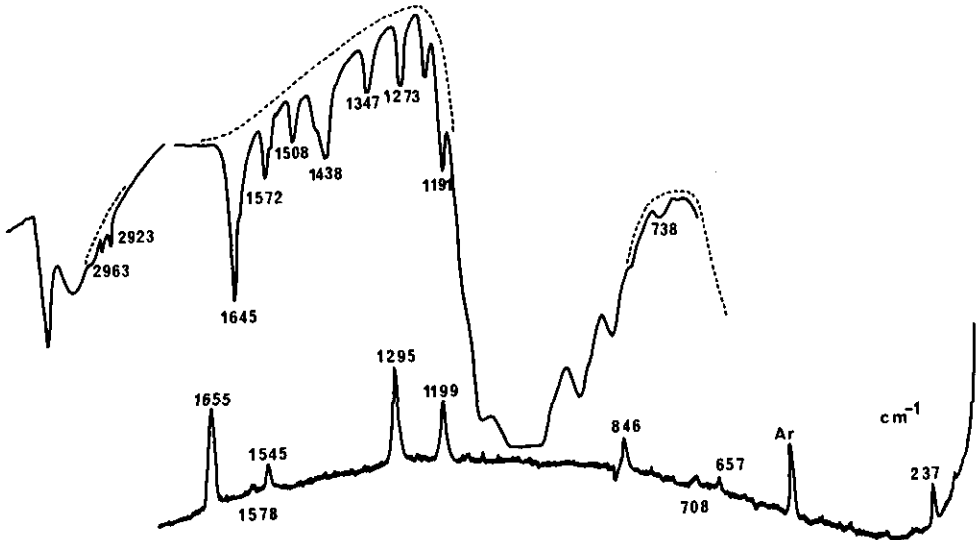


図 1 モンモリロナイトに吸着した paraquat の赤外およびラマンスペクトル  
Fig. 1 Infrared and Raman Spectra of Paraquat Adsorbed on Montmorillonite

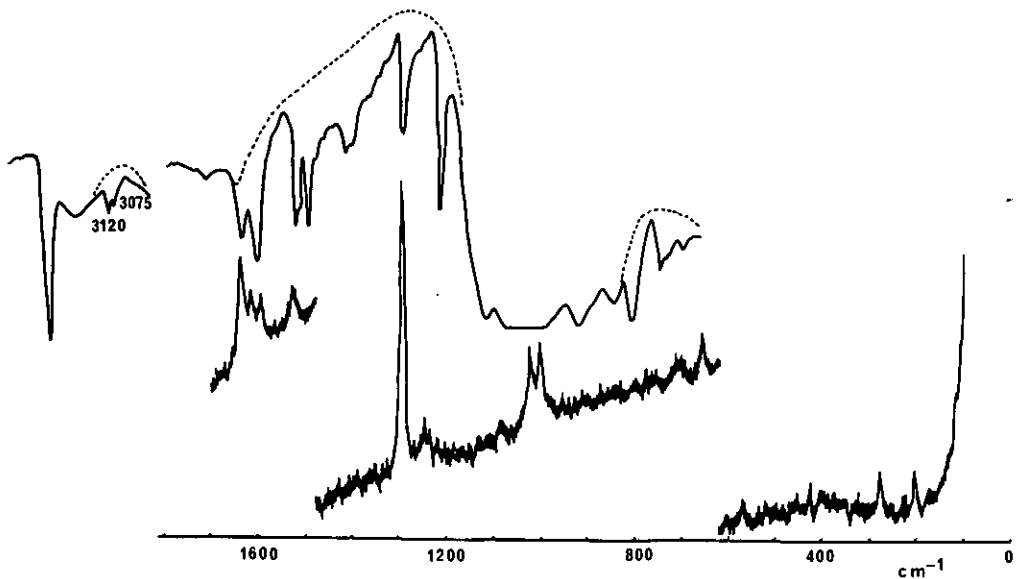


図 2 モンモリロナイトに吸着した 4,4'-BPY·H<sup>+</sup>イオンの赤外およびラマンスペクトル  
Fig. 2 Infrared and Raman Spectra of 4,4'-Bipyridyl·H<sup>+</sup> ion Adsorbed on Montmorillonite

BPY·H<sup>+</sup>イオンのスペクトルを示した。赤外スペクトルは1100~800cm<sup>-1</sup>の範囲、および700cm<sup>-1</sup>以下はモンモリロナイト自身の吸収が強いいため、吸着種のスペクトルは隠れてしまう。ラマンスペクトルの方はモンモリロナイト自身によるピークは708cm<sup>-1</sup>と203cm<sup>-1</sup>付近に弱く出るのみで広い波数領域にわたって吸着種のスペクトル測定が可能である。

観測された赤外およびラマンバンドの帰属は paraquat, 4,4'-BPY·H<sup>+</sup> 共 1700~1400cm<sup>-1</sup>はピリジン環の骨格伸縮振動, 1400~1100cm<sup>-1</sup>は面内CH変角および環骨格伸縮振動, 900~500cm<sup>-1</sup>は面外CH変角振動, 300cm<sup>-1</sup>以下は二つのピリジン環の間の伸縮および環面外変角振動によるものとされる。Paraquatのメチル基によるものとしては対称および縮重CH<sub>3</sub>変角振動が1347cm<sup>-1</sup>および1438cm<sup>-1</sup>に赤外スペクトルで観測された。

表1には paraquat, 4,4'-BPY·2H<sup>+</sup>, 4,4'-BPY·H<sup>+</sup>, 4,4'-BPYをモンモリロナイトに吸着さ

表 1 モンモリロナイトに吸着したビピジリル化合物の赤外およびラマンスペクトル振動数

Table 1 Observed Infrared and Raman Frequencies for 4,4'-Bipyridyliums Adsorbed on Montmorillonite

BPY·2H <sup>+</sup> /Mont.		BPY·H <sup>+</sup> /Mont.		BPY/Mont.		PAQ/Mont.	
IR	R cm <sup>-1</sup>	IR	R cm <sup>-1</sup>	IR	R cm <sup>-1</sup>	IR	R cm <sup>-1</sup>
	1652						1655
1638		1634	1633		1621	1647	
			1614		1612		
		1600	1594	1605		1572	1578
	1532	1518	1518	1520	1520		1545
1496		1489		1496		1508	
		1414		1417		1438	
1381		1398		1400		1347	
	1291	1289	1292	(1290)	1295		1295
1249	1247		1239			1273	
1211		1210		1215		1225	
			1078				
	1019		1022		1011	1191	1199
			998				
		806		807			846
	764		778		771		
		748				738	
		732		730			
		695					708
	645		652		657		657
	574		567		568		
	(404)		399		(386)		341
	275		274		290		279

せたとき、観測された赤外およびラマンスペクトルの振動数を示した。BPY・H<sup>+</sup>にだけ赤外とラマンの交互禁制律が明らかに成立してはず、BPY・H<sup>+</sup>イオンには対称中心がないことがわかる。つまりモンモリロナイト上のBPY・H<sup>+</sup>はBPYとBPY・2H<sup>+</sup>の混合物ではなく Nc1ccc2ccccc2n1 の形であることが分かる。

溶液中とモンモリロナイトに吸着させたときのピリジリウム構造の差を見るために、図3にそれぞれのラマンスペクトル、表2に観測された振動数を示した。表2には吸着ピリジリウムとピリジリウム溶液の波数の差も示した。図3に示すように、環骨格伸縮振動ではH<sup>+</sup>がつくことにより、1600cm<sup>-1</sup>および1000cm<sup>-1</sup>付近のバンドがシフトし、イオン形の区別がつけられる。特に1000cm<sup>-1</sup>

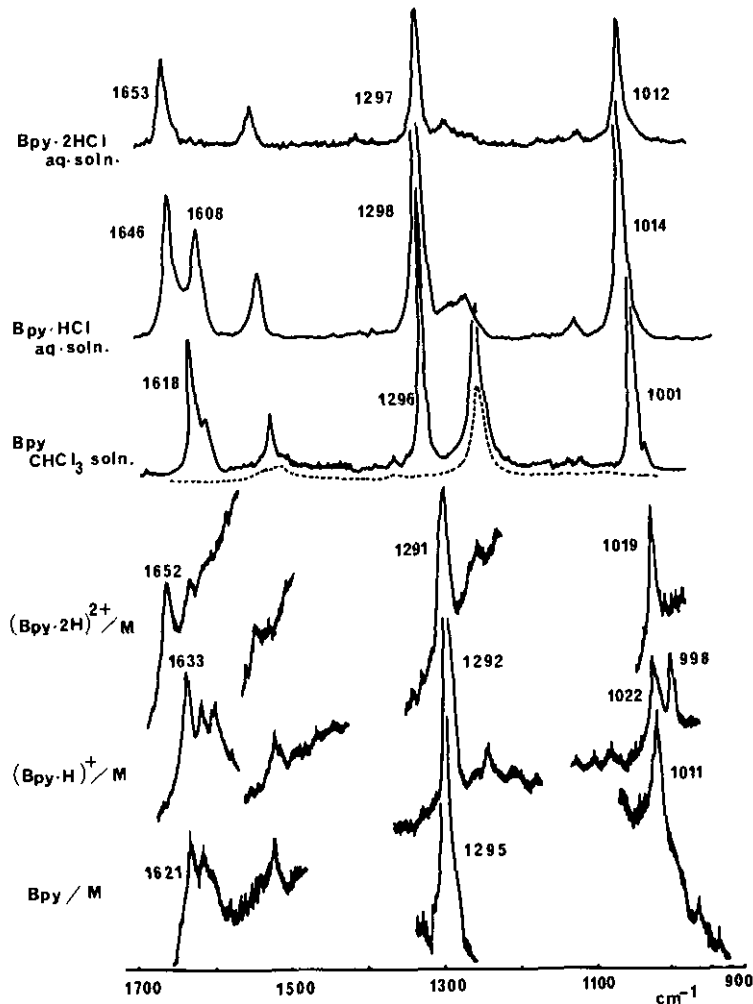


図 3 溶液およびモンモリロナイトに吸着したビピリジル化合物のラマンスペクトル  
 Fig. 3 Raman Spectra of 4,4'-Bipyridyliums in Solutions and Those Adsorbed on Montmorillonite

表 2 溶液およびモンモリロナイトに吸着したビピリジリウムのラマンスペクトル  
 Table 2 Observed Raman Frequencies for 4,4'-Bipyridyliums in Solutions and for Those Adsorbed on Montmorillonite

PAQ	PAQ/Mont.		BPY·2HCl BPY·2H <sup>+</sup> /Mont.			BPY·HCl BPY·H <sup>+</sup> /Mont.			BPY BPY/Mont.		
aq. soln.	cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$	aq. soln	cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$	aq. soln	cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$	powder	cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$
1654	1655	+1	1653	1652	-1	1646	1633	-7	1621	1621	0
							1614		1606	1612	
						1608	1594	-6	1596		
1537	1545	+8	1531	1532	+1	1521	1518	-3	1514	1520	+6
1299	1295	-4	1297	1291	-6	1298	1292	-6	1298	1295	-3
1284			1256	1247	-9	1230	1239	+9	1217		
			1074			1077	1078	+1	1078		
1193	1196	+6	1012	1019	+7	1014	1022	+8			
							998	-16	999	1011	+12
836	846	+10	763	764	+1	764	778	+14	756	771	+15
658	657	-1	644	645	+1	648	652	+4	659	657	-2
			560	574	+14	574	567	-7	571	568	-3
						564					
397	341		400	(404)		401	399	-2			
						381			384	386?	+2
			332			331			323, 313		
270	279	+9	269	275	+6	264	274	+10	265	290	+25

付近のバンドは吸着BPY·H<sup>+</sup>では2本に分かれて観測される。シリカやアルミナに吸着したピリジンでも、これに対応するバンドは波数のシフトが大きくピリジニウムイオンで991→1010cm<sup>-1</sup>と高波数にシフトし、Lewis酸の塩化アルミニウムへの吸着では1022cm<sup>-1</sup>へと大きくシフトしている<sup>7)</sup>。

表2の波数のシフトを見ると、paraquatとBPY·2H<sup>+</sup>イオンは全体にシフトが小さく、BPY·H<sup>+</sup>イオンと中性BPY分子で大きくなっている。これから完全なイオン形のは溶液中のイオンの形をそのまま吸着形でも保っているがBPY·H<sup>+</sup>およびBPYは粘土中でピリジン環のねじれ角が溶液と異なるとか粘土中の水または水酸基との水素結合が起きていると考えられる。BPY分子の吸着スペクトルはBPYのエタノール溶液のスペクトルと一番似ており、吸着BPYと粘土中の水やOHとの水素結合が考えられる。またXPSの結果ではBPY·2H<sup>+</sup>、BPY·H<sup>+</sup>では交換性陽イオンNa<sup>+</sup>は残っていないが、BPYの場合は1/3程度のNa<sup>+</sup>が残っておりBPYのNa<sup>+</sup>への弱い配位も考えられる。

Windeのシリカやアルミナに吸着したビフェニルのラマンの研究では、単体のビフェニルからのシフトが735cm<sup>-1</sup>のCH面外振動(Ag)と315cm<sup>-1</sup>の環間の伸縮振動で大きいことが観測されている<sup>14)</sup>。その結果と比較すると粘土に吸着したビピリジルのシフトはシリカへの吸着の場合と大体同じくら

いになっている。また、ビピリジルの場合は  $300\text{cm}^{-1}$  付近の環間 C-C 伸縮振動の強度が吸着により非常に弱くなり、それより低波数の  $270\text{cm}^{-1}$  付近の環面外振動が  $6\sim 25\text{cm}^{-1}$  高波数側にシフトしているのが観測された。Paraquat および diquat のモンモリロナイトへの吸着のスペクトルは Haque らによって研究されている<sup>11)</sup>。吸着により特に CH 面外振動にシフトが大きい (paraquat  $852\rightarrow 834\text{cm}^{-1}$ , diquat  $791\rightarrow 782\text{cm}^{-1}$ ) として、モンモリロナイトへの吸着に電荷移動型錯体を考えているが、この領域には粘土自体の吸収も含め何本かの吸収がありその帰属があいまいなこと、および吸着により赤外活性 CH 面外振動は強度が非常に弱くなることからはっきりした結論は得られない。Khan は腐蝕酸への paraquat, diquat の吸着の赤外スペクトル測定を行い、paraquat  $815\rightarrow 825\text{cm}^{-1}$ , diquat  $792\rightarrow 765\text{cm}^{-1}$  への CH 面外振動の互いに逆方向へのシフトを観測し、これを電荷移動型錯体形成の結果としている<sup>12)</sup>。

低波数領域まで測定できたラマンスペクトルの結果からは、paraquat および  $\text{BPY}\cdot 2\text{H}^+$  イオンはモンモリロナイトに吸着しても溶液中のイオンに近い形で陽イオン交換で吸着しており、中性 BPY は OH や水との水素結合、 $\text{Na}^+$  への弱い配位が考えられた。

XPS により吸着したビピリジルの N 1s スペクトルを測定したところ、図 4 のようになり、二種の N (ビピリジリウムイオンとビピリジル) が見分けられる。モンモリロナイトの Al に対する N 1s の強度比をとると、 $\text{BPY}\cdot \text{H}^+$  イオンは  $\text{BPY}\cdot 2\text{H}^+$  や paraquat の 2 倍量吸着していることがわかり、 $\text{NH}_4^+$  イオンの吸着量との比較からも確かに陽イオン交換による吸着であることを示している。(表 3) 中性の BPY 吸着量が  $\text{BPY}\cdot 2\text{H}^+$  と大体同じなのは偶然なのか、吸着サイトの関係があるのか分からない。

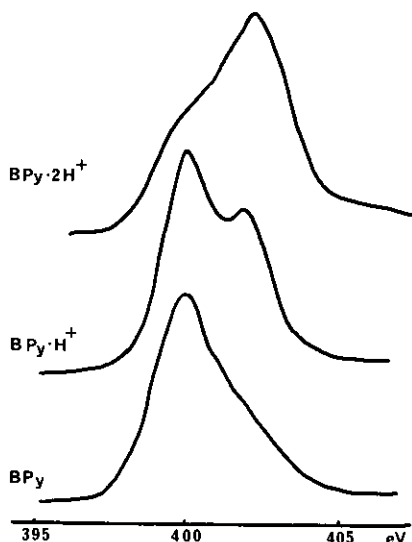


図 4 モンモリロナイトに吸着したビピリジルの XPS N 1s スペクトル  
Fig. 4 N 1s Spectra of Bipyridiliums Adsorbed on Montmorillonite

表 3 モンモリロナイトに吸着したビピリジルの N 1s 結合エネルギーとその強度  
 Table 3 N 1s Binding Energies and Intensities of 4,4'-Bipyridyliums Adsorbed on Montmorillonite

	N 1s Binding Energy (eV) (Si 2s = 153.4 eV)		Intensity · N 1s/A12p
BPY/Mont.	399.2	(401.5)	0.60
BPY-H <sup>+</sup> /Mont.	399.6	401.6	1.42
BPY-2H <sup>+</sup> /Mont.	(399.2)	401.7	0.63
PAQ <sup>2+</sup> /Mont.		402.0	0.59
PAQ <sup>2+</sup>		401.9	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /Mont		402.0	0.61

カオリナイトに paraquat, BPY·2H<sup>+</sup>を吸着させ赤外スペクトルを測定したが、スペクトルはモンモリロナイトの場合と同じだが吸着量は非常に少なくモンモリロナイトの1/20以下であった。

ビピリジル化合物が吸着したモンモリロナイトの粉末X線回折により(001)層間距離の測定を行ったところ、表4のようになった。これらのうちNa<sup>+</sup>の場合は、室温放置による空气中水分の吸着、室温シリカゲル上の乾燥による水の脱離で(001)は12.2~15.5Åまで変化するが、ビピリジル吸着の場合は室温排気ではほとんど変化せず、ビピリジル吸着で吸着水は、ほとんど追い出されているのが確かめられる。完全に水が脱離したときのNa<sup>+</sup>の(001)は9.6Åであり<sup>15)</sup> paraquat, BPY·2H<sup>+</sup> diquat イオンは、12.7Åとほぼ同じなので、これらはピリジン環を粘土の層に対し平行にして吸着している。それに対し、BPY·H<sup>+</sup>, BPYは層間距離が広がっており、ピリジン環が互いにねじれていることや、層に対して傾いて吸着していることを示している。

### 2.2.2 2,2'-ビピリジルの吸着と共鳴ラマン

2,2'-ビピリジルは金属イオンと錯化合物をつくりやすいため、モンモリロナイトの懸濁液に加え

表 4 ビピリジル化合物が吸着したモンモリロナイトの(001)層間距離  
 Table 4 Lattice (001) Spacings for Na<sup>+</sup>-Montmorillonite after Adsorption of Bipyridyliums

Interlayer Species	(001) Spacing Å	Interlayer Regularity
Na <sup>+</sup>	12.18	○
Paraquat	12.55	○
Diquat	12.69	△
4,4'-Bipyridyl-2H <sup>+</sup>	12.81	○
4,4'-Bipyridyl-H <sup>+</sup>	14.79	×
4,4'-Bipyridyl	15.29	×
2,2'-Bipyridyl	15.53, 12.56	×

ると、モンモリロナイトに含まれる  $\text{Fe}^{3+}$  イオンと反応して  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  が生成され淡紅色となる。このモンモリロナイトの赤外およびラマンスペクトルを図5に示した。

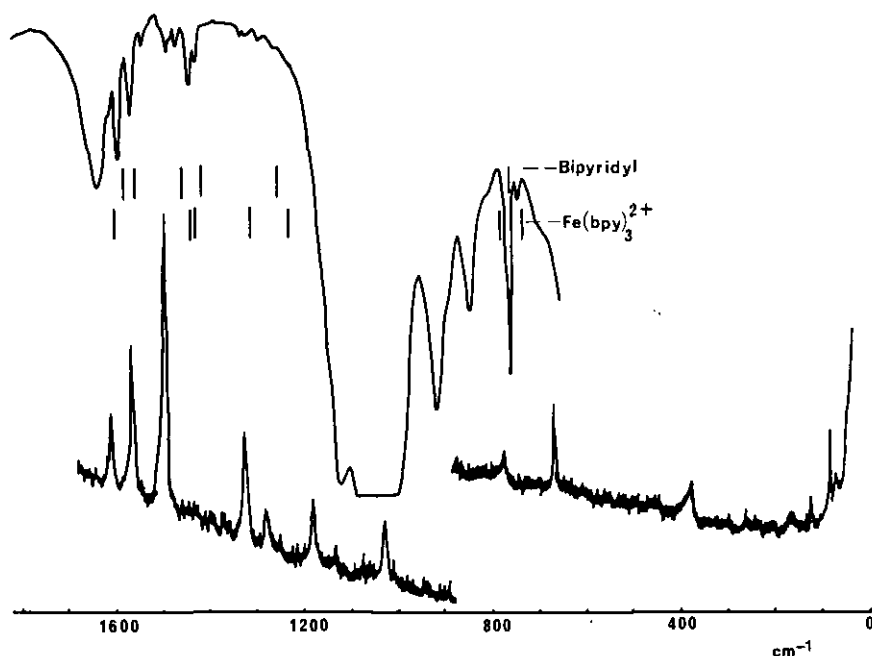


図 5 モンモリロナイトに吸着した2,2'-ビピリジルの赤外およびラマンスペクトル (ラマン光源 514.5nm)

Fig. 5 Infrared and Resonance Raman Spectra of 2,2'-Bipyridyl Adsorbed on Montmorillonite

赤外スペクトルの下に棒線で示した単体の2,2'-ビピリジルおよび  $\text{Fe}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  のスペクトル線と比較するとモンモリロナイトに吸着した2,2'-ビピリジルの赤外スペクトルは、単体のビピリジルとよく対応し、大部分のビピリジルは中性分子の形で吸着していることが分かる。しかし  $\text{Ar}^+$  レーザーの514.5nmを光源として測定したラマンスペクトルは、 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  のスペクトル線のみを示す<sup>16)</sup>。 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  の電子スペクトルは490nmと523nmにピークのある幅広い吸収帯を持つので、514.5nmのレーザー線で励起すると共鳴ラマン効果が起こり、少量である  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  によるラマン線が非常に強くなり、選択的に観測されたのである。モンモリロナイト中の鉄は乾燥重量当たり  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の形で1.93%となっているが、大部分は  $\text{Al}^{3+}$  との置き換えで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  格子に入り込んでいると考えられ、水酸化鉄の形で残っているのはこれよりずっと少ない。ラマンスペクトルでこの場合観測している  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  は、2,2'-ビピリジル単体の形で吸着している量の1/100以下と推定できる。このように共鳴ラマン効果を使用すると、試料によって光源の波長を変えれば、感度よく測定が可能である。

図6には溶液の場合の共鳴ラマンスペクトルの例を示した。共鳴ラマンと普通のラマンの強度比較をするために内部標準として0.5Mの $K_2SO_4$ を加え $1000\text{cm}^{-1}$ 付近の $SO_4^{2-}$ の対称伸縮振動が示してある。図に示すように共鳴ラマンになると $10^4$ 倍近い強度の増加が見られる。

図7はモンモリロナイトに吸着したアクリジンオレンジを488.0nmを光源として測定した時のラ

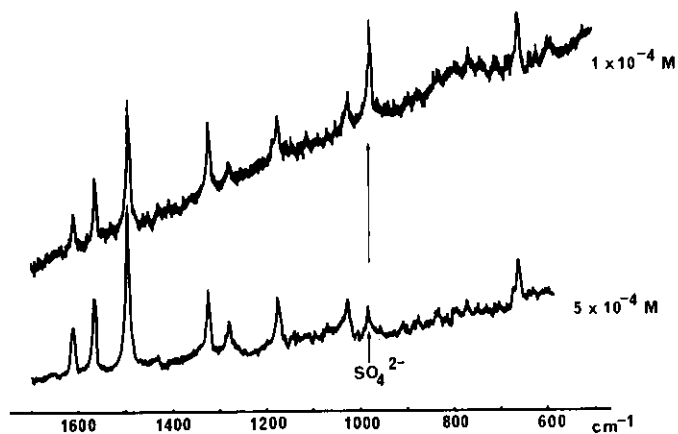


図 6  $Fe(bpy)_3Cl_2$  の 0.5M  $K_2SO_4$  水溶液の共鳴ラマンスペクトル

Fig. 6 Resonance Raman Spectra of  $Fe(2,2'-bpy)_3Cl_2$  in 0.5M  $K_2SO_4$  Aqueous Solution

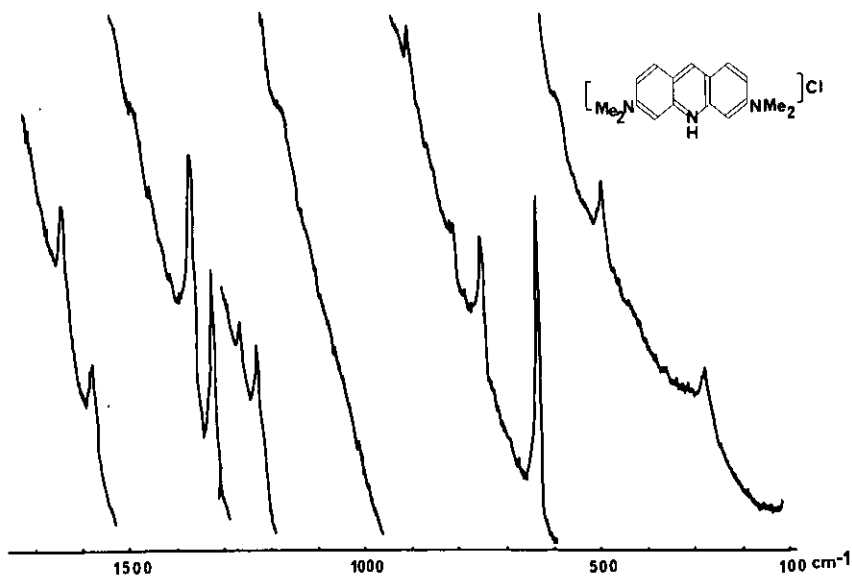


図 7 モンモリロナイトに吸着したアクリジンオレンジの共鳴ラマンスペクトル (ラマン光源488.0nm)

Fig. 7 Resonance Raman Spectrum of Acridine Orange Adsorbed on Montmorillonite



マンスペクトルである。アクリジンオレンジは492nmに吸収を持つ、蛍光性染料である。この溶液は、蛍光が強クラマンスペクトルの測定はできなかったが、粘土に吸着した場合は蛍光のためバックグラウンドはかなり傾斜しているが、それ以上に強いラマン線がはっきり観測される。このように共鳴ラマンを使用すれば、蛍光のある分子でも粘土への吸着により消光されやすくなり、溶液の場合よりもかなり広範囲に測定可能になることを示している。

### 2.3 結論

モンモリロナイトに吸着したビピリジリウムイオン (paraquat,  $\text{BPY} \cdot 2\text{H}^+$ ) は陽イオン交換により吸着し、溶液中のイオン形をそのまま保持して層間に平行に吸着する。ビピリジル分子またはピリジン環の一つが中性の  $4,4'\text{-BPY} \cdot \text{H}^+$  はモンモリロナイト中の水分やOHとの水素結合のため吸着状態では溶液中の構造と違っている。

共鳴ラマン効果を使用すれば、ラマン法は固体上の吸着種の吸着状態の研究に赤外法以上に幅広く適用できることが分かった。

### 引用文献

- 1) 島内武彦・田隅三生・原田一誠編 (1977): レーザラマン分光学とその応用, 南江堂.
- 2) Thomas, D. M. (1977): Dimethylnitrosoamine detection and measurement using laser Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, **31**, 515-518.
- 3) van Haverbeke, L., P. F. Lynch and C. W. Brown (1978): Determination of industrial dyes in water by laser excited resonance Raman spectrometry. *Anal. Chem.*, **50**, 315-317.
- 4) Thiebeau, R. J., L. van Haverbeke and C. W. Brown (1978): Detection of water pollutants by laser excited resonance Raman spectroscopy; Pesticides and fungicides. *Appl. Spectrosc.*, **32**, 98-100.
- 5) Etz, E. S., G. J. Rosasco and J. B. Blaha (1978): Observation of the Raman effect from small, single particles; Its use in the chemical identification of airborne particulates. *Environmental Pollutants*, Toribara T. Y. *et al.* ed., 413-456.
- 6) Little, L. H. (1966): *Infrared Spectra of Adsorbed Species*. Academic Press, New York.
- 7) Egerton, T. A. and A. H. Hardin (1975): The application of Raman spectroscopy to surface chemical studies. *Catalysis Rev.*, **11**, 71-116.
- 8) Cooney, R. P., G. Curthoys and N. T. Tam (1975): Laser Raman spectroscopy and its application to the study of adsorbed species. *Adv. Catal.*, **24**, 293-342.
- 9) 山田晴河 (1980): 吸着分子のレーザーラマン散乱, *分光研究*, **30**, 269-286.
- 10) Hayes, M. H. B., M. E. Pick and B. A. Toms (1975): Interactions between clay minerals and bipyridylum herbicides. *Residue Rev.*, **57**, 1-25
- 11) Haque, R., S. Lilley and W. R. Coshov (1970): Mechanism of adsorption of Diquat and Paraquat on Montmorillonite surface. *J. Colloid Interface Sci.*, **33**, 185-188.
- 12) Khan, S. U. (1974): Humic substances reactions involving bipyridylum herbicides in soil and aquatic environments. *Residue Rev.*, **52**, 1-26
- 13) Khan, S. U. (1980): Pesticides in the soil environment. *Fundamental Aspects of Pollution Control and Environmental Science.*, Elsevier, Vol. 5.

- 14) Winde, H. (1976): Ramanspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Benzol, Naphthalin und Diphenyl an  $\text{SiO}_2$ , porösem Glas und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Z. phys. Chemie, Leipzig*, **257**, 392–402.
- 15) Thomas, J. M., J. M. Adams, S. H. Graham and D. T. B. Tenakoon (1977): Chemical conversion using sheet-silicate intercalates. *Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage*, Goodenough J. B. and M. S. Whittingham ed., *Adv. in Chem. Series 163*, ACS.
- 16) Clark, R. J. H., P. C. Turtle, D. P. Strommen, B. Streusand, J. Kincard and K. Nakamoto (1977): Resonance Raman spectra and excitation profiles of Tris ( $\alpha$ -diimine) complexes of Iron (II). *Inorg. Chem.*, **16**, 84–89.

### IV—3. Field Desorption Mass SpectrometryにおけるElectro-Optical Ion Detectorによるイオンの同時検出法の検討

#### Electro-Optical Ion Detector for Field Desorption Mass Spectrometry

白石 寛明<sup>1</sup>・大槻 晃<sup>1</sup>

Hiroaki SHIRAISHI<sup>1</sup> and Akira OTSUKI<sup>1</sup>

#### Abstract

A JEOL OI-SG Mattauch-Herzog geometry mass spectrometer has been equipped with a microchannel plate electromultiplier array and a P-20 phosphor. The optical image is detected by photodiode array controlled by a computer. The limitation of the detector system have been examined in electron impact, field ionization and field desorption mode. The results show that saturation of the microchannel plate reduces the possibility of the increase in the dynamic range.

#### 1. まえがき

有機化合物の高感度分析法の一つに質量分析法(MS)がある。比較的揮発性の高い試料に対しては、ガスクロマトグラフィー(GC)からの溶出成分を直接MSに導入する手法(GCMS)が開発され、この種の有機化合物の分析に広く利用されている。しかし、揮発性の小さい極性物質や熱により分解を起こしやすい化合物をGCMSにより分析する場合には、蒸気圧を高めるために種々の誘導体にしなければならないなどの問題が生じてくる。電界脱離質量分析法(Field Desorption Mass Spectrometry: FDMS)は、H. D. Beckeyにより開発された手法で、吸着分子が強電界( $1 \sim 5 \times 10^8$  V/cm)下でイオンとして脱離する、いわゆる電界脱離(FD)現象を質量分析に応用したものである。FDによるイオン化は、試料の蒸発を必要としないもので他のイオン化法と比較して試料の受ける熱エネルギーが小さく、極性化合物でも分子イオンを得ることができる。

しかし、FDMSにはサンプル量、エミッター温度、試料中の不純物、あるいはエミッターの形状等の因子により生成するイオン種が変化するという問題と共に、イオン電流が微少で不安定であり、イオンの検出に技術を要するといった測定上の問題点があることが知られている。FDマスペクトルを二次電子増倍管を用いる電気検出法で測定するには、電場あるいは磁場の

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, The National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

掃引が必要となるが、単一の掃引で得られるスペクトルは再現性に乏しく、繰り返し掃引を行いマルチチャンネルアナライザやデータ処理装置によってスペクトルを平均化する必要がある。微少でかつ不安定なイオン電流から再現性の良いスペクトルを得るには掃引法は本質的に不利であり、H.-R.Schultenは、FDMSに関する多くの論文の中で、イオンを積算・同時検出できる写真乾板を検出器として使用しこの欠点を克服した。しかし、乾板を用いる検出法は二次電子増倍管による電気検出法と比較すると、測定に時間がかかる上に、感度・定量性に問題が残る。

Electro-Optical Ion Detector (EOID) は、イオンの高感度な同時検出器としての可能性が示され<sup>1)</sup>、現在、基礎的な研究がなされている。この検出器の特徴は、二次電子増倍管による電気検出法の高感度性と、乾板法による積算・同時検出の能力をもつことにあり、マイクロチャンネルプレート (MCP) の二次元的な増倍作用を利用している。MCPからの出力は、マルチアノード<sup>2)</sup> やshaped resistive anode<sup>3)</sup> を用いる例があるが、分解能 (それぞれ、0.5 lp/mm, 5 lp/mm) の点から、蛍光板により光に変換されたのち、ビジコンカメラ<sup>4, 5)</sup> やフォトダイオードアレイ (PDA)<sup>6)</sup> により検出される。また従来のイオン光学系が必ずしもEOIDに相当ではないことから、四重極レンズを利用した新しいイオン光学系をもつ質量分析計も製作されている<sup>7)</sup>。EOIDシステムによるスペクトルの測定例は少なく、その評価はまだ流動的であるが、イオンを同時検出するというEOIDの特徴を生かし、キャピラリーGC/MS<sup>8, 9)</sup>、レーザーデソープション-MS<sup>10)</sup>、スパークMS<sup>11)</sup>への応用等が報告されている。

極性有機化合物や高分子量化合物の微量分析におけるFDMSのはたす役割は大きく、その高感度化と、再現性の向上が望まれている。FDMSにおけるイオン検出上の問題はEOIDを用いることにより改善されると期待される。そこで、MCPとPDAを用いてEOIDシステムを製作し、このシステムに対する基礎的検討を行った。

## 2. 実験

質量分析計は、O1-SG Mattauch-Herzog型二重収束質量分析計 (日本電子) を一部改造して使用した。

MCP (浜松テレビ) は、有効径25mm、4チャンネル径12 $\mu$ mのものを2枚互いに8°/8°のバイアス角を持たせタンデム型で使用した。蛍光面は、ファイバプレート (ファイバー径6 $\mu$ m, 有効径25mm) にP-20の蛍光体 (アルミ蒸着タイプ) を塗布したものを使用した。

PDAは25 $\mu$ m (幅) × 2.5 mm (高さ) のフォトダイオードが1024個配列しているレチコンRL-1024 SFを使用し、レチコン社製の評価用ボードにより室温で動作させた。

データ処理には、32Kワードの容量をもつTI 990/10ミニコンピュータ (テキサスインスツルメント) を使用した。データはフロッピーディスクに保存し、グラフィックディスプレイ (テクトロニクス4006)、あるいは、XYプロッタ (渡辺測器 マイプロット) により出力した。

マススペクトルの測定は、FD/FI/EI共用イオン源 (日本電子) を用いた。FD, FIスペク

トルの測定は、加速電圧10 kV、カソード電圧 -3 kVで行い、エミッタは10 μm(直径)のタングステン線をベンゾニトリルで高温活性化したカーボンエミッタを用い、エミッタ電流はエミッタカレントプログラマにより制御した。EI スペクトルは、イオン化電圧75eV、イオン化電流 100 μA、加速電圧 10 kVで測定した。

### 3. EOID システムの概要

図1にEOIDシステムの原理図を示した。Mattauch-Herzog型質量分析計では、イオンの収束面に強磁場が存在するために、MCP-蛍光面全体をパーマロイ(Fe・Ni合金)により磁気シールドした。MCPと蛍光面との距離は1 mmとした。質量分析計にはすでに二次電子倍增管を用いる電気検出器が装着されているので、この性能はできるだけ損なわないようにし、MCPはのぞき窓の付いた真空フランジにより収束面上の多少低質量側に固定した(図2)。

PDAは、付属の基板の一部を改造し、マイクロコンピュータから積分時間の制御を可能とした。ビデオ信号は、12ビットのAD変換器を経て、2 KワードのRAMに記憶させ、マイクロコンピュータによりRAMから順次データを取り込んで可算処理を行う(図3)。データはフロッピーディスクに保存され、マススペクトルやマスクロマトグラム(各チャンネルの出力強度の時間変化)を出力することができる。PDAは256 kHzのクロックで動作させ、サンプリング周波数は64 kHzで、RAMへのデータの取り込みには16 m秒かかり、マイクロコンピュータへの取り込みは最少で80 m秒である。

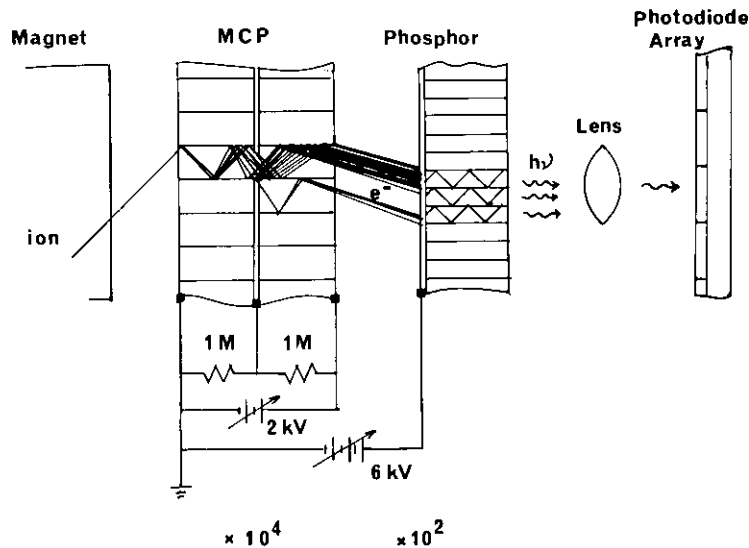


図 1 Electro-Optical Ion Detector の原理

Fig. 1 Schematic representation of electro-optical ion detector

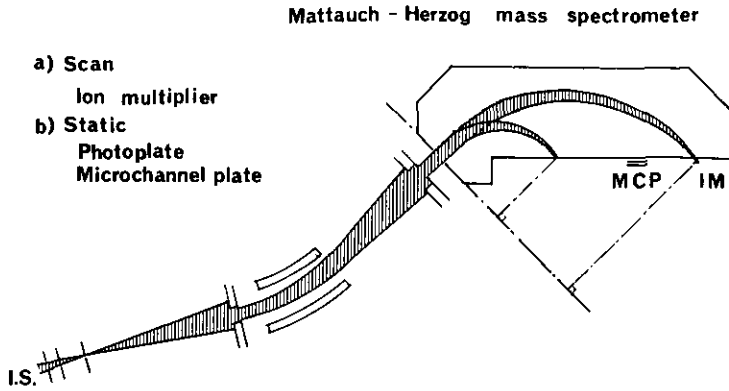


図 2 Mattauch-Herzog型質量分析計  
 I.S.; イオン源, I.M.; 二次電子増倍管  
 Fig. 2 Mattauch-Herzog geometry mass spectrometer  
 I.S.; ion source, I.M.; ion multiplier

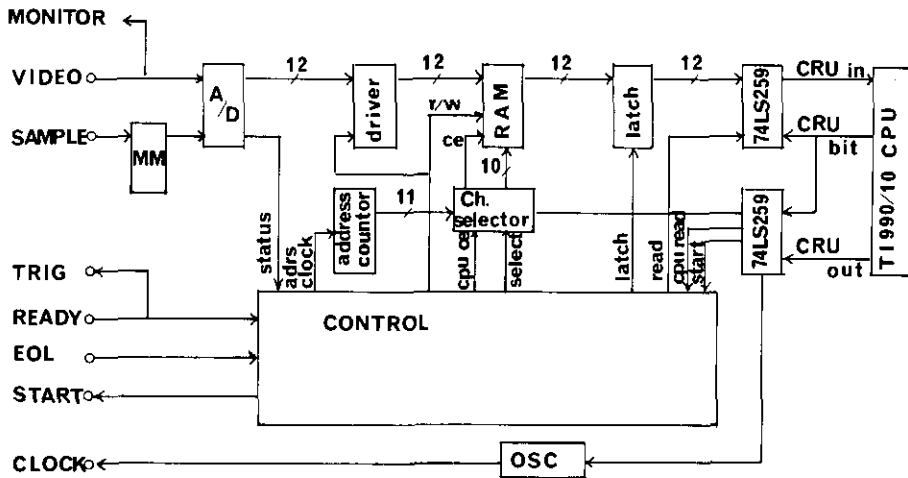


図 3 フォトダイオードアレイとコンピュータとのインターフェイス  
 Fig. 3 Interface between photodiode array and computer

#### 4. 結果と考察

EOIDは、MCPの軸と磁場が垂直の場合、MCPの利得の低下、出力電流が蛍光面に到達せず、フィードバックするなどの問題が知られており、その解決法として、MCPの面を傾ける<sup>1)</sup>、MCPの前にイメージコンバータを使用する<sup>2)</sup>、磁気シールドする<sup>1)</sup>などの方法が報告されている。本研究では、磁気シールドする方法をとったが、図4に示すように、最大磁場強度(13000ガウス)でも、蛍光面上で光のイメージとしてPFK(Perfluorokerosene)のEIスペクトルの $m/z$  467, 481,

493, 505, 517, 531 の特徴的なパターンが観測されており、この条件下でも MCP は動作することが分かった。図5に同じスペクトルを MCP の利得を上げ、蛍光面に与える電圧を下げた場合のイメージを示した。星状に画像のむらが現れていることが分かる。これは、MCP の各チャンネルの利得の相異、出力電流の増加に伴う残留ガスのイオン化と MCP へのスパッタリング等の原因が考えられる。一般的傾向として、MCP の利得は大きくせず、MCP - 蛍光面間に高い電圧をかけた方がよい画像が得られた。

得られる画像は、レンズ ( $f$  70mm, F1.4) で PDA 上に結像させ検出した。PDA のビデオ出力は、露光時間と入射光量の積に比例するが、露光時間には暗電流により規定される限度がある。PFK の  $m/z$  69 のイオンによって生じる光を入射光として一定に保ち、露光時間と測定された  $m/z$  69 のピークの高さの関係を図6に示した。室温での測定では、0.3秒まで直線性があることが分かった。露光時間を延ばすにつれて、電気的ノイズが増えていくが、1秒程度までは使用可能であった。

図7に同じイオン量で、MCP の利得を変化させた場合のアセトンの FI スペクトルを示す。図の上方が PDA からの生データで下方が PDA の電気的ノイズをミニコンピュータで減算したものである。 $m/z$  58, 59, 60 の相対強度は MCP の利得の違いで大きく異なることが分かる。これは、MCP の飽和特性によるものと考えられる。

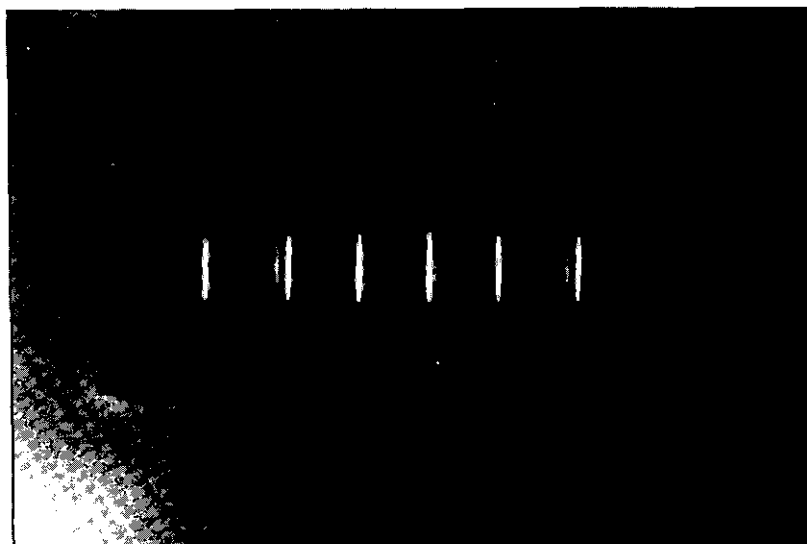


図 4 Perfluoro kerosene (PFK) の EI スペクトル  
(蛍光面上での光のイメージ)

Fig. 4 EI spectrum of PFK (optical image on P-20 phosphor)



図 5 Perfluoro kerosene ( P F K ) の EI スペクトル  
 ( 蛍光面上での光のイメージ )  
 Fig. 5 EI spectrum of PFK (optical image on P-20 phosphor)

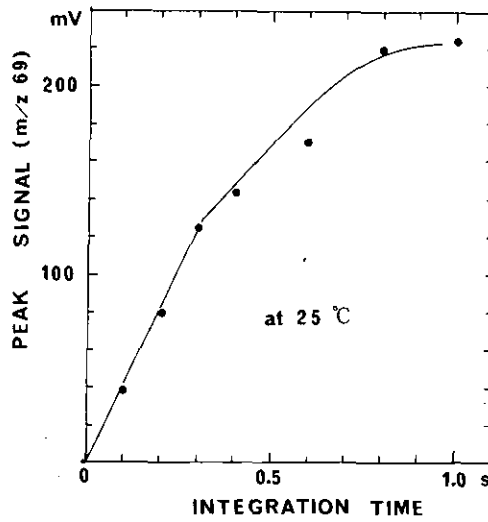


図 6 ピーク強度と露光時間との関係  
 Fig. 6 The relation between integration time and peak intensity



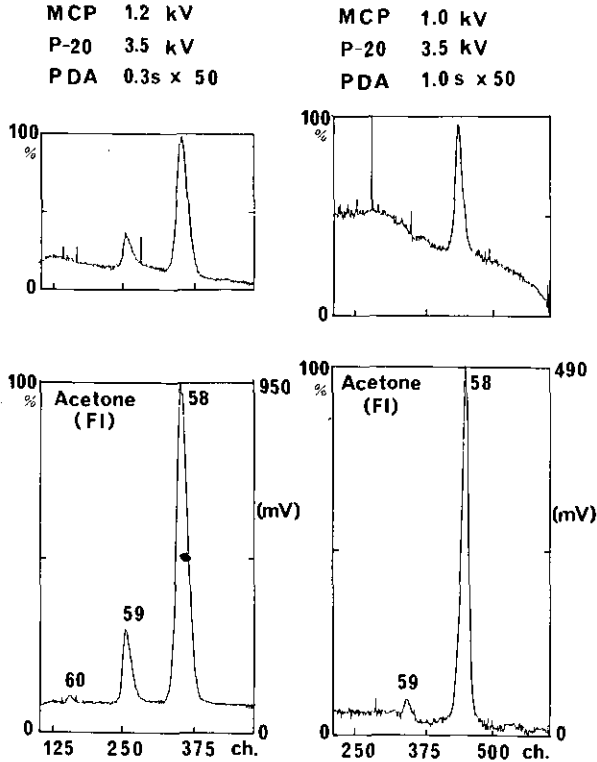


図 7 入射イオン量に対するアセトンの FI スペクトルの変化  
 Fig. 7 Effect of input ion current intensity on FI mass spectrum of acetone

MCP の出力電流を多くとった場合の、光強度の時間変化を PDA により観測した例を図 8 に示した。入射イオンビームは PEK の  $m/z$  69 を用い、一定とした。ピークの頂点の部分でも裾の部分でも 3.5 分後には初期の強度の半分程度に減少していることが分かる。これは、MCP からの出力電流を多くとると、それに伴い MCP の出力端に正電荷が残り、それが後続の電子増倍を抑える効果をもつため、MCP の利得が低下してしまうためであると考えられる。正電荷は、MCP を流れるスプリット電流により中和されるが、MCP が高抵抗であるためスプリット電流は小さく、利得の回復には時間がかかった。

一般に、MCP の出力電流は、スプリット電流の 5% まで取り出せると言われている。今回用いた MCP のスプリット電流は 1 kV で  $2.7 \times 10^{-6}$  A であり、MCP 全体 ( $4.91 \text{ cm}^2$ ) で出力電流は  $0.14 \times 10^{-6}$  A まで取り出すことが可能である。これは PDA のチャンネルに対応する面積 ( $6.25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ) では  $1.7 \times 10^{-11}$  A に相当する。蛍光板による増倍 (100 phton/electron) とレンズ等による光の減少 (1/100) を相殺して考えると、PDA 上には  $1.1 \times 10^8$  photon/s の光 (560 nm) が到達すると考えられ、これは  $3.8 \times 10^{-11}$  joule/s となる。一方、PDA は  $1.4 \times 10^{-11}$  coul

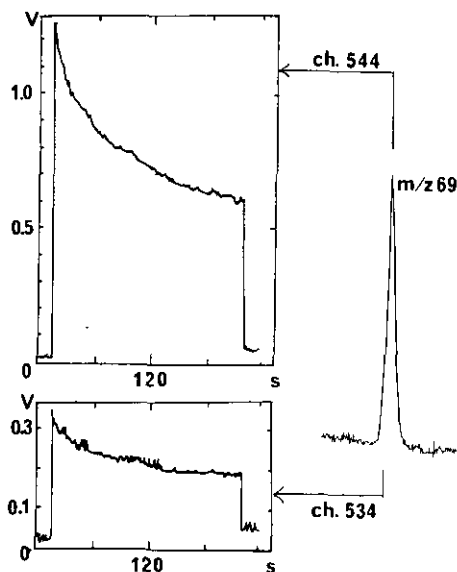


図 8 過負荷によるマイクロチャンネルプレートの利得低下  
 Fig. 8 Effect of overload of input ion current on microchannel plate

で飽和し、560 nm に対する感度は  $2.0 \times 10^{-4}$  coul/joul/cm<sup>2</sup> であるから、PDA の 1 チャンネルが飽和するには  $4.4 \times 10^{-11}$  joul の光が必要である。MCP を 600 V で動作させ、PDA の露光時間を 0.3 秒とすると、PDA の 1 チャンネルには最大、 $3.8 \times 10^{-11} \times 0.6 \times 0.3 = 6.8 \times 10^{-12}$  joul の光が到達すると推定できる。これは PDA の飽和レベルの 15% に相当するが、実際には 6% 程度で MCP の利得の低下が起こり始めた。

図 9 に MCP の飽和が起きないところで、PFK の EI スペクトルを測定したもので、m/z 217, 218, 231, 243 の相対強度は同一条件下で二次電子増倍管を用いて検出したスペクトルとよい一致を示している。両者とも測定時間は 3 秒で、感度的にはほぼ同じであると思われる。EOID で測定したスペクトルは、分解能が図 5 に示したものに比較してかなり低下しているが、これはレンズの解像度が悪いためと思われる。

FDMS への応用は今後の課題であるが、一例として、ドデシルトリメチルアンモニウム塩の FD マススペクトルを図 10 に示した。

### 5. 問題点と今後の課題

MCP の出力電流が大きくとれないことは EOID システムの本質的な欠点であるが、低電流の増幅には良い結果が得られるものと期待される。現在のところ分解能と光の検出器の感度の向上が課題であるが、このためには PDA をできるだけ蛍光面に近付けファイバカップリングする、あるいは、光の検出器を高感度のものに変更する必要がある。

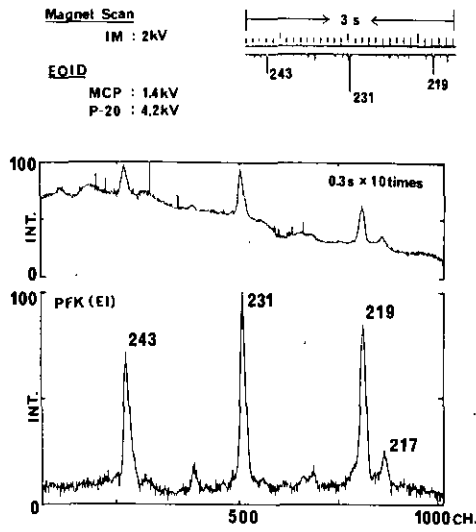


図 9 二次電子増倍管および Electro-Optical Ion Detector システムで得られた PFK の EI スペクトル

Fig. 9 EI spectra of PFK detected by ion multiplier and electro-optical ion detector system

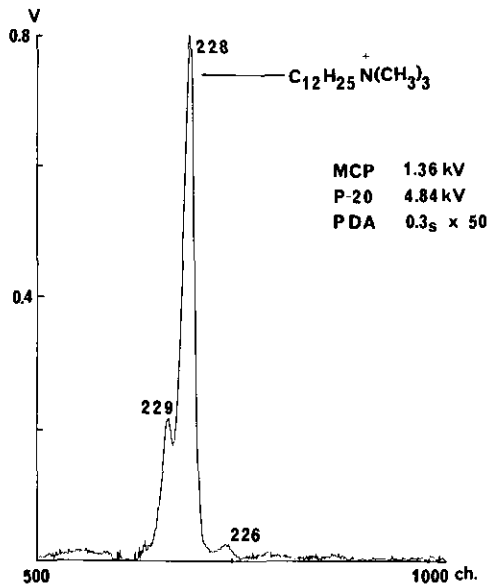


図 10 トリメチルドデシルアンモニウム塩の FD マススペクトル

Fig. 10 FD mass spectrum of trimethyldodecyl ammonium chloride

## 6. 謝 辞

計測技術部、分析室の伊藤裕康氏には、種々の有役な助言と協力を得ました。ここに深く感謝致します。

## 引 用 文 献

- 1) Giffin, C. E., H. G. Boettger and D. D. Norris (1974): An electro-optical detector for focal plane mass spectrometers. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **15**, 437-449.
- 2) Nowak, P. J. C. M., H. H. Holsboer, W. Heubers and R. W. Wijnaendts (1980): A parallel detection system for mass spectrometer. *Int. J. Mass Ion Phys.*, **34**, 375-382.
- 3) Aberth, W. (1981): An imaging detector system for mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **37**, 379-382.
- 4) Tuithof, H. H., A. J. H. Boerboom and H. L. C. Meuzelaar (1975): Simultaneous detection of a mass spectrum using a channeltron electron multiplier array. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **17**, 299-307.
- 5) Beynon, J. H., D. O. Jones and R. G. Cooks (1975): Imaging Detector for mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **47**, 1734-1738.
- 6) Boettger, H. G., C. E. Giffin and D. D. Norris (1979): *Electro-optical ion detector in mass spectrometry simultaneous monitoring of all ions over wide mass range.* ACS symposium series 102, Multi channel image detector, Am. Chem. Soc., Washington, D. C.
- 7) Tuithof, H. H. and A. J. H. Boerboom (1976): Variation of the dispersion and inclination of the focal plane of a single-focussing mass spectrometer by use of two quadropoles., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **20**, 107-121.
- 8) Hedfjäll, B. and R. Ryhage (1979): Electro-optical ion detector for capillary column gas chromatography/negative ion mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **51**, 1687-1690.
- 9) Hedfjäll, B. and R. Ryhage (1981): Electrooptical ion detector for gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **53**, 1641-1644.
- 10) Posthumus, M. A., P. G. Kistemaker, H. L. C. Meuzelaar and M. C. Ten Noever de Brauw (1978): Laser desorption-mass spectrometry of polar nonvolatile bio-organic molecules. *Anal. Chem.*, **50**, 985-991.
- 11) Donohue, D. L., J. A. Carter and G. Mamantov (1980): An electro-optical ion detector for spark source mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **33**, 45-55.
- 12) Radermacher, L., H. E. Beske, H. Holzbrecher and D. Maeckeburg (1976): Ein ortsäuflosender Ionendetektor mit Channelplate., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **20**, 333-335.

## 国立公害研究所特別研究成果報告

- 第 1 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 — 霞ヶ浦を対象域として. (1977)
- 第 2 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和51/52年度 研究報告. (1978)

(改 称)

## 国立公害研究所研究報告

- 第 3 号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae) (1978)  
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属 9 種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第 4 号 スモッグチャンバーによる炭化水素 — 窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和52年度 中間報告. (1978)
- 第 5 号 芳香族炭化水素 — 窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究 — 昭和51/52年度 研究報告. (1978)
- 第 6 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅱ) — 霞ヶ浦を中心として. (1979)
- 第 7 号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)  
(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- 第 8 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和52/53年度 研究報告. (1979)
- 第 9 号 スモッグチャンバーによる炭化水素 — 窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和53年度 中間報告. (1979)
- 第 10 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和51/53年度 特別研究報告. (1979)
- 第 11 号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)  
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第 12 号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)  
(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第 13 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)  
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.  
Part 2 Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.  
(多摩川に発生するユスリカの研究  
— 第1報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係 —  
— 第2報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の20種について —)
- 第 14 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和53, 54年度 特別研究報告. (1980)
- 第 15 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和54年度 特別研究報告. (1980)
- 第 16 号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測. (1980)
- 第 17 号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果 — 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 昭和53/54年度 特別研究報告. (1980)

- 第 18 号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)  
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- 第 19 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅲ) — 霞ヶ浦(西浦)の湖流 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第 20 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅳ) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第 21 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅴ) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第 22 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅵ) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第 23 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅶ) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第 24 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅷ) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第 25 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅸ) — *Microcystis* (藍藻類) の増殖特性 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第 26 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(X) — 藻類培養試験法によるAGPの測定 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第 27 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(XI) — 研究総括 — 昭和53/54年度. (1981)
- 第 28 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54/55年度特別研究報告. (1981)
- 第 29 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)  
Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.  
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.  
(多摩川に発生するユスリカ類の研究  
— 第3報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthoclaadiinae 各種の記載と, その分布の下水汚染度との関係について —  
— 第4報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- 第 30 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和54/55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 31 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1981)
- 第 32 号 スモッグチャンバーによる炭化水素窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和54年度 特別研究報告 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(その1). (1982)
- 第 33 号 大気運動と大気拡散過程のシミュレーション — 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 34 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 35 号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究. (1982)
- 第 36 号 環境試料による長期的モニタリング手法に関する研究 — 昭和55, 56年度 特別研究報告. (1982)

### Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1\* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1966. (1977)
- No. 2\* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1977. (1978)

[ Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to: ]

### Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1977. (1978)
- No. 5\* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells – Research report in 1976-1977. (1978)
- No. 6\* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1977-1978. (1979)
- No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- No. 8\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1979)
- No. 9\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1978. (1979)
- No.10\* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1978. (1979)
- No.11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No.12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No.13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
  - Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
  - Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No.14\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.15\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1979. (1980)
- No.16\* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- No.17\* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes – Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region. (1980)
- No.18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- No.19\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Lake current of Kasumigaura (Nishiura) – 1978-1979. (1981)
- No.20\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Geomorphological and hydro-meteorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment – 1978-1979. (1981)

- No.21\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.22\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas -- Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.23\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Applicability of trophic state indices for lakes – 1978-1979. (1981)
- No.24\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources – 1978-1979. (1981)
- No.25\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Growth characteristics of *Microcystis* – 1978-1979. (1981)
- No.26\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of algal growth potential by algal assay procedure – 1978-1979. (1981)
- No.27\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Summary of Researches –1978-1979. (1981)
- No.28\* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Progress report in 1979-1980. (1981)
- No.29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)  
 Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.  
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- No.30\* Eutrophication and Red Tides in the coastal marine environment – Progress report in 1979-1980. (1982)
- No.31\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants -- Research report in 1980. (1981)
- No.32\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system –Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part I). (1982)
- No.33\* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the costal region – Simulation of atmospheric motions and diffusion processes – Progress report in 1980. (1982)
- No.34\* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1980. (1982)
- No.35\* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- No.36\* Studies on the method for long term environmental monitoring – Progress report in 1980-1981. (1982)

\* in Japanese



RESEARCH REPORT FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

No. 36

国立公害研究所研究報告 第36号

(R-36-'82)

---

昭和57年5月31日発行

編集・発行 国立公害研究所

茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

---

印刷 日青工業株式会社  
東京都港区西新橋2-5-10

Published by the National Institute for Environmental Studies

Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan

May 1982