

C-1 東アジアにおける酸性・酸化性物質の動態解明に関する研究

(1) 酸性・酸化性物質等の動態解明のための地上観測に関する研究

② 酸性雨データの解析手法に関する研究 (H3~)

研究代表者 国立公衆衛生院 原 宏

厚生省 国立公衆衛生院

地域環境衛生学部

溝口次夫

原 宏

(委託先) 東京工業大学

大学院総合理工学研究科環境化学工学専攻 鶴見 実

平成3-4年度合計予算額 10,328千円

[要旨]

酸性雨データの精度評価の基礎的検討と、発生源推定のためのデータ解析に関する研究を行なった。イオンバランスのスクリーニングの理論的な基準を作るために、正規分布モデルを開発した。必要なパラメーターの値を実験的に決定し、通常の測定であればイオンバランスの値がどの程度の範囲におさまるかを検討した。また、水素イオン濃度はpH電極で測定されるが、精度よく測定するのは容易ではなく、イオンバランスがとれない原因の一つであると思われる。この測定に伴う誤差要因とその大きさを理論的、実験的に評価した。さらに、自己無撞着の最小自乗法を応用し、発生源のデータを必要とせず、主要発生源の数とその化学組成を推定する方法を開発した。これを日本海側の岩見沢と吉野谷村のデータに応用し発生源について考察した。

[キーワード]

イオンバランス、測定精度、pH、発生源、硫酸塩、日本海側

1. はじめに

酸性雨のデータを解析するときには、そのデータの測定精度を十分に検討し、解析結果の解釈の範囲を的確に把握しておく必要がある。また、データの解析には種々の目的と方法があるが、降水成分の発生源を推定することは基本的な解析の一つである。

データの精度の評価にはいわゆるイオンバランスが用いられる。しかし、現在の、

その値の精度評価は経験的、便宜的である。この評価は酸性雨の調査・研究の結論の精度と直接関係して来るので、イオンバランスの値と測定誤差の関係を理論的に検討する必要がある。また、水素イオンの濃度は通常、pHを測定し、それから水素イオン濃度に換算される。このとき水素イオン濃度はpHの指数関数であるのでpHの測定精度が水素イオン濃度のそれに対し大きく影響して来る。pHのガラス電極による測定の誤差およびその要因を評価、検討する必要がある。

また、降水成分の発生源を推定する方法にはいわゆるEMB(Elemental Mass Balance)法などがあるが、発生源での化学組成を必要とする。Tsurumiは発生源のデータを必要としないで推定する方法を開発している。この方法を改良、発展させて、降水データからその成分の発生源を推定できるような自己無撞着の最小自乗法(SLS法)は応用範囲が広いので、降水化学用のSLS法を開発することが望まれる。

本研究では、まず、イオンバランスを評価するための定量的評価方法を理論的に開発した。さらに、必要なパラメーターを実験的に決定しイオンバランスを評価した。また、ガラス電極法による測定の理論的な問題と実験的な問題を検討した。冬期の日本海側の地域の降水は大陸からの影響を受けると示唆されているが、SLS法を改良して、これを日本海側の測定局の測定データに対し応用し、発生源について考察した。

## 2. イオンバランスのスクリーニングの基準のためのモデルの開発と検討

### 2.1 はじめに

イオンバランスによるチェックは、陽イオンによる電荷の和Cは、陰イオンによるそれ、Aに等しいという電気的中性の原理を応用したもので、降水中の電荷は、事実上、水素イオンなど主要9種類のイオンで説明ができるという経験則を根拠としている。このとき、イオンバランスは種々の指標で評価されるが、電荷の和を直接比較するもの( $C/A=R1$ )と降水試料の電気電導率の測定値( $\Lambda_{meas}$ )と計算値( $\Lambda_{calc}$ )を比較するもの( $\Lambda_{calc}/\Lambda_{meas}=R2$ )とに分けることができる<sup>1)</sup>。

イオンバランスが取れた状態ではR1とR2の値がそれぞれ1.00(unity)になるが、1.00から大きく外れるときは、通常測定されている以外のイオン、たとえば炭酸水素イオンや有機酸イオンなどの寄与が無視できないか、測定の誤差が大きいものと考えられる。測定誤差には偶然誤差と系統誤差があり、それぞれ同一試料の繰り返し再現性と標準試料によるクロスチェックで評価できる。したがって、R1またはR2の値が1.00から大きく外れるときは、そのデータを詳細に検討し再分析を含むなんらかの処置が必要である。このためにはR1とR2の1.00からの外れの許容範囲を評価する必要がある。現在、環境庁の調査などでは0.80-1.20を暫定的な許容範囲にしているが<sup>2)</sup>、偶然誤差のR1やR2に対する影響を定量的に考察する必要がある。

本研究ではまず数学的なモデル(ガウス分布モデル)を作成し、さらに実際の試料を繰り返し分析して相対誤差を実験的に評価した。これらを併せてR1とR2の値の確率分布を求め、分析精度を考察した

### 2.2 ガウス分布のモデル

開発したモデルをR1を例にして説明する。あるイオン、iの濃度の測定値はガ

ウスの誤差理論から測定値は $N(\mu_i, \sigma_i^2)$ のガウス分布していると仮定できる。各イオンの測定値がガウス分布に従うとき、それらの和もまたガウス分布に従うので、C、Aの分布は、それぞれ $N(\mu_C, \sigma_C^2)$ 、 $N(\mu_A, \sigma_A^2)$ と表わされる。このとき $R1(=C/A)$ が従う確率分布を求める必要があるが、 $\sigma_C$ 、 $\sigma_A$ がそれぞれ $\mu_C$ 、 $\mu_A$ より十分小さければ、 $R1$ の測定値もガウス分布、 $f_{R1}(X) = N(\mu_{R1}, \sigma_{R1}^2)$ で近似することができる。ここで、 $\mu_{R1} = \mu_C / \mu_A$ 、 $\sigma_{R1}^2 = (\mu_C / \mu_A)^2 (\sigma_C^2 / \mu_C^2 + \sigma_A^2 / \mu_A^2)$ である。

ここでは各イオンの濃度の平均値、 $\mu_i$ と分散、 $\sigma_i^2$ を、実際の降水試料の繰り返し分析値から得られる平均値と分散に等しいとしてこの分布関数を求めた。

また、 $R2$ の場合も $R1$ の場合と同様に $f_{R2}(X) = N(\mu_{R2}, \sigma_{R2}^2)$ を求めることができる。ここで、 $\mu_{R2} = \mu_{calc} / \mu_{meas}$ 、 $\mu_{calc} = \sum \lambda_i \mu_i$ 、 $\mu_{meas} = \Lambda_{meas}$ 、 $\sigma_{calc}^2 = \sum \lambda_i^2 \sigma_i^2$ 、 $\sigma_{meas}^2 = \sigma_{meas}^2$ である。

### 2. 3 降水試料の繰り返し分析

捕集した降水試料10個それぞれについて、イオン濃度と電気電導率を10回、繰り返し測定した。これらの結果から $R1$ 、 $R2$ それぞれの平均値と標準偏差を算出しそれぞれの確率分布、 $f_{R1}(X)$ と、 $f_{R2}(X)$ のパラメーターを求めた(表1)。また、これらの分布の一例を図1に示す。

この方法で種々の濃度レベルや組成の試料について繰り返し分析を行ない、 $R1$ 、 $R2$ の確率分布をこのモデルで求めれば、 $R1$ 、 $R2$ の客観的な基準を作成することができる。また、モニタリングのデータなどをスクリーニングするとき $R1$ 、 $R2$ の値とその標準偏差などを楕円を用いて表示し、スクリーニング基準と比較すると全体像がつかめて有用である。すなわち、個々のデータを点 $(\mu_{R1}, \mu_{R2})$ を中心に $\sigma_{R1}$ 、 $\sigma_{R2}$ をそれぞれX軸、Y軸方向の半径とした楕円を描き、基準の円( $R1$ 、 $R2$ の許容範囲を0.80-1.20としたとき、中心(1.0, 1.0)、半径0.20の円)と比較して考察する。図2に楕円の半径を $2\sigma_{R1}$ 、 $2\sigma_{R2}$ とした場合もあわせて示す。これから各データの $R1$ 、 $R2$ に大きな違いが無くてもその精度に差があることなどを読み取ることができるので、イオンバランスについて、的確な評価が期待できる。

今回の測定結果では、 $R1$ 、 $R2$ の平均値が0.80-1.20の範囲から外れているものがあつた(図2、表1)。しかし、いずれも標準偏差は十分小さく、 $R1$ 、 $R2$ が1.00から外れる原因は、偶然誤差ではなく系統誤差にあると思われる。特にpHの測定精度は水素イオン濃度に変換するとき大きく影響するので測定法に問題があつた可能性が高い。

### 2. 4 イオンバランスのスクリーニングに関する今後の課題

分析精度は試料の濃度レベルと密接に関連するので、スクリーニングのための $R1$ 、 $R2$ の値の範囲を設定するときには濃度レベルを考慮しなげねばならない。今回と同様な実験によって、種々の濃度レベルの降水試料について標準偏差が求めれば、このモデルによって $R1$ 、 $R2$ の客観的な基準を作成できる。

## 3. ガラス電極によるpHの測定精度

### 3. 1 はじめに

現在広く用いられているpH電極法による水素イオン濃度の測定は、理論的、実験的に種々の問題を抱えており、イオンクロマトグラフィーなどによる他のイオンの測定に比べて精度が低いと考えられる。従って、測定精度をきちんと評価することが大切である。

### 3. 2 理論的検討

ガラス電極を用いて測定した $pH_G$ と水素イオン濃度 $[H^+]$ との関係は、 $pH_G = -\log[H^+] - \log \gamma + F(E_j - E_{js}) / (\kappa RT \ln 10)$ である。ここで $F$ ；ファラデー定数、 $\gamma$ ；活量係数、 $E_j$ 、 $E_{js}$ ；液間電位差、 $\kappa$ ；ガラス電極の起電力の実験値と理論値の比、 $R$ ；ガス定数、 $T$ ；熱力学的温度。活量係数はDebye-Huckel式、液間電位差はHenderson式から評価した。 $pH 4.00$ の硫酸の場合、活量係数と液間電位によるpHの差違は $0.035$ pH単位であり、水素イオン濃度を $7.7\%$ 低く見積もることになることが示された。

### 3. 3 実験的検討

スリーブ型、セラミック型、ピンホール型など種々の形状のガラス電極7本（内3本はスリーブ型で同一の形式）に対し以下の項目とpH測定の精度について検討した：ガラス電極および基準電極の内部抵抗、内部液流出速度、攪拌したときのシフト等、温度、応答時間、単位pH当たりの起電力、バイアス、直線性等。本研究の結果をMidgley<sup>3)</sup>のそれとともに表2にまとめるが、項目によっては $0.1$ pH単位程度の誤差を与えるものがあつた。また、検討した電極のうち、ある特定の形式のものが全ての項目で優れているという傾向は認められなかった。したがって、電極の採用に当たってはこのような性能試験を少なくとも最初に実施して性能を評価し、かつ定期的に試験しておく必要があると思われる。

### 3. 4 水素イオン測定の今後の課題

基礎的な性能試験ができたので、さらにグラムの滴定法などを用いて水素イオン濃度の一種の絶対測定を行ない、これとガラス電極法を比較し、絶対検定の検討を行なうことがつぎの課題である。また、レーザーと比色法を組み合わせたpHの測定や、水素イオン濃度をpHとしてでなく直接水素イオンとして定量する方法の再検討も必要である。

## 4. 自己無撞着最小自乗法（SLS法）による発生源の推定

### 4. 1 はじめに

自己無撞着最小自乗法に基づく発生源の推定法（Self-Consistent Least-Mean Square Method, 以下SLS法）を日本海側の測定局のデータに応用し、主要発生源の数と化学成分を考察した。日本海側の地域の降水は大陸からの影響を冬期に大きく受けると示唆されているので重要な解析である。

### 4. 2 方法

SLS法は、発生源の数とその組成を仮定して出発し、これらが実際のデータとの一致が見られるまで変化させて繰り返す方法である。発生源のデータ等を必要としないところに特徴がある。この方法の基本を3つの主要発生源を仮定したときを例にして、図3に示す。化学成分Dの濃度の測定値が $C_D$ であり、発生源の濃度、 $c$ とそ

- 5) Satake, H., and Yamane, T.: Deposition of non-seasalt sulfate observed at Toyama facing the Sea of Japan for the period of 1981-1991. *Geochem. J.*, 26, 299-305, (1992).
- 6) 原 宏、山口幸祐、大喜多敏一: 日本海側と太平洋側におけるイオン沈着量の季節変化. 第31回大気汚染学会講演要旨集, p. 431, (1990).
- 7) Hara, H., and Akimoto, H.: National-scale variations in precipitation chemistry in Japan. *Proceedings of International Conference on Regional Environment and Climate Changes in East Asia*. November 30-December 3, Taipei, Taiwan, pp. 247-250, 1993.

[研究発表の状況]

- 1) 原 宏、溝口次夫、鶴見 実: 正規分布モデルによるイオンバランスの定量的評価. 第33回大気汚染学会講演要旨集 p. 508 (1992).
- 2) 鶴見 実、原 宏: 北海道岩見沢で捕集された沈着物に含まれる化学成分の起源. 環境科学会1992年会講演要旨集, p. 143 (1992).
- 3) 須藤正行、原 宏、溝口次夫: ガラス電極により測定される雨水の水素イオン濃度の測定誤差. 第34回大気汚染学会講演要旨集 p. 235 (1993).

Table 1. Means and Standard Deviations

Sample Code	pH	Concentration				Conductivity			
		C	A	R <sub>1</sub>	σ <sub>1</sub>	Δ <sub>0.001</sub>	Δ <sub>0.010</sub>	R <sub>2</sub>	σ <sub>2</sub>
		μeq L <sup>-1</sup>				μS cm <sup>-1</sup>			
1	4.53	55.0	57.4	0.958	0.0230	13.6	16.2	1.197	0.0224
2	4.66	57.9	55.0	1.052	0.0323	11.9	14.1	1.187	0.0476
3	4.82	30.5	28.6	1.147	0.0401	16.8	8.28	0.493	0.0154
4	4.61	53.8	51.7	1.041	0.0863	12.0	14.41	1.201	0.0410
5	4.42	75.8	61.6	1.227	0.0688	15.5	20.31	1.310	0.0483
6	4.76	40.2	34.6	1.16	0.0246	9.48	10.10	1.065	0.0413
7	4.62	42.7	33.8	1.26	0.0333	9.22	12.12	1.314	0.0601
8	4.78	36.8	34.9	1.06	0.0287	7.87	9.70	1.23	0.0390
9	4.80	84.8	59.2	1.428	0.0194	2.27	17.34	7.637	0.483
10	4.63	42.5	32.3	1.32	0.0356	6.45	11.90	1.84	0.0543

Table 3. Estimated Sources and Chemical Compositions

Source	H	Na	K	Mg	Ca	Cl	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
<b>Iwamizawa</b>								
S11	0.00	0.0	1.64	14.8	3.54	80.0	0.0	31.5
S12	0.441	75.3	1.75	1.38	14.8	6.31	88.2	0.0
S13	28.6	23.8	10.8	30.0	6.75	0.00	27.2	19.5
<b>Yoshinotani</b>								
S11	0.00	9.55	0.00	0.00	10.8	79.7	0.00	53.4
S12	0.00	13.7	8.88	68.0	3.05	8.44	18.2	17.0
S13	3.77	0.00	47.0	2.99	0.466	45.8	7.11	0.0
S14	93.3	6.74	0.00	0.00	0.00	0.00	32.0	68.0
S15	0.00	77.0	1.52	0.00	18.8	2.78	88.3	0.0
<b>(Seasalt)</b>								
	0	77	2	0	18	3	90	9

Table 2. Characteristics of Glass Electrodes

No.	Type	kΩ	Stirring Shift		Surge	Noise	Response κ		Bias	Junction	
			Standard	H2SO4			static	dynamic			Time
		Rate	pH	pH	eq/L	pH	pH	min	mV	pH	
		μL/h			eq/L						
<b>This work</b>											
1	Sleeve	6.7	1.7	-0.001	0	+0.001	+0.001	7	0.993	-2.5	-0.006
2	Sleeve	7.6	220	+0.029	+0.031	-0.033	-0.015	8	0.996	-2.5	0.058
3	Sleeve	5.0	4.7	-0.001	-0.002	-0.001	+0.024	8	0.991	-2.8	0.090
4	Ceramic	7.0	0.32	-0.009	-0.009	-0.044	-0.030	13	0.985	-51.2	0.004
5	Ceramic	3.1	0.96	---	---	-0.093	-0.077	10	0.963	-53.3	0.044
6	Pin-hole	140	1.5x10 <sup>-3</sup>	---	---	---	---	---	---	---	---
7	KCl-elusion	11	5.4(push)	+0.003	+0.001	-0.005	0	0.003	0.014	0.5	0.992
<b>Midgley(1987)</b>											
A	Sleeve	2.1~19	0.2~450					<0.002	~0.025	0.17~10	0.033~0.091
B	Ceramic	0.3~150	<0.05~63					0.001	~0.051	0.17~3	-0.14~0.117
C	Capillary	30	3					0.008		1	0.054
D	Pt-wire	0.9	58					0.005		<0.5	0.112

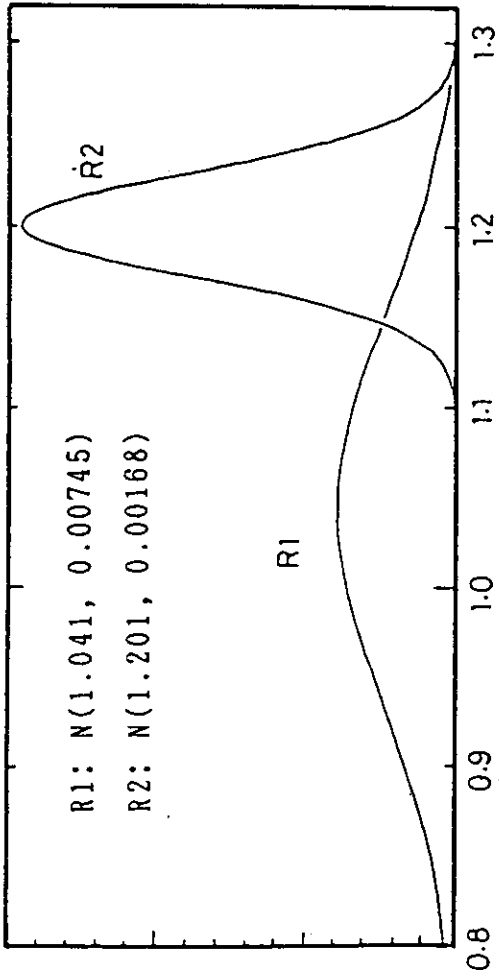


Fig. 1 Estimated Probability Functions for R1 and R2

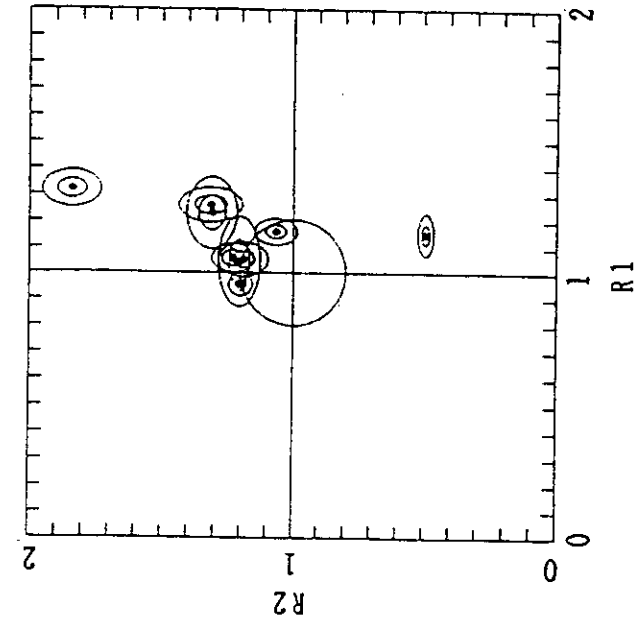


Fig. 2 R1 vs R2 with  $\sigma$  and  $2\sigma$

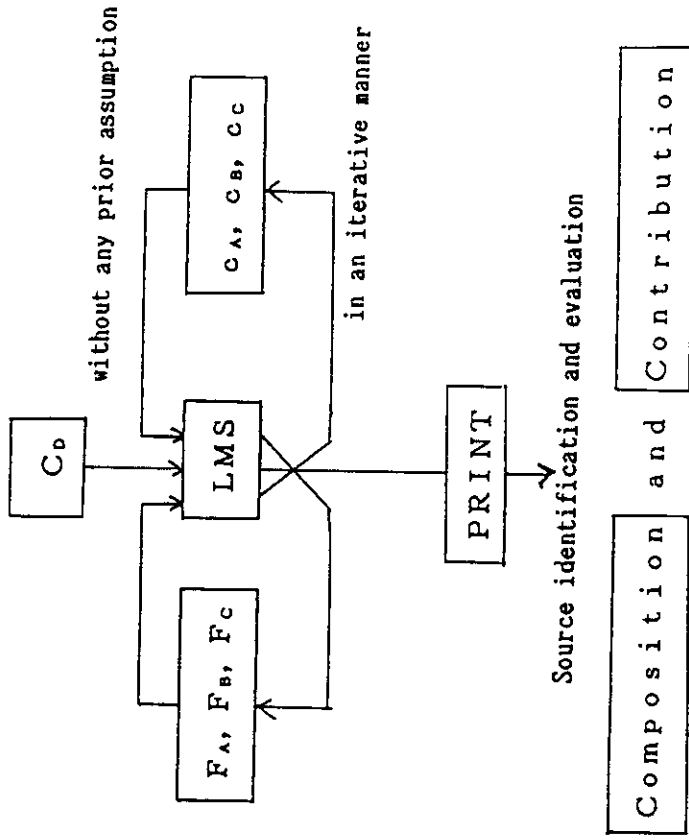


Fig. 3 Conceptual Diagram of SLS Method  
(LMS: least-mean squares)