

Gran's plot法による陸水のANCの測定

落合志穂¹・宮北敦子²・川上智規³

¹正会員 北陸推進工業(株) (〒930-0097富山市芝園町2-4-9)

² 志貴野メッキ(株) (〒934-0035 富山県新湊市新堀30-2)

³正会員 博(工) 富山県立大学短期大学部 助教授 (〒939-0398 富山県射水郡小杉町黒河5180)

電位差滴定法の一種であるGran's plot法は、陸水のANC(Acid Neutralizing Capacity)を測定する手法として欧米では広く用いられているが、日本ではこれまでのところほとんど利用されていない。本報告では陸水のANCを精度良く測定する手法としてGran's plot法を適用し、その結果をJIS-K0101、自動滴定装置による方法、イオンバランス法と比較検討した。Gran's plot法はDOCが3mg/l以上の腐植栄養湖などの試料において誤差を生じる可能性がある反面、自動滴定装置やビュレットを必要としないうえ、ANCの大小にかかわらず一種類の濃度の酸を用意するだけで測定が可能であることから、現場でも容易にANCを精度良く測定できるメリットがある。また、試料の量は10ml程度でも十分測定可能であった。

Key Words : Gran's plot, ANC, alkalinity, acid rain, organic acid, DOC

1. 研究の背景と目的

日本においてはこれまでのところ酸性雨による広域的な陸水の酸性化被害は報告されていないが、一部の山岳地域における湖沼や渓流水の酸性化^{1), 2), 3)}が顕在化してきている上、今後、酸性物質の負荷が増加することも懸念されている^{4), 5), 6)}。また、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)が平成12年に本格稼働を始め、東アジア各国の陸水のモニタリングも行われる予定である⁷⁾。このように陸水に対する酸性雨の影響をモニタリングし、予測する必要性が高まっており、そのためには酸性雨に対して感受性の高い水域をスクリーニングする必要がある。

酸性雨により硫酸や硝酸などの強酸が河川や湖沼に負荷された場合に、当初は炭酸水素イオンに代表されるアルカリ度による緩衝能力により、pHの低下は顕著には現れない。しかしながら、酸性雨によるアルカリ度の消費が集水域における陽イオン交換反応や風化などによるアルカリ度の生産を上回る場合には、次第に河川や湖沼のアルカリ度が低下することとなる。アルカリ度が50 μ eq/lを下回ると、酸性

雨による強酸の供給に対してpHの変化が大きくなり、陸水生態系に与える影響が大きくなる^{8), 9), 10)}。従って酸性雨に対する感受性の高い水域のスクリーニングではアルカリ度が50 μ eq/lというような低い値における正確な測定が極めて重要となってくる。

アルカリ度が50 μ eq/l以下というような陸水では、アルカリ度が数百 μ eq/lある通常の陸水と比較して、測定法やアルカリ度の定義自体が問題となる。

日本において一般的に用いられているアルカリ度の測定方法は、上水試験方法(1993年)やJIS K0101-1991工業用水試験方法に定められている手法であり、試料水のpHが4.8になるまで硫酸を滴下し、必要とした硫酸の量から算出する方法である。しかしながら、pH=4.8の検出に弱酸であるメチルレッド混合指示薬を用いるため、アルカリ度が小さいサンプルでは酸に対する緩衝能力が小さいため、混合指示薬から供給される水素イオンの影響により精度が損なわれる可能性がある。また、指示薬を用いず、pHメータを用いたガラス電極法により滴定終点を検出する場合においても、仮にpH=7の純水をpH=4.8まで滴定した場合には、 $10^{-4.8}-10^{-7}=15.7 \mu$ eq/lというアルカリ度が計算される結果となり、前述の酸性雨による

酸性化のモニタリングやスクリーニングという目的においては大きな誤差を与える可能性がある。また、これらの測定方法では、酸性化が進行してpHが4.8以下となった陸水ではアルカリ度という概念が無く、逆にサンプルに塩基を添加することによって、酸度という指標を求めることになっている。すなわち酸性雨による連続的な酸性化に対して、pH=4.8を境として酸性化の指標の連続性が保たれていない。

一方欧米では、陸水の酸に対する緩衝能力は一般にANC (Acid Neutralizing Capacity) と呼ばれ、次のように定義されている^{9), 11)}。

$$\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{H}^+ \text{ acceptors}] - [\text{H}^+] \quad (1)$$

従って、日本のアルカリ度とANCとの関係は、

$$\text{アルカリ度} = \text{ANC} + [\text{H}^+] \quad (2)$$

となる。本報告ではこの定義に基づき、アルカリ度とANCを区別して用いることとする。

式(1)のH⁺ acceptorsとしては主に有機酸があげられるが、有機酸を含まず、弱酸として炭酸水素イオンのみが含まれる一般的な陸水では式(1)は

$$\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+] \quad (3)$$

と表現され¹²⁾、 $[\text{HCO}_3^-] > [\text{H}^+]$ の時には正の値、 $[\text{HCO}_3^-] < [\text{H}^+]$ の時には負の値をとり、ANCは陸水の酸性化を連続的に評価することが可能な指標となっている。

Gran's plot法は、分析結果としてこのANCの値を直接得ることができる手法である。また、低アルカリ度の試料であっても、高い精度で測定可能であることから、NAPAPによる北米の陸水の酸性化調査においても標準法として採用され¹³⁾、膨大なデータが蓄積されているため、今後日本において酸性雨に対する感受性の高い水域のスクリーニングを実施する際にも同一の手法での分析が望まれる。従って、本研究では、酸性雨により酸性化するおそれのある低アルカリ度の試料を含む様々な陸水に対して、Gran's plot法を適用し、従来法との比較結果について報告する。また、アルカリ度の成分として炭酸以外の有機酸が含まれる場合におけるGran's plot法の適用についても検討を加えた。

2. Gran's plot法

Gran's plot法は、電位差滴定法の一種であるが、弱酸を含むために滴定曲線の変曲点の検出が困難な試料においても正確に滴定終点を定めることができ

る手法としてGranにより提唱された¹⁴⁾。Gran's plot法の原理について以下に述べる。

Gran's plot法では試料溶液に一定量ずつの酸を次々に滴下し、そのつど溶液中の水素イオン量を測定する。滴下する酸の濃度をC_A、滴下量の合計をV_A、当量点に達するまでに要する酸の量をV_Eとする。中和反応が終わり、当量点を越えた時点では弱酸による緩衝が無いために、滴下した酸の量と等しいだけの水素イオンが溶液中に増加することになる。従って、滴定終点を越えた時点における溶液中の水素イオン量H⁺は次式で表すことができる。

$$\text{H}^+ = C_A \cdot (V_A - V_E) \quad (4)$$

従って、V_Aに対してH⁺をプロットすると当量点を越えた範囲では直線関係が得られる。この直線を外挿することによってH⁺=0となるグラフの切片におけるV_Aを求めることによって滴定終点V_Eを得ることができる。

実際には容積V₀の試料溶液に一定濃度の酸を一定量ずつ次々に滴下し、そのつど測定して得られたpHから次式を用いて水素イオン量H⁺を算出し、V_Aに対してプロットするという操作を行う。

$$\text{H}^+ = 10^{-\text{pH}} \cdot (V_0 + V_A) \quad (5)$$

この方法は理論的には非常に高い精度が得られるが、実際のH⁺の測定にはpH計を用いるため、pH用ガラス電極が平衡電位に達するまでに時間がかかる場合には、測定に時間がかかり、また、その間に電極の電位のドリフトが生じるなどの困難な面があり、特殊な用途にしか用いられてこなかった。しかしながら、近年非常に短時間で平衡電位に達し、電位のドリフトも極めて少ない電極が容易に手に入るようになったことから、Gran's plot法の河川や湖沼のアルカリ度の測定への適用を検討した。

3. アルカリ度の分析法

Gran's plot法の適用可能性を検討するために、アルカリ度を以下の4種類の方法で測定し、結果を比較した。

- (1) Gran's plot法
- (2) JIS K0101工業用水試験方法
- (3) 自動滴定装置による方法
- (4) 陽イオンの総和と陰イオンの総和との差から求める方法(以下イオンバランス法と呼ぶ)

以下に各分析方法を示す。

(1) Gran's plot法

pH計にはBECKMAN Φ 32 pH Meter, 電極には低イオン強度用39847型複合電極を用いた. この電極は平衡電位に達する時間が極めて早く, 蒸留水用として市販されているものである. 多くのpH計がそうであるように, BECKMAN Φ 32 pH Meter もpHの値としては小数点以下2桁, すなわち有効数字を3桁しか得ることができず, Gran's plot法における直線を得るためには不十分であった. しかしながらpH計に用いられるガラス電極と比較電極との電位差は分解能として0.1mV, 有効数字として最大4桁まで得ることができるので, pHではなく電位差を読み取り, pHに換算するという方法を用いた. pHと電位差は次のNernstの式で表されるように, 活量係数aを1とすると, 温度が一定であれば直線関係にあるので変換は容易である.

$$E = E_0 + 2.303 \cdot RT/F \cdot \log [aH^+] \quad (6)$$

$$E = E_0 + 2.303 \cdot RT/F \cdot (-pH) \quad (7)$$

E: 電位差

E₀: 標準電極電位

R: 気体定数

T: 絶対温度

aH⁺: 測定液の水素イオン活量

F: ファラデー定数

pHの変化に対する電位差の変化を電位勾配 S(mV/(-pH))とすると, 25℃ではS=59.1mV/(-pH)が理論値として得られるが, 実際には電極毎に感度が異なり必ずしも理論値と一致しないため次の方法により実測した.

まず温度を一定に保ったpH既知の2種の標準液にpH電極を浸し, 各々の起電力を測定し式(8)により電位勾配Sを求めた.

$$S = -(E_1 - E_2) / (pH_1 - pH_2) \quad (8)$$

E₁, E₂: 各標準液にpH電極を浸した時の電位

pH₁, pH₂: 各標準液のpH

次に試料の温度をこれらの標準液と同一に保った後, 電極を浸し硫酸をマイクロピペットまたはデジタルビュレットを用いて一定量ずつ滴下し, そのつど電位差E(mV)を測定し, 次式を用いてpHの値を得た.

$$pH = pH_1 + (E_1 - E) / S \quad (9)$$

滴下した硫酸量V_Aに対して(V₀+V_A)・10^{-m}をプロットしグラフが直線となる範囲で最小自乗法を用い回帰式を得, (V₀+V_A)・10^{-m} = 0となるV_Aを当量点V_Eとし, ANCを算出した.

表-1 薬勝寺池におけるGran's plot法測定結果

| VA(ml) | E(mV) | pH | [H ⁺] (μmol/l) | H ⁺ (μmol) |
|--------|-------|-------|----------------------------|-----------------------|
| 0.00 | -32.5 | 7.350 | 0.0 | 0.001 |
| 0.05 | 13.6 | 6.558 | 0.3 | 0.006 |
| 0.10 | 55.0 | 5.847 | 1.4 | 0.029 |
| 0.15 | 163.7 | 3.979 | 104.9 | 2.113 |
| 0.20 | 194.9 | 3.443 | 360.3 | 7.278 |
| 0.25 | 208.3 | 3.213 | 612.2 | 12.396 |
| 0.30 | 216.9 | 3.065 | 860.2 | 17.463 |
| 0.35 | 223.2 | 2.957 | 1103.7 | 22.460 |

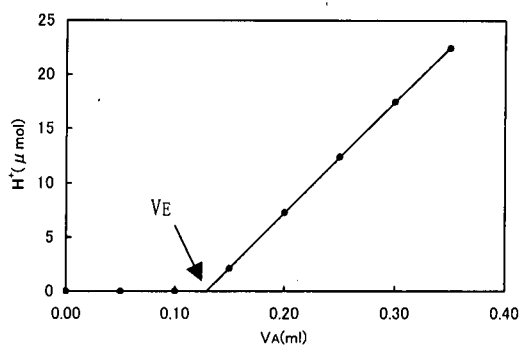


図-1 Gran's plot法によるANCの測定例

富山県の薬勝寺池の試料を測定した場合についてプロット例を以下に示す. 水温を21℃に調整し測定を行った. この時のpH₁ならびにpH₂はpH₁=4.00, pH₂=7.00であり, 電位はそれぞれE₁=162.5mV, E₂=-12.7mVであったため, S=58.21が得られた. 試料はV₀=20mlを測りとり, 0.1085Nの硫酸をマイクロピペットを用いて0.05mlずつ滴下しそのつど電位Eを測定した. 電位Eと, Eから算出したpH, [H⁺] (μmol/l), H⁺ (μmol)を表-1に示す. V_Aに対してH⁺ (μmol)をプロットした結果を図-1に示す. この例では, V_A=0.15ml~0.35mlの範囲で直線が得られ, 直線の回帰式はH⁺=101.758・V_A-13.098, 相関係数はR²=0.999959であった. 回帰式よりH⁺=0となるV_Aは0.1287mlである. 従って, V_E=0.1287ml, ANC=698 μeq/lが得られた. ANCは[HCO₃⁻]-[H⁺]の値が得られるが, この例では試料のpHが7.35であり, [H⁺]は0.04 μeq/lにすぎず無視できるので, アルカリ度=698 μeq/lとなる.

Gran's plot法に必要な試料の量は, pH電極と温度計が浸るだけの量があれば良く, 10mlでも十分であった. また, Gran's plot法では弱酸による緩衝が無くなった領域におけるプロットを用いるため,

添加する酸に同一の濃度のものを用いると、直線の傾きはあらゆる試料で同一となる。従って、アルカリ度の大小によらず、あらゆる試料に対して同じ精度の測定結果を得ることができる。また、ピュレットを必要としないため、現場における測定が非常に容易である。ただしpHの広い範囲を用いた滴定となるため、pH電極がその範囲において十分な直線性が保たれていない場合には大きな誤差を生じることもあった。

(2) JIS K0101工業用水試験方法

JIS K0101工業用水試験方法では、試料水のpHが4.8となるまで硫酸を滴下し、必要とした硫酸量からアルカリ度を求める。しかしながら、pH=4.8の検出にメチルレッド混合指示薬を用いるため、低アルカリ度の試料ではメチルレッド混合指示薬の影響により精度が損なわれる可能性がある。

(3) 自動滴定装置による方法

自動滴定装置による方法ではpH=4.8の検出にガラス電極を用い、指示薬による影響を排除している。自動滴定装置はガラス電極によるpH計と、デジタルピュレットの組み合わせで、あらかじめ設定したpHまで自動的に硫酸を滴下するシステムとなっている。

また、上水試験方法やJIS K0101工業用水試験方法ならびに自動滴定装置による方法においては、得られた結果に対して次の補正を行った。すなわち次式を用いて、試料水自体のpHを4.8まで低下させるために必要な酸の量を補正した。

$$\begin{aligned} \text{アルカリ度} &= \text{アルカリ度 (obs.)} - (10^{-4.8} - 10^{-\text{pH}}) \quad (10) \\ \text{アルカリ度 (obs.)} &: \text{アルカリ度測定値} \\ \text{pH} &: \text{試料の滴定前のpH} \end{aligned}$$

(4) 陽イオンの総和と陰イオンの総和との差による方法 (イオンバランス法)

河川水や湖沼水は電氣的に中性であることから、通常次式が成立する¹²⁾。

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] = \\ [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad (11) \end{aligned}$$

一方、式(3)よりANC=[HCO₃⁻]-[H⁺]であるから

$$\begin{aligned} \text{ANC} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - \\ [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (12) \end{aligned}$$

または、

$$\begin{aligned} \text{アルカリ度} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - \\ [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{H}^+] \quad (13) \end{aligned}$$

と表現できる。これらのイオン濃度は現在ではイオンクロマトグラフ法などにより、精度良く定量できることから、陽イオンの総和と陰イオンの総和との差からANCあるいはアルカリ度が算出できる。本報告においてはこれらのイオン成分の分析方法には、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻はイオンクロマトグラフ法、Ca²⁺、Mg²⁺はイオンクロマトグラフ法または原子吸光光度法を用いた。必要な試料の量は式(11)に含まれるイオン成分すべてを定量するため、Ca²⁺、Mg²⁺の定量に原子吸光光度法を用いた場合には25ml程度、イオンクロマトグラフ法を用いた場合には15ml程度必要であった。

4. アルカリ度の測定結果と考察

比較検討に用いた試料を表-2に示す。鶴ヶ池、五ノ池、権現池は乗鞍岳の標高2,700m付近に存在する湖沼で、溶存イオン成分濃度が低く酸性雨に対して感受性が高い湖沼であると考えられている¹⁵⁾。桶沼は環境庁の第三次酸性雨対策調査において酸性雨の影響が否定できないとされた湖沼のひとつであり¹⁶⁾、やはり溶存イオン成分濃度が低い¹⁷⁾。腐植栄養湖も同様に溶存イオン成分濃度が低いが、腐植質による影響を受けているため¹⁸⁾必ずしも酸性雨に対して感受性が高いとは限らない¹⁵⁾。富山市の百牧谷では硝酸の流出による酸性化が進行しており¹⁹⁾、1999年6月11日の試料ではpH=5.73であった。

各測定法によるアルカリ度の測定結果を表-3に示す。Gran's plot法で求めたANCは式(2)を用いてアルカリ度に変換して表示した。権現池のサンプルは、pHが5.29であったため、pH=4.8まで滴定する方法ではアルカリ度の値は正になるはずである。しかしながら、メチルレッドを指示薬として用いる方法では、メチルレッド混合指示薬の滴下によりpHが低下し、メチルレッド混合指示薬の変色域に達してしまい測定できなかった。また、神通川のサンプルにおいてもメチルレッドを指示薬として用いる方法では、他法に比べ小さい値となった。

アルカリ度が200 μeq/lを超える試料ではGran's plot法、自動滴定装置による方法、イオンバランス法いずれの方法も大きな差は生じず、最大でも3%以内であった。一方、アルカリ度が50 μeq/l未満の試料に関しては図-2にGran's plot法と自動滴定装置による方法の比較を示す。図中の黒丸は腐植栄養湖に対応しているが、腐植栄養湖ではGran's plot法によるアルカリ度の方が自動滴定装置による方法より大きくなる傾向がみられる。これは自動滴定装置

表-2 比較検討に用いた河川・湖沼の湖沼型、
採水日ならびに所在地

| 試料名 | 湖沼型 | 採水日 | 所在地 |
|-------|-----|------------|----------|
| 刈込池 | 腐 | 1996/10/25 | 福井県大野市 |
| 白池 | 腐 | 1994/10/11 | 新潟県糸魚川市 |
| 双六池 | 腐 | 1994/10/ 6 | 岐阜県上宝村 |
| 鏡池 | 腐 | 1994/10/ 6 | 岐阜県上宝村 |
| 今神御池 | 腐 | 1997/ 8/20 | 山形県戸沢村 |
| 鶴ヶ池 | 貧 | 1998/ 6/ 4 | 岐阜県丹生川村 |
| 五ノ池 | 貧 | 1997/ 7/25 | 岐阜県丹生川村 |
| 権現池 | 貧 | 1997/ 7/25 | 岐阜県丹生川村 |
| 桶沼 | 貧 | 1997/ 8/19 | 福島県福島市 |
| 琵琶湖 | 貧 | 1997/12/11 | 滋賀県草津市 |
| 縄ヶ池 | 中 | 1999/ 6/30 | 富山県城端町 |
| 薬勝寺池 | 中 | 1997/10/17 | 富山県小杉町 |
| 松川 | | 1997/10/17 | 富山県富山市 |
| 神通川 | | 1997/10/17 | 富山県富山市 |
| 井田川 | | 1997/10/17 | 富山県婦中町 |
| 小矢部川 | | 1997/10/17 | 富山県小矢部市 |
| 庄川 | | 1997/10/17 | 富山県砺波市 |
| 百牧谷 | | 1999/ 6/11 | 富山県富山市古沢 |
| 古沢神社沢 | | 1999/ 6/11 | 富山県富山市古沢 |

腐:腐植栄養湖 貧:貧栄養湖 中:中栄養湖

表-3 各測定法によるアルカリ度の測定結果とDOC
の測定結果

| 試料名 | Gran | MR | Titrate | D | DOC |
|------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| | (μ eq/l) | (μ eq/l) | (μ eq/l) | (μ eq/l) | (mg/l) |
| 刈込池 | 26 | — | 21 | 27 | 3.7 |
| 白池 | 37 | — | 28 | 58 | 5.1 |
| 双六池 | 12 | — | 9 | 12 | 12.5 |
| 鏡池 | 14 | — | 7 | 12 | 10.5 |
| 今神御池 | 38 | — | 40 | 43 | 3.1 |
| 鶴ヶ池 | 15 | — | 12 | 10 | 0.3 |
| 五ノ池 | 14 | — | 14 | 14 | 0.6 |
| 権現池 | 0 | × | 4 | -3 | 0.2 |
| 桶沼 | 4 | — | 6 | 5 | 0.7 |
| 琵琶湖 | 769 | — | 768 | 757 | 1.9 |
| 縄ヶ池 | 284 | — | 284 | 296 | 0.7 |
| 薬勝寺池 | 698 | — | 700 | 682 | 2.8 |
| 松川 | 752 | — | 748 | 738 | 1.8 |
| 神通川 | 716 | 705 | 724 | 732 | 1.5 |
| 井田川 | 862 | — | 865 | 862 | 1.2 |
| 小矢部川 | 562 | — | 562 | 565 | 1.5 |
| 庄川 | 400 | — | 408 | 400 | 1.0 |
| 百牧谷 | 19 | — | 21 | 15 | 0.7 |
| 古沢神社 | 201 | — | 200 | 205 | 1.1 |

Gran:Gran's plot法 MR:JISK0101

Titrate:自動滴定装置 D:イオンバランス法

による方法ではpH=4.8で滴定を止めるのに対し、Gran's plot法はpHを3近くまで低下させて測定するため、滴定終了時点における有機酸の解離状態が異なることに原因があると考えられる。腐植質を含む河川や湖沼水にはpKa=7~3.5程度の有機酸が含まれるとの報告があるが¹²⁾、仮にpKa=5の酸の場合pH=4.8における電離度は0.39となるため、この酸の一部は解離している。一方、pH=3における電離度は0.01となり、ほとんど非解離の状態となる。そのため、Gran's plot法ではpH=4.8からpH=3になる間に非解離となる有機酸がアルカリ度として計算される。従ってpKaの小さい有機酸の存在は両手法の差を拡大する結果を生じる。図-3に (Gran's plot法) - (自動滴定装置による方法の差)/(自動滴定装置による方法) をDOCに対してプロットした。DOCが3mg/l程度を超えると有機酸の影響が生じるようである。

図-4にはGran's plot法とイオンバランス法の比較を示す。イオンバランス法では、解離している有機酸はその全量がアルカリ度として計算される。両手法による結果がほぼ一致したことから、Gran's

plot法でもほとんどの試料において解離していた有機酸の全量がアルカリ度に加算されていることを示している。ただし白池の試料に関しては、イオンバランス法によるアルカリ度がGran's plot法より大きな値を示している。このことはGran's plot法でpH=3付近までpHを下げてお解離している有機酸の存在を示している。しかしながら、Gran's plot法では、滴定終了時点において弱酸がこのような解離した状態で存在すると理論的にはプロットが直線とはならないはずである。それにもかかわらず、実際にはこの試料においても直線性は十分に保たれており、解離した状態の弱酸の影響は検出できなかった。このことはpHの広い範囲にわたってプロットが緩やかに曲線を描いていることが原因であると考えられる。このようにpHの広い範囲にわたってプロットが緩やかに曲線を描いている場合、Gran's plot法では、酸を滴下することによってどこまでpHを低下させて滴定を終了させるか、あるいは、回帰直線を得る場合にプロットのどの範囲を使用するかによって得られるアルカリ度が異なってくる可能性がある。

表-4 酢酸(pKa=4.76)による理論値

| VA (ml) | α | pH | $[H^+]$ (μ mol/l) | H^+ (μ mol) |
|------------|----------|-------|---------------------------|-----------------------|
| 0.0 | 0.1838 | 4.112 | 77.2 | 3.859 |
| 1.0 | 0.0715 | 3.647 | 225.5 | 11.502 |
| 2.0 | 0.0415 | 3.396 | 401.4 | 20.871 |
| 3.0 | 0.0292 | 3.238 | 577.6 | 30.613 |
| 4.0 | 0.0227 | 3.125 | 749.6 | 40.476 |
| 5.0 | 0.0186 | 3.038 | 916.2 | 50.391 |
| 6.0 | 0.0159 | 2.968 | 1077.4 | 60.333 |
| 7.0 | 0.0139 | 2.909 | 1233.2 | 70.292 |
| 8.0 | 0.0124 | 2.859 | 1383.8 | 80.260 |
| 9.0 | 0.0112 | 2.815 | 1529.4 | 90.236 |
| 10.0 | 0.0103 | 2.777 | 1670.3 | 100.216 |
| 11.0 | 0.0095 | 2.743 | 1806.6 | 110.200 |

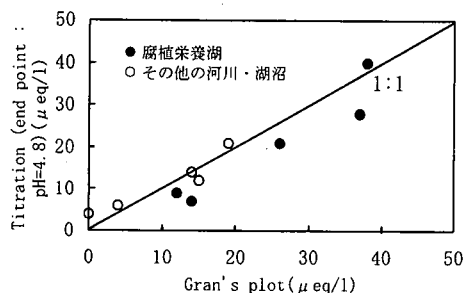
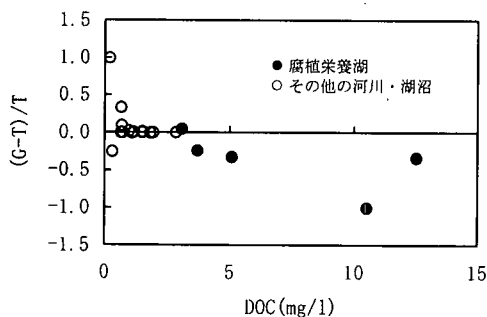
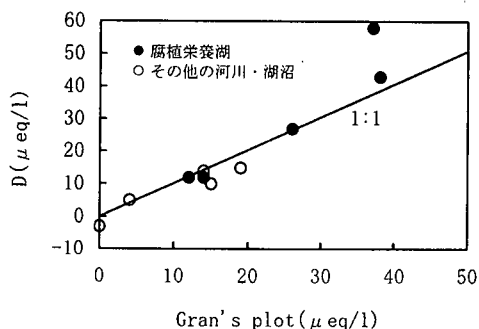


図-2 Gran's plot法と自動滴定装置によるアルカリ度の比較



G: Gran's plot法 T: 自動滴定装置による方法

図-3 Gran's plot法と自動滴定装置によるアルカリ度の測定結果に及ぼすDOCの影響



D: 陽イオンと陰イオンの差

図-4 Gran's plot法とイオンバランス法によるアルカリ度の比較

以下に酢酸を例にとって有機酸がGran's plot法の結果に与える影響について理論的に示す。酢酸の濃度はDOCとして10mg/lに相当する濃度の0.42mmol/lを仮定する。これは、表-3に示した腐植栄養湖の中では最も高い方の濃度となる。水温は25℃を仮定し、この温度における酢酸のpKaは4.76

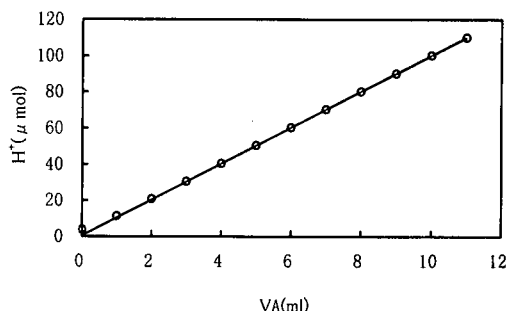


図-5 Gran's plot法による酢酸の滴定

である。サンプル量は50mlとし、これに0.01Nの硫酸を1mlずつ滴下した時の溶液中の水素イオン量を計算で求め、Gran's plot法に適用した。

式(1)より、この条件の時には

$$ANC = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [H^+ \text{ acceptors}] - [H^+] = [H^+ \text{ acceptors}] - [H^+] \quad (14)$$

であり、一方酢酸の解離は次式で表わされる。



従って $[CH_3CHOO^-] = [H^+]$ すなわち $[H^+ \text{ acceptors}] = [H^+]$ であるから式(14)より、ANC=0となるはずである。この滴定を実施した場合のシミュレーション結果を表-4に示す。 α は解離度を示している。当初のpHは4.112で解離度は0.1838であるが、酸を添加することによって次第にpHが低下し、解離度も低下する。しかしながらpHが2.743に低下してもなお0.95%が解離しており、このことが前述したように、Gran's plot法に誤差を生じる要因となる。この時のプロッ

トを図-5に示す。図中の直線は $V_A=7\sim 11\text{ml}$ に対する $H^+(\mu\text{mol})$ を最小自乗法を用いて算出したもので、 $H^+=9.977\cdot V_A+0.4458$ という回帰式が得られた。この時、 $r^2=0.99999991$ であり、プロットがほぼ完全な直線であることを示している。しかしながらこの回帰式からは、 $V_E=-0.0447\text{ml}$ が得られ、 $ANC=-8.9\mu\text{eq/l}$ となってしまう、0にはならない。これは酸を11ml添加した後も解離している酢酸が溶液中に存在し、この緩衝能によってプロットの傾き、すなわち溶液中の水素イオンの増加が抑制されていることに原因がある。また、 $V_A=1\sim 5\text{ml}$ の範囲における回帰式を用いると、 $H^+=9.738\cdot V_A+1.556$ となり、 $V_E=-0.160\text{ml}$ 、 $ANC=-32.0\mu\text{eq/l}$ となる。ただしこの時も $r^2=0.99988$ であり直線性は保たれている。このように溶液中に有機酸が存在する場合には、特にそのpKaが小さい酸である場合にGran's plot法では直線性の検出が困難であることから誤差を生じやすい。またプロットのどの範囲を用いるかによって結果が異なる可能性がある。従って、Gran's plot法はDOCが3mg/l以下の有機酸の影響が少ない陸水に対して適用すべきであるものと考えられる。このように有機酸の影響を考慮すると、イオンバランス法のみが解離している有機酸の全量をアルカリ度として算入することから、式(1)に示したANCの定義を満足していることとなるが、酸性雨が陸水生態系に与える影響を議論する際に、pHが3未満になっても解離しているような、むしろ強酸ともいえる酸を緩衝能として取り扱うこと自体それほど意味があることは思われぬ。

このようにGran's plot法には、腐植質を多く含むようなサンプルには適用が困難であるという欠点はあるが、酸性雨に対して感受性の高い低ANCの陸水に関して膨大なデータの蓄積があること、少量のサンプル量で高精度でANCの測定が可能であること、あらゆるANCの試料に対しても一種類の濃度の酸を用意するだけで測定が可能であること、自動滴定装置のような設備が不要であり、ビュレットも不要であるので現場でのANCの高精度な測定が可能であることなど利点も多く、積極的な利用が望まれる。

5. 結論

Gran's plot法を陸水のアルカリ度の測定に適用した結果、以下の結論が得られた。

Gran's plot法では、
$$ANC=[\text{HCO}_3^-]+2[\text{CO}_3^{2-}]+[\text{OH}^-]+[\text{H}^+\text{ acceptors}]-[\text{H}^+]$$
で定義されるANCの値を直接測定可能である。アル

カリ度が負の値をとらないのに対し、ANCは酸に対する緩衝能力を正の値から負の値まで連続して表現可能であることから、酸性雨による陸水の酸性化を評価する時に有効な指標である。

Gran's plot法では少量の試料であっても自動滴定装置や、イオンバランス法と同等の精度でANCを分析することが可能である。また、その時に用意する酸の濃度はANCの大小にかかわらず一種類で良い。

このようなメリットがある反面、Gran's plot法は試料が有機酸を含む場合には、そのpKaによっては誤差を生じる可能性がある。今回用いた試料ではDOCが3mg/lを上回ると分析値に影響が生じた。

参考文献

- 川上智規：乗鞍岳鶴ヶ池における酸性雨の影響評価モデル、環境科学会誌、11(1)、pp.65-76、1998。
- 川上智規、中川美紀、森永加奈子：福島県桶沼における酸性物質の中和能、環境科学会誌、12(3)、pp.321-328、1999。
- 栗田秀寛、堀順一：中部山岳地域河川上流域における河川湖沼pHの経年的低下と酸性雨の関係について、大気汚染学会誌、28、pp.308-315、1993。
- 村尾直人、太田幸夫、片谷教孝、佐々木啓聡：日本各地の硫黄酸化物沈着量に対する各種発生源の寄与、第30回環境工学研究フォーラム講演集、pp.112-114、1993。
- 溝口次夫：東アジア地域の酸性雨原因物質の制御技術に関する研究、資源環境対策、Vol.31、No.3、pp.225-229、1995。
- 環境庁国立環境研究所：平成2年度地球環境研究検討会報告書、pp.47-49、1991。
- The Second Interim Scientific Advisory Group Meeting of Acid Deposition Monitoring Network in East Asia: Guidelines for Acid Deposition Monitoring in East Asia, 2000。
- Herlihy, A. T., Kaufmann, P. R., Church, M. R., Wigington, P. J. Jr., Webb, J. R., and Sale, M. J.: The Effects of Acidic Deposition on Streams in the Appalachian Mountain and Piedmont Region of the Mid-Atlantic United States, *Water Resources Research*, Vol.29, No.8, pp.2687-2703, 1993。
- Munson, R. K. and Gherini, S. A.: Analysis of the Mineral Acid-Base Components of Acid-Neutralizing Capacity in Adirondack Lakes, *Water Resources Research*, Vol.29, No.4, pp.881-890, 1992。
- Dillon, P. J., Yan, N. D., and Harvey, H. H.: Acidic Deposition: Effects on Aquatic Ecosystems, *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, Vol.13, Issue 3, pp.167-194, 1985。
- Schaefer, D. A., Driscoll, C. T. Jr., Dreason, R. V., and

- Yatsko, C. P.: The Episodic Acidification of Adirondack Lakes During Snowmelt, *Water Resources Reserch*, Vol.26, No.7, pp.1639-1647, 1990.
- 12) Eshleman, K. N., and Hemond, H. F.: The Role of Organic Acid in the Acid-Base Status of Surface Waters at Bickford Watershed, Massachusetts, *Water Resources Reserch*, Vol.21, No.10, pp.1503-1510, 1985.
- 13) Current Status of Surface Water Acid-Base Chemistry, *NAPAP REPORT 9*, 1990.
- 14) Gran, G.: Determination of the Equivalence Point in Potentiometric Titrations. Part II, *International Congress on Analytical Chemistry*, Vol.77, pp.661-671, 1952.
- 15) 川上智規, 山下久美子, 黒川ひさ子, 前口久美子: microcosmsを用いた湖沼内の酸性物質の中和作用に関する研究, 土木学会環境工学研究論文集, 第32巻, pp.191-199, 1995.
- 16) 環境庁: 第3次酸性雨対策調査の中間取りまとめ, 1997.
- 17) 川上智規: 低アルカリ度を示す湖沼(今神御池, 桶沼, 夜叉ヶ池)の水質, 日本陸水学会第63回大会 p.28, 1998.
- 18) 吉村信吉: 湖沼学, 生産技術センター, 1979.
- 19) 川上 智規, 朴木英治: 富山県の呉羽丘陵に見られる硝酸イオンの流出による渓流水の酸性化, 環境科学会 1999年会講演要旨集 pp.256-257, 1999.
- (2001.2.9 受付)

APPLICATION OF GRAN'S PLOT METHOD TO MEASUREMENT OF SURFACE WATER ANC

Shiho OCHIAI, Atsuko MIYAKITA and Tomonori KAWAKAMI

In order to assess the application of Gran's plot method to measurement of surface water ANC, surface water ANC measured by Gran's plot method was compared with those by JIS-K0101, the auto-titration method and calculated from the differences between the sum of cations and the sum of anions. Gran's plot method has several advantages over the other methods on the point that it can determine precise ANC with only a single concentration of acid without burettes nor digital-burettes for the titration. However, Gran's plot method cannot be applied to ANC measurement of colored water samples that contain more than 3mg/l of DOC because organic acids adversely affect ANC measurement.