

水浴上で蒸発乾固
 ↓ ← 0.3 N HCl 50 ml
 水浴上で溶解
 ↓
 ろ過水洗
 ↓
 100 ml メスアッブ
 ↓
 比濁法で比色 (370 nm)

② 水溶性イオウ (化学分析)

粉碎サンプル 1 g
 ↓ ← 蒸留水 50 ml
 1時間振とう
 ↓
 ろ過水洗
 ↓ ← HNO₃ 数滴
 砂浴上で濃縮
 ↓ ← HNO₃ 5 ml
 水浴上で煮沸乾固
 ↓ ← 0.3 N HCl 2.5 ml
 水浴上で溶解
 ↓
 ろ過水洗
 ↓
 50 ml メスアッブ
 ↓
 比濁法で比色 (660 nm)

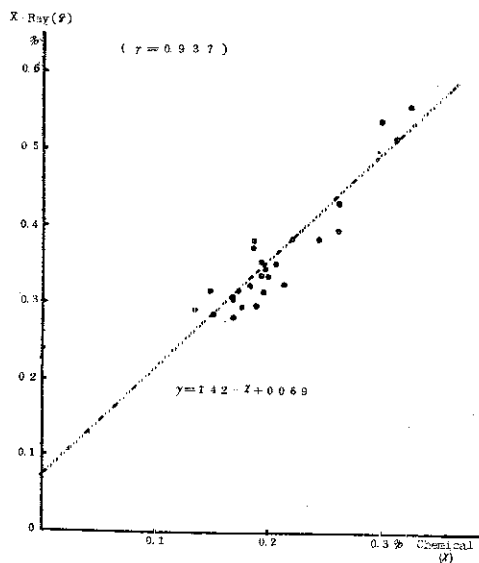
③ 蛍光 X 線分析

X 線分析条件

X 線 管	クロム (Cr)
管 電 圧 電 流	50 KV-40 mA
分 光 結 晶	EDDT
検 出 器	P. C.
X 線 通 路	Vacuum
計 数 時 間	100 sec
回 折 角	75.18°
バックグランド	73.18°

昭和50年度の全イオウの化学分析値と蛍光 X 線分析値とはかなりの差があり、昭和51年度も同一の分析方法で測定した結果、両分析法の相関図は図3のとおりであった。相関係数 (r) は $r = 0.937$ でかなり相関はいいが、回帰式は $y = 1.42 \cdot x + 0.069$ (但し、 y : X-Ray 分析値、 x : Chemical 分析値) となり、X 線分析値は化学分析値の 1.77 倍 (試料数 26) であった。そこで、両分析法の再検討を行った。

図3 蛍光 X 線分析と化学分析の相関 (To - S 51年度)



(2) 蛍光 X 線分析

① マトリックス

植物の組成は 1/3 ~ 2/3 がセルロースであることから、モデル標準試料としてセルロースとホウ酸の混合試料を用いて基質変化を調べた。イオウ分が 5000 ppm の場合は表 1

のとおりであった。

表1 基質変化

セルロース:ホウ酸	X線強度 (Is)	Is - M	$\frac{Is - M}{M}$ (%)
0 : 1	20626 ^{×10}	+ 58 ^{×10}	+0.3
1 : 4	20553	- 15	-0.1
2 : 3	21470	+902	+4.4
3 : 2	19514	-1054	-5.1
4 : 1	20675	+107	+0.5
平均 (M)	20568	-	-

この結果、基質変化によるイオウのX線強度は一定とみなすことができ、若干の誤差は試料調製による誤差と考えられた。

次に、セルロース:ホウ酸=3:2の基質中でイオウの濃度を0, 1000, 2500, 5000, 8000, 10000ppmとなるように調製して検量線を作成したところ

$$I_s = 3.937 \cdot m$$

Is : イオウX線強度 (×10)

m : イオウ濃度 (ppm)

という結果が得られた。

そこで、実試料(密柑の葉)15gにイオウ濃度が0, 1000, 2500, 5000, 8000, 10000 ppmとなるように添加してX線強度を測定し検量線の検討を行った。(表2)

表2 添加法による検量線作成

サンプル No.	イオウ添加量 (ppm)	X線強度 (Is) (×10)	Is (Sn-S1) (×10)	Is (モデル基質) (×10)
S1	0	14125	0	0
S2	1000	18296	4171	3647
S3	2500	23313	9188	9583
S4	5000	33156	19031	21426
S5	8000	46547	32422	30418
S6	10000	54800	40675	42262

この結果、添加法による検量線は

$$I_s = 3.937 \cdot m \quad \left(\begin{array}{l} I_s: \text{イオウX線強度} (\times 10) \\ m: \text{イオウ濃度 (ppm)} \end{array} \right)$$

となり、セルロースとホウ酸のモデル標準試料で得た結果と一致し、植物葉中のセルロースおよびその他の成分のマトリックスは無視できると考えられた。

② 粒度変化

これまで分析に供した試料はボールミルで3分間粉碎したものであったが、植物の試料のうち、密柑・桜・柿および柿は比較的粉碎しやすいが、反対に、松・桧および杉の葉はやや粉碎が困難で手間がかかり、乳鉢で粉碎した後、ボールミルで微粉碎しても明らかに粒度および繊維質の違いによる成型具合が異なり、その成型度がX線強度に影響を及ぼしているのではないかと考えられた。そこで密柑と松について、ボールミルでの粉碎時間を2分から30分まで変えて10 t/cm²加圧成型した後、X線強度を測定した。(表3)

表3 粉碎時間別X線強度

	サンプル No.	粉碎時間	X線強度 (Is) (×10)	$\frac{Is - M}{M}$ (%)
(密柑)	S1	2分	27265 ^{×10}	-1.3
	S2	3分	27828	+0.8
	S3	5分	27790	+0.6
	S4	8分	27749	+0.5
	S5	20分	27422	-0.7
	平均 (M)	-	27611	-
(松)	S1	2分	4705 ^{×10}	+0.7
	S2	3分	4587	-1.8
	S3	5分	4617	-1.1
	S4	10分	4691	+0.4
	S5	20分	4672	+0.0
	S6	30分	4746	+1.6
	平均 (M)	-	4670	-

この結果、ボールミルでの粉碎時間を2分から30分まで変えても、イオウのX線強度は一定と考えられ、密柑よりも松のほうが若干誤差が大きいにすぎない。すなわち、試料を乳鉢で軽く粉碎した後、少くとも2分ボールミルで微粉碎すれば十分であり、成型しにくい試料については、長時間微粉碎して成型しやすいうようにしてもX線強度は一定であることを示している。

以上の結果から、蛍光X線分析法におけるマトリックスおよび粉碎粒度による影響は無視できると考えられたので、次に化学分析の方からの検討も行った。

(3) 化学分析

① 乾式分解法と湿式分解法

石灰乳法は電気炉600℃で灰化捕集する乾式分解法であるが、別法としてHNO₃-HClO₄による湿式分解法を試みた。HNO₃-HClO₄分解による分析法は次のとおりである。

HNO₃-HClO₄ 分析法

試料 1g
 ↓ ← HNO₃
 加熱
 ↓ ← 60% HClO₄ 10 ml
 白煙発生後1時間加熱
 ↓
 放冷
 ↓ ← 6N HCl 30 ml
 白煙発生まで加熱
 ↓
 放冷
 ↓
 100 mlメスアップ
 ↓
 比濁法により比色 (370 nm)

同一試料を石灰乳法とHNO₃-HClO₄分解法で測定した結果は表4のとおりである。

表4 石灰乳法とHNO₃-HClO₄法との比較

サンプル No.	石灰乳法	HNO ₃ -HClO ₄ 法	HNO ₃ -HClO ₄ 法
			石灰乳法
S 1	0.157%	0.208%	-
S 2	0.153	0.196	-
S 3	0.152	0.213	-
平均	0.154	0.206	1.34

この結果、石灰乳法はHNO₃-HClO₄法の74.8% ($\frac{1}{1.34} \times 100$) 値であり、これらの化学分析は定量操作が煩雑であることから回収率に問題があると考えられたので、植物の葉のイオウの含有物質であるメチオンを添加して回収率の検討を行うこととした。

② 回収率

蛍光X線分析値は石灰乳法分析値の1.77倍であることから次のような回収率の予測を行った。

$$\frac{\text{X-ray法}}{\text{石灰乳法}} = 1.77$$

また、①の結果より

$$\frac{\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{法}}{\text{石灰乳法}} = 1.34$$

したがって

$$\begin{aligned} \frac{\text{X-ray法}}{\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{法}} &= \frac{\text{X-ray法}}{\text{石灰乳法}} \times \frac{\text{石灰乳法}}{\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{法}} \\ &= 1.77 \times \frac{1}{1.34} \\ &= 1.32 \end{aligned}$$

すなわち、非破壊法による蛍光X線分析値を100%とみなすと、石灰乳法の回収率は56.5% ($\frac{1}{1.77} \times 100$)、HNO₃-HClO₄法は

75.8% ($\frac{1}{1.32} \times 100$) となる。

そこで、①で使用した試料に0.2gメチオニン/l溶液を20ml (859.4 μ g S) 添加して石灰乳法と $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法で回収率を測定した結果は表5のとおりである。

表5 回収率

サンプルNo	S分添加量	石灰乳法		$\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法	
		回収量	回収率	回収量	回収率
S 1	859.4 μ g	474.5 μ g	55.2 %	626.0	72.8
S 2	859.4	556.0	64.7	663.0	77.1
S 3	859.4	410.5	47.8	652.0	75.9
平均	—	480.3	55.9	647.0	75.3

この結果、石灰乳法および $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 法の回収率はそれぞれ55.9%および75.3%であった。すなわち、蛍光X線分析値を100%値としたときから予測される回収率とほぼ一致し、蛍光X線分析値が化学分析値(石灰乳法)の1.77倍となった原因は化学分析の回収率が低かったためと考えられた。

4. 測定結果

昭和51年度に採葉した植物葉中の全イオウおよび水溶性イオウの測定結果は表6のとおりである。サンプルNo.1~8は対照地区、No.100~107は唐津地区で採葉したものである。

表6 植物葉中の T₀-S および S₀ℓ-S (化学分析)

(上段:T₀-S, 下段 S₀ℓ-S) 単位%

No	植物名	採葉地点	5月	6月	7月	8月	9月	10月
1	柿	大和町	0.272	0.196	0.198	0.177	0.186	0.154
			0.063	0.039	0.058	0.059	0.056	0.047
2	柿	大和町	0.212	/	0.207	0.242	0.223	0.226
			0.097	/	0.094	0.100	0.111	0.143
3	杉	三瀬村	0.060	/	/	/	0.092	/
			0.024	/	/	/	0.029	/
4	桧	三瀬村	0.053	/	/	/	0.066	/
			0.020	/	/	/	0.010	/
5	密柑	大和町	/	0.185	/	0.184	0.211	0.199
			/	0.030	/	0.066	0.037	0.062
6	柿	三瀬村	/	0.194	0.150	0.168	0.172	0.128
			/	0.045	0.041	0.053	0.041	0.045
7	柿	三瀬村	/	0.259	0.220	0.172	0.254	0.170
			/	0.093	0.093	0.095	0.120	0.108
8	柿	富士町	/	/	0.191	0.181	0.154	0.110
			/	/	0.058	0.030	0.045	0.033
100	柿	久里	0.227	/	0.175	0.130	0.121	0.130
			0.022	/	0.030	0.020	0.015	0.018
101	柿	鏡山中腹	0.309	/	0.298	0.285	0.277	0.253
			0.118	/	0.134	0.136	0.142	0.134
102	柿	鏡山頂上	0.319	/	0.323	0.405	0.477	0.475
			0.130	/	0.194	0.250	0.268	0.319
103	密柑	神田	0.281	/	0.163	0.173	0.176	0.255
			0.084	/	0.049	0.066	0.074	0.093
104	栗	神田	0.178	/	0.169	0.123	0.146	0.176
			0.022	/	0.057	0.050	0.047	0.046
105	柿	内田	0.265	/	0.186	0.145	0.124	0.154
			0.059	/	0.051	0.045	0.028	0.031
106	柿	竹木場	0.257	/	0.170	/	0.161	0.183
			0.059	/	0.036	/	0.050	0.073
107	密柑	鏡山中腹	/	/	0.207	0.213	0.181	0.202
			/	/	0.035	0.109	0.062	0.013

5. 考 察

51年度は主に入手し易い柿の葉による全イオウおよび水溶性イオウの挙動について調査を行った。

(1) 全イオウ (化学分析)

- ① 柿の葉の全イオウの含有量の範囲は対照地区で0.110~0.272% (試料数25)、唐津地区で0.121~0.477% (試料数24)であった。
- ② 経月変化 (図4) をみると、新芽が出て生理作用の激しい5月が高く、6月・7月急激に減少すると考えられる。
- ③ 対照地区の経月変化は唐津地区程顕著な傾向はみられない。
- ④ 唐津地区は9月まで減少し、10月に若干増加の傾向にある。
- ⑤ 鏡山で採葉したものは他の調査地点より比較的高く、ことに鏡山頂上の柿の葉の全イオウ分はまったく異なった季節的変化を示し、経月的に急増した。

(2) 水溶性イオウ (化学分析)

- ① 柿の葉の水溶性イオウの含有量の範囲は対照地区で0.030~0.143%、唐津地区で0.015~0.319%であった。
- ② 経月的にみると (図5) 総体的に横ばいあるいは若干増加の傾向にある。

図4 全イオウの経月変化 (柿)

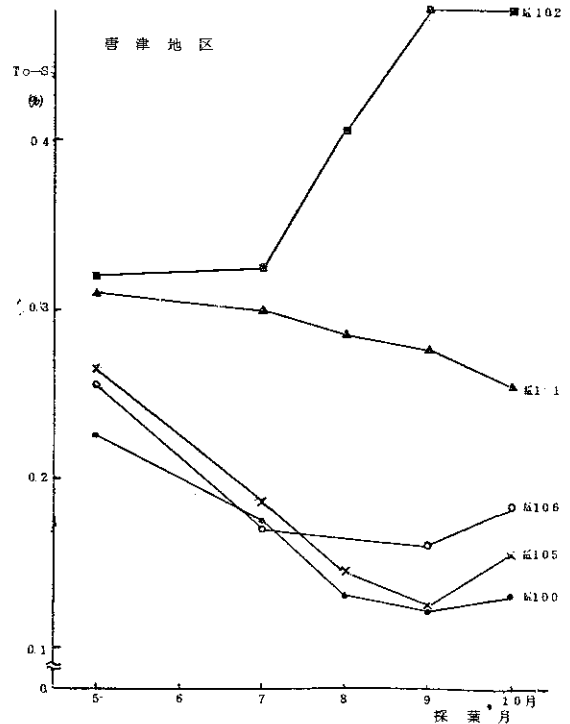
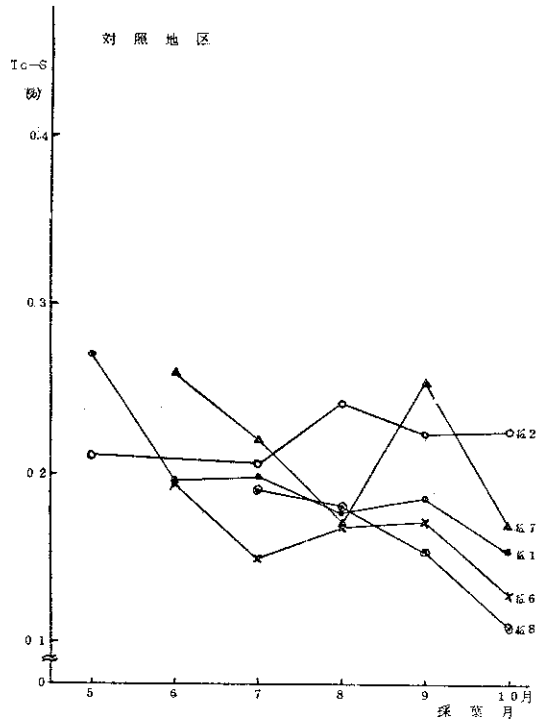
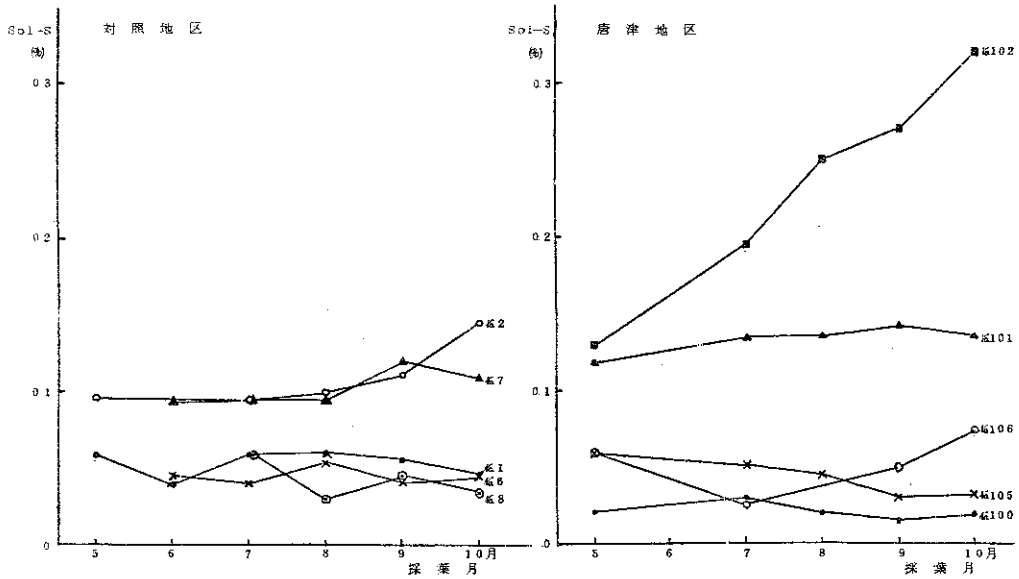


図5 水溶性イオウの経月変化 (柿)

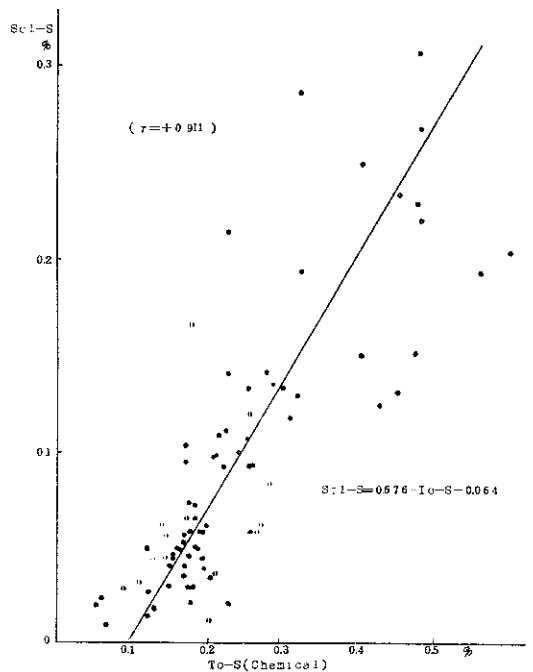


③ 鏡山頂上で採葉した柿の葉は相対的に高濃度で経月的に顕著に増加している。

(3) 全イオウと水溶性イオウの相関

① 化学分析による全イオウと水溶性イオウとの相関は図6のとおりである。相関係数 (r) は $r = +0.911$ と相関はよく、回帰式は $y = 0.676 \cdot x - 0.064$ (但し、 $x : T_0-S$ 、 $y : S_{0l-S}$) であった。

図6 植物葉中の全イオウと水溶性イオウの相関

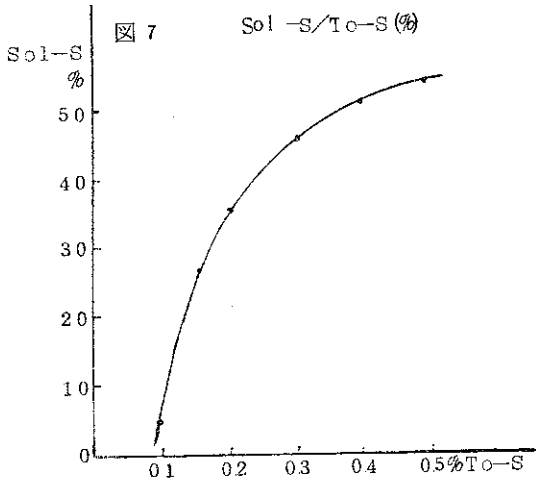


② この回帰式から全イオウが0.1~0.5%まで変化したとき、水溶性イオウ/全イオウ(%)は増加する傾向にある。

(表7、図7)

表7 水溶性イオウ/全イオウ

全イオウ (%)	水溶性イオウ/全イオウ (%)
0.1	4.0
0.2	35.5
0.3	46.3
0.4	51.5
0.5	54.8



③ 水溶性イオウ/全イオウ(%)の経月変化は図8のとおりである。この結果、8月頃若干高くなる地点が多いが、このことは全イオウは経根的吸収による要因が大きく全イオウが8月頃低くなっているためである。

④ 全イオウと水溶性イオウ/全イオウ(%)の相関は図9のとおりで相関は低い。

⑤ 水溶性イオウと水溶性イオウ/全イオウ(%)の相関は図10のとおりで相関係数(r) 0.901で正の相関が認められた。

⑥ すなわち、経根的吸収力の増減は全イオウの含有量にかなり影響するが、水溶性イオウに与える影響は小さく、水溶性イオウは経葉的吸収によるところが大きいと思われる。SO₂大気汚染実態を調査するには全イオウより水溶性イオウが適していると考えられる。

⑦ しかし、鏡山頂上で採葉した柿の葉の水溶性イオウは他の地点とまったく異なって急増しており、これが経葉的吸収によると考えた場合、PbO₂法によるSO₂調査(表8、図11)と比較してみると、鏡山のSO₂濃度はとくに低い値を示しており、他の要因が原因していると考えられる。

図8 水溶性イオウ/全イオウ(%)の経月変化(柿)

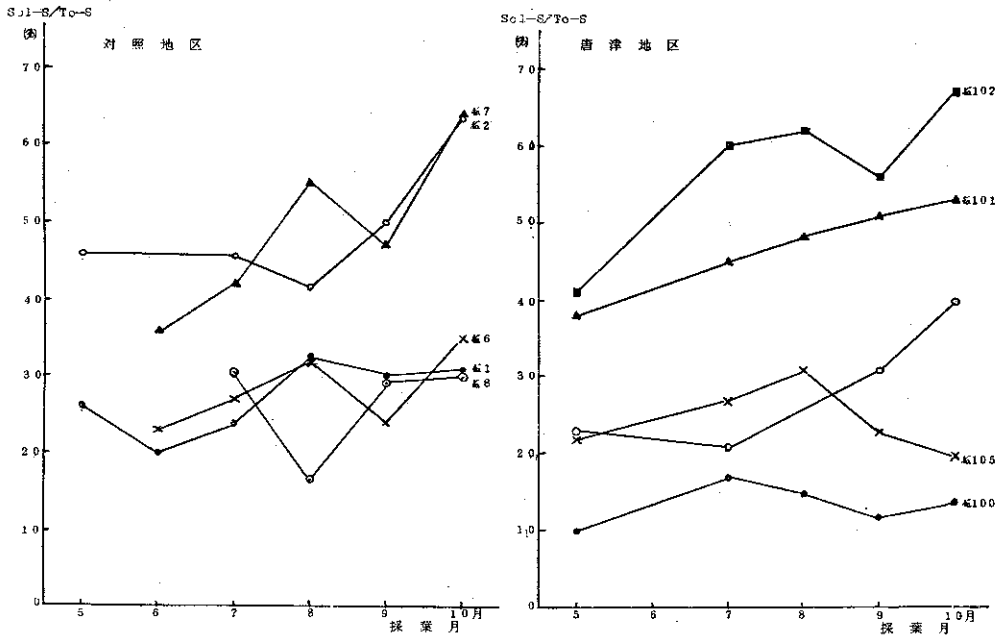


図9 全イオウと
水溶性イオウ/全イオウの相関

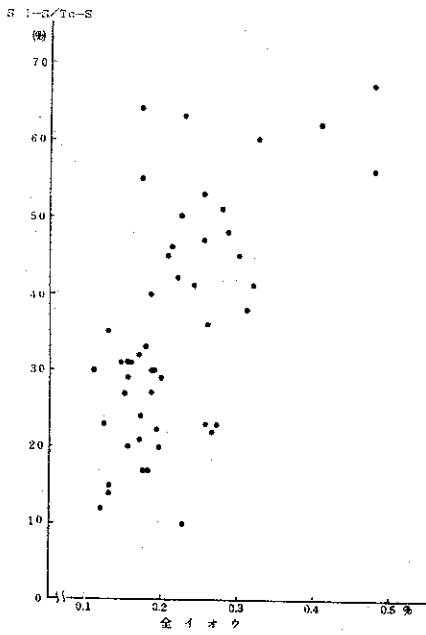


図10 水溶性イオウと
水溶性イオウ/全イオウの相関

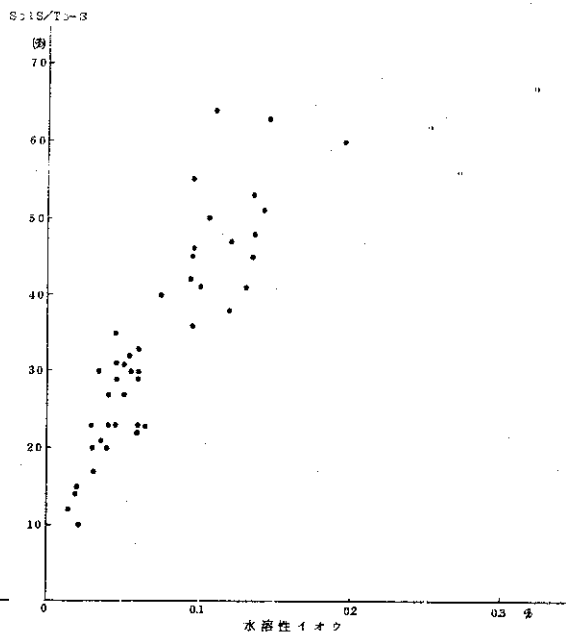


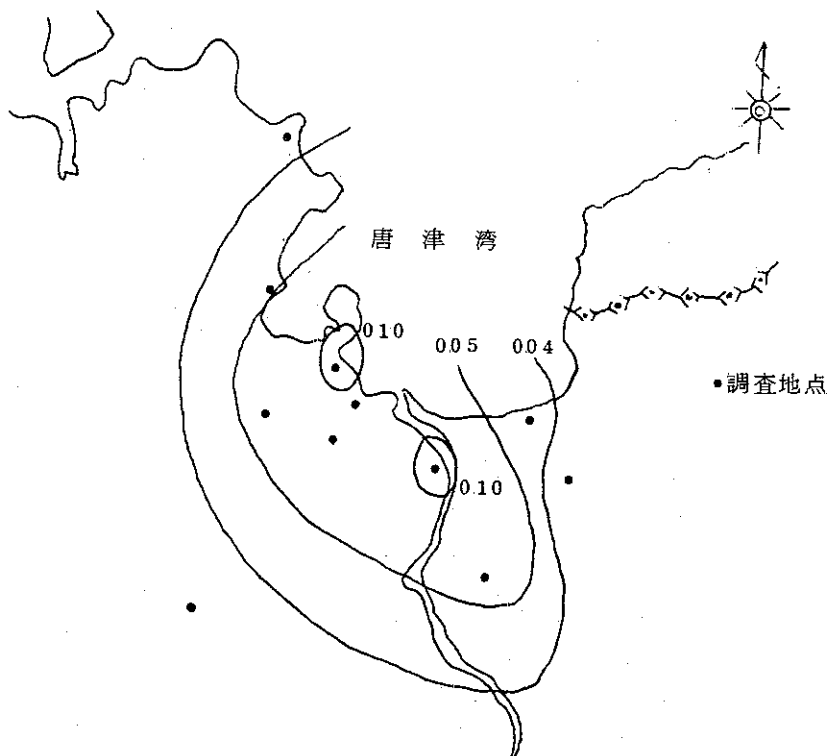
表 8

51年度唐津地区SO₂(pbo₂法)単位 m³SO₂/30日/100cm³

月 測定地点	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	平均
唐津市役所	0.081	0.083	0.104	0.078	0.050	0.019	0.054	0.104	0.133	0.166	0.190	0.100	0.097
旭ヶ丘	0.123	0.050	0.067	0.042	0.005	0.029	0.024	0.012	0.007	0.006	0.017	0.017	0.033
神田	0.071	0.054	0.068	0.081	0.005	0.089	0.032	0.012	0.021	0.014	0.015	0.014	0.040
久里	0.102	0.104	0.050	0.092	0.024	0.025	0.030	0.041	0.032	0.064	0.063	0.077	0.059
青年の家	0.112	欠測	0.114	欠測	0.101	欠測	0.137	欠測	0.227	0.255	0.326	欠測	0.182
鏡山	0.048	0.054	0.019	0.017	0.007	0.006	0.006	0.007	0.018	0.019	0.018	0.006	0.019
竹木場	0.108	0.043	0.087	0.021	0.007	0.026	0.010	0.007	0.027	0.014	0.019	0.019	0.032
西小	0.179	0.091	0.105	0.132	0.089	0.142	0.164	0.156	0.192	0.089	0.052	0.201	0.133
ユースホテル	0.093	0.102	0.028	0.042	0.034	0.017	0.048	0.036	0.093	0.120	0.150	0.085	0.071
水試	0.089	0.087	0.019	0.064	0.019	0.046	0.057	0.025	0.030	0.015	0.070	0.008	0.044
湊	0.110	0.076	0.019	0.025	0.034	0.025	0.031	0.019	0.037	0.109	0.065	0.108	0.055
平均	0.101	0.074	0.062	0.059	0.034	0.042	0.054	0.042	0.074	0.079	0.090	0.064	

図 11 唐津地区SO₂分布図(pbo₂法)

51年度



⑧ 各採用試料について5～10月まで全イオウと水溶性イオウの平均を求め、水溶性イオウ/全イオウ(%)をみたのが表9である。

表9 水溶性イオウ/全イオウ(%)

No	植物名	T ₀ -S	S ₀ l-S	S ₀ l-S / T ₀ -S (%)	
1	柿	0.197	0.054	27	
2	柿	0.222	0.109		49
3	杉	0.076	0.027	36	
4	桧	0.060	0.015	25	
5	密柑	0.195	0.049	25	
6	柿	0.162	0.045	28	
7	柿	0.215	0.102		47
8	柿	0.159	0.042	26	
100	柿	0.157	0.021	13	
101	柿	0.284	0.133		47
102	柿	0.400	0.232		58
103	密柑	0.210	0.073	35	
104	栗	0.158	0.044	28	
105	柿	0.175	0.043	25	
106	柿	0.193	0.055	29	
107	密柑	0.201	0.055	27	

この結果、杉および桧を除いたものは概ね全イオウが増加すると水溶性イオウおよび水溶性イオウ/全イオウ(%)も増加しており①②の結果と一致するが、同一地点の経月変化の全イオウの水溶性イオウ/全イオウ(%)との関係はむしろ逆の傾向にある。

また、柿の葉の水溶性イオウは0.05%と0.1%前後の2つのグループに大別できる。しかしながら、鏡山で採葉した柿の葉を除けば、全イオウはほぼ0.2%位であり、したがって、水溶性イオウ/全イオウ(%)は2.8%と4.7%前後のグループに大別できる。このことは、柿の種類が異なる地点別の比較は困難であることを示している。

6. まとめ

これまでの結果から単純に採葉した植物によって低濃度の地区別大気汚染度を判別することは困難である。すなわち、同一植物でも採葉地点によって全イオウと水溶性イオウの含有量は異なり、また同じ柿の葉であってもその種類が違えばイオウの含有量はかなり違っているからである。したがって、地区別大気汚染度を把握するには同一植物種による比較を行わなければならない、また土壌質によるイオウの吸収状態および葉の生育状態等考慮されるべき要因が山積している。

本年度は主に柿の葉による考察を試みたが密柑については消毒および施肥等による人為的汚染の影響が強く、大気汚染指標としての植物の選定は考慮の余地がある。また全イオウは植物の季節的生理作用に負うところが火

きいと考えられ、水溶性イオウからの考察を重ねてゆくべきである。

そのためには、水溶性イオウの含有量が少ないことから、分析誤差を小さくするため抽出方法の検討とともに蛍光 X 線分析による測定を行ないたい。

い。また、鏡山頂上で採葉した柿の葉の全イオウおよび水溶性イオウは他の地点より顕著に高い値を示したが、このことについてもさらに検討を加えたい。