

海洋の化学成分連続測定法の進歩

藤 永 太一郎*・紀 本 岳 志**

1. はじめに

古来、人は自然の不可思議を解き明すため、多くの現象を観察し観測して来た。メソポタミアの占星術者の長年にわたる観測が、天文学の礎となった様に、絶え間のない観測結果が、そのからくりを解くための不可欠な要素であることは言うまでもない。換言すれば、変化に追従し得る時間スケールでの観測が必要であり、また、その方法の開発が重要な課題であると言う事である。

海洋における化学成分の特性は、その歴史(時間)、物質の流れ(空間)、成分の存在比や生物活動(種)などに深くかかわっており、しかも、それらとの対応は、化学だけの問題の様に1対1で示される様な直接的な因果則ではなく、むしろ、時間・空間・種が、相互に複雑に絡み合った混沌としたものであると推察される。従って、海洋のキャラクターゼーションのためには、対象とする海域のなるべく広い面において密に、深さの面においても密に、更に、時間的な軸においても密な四次元的な各種の成分に関する情報を集めることこそが、それらの理解に継がる方法である。

しかしながら、化学成分の連続観測は、方法論的困難さのゆえに、現状ではわずかに塩分濃度、pHなどに対して、行われているにすぎない。そこで、筆者らの研究グループは、約10年以前より、この様な目的に合致する連続測定法の研究開発を進めてきた。中でも、赤潮現象を初めとする、海洋生物環境の究明は、社会的にも重要な問題であると考え、リン・窒素・ケイ素などの栄養塩類については特に重点的に連続測定法の開発を行ってきた。本稿ではそれらを含めた、海洋における連続測定法の現状について述べたいと思う。

2. 赤潮の化学と連続観測

赤潮現象のような、生物増殖時における実際の海水中の栄養塩などの濃度は、そこに生息するバクテリア・プランクトンなどの生物の増殖や水塊の移流・拡散と深く関わりを持っている。従って、その時々刻刻の変化はきわめて複雑であり、四次元的に密な観測が、その機構解明のために是非とも必要である。一言で赤潮現象と言っ

ても、それに関与する生態系でのプランクトンの種類は数十種以上あり、緑藻、珪藻、藍藻などの植物プランクトン、夜光中のような動物プランクトン、鞭毛藻のようなその中間種とさまざまである。しかも、それらがまた相互に関連し合いながら、生態系での活動を行っている。この生物学的な赤潮発生現象については諸説があり、また詳しい研究が行われている^{1), 2)}。

このような現象を化学の面から解明することは、途方もないことのように思われるが、その現象自体を把握するうえで、化学の方法が役立つ部分は、かなりあるようにも思われる。ともあれ、定量的な測定ということになれば、化学的な成分の測定ということになり、生物学的な複雑さと、化学方程式での記述のギャップを徐々に埋めながら、機構解明を進めていかなければならないだろう。

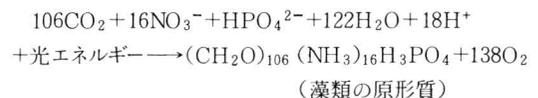
まず、化学的方法の第一歩として、プランクトン中の元素の存在状態について考えれば、大きく分けて、次のようなものとなる³⁾。

- 1) 生物の組織を構成する主成分(たんぱく質、脂質、炭水化物、O, C, H, P, N, Sなど)
- 2) 生物の骨格を構成する成分(Ca, Mg, CO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, SiO₂, Al₂O₃など)
- 3) 生物の体液を構成する成分(K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻など)
- 4) 生化学的な活性物質(酵素、ビタミン、Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Zn, Ni, V, Crなど)

さて生物体内では、このような元素をうまく用いて、生命現象を営んでいるわけであるが、そのプランクトンの活動として最も重要なものは、1) 光合成、2) 呼吸、3) 腐敗・生物分解の3つであろう。

植物プランクトンの光合成のプロセスは、それを物質収支の面から化学方程式に直すと次のようになる。

光合成の機構⁴⁾



実際には光合成のプロセスは、多くの研究が示すようにきわめて複雑で、一言で言えばクロロフィルaなどに

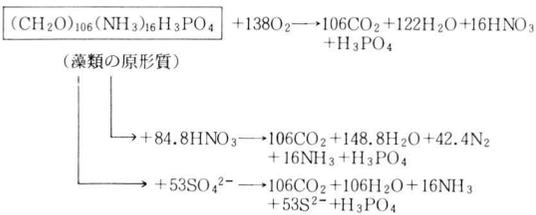
* 奈良教育大学 ** 紀本電子工業㈱

よる光エネルギーの電子エネルギーへの変遷、そのエネルギーによる水の酸化分解と二酸化炭素の還元である。生物体内では、これら一連の反応を、各種のC, H, O, N, P, を主成分とし、物質によって少量の金属(Mg, Mn, Zn, Fe, など)を含む化学物質を使って行っている。

このような光合成のプロセスでは、上記の式で示される様に、溶存態の二酸化炭素、硝酸、リン酸などを取り込むため、水中でのそれらの濃度は下がり、また、水素イオンの摂取によりpHがアルカリ側へ移る。これに対し、プランクトンが増える結果、粒子状の有機物、窒素、リンが溶存態の減少に応じて増加し、光合成過程で発生した酸素のため溶存酸素濃度も上がり、時には過飽和状態となる。この他にもたとえば珪藻類などでは、細胞膜を生産するため光合成過程で溶存ケイ酸を必要とし、その濃度が減少する。

植物プランクトンは、このような光合成過程で、二酸化炭素を固定し、自らの体内を構成する有機物質を合成しているが、これと同時に、呼吸も行い、そのエネルギー代謝を維持している。呼吸反応は、暗反応であり、通常は酸素による酸化反応を用いているが、嫌気性バクテリアなどの場合には、次に示すような機構での呼吸も行われている。

呼吸の機構³⁾



しかしながら、実際の生態系では、このようなプランクトン体内での光合成や呼吸以外に、たとえば、動物プランクトンなどのように植物プランクトンを餌として利用し生息するものもある。赤潮の主原因として考えられている鞭毛藻類についても植物プランクトンの生産した物質を利用している可能性がある。たとえば、ビタミンB₁₂は、生体内での酸化還元系を担う重要な物質であり、多くの生物体内において必要とされる物質である。植物プランクトンでは、多くのものが体外からの摂取を必要としないのに対し、鞭毛藻類では増殖に必要とされている⁵⁾。このことから、鞭毛藻類では、他のバクテリアやプランクトンが生産したビタミンB₁₂を体内に摂取し、増殖しているのではないかと推測される。

このように、実際の生態系では生物連鎖的なプランクトンの種の変化も起こっており、たとえば、植物性プランクトンの発生が終わり分解している過程で、他のプランクトンが増殖するようなことも十分に考えられるわけである。

以上述べた様に、赤潮現象への化学的なアプローチは、その汚濁対策と言う事のみならず、一般的な生物増殖過程と化学成分との定量的な因果関係を解明すると言う事にも継がる訳である。しかし、実際にその目的に合致した連続観測を行うためには、関係すると思われる化学成分の連続測定だけでなく、水温、日射、流向・流速などの気象・海象条件の連続測定やプランクトンの種類や量の連続測定と言った事も同時に行う必要がある。

まとめとして、以下に、現状で測定可能な赤潮現象解明のための連続測定項目を、そのプランクトンの増殖過程との因果関係によって整理したものを示す。

まとめとして、以下に、現状で測定可能な赤潮現象解明のための連続測定項目を、そのプランクトンの増殖過程との因果関係によって整理したものを示す。

(1) プランクトン量そのものと対応する項目(結果)

① [プランクトン量と“定性的”な対応を示すもの]
pH: 光合成プランクトンの増加とともにpHが上昇する。

DO: pHと同様に増加とともに上昇する。

② [プランクトン量と“半定量的”に対応するもの]
濁度: 他の原因(土砂など)による増減も考えられるが、プランクトン量の変化にもよく対応する。

COD: プランクトンの増加とともに上昇するが、他の有機物(人為的なもの)も合せて測定する。またクロロフィル測定では不可能な動物性プランクトンなどの異常増加も検出できる可能性がある。

③ [プランクトン量とはほぼ“定量的”に対応するもの]
クロロフィルa: 光合成を行うプランクトン量とよく対応する。ただし、光合成を行わない種や、プランクトンの種によって有機物量などとの対応関係が異なる恐れがある。

④ [プランクトンの“キャラクターゼーション”が可能なもの]

これについては、顕微鏡観察による手作業しか方法がない。連続測定法はかなり困難ではあるが、プランクトン量の連続測定装置と自動プランクトンサンプラーなどを組み合わせることは可能であると思われる。

(2) プランクトン発生環境条件として重要な項目(原因)

日射: 光合成活動に必要な(400~600nm)

水温: プランクトンには、大概、その大量発生に好適な水温領域があるものと推測されている。

風向・風速, 流向・流速:

移流・拡散に影響, おだやかな日がある程度続くほうが、プランクトン発生には好ましい。

- (3) プランクトンが発生する際に摂取を必要とする項目
(原因)

リン酸、アンモニア、硝酸、ケイ酸、ビタミンなど
溶存態で存在する栄養塩類が必要であるが、その物質
が増殖制限因子となっているかどうかは、各地域で異
なっているものと思われる。

3. 水質連続測定法の開発と現状

海洋での連続観測のために用いる測定装置を設計する
にあたり、以下の様な点に留意する必要がある。

- 1) 連続測定値が十分な信頼性を持つこと。
- 2) 海洋において計測機を収納するスペースが限られ
ているため、出来るだけ小型・軽量であること。
- 3) 電力消費量、試料消費量が少ないこと。
- 4) 修理・保守が簡便であること。
- 5) 防錆対策、藻類付着対策が充分であること。
- 6) 波による動揺、発電機などからの振動に対して強
靱であること。

1) に述べた測定値の信頼性の問題は、最も重要な検
討項目であることは言うまでもない。実際の海洋の水質
成分は、実験室で用いる標準海水などとは大きく異な
り、無機化学成分のみならず、バクテリア・プランクト
ンなども生息しており、実験室レベルでは予期できない
様な誤差要因が含まれている。例えば筆者らの経験で
は、プランクトンの多い、いわゆる赤潮状態の様な夏期
の水質では、採水直後にろ過しなければ、含まれている
栄養塩類の濃度が、数時間で半減する様な事もよく起
こる。また、採水方法により、配管ラインからのコンタミ
ネーションや、採水中での水質変化などが起こる測定項
目もある。従って正確な測定値を得るためには、よく吟
味された他の分析法との比較を行い、測定値の確認をす
ることが重要である。

この様な必要条件を満たす連続計測装置を開発するに
あたり、採用し得る分析法としては、例えば、イオン
電極法の様なものが小型・軽量であり、且、試薬消費
量・電力消費量の面からも望ましい方法である。しかし、
実際の使用面では、感度不足、電極表面の汚れ、妨害物
質などの問題で、適用範囲が制約を受けているのが現状
であり、今後、イオン電極法に適した海水の前処理法や、
電極表面の洗浄法などの工夫により、実際の海洋観測へ
応用可能なものの開発が、待ち望まれる。

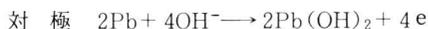
最近、先述した赤潮に関わる連続観測システムの開発
が精力的に進められており、実用化が期待されているが、
これに関する測定法の概要と問題点について、以下に述
べたい。

3-1 pH

pHの測定は、ガラス電極法によるものが一般的であ
る。このような電極法では ①取り扱いが簡便である
②消費電力が少ない ③電極を直接水中に浸漬させ測定
ができる、などの利点があるが、電極表面のプランクト
ン、バクテリア等による汚染が大きな問題となる。従っ
て、正確な連続測定を行うためには、洗浄方法等につい
て十分な配慮を行うことが不可欠である。特に電極を水
中に直接浸漬して測定する場合は、この問題への対処法
が難しく、また、電極の標準液による校正や保守にも手
間がかかる。この点、試料水をくみ上げて測定する方法
では、比較的保守や校正が容易であるが、くみ上げ時の
水質変化等には十分な注意を払わなければならない。ま
た、くみ上げ方式でも、電極表面上の汚染は避け難く、
抜本的な対策を必要とするだろう。

3-2 溶存酸素

溶存酸素の連続測定法としては、隔膜電極法が一般的
である。これは、テフロン、ポリプロピレン、シリコン
などの酸素透過性膜を用いて、電極側へ酸素を拡散させ、
電気化学的方法により検出するもので、ガルバニセル方
式とポーラログラフ方式がある。ガルバニセル方式では、
作用極に金・白金などの貴金属を用い、対極に鉛・アル
ミなどの金属を用いて電極を構成し、内部液としてアル
カリ溶液を用いると、以下のような電極反応が起り、酸
素濃度に比例した還元電流が流れる。



これに対し、ポーラログラフ方式では、作用極の電位
をポテンショスタットで一定に保ち、作用極上での酸素
の還元反応を起し、その還元電流を測定するもので、二
電極型(対極と参照電極をAg/AgCl 電極としたもの)
と三電極型のものがある。

作用極での反応:

$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 4\text{OH}^- \quad \text{at } -0.5\text{V vs. Ag/AgCl}$$

いずれの方法にしても、溶存酸素を透過させる隔膜表面
の劣化が、連続測定の場合は大きな問題であり、各種の
自動洗浄法(ブラシでこする、超音波洗浄、気泡洗浄等)
が考案・検討されている。

3-3 濁度

従来濁りの観測では、主に白色円板を用いた透明度
による測定結果を指標として行なわれているが、この測
定法は、大概、透過率や光散乱法を用いた濁度測定結果
とよく対応する。濁りの原因としては、大別して、河川
からの土砂の流入や工事等による土砂の巻き上げなどの
物理的要因によるものと、赤潮などのようなプランクト

ン発生による生物的要因のものに分かれる。このように濁度自体は各種の複合的な要因によるものであり、定量的に見出すためには、土砂等による濁りとプランクトンによるものとを分別して測定し得る方法を用いることがより望ましい。

濁度の測定法としては透過光法、表面散乱光法、透過・散乱光法、積分球法などがある。透過光法では、光が水中を通過する際に散乱・吸収され、減光する割合を Lambert-Beer の法則に従って測定するものである。(図3-1)

表面散乱光法では、試料水をくみ上げて測定装置内部で自由水面を作り、その表面に光をあてた時の散乱強度を測定するものである。(図3-2)

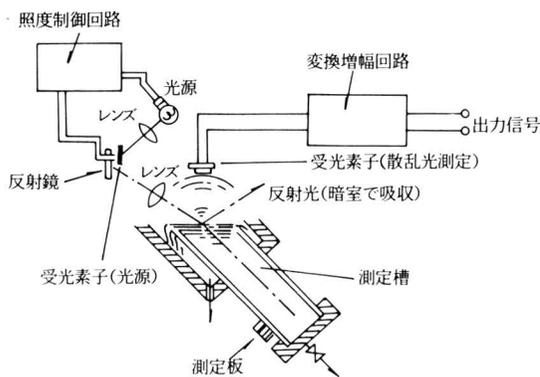


図3-2 表面散乱式濁度計

透過・散乱光法は、試料水を測定セルに導き、光を当ててその透過光と散乱光を同時測定し、両者の出力の比が濁度に比例することを利用するもので、原理的には測定セルの汚れの影響を受け難い構造となっている。(図3-3)

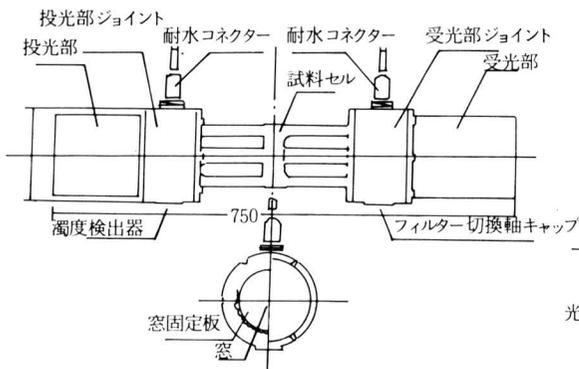


図3-1 透過光式濁度計

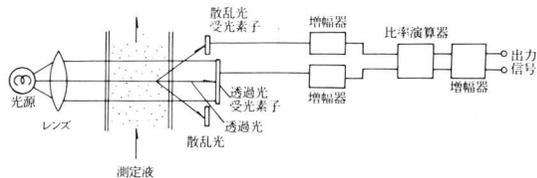


図3-3 透過・散乱光式濁度計

積分球法は、散乱光を積分球にて集光し、合せて透過光の測定を行なうもので、前述した透過・散乱光法の一つの応用と言えるだろう。(図3-4)

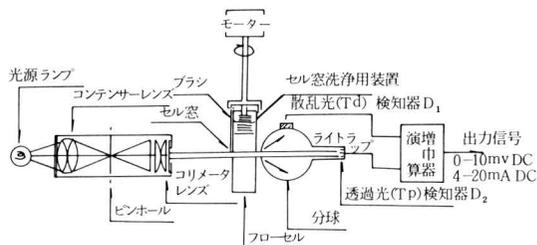
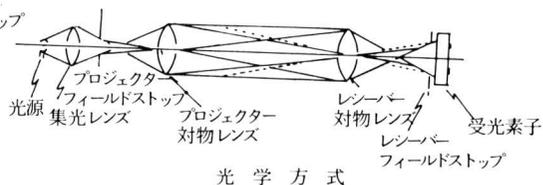


図3-4 積分球式濁度計

3・4 有機物

環境水中に存在する有機物質は、きわめて多種類のものであり、その化学的性質も千差万別である。これらの有機物質は大概、人為的な発生源から来るものと、湖沼・河川でのプランクトンの光合成により内部生産されるものとに大別される。また、その存在状態に応じて、プランクトン・バクテリアなどのような粒子状のもの (Particulate Organic Carbon) と、溶存状態にあるもの (Dissolved Organic Carbon) とに分類される。(ここで言う、溶存状態の有機物質としては、アミノ酸、たんぱく質、フミン酸などの生物由来のもの、農薬、工場排水などの人工的なものが考えられる。)

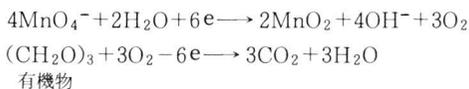


光学方式

現在、有機物全体の量を把握する目的で総有機炭素量 (Total Organic Carbon) に対応する方法が種々考案されている。しかし、その測定方法により、必ずしも同一の成分を測定するものではないため、個々の測定法にて名称をつけ区別している。測定法としては、COD法、TOC法、TOD法、BOD法など種々の方法があるが (注：参照の事) ここでは現在、海洋の連続測定によく用いられている、COD法について述べる。

3・4・1 化学的酸素消費量 (COD) 法

過マンガン酸カリウムや重クロム酸カリウムなどの酸化剤を用いて加熱湿式酸化するもので、我が国では過マンガン酸カリウム法が広く用いられている。酸化する際に強酸性条件で行なう酸性法と、アルカリ性条件で行なうアルカリ法とがある。海水などの塩分を多量に含む試料の場合は、酸性法では塩化物イオンが正の妨害を与えるため、アルカリ法が多く用いられている。アルカリ性過マンガン酸カリウム法では、次式の様に反応し、有機物を酸化する。



COD法では、この過マンガン酸カリウム消費量を酸素消費量に換算して mgO/ℓ の単位で示す。(酸化物中の酸素の酸化数は -2 であるから、1/40N KMnO₄ 10ml は酸素 2 mg に相当する。)

図3-5に筆者らが開発した本法による海水中のCOD連続計測装置の流路図を示す。

装置内に設けられた 5 ml 容積の自動計量管 (Measuring cup) にて、試料 (Sample) 25ml および N/40

注：

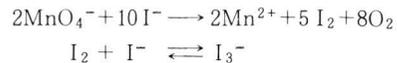
COD法：Chemical Oxygen Demand の略、過マンガン酸カリウムや重クロム酸カリウムなどの酸化剤を用いて、加熱湿式酸化し、その酸化剤の減少量から有機物濃度を推定する方法。

TOC法：Total Organic Carbon の略、有機物を高温 (900°C程度) で加熱燃焼させ、発生した二酸化炭素量を測定し、有機炭素量を測定する方法。

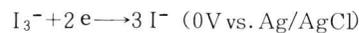
TOD法：Total Oxygen Demand の略、TOC法と同様に加熱燃焼させ、その時に消費した酸素量を測定し、有機物量を推定する方法。

BOD法：Biochemical Oxygen Demand の略、有機物が微生物によって好氣的な条件下で分解・安定化される間に消費する酸素量から有機物量を推定する方法。

過マンガン酸カリウム (KMnO₄) ・ 4 N水酸化ナトリウム (NaOH) 2.5ml ずつを正確に計り取り、反応器 (Reaction vessel) 内で攪拌しながら 100°C で 30 分間加熱する。反応終了後、冷却管にて冷却した後、2% ヨウ化カリウム (KI) を試料に対して 1/12 の量で定量的に添加し、(P7：反応後の試料送液ポンプ、P10：KI 添加ポンプ) 未反応の過マンガン酸カリウムと反応させる。



ここで生成した I₃⁻ を硫酸酸性にした後、アンペロメトリー法にて測定する。アンペロメトリー法のフロー型検出器としては、作用極にグラッシカーボンを用いた研磨電極⁶⁾ (カーボン研磨電極：Polished Carbon Electrode) を用いているため、電極表面が常に一定状態に保たれ、安定した測定が可能である。



測定終了後、すべての流路は洗浄液にて逆洗浄され、次の測定まで待機状態となる。測定周期は 60 分である。

3・5 リン、ケイ素

環境中におけるリン化合物は、きわめて多くの形態で存在している。溶存態の無機物質としてのオルトリン酸イオン (HPO₄²⁻) はその代表的なものであるが、この他にも縮合リン酸 (ピロリン酸：H₄P₂O₇、メタリン酸：(HPO₃)₃、(HPO₃)₄ など、また巨大分子になっているポリリン酸もある。) なども溶存態で存在する。このような溶存態の無機リンを DIP (Dissolved Inorganic Phosphate) と呼んでいる。有機態のリン化合物は、生物の分解や腐敗過程で生成されるものと思われるが、このようなものを総称して DOP (Dissolved Organic Phosphate) と呼んでいる。また、プランクトンやバクテリアなどに含まれるリン化合物は、粒子状の有機態のリン化合物、POP (Particulate Organic Phosphate) と呼んでおり、リン酸カルシウムなどの無機態の沈殿物、PIP (Particulate Inorganic Phosphate) と区分している。この全体が全リン、TP (Total Phosphate) であり、また、分析操作上、ろ過操作を加えた試料水中のリン化合物の事を FP (Filtered Phosphate：FP=DIP+DOP) と呼ぶこともある。

このように、リン化合物はきわめて多様な状態に環境中に存在し、生物活動等によりサイクリックにその形態を変化させている。例えば、オルトリン酸イオンなどの DIP は、プランクトン増殖時には、餌として取り込まれその濃度が減少するが、全リンとして考えた場合、濃度に変化がない。従ってオルトリン酸イオンの濃度変化は、短期間におけるプランクトンの発生過程をよく表わして

いると推測でき、また、全リンの濃度変化は、水塊へのリンの供給量や、移流拡散の割合によく対応するものと思われる。

オルトリン酸イオンの分析法としては、モリブデンブルー法が一般的である。これは、試料をろ過した後、モリブデン酸を加え、試料中のオルトリン酸イオンとヘテロポリ酸を生成させ（モリブデンイエロー）、それを還元した時のブルーの発色（モリブデンブルー）を用いて比色定量するものである。また、全リンの測定には、ペルオキシニ硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) などの湿式酸化剤を添加した後、加熱加圧分解させ、（例えば、 $120^{\circ}C$ 、2気圧で30分程度）オルトリン酸イオンにした後、同様に、モリブデンブルー法で測定するものである。このような比色法によるオルトリン酸イオンの検出限界は、約 $0.1 \mu M$ （約3 ppb-P）であり、より高感度の測定が必要な場合は、濃縮操作が必要となる。また、比色法では、モリブデンイエローからモリブデンブルーへの還元の際に用いる、アスコルビン酸などの還元試薬の経時劣化や、添加するモリブデン酸試薬が時間を経るに従って着色することによる妨害、などの問題がある。従って、長期間の連続測定装置にこの方法を用いる際には、このような試薬劣化の問題に十分な注意を払わなければならない。

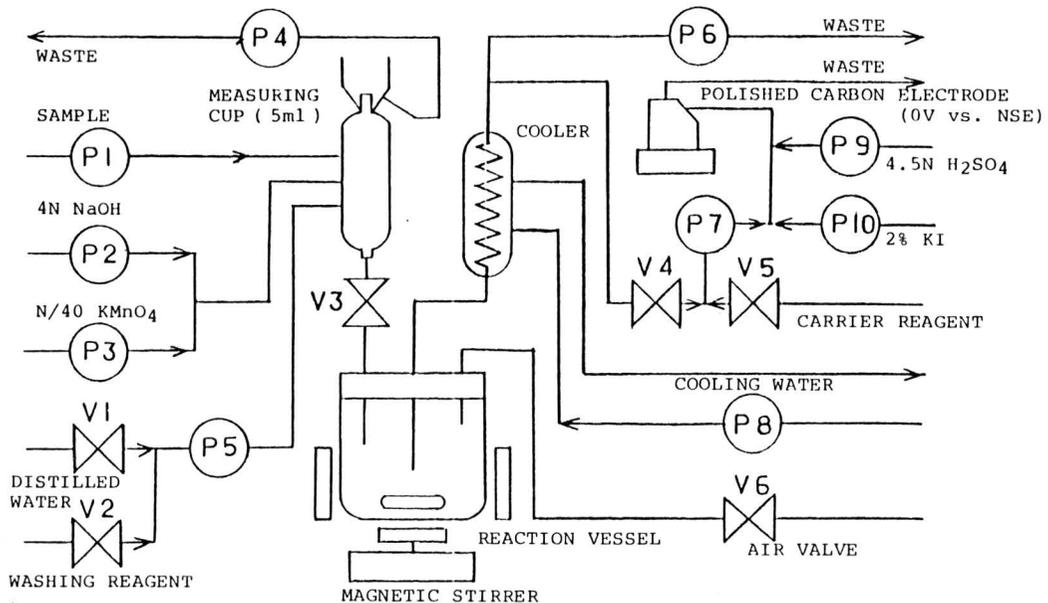
さて、一般に栄養塩と言った場合、即座に思い浮べるものは、リン(P) および窒素(N) であるが、水圏における植物プランクトンの種の大部分が珪藻類であることを考えると、溶存態のケイ素（例えばオルトケイ酸イオ

ン： SiO_4^{4-}) が、水圏での重要な栄養塩になっていることは、想像に難くない。（珪藻や鞭毛藻などの硬い細胞膜の主成分はケイ素である）これは、陸上植物にとって不足する代表的な栄養要素がチッ素、リン、カリウムであり、ケイ素は土中に豊富に含まれるのと対比的に、海水中では逆に、カリウムが豊富に存在し、珪藻などの増殖過程では、水に溶解難いケイ素が不足するため、チッ素、リン、ケイ素が、海洋植物（植物プランクトン）にとって不足する代表的な栄養要素であると言える。

オルトケイ酸イオンは、オルトリン酸イオンと同様に、モリブデン酸と反応し、ヘテロポリ酸（モリブデンイエロー）を生成する。従って、生成したモリブデンイエローを直接比色定量するか、もしくはアスコルビン酸などで還元した後（モリブデンブルー）比色定量する方法が一般的である。しかし、このような比色法分析法では前述した様な試薬劣化の問題があるため、必ずしも連続測定法には適さないため、筆者らのグループでは、生成したモリブデンイエローを電気化学的に測定する分析法を開発した。^{7), 8), 9), 10)} その分析法を応用した連続測定について次項で述べる。

3・5・1 ボルタンメトリー法によるオルトリン酸イオン、オルトケイ酸イオンの連続測定法

本法は、オルトリン酸イオンやオルトケイ酸イオンと、モリブデン酸との反応で生成するヘテロポリ酸（モリブデンイエロー）を、電気化学的に還元した際に流れる還



Schematics of Chemical Oxygen Demand Analyser Unit

図3-5 COD連続測定装置（アルカリ法）

元電流が、ヘテロポリ酸の濃度に比例することを利用して方法である。従って、連続測定装置は、モリブデンイエローの生成部および、その電気化学的な検出部から構成される。

まず、電気化学的な検出部について述べる。図3-6は、リンモリブデン酸（イエロー）およびケイモリブデン酸（イエロー）の相方が生成し得る様な試薬条件¹¹⁾（硫酸濃度：0.5N，モリブデン酸濃度：0.05M）にて、各々 10^{-5} Mの試料と反応させ、十分にヘテロポリ酸が生成した後に（25°Cで約10分放置），グラッシーカーボンを用いる研磨電極にて測定した電流-電位曲線である。参考までに研磨電極の構造を図3-7に示す。

曲線1は、試薬のみの場合のものであり、曲線2は、 10^{-5} Mのオルトリン酸イオンを含んだもので、生成したリンモリブデン酸（イエロー）による還元波が、+0.35Vから+0.25Vの間に現われている。また、曲線3では、 10^{-5} Mのオルトケイ酸イオンとモリブデン酸との反応で生成した β -ケイモリブデン酸（イエロー）の特徴的な2段波⁸⁾が現われており、研磨電極を用いたボルタンメトリー法により、リンおよびケイモリブデン酸の定量が可能であることを示唆している。（ここでNSEはNormal Silver Electrodeの略で、1M塩化カリウム溶液中における銀・塩化銀電極の電位を指す。本文中での電位は、すべてこの電位規準による。）

ここで、試薬中の硫酸濃度を上げると、曲線1の立ち上りが、より負側へシフトするが、（1.2N硫酸酸性で、0.5Nの場合より約0.1V負側へシフトする、硫酸濃度を下げた場合はその逆）リン・ケイモリブデン酸の還元波の位置は、ほとんど変化しない。また、モリブデン酸濃度を下げた場合も、曲線1は負側へシフトするが、（モリブデン酸濃度0.005Mで、0.05Mの場合より約60mV）リン・ケイモリブデン酸については同様に変化しない。

図3-6の条件では、ケイモリブデン酸の測定は、設定電位を+0.4V付近にすることにより、リンモリブデン酸の妨害を小さく抑えることが可能である。しかしながら、リンの測定の場合には、ケイモリブデン酸が生成すれば大きな妨害要因となるため、本ボルタンメトリー法に適した条件で、かつ、ケイモリブデン酸の生成を抑え、リンモリブデン酸の生成を促進する様な試薬条件、反応温度、反応時間を選ばなければならない。

従来から数多く行なわれているオルトリン酸イオン定量のためのモリブデン酸ブルー法を参考にすれば、溶液中の酸濃度は、0.2から1N程度、モリブデン酸濃度は、0.001Mから0.05Mあたりのものがよく用いられている。まず、酸濃度であるが、リンモリブデン酸の生成量は0.1から0.5Nのあたりで最大となり¹¹⁾酸濃度を上げる

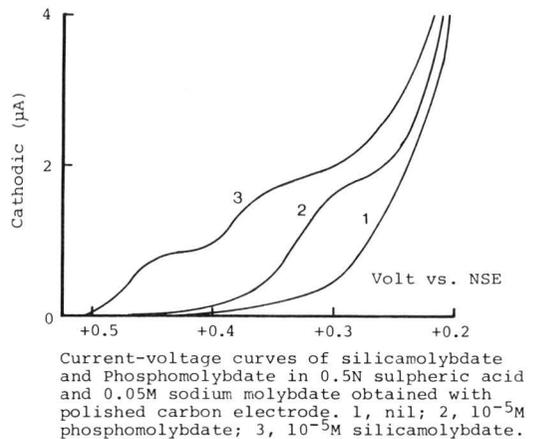


図3-6 リンおよびケイモリブデン酸の電流-電位曲線

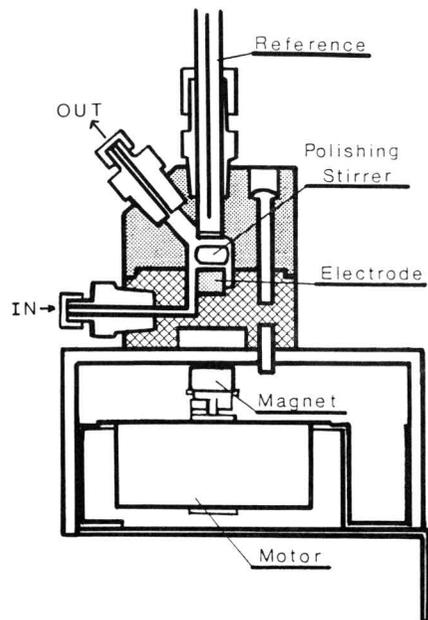


図3-7 研磨電極の構造⁶⁾

につれて生成量は減少する。従って、この酸濃度付近での試薬条件と、リンおよびケイモリブデン酸による還元電流との関係を調べることにした。

図3-8に溶液中の硫酸濃度およびモリブデン酸濃度を変えた場合のリンおよびケイモリブデン酸の還元電流の変化を示す。研磨電極によるアンペロメトリー測定の場合の条件を次に示す。

オルトリン酸およびオルトケイ酸イオン（いずれも 2×10^{-4} M）を含む試料を水浴にて60°Cに加熱し、モリブデン酸および硫酸を加え、5分間室温にて放冷した後、研磨電極へペリスタ型ポンプで試料を送り（流速2

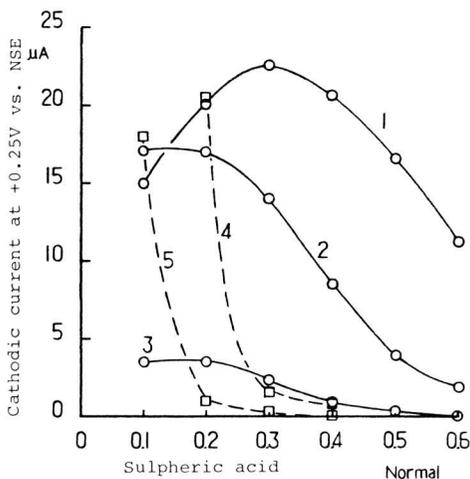
ml/min.) 測定した。設定電位は+0.25V vs. NSEである。加温した理由は後述する様に、ヘテロポリ酸の生成を促進するためである。曲線1, 2, 3は、各種のモリブデン濃度(1, 10^{-2} M; 2, 5×10^{-3} M; 3, 2×10^{-3} M)における、酸濃度とリンモリブデン酸による還元電流との関係を示したものである。また曲線4, 5は同様にケイモリブデン酸について測定したものである。(モリブデン酸濃度: 4, 10^{-2} M; 5, 5×10^{-3} M)

曲線1から分かるように、 10^{-2} Mのモリブデン酸濃度では、酸濃度0.3Nのあたりにピークが現われるが、ケイモリブデン酸の生成による妨害が若干現われる。また、これ以上モリブデン酸の濃度を上げた場合には、ケイモリブデン酸の生成が著しく増加し、リンモリブデン酸の最大生成領域である0.1から0.5Nの酸濃度付近での測定は困難になる。

モリブデン酸濃度 5×10^{-3} Mでは、リンモリブデン酸による還元電流値(曲線2)は、酸濃度0.3Nで、曲線1の60%程に減少するが、ケイモリブデン酸の妨害は抑制される。

このことから、本ボルタンメトリー法によるオルトリン酸イオンの測定条件としては、酸濃度0.3-0.4N、モリブデン酸濃度 5×10^{-3} Mが適当であろう。

次に、上記の様な条件のもとでのリンモリブデン酸に対する反応温度および時間と、還元電流値との関係を調



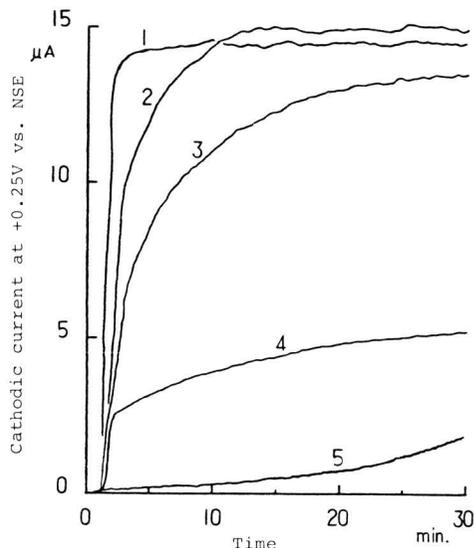
Formation curves for molybdophosphate and molybdosilicate as a function of acidity in aqueous solutions measured by polished carbon electrode, composed of 2×10^{-4} M phosphate (curve 1, 2 and 3) or 2×10^{-4} M silicate (curve 4 and 5), and 1×10^{-2} M Mo(VI) (curve 1 and 4) or 5×10^{-3} M Mo(VI) (curve 2 and 5) or 2×10^{-3} M Mo(VI) (curve 3). Reaction temperature: 60°C. Reaction time: 5 min.

図3-8 リンおよびケイモリブデン酸の水溶液中での生成条件

べたものを図3-9に示す。この中で曲線2, 3, 4は、それぞれ反応温度を60°C(曲線2), 40°C(曲線3), 20°C(曲線4)に設定し、試薬注入混合後この時点を開時として、ただちに研磨電極によるボルタンメトリー法(設定電圧: +0.25V vs. NSE)にて測定した還元電流値の経時変化を、自動記録したものである。(オルトリン酸イオン濃度: 2×10^{-4} M, 硫酸濃度: 0.3N, モリブデン酸濃度: 5×10^{-3} M) 20°C, 40°Cでは、試薬注入後30分を経過しても、まだ上昇する傾向にあり、リンモリブデン酸の生成が、まだ平衡状態に達していないことが伺える。60°Cに加温したものは12分後にはほぼ安定した状態となるが、この条件下では、曲線5に示す様に、ケイモリブデン酸の生成もわずかではあるが起るため問題となる。

これに対し、試料溶液中にエタノール15%を加え、20°Cで測定したものが、曲線1である。^{9), 10)} この場合、タイムラグ(検出器まで液が達するのに要する時間)を除けば、ほぼ1分以内に平衡状態に達していることが分る。

この理由については明らかでないが、エタノールなど



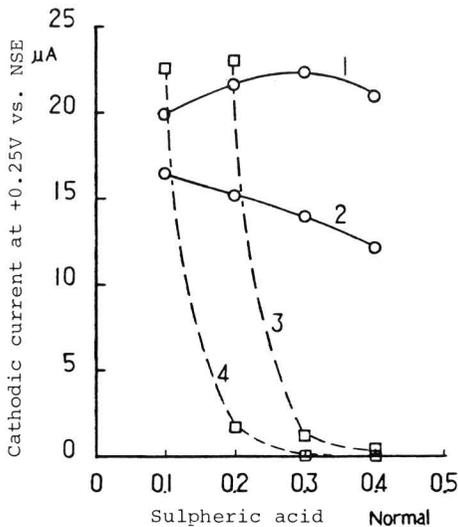
Response of the phosphate analyser in various condition by the reagent of 5×10^{-3} M Mo(VI) and 0.3N sulphuric acid. Reaction temperature and testing solution: Curve 1, 20°C, 2×10^{-4} M phosphate by the presence of 15% v/v ethanol in aqueous solution; Curve 2, 60°C, 2×10^{-4} M phosphate in aqueous solution; Curve 3, 40°C, 2×10^{-4} M phosphate in aqueous solution; Curve 4, 20°C, 2×10^{-4} M phosphate in aqueous solution; Curve 5, 60°C, 2×10^{-4} M silicate in aqueous solution.

図3-9 各種の反応温度および試薬条件におけるリン酸計の応答

の有機溶媒が、ヘテロポリ酸の生成速度を向上させるためではないかと推察される。図3-10に、エタノールを加えた試薬条件で測定した、リンおよびケイモリブデン酸の還元電流値と硫酸濃度およびモリブデン酸濃度との関係を示す。この図から、エタノールを加えた条件下でも、加えない場合とほぼ似通った挙動を示すことが分る。

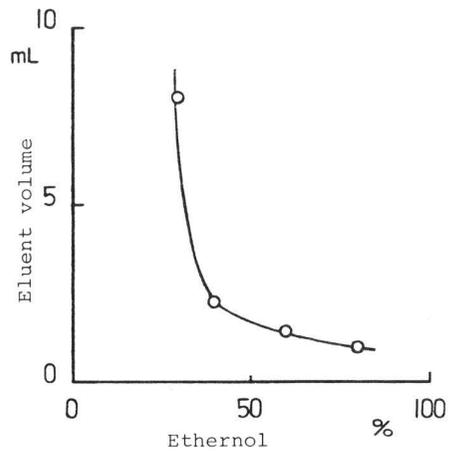
本法による最小検出限界は、約1 μM程度であり、海水中のオルトケイ酸イオンの連続測定法としては十分な濃度であるが、オルトリン酸イオンについては、もう一桁以上の感度の向上が必要である。そこで、生成したリンモリブデン酸を、シリカゲルを相体としその上にオクタデカン(C₁₈H₃₈)をコートした無極性カラム(Waters社製Sep-Pak C₁₈)上に濃縮し、溶離液にて溶出し、研磨電極で測定することとした。図3-11に、試料15mlをカラム上に濃縮した場合に必要な溶離液量とその組成の関係を示す。これによれば、エタノール濃度25%以下では、濃縮されるのみで全く溶離せず、エタノール濃度40%以上の領域で溶離することが分る。

図3-12に、以上の様なボルタンメトリー法を用いたオルトリン酸イオン連続測定装置の流路図を示す。まず、試料を計量管(5 ml)にて一定量(40ml)計り取り、



Formation curves for molybdophosphate and molybdosilicate as a function of acidity in solutions by the presence of 15% v/v ethernol measured by polished carbon electrode, composed of 2×10^{-4} M phosphate (curve 1 and 2) or 2×10^{-4} M silicate (curve 3 and 4), and 1×10^{-2} M Mo(VI) (curve 1 and 3) or 5×10^{-3} M Mo(VI) (curve 2 and 4). Reaction temperature: 60°C. Reaction time: 5 min.

図3-10 リンおよびケイモリブデン酸のエタノール-水混合溶液中での生成条件

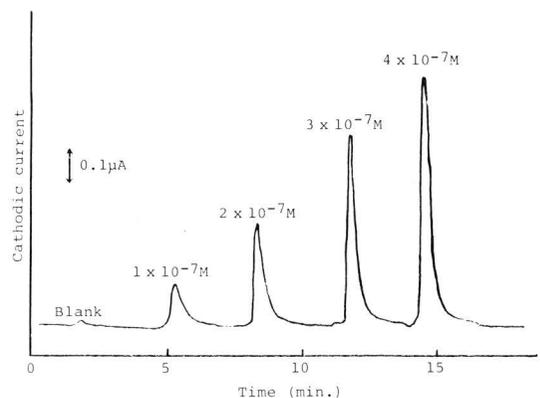


Elution curve of molybdophosphate condensed on the column (Sep-Pak, C₁₈) as a function of ethernol concentration in the eluent. Acidity of the eluent: 0.3N.

図3-11 カラム濃縮したリンモリブデン酸の溶離条件

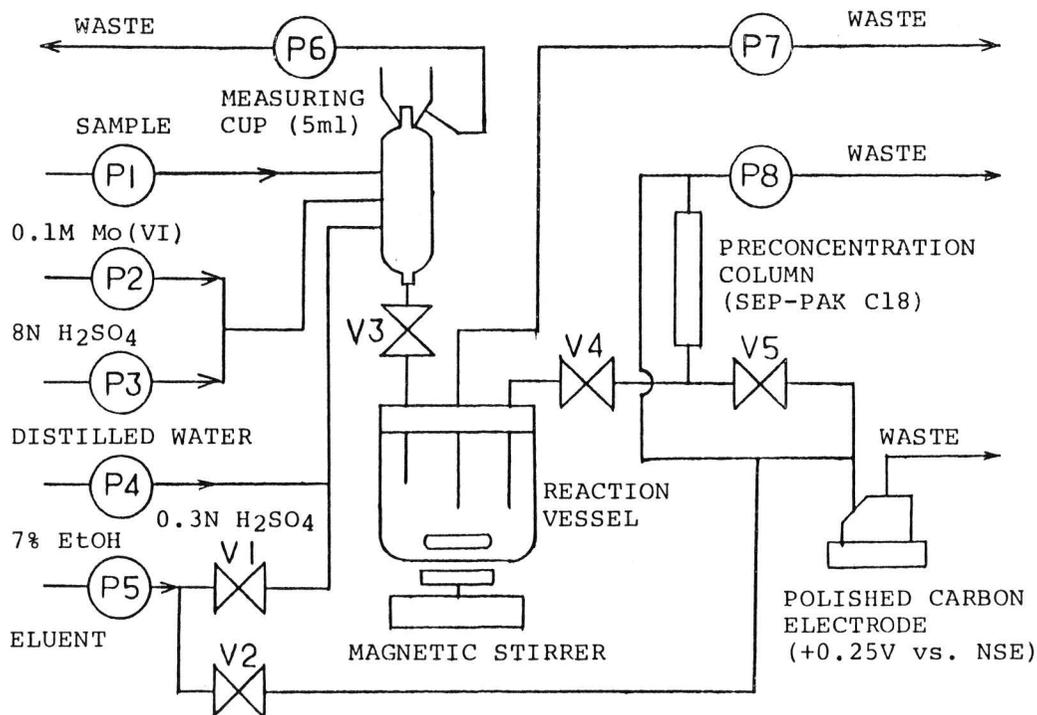
硫酸、モリブデン酸およびエタノールを加え、反応ビーカー(Reaction Vessel)にてリンモリブデン酸を生成させる。反応終了後、試料を濃縮カラムに通し濃縮・洗浄した後、溶離液(Eluent)にて溶離し、グラッシ-カーボン研磨電極(PCE)に送り、そのピーク面積を測定する。図3-13に 1×10^{-7} M から 4×10^{-7} M までのオルトリン酸イオンを測定した場合のピーク例を示す。

図3-14にオルトケイ酸イオン連続測定装置の流路図を示す。試料および試薬を反応ビーカーに導入し、ケイモリブデン酸を生成した後、研磨電極にて測定するものであり、濃縮操作が不要なため、リンに比べきわめて簡単な構成となっている。



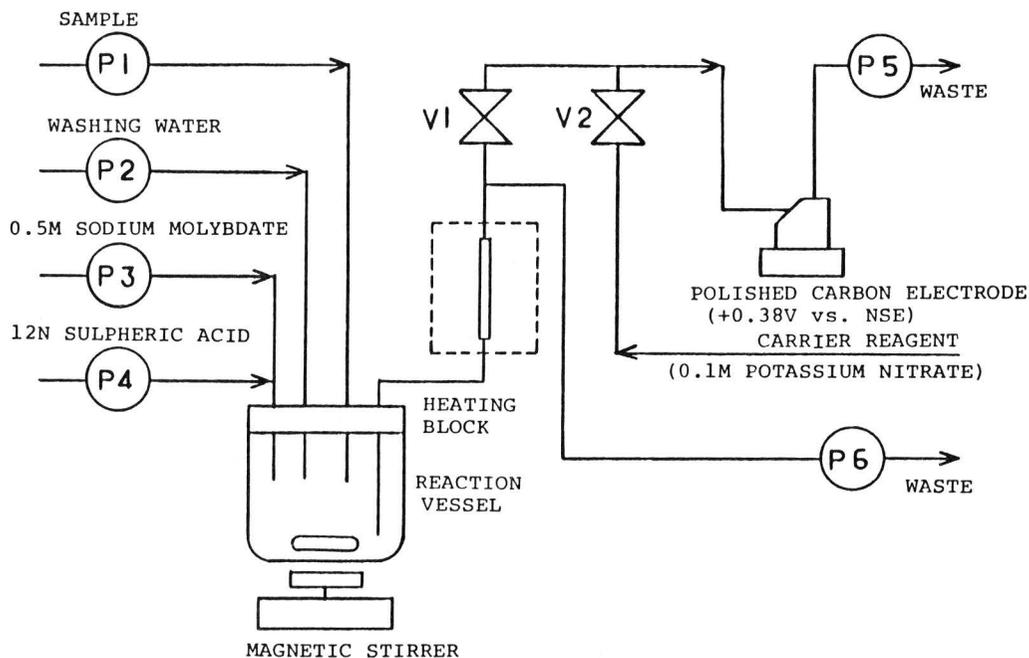
Recording chart of measurement for various concentration of phosphate.

図3-13 オルトリン酸イオンの測定チャート例



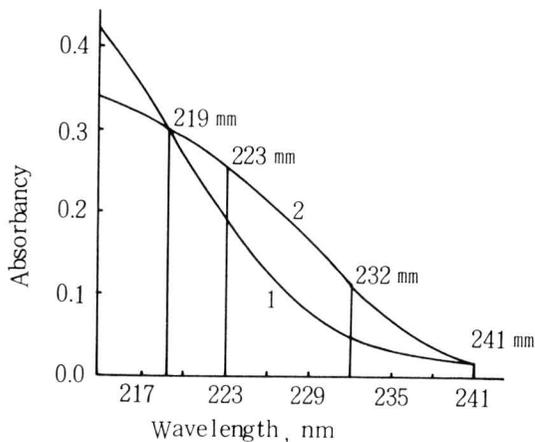
Schematics of Phosphate Analyser Unit

図3-12 オルトリン酸イオンの連続測定装置



Schematics of Silicate Analyser Unit

図3-14 オルトケイ酸イオンの連続測定装置



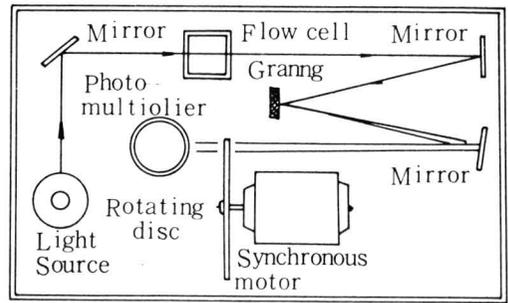
Absorbance for reach 1.0mg/l nitrogen and wavelength plot.
1: $\text{NO}_3\text{-N}$; 2: $\text{NO}_2\text{-N}$

図3-15 硝酸・亜硝酸の紫外吸収スペクトル

3.6 窒素

窒素化合物もリン化合物と同様、環境中では各種の状態が存在しており、溶存無機窒素 (DIN: Dissolved Inorganic Nitrogen) としては、硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニアなどがある。溶存有機窒素 (DON: Dissolved Organic Nitrogen) としては、尿素、アミノ酸など、ほとんどの生体関連物質が挙げられる。また、粒子状のものとしてはプランクトン、バクテリアなどの有機態であると考えられる。(Particulate Organic Nitrogen) この他に、ガス状の一酸化窒素 (NO)、亜酸化窒素 (N_2O) なども水中に存在する。

硝酸・亜硝酸イオンの自動分析法としては、NEDA法 (比色法) を用いたフロー分析法が一般的であるが、これは、亜硝酸イオンが、酸性溶液中で芳香族第一アミン (スルファニル酸など) と反応して生ずるアゾ化合物に、芳香族アミン類 (ナフチルエチレンジアミンなど) を加え、カップリングさせて生ずるジアゾ化合物の赤色の吸光度を測定する方法である。硝酸イオンは、カドミウムなどの還元カラムを用いて亜硝酸にしたのち、同様の比色法で測定する。また、図3-15に示す様に、硝酸・亜硝酸イオンは紫外部に吸収波長を持つため、波長223nmと232nmの和波長の吸光度差を用いて測定を行う方法が最近開発されている。¹²⁾ この方法は、他の紫外吸収物質による干渉が少なく、自動測定装置として簡便である。図3-16に自動測定装置の構成を示す。重水素放電管より出た紫外線は、フローセルを通り回折格子で分光される。回折格子の出口端は、回転円盤状スリットになっており、分光した紫外線の波長、223nmと232nmの光を交互に光電子増倍管に送り、その吸光度差を検出す



Automatic measurement apparatus for nitrate and nitrite nitrogens in sea water.

図3-16 2波長紫外吸収法硝酸・亜硝酸連続測定装置¹²⁾

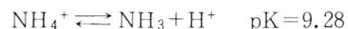
るものである。

紫外吸収法を海洋に適用した場合、海水中に含まれる臭化物イオン (Br^- , 標準海水で68ppm-Br) が、硝酸・亜硝酸イオンとほぼ同様の吸収パターンを示すため、正の妨害を与える。

その妨害の度合は、臭化物イオン濃度50ppm-Br に対して、硝酸イオン換算100ppb-N相当の正のバイアスを与える。従って、塩分濃度などから実試料に含まれる臭化物イオン濃度を推定し、実測定データから差し引くことにより、補正を加えなければならない。

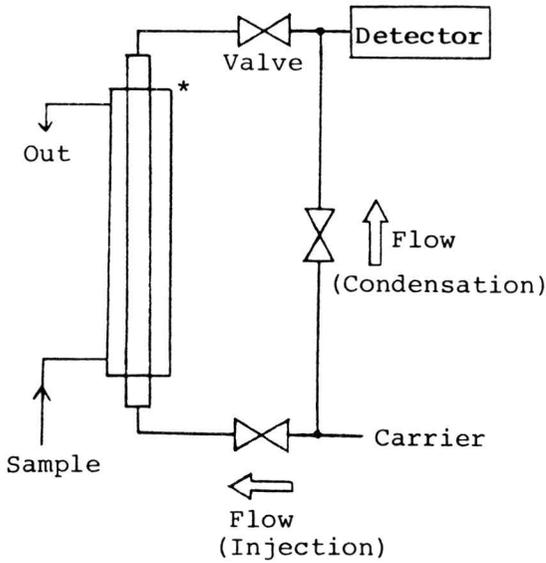
3.6.1 アンモニア

アンモニアの自動分析法としては、インドフェノール法を用いたフロー分析法が一般的である。この方法は、次亜塩素酸の共存のもとで、アンモニアがフェノールと反応して生ずるインドフェノールブルーの吸光度を測定する方法であり、オートアナライザーや各種のフローインジェクション分析装置に適用されている。また、筆者らは、最近実用化された多孔質テフロン膜を気液分離管として使い、環境水中のアンモニア濃度を連続的に測定する方法を開発した。^{13), 14)} 図3-17および図3-18に示す様に、本法ではチューブ状のテフロン気液分離膜 (内径2mm×外径2.8mm ゴアテックス社製、気孔率50% 最大孔径2 μ 長さ200mm) の内側にキャリア溶液 (Carrier reagent: 5×10^{-5} N Sulpheric acid), 外側に試料溶液を通す様にした二重管 (Membrane Condense Separator) と、キャリア溶液の流路を変えるための電磁弁にて構成される。今、二重管の外側を流れる試料溶液中に溶存するアンモニウムイオン (NH_4^+) は、水酸化ナトリウム (1M NaOH) を添加することで、アンモニア (NH_3) となる。



このアンモニアは、ガス状であるため、気液分離管を

Membrane Condensation Analysis



* Membrane condense separator

図3-17 膜濃縮によるアンモニア計の流路概要

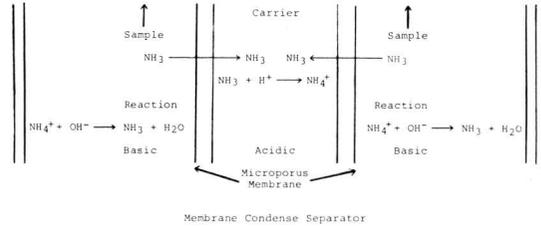
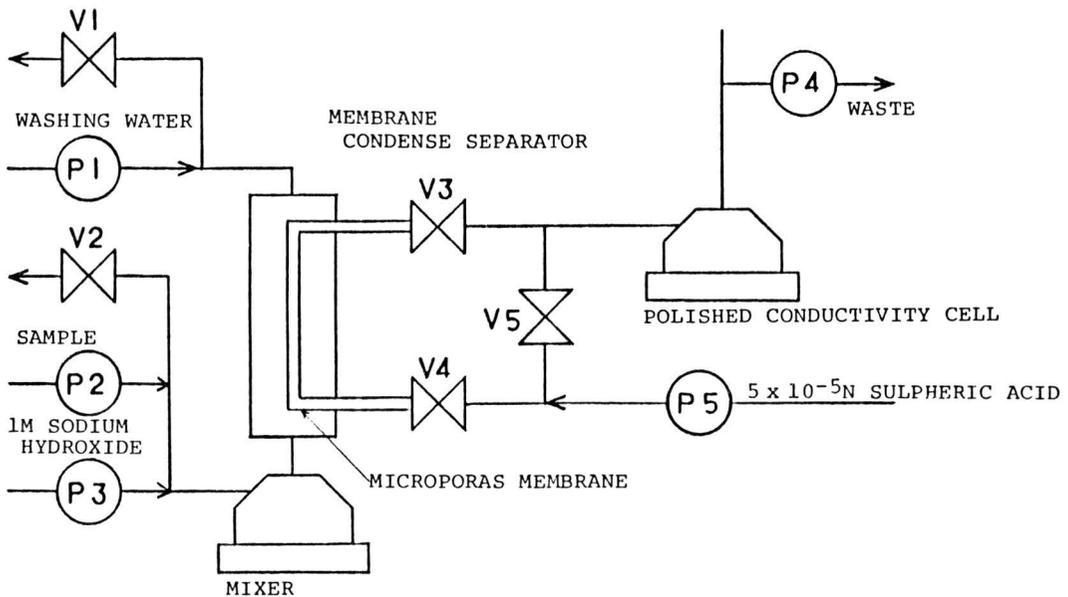


図3-18 アンモニア計での膜濃縮の機構

選択的に透過し、管内の硫酸酸性溶液中に補促される。この時、キャリアー溶液は電磁弁の切換により、直接検出部へ流れる様になっており、気液分離管内のキャリアー溶液は止まっているため、透過したアンモニアは、不可逆的に硫酸酸性キャリアー溶液で中和され濃縮される。(Condensation mode) この際、管内のキャリアー溶液の導電率は、濃縮されたアンモニウムイオン量に比例して減少する。

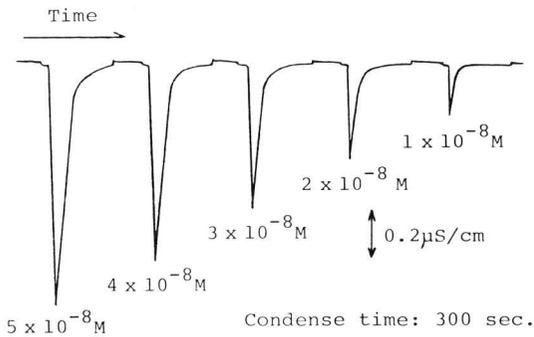
一定時間濃縮の後、キャリアー流路を切り換え、気液分離管内のアンモニウムイオンの濃縮によって導電率の減少したキャリアー溶液を、フロー型導電率検出器へ送り込み測定する。(Injection mode)

図3-19に装置の流路図を示す。また、図3-20に、



Schematics of Ammonia Analyser Unit

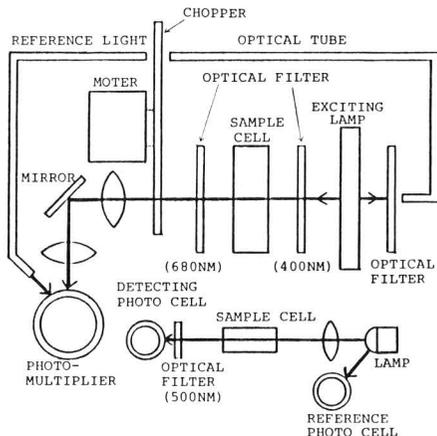
図3-19 アンモニア連続測定装置



Example of signal response in various ammonium ion concentration

図3-20 アンモニアの測定チャート例

代表的なピーク例を示す。本法は濃縮時間およびキャリアー溶液の濃度を変えることにより、アンモニア濃度1 ppb-Nから10ppm-N程度の幅広いレンジでの測定が可能である。



Schematics of Chlorophyll a and Turbidity Analyser Unit

図3-21 クロロフィル・濁度連続測定装置

3.7 クロロフィル、プランクトンの自動計測

クロロフィルの計測は、現在、けい光法によるものが多い。この方法は、試料水にクロロフィルaの吸収波長と一致した励起光(300~500nm)を照射し、その励起による波長685nm 付近のけい光強度を測定するものである。図3-21に装置の構成図を示す。クロロフィルの測定は、プランクトンの光合成能を直接測定できるため、プランクトン量の指標としてはきわめて有力な方法である。しかしながら、プランクトンの種によって、クロロフィルの含有量が違うことも十分に推測され、また、動

物性プランクトンなどは計測できないといった問題点もある。

プランクトンの個数の計測およびその種の同定については、現在は顕微鏡観察に頼っており、自動化は、かなり困難であろう。

4. 海洋連続観測システム

表4-1に、今回開発した海洋における化学成分連続計測のための装置の計測方法および計測範囲を示す。これらの装置は、いずれも海洋に設置されたブイやタワーなどの中に、試料を採水するための吸引ポンプ、電源供給用ディーゼル発電機、無人運転のための制御・データ収録用コンピューターなどと共に配置される。また、使用する試薬およびその廃液は、すべてタンクに貯蔵され、約1週間に1回の保守により、交換される。図4-1

表4-1 水質自動計測装置の仕様一覧

計測方法 および 計測範囲		
計測項目	計測方法	計測範囲
水温	白金低抗法	-10~40°C
pH	ガラス電極法	2~12 pH
塩分	研磨電極による交流2極法	0~40‰ 0~2 S/cm
溶存酸素	隔膜ガルバニ電池法または隔膜ポーラログラフ法	0~20ppmO
濁度	透過光法	0~100ppm
クロロフィル	けい光光度法	0~200ppb
COD	アルカリ性過マンガン酸カリウムおよびボルタンメトリー法	0~10ppmO
全窒素	ペルオキシ二硫酸分解法および二波長紫外線吸収法	0~1ppmN
硝酸・亜硝酸	二波長紫外線吸収法	0~1ppmN
アンモニア	膜濃縮および導電率法	0~500ppbN
全りん	ペルオキシ二硫酸分解およびモリブデン青法	0~200ppbP
りん酸	モリブデン青法	0~200ppbP
けい酸	モリブデン黄およびボルタンメトリー法	0~2ppmSi
試料水前処理方法		
計測項目	前処理	前処理方法
全窒素	湿式酸化分解	ペルオキシ二硫酸による加熱加圧湿式酸化分解法
硝酸・亜硝酸	吸引ろ過	ふっ素樹脂テープろ紙による減圧吸引ろ過法

1から図4-3に、装置周辺の試料水流路図、電源系統図および制御系統図を示す。試料水は、ウィンチを用いた採水装置によりあらかじめ設定された水深に、テフロン製採水ホース（ホース内径6mmφ）を降ろし、1時間に1回ペリスタ型吸引ポンプにより汲み上げられ、各装置に導入される。採水に要する時間は、水深20m程度までであれば、約10分（採水流量約500ml/min.）であり、採水終了後、吸引ポンプを逆に運転させることによ

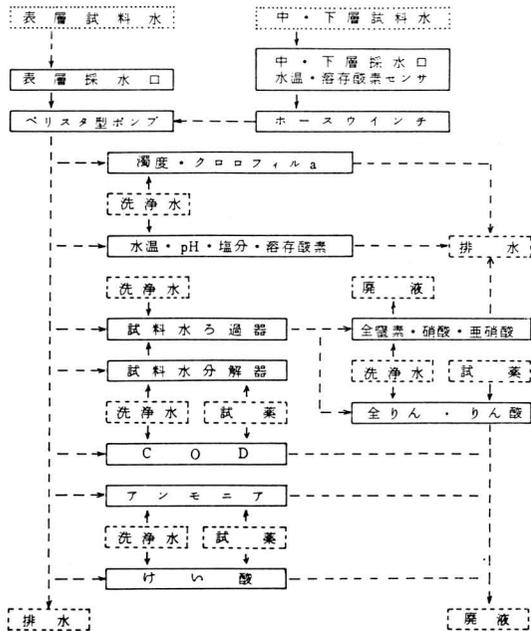


図4-1 水質連続自動観測ブイ採水系統図

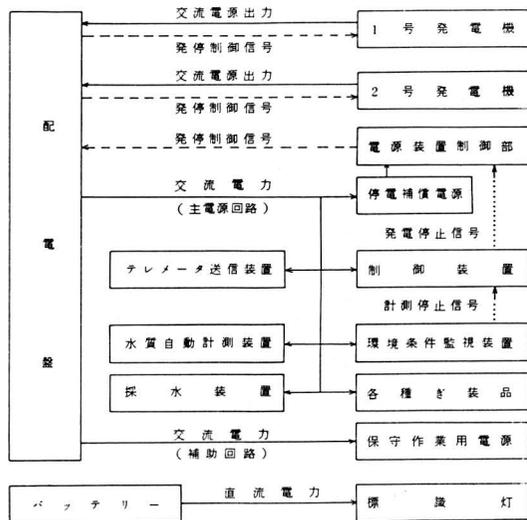


図4-2 水質連続自動観測ブイ電源系統図

り、洗浄水などで逆洗する。この事により、採水系への藻類の付着などの問題が解消され、海洋においても長期間の連続採水が可能になった。なお、計測項目により試料分解やろ過などの前処理を必要とするものについては、試料水を自動前処理装置に導入した後、計測装置にて測定を行う。

図4-4に、全リン、全窒素測定用の加熱加圧湿式酸化分解装置の流路図を、また、図4-5にロール状ろ過を用いた試料の自動ろ過装置の流路図を示す。

電力供給方法として、2KWのディーゼル発電機を2基用い、バッテリーにより動作する小型コンピュータにて自動制御を行う。また、発電機のオーバーヒートを防ぐため、交互に運転させる。燃料消費量は約0.8ℓ/Hであり、保守点検の際に燃料を補給する。

各計測装置およびその周辺装置は、すべてマイクロコンピュータを用いた制御装置からの指令により一連の動作を行い、得られた計測結果は、信号ラインによって制御装置に送られデータを印字収録する。また、無線テレメーターなどによってリアルタイムに地上へ伝送することも可能である様、設計されている。

5. 連続測定結果¹⁵⁾

表5-1に、海洋における連続観測結果を公定分析法と比較した結果を示す。この様な比較を行う場合、連続測定装置の校正を正確に行う事や、公定分析法のための試料水を装置が自動採取する水と同じものとなる様に注意を払うなど、両方の測定法の特徴をよく吟味した上で

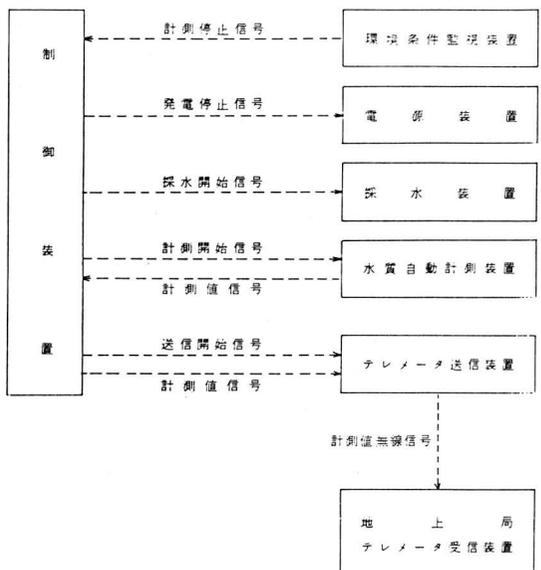
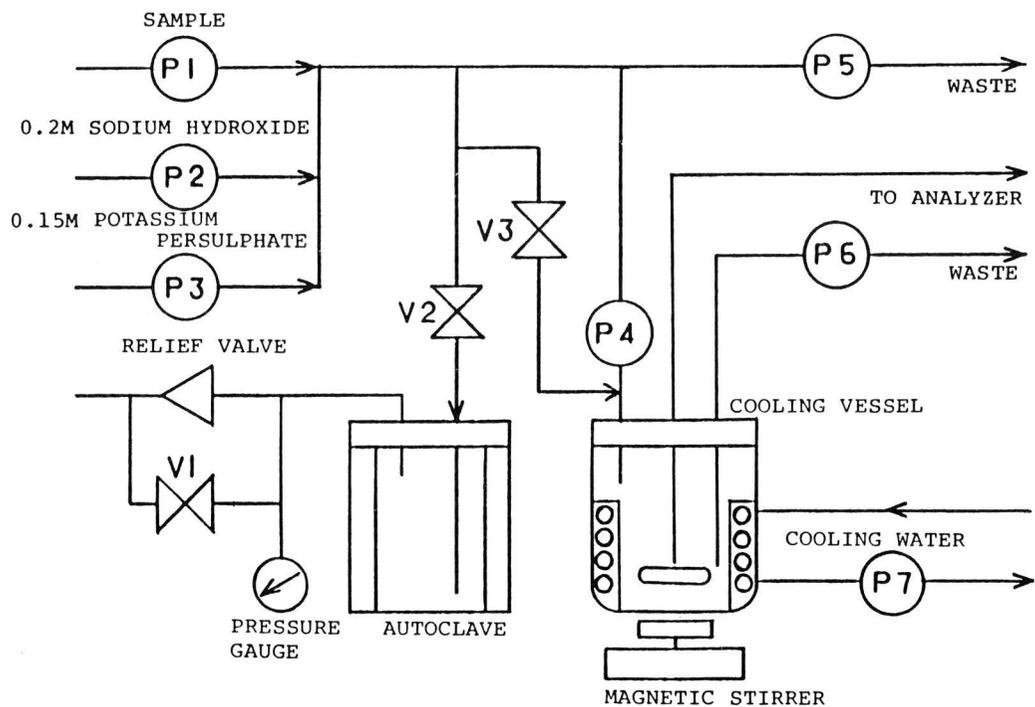
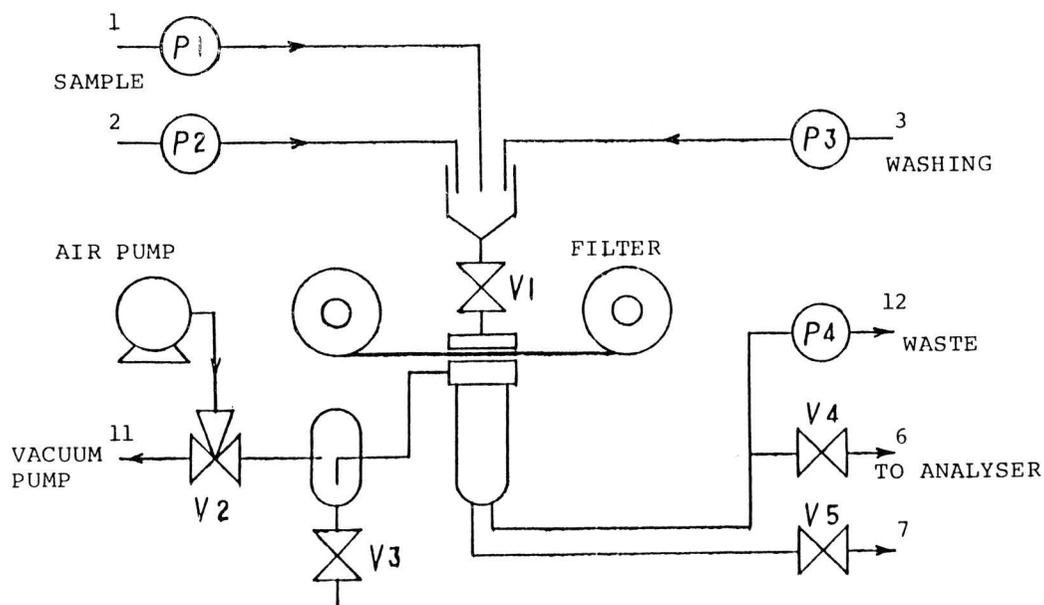


図4-3 水質連続自動観測ブイ制御系統図



Schematics of Wet Digestion Unit

图4-4 湿式酸化解装置



Schematics of Automatic Filtering Unit

图4-5 自动过滤装置

行わなければならない事は言うまでもない。偏差の出る要因としては、サンプリングの問題、公定分析法と連続測定法で異った測定原理を用いているために起るバイアス、公定分析法の誤差、連続測定装置の誤差、など種々のものが考えられるが、大概、測定装置のフルスケールの±10%程度の範囲で一致しており、海水試料中の濃度が表に示す様な濃度範囲の測定であれば、変動パターン

を知る上で有意な測定結果が得られるものと期待される。しかし、今後、より一層の高感度化、高精度化を図る努力をする必要があるだろう。

図5-1から図5-5に、内湾において本測定装置にて連続測定を行った際の、各栄養塩（溶存ケイ酸、オルトリン酸、硝酸・亜硝酸、アンモニア）およびプランクトンの指標であるクロロフィルaの1時間毎連続測定値と、毎日1回、午前10時に測定した結果との比較を示す。

表5-1 公定分析法と連続測定装置との比較

測定項目	公定分析法の原理	濃度範囲 (フルスケール)	相関係数 (データ数)	偏差 (フルスケールの%)
pH	ガラス電極法	7.8 ~ 8.7pH (2~12 pH)	0.95 (n=21)	-0.06~+0.06 pH
DO	ウィンクラ-法	4.7~11.8ppm (0~20 ppm)	0.97 (n=30)	-5%~+2%
COD	アルカリ性過マンガン酸カリウム法	1.2~6.9 ppm (0~10 ppm)	0.81 (n=20)	-14%~+13%
PO ₄	モリブデンブルー法	28~115 ppb (0~200 ppb)	0.87 (n=13)	-11%~+10%
SiO ₄	モリブデンブルー法	0.1~0.9 ppm (0~2 ppm)	0.88 (n=13)	-10%~+6%
NO ₃	Cu-Cd カラム還元法 NEDA	0.08~0.51 ppm (0~1 ppm)	0.95 (n=19)	-4%~+5%
NH ₃	インドフェノール法	60~460 ppb	0.97 (n=14)	-14%~+13%

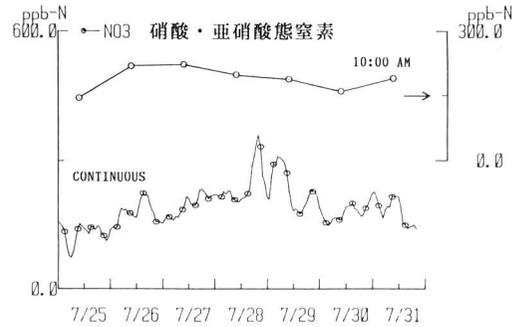


図5-3 1時間毎連続観測値と午前10時における観測値

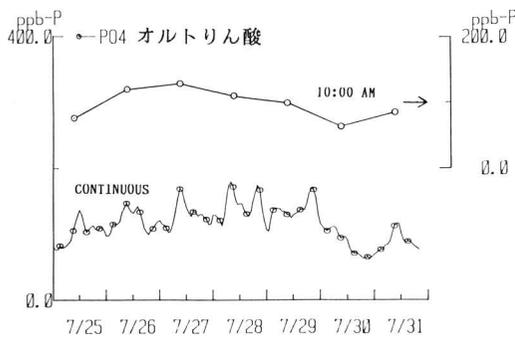


図5-1 1時間毎連続観測値と午前10時における観測値

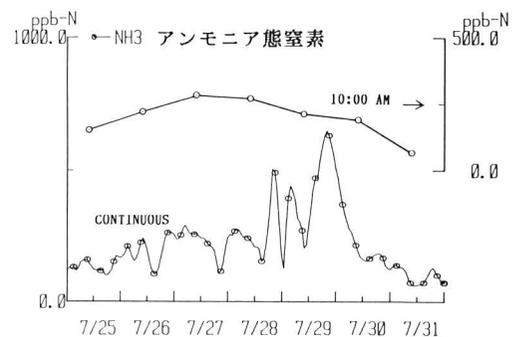


図5-4 1時間毎連続観測値と午前10時における観測値

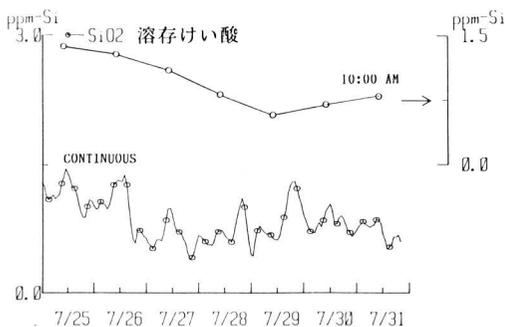


図5-2 1時間毎連続観測値と午前10時における観測値

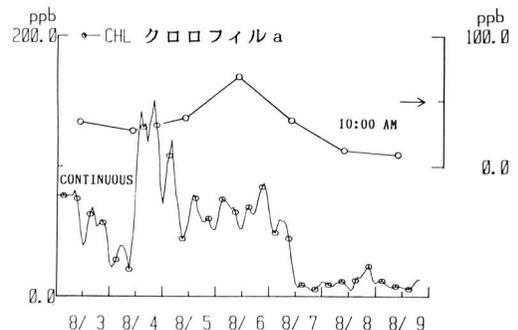


図5-5 1時間毎連続観測値と午前10時における観測値

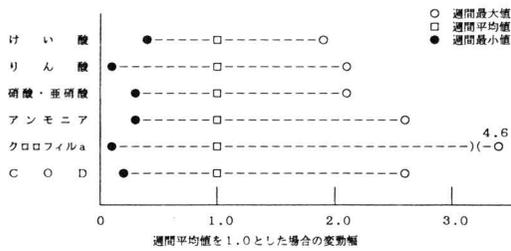


図5-6 週間平均値と濃度変動との関係

この図から明らかな様に、1日1回の測定では、日周変動は検出不可能であり、また、アンモニアやクロロフィルaの測定結果の様には、急激なピークを持った変動を、観測し誤まる恐れがある。つまり、例えば図5-5から、1日1回のクロロフィルaの測定では、赤潮プランクトンの増殖のピークは8月6日頃に現われたと誤まって解釈できるのでに対し、連続観測の結果によって、正しくは8月4日の午後に赤潮プランクトンの大発生が、この場所で起っている。水塊の変動の激しい場所や生物活動の活発な時期には、この様な連続観測が、現象を正確に把握する上で是非とも必要な要素であることが御理解いただけたと思う。

また、図5-6に、1週間の連続観測で得られた、各化学成分の濃度の週間平均値と、その変動幅を示す。いずれも、最小値と最大値とは1桁程度の違いが見られ、この結果からも、正確な平均値を算出するためには、連続観測が必要であることが分る。

6. おわりに

以上述べてきた様に、海洋の化学成分の連続観測は、その物理的・生物的なダイナミズムと化学とを結びつける観測結果を提供し得るものであるため、その必要性が年々幅広く認識されて来ている。しかし、連続測定法の開発は、いまその緒についたばかりであり、測定し得る化学成分の項目も少なく、問題点も多い。それゆえに、今後より多くの研究者が、この問題に取り組み、大きな進歩が得られることを願ってやまない次第である。おわりに、拙稿に表わした研究成果は、多くの共同研究者の協力によるところが大であり、この場を借りて謝意を述べたい。

参 考 文 献

- 1) 赤潮研究会編集委員会『赤潮に関する近年の知見と研究の問題点』日本水産資源協会(1980).
- 2) 日本地球学会編『水汚染の機構と解析』産業図書(1978).
- 3) R.A. Horne, "The Chemistry of Our Environment" p.391 John Wiley & Sons. Inc. (1978).
- 4) P.E. Odum, T.A. Olson and F.J. Burgess "Pollution and Marine Ecology" Wiley Interscience. (1967).
- 5) 岩崎英雄ら(三重大水産)『植物プランクトンの栄養』海洋プランクトン 東海大学出版会(1975).
- 6) T.Fujinaga and T.Kimoto, Talanta, 31, 720 (1984).
- 7) 藤永太郎, 岡崎 敏, 堀 智孝: 分析化学, 29, 367 (1980).
- 8) 堀 智孝, 伊藤忠史, 岡崎 敏, 藤永太郎: 分析化学, 30, 582 (1981).
- 9) T.Hori and T.Fujinaga, Chem. Lett., 687, (1983).
- 10) T.Hori and T.Fujinaga, Talanta, 30, 925 (1983).
- 11) 藤永太郎, 堀 智孝, 金田吉弘: 分析化学, 27, 396 (1978).
- 12) 日色和夫, 田中 孝, 川原昭直: 大阪工業技術試験所報告 第361号 p.70 (1982).
- 13) 紀本岳志: 第43回分析化学討論講演要旨集, p.57 (1982).
- 14) 紀本岳志, 三谷洋一: 水質汚濁研究会講演要旨集, p.269 (1983).
- 15) 運輸省第三港湾局 神戸機械整備事務所『水質自動観測装置開発に関する調査研究報告書』(1986)

本稿は1985年2月9日に開催された第5回石橋雅義先生記念講演会における講演を基に、まとめたものである。