

〔資 料〕

## 海水の pH 測定方法の事例研究

石川県保健環境センター 環境科学部 金 曾 将 弘・堅 田 勉・原 田 由 美 子

### 〔和文要旨〕

実験室に持ち帰って海水の pH 測定を行う場合において、輸送時の保冷の有無、試料採取から測定までの所要時間、測定時の水温の 3 点の影響を検討した。微生物等による試料の変性作用を検討するため、保冷輸送又は常温輸送した場合の違いを調査したところ、保冷の有無による影響は軽微であった。また、遠方に試料を輸送して測定を行うことを想定して翌日に測定を行ったが、当日の測定結果との差は軽微であった。測定時の水温については、温度が概ね 11℃ 異なると、pH は 0.1 異なることが分かった。

キーワード：海水、pH、測定温度、輸送方法、採水から測定までの時間

### 1 はじめに

海水の pH 測定については、海洋観測指針<sup>1)</sup>では

- ・採水した試料は、直ちに実験室内に入れ、室温に慣らす
- ・測定は採水後 2 時間以内に行うことが望ましい
- ・25℃、1 気圧で測定した値を報告する

とされている。しかし採水条件によっては指針のとおり測定を行うことが難しい場合もあり、試料を瓶に詰め実験室に持ち帰り測定を行うなどの対応が考えられる。この場合には採取から搬入、測定までに相応の時間を必要とし、時間経過による試料への影響について検討が必要である。今回、実験室に持ち帰って海水の pH 測定を行う場合において、輸送時の保冷の有無、試料採取から測定までの所要時間、測定時の水温の 3 点の影響について検討したので報告する。

### 2 調査方法

#### 2・1 試料採取

令和 5 年 (2023 年) 3 月 22 日に、北陸電力(株)の委託を受けた日本海環境サービス(株)が、志賀町沖の表 1

表 1 試料採取地点の位置情報

地点名	緯 度	経 度
D 6	37° 03.484'	136° 42.901'
D 9	37° 04.297'	136° 42.901'
E 9	37° 04.297'	136° 42.566'

注：緯度、経度は世界測地系により記載

に示す各地点の表層より 1L の高密度ポリエチレン (HDPE) 製の瓶に各 5 本採取した。試料を詰めた瓶 (以下、単に瓶という) を、赤住漁港にて譲り受けた。

#### 2・2 試料の輸送

各地点の 5 本の瓶のうち、各 2 本をクーラーボックスにて保冷し、残り 3 本を常温で実験室 (石川県保健環境センター) まで輸送した。

当日の気温については、気象庁のデータ<sup>2)</sup>によると採取地点付近 (志賀町) が 21.4℃ (12 時)、実験室が所在する金沢市が 21.9℃ (13 時) であった。

#### 2・3 試料採取から測定までの時間

保冷輸送した 2 本の瓶のうち、1 本の瓶については実験室に到着後 5℃にて保存し翌日に測定を行った。残り 1 本の瓶と常温輸送した 3 本の瓶の試料については、当

A Case Study on the Measurement of Seawater pH. by KANESO Masahiro, KATADA Tsutomu and HARADA Yumiko (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Seawater, pH, Temperature on Measurement, Means of Transportation, Time Required from Water Sampling to Measurement

日に測定を実施した。採水から測定までの時間は約4.5～7.5時間であった。試料は採取から測定までの間、移し替えずにHDPE製の瓶でそのまま保存した。輸送・測定条件について、表2にまとめる。

表2 輸送・測定条件一覧

ID	輸送条件	測定日	測定時の水温
1	保冷	当日	20℃
2	保冷	翌日	20℃
3	常温	当日	20℃
4	常温	当日	25℃
5	常温	当日	30℃

### 2・4 測定方法

pHの測定には㈱堀場製作所製pHメータF-54及び同社製スタンダード ToupH電極9615S-10Dを使用した。校正は富士フィルム和光純薬(株)製の中性りん酸塩pH標準液、フタル酸塩pH標準液及びほう酸塩pH標準液を使用し、各日1回測定前に常温にて行った。校正液の水温は採水当日が21.3～21.5℃、翌日が20.8～20.9℃であった。測定時の水温以外はJIS K0102 工場排水試験方法<sup>3)</sup>に準じて実施した。また、pHの報告桁数は「環境基本法に基づく水質環境基準の類型指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準」(平成13年5月31日付け環水企第92号)<sup>4)</sup>において平均値の小数第2位を四捨五入し小数第1位までとすることとされていることから、当該処理を行ったものを報告値とした。

測定時の水温については、表2のとおり、常温輸送した3本の瓶についてはそれぞれ20℃、25℃、30℃の水浴、保冷輸送した瓶については室温に近い20℃の水浴に瓶の大部分を浸漬させて水温を調整した後、ビーカーに分取してpHを測定した。

## 3 結果と考察

### 3・1 輸送時の保冷の有無による影響

微生物等による試料の変性の影響を検討するため、保冷輸送した場合と、常温輸送した場合の違いを調査した。輸送時の保冷の有無が試料のpHに及ぼす影響を表3に示す。保冷輸送した場合と常温輸送した場合のpHの差は最大0.012であり、違いは報告桁数である小数第一位の値が1変動する値(以下、最小変動幅)の0.1以下であった。今回の調査では輸送時の気温は約20℃であったが、気温が低くなれば影響はより小さくなると推定されることから、輸送中の気温がこれ以下であれば、輸送条件の違いがpHに及ぼす影響は軽微であると考えられる。

今回の調査では採水地点から実験室までの距離の都合により海洋観測指針で望ましいとされる2時間以内の測定はできていないが、

・本節の調査結果から、生物作用によるpHへの影響は

表3 輸送時の保冷の有無がpH測定に及ぼす影響

ID 輸送条件 測定日	1 保冷 当日		3 常温 当日			
	pH	測定時の 水温(℃)	pH	測定時の 水温(℃)		
D6 地点	1回目	8.165	20.7	1回目	8.163	20.8
	2回目	8.166	20.6	2回目	8.173	20.4
	3回目	8.164	20.6	3回目	8.172	20.5
	平均値	8.165		平均値	8.169	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
D9 地点	1回目	8.158	20.8	1回目	8.156	20.7
	2回目	8.157	20.6	2回目	8.166	20.6
	3回目	8.153	20.6	3回目	8.166	20.6
	平均値	8.156		平均値	8.163	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
E9 地点	1回目	8.162	20.8	1回目	8.180	20.6
	2回目	8.166	20.5	2回目	8.176	20.4
	3回目	8.167	20.5	3回目	8.176	20.4
	平均値	8.165		平均値	8.177	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
3 地点平均	平均値	8.162		平均値	8.166	
	報告値	8.2		報告値	8.2	

数時間程度の時間スケールでは大きくないと推定されること

・測定対象は、嫌気的環境の可能性のある底層水ではなく、空気と直接接触している表層水であり、空気酸化や気体の溶解込みによる急激なpHの変化は考えにくいこと

から、採水直後から室温に慣らし、2時間以内に測定した場合と大きな違いはないものと推察する。

### 3・2 試料採取から測定までの所要時間による影響

瓶を遠方に輸送し測定を行うことを想定して、当日に測定した場合と翌日に測定した場合の違いを調査した。試料採取から測定までの時間が試料のpHに及ぼす影響を表4に示す。当日測定の場合と翌日測定の場合のpH

表4 試料採取から測定までの所要時間がpH測定に及ぼす影響

ID 輸送条件 測定日	1 保冷 当日		2 保冷 翌日			
	pH	測定時の 水温(℃)	pH	測定時の 水温(℃)		
D6 地点	1回目	8.165	20.7	1回目	8.177	20.9
	2回目	8.166	20.6	2回目	8.178	20.8
	3回目	8.164	20.6	3回目	8.179	20.7
	平均値	8.165		平均値	8.178	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
D9 地点	1回目	8.158	20.8	1回目	8.173	20.6
	2回目	8.157	20.6	2回目	8.171	20.6
	3回目	8.153	20.6	3回目	8.170	20.8
	平均値	8.156		平均値	8.171	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
E9 地点	1回目	8.162	20.8	1回目	8.180	20.7
	2回目	8.166	20.5	2回目	8.178	20.7
	3回目	8.167	20.5	3回目	8.175	20.8
	平均値	8.165		平均値	8.178	
	報告値	8.2		報告値	8.2	
3 地点平均	平均値	8.162		平均値	8.177	
	報告値	8.2		報告値	8.2	

の差は最大0.015であり、違いは最小変動幅の0.1以下であった。このことから、瓶を宅配便等で保冷輸送し、遠方にある実験室で翌日に測定を行っても pH に及ぼす影響は軽微であると考えられる。

### 3・3 測定時の水温による影響

海洋観測指針では、室温において測定した場合には温度補正をして報告することとされているため、本水域における試料温度 1℃あたりの pH 変化 (温度係数) を調べた。測定時の水温が試料の pH に及ぼす影響を表 5 及び図 1 に示す。D6, D9, E9 地点における温度係数はそれぞれ -0.0080/℃, -0.0090/℃, -0.0095/℃であり、3 地点の平均値は -0.0088/℃であった。既報<sup>5)</sup>では温度係数は  $-0.0114 \pm 0.0010$  とされており、今回の調査結果はこれよりわずかに小さかった。

表 5 測定時の水温が pH 測定に及ぼす影響

ID 輸送条件 測定日	3 常温 当日		4 常温 当日		5 常温 当日				
	pH	測定時の 水温(℃)	pH	測定時の 水温(℃)	pH	測定時の 水温(℃)			
D6 地点	1 回目	8.163	20.8	1 回目	8.138	24.3	1 回目	8.100	27.9
	2 回目	8.173	20.4	2 回目	8.135	24.4	2 回目	8.111	28.4
	3 回目	8.172	20.5	3 回目	8.134	24.5	3 回目	8.111	28.6
	平均値	8.169		平均値	8.136		平均値	8.107	
	報告値	8.2		報告値	8.1		報告値	8.1	
D9 地点	1 回目	8.156	20.7	1 回目	8.134	24.4	1 回目	8.093	28.9
	2 回目	8.166	20.6	2 回目	8.128	24.4	2 回目	8.086	29.2
	3 回目	8.166	20.6	3 回目	8.129	24.5	3 回目	8.082	29.2
	平均値	8.163		平均値	8.130		平均値	8.087	
	報告値	8.2		報告値	8.1		報告値	8.1	
E9 地点	1 回目	8.180	20.6	1 回目	8.138	24.5	1 回目	8.104	28.6
	2 回目	8.176	20.4	2 回目	8.138	24.5	2 回目	8.098	28.7
	3 回目	8.176	20.4	3 回目	8.139	24.5	3 回目	8.095	28.8
	平均値	8.177		平均値	8.138		平均値	8.099	
	報告値	8.2		報告値	8.1		報告値	8.1	
3 地点平均	平均値	8.166		平均値	8.137		平均値	8.099	
	報告値	8.2		報告値	8.1		報告値	8.1	

今回の調査では、温度係数の平均は -0.0088/℃であり、このことから水温が 11℃異なれば、pH が最小変動幅である 0.1 変動する。また、温度係数の標本標準偏差は 0.0006/℃であり、温度補正を行う場合、サンプルによる違いが及ぼす影響は小さいとみられる。

## 4 まとめ

### (1) 輸送時の保冷の有無による影響

気温が約 20℃の本調査において、輸送時の保冷の有無が pH に及ぼす影響は軽微であった。

### (2) 試料採取から測定までの所要時間による影響

保冷して輸送、保管を行えば、翌日に pH 測定を行っても影響は軽微であった。

### (3) 測定時の水温による影響

測定時の水温による試料の pH への影響を検討したところ、調査水域の海水における pH の温度係数の平均は

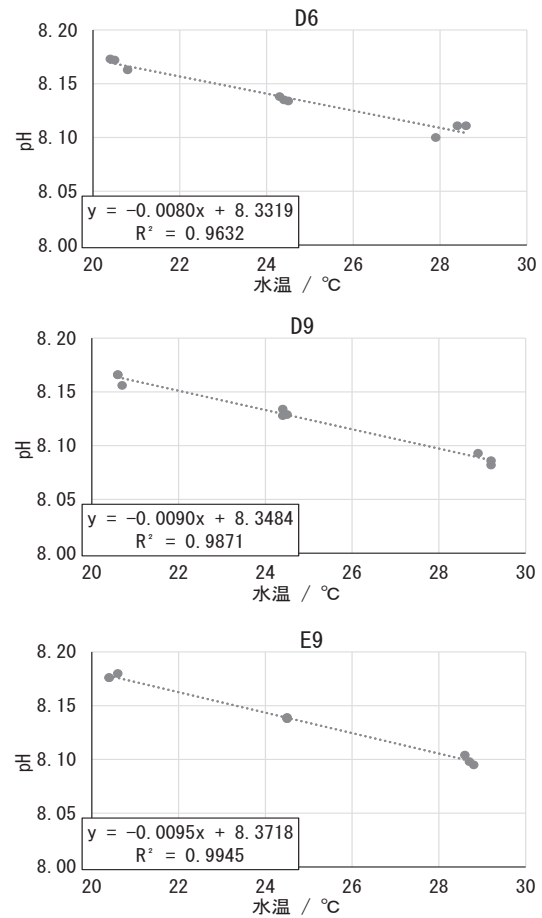


図 1 測定時の水温が pH 測定に及ぼす影響

-0.0088/℃であり、測定時の試料の水温が概ね 11℃上がると pH が 0.1 下がることが分かった。

本調査にあたり、北陸電力(株)及び日本海環境サービス(株)の皆様方には試料の提供にご協力いただきました。厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 気象庁：海洋観測指針 (第 1 部) (1999)
- 2) 気象庁：過去の気象データ・ダウンロード, <https://www.data.jma.go.jp/risk/obsdl/index.php>, 2023 年 8 月 16 日閲覧
- 3) 日本工業標準調査会 審議：工場排水水試験方法 JIS K 0102 (2019)
- 4) 環境省水・大気環境局長:平成 13 年 5 月 31 日付け環水企第 92 号 環境基本法に基づく環境基準の水域類型の指定及び水質汚濁防止法に基づく常時監視等の処理基準 令和 3 年 10 月 7 日改正 (2001)
- 5) Joris M. Gieskes: Effect of temperature on the pH of seawater, Limnol. Oceanogr, 14, 679-685 (1969)