〈技術報告〉

硫・硝酸分解抽出法による底質試料の全リン分析と
その岩石試料への適用

駒井 幸雄*

Analysis of Total Phosphorus in Bottom Sediment by H_2SO_4 - HNO_3 Digestion and
Its Application to Rock Samples

Yukio KOMAI*

* Hyogo Prefectural Institute of Environmental Science, 3-1-27, Yukihiracho, Suma-ku, Kobe 654 Japan

Abstract

The concentration of total phosphorus in sandy and muddy bottom sediment were studied by using two kinds of procedures, the H_2SO_4 - HNO_3 digestion and the HF - HNO_3 digestion. The recovery ratio of the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure to the HF - HNO_3 digestion procedure was between 90% and 101% and the mean value was 97%. The analytic accuracy of the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure based up on the coefficient of variation was between 0.3% and 1.4%.

There were no recognizable differences of values between ground and unground samples in the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure. It was necessary to use a watch glass to prevent a loss of phosphorus during the evaporation of sulfuric acid due to heating.

These procedures were also used for other kinds of rock samples such as basalt, andesite, rhyo-dacite welded tuff, sandstone etc. The recovery ratio of the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure to the HF - HNO_3 digestion procedure was between 79% and 104% (mean: 94%). These results suggested that the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure was useful as an extraction procedure for measuring total phosphorus of bottom sediment and was applicable to rock samples.

Key words: phosphorus, sulfuric acid-nitric acid digestion procedure, bottom sediment, rock, recovery ratio

1. はじめに

底質に含まれる全リン分析の前処理法には、大きく分けて、炭酸ナトリウム溶融法やフッ化水素酸分解抽出法等の全分解抽出法と、硫・硝酸分解抽出法や硝酸・過塩素酸分解抽出法等の酸分解抽出法とがある。このうち酸分解抽出法は、泥質物を対象とする場合には、全分解抽出法に代る前処理法として十分対応でき、特別な器具を必要とせず操作も簡便なために広く利用されている^{1),2)}。しかし、酸分解抽出法を砂質物のような

粗粒な底質に適用した場合には、全分解抽出法に比べて抽出率が悪いとの指摘^{3),4)}がある。

河川や海域の底質の構成は、礫や砂のような粗粒なものからシルト・粘土といった微細な泥質物まで多様である。例えば、兵庫県内の45河川215地点における河川底質の調査結果⁵⁾では、泥質の地点が10%にすぎず、大部分の地点は含水率が10%以下でILが2%以下の砂質物質で構成されている。また、瀬戸内海東部の播磨灘では、含泥率(0.063mm以下のシルトおよび粘土の割合)10%以下の海域が50%以上を占め、瀬戸内海

* 兵庫県立公害研究所 〒654 神戸市須磨区行平町3-1-27

全体においても25%以上の海域は、含泥率30%以下の砂質域となっている⁶⁾。このため、底質調査は粗粒な砂や礫も充分考慮に入れて行わなければならない。

その場合、底質に含まれる全リン分析の前処理法として酸分解抽出法を使用した時、前述のように砂質底質に対する抽出率が悪いとすれば、ある水域の底質全体の調査結果を評価をする上で問題となる。また、全リンの濃度を求める場合に、底質試料の性状によって前処理法を変えることは、ルーチン分析法として適当とはいえない。

ここでは、酸分解抽出法の中で、爆発の心配が無く操作の簡便な硫・硝酸分解抽出法を取り上げ、底質試料中の全リンの回収率を認べることににより、本前処理法の有効性についての検討を行った。さらに、河川底質の母材である岩石試料にも、本分析法が適用できるかを調べた。

2. 研究方法

2.1 対象試料および調整方法

河川と海域底質試料の採取地点を、Fig. 1に示す。河川底質試料は、兵庫県内の代表的な河川のうち、瀬戸内海に流入する加古川（一級河川）、千種川（二級河川）、および日本海に流入する矢田川（二級河川）のそれぞれ上・中・下流の各地点（K1, K2, K3, C1, C2, C3, Y1, Y2, Y3）から、スコップもしくはドレッジで採取した。底質の性状は、感潮域にある加古川下流のK3が泥質であることを除くと、いずれも砂質である。海域底質試料としては、播磨灘北部の砂質域（H1）

Fig. 1 Locations of sampling stations in rivers and seas

と泥質域（H2, H3）、および大阪湾北西部の泥質域（O1）の表層底質を、スミス・マッキンタイヤ型採泥器で採取した。底質試料はふるいにかけて2 mm以下の粒径部分を選び分け、風乾または凍結乾燥をした。

岩石試料は、加古川流域に分布する地層の中から未区分古生層（シルト岩）、舞鶴層群（塩基性火山岩類）、丹波層群（砂岩、シルト岩、塩基性火山岩類）、篠山層群（砂岩）、および超丹波帯の大飯層等相当層（砂岩）、白亜紀後期酸性火山岩である生野層群（デイサイト質～流紋岩質の溶結凝灰岩、流紋岩溶岩、水中堆積層）、貫入岩である花崗岩類と、県北部に分布する照来層群（玄武岩、安山岩）から採取した。いずれも各地層の露頭からできるだけ新鮮な部分を採取し、これを実験室でハンマーを用いて小片に砕いた。なお、未区分古生層のシルト岩は、かなり風化されていた。

上記の試料は、インクリメント法⁷⁾に準じて縮分した後、パイプミル等の粉碎器を使って約100 μ 以下に微粉碎し、分析試料とした。試料の秤量に際してはさらに良く混合した後、分析に供した。

2.2 分析方法

硫・硝酸分解抽出法は、Standard method⁸⁾をもとにした芦田ら⁹⁾の方法に準じ、その分析フローをFig. 2に示す。また、全分解抽出法は、Fig. 3に示すように、ポリ四フッ化エチレン（PTFE）製分解ビンを使用したフッ化水素酸・硝酸分解抽出法（以下全分解抽出法）である。リンの定量法は、いずれもアスכולビン酸還元モリブデンブルー法によった。また、底質の粒度⁹⁾

Fig. 2 Scheme of the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure for phosphorus of bottom sediment and rock samples

は、過酸化水素処理後、フルイ分け法および沈降法により砂 (2~0.063mm)、シルト (0.063~0.004mm)、粘土 (0.004mm 以下) の割合を求め、Shepard の三角

ダイアグラム¹⁰⁾により分類した。

3. 結果と考察

3.1 河川底質および海域底質中リンの回収率

本論文では、各試料の真値としてフッ化水素酸分解抽出法の値を用いたが、分析値の正確さを確認するために、地質調査所岩石標準試料 (JA-2: P_2O_5 として 0.15%) を分析したところ、 $0.15 \pm 0.003\%$ を得た。

河川底質および海域底質について、それぞれ 3 回の平行分析を行った結果と、Welch の方法による平均値の差の検定結果を Table 1 にまとめて示す。

まず、硫・硝酸分解抽出法と全分解抽出法による全リン濃度について、平均値の差の検定により 5% の危険率で有意な差が認められたのは、加古川の K1、千種川の C2、および矢田川のすべての地点である。いずれも全分解法に比べて硫・硝酸分解法の平均値が低い。次に、全分解抽出法に対する硫・硝酸分解抽出法の回収率を求めた。回収率は 90~101% で、平均値は 97% である。平均値に有意の差が認められた地点の回収率は、K1 の 97% を除くと C2 の 91%、Y1~Y3 の 90~95% である。

今回対象とした底質は、後背地に異なった地層が分

Fig. 3 Scheme of the HF-HNO₃ digestion procedure for phosphorus of bottom sediment and rock samples

Table 1 Comparison of two procedures for extracting phosphorus of the bottom sediment

area of investigation	sampling station	sediment type ¹⁾	H ₂ SO ₄ -HNO ₃ digestion		HF-HNO ₃ digestion		recovery ³⁾ (%)	t-value ⁴⁾
			mean & confidence interval ²⁾ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	C.V. (%)	mean & confidence interval ²⁾ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	C.V. (%)		
Kako River	K1	Sand	362±20	1.1	375±20	1.1	97	-3.93*
	K2	Sand	268±17	1.3	269±14	1.1	100	-0.12
	K3	Silty Clay	859±17	0.4	859±23	0.5	100	-0.19
Chigusa River	C1	Sand	171± 3	0.3	171±20	2.4	100	-0.28
	C2	Sand	249± 7	0.6	273±31	2.3	91	-6.36*
	C3	Sand	169± 7	0.9	169± 3	0.3	100	-0.70
Yada River	Y1	Sand	610±17	0.6	680±55	1.6	90	-10.33*
	Y2	Sand	616±17	0.6	662±11	0.3	93	-18.95*
	Y3	Sand	469±11	0.5	492±20	0.8	95	-8.31*
Harima Sea	H1	Sand	172±10	1.2	170±10	1.2	101	1.17
	H2	Silty Clay	564±11	0.4	559±15	0.5	101	2.56
	H3	Silty Clay	516± 7	1.4	513± 3	0.5	101	0.62
Osaka Bay	O1	Silty Clay	491± 6	0.9	-	-	-	-
mean of recovery (%)							97	

1) Nomenclature of Shepard (1954)¹⁰⁾

2) $\alpha=0.95$, $N=3$ (The number of repetitions for sample O1 was five.)

3) The recovery ratio was calculated by comparing the value of the H₂SO₄-HNO₃ digestion procedure to that of the HF-HNO₃ digestion procedure.

4) The Welch test was used to do the tent of hypothesis concerning differences of means.

* shows significant at 5% level.

布する河川から採取されているが、各地点におけるリンの回収率に大きな相違はない。また、底質の性状が砂質あるいは泥質と異なった場合もその回収率に差異は認められない。このことは、硫・硝酸分解抽出法により抽出されたリンがほぼ全リンとみなせることを示している。したがって、河川や海域における底質について硫・硝酸分解抽出法でリンの分析を行っても、底質の性状に関わりなく同一のレベルで結果の評価を行うことができる。

3.2 硫・硝酸分解抽出法の分析精度

分析精度を変動係数として Table 1 に示す。河川底質では0.3~1.3%となり、海域底質の場合は0.4~1.4%である。また、砂質底質では0.3~1.4%、泥質底質では0.4~0.9%となっている。このように、堆積環境や性状が異なる底質を対象にした場合も変動係数とその範囲は小さく、硫・硝酸分解抽出法の分析精度は良好である。

3.3 分析誤差の原因

硫・硝酸分解抽出法による底質中の全リン分析にあたって、留意すべきいくつかの点について検討した結果を以下に述べる。

まず、砂質試料の粉碎の有無による回収率の違いをみるために、K2とY1の2種類の河川底質(砂質試料)を用いた結果を Table 2 に示す。微粉碎試料(約100 μ 以下)を100%とすると、未粉碎試料の濃度は101%とほぼ同じ値となり、平均値の差の検定を行ったところ有意な差は認められず、粉碎の有無は測定値に影響していない。この結果は小倉ら³⁾とも一致している。

また、繰返しの誤差を変動係数でみるとそれぞれ2%および1%となり、その値は小さいものの未粉碎試料でやや大きい。一般に、砂質試料は試料の不均一性が高いので、本分析法のように試料量が0.5gと少ない場合には、秤量時のサンプリング誤差がより大きくなったと考えられる。したがって、秤量時のバラツキを少なくし分析精度を向上させるためには、微粉碎処理による試料の均一化が必要である。

次に、水質分析において、硫酸白煙発生時に時計皿を使用しない場合に、回収率の低下が指摘¹¹⁾されているので、この点について検討した。

Table 3 は K2 と Y1 の未粉碎試料による結果である。時計皿を使用しない場合は、使用時の45~70%と測定値は低くなり、繰り返しの精度も変動係数で3

Table 2 Comparison of phosphorus concentration of ground and unground samples extracted by the H₂SO₄-HNO₃ digestion procedure

area of investigation	sampling station	sediment type ¹⁾	ground sample		unground sample		recovery ³⁾ (%)	t-value ⁴⁾
			mean & confidence interval ²⁾ ($\mu\text{g/g}$)	C.V. (%)	mean & confidence interval ²⁾ ($\mu\text{g/g}$)	C.V. (%)		
Kako River	K2	Sand	268 $\pm$ 17	1.3	272 $\pm$ 26	1.9	101	0.99
Yada River	Y1	Sand	610 $\pm$ 17	0.6	615 $\pm$ 30	1.0	101	1.24

1) Nomenclature of Shepard (1954)¹⁰⁾

2) $\alpha=0.95$, N=3

3) The recovery ratio was calculated by comparing the value of ground samples to that of unground samples.

4) The Welch test was used to do the test of hypothesis concerning differences of means.

* shows significant at 5% level.

Table 3 Effect due to using a watch glass as a cover in the H₂SO₄-HNO₃ digestion procedure

area of investigation	sampling station	sediment type ¹⁾	using a watch glass		not using a watch glass		recovery ³⁾ (%)	t-value ⁴⁾
			mean & confidence interval ²⁾ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	C.V. (%)	mean & confidence interval ²⁾ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	C.V. (%)		
Kako River	K2	Sand	268 $\pm$ 17	1.9	183 $\pm$ 28	3.1	67	0.99
Yada River	Y1	Sand	610 $\pm$ 17	1.0	279 $\pm$ 233	17	45	4.00

1) Nomenclature of Shepard (1954)¹⁰⁾

2) $\alpha=0.95$, N=3

3) The recovery ratio was calculated by comparing the value in two ways: using a watch glass as a cover and not using a cover.

4) The Welch test was used to do the test of hypothesis concerning differences of means.

* shows significant at 5% level.

～17%とバラツキは大きく、水質分析時と同様の結果である。分解過程を通して、突沸等による溶液の損失があったとは認められず、試料は乾固状態を示し、抽出溶液中の硫酸濃度が低かったことから、硫酸白煙発生時に、硫酸ミストと共にリンが揮散したためと思われる。このように底質の分析においても、硫酸白煙発生時のリンの損失がかなり大きいことから、時間皿の使用が必要である。

この他、硫酸白煙発生時にオルトリン酸が縮合リンに形態変化することによる影響^{12),13)}がある。そのため、本研究でも水質分析と同様に加水分解処理として、水を加えた後十分な加熱操作を行うことに留意した。

3.4 岩石試料への適用性の検討

リンは岩石の主要構成元素の一つであり、約200種のリン酸塩鉱物が存在するが、大部分はリン灰石 (apatite; $\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, \text{CO}_3)(\text{PO}_4)_3]$) の形として含まれている^{14),15)}。リンを含む岩石は河川底質の母材となることから、底質中のリン濃度を評価する場合には、自然的な要因と人為的な要因を区別するために、後背地における岩石中のリン濃度を把握しておくことが必要となる。しかし、岩石中のリンの濃度範囲は大きく、一般に全岩分析によく使用される蛍光 X 線分析法では ppm レベルの値を正確に求めることは難しい。ここで、もし硫・硝酸分解抽出法が岩石についても適用可能であるとすれば、広範囲のリン濃度をより迅速に測定できる簡易法として有用である。そこで、岩石試料について硫・硝酸分解法により前処理を行った場合の回収率を調べ、本分析法の岩石試料への適用性について検討を行った。

まず、リン灰石と中粒石英閃緑岩を対象に、両分析

法により分析をした。結果を Table 4 に示す。回収率はそれぞれ101%と102%といずれも良好で、硫・硝酸分解抽出法による岩石試料中の全リン濃度は、全分解抽出法による場合とほぼ一致している。

次に、岩石の種類を広げて検討してみた。それぞれの分析方法による結果と回収率をまとめて Table 5 に示す。また、散布図として Fig. 4 に示す。なお、散布図は、岩石試料の濃度が $21 \sim 2,450 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ と広範囲であるため両対数をとっている。

図から明らかなように、両分析法による結果は、おおむね傾き 1 の直線上に分布している。生データの相関係数は 0.99 で、1% の危険率で有意な関係が認められ、回帰式は $y = 0.962x - 0.3$ とほぼ原点を通る直線となっている。回収率は 79～104% で平均 94% となり、26 試料のうち 21 試料は回収率 90% 以上である。岩石の種類との関係では、火成岩の場合、玄武岩および安山岩で 94～96% (平均 95%)、塩酸性火山岩類で 80～94% (平

Table 4 Phosphorus concentration and the recovery ratio of apatite and medium-grained quartz diorite extracted by the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure

mineral and rock type	H_2SO_4 - HNO_3 digestion	HF - HNO_3 digestion	recovery ¹⁾ (%)
fulcr apatite (%)	18.95	18.82	101
medium-grained quartz diorite ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	850	835	102

1) The recovery ratio was calculated by comparing the value of H_2SO_4 - HNO_3 digestion to that of the HF - HNO_3 digestion procedure.

Table 5 Phosphorus concentration and the recovery ratio of other rock samples by the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure

geological system	rock type	N	H_2SO_4 - HNO_3 digestion ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	HF - HNO_3 digestion ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	range of recovery ¹⁾ (%)	mean of recovery (%)
Unclassified Paleozoic	siltstone	1	201	202	100	100
Maizuru Group	basic volcanic rocks	1	788	866	91	91
Tanba Group	siltstone, sandstone, basic volcanic rocks	5	485 ~ 746	619 ~ 794	80 ~ 101	94
Ultra Tanba Zone (Ooi formation)	sandstone	2	619 ~ 646	629 ~ 656	98 ~ 99	99
Sasayama Group	siltstone	1	804	854	94	94
Ikuno Group	rhyo-dacite welded tuff, deposit in water, rhyolite lava	11	18 ~ 564	21 ~ 544	80 ~ 104	92
Intrusive rock	granites	2	30 ~ 1170	38 ~ 1160	79 ~ 101	90
Teragi Group	basalt, andesite	2	1200 ~ 2360	1280 ~ 2450	94 ~ 96	95
Mean of recovery		26				94

1) The recovery ratio was calculated by comparing the value of the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure to that of the HF - HNO_3 digestion procedure.

Fig. 4 Relationship between the phosphorus concentration of rock samples extracted by the H_2SO_4 - HNO_3 digestion procedure and that extracted by the HF - HNO_3 digestion procedure

均88%), デイサイト質～流紋岩質の溶結凝灰岩などの酸性岩類で79～104% (平均93%, 花崗岩類は79%と101%)である。堆積岩では、丹波層群の砂岩およびシルト岩で98～104% (平均99%), 篠山層群の砂岩で94%, 未区分古生層のシルト岩では100%である。なお、酸性岩類のうち生野層群のデイサイト質～流紋岩質溶結凝灰岩の中の低濃度試料 ($21\sim83\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) や流紋岩溶岩では、79～90%と若干低い値となっている。また、全体として、回収率が岩石の種類や濃度の違いによって、大きく変化するような関係は認められない。次に、地質調査所岩石標準試料 (JA-2, JG-3) を硫・硝酸分解抽出法により分析し、リンの回収率を求めたところ、それぞれ85, 96%を得た。回収されなかったリンは、ケイ酸塩中に残存すると考えられる。

このように、岩石試料に含まれるリンの大部分は硫・硝酸分解抽出法により抽出されており、岩石試料に対する全リン分析の前処理の簡易法として、硫・硝酸分解抽出法が適用可能であることを示している。なお、一部にやや回収率の低い試料があり、この点については、分析試料の粒度を含めさらに検討が必要がある。

以上の結果は、硫・硝酸分解抽出法が、岩石の風化産物である様々の粒度を持つ底質に対して、そこに含まれる全リン分析の前処理法として有効であることを改めて支持している。

4. ま と め

砂質を含む底質試料中の全リン分析の前処理法として硫・硝酸分解抽出法を適用し、全分解抽出法 (テフロン分解ビンによるフッ化水素酸・硝酸分解抽出法) に対する硫・硝酸分解抽出法による全リン濃度の割合から、硫・硝酸分解抽出法の回収率を求めた。さらに、河川底質の母材である岩石試料にも本方法が適用できるかを試み、以下の結果を得た。

1) 硫・硝酸分解抽出法の回収率は、90～101%で平均97%であり、繰返しの精度は変動係数で0.3～1.4%である。堆積環境や、砂質と泥質といった性状の異なる底質を対象にした場合も差は認められず、硫・硝酸分解抽出法で求めたリン濃度はほぼ全量を示し、同一のレベルで河川や海域底質の評価を行うことに問題はない。

2) 試料の微粉碎処理の有無による回収率に差は認められなかったが、試料秤量時のバラツキをできるだけ少なくし分析精度をより向上させるためには、微粉碎処理をする必要がある。

3) 分解抽出過程では、硫酸白煙発生時のリンの損失がかなり大きく測定値のバラツキの最大の原因となったことから、時間皿の使用が必要である。

4) 岩石試料中の全リン抽出法として硫・硝酸分解抽出法を適用したところ、回収率は79～104%で、平均94%である。散布図は直線関係を示し、岩石の種類や濃度の違いによって回収率が大きく変化するような関係は認められず、岩石試料に対する前処理の簡易法として、硫・硝酸分解抽出法が適用可能であることを示している。また、このことは硫・硝酸分解抽出法が、岩石の風化産物である様々の粒度を持つ底質に対して、そこに含まれる全リン分析の前処理法として有効であることを改めて支持している。

謝 辞

神戸大学発達科学部の中島和一教授には、本報告をまとめるにあたり貴重な助言をいただきました。ここに記して深く感謝いたします。また、神戸大学発達科学部の田結庄良昭博士には中粒石英閃緑岩試料を、大阪市立大学理学部の古山勝彦博士には照来層群の岩石試料を、上月義昭氏 (現兵庫県立三原高等学校) には生野層群の酸性火山岩類試料を快く分けていただきました。心から御礼申し上げます。

(原稿受付 1993年10月21日)

(原稿受理 1994年2月4日)

引 用 文 献

- 1) 芦田賢一, 中野貴彦, 駒井幸雄 (1976) 底質試料中の全リン

- の分析法について, 兵庫県公害研究所研究報告, No. 8, 52-55.
- 2) 環境庁 (1988) 底質調査方法, 昭和63年9月8日環水管第127号環境庁水質保全局長通知.
- 3) 小倉光夫, 井口潔 (1987) 河川底質中のリン定量法の比較検討, 水質汚濁研究, **10**, 431-440.
- 4) 環境庁水質保全局水質管理課編 (1988) 底質調査方法とその解説, 122-123, 日本環境測定分析協会.
- 5) 駒井幸雄, 芦田賢一 (1986) 河川底質中の重金属第4報 Cu, Pb, Zn, As, Mn の分布の特徴, 兵庫県公害研究所研究報告, No. 18, 98-105.
- 6) 瀬戸内海環境保全協会 (1988) 瀬戸内海環境情報基本調査結果報告書 (総合解析編), 156pp.
- 7) 日本化学会編 (1966) 実験化学講座 15 分析化学 (下), 508pp., 丸善, 東京.
- 8) A.P.H.A., A.W.W.A., and W.P.C.F. (1971) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 527pp., American Public Health Association, U.S.A.
- 9) 水野篤行 (1970) 水質底質調査方法, 170pp., ラテイス, 東京.
- 10) Shepard, F.P. (1945) Nomenclature based on Sand-Silt-Clay ratios, *Journal of Sedimentary Petrology*, **24**, 151-158.
- 11) 環境庁 (1979) 水質分析方法検討試験 全りん分析法の検討.
- 12) 梅本諭, 深田哲右, 芦田賢一, 赤壁哲朗, 北村弘行 (1978) 兵庫県公害研究所研究報告, No. 10, 40-45.
- 13) 渡辺欣愛, 柏平伸幸, 桐田久知子, 牧野和夫 (1991) 分析技術者のための明解 環境分析技術手法, 275pp., しらかば出版, 埼玉.
- 14) 大橋茂編 (1965) 無機化学全書 IV-6リン P, 381pp., 丸善, 東京.
- 15) Corbridge, D.E.C. (1978) Phosphorus; An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Technology, 455pp., Elsevier, Netherlands.