

水中有機物の分析法研究

矢部 禎 昭 生 田 慎 二
大 村 収* 成 田 真 一 郎*

On the Analytical Method of Organic Materials in Water.

Sadaaki Yabe, Shinji Ikuta
Osamu Ōmura and Shinichiro Narita

1. はじめに

従来の水質調査は無機成分を主体としていたために、有機成分に関する調査研究は比較的少なく、わずかにBOD, COD等全体的な、不完全な把握を行なっているに過ぎない。またこれらの試験項目の分析方法は自動機器化に不適當な面が多い。このことから、水中有機物の包括的、簡易迅速測定法、その機器化の方法、ならびに各有機成分の分離分析方法の手がかりを得るために、本研究を日本大学農獣医学部に委託しておこなったものである。

2. 検討項目

- (1) 水中有機物の簡易迅速測定法
- (2) 水中有機物の分離測定
- (3) 水中の有機水銀の定量
- (4) 自動測定機設計用基礎調査

3. 調査場所及び期日

調査場所は隅田川、多摩川の中流部各5地点、計10地点で15回調査を行なった。

調査期日は昭和44年1月より44年3月までである。

4. 調査結果

- (1) 水中有機物の簡易定量法

水中有機物の自動連続測定化を行なうについては、測定器の保守管理に出来得る限りの省力化を考慮すべきである。このためには、水質汚濁指標測定は条件さえ許せば

紫外吸光度と、CODとの相関について調査した。紫外外部光線は二重結合やベンゼン核を有する化合物に吸収を示し、その測定は連続計測が可能である。隅田川、多摩川の試料について紫外外部光線の吸収曲線の一例を図-1に示した。

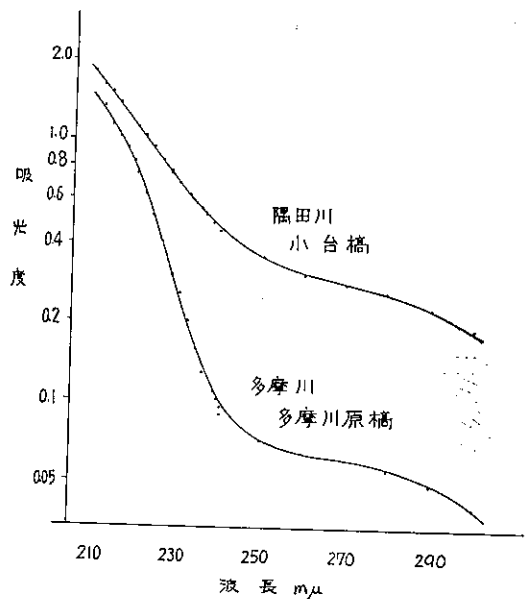


図1 紫外光度表 44.1.1採水

ば光学的又は電気的に行なうことが望ましい。このため紫外吸光度は両試料共に240mμ附近から急激な上昇を示し、汚濁の激しい隅田川が250~270mμの範囲で吸光

* 日本大学農獣医学部

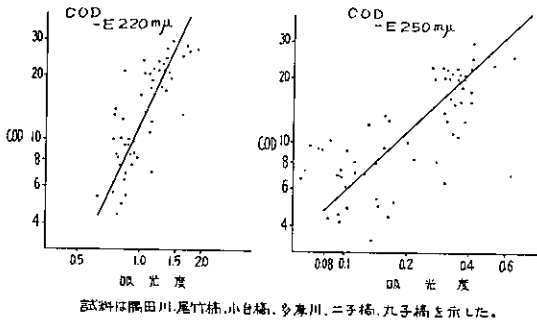


図 2 紫外吸光度と COD 比較表

度は明らかに大きくなっている。CODとの相関については220m μ と250m μ の吸収について調査した。この一例を図-2に示した。

この図に示すごとく、隅田川、多摩川程度の水質では、いずれもバラツキが大きく、このままでは水質計測器として活用するには不適當である。バラツキが大きい理由はこの分析方法が濁度物質の影響を大きく受けるためであると考えられる。このことから、まず試供水の濁度を測定し、その吸光度分を紫外吸光度から除去する事が、現実的に可能な方法と考えこれを図-2のデータについて実験を行なった。その結果は表-3に示す如くであ

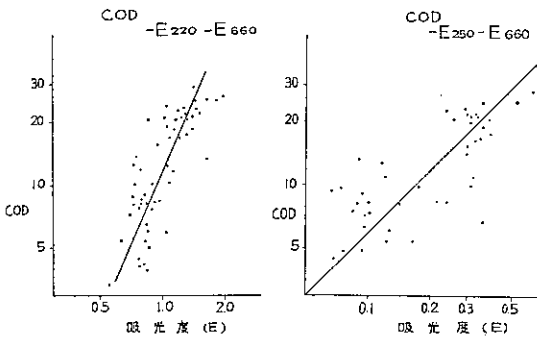


図 3 濁度による吸光度を除去した場合の紫外吸光度と COD の関係

る。この結果によると、CODと紫外吸光度との相関は、各採水地点ごとに比較した場合にはバラツキが大きく実用化は出来ない。この原因にCODは糖類によく反応し、有機酸等に反応し難い性質を有しており、この点

がバラツキの原因のひとつとして考えられる。

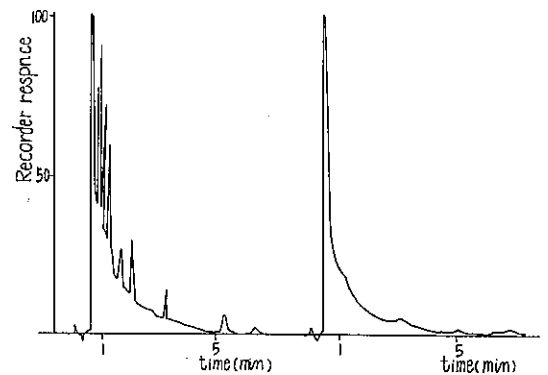
(2) 自動計測器設計用基礎比較調査

水質試験項目中、重要でかつ電極等による自動計測可能な項目について、設計のための基礎データの調査を行なった。この結果の一部を表-1に示す。

(3) 有機物の分離測定

水中の有機物を分離分析するためには、水中の微量成分を分析機器で検出可能な濃度にする事、ならびに極微量成分の検出可能な装置が必要である。検出器としては有機物の分離検出可能な水素炎検出器付ガスクロマトグラフを用いた。有機物の濃縮及び大分類については次の2通りの方法を用いた。

a) 試料を減圧濃縮した後酸性とし、n-ヘキサンで抽出したもの、ならびに抽出液を活性アルミナカラムで吸着分離を行なう方法を用いた。このクロマトグラフの一例を図-4に示した。



Gas Chromatograms of Organic compounds in water
SE-52, 5% (16~80mesh) 3m x 3mm ϕ N₂ 1.6kg/m²
H₂ 0.8kg/m² air 0.6kg/m²
Column temp. 225°C Injection temp 275°C
Sens 10, Range 1.6V Sample 0.2 μ l
SHIMAZU AFHFID

a) Extd with n-hexane at ter vaccum distillation
b) Fractd with alumina af ter (a)

図 4 水中有機物のガスクロマトグラフ

b) 多量の試供水を塩酸性、炭酸ナトリウム (弱アルカリ)、水酸化ナトリウム (強アルカリ) をエチルエーテルで抽出し、アミン、強酸弱酸とに分離した。残液は中性物質を含むのでシリカゲルを用いるクロマトグラフ法により、脂肪族、芳香族、オキソ化合物等に分離し、

表1 水質試験結果表

	小台橋	尾竹橋	千住大橋	白鬚橋	言問橋	多摩川原橋	多摩水道橋	砧六郷ブロッコ	二子橋	丸取水口
水 °C	7.61 9.2 5.0	7.47 9.0 5.6	7.89 9.6 6.0	7.88 9.7 6.3	8.07 9.2 6.8	8.19 12.2 4.0	7.49 11.0 4.4	7.19 10.8 4.3	7.49 10.8 4.8	7.79 11.5 4.7
濁度	28.0 54.4 11.2	30.1 44.0 7.8	31.2 61.5 10.9	20.5 45 6.4	19.8 28.6 7.9	13.3 55 4.35	16.8 63.0 0.4	17.5 60.6 5.1	18.7 54.8 4.4	14.9 55.1 2.7
pH 値	6.86 7.45 6.56	6.78 7.10 6.50	6.79 7.05 6.60	6.80 7.15 6.60	6.86 7.00 6.74	7.97 8.70 7.29	7.68 8.10 6.90	7.18 8.15 7.10	7.66 8.65 6.86	7.37 7.85 6.90
DO ppm	4.43 8.70 1.00	3.997 8.00 0.50	4.289 9.22 0.60	4.077 7.89 0.50	3.658 6.59 0.50	6.152 9.76 3.62	6.767 12.67 4.52	7.093 11.49 4.22	6.963 11.27 3.96	8.409 11.63 3.41
塩素イオン ppm	188.5 955.0 49.7	423.3 1,640.0 49.7	1,352 3,840.0 51.8	2,778 7,390 135	3,465 7,390.0 1,350.0	22.0 34.7 10.60	22.0 28.4 10.4	26.7 84.9 15.6	26.6 31.4 15.6	27.3 37.2 17.4
アンモニア性窒素 ppm	3.46 5.18 2.15	3.33 4.25 2.34	3.82 5.80 2.55	4.27 5.50 0.40	4.53 7.20 0.40	1.63 3.06 0.08	1.61 3.33 0.10	1.72 5.11 0.22	1.35 8.42 0.12	2.46 8.42 0.16
BOD ppm	19.83 39.14 10.48	18.34 24.32 15.30	19.35 29.83 13.86	16.68 38.76 10.08	13.49 23.18 6.48	11.38 14.38 2.66	4.80 7.86 2.42	12.07 64.79 0.57	11.39 71.25 1.08	3.82 9.32 1.32
COD ppm	20.34 27.60 11.65	21.12 24.12 13.88	19.98 25.55 11.90	21.49 31.27 1.22	23.96 35.29 18.49	7.48 18.57 1.40	7.33 11.95 0.80	7.62 13.40 2.40	6.62 14.00 1.00	8.66 13.20 4.06
総硬度 ppm	158.2 426.0 86.1	271.7 665.0 87.0	588 1,452.0 106.0	1,189.6 1,846.4 132.0	1,590.3 2,530.0 232.0	78.8 140.0 37.0	74.4 136.0 36.0	73.2 115.0 38.5	80.2 128.0 51.0	82.8 128.0 31.2
電気伝導度 μV	1,393 5,532 553	2,955 9,045 554	4,543 19,160 622	14,040 28,230 1,570	19,200 29,760 5,260	368 530 217	406 579 224	368 590 246	421,429 618 248	469 628 310

注 上段：平均 中段：最高 下段：最低を示す

適したカラムによりクロマトグラフを作製した。使用カラムは表一2の通りである。ガスクロマトグラフ測定条件はカラムの長さ60~300cm, オセリヤガスは窒素を用いて1.5~1.8kg/cm, 検出器170~310°C, 試料注入量は0.2~10 μ lとす, 測定結果によると, 隅田川, 多摩川共に低級炭化水素, 低級脂肪酸の誘導体, 特に酢酸メチル, 酢酸ブチル等のエステル, 酪酸, 吉草酸等がピーク保持時間から推定された。n-ヘキサン等の有機溶剤による抽出方法によってガスクロマトグラフを測定した場合には, 溶剤が低沸点有機物の予想保持時間附近において, かなりの面積を占めるため溶剤のピークの妨害により出来ない場合がある。このため今後更に本研究に使用

した以外のカラム又は溶剤を検討する必要がある。

(4) 有機水銀

多摩川水系の平山橋, 大和田橋, 多摩水道橋等10地点で採水した試料について, 企画庁告示第7号により, メチル水銀, エチル水銀の検出を行なった。分析条件は電子捕獲型島津3AEガスクロマトグラフにクロモリブWにジェチレンジリコールサクシネート5%を被覆したガラスカラム150cmを用いた。この結果塩化メチル水銀, 塩化エチル水銀共に検出されなかった。なお本実験の検出条件はカラム温度147°C, 検出器温度197°C, キセリアーガス40ml/minとした。この時の塩化メチル水銀, 塩化エチル水銀の保持時間は3.0min4.9minであった。