

水質自動測定の研究

矢部 禎昭 古井戸 良雄 生田 慎二
柴田 富美雄

1 はじめに

河川、及び海域の水質汚濁は、近年各種公害の原因として注目されている。とくに都市河川は人口、産業の集中により生活排水や工場排水等の発生源が極めて多いにもかかわらず、下水道整備の立遅れがめだっている。これに対し現在各種の水質汚濁防止のための施策が実施されている。また、水質汚濁防止法により公共用水域の水質測定が知事の責務とされた。

水質が急変した時、ただちにそれに対応する手段がとれず臭気や魚のへい死等の被害が生ずることがある。実施した施策の効果判定と水質急変を早く発見し事故を未然に防ぐためには水質の自動連続監視が必要となる。

したがって汚濁の状況を常時把握し、水質監視体制を整え、各種の公害の発生を防止するためにも自動測定器の開発が目下の急務である。

たとえば河川の水温、溶存酸素、pH、濁度などについては若干の自動計測器が稼動している。しかし環境基準項目のうち、人の健康に係る基準項目についてはまだ未開発のものが多い。したがって臭気や毒物等、微量な含有量でも人の健康生活を害する物質に関する自動測定器の開発を急がねばならない。

河川の調査にあたっては、調査地点としてその河川を代表する水がとれ、地域の産業、生活に密着する場所を選ぶ必要がある。

河川の平均的な水を取り、その川の性質を研究しあわせて各種の測定器をより効果的に使うことによって、はじめて汚濁の未然防止ひいては住民の快適な生活の確保が可能になるといえる。

以上から本研究は隅田川・多摩川の水質自動測定室を用いて、河川の平均水質を得るための位置づけならびに、有機物自動測定器についての研究を行なったものである。

2 平均水質について

河川の水質は水路、流速、流入する下水道等の状態により、同一河川断面内においても各点によって異なるものである。したがって水質自動測定器の精度とともに、河川の平均水質と取水水質については充分検討する必要がある。

このことから当公害研究所において自動測定を行なっている多摩川、隅田川の測定地点で取水地点の適否の検討を行なった。取水地点は河川の横断面の8～9点、この他に取水した水の測定室注入地点とした。

また、各点における試料を等量混合した試料及び断面積と流量を求め、流量に比例して混合した試料を作成し水質を測定した。各場所で、各採水点の水質分析をするとともに、前記各採水点が区分された各面をそれぞれ代表するものとして、区分した面の流量について比例配分し、その総和を河川水の水質とした。上記採水点の試料のうち、いずれが平均的水質に近いか、すなわち一カ所から採水する場合、河川のどの部分から採水したら、その河川を代表する平均的水質に最も近い値が得られるかを検討するため、測定値につき平均値との差を求めた。その結果の例としてpH、EC、紫外線吸光度について、平均水質と測定値との差の平均値ならびにその標準偏差を求めた。この結果によると、平均水質と各採水地点水質の差は次のとおりである。

多摩川の場合は差の平均値はすべて測定値の2%以内であって、その標準偏差も測定値の5%以内である。このことは本実験を行なった場所では河川全体に均一な水が流れていることを示すものと考えられる。しいて平均的水質流下位置を示せば、流心部でやや神奈川県寄りの中層部となる。

隅田川は右岸よりの採水地点で導電率の低い場所がみられ、その付近の採水地点では平均水質との差と、その標準偏差が大きくなっている。左岸は全体的に平均水質

に近い値を示しており、平均値との差や標準偏差は少なくなっている。

このことから、隅田川小台では中央より現在の測定室寄りの中層から取水を行なうのが適当であり、現存の取水位置は理想に近いものと考えられる。

このように取水地点は河の流れに応じて平均水質の得られる地点を調査し、できるかぎりその地点に取水装置を設置する必要が認められる。

3 水中有機物連続測定

一般にわれわれは水質汚濁の指標として、COD及びBODを用いており、それを水中有機物量を把握する一つの手段としている。これらの測定値は汚濁の内容や量を直接的に示すものでなく、酸素要求量とか過マンガン酸カリウム消費量とかを間接的に示すものである。この

測定値はその測定条件により測定値が変化する。

たとえばCODでは、低級脂肪酸、アルコール、エステル類は過マンガン酸カリウムで酸化されにくい。BODでは生物に対して有害な物質が混入したときは、これを分解せず、分析を行なうと低い値しか得られないし、試料水中の物質により酸化率は大きく変化する。この例を表1に示す。

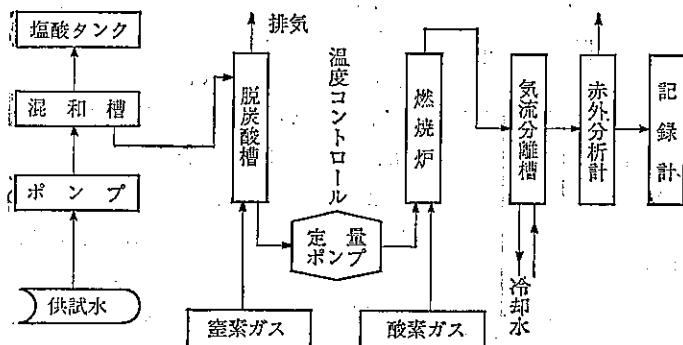
このように有機質汚濁があっても、BOD、CODはこれを完全酸化していないため、有機物を過少評価したり、無機物による酸素消費を有機物によるものとして過大評価することが考えられる。その上、測定値を得るため長時間を要するので測定結果を直ちに水処理プラントの運転や放流水、河川水などの水質管理に活用しにくい。

このようなことから完全酸化により、総酸素要求量(OD)を知ろうとするものと、汚水の組成を直接分析し

表1 有機薬品のBOD、COD値(各薬品は50ppm溶液)

| 薬品名 | 理論値 | 実測値 | | 酸化百分率 | | 薬品名 | 理論値 | 実測値 | | 酸化百分率 | |
|-------------|-------|------|------|-------|------|----------|-------|------|------|-------|------|
| | | COD | BOD | COD | BOD | | | COD | BOD | COD | BOD |
| メチルアルコール | 75.0 | 7.6 | 51.2 | 10.1 | 68.2 | デキストリン | 59.3 | 32.6 | 29.6 | 54.9 | 49.9 |
| エチルアルコール | 104.3 | 11.0 | 66.8 | 10.5 | 64.0 | ギ酸 | 17.4 | 3.2 | 0.94 | 18.3 | 5.4 |
| イソamilアルコール | 120.0 | 7.6 | 76.7 | 6.3 | 63.3 | 酢酸 | 53.3 | 12.5 | 23.1 | 23.4 | 43.3 |
| エチレングリコール | 64.5 | 50.0 | 12.8 | 77.5 | 19.8 | プロピオン酸 | 75.6 | 16.4 | 56.7 | 21.8 | 75.0 |
| グリセリン | 60.9 | 19.0 | 46.4 | 31.1 | 76.1 | 酪酸 | 90.9 | 2.2 | 22.3 | 2.4 | 24.5 |
| フェノール | 119.1 | 29.4 | 79.8 | 24.6 | 66.7 | ビルビン酸 | 45.4 | 11.2 | 16.8 | 24.6 | 37.2 |
| o-クレゾール | 125.9 | 46.4 | 65.6 | 36.8 | 52.2 | 安息香酸 | 98.4 | 12.0 | 42.5 | 12.1 | 43.1 |
| m-クレゾール | 〃 | 79.3 | 78.4 | 62.9 | 62.4 | 桂皮酸 | 108.1 | 44.8 | 22.4 | 41.4 | 21.2 |
| p-クレゾール | 〃 | 78.7 | 54.8 | 62.5 | 43.6 | フタル酸 | 72.3 | 2.4 | 43.8 | 3.3 | 60.4 |
| ホルムアルデヒド | 53.3 | 12.6 | 6.3 | 23.6 | 11.8 | サルチル酸 | 81.2 | 66.0 | 56.7 | 81.2 | 69.8 |
| ベンズアルデヒド | 120.8 | 66.4 | 57.6 | 54.9 | 47.6 | フマル酸 | 41.4 | 32.0 | 6.7 | 77.2 | 16.2 |
| メチルエチルケトン | 122.1 | 5.4 | 60.7 | 4.4 | 49.7 | リンゴ酸 | 35.8 | 27.6 | 4.0 | 77.0 | 11.2 |
| メチルイソブチルケトン | 136.0 | 3.2 | 75.1 | 2.3 | 55.2 | 酒石酸 | 26.7 | 25.0 | 8.0 | 93.6 | 29.8 |
| フェニール酢酸 | 105.7 | 8.4 | 77.8 | 7.9 | 73.2 | クエン酸 | 34.3 | 27.2 | 13.6 | 79.3 | 39.6 |
| グルコース | 53.3 | 6.2 | 38.0 | 11.6 | 71.2 | 尿素 | 66.7 | 30.3 | 50.4 | 45.6 | 45.6 |
| マンノース | 〃 | 30.4 | 38.4 | 57.0 | 72.0 | アニリン | 141.9 | 92.0 | 28.8 | 64.8 | 20.2 |
| フラクトース | 〃 | 17.8 | 30.4 | 33.3 | 57.0 | o-トルイジン | 145.8 | 76.4 | 10.9 | 52.4 | 7.3 |
| ガラクトース | 〃 | 20.2 | 32.0 | 37.8 | 60.0 | m-トルイジン | 〃 | 80.0 | 1.1 | 54.8 | 0.73 |
| アラビノース | 〃 | 20.5 | 32.5 | 38.0 | 61.5 | p-トルイジン | 〃 | 78.7 | 4.3 | 53.9 | 2.9 |
| キシロース | 〃 | 32.9 | 17.6 | 59.9 | 33.0 | スルファミン酸 | 12.4 | 3.6 | 24.2 | 29.0 | 19.5 |
| ソルビット | 56.3 | 32.2 | 38.4 | 57.1 | 68.2 | グリシン | 58.6 | 1.6 | 19.4 | 2.7 | 24.5 |
| マンニット | 〃 | 22.4 | 27.9 | 39.7 | 49.5 | L-シスチン | 60.6 | 18.4 | 9.6 | 27.6 | 14.4 |
| 蔗糖 | 56.1 | 25.4 | 27.9 | 45.2 | 49.7 | アラニン | 67.3 | 1.4 | 24.4 | 1.8 | 36.2 |
| 麦芽糖 | 51.1 | 36.0 | 38.2 | 70.4 | 74.4 | 馬尿酸 | 91.6 | 55.2 | 2.9 | 60.2 | 3.1 |
| 乳糖 | 〃 | 17.8 | 30.4 | 34.8 | 59.7 | L-グルタミン酸 | 55.8 | 31.2 | 43.9 | 55.9 | 78.6 |
| 澱粉 | 59.3 | 3.9 | 25.4 | 6.0 | 43.0 | | | | | | |

図1 TOCブロックダイアグラム



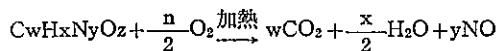
この反応において生成する CO₂ ガスの量を測定するのが TC、TOC であり、酸素の要求量を測定するのが TOD である。

(1) TOC (総有機性炭素)

有機物の指標として従来から用いられてきた BOD や COD は多くの人手と試薬を必要とし、また検査時間も非常に長くなる。その上データと有機物質の関係が不正確であるため問題が多い。このため、水中に含有する全有機物の炭素を検出し、水質汚濁の指標として表現しようとするものが

TOC である。

てその汚濁を示そうとする試みがなされている。この一つが総炭素 (TC) 総有機炭素 (TOC) である。これらの測定原理は次の反応による。

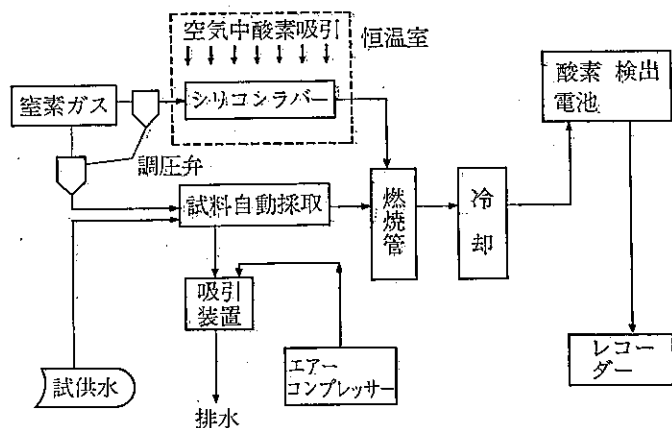


TOC の測定法は試料を燃焼させて、試料中の有機物から発生する炭酸ガスを測定するものである。ただし水中に含有される無機性炭素は試料そのままでは炭酸ガス

表2 有機化合物 TOC 値 (各薬品は100ppm溶液)

| 薬品名 | 理論値 | 実測値 TOC | 酸化百分率 (%) | 薬品名 | 理論値 | 実測値 TOC | 酸化百分率 (%) |
|-------------|------|---------|-----------|----------|------|---------|-----------|
| メチルアルコール | 37.5 | 40.0 | 106.5 | デキストリン | 44.0 | 44.0 | 100.0 |
| エチルアルコール | 52.0 | 55.0 | 105.2 | ギ酸 | 26.1 | 26.0 | 100.0 |
| イソアミルアルコール | 34.0 | 35.0 | 102.8 | n 酢酸 | 40.0 | 40.1 | 100.0 |
| エチレングリコール | 38.7 | 39.0 | 100.8 | プロピオン酸 | 48.6 | 42.5 | 87.3 |
| グリセリン | 39.1 | 39.0 | 100.0 | n-酪酸 | 54.5 | 43.6 | 80.0 |
| フェノール | 76.5 | 61.0 | 87.5 | ピルビン酸 | 48.6 | 45.0 | 92.5 |
| o-クレゾール | 77.7 | 71.0 | 91.5 | 安息香酸 | 54.5 | 54.0 | 99.2 |
| m-クレゾール | 77.7 | 64.0 | 82.0 | 桂皮酸 | 72.9 | 72.0 | 98.7 |
| p-クレゾール | 77.7 | 70.0 | 90.0 | フタル酸 | 57.8 | 57.6 | 99.8 |
| ホルムアルデヒド | 20.0 | 18.0 | 90.0 | サルチル酸 | 60.8 | 57.0 | 93.8 |
| ベンズアルデヒド | 69.5 | 58.0 | 83.5 | フマル酸 | 41.3 | 40.0 | 97.0 |
| メチルエチルケトン | 66.6 | 60.0 | 90.0 | リンゴ酸 | 35.8 | 31.5 | 88.3 |
| メチルイソブチルケトン | 72.0 | 67.0 | 93.1 | 酒石酸 | 32.0 | 29.5 | 88.5 |
| フェニール酢酸 | 50.5 | 64.0 | 90.8 | クエン酸 | 34.2 | 31.5 | 92.3 |
| グルコース | 40.0 | 34.0 | 85.0 | 尿素 | 20.0 | 21.0 | 105.0 |
| マンノース | 40.0 | 40.0 | 100.0 | アニリン | 77.4 | 81.0 | 104.0 |
| フラクトース | 40.0 | 40.0 | 100.0 | o-トルイジン | 78.5 | 79.0 | 100.1 |
| ガラクトース | 40.0 | 34.0 | 85.0 | m-トルイジン | 78.5 | 78.5 | 100.0 |
| アラビノース | 40.0 | 33.0 | 82.6 | p-トルイジン | 78.5 | 78.0 | 99.8 |
| キシロース | 40.0 | 34.0 | 85.0 | n-ヘキサミン | 83.7 | 81.0 | 97.2 |
| ソルビット | 39.6 | 39.5 | 100.0 | グリシン | 32.0 | 29.0 | 90.5 |
| マンニット | 39.6 | 34.0 | 87.3 | L-シスチン | 39.9 | 37.0 | 92.5 |
| 蔗糖 | 42.1 | 38.5 | 91.4 | アラニン | 35.6 | 35.5 | 100.0 |
| 麦芽糖 | 40.1 | 39.5 | 99.7 | 馬尿酸 | 60.3 | 57.5 | 95.2 |
| 乳糖 | 42.1 | 42.0 | 100.0 | L-グルタミン酸 | 40.7 | 36.0 | 88.8 |
| 澱粉 | 45.0 | 37.0 | 82.6 | | | | |

図2 TOD ブロックダイアグラム



として検出されるので、あらかじめ除去する。この測定器のブロックダイアグラムを図1に示した。

TOC は試料水を塩酸酸性にし、pH2~3 で窒素ガスを用いてバブリングを行ない、無機性炭素を除去する。

これを定量ポンプで酸化アルミニウムネットの入った 800~900°C で燃焼させ、有機性炭素から発生する炭酸ガスを赤外線分析計で測定するものである。

本器を用いて、若干の有機物溶液を分析した結果を表2に示した。

この実験は有機試薬の 100ppm 水溶液の TOC を測定して得たものである。この結果ではすべての化合物について理論値の85%以上の TOC が得られている。

また500ppm重炭酸ナトリウム溶液の TOC を測定したところ TOC は検出されず無機性炭素の除去も完全に行なわれた。以上から

BOD や COD が水中に含有される有機物により反応速度が異なり、水中有機物により消費される酸素の絶対量を示さないこと、また無機物をも酸化することなどに比較し、TOC は有機物の絶対量を分析化学的に把握す

表3 有機化合物 TOD 値 (各薬品は50ppm溶液)

| 薬品名 | 理論値 | 実測値 TOD | 酸化百分率 (%) | 薬品名 | 理論値 | 実測値 TOD | 酸化百分率 (%) |
|-------------|-------|------------|--------------|----------|-------|------------|--------------|
| メチルアルコール | 75.0 | 65.0 | 86.6 | 澱粉 | 59.3 | 53.0 | 90.5 |
| エチルアルコール | 104.3 | 100.0 | 95.8 | デキストリン | 59.3 | 59.0 | 99.4 |
| イソamilアルコール | 120.0 | 100.0 | 83.3 | ギ酸 | 17.4 | 15.0 | 86.2 |
| エチレングリコール | 64.5 | 62.0 | 96.8 | 酢酸 | 53.3 | 54.3 | 101.8 |
| グリセリン | 60.9 | 57.5 | 94.4 | プロピオン酸 | 75.6 | 72.0 | 95.2 |
| フェノール | 119.1 | 107.0 | 89.5 | 酪酸 | 90.9 | 82.5 | 90.7 |
| o-クレゾール | 125.9 | 115.0 | 91.3 | 安息香酸 | 98.4 | 98.5 | 100.1 |
| m-クレゾール | 125.9 | 116.0 | 92.1 | 桂皮酸 | 108.1 | 110.0 | 101.7 |
| p-クレゾール | 125.9 | 119.5 | 94.9 | フタル酸 | 72.3 | 63 | 87.1 |
| ホルムアルデヒド | 53.3 | 55.0 | 103.1 | サルチル酸 | 81.2 | 81.8 | 100.7 |
| ベンズアルデヒド | 120.8 | 113.5 | 93.9 | フマー酸 | 41.4 | 44.0 | 106.2 |
| メチルエチルケトン | 122.1 | 104.0 | 85.1 | リンゴ酸 | 35.8 | 33 | 92.1 |
| フェニール酢酸 | 105.7 | 110.0 | 104.0 | 酒石酸 | 26.7 | 25.0 | 93.6 |
| グルコース | 53.3 | 52.5 | 98.2 | クエン酸 | 34.3 | 30.0 | 87.4 |
| マンノース | 53.3 | 55.0 | 103.1 | 尿素 | 66.7 | 63.5 | 94.7 |
| フラクトース | 53.3 | 48.5 | 90.8 | アニリン | 141.9 | 126.0 | 88.7 |
| ガラクトース | 53.3 | 54.0 | 101.0 | o-トルイジン | 145.8 | 137.0 | 93.9 |
| アラビノース | 53.3 | 52.5 | 98.5 | m-トルイジン | 145.8 | 132.0 | 90.5 |
| キシロース | 53.3 | 51.0 | 95.6 | p-トルイジン | 154.8 | 134.5 | 92.2 |
| ソルビット | 56.3 | 55.0 | 97.6 | L-グルタミン酸 | 55.8 | 58.0 | 103.9 |
| マンニット | 56.3 | 55.0 | 97.6 | グリシン | 58.6 | 57.5 | 98.1 |
| 蔗糖 | 56.1 | 55.0 | 98.0 | L-シスチン | 66.6 | 67.0 | 100.6 |
| 麦芽糖 | 51.1 | 52.0 | 101.7 | アラニン | 67.3 | 77.0 | 114.4 |
| 乳糖 | 51.1 | 48.5 | 94.9 | 馬尿 | 91.6 | 91.0 | 99.3 |

るに良好なものとする。

本器を用いて隅田川河川水を常時連続運転したところ1週間1回の保守調整で連続測定が可能であった。以上のことから次のことが得られる。

- ① TOC は水中の有機物量を炭素の絶対量として直接測定できる。
 - ② 全自動でレスポンスタイムが20分程度と有機物を迅速にかつ連続的に測定できる。
 - ③ 隅田川のように浮遊物が試料水中に存在しても連続運転は可能である。
 - ④ 測定に使用する薬品は、5 N塩酸一種類のみで、その使用量は、0.1ml/min程度と少量で測定できる。
- (2) TOD (総酸素要求量)

TOD は試料を燃焼させ、燃焼後のガス中の酸素減少量を測定することにより得られる。この方式のブロックダイアグラムを図2に示した。

試料は燃焼管へ供給しているキャリアガス中に導入され、酸素の一定ガス流中で900°Cに保たれた白金触媒表面で酸化され、安定な炭酸ガス、水、酸化窒素、亜硫酸ガス等を生ずる。この反応で酸素は消費され、ガス流中の酸素は減少する。この減少を白金-鉛電池で検出するものである。試料の TOD 値はフタル酸水素カリウムを標準溶液として算出する。

若干の有機化合物溶液と被酸化性無機物について、TOD の測定した結果を表3に示した。

この実験は各化合物50ppm溶液の TOD 値を測定したもので、理論値は化合物が完全に酸化されるものとして算出した。

実験結果によると、ほとんどの有機化合物は理論値の85%以上の値を示している。BOD や COD が化合物により差がみられるのに対し TOD は化合物による差はほとんどない。また一般に TOD 実測値のバラツキは非常に少ない。しかし硫黄化合物、シアン化合物等は測定値が若干不安定な場合が見られた。

EOD があらゆる生物の酸素要求量の総合であるため、種植試料中の生物相の状態により一定条件のもとに BOD 試験を行なっても、いつでも必ず一定の BOD 値が得られるとは限らないのに比較し、TOD は汚濁の度合を酸素消費量として示すのに良好なものとする。

(3) 有機物常時監視法

水質モニター用として、BODにかわるべき測定項目は TOC または TOD である。これらの測定器はともに有機物の理論値に近い値を検出する。またこれらの測定器の精度には実験室的には問題はない。しかし河川において長期間にわたる測定実績はともにほとんどない。

連続自動運転の面から測定器の構造をみると TOC 測定器の方が適する構造になっており、隅田川における連続運転の実績も若干ながら存在する。

今後水質自動監視装置として TOC、TOD のどちらを採用するかは BOD や COD が酸素要求量を検出してからその絶対量を知れば良いとすれば TOD 採用がよい。また BOD や COD は水中の有機物を知る手段として用いられるのであるから、有機物量を確実に把握することが必要であるという立場をとれば TOC がよい。

このような項目決定については今後十分な検討を要する。

4 結 語

今日河川の水質常時監視は多くの団体によって行なわれている。この中にあって河川管理に有効なデータを得るには第一に河川の平均水質を示す場所で採水を行なわなければならない。

次に現在ほとんど測定が行なわれていない有機物については TOC や TOD が BOD のかわりとして、実用化可能と考え、今後多くの地点で連続運転を行なう予定である。

今後環境の監視をいかに実施したとしても、発生源での除害施設による完璧な除去がなければ水質汚濁は解決しない。このため排水処理の放流水について常時水質測定を行ない、その結果を排水処理施設の運転と発生源監視に活用することが必要と考える。このために迅速、かつ連続測定可能なメンテナンスの少ない測定器を作製する予定である。

おわりにあたり本研究に御指導御協力をいただいた日本大学大村収教授 成田眞一郎教授に深謝する。

参 考 資 料

- 1 萩原耕一：EOD 試験法解説 p. 49 (1964)
- 2 機器分析ハンドブック編纂委員会 機器分析ハンドブック (1965)