

# 水質自動測定基礎研究 (油分と有機燐)

矢部 禎昭 柴田 富美雄 梶山 正三  
古井戸 良雄 大村 収  
(日本大学)

## 1 水中油分の検出基礎研究

### (1) 検出法とその条件

水中の油分定量法としては、JIS法、低沸点溶剤法、濁度法、ケイ光光度法、赤外分析法などがある。

これら測定法の非常に重要な問題点としては、油がどのような状態で存在しているか、第2に、その油が常に質的な変化をしていること、河川などからいかにサンプリングすればよいかということである。これらの条件検討の一つとして、水中の油分を次のように限定して実験を行なった。

① 測定対象とする油分は、A重油、B重油、C重油、ガソリン、灯油、エンジンオイル、および機械油と、これらの混合物とする。

② 測定対象とする油分は、前記の鉱物油等とし、それが、河川や海域などに流出したり、あるいは浮遊しているものとする。この状態の油は化学変化し、変質していくことも考えられる。しかし、その状態に変動が大きく、ここでは流出したときの成分として考える。

③ 本試験は自動連続測定を前提にするため、試験方法はJIS法にはこだわらない。そこで、非接触、かつ非破壊的方法で光学的に温度変化を測定するサーモグラフィによる油分検出の方法を検討した。

### (2) サーモグラフィ

#### a) 概要

物体は常にある温度を有しており、その温度と物体固有の放射率に対応した赤外線を放射している。

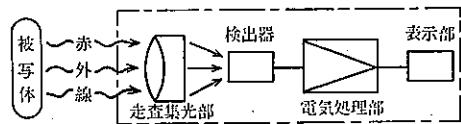
この放射率は物質やその表面状態などによって若干異なるが、これが一定とみなせるところでは、放射赤外線は温度によって定まる。この赤外線の強度を赤外線検出器で測定を行なう。これを高速度で多点の測定を行ない、温度分布の写真を作るのがサーモグラフィ装置といわれている。

基本的には、水と油には固有温度の差はほとんどないとされているが、絶えず流出移動を伴っている河川水の温度分布は一様でなく、わずかではあっても温度の高低差の起きることは必然的であり、流水に連和状態が生ずれば、当然その接点部分の放射率が変化することから温度差を生ずるものと考えられる。河川の一部を被写体としてその温度分布状態を画像にとらえて、相対的な差異を求められ得るものと思われる。

#### b) サーモグラフィの構成

ここで扱う赤外線は中間的赤外線(1.5~5.6 $\mu\text{m}$ )領域であるが、赤外線自体も波長分布が広範囲で波長により各特性が一様でなく、さらに光源、光学系および検出器の分光特性などを計算した上で被写体温度が求められる。図1に構成概要を示す。

図1 サーモグラフィの主要構成部



### (3) 室内における基本実験

#### a) 実験方法

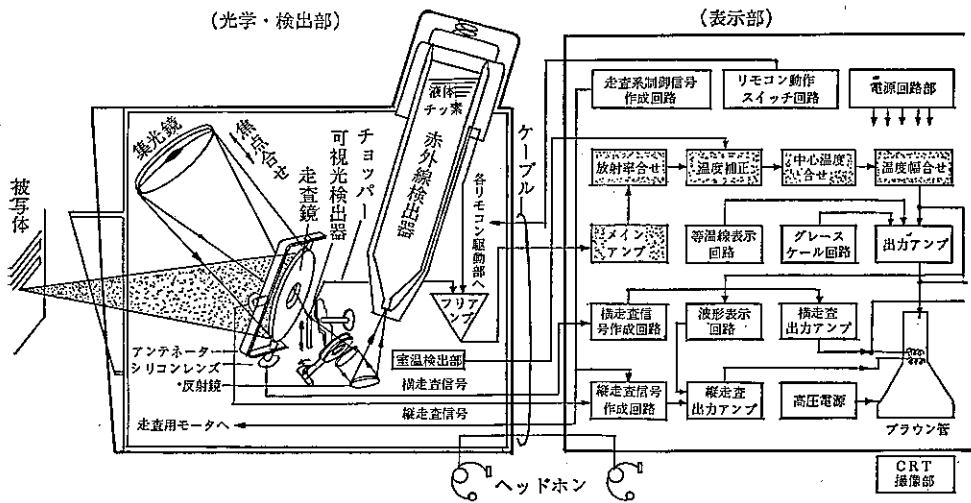
水面に浮遊している油分を水との温度差などから識別できるかどうか、最も基本的な定性実験で、条件は恒温室内で30cm×40cm×7cm(縦×横×深さ)の水鉢を容器としてその中に水とガラス製コップを置き、コップに油を入れた場合、入れない場合、また水鉢に油を注いだ場合などについて肉眼的な観察とあわせて、サーモグラフィ測定を行なった。図2に構成図を示す。

#### b) 実験結果と考察

#### 結果

① パットに油を入れた場合には、明らかに温度差が生じた。

図2 サーモグラフィの表示系 (日本電子・サーモビューア-1A)



② 上記をそのまま放置した場合、あまり検出される温度には差が生じない。

③ しかし、扇で風を送った場合若干の温度差がみられた。

④ 恒温室内で水と油の温度を高めると、この温度差は相対的に少なくなる。

考 察

気化熱によって水表面に影響を与える場合考えられることは、油自体の揮発分が蒸発すること、油が水の表面付近で分散して微細な分散媒、あるいは被膜として水面を部分的に被い、水の蒸発にもむらを生じさせるのではないかと思われる。これらの原因で赤外線に強弱差を生じ、表面全体をみた場合、相対的な差異が現われるのであろう。このことは保持温度の異なる二つの液の接する場合でも、温度の高い液から低い液に熱が奪われ、赤外線の放射率に変化を生ずるものと思われる。

(4) 野外水槽における応用実験

a) 目的および方法

河川に流出した油分はどのような状態で存在するか、油の種類によっても異なった挙動を示すかどうか、また風、雨などによりどのような影響をうけるかなど、肉眼的に観察してもその変化をある程度とらえることができるが、河川におけるこうした水表面での油分の流れや変

化を非接触的に把握する方法を見出すための基礎資料を得るために本実験を行なった。水槽は 180cm×180cm×150cm (縦×横×深さ) コンクリート製 6 基で、うち 2 基は水道蛇口をもつ。装置位置 160cm (視野角上下 20°, 左右 25°, ミラーと装置前面 15cm, ミラーと水面 125cm), 視野幅 60cm。

b) 実験結果と考察

① 屋外における水槽実験では、ガソリンの場合はガソリン自体の蒸発のため気化熱が大きく、油分の付近は温度の低下を示す。

② 重油の場合は粒状のかたまりとなって拡散は遅く、粒状のかたまり (油層) となって浮いており、注入したときの温度はそのまま保持される。しかし、この場合も形状はたえず変化し、薄くなったところの揮発分が蒸発する場合、気化熱の影響で油層の周辺温度低下がみられることから熱容量とも合わせて考える必要がある。

③ 重油を水槽内に揮発性の油分が微量拡散しているところに注入すると拡散が比較的すみやかに行なわれる。そのときのパターンの変化は、④注がれたときは保持された温度はそのままである、⑤拡散されると特徴的なパターンをもつ、⑥さらに拡がるとほぼ一樣になる。

## 2 有機リン剤農薬の分析方法

有機リン剤の個々の分析方法はすでに十分研究されている。また水中の有機リン剤農薬の分析方法についても多くの研究があるが、有機リン剤農薬は水中では不安定なものが多く、また毒性も弱められているのでパラチオン、メチルパラチオンなど毒性の強いものがとり上げられていることが多い。

### (1) 分析方法概要

有機リン剤農薬の分析方法は、大きく次の4方法に分けることができる。

- ① エステラーゼ阻害など酵素阻害による方法
- ② 無機リン酸として検出する方法
- ③ ガスクロマトグラフ法
- ④ その他（ポーログラフ法、質量分析法、核磁気共鳴など）

これらの方法のうち連続自動測定を考えると①、②、および③について検討した。

### (2) 酵素阻害による方法

有機リン剤農薬はコリンエステラーゼ阻害作用があり、殺虫効果も毒性もその作用によると考えられる。カーバメイト剤農薬もやはり同様のコリンエステラーゼ阻害作用がある（阻害する原因は異なるが）。したがって、アメリカ EPA の飲料水中の殺虫剤許容量（1972）には

表1 両者の毒性の比較

有機リン剤	カーバメイト剤	急性経口毒性 マウス LD 50mg/kg
パラチオン		6
メチルパラチオン		21
EPN		24
	PHC	44.5
ダイアジノン		48
ジメトエート		55
	MPMC	60
MPP		80
	MIPC	150
	CPMC	150
PAP		198
	NAC	265
	MTMC	268
マラソン		369
DEP		610
MEP		788

全リンおよび全カーバメイト化合物の合計量をコリンエステラーゼ阻害作用によって示し（パラチオンの当量として）0.1mg/lとしている。両者の毒性を比較して表1に示す。

有機リン剤農薬のコリンエステラーゼの加水分解作用の阻害は、インドフェニールアセテート（Indophnyl acetate）の加水分解により知ることができる。すなわちインドフェニールアセテートの置換体の溶液は明るい黄色であるが、酵素コリンエステラーゼにより加水分解されると青色になる。有機リン剤農薬によって、エステラーゼの機能が阻害され低下すると変色の度合いがちがってくるから、有機リン剤の量（たとえば、パラチオンの当量として）を知ることができる。

この試験方法として次のものがある。

5ml の試料水を取り、これに0.4%の臭素水を10滴落とし、よく混合する。対照用に蒸留水を用い同様の操作をしてそれぞれを牛より抽出したアセチルコリンエステラーゼ（150単位）の入った試験管に入れ静かに混ぜ、35°Cにて15分間置きこれにインドフェニールアセテートの $3.3 \times 10^{-3}$ モルエチルアルコール溶液を0.15ml加え、さらに30分間置く（あるいは対照用の蒸留水の管が濃い青色になるまで）。試料水の色（黄色から明るい青色）と対照用の蒸留水の色をくらべ有機リン剤農薬の量を調べる。この方法による感度を表2に示す。

表2

有機リン剤	感度 ppm	有機リン剤	感度 ppm
Guthion	0.02	Systox	0.01
Malathion	0.12	Thimet	0.10
Parathion	0.01		

### (3) リン酸塩を検出する方法

前述したように河川水中のリンは多くの場合リン酸塩の形をとっているが、このうち直接発色できるのは正リン酸塩のみであるので、多くのリン酸ではこれを分解してから比色する。

また、リン酸塩の分類方法はいろいろあるが、その状態により0.5μまたは0.45μのメンブランフィルターを通過するものと、粒子状（メンブランフィルターを通過しないもの）に分けたり、あるいは正リン酸塩、酸によって（100°C位で）加水分解できるもの、有機リン酸塩

(有機物の酸化破かいによってのみ正リン酸塩になるもの)の3種に分けたりする。

有機リンの C-P, C-O-P などの結合を切るためには、①過塩素酸 (HClO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O 70%) を用いる方法 (こわれにくいもの、たとえば河底の堆積物などに用いる) ②硝酸-硫酸の混酸を用いる方法 (一般的な方法) ③過硫酸 (5gK<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> を水 100ml に溶かす。) を用いる方法 (簡単であるが過硫酸を使用時につくる必要がある) などの方法がある。

正リン酸塩の測定方法には次のようなものがある。

- ① モリブデン酸バナジウム法
- ② 塩化第一錫法
- ③ アスコルビン酸法
- ④ アミノ還元法
- ⑤ ガスクロマトグラフ法
- ⑥ その他

これらのうちから、機器化を行ないやすいと考えられるアスコルビン酸法と、測定値のチェックに用いられると思われるガスクロマトグラフ法について検討した。

#### a) アスコルビン酸法

モリブデン酸アンモニウムと酒石酸カリウムアンチモニー(吐酒石)とは、酸性溶液中で正リン酸の溶液と反応して、ヘテロポリ化合物、リンモリブデン酸を作る。これがアスコルビン酸により還元され、モリブデン青になる。

#### b) ガスクロマトグラフ法

有機リン剤農薬の分離確認に効果的に応用されている方法である。たとえば、メチルジメトンの検定方法では、シリカゲルの薄層クロマトグラフを用いて分離している。その他、河川水、湖沼水、排水などの有機リン剤農薬を溶媒で抽出、あるいは薄層クロマトグラフで分離し、ガスクロマトグラフを用いて定量するなど多くの試みがなされている。

ガスクロマトグラフを用い有機リン剤を検出する検出器としてアルカリ炎イオン検出器 (Alkali Flame Ionization Detector, AFID)、および、炎色光度検出器 (Flame Photometric Detector, FPD) が開発された。

AFID は、炎イオン化検出器 (FID) のコレクター電極に水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウムのようなナトリウム塩、カリウム、セシウム、ルビジウムなどのアルカリ金属塩で処理したものである。

AFID, FID, PD (リン検出器, 臭化セシウムを使用) の感度は次のようである。

	1P原子/分子
AFID	$0.15 \times 10^{-13} \text{g/sec}$
FID	$9 \times 10^{-12} \text{g/sec}$
PD	$3 \times 10^{-13} \text{g/sec}$

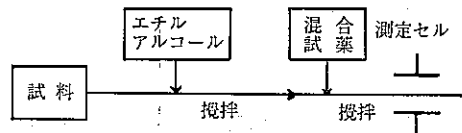
FPD は、リンおよび硫黄化合物が存在すると、水素炎の正常な火炎の縁の先端にリンおよび硫黄の特別な発光があることを利用したものである。この発光をリンの場合は 526nm のフィルター (硫黄の場合は 394nm) を通じて測定する。正常火炎の部分の光は光電管に達せず炎の先端の部分の光のみを光電管が受けられるようになっている。パラチオンに対する検出感度は  $10^{-12} \text{g/sec}$  といわれ、したがってリンについては約  $10^{-12} \text{g/sec}$  となり、定量可能な濃度範囲は 0.0063~63ppm といわれる。

有機リン剤の分解には硝酸硫酸混液による方法を取り、同時に水に有機リン剤農薬を添加した試料からベンゼンで抽出し、ガスクロマトグラフ法を用い、FPD (FID) を用いて検出した。

#### (3) 実験結果と考察

① アスコルビン酸法を用いて比色法で正リン酸の量を求めることは、操作は簡単で連続自動測定は容易であろう。すなわち次のような、フローシートが考えられる。図3に示す。

図3



しかし自動化にあたっては混合試薬の調製保存と測定セルの汚れの除去に問題がある。しかし 880nm といった長波長の吸光度を測定できるので、水の少しの濁りは無視できる利点がある。

② ただし、有機リン剤農薬はそのままでは発色せず、あらかじめ適当な方法で酸化分解しなければならない。一方、分解された試料で測定すれば河川中の無機リンも同時に測定されてしまう。すなわち有機リン剤農薬を含めた全リンを測定することになる。したがって、その値から無機リンを差引けばよいが、無機リンと有機リン

ンの存在比によって誤差が多くなる。また、無機リン酸塩の中には加水分解しなければ発色しないものもあるので、分解操作なしで得た値を差引いたものがただちに有機リン剤農薬によるリンを表わしているとはいえない。

③ 河川水中の無機リン酸塩の量が比較的少ない(今日ではかなり増加してきており、一概にはいえないが)場合には、分解したものとししないものを同時に測定しておき、全リンとして異常値が見出されれば、有機リン剤農薬の存在の警告として用いることができよう。

④ この際、問題となる点は、前処理として行なう分解操作の自動化であろう。

⑤ 有機リン剤農薬の酵素作用の阻害を利用して測定する方法は、コリンエステラーゼの保存、比色方法の検討を加えれば自動化は困難ではない。しかし、この場合は有機リン剤農薬のみならず、カーバメイト剤、その他酵素作用の阻害性のある物質も同時に測定していることになる。

⑥ ガスクロマトグラフを用いる方法は、有機リン剤農薬の検出に非常に適しているが、河川水中の農薬の場合は、抽出操作およびその結果の解析が困難である。その他、カラム充填剤の劣化、ノズルのつまり、キャリアガス、水素の補充など自動化には多くの困難が伴う。

⑦ 自動測定法としては比色により全リンを自動的に測定する方法とエステラーゼ阻害を利用する方法の両者を併用し、とくに異常値が見出されたときにガスクロマトグラフ法を用いて手分析で確認することが望ましい。

#### 参 考 文 献

- 1) 水質汚濁に係る環境基準について、昭和45年4月21日閣議決定。
- 2) 和田攻編：公害による疾患(1971) p. 122 南江堂
- 3) 政令第30号 昭和46年4月1日
- 4) 福永一夫編：農薬ハンド・ブック 1972年版 p. 353
- 5) Sidney Williams and J. William 1967 Pesticide Residues Anal Chem Vol. 39 No. 5 annual review p. 142 R.
- 6) Wayne Thornbury and Herman Baekman 1969 Pesticide Residues Anal Chem Vol. 41 No. 5 an-

nual review p. 140 R.

- 7) 柏司、川原哲城、鈴木啓介、俣野修身：農薬分析(1970)、分化 進歩総説 p. 119 R.
- 8) 升田武夫、金沢純：公害分析指針8 (1971) p. 1 共立出版
- 9) Ervin Hindin 1968 Collection and analysis of synthetic organic pesticides from surface and ground water, Residue Review 7 p. 130
- 10) Samuel D. Faust and Irwin H. Suffet Recovery. Separation and identification of organic pesticides from natural and potable water Residue Review Vol. 15 p. 44
- 11) 那須義和：汚濁水・廃水の分析(1971)、分化 進歩総説 p. 178 R.
- 12) 金沢純：公害分析指針6 (1972) p. 15 共立出版
- 13) 政令188号 昭和46年6月17日
- 14) 経済企画庁告示第21号 昭和46年6月22日
- 15) 日本工業規格 JIS K102 (1971) p. 66
- 16) 経済企画庁告示第21号 ibid 附表第1
- 17) 高木良：水道協会雑誌461号 (1972) p. 66
- 18) 和田攻編：公害による疾患 ibid p. 134
- 19) Guter Zweig and James M. Devine 1969. Determination of organophosphoric pesticides in Water Residue Review Vol. 26 p. 17
- 20) Standard Method for Examination of Water 1971 13th ed p. 518 HPHA. AWWA. WPCF
- 21) 高橋武雄編：超微量分析3 (1972) p. 77 産業図書
- 22) ASTM standards 1970 p. 50
- 23) Standard Method ibid p. 527
- 24) ASTM Standard ibid p. 51
- 25) Standard Method ibid p. 530
- 26) JISK 102 ibid p. 86
- 27) Standard Method ibid p. 532
- 28) ASTM Standard ibid p. 46
- 29) ASTM Standard ibid p. 44
- 30) 日本分析化学会編：分析化学便覧 p. 473 丸善
- 31) 高橋武雄編：超微量分析3 ibid p. 201
- 32) 田辺弘他：残留農薬の分析 p. 96 講談社
- 33) 高橋武雄編：超微量分析3 ibid p. 174