

# 吸光スペクトル法による水質測定について

## Studies on Water Examination by Absorption Spectrum Methode

中野 智 山本 務  
Satoru NAKANO Tsutomu YAMAMOTO

水質汚染の一般的な測定項目であるCOD, BOD, SSの確認の試験法の一つとして、また汚染状態等を解明する手法として、生活雑排水・河川水・溜池水を用いて吸収スペクトル法による水質測定法の検討をおこなった。

その結果、直接法ではCODに紫外部にて、BODは可視部に相関の高い波長があることがわかった。これらは迅速性、再現性、測定値の普遍性等の利点があるが、妨害物として鉄分、SSの影響が大きく、これらを取り除く方法として、1-butanol抽出法が優れていることがわかった。また、それらの重回帰分析による解析結果から、CODは中性・酸性両抽出の寄与があり、BODとSSは中性抽出の寄与が大きく占めることがわかった。

### はじめに

一般に有機物は紫外線を良く吸収し、天然水および汚濁水中の有機物含量の指標とし、紫外部吸収は今迄にも多く報告されている。また、これらを利用し工場排水常時監視の目的で紫外部吸光度自動測定機等にも使用され、換算式の検討等もおこなわれている。

この度、水質監視測定における報告値に若干問題があり、これらの確認方法として簡易な補助試験の必要性から、吸収スペクトル(波長690～200nm)についてCOD, BOD, SSとの相関をみるとともに、紫外可視吸光度法による化学的水質値の推定方法と、その精度に関して考察をおこなってみた。

一方、この吸収スペクトル法の利点である簡便性及び吸光度曲線を見て、ある程度含まれる有機化合物の性格の把握と、また汚染測定項目の同時定量を考え、種々の検討をこころみた。

### 調査方法

#### 1 調査試料

調査試料としては、生活雑排水20検体、河川水17検体、溜池水20検体について検討した。採水場所は香川県内各地域にわたり、1985年8月・9月に採水した。各グループについては、つぎのとおりである。

##### 1) 生活雑排水

香川県綾歌郡国分寺町緑ヶ丘団地12戸分(43人)の排

水を一時間間隔にて採水(但し、深夜1時～4時は除く)した20検体をもちいた。

##### 2) 河川水

県内主要河川の下流地点、および、その中の6河川については上流地点にても採水し、計17地点にて表流水を採水し、検体としてもちいた。

##### 3) 溜池水

県内各地の溜池の中より、貯水量100万 $m^3$ 以上の比較的大きい溜池を10ヶ所、および、それ未満の小さい溜池を10ヶ所を選び、その表流水を検体としてもちいた。

また、一部の池で底水を試験法の検討試料としてもちいた。

### 2 測定装置および測定方法

#### 1) 装置

吸収スペクトルは日立自記分光光度計340形をもちいた。

#### 2) 水質項目

COD, BOD, SSについては環境基準測定法にしたがって測定した。

#### 3) 吸収スペクトル

試料は懸濁成分を含んだ全体的な吸光特性をみるためSS分を除く前処理をおこなわず原水試料をもちいた。方法としては原水そのままの直接法と、1-butanol抽出法の二方法について調べた。

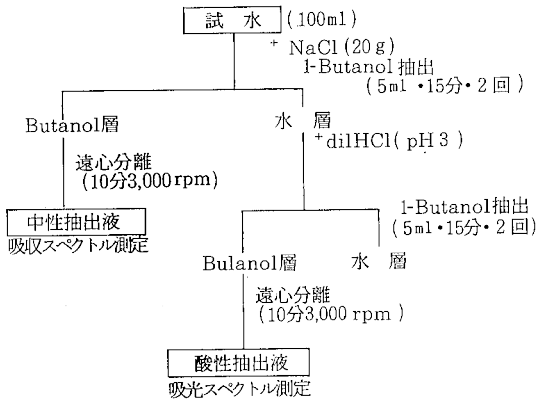
##### ア、原水の吸収スペクトル

原水をそのまま10mm石英セルにとり、対照として蒸溜水をもちい、ダブルビーム自記分光光度計にてキーボー

ド附属装置により 690~200nmの波長範囲を 10nm間隔にて測定した。

イ、1-butanol抽出液の吸収スペクトル

1-butanol をもちいて抽出条件をかえ、相互分離を石渡らの方法を改良しおこない有機物を分離し、それぞれについて吸収スペクトルを 1-butanol (試薬特級, 和光純薬製) を対照として原水検体と同様にして測定した。なお、相互分離法については、図 1 の方法でおこなった。



(2) 1-butanol抽出分離法

## 結果及び考察

### 1 直接法の結果

1) 生活雑排水の代表的吸収スペクトルを図 2 に示した。また、各試料の COD・BOD・SS 値について各波長の吸光度との相関をとり、最も相関の高い最適波長の吸光度と COD・BOD・SS について各試料との間の散布図を図 3・4・5 に示した。なお、吸光度は便宜上 1,000 倍にして使用した。(以下同様)

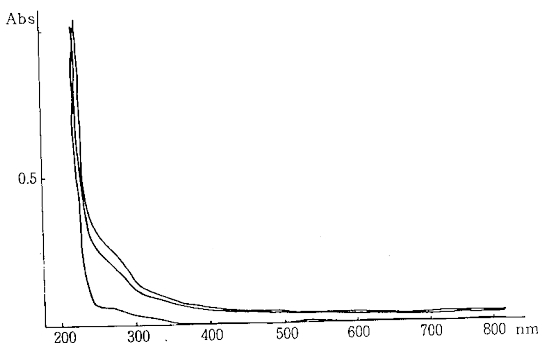


図 2 生活雑排水吸収スペクトル (直接法)

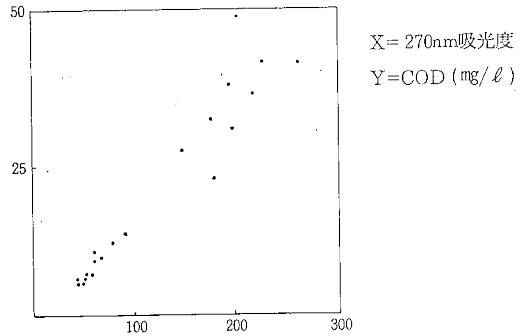


図 3 生活雑排水 COD 散布図 (直接法)

COD についての回帰式は  $Y = 0.190X - 2.831$  となり、相関係数は  $r = 0.959$  ( $n = 20$ ) であった。

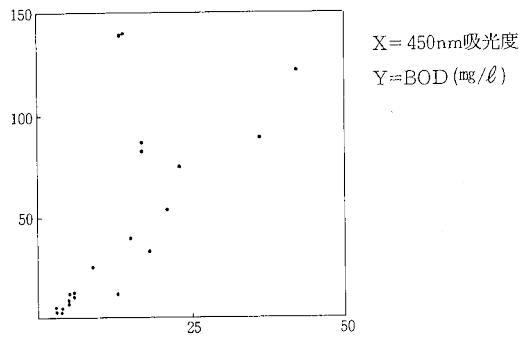


図 4 生活雑排水 BOD 散布図 (直接法)

BOD についての回帰式は  $Y = 3.012X - 4.404$  となり、相関係数は  $r = 0.917$  ( $n = 20$ ) であった。

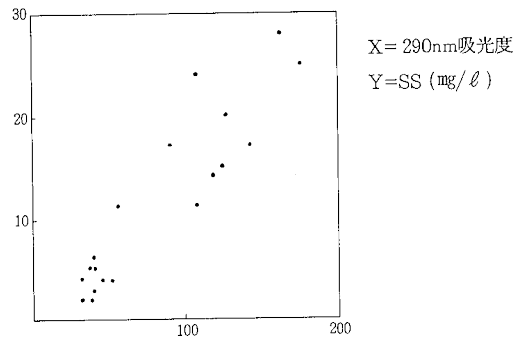


図 5 生活雑排水 SS 散布図 (直接法)

SSについての回帰式は $Y=0.165X-2.369$ となり、相関係数は $r=0.920(n=20)$ であった。

2) 河川水の代表的スペクトルを図6に示した。同様に各試料との散布図及び回帰式を図7・8・9に示した。吸収スペクトルのパターンは250nm附近より低波長にかけてまちまちであるが、これらは窒素化合物<sup>(6)</sup>、塩分等<sup>(7)</sup>の濃度差が大きいためにおこったものと考えられる。最適波長についてはCOD、BOD、SSともに他の文献等<sup>(8),9)</sup>と似た波長を示し、また相関も高かった。

CODの回帰式は $Y=0.046X-0.016$ となり、相関係数は $r=0.952(n=17)$ であった。

BODについての回帰式は $Y=0.023X-1.402$ となり、相関係数は $r=0.793(n=17)$ であった。

SSについての回帰式は $Y=1.693X-0.889$ となり、相関係数は $r=0.859(n=17)$ であった。

3) 溜池水の代表的吸収スペクトルを図10に示した。また、同様に各試料との間の散布図を図11・12・13に示し回帰式および相関係数を求めた。吸収スペクトルのパターンは河川水と同様に窒素化合物等の影響により、低

波長域にて異なったパターンを示している。最適波長については三者とも可視域にあり、これらは確かに相関係数は高いが吸光度値が非常に低い値であるので、利用面では問題があり、今後検討すべき課題だと思う。

CODについての回帰式は $Y=0.663X+2.361$ となり、相関係数は $r=0.940(n=20)$ であった。

BODについての回帰式は $Y=0.195X+2.271$ となり、相関係数は $r=0.725$ であった。

SSについての回帰式は $Y=1.616X-2.670$ となり、相関係数は $r=0.987(n=20)$ であった。

## 2 抽出法の結果

1) 河川水の代表的スペクトルを図14に示した。中性抽出液、酸性抽出液は共に長波長域では吸収が低く、500nm附近より低波長域にかけて直接法とは異なった吸収を生じた。

これらをもちいて、重回帰分析法により実測COD値(17)を目的変数とし、中性抽出液690nm~200nmの吸光度 $X_1$ 群(50組)と酸性抽出液490~200nmの吸光度 $X_2$ 群(30

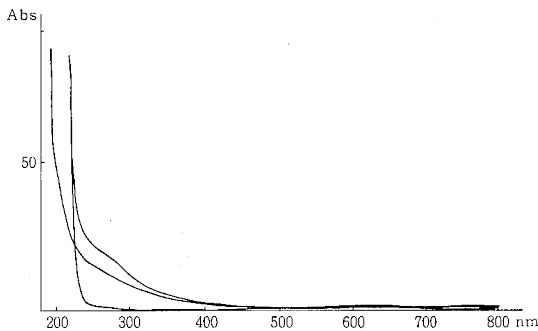


図6 河川水吸収スペクトル(直接法)

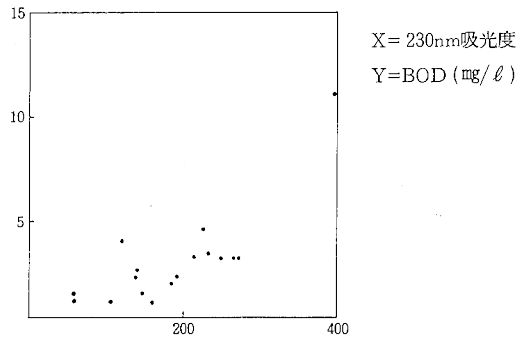


図8 河川水BOD散布図(直接法)

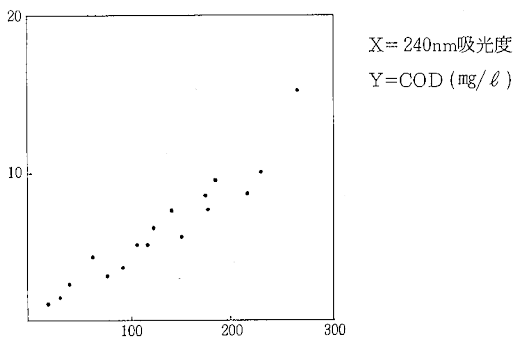


図7 河川水COD散布図(直接法)

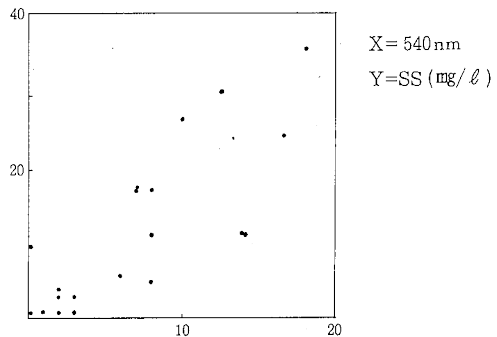


図9 河川水SS散布図(直接法)

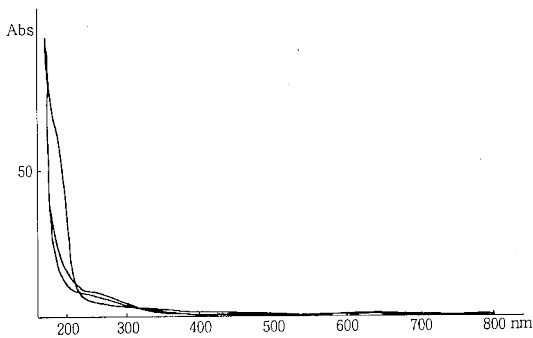


図10 溜池水吸収スペクトル(直接法)

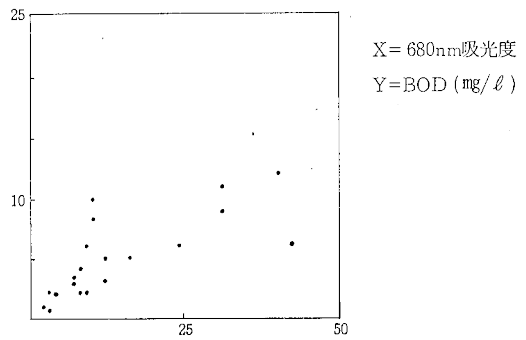


図12 溜池水BOD散布図(直接法)

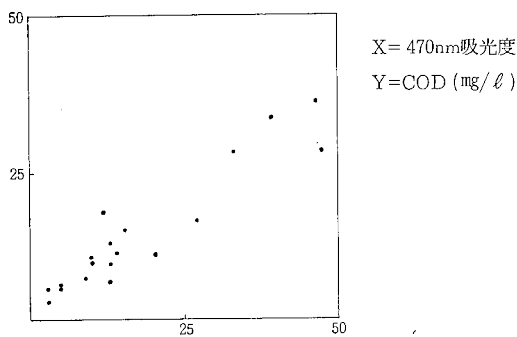


図11 溜池水COD散布図(直接法)

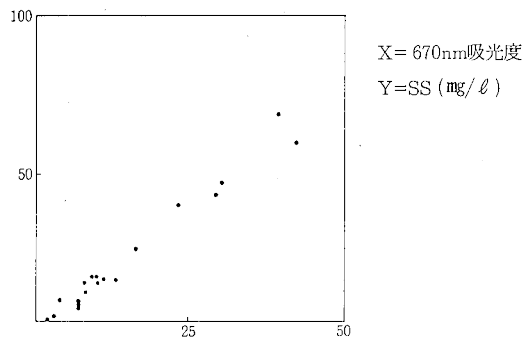


図13 溜池水SS散布図(直接法)

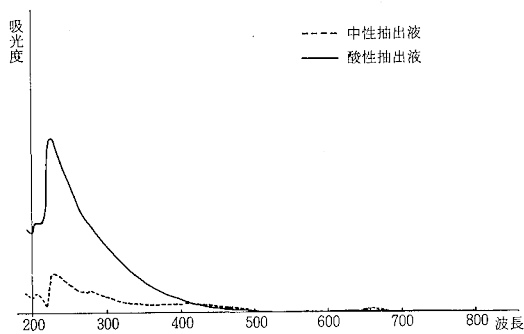


図14 河水水吸収スペクトル(抽出法)

組)を説明変数とし、重相関係数が最大となるように $X_1$ 群、 $X_2$ 群から、それぞれ1波長を選んだ。

その結果、重回帰式等については次のとおりであった。

$$Y = 0.065 X_1 + 0.008 X_2 - 0.582$$

$X_1$  = 中性抽出液 250nm 吸光度

$X_2$  = 酸性抽出液 210 nm 吸光度

また、重相関係数は $R = 0.956$ となった。

同様に、BODについて重回帰分析をおこなうと、次のとおりであった。

$$Y = 0.065 X_1 - 0.106 X_2 - 0.790$$

$X_1$  = 中性抽出液 230 nm 吸光度

$X_2$  = 酸性抽出液 410 nm 吸光度

また、重相関係数は $R = 0.909$ となった。

SSについても同様に処理した結果、次のとおりであった。

$$Y = 0.627 X_1 - 2.740 X_2 - 6.993$$

$X_1$  = 中性抽出液 250 nm 吸光度

$X_2$  = 酸性抽出液 460 nm 吸光度

また、重相関係数は $R = 0.800$ となった。

### 3 考察

直接法では、今回検討した試料については相関が得ら

れた。しかし、230nm以下での塩分、窒素分の影響が出るのは別として、COD換算に影響力の大きい波長域300～250nmに吸収を生じる妨害物として、SSと鉄分<sup>10)</sup>があげられる。特に、溜池の底水等には鉄分が多く、図16に示した検体では濁りによるベースの加算、および500nm附近より紫外部にかけて大きい吸収がおり著しい妨害が生じる。

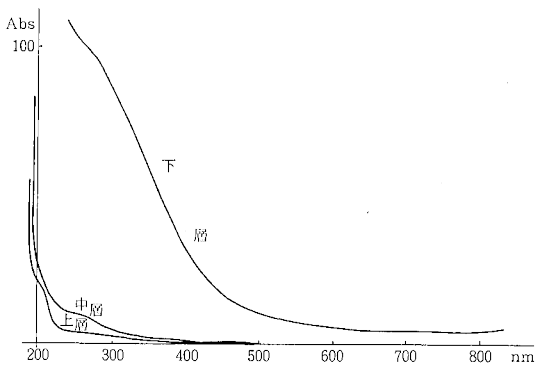


図16 溜池各層の吸収スペクトル(直接法)

これらの妨害を除くために、河川水について1-butanol抽出法をおこなったところ、COD・BOD換算に好結果が得られた。

また、中性抽出液 $X_1$ と酸性抽出液 $X_2$ からCODについての寄与度をみるため規準化偏帰係数をみると、

$$Y = 0.571(X_1) + 0.399(X_2) \text{ となり、}$$

BODについて同様にとりみると

$$Y = 1.340(X_1) - 0.554(X_2) \text{ となり、}$$

また、SSについても同様処理すると

$$Y = 1.903(X_1) - 1.349(X_2) \text{ となった。}$$

これらの各式より判断すると、CODは両抽出液ともほぼ同程度に寄与しているが、BODとSSは中性抽出液が大半寄与し、酸性抽出液の寄与が小さいことがわかった。

## ま と め

水質測定の補助測定値としての実用性をみるため、生活雑排水、河川水、溜池水についてしらべると共に、妨害物の影響をうけない方法等について検討してみた、結果は、次のとおりである。

1. 吸光スペクトルとCODとの相関分析の結果、直接法では生活雑排水が270nm、河川水では240nm、溜池水では490nmにて、いずれも相関が高かった。ただ、生活雑排水、河川水では一般性のある波長であるが、溜池水に

ついては検討の余地がある。

2. BODについては、直接法にて紫外部より可視部で相関が高く、生活雑排水では450nm、河川水で230nm、溜池水で490nmが相関が高かった。

3. 直接法では、簡便性・再現性・測定値の普遍性等には優れているが、反面妨害を受けやすく鉄分、SS等の妨害が大きい。これらを取り除く手法として1-butanol抽出法をもちいたところ好結果が得られた。

4. 1-butanol抽出法では、CODについては中性・酸性両抽出ともに寄与があるが、BODとSSは中性抽出の寄与が大きく酸性抽出では寄与が小さいことがわかった。

以上のことを把握することが出来たが、今後の公害行政の課題となっている分析方法の迅速性、測定値の普遍性を考え、汚染原因の解明等の資料としても検討していくつもりである。

## 文 献

- 1) 浦野紘平, 川本克也, 林幸司; 水質汚濁研究, 4, 1, 43 (1981)
- 2) 小倉紀雄; 水処理技術, 21, 7, 601 (1980)
- 3) 上葉義則, 中嶋邦雄, 石塚紀夫, 他; 水処理技術, 20, 5, 401 (1979)
- 4) 西原幸一, 藤田淳二, 三好健治; 香川県公害研究センター所報, 8, 37 (1983)
- 5) 石渡良志, 三浦良輔, 青木也寸男他; オルガノハイライド, 14, 1, 42 (1965)
- 6) 日色和夫, 川原昭直, 田中孝; 分析化学, 27, 283 (1978)
- 7) 小倉紀雄; 水処理技術, 16, 4, 317 (1975)
- 8) 加藤善盛, 日瀧良一, 地紙満; 水質汚濁研究, 2, 1, 45 (1979)
- 9) 小倉紀雄; 日本化学雑誌, 86, 12, 1282 (1965)
- 10) 渡辺紀元; 水処理技術, 16, 6, 529 (1975)