

雄物川の溶解性有機物についての二、三の考察

羽 田 守 夫

Some Indices of Soluble Organic Matters in Omono River

Morio HANEDA

(昭和51年10月31日受理)

1. 緒 言

自然界には、何百種類もの有機物が存在し、それを逐一特定することには、技術的及び経済的見地からの困難が多い。水質に係る環境基準には、総合有機物指標としてのCODやBODが採用され、汚濁の指標として使われている。これらの指標は、総合的指標としてそれなりの意味があるが、操作が複雑でかつ技術を要し、時間もかかるなどの欠点も多い。最近、これらにかわる指標として迅速に測定でき、個人差も少ないTOCやTOD及び紫外吸光度等が考えられ実用化されて来ている。

著者は、流域から河川に流出してくる有機物の流出の実態やそのメカニズムを把握することを目的に季節毎に一ヶ月程度の水質調査を実施して来た。本報告は、これらの調査をもとに、特に夏期と冬期の溶解性有機物質について、COD-Cr, COD-Mn, BOD, E220, E250及びTOC等の様々な有機物指標の相互関係を考察し、雄物川のような低有機汚濁河川の有機物質の季節による違いやその性質を検討しようとするものである。

2. 調査方法

水質調査は、雄物川流域を対象とし、採水地点は秋田市仁井田浄水場の原水着水池とした。これを図-1に示す。採水期間は、昭和50年7月7日～8月6日及び昭和51年1月7日～2月6日の合計2ヶ月間で、以下それぞれ夏期及び冬期と呼ぶ。採水時間は、毎日正午±1.5時間内である。溶解性物質と浮遊性物質との分離は、孔径 0.45μ のミリポアフィルターを用い、あらかじめ約500mlの蒸留水を口過して口紙からの溶出を除いた後、検水を口過させることによって行なった。有機物指標は、COD-Cr, COD-Mn, BOD, TOC及びE220とE250の6項目とした。紫外吸光度の測定には、島津分光光度計UV200を使用し、セルは10mm及び50mmを用いた。全有機炭素量については、CODやBODよりも理論値に近い値が正確に出ると言われ、酢酸やエチルアルコール、グルタミン酸等の純物質の測定では、理論値に対し約92～

昭和52年2月

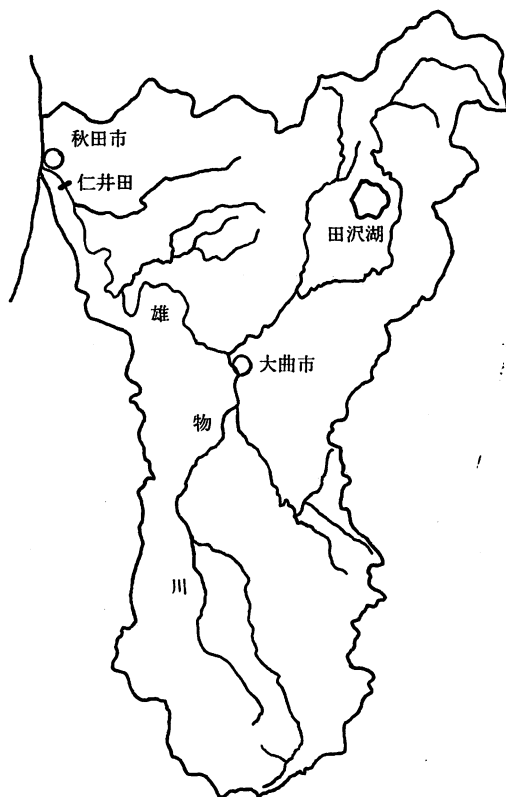


図-1 雄物川流域

105%の値が出る」と報告されている。本報告でのTOC測定には、島津 TOC10A を使用した。

3. 結果と考察

3.1 紫外吸光度曲線

図-2に、代表的な雄物川の紫外吸光度曲線を、降雨がなく流量が安定している時期と降雨があり増水した時期とに分けて示した。雄物川は、人為的汚濁の少ない河川で、従ってこの吸収曲線にも特定の波長でピークを示すことはなく、 $200\mu\text{m}$ 付近まで徐々に増大している。こ

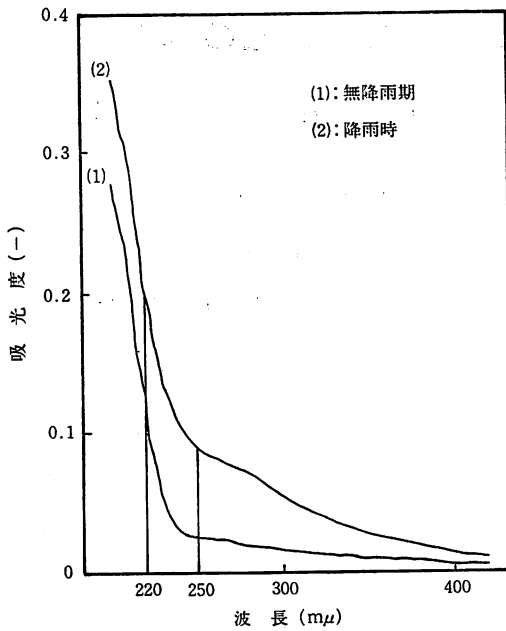


図-2 紫外吸光度曲線

のような曲線形は、自然水のそれとよく類似している。降雨による河川の増水時には、ほぼ全波長に渡って吸光度が増し、有機物質の増加が予想される。小倉によると天然水及び河川水の有機物について、波長 220 μ の吸光度 (E220) や 250 μ の吸光度 (E250) は COD と良い相関があり、水中の有機物含量の指標となると報告されている。また、E220/E250 と COD との関係についての報告もある。E220 については、硝酸塩等の無機物の影響も含まれると言われ、有機物指標としては E250 が優れていると言えよう。

3.2 各有機物指標の日変動

図-3には、冬期の場合において、E220, E250, COD-Cr, COD-Mn 及び TOC の日変動を比較して示した。また、表-1には、夏期と冬期の各有機物指標の最大値, 最小値等をまとめて示した。これによると、冬期は流量の変動が少なく、水質も比較的安定した時期であった。調査期間中、溶解性有機物は、初め、中旬及び後半の3回のピークを示し、各指標ともほぼこのようなパ

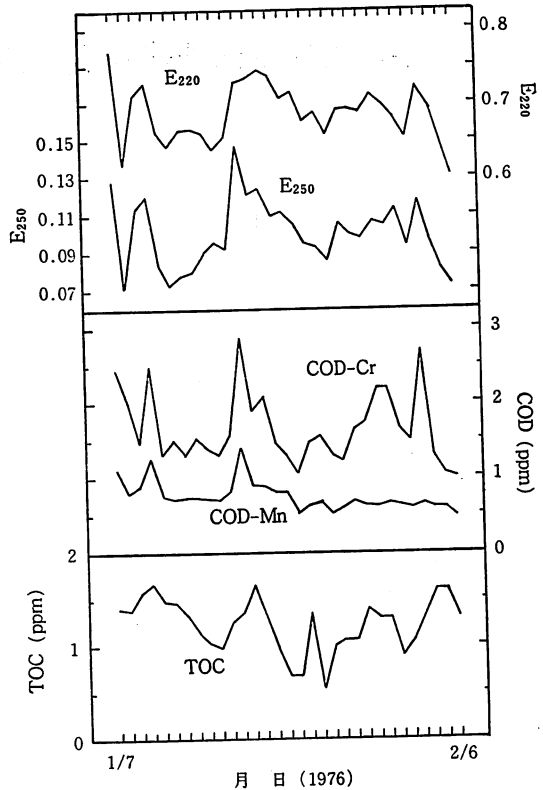


図-3 各有機物指標の日変動

ーンを示している。特に紫外吸光度と COD は、同じような変動のパターンを示し、有機物含量の指標として紫外吸光度を用いることが可能なことが予想されよう。が、より正確な有機物指標と言われる TOC は、この両者とは多少異なった変動を示しているようであり、特に時間的な遅れが認められるのは注目されよう。TOC の絶対値が小さいことにも一因があると思われる、この点については今後の検討を要する。

夏期は、流量変動が激しく、水質も大きく変動した時期であった。各有機物指標については、全般的に冬期と同じような結果が得られている。

3.3 有機物指標相互の関係

(1) E22 と E250

図-4に、E220 と E250 との関係を、夏期と冬期とに

表-1 各有機物指標の最大値と最小値

季節	E220		E250		COD-Cr		COD-Mn		BOD		TOC	
	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min
夏期	0.402	0.152	0.178	0.032	7.77	1.06	2.89	0.53	1.09	0.17	—	—
冬期	0.154	0.120	0.0256	0.0144	2.88	1.00	1.39	0.472	—	—	1.67	0.53

区別して示した。これによると、流量や水質が比較的安定していた冬期は、E220とE250との関係も安定しており図上でも一集団を成している。が、水質変動の激しかった夏期は、E220とE250との関係も一定せず大きく変動していることが認められる。これは、冬期の有機物質が比較的一定した組成であるのに対し、夏期には降雨による増水によって有機物質の組成もかなり変化していることを示すものと思われる。が、一応、E220とE250との間には、冬期及び夏期の区別なく一定の関係が認められ、次の回帰直線式が求められた。

$$E220 = 1.78 E250 + 0.109 \quad (r = 0.917) \quad (1)$$

ここに、

E220：波長 220m μ に於ける 10mm セルの紫外吸光度

E250： " 250 " " " "

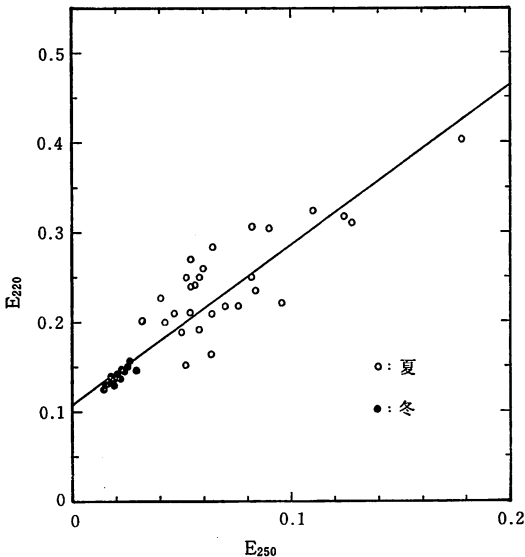


図-4 E220 と E250 との関係

(2) COD と E250

図-5に、COD-Cr と E250 との関係を夏期と冬期に分けて示した。一般に、COD と紫外吸光度との間には、両対数で直線関係があることが報告されているが、図-5にも一応この関係が認められる。が、この場合には、夏期と冬期で、季節による違いが認められるのが特徴と言えよう。即ち、E250 は同じであっても、COD-Cr には大きな違いがあり、河川水の溶解性有機物が季節により異なることが予想されよう。従って、紫外吸光度を有機物含量の指標として用いる場合、この季節差は十分に考慮される必要がある。夏期と冬期のそれぞれの回帰直線は次のように求められた。

$$\text{夏期 } y = 30.1 x^{0.993} \quad (r = 0.447) \quad (2)$$

昭和52年2月

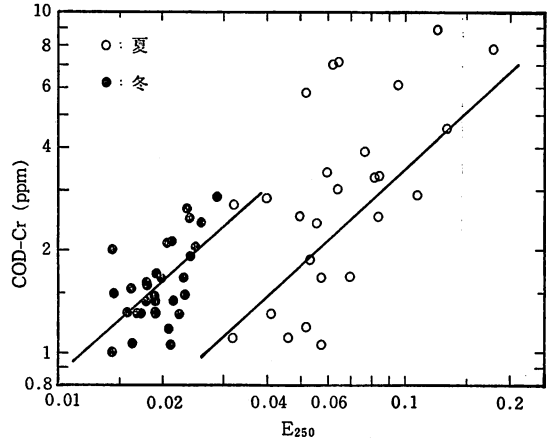


図-5 COD-Cr と E250 との関係

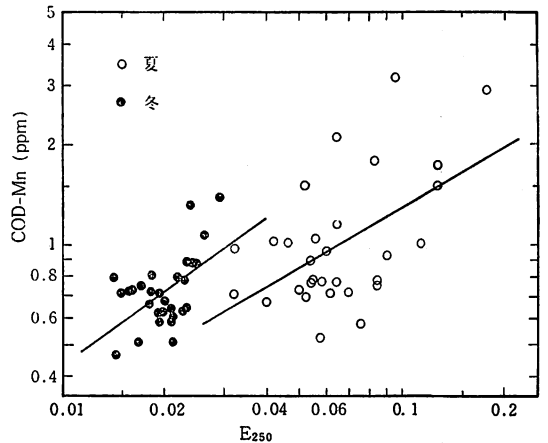


図-6 COD-Mn と E250 との関係

$$\text{冬期 } y = 60.1 x^{0.952} \quad (r = 0.597) \quad (3)$$

ここに、y：COD-Cr (ppm)

x：波長 250m μ に於ける 10mm セルの紫外吸光度

図-6には、COD-Mn と E250 との関係を示した。これも COD-Cr の場合とほぼ同様な関係を示し、夏期と冬期それぞれの回帰直線は次の通りである。

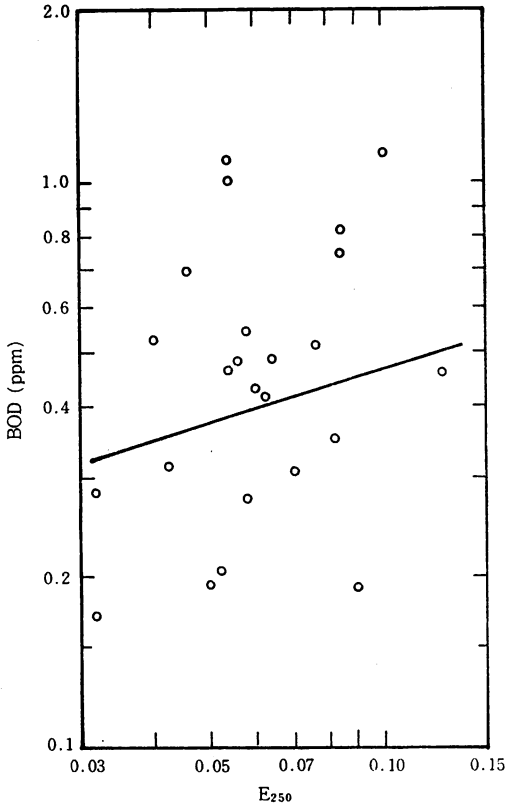
$$\text{夏期 } y = 5.23 x^{0.604} \quad (r = 0.534) \quad (4)$$

$$\text{冬期 } y = 13.2 x^{0.744} \quad (r = 0.542) \quad (5)$$

ここに、y：COD-Mn (ppm)

(3) BOD と E250

図-7に、BOD と E250 との関係を示した。これによると、BOD が大きくバラついて、E250 との明確な関係は認められない。これは、BOD の絶対値がほとんどが 1.0 以下と小さく、測定の限界に近いことにも関係していると思われ、今後の検討を要しよう。一応求めた回帰直線は、次の通りである。



図—7 BOD と E250 との関係

$$y = 0.942 x^{0.309} \quad (6)$$

ここに, y : BOD (ppm)

(4) TOC と E250

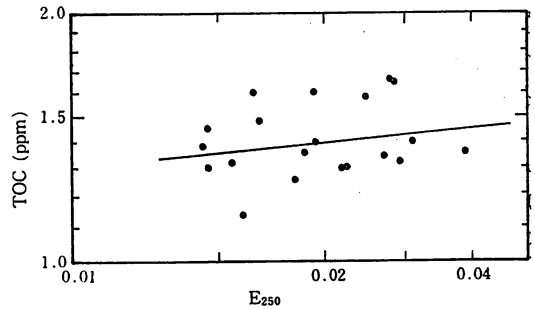
図—8に, TOC と E250 との関係を示した。これには, TOC が 1.0 以下及びそれに近い値は省略して示してある。TOC 自体は, 大きな変動はなく, ほぼ 1.4 付近の値を示すが, 図—8によれば, この時の E250 の変動の中は比較的大きく, 従って TOC と E250 との相関関係は明確ではない。即ち, 資料は少ないが, より正確な有機物指標である TOC は, 紫外吸光度で示される有機物とは多少違った物質を示しているとも思われ, 更に十分な検討を必要とするだろう。求められた回帰式は次の通りである。

$$y = 2.07 x^{0.0993} \quad (r = 0.208) \quad (7)$$

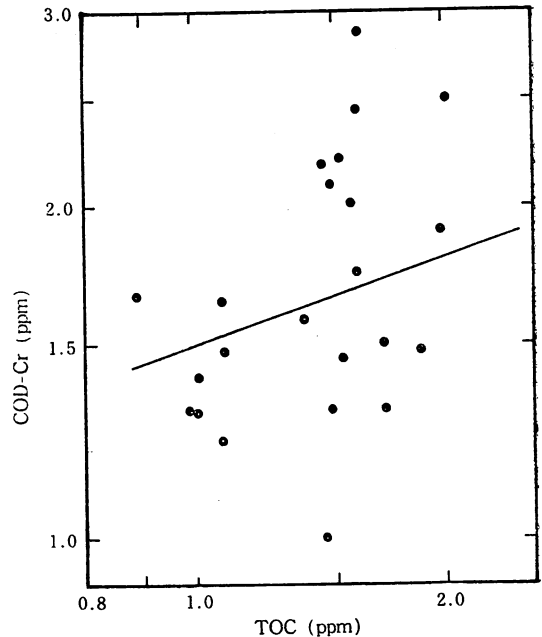
ここに, y : TOC (ppm)

(5) COD と TOC

全酸素要求量 (TOD) が BOD に対して考えられた指標であるのに対し, 全有機炭素量 (TOC) は, 同じく COD に対して考えられた指標であるという性格を持っている。従って, 有機物指標としての COD と TOC との関係



図—8 TOC と E250 との関係



図—9 COD-Cr と TOC との関係

は, 特に注目され, これまでも様々な水や排水について研究, 報告されている。

図—9に, COD-Cr と TOC との関係を示した。これによると, 冬期みのデータであるが, TOC に対して COD-Cr が大きくバラつき, 高い相関は示さなかった。求められた回帰式は次の通りである。

$$y = 1.50 x^{0.345} \quad (r = 0.224) \quad (8)$$

ここに, y : COD-Cr (ppm)

x : TOC (ppm)

これは, COD-Cr が, 重クロム酸カリウムの強い酸化力のためにデータのバラつきが大きく, 逆に安定性を欠く傾向があることにも一因すると思われる。

図, 10には一同じく COD-Mn と TOC との関係を示した。これによると, TOC が大きい所での COD-Mn のバ

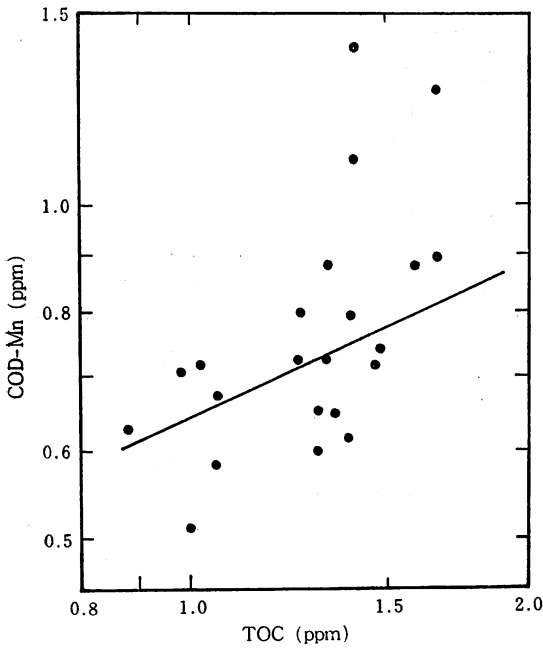


図-10 COD-Mn と TOC との関係

ラつきが目立つが、COD-Cr の場合よりも比較的相関が大きく、一応の直線関係が認められる。回帰式は次のように求められた。

$$y = 0.645x^{0.479} \quad (r = 0.344) \quad (9)$$

ここに、y : COD-Mn (ppm)

以上のように、COD と TOC の間には、一応の相関に認められるが、これが大きくないことには、測定値のバラつきの他に雄物川の有機物の絶対量が少ないことが考えられ、更に資料を集め検討する必要がある。が、前述のように、TOC に表われる物質と COD や紫外吸光度に表われる物質との間に、根本的な差異が存在することも考慮される必要があり、低有機汚濁河川に於ける流出有機物質の複雑さを示すものであろう。

3.4 夏期と冬期の流出有機物量

ここでは各指標の個々の変動ではなく、全体としての平均的な有機物量について考察する。

図-11に、夏期と冬期の各有機物指標の平均値を示し、COD-Cr を 1.0 とした時の各々の割合を図示した。これによると、夏期の場合、COD-Mn は COD-Cr の約 4 割、BOD は同じく約 2 割の値しか示さず、低有機汚濁河川の大きな特徴を示すと考えられよう。COD-Cr と COD-Mn や BOD との差を、全て無機物の酸化によるものと考えすることはできないが、無機物が大きく影響していることは十分に予想される。冬期の場合には、TOC が COD-Cr

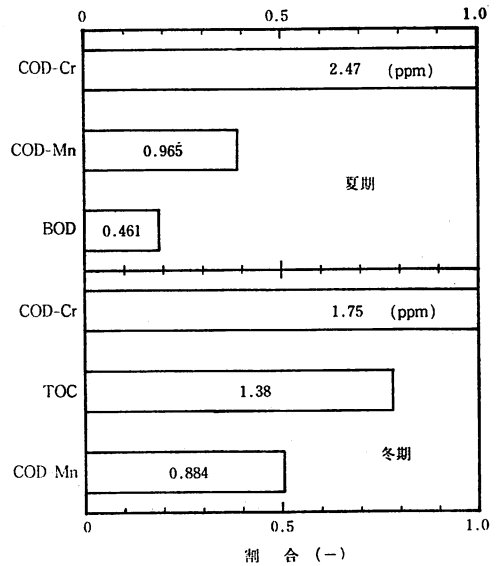


図-11 夏期と冬期の各平均水質

の約 8 割、COD-Mn が同じく約 5 割の値を示し、夏期の場合も考慮すれば、有機物指標としては TOC が一番信頼性があるように考えられる。

表-2 有機物流出量

水 質	夏 期	冬 期
COD-Cr (t/日)	38.97	28.73
COD-Mn (//)	13.18	14.28
BOD (//)	5.97	—
TOC (//)	—	21.73
流 量 (m ³ /sec)	161.5	180.1

次に、表-2には、夏期と冬期の有機物流出量を示した。これによると、流量の平均値は、夏期と冬期で差はないが、流量変動の大きかった夏期に、COD-Mn の流出量にほとんど差がないにもかかわらず COD-Cr 流出量が大きな値を示しており、この点が特に注目される。このことは、降雨による増水時の溶解性有機物の増加は、COD-Cr としてのみ表われ、COD-Mn としては年間ほぼ等しい有機物が流出していることを示している。

地表の状態の季節的な変化によって、流出してくる有機物の量や組成が変化することは考えられるが、これを把握する場合に有機物指標の選択も必要なことは重要な点であろう。

4. 結 言

雄物川について、夏期と冬期の全く気象条件の異なる期間に、各種の有機物指標を測定し、その相互関係や有機物流出量について検討を行なった。まだ資料が少なく不十分であるが、結果を要約すると次の通りである。

- 1) 紫外吸光度を、有機物含有量の指標として使うことは可能であるが、有機物には、季節による組成の差が認められ、この点を十分考慮する必要がある。
- 2) TOC は、COD-Cr と COD-Mn とのほぼ中間の値を示し、有機物指標としては一番信頼性のある指標と考えられる。
- 3) 各有機物指標には、それぞれの特長があり、相互の相関が小さいからと言って無視することはできず、目的に応じた使い方が必要である。
- 4) 季節による有機物流出量の変化は、指標により異なり、各指標の持つ意義を明確にして考察する必要がある、現時点では総合的に考えるのが妥当であろう。

謝 辞

本研究の一部については、佐々木孝一、磯崎良秋及び佐藤由紀夫の諸君の援助を得た。ここに記して謝意を表します。又、採水でお世話頂いた秋田市仁井田浄水場の関係諸氏に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 羽田守夫：雄物川下流部の水質変動とその評価について、秋田高専研究紀要，No.11，1976。
- 2) 松尾友矩：有機物指標としての TOC と紫外吸光度に関する 2, 3 の検討，特定研究「環境汚染制御」報告書，1975。
- 3) 小倉紀雄：天然水および汚濁水の紫外吸収スペクトル I, II, 水処理技術，Vol.16, No.4, No.5, 1975。
- 4) Mrkva Miroslav, "Investigation of Organic Pollution of Surface Waters By Ultraviolet Spectrophotometry" .Journal WPCF, Vol.41, No.11, 1969.
- 5) Foster P and Morris A.W., "Ultraviolet Absorption Characteristics of Natural Waters" Water Research, Vol.8, 1974.
- 6) Davis E. M., "BOD vs COD vs TOC vs TOD" Water and Wastes Engineering, No.2, 1971.