(論 文)

非分散型赤外線吸収法による河川水中の油分定量とそのスクリーニング法としての活用

Determination of Oil in River Water by Nondispersive
Infrared Method and its Utilization for Screening

田 中 健*, 市 村 國 俊*, 溝 淵 膺 彦*
Takeshi TANAKA Kunitoshi ICHIMURA Munehiko MIZOBUCHI
兎 本 文 昭*, 中 岡 壽 子*, 上 田 栄 次*
Fumiaki UMOTO Hisako NAKAOKA Eizi UEDA
板 野 龍 光*
Tatsumitsu ITANO

Abstract

Oil in river water is generally measured by weight method as n-hexane extracts. But it needs much river water for determination in the case of low concentration and the determination procedure is complicated. On the other hand, nondispersive infrared method has high sensitivity and the determination procedure is simple. Therefore, the availability of the infrared method to the screening of oil content in river water was investigated.

The mean recovery of oils was 79% by the infrared method, and more than 90% by the weight method. As to the coefficient of variation of the recovery for camellia oil, it was 3.2% by the infrared method, but 26% by the weight method.

Oil content of the actual samples at 37 points in river was determined by both method and the relation between the measured values by nondispersive infrared method(Y) and the weight method(X) was described as $Y = 1.1X + 0.07$, $r = 0.93$; and the limits of 95% confidence of 0.5ppm by the nondispersive infrared method were shown to be in 0.3-0.5ppm by the weight method. Oil content of all samples (at 16 points), which showed more than 0.5ppm by the weight method, exceeded 0.5ppm by the nondispersive infrared method.

From these results, the nondispersive infrared method was found to be very useful as the screening of oil content in river water.

1. は じ め に

環境における水質および工場排水等の規制に係わる油分の測定には環境庁告示第63号およびJISのK 0102による重量法が定められている^{1) 7)}。しかし、重量法の定量下限値が5 mgであるため、微量の油分を含む試料では多量の検水が必要とし、測定時間も長く、多くの労力を要する。また、試験操作は、ノルマルヘキサン抽出物質を80℃で加熱乾燥するため、低沸点化合物を含む場合は揮散するので適用できない^{1) 3) 7)}、さらに、微量の油分を秤量するさいの測定誤差も大きい。これに反し、赤外線吸収法は重量法にくらべて感度が高いので^{1) 9)}、微量の油分を含む試料の場合でも少量の検水で簡便かつ迅速に測定し得る利点を有するが、油分の種類によって吸光度比が異なる欠点がある^{1) 2) 5) 7)}。一般に、河川水中

の油分濃度は低く、多量の検水を用いても重量法の定量限界以下であることが多い。したがって、重量法のみで公共用水域の油分を測定しようとするのは実用性の点で問題が多く、重量法に先立つ簡易迅速な測定の方法の開発が望まれている。そこで、著者らは赤外線吸収法に若干の検討を加え、本法が油分測定のスクリーニングとして十分に立ち得ることを明らかにしたので、以下にその内容を報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 試 薬

ノルマルヘキサン、メチルオレンジ、塩酸および無水硫酸ナトリウムは和光純薬製の試薬特級を用い、四塩化炭素は和光純薬製の赤外線吸収測定用を使用した。

* 奈良県衛生研究所 〒630 奈良市大森町 57-6 Nara Prefectural Institute of Public Health (57-6, Omori, Nara 630)

2.2 標準試料および標準液

標準試料は動物油として、イワシ油およびサメ油、植物油としてヤシ油、ツバキ油、アマニ油、オリーブ油およびヒマシ油、脂肪酸としてカプリン酸、カプロン酸およびカプリル酸、鉱油としてA重油、B重油およびガソリン、またこれとは別にフェノールおよびクレゾールを使用した。

標準液として重量法には、上記の各試料5gをノルマルヘキサンに溶解し100mlとしたものおよび赤外線吸収法には、1gを四塩化炭素に溶解し100mlとしたものを適宜希釈して用いた。

2.3 装置

赤外線吸収法には非分散型赤外線吸収油分濃度計：島津POC-100型(波長2860~3000 cm^{-1})を使用した。

2.4 油分の測定法

重量法はJIS K0102-18に従った。赤外線吸収法では、検水200mlを分液漏斗に取り、四塩化炭素40mlを加え、シェーカーで10分間振盪し、検水中の油分を四塩化炭素層の水分を含むコロイド懸濁物質を脱脂綿濾過で除いたのち油分濃度計で測定した。

3. 結果および考察

3.1 抽出に及ぼすpHの影響

赤外線吸収法の測定値に影響を及ぼす一因として、抽出段階での試料のpHが考えられる。そこで、あらかじめ純水を塩酸と水酸化ナトリウムによって、pHを1~9の9段階に調整したのちに、9種類の標準試料を各々0.8mg、フェノールについては40mgを加え2.4に従って測定した。この結果をFig. 1に示した。7種類の動植物油について、標準試料の四塩化炭素溶液を対照として求めた回収試験では、いずれもpHの影響が少なく、脂肪酸であるカプリン酸はpH5、カプリル酸ではpH4を境としてアルカリ側で抽出率の低下が見られた。フェノールではpH1~9の間でほぼ一定であったが、回収率は低く、12.6%であった。

Fig. 1 Effect of pH on extraction for each oil

3.2 B重油、ノルマルヘキサデカン、OCBに対する各種油類の吸光度比

赤外線吸収法では、測定対象油の種類が異なれば吸光度比が変化し、一般に動植物油類は鉱油類と比較して吸光度比が小さいことが知られている。そこで動植物油の吸光度比を知ることを主目的とし、標準物質として、B重油、ノルマルヘキサデカンおよびOCB(イソオクタン、セタン、ベンゼンの容量比37.5:37.5:25の混合物)を用い、それぞれの標準試料の吸光度比を測定した。結果をTable 1に示した。

B重油を標準物質とした場合の測定した動植物油の吸光度比は、0.69~0.90($\bar{x}=0.80 \pm 0.08$)で、鉱油では0.95~1.1であった。ベンゼン環を有するフェノール、クレゾールはそのC-H振動が3000 cm^{-1} 以上に最大吸収を持つため、吸光度比としては0.031と0.17と低い値を示した。カプリン酸、カプロン酸は1.0付近であった。

ノルマルヘキサデカンに対する油類の吸光度比は、B重油やOCBを対照とした場合よりすべて低い値を示した。これはノルマルヘキサデカンはB重油やOCBに比べてメチル基、メチレン基、メチン基等の含有率が多いためと考えられる⁵⁾¹²⁾。

OCBに対する動植物油の吸光度比は、0.66~0.88($\bar{x}=0.79 \pm 0.08$)であり、動植物油、鉱油、脂肪酸および有機酸の吸光度比もB重油を標準物質とした場合

Table 1 Relative infrared absorbance for various oils

	B fuel oil	n-hexadecane	OCB
Coconut oil	0.88	0.65	0.88
Sardin oil	0.75	0.54	0.73
Tung oil	0.69	0.50	0.66
Camellia oil	0.90	0.64	0.86
Linseed oil	0.70	0.52	0.70
Shark oil	0.84	0.60	0.83
Olive oil	0.88	0.68	0.87
Castor oil	0.77	0.56	0.76
Capric oil	1.02	0.91	1.00
Caproic oil	1.01	0.94	0.96
Phenol	0.031	0.029	0.33
Cresol	0.17	0.13	0.16
A fuel oil	1.10	0.80	1.08
B fuel oil		0.69	0.92
Gasoline	0.95	0.70	0.91

とほぼ同じであった。

これらのことより、B重油およびOCBを標準物質として河川水中の油分を測定する場合は、動植物油の平均吸光度比である0.80も考慮する必要がある。しかしながら、鉱油類および脂肪酸においては1.0付近であり、種々の油類が混合している河川水では0.80以上の吸光度比を有する場合が多いと考えられる。

3.3 回収量および変動係数

微量の油分を含む検水について、重量法および赤外線吸収法の測定精度を検討するために、ツバキ油、ヤシ油、アマニ油、サメ油、オリーブ油、フェノールおよびカプロン酸をそれぞれ河川水に添加し、その回収量および変動係数を求めた。

まず油分の少ない河川水に対してツバキ油を重量法では水1ℓにつき1.0mg、赤外線吸収法では水200mlに対して1.0、0.2、0.1mgをそれぞれ添加し繰返し分析を

行なった。その結果をTable 2に示した。

重量法では、10回の繰返し分析における変動係数は26%であった。一方、赤外線吸収法では、1.0mg添加の場合の変動係数は3.2%であり、重量法と同一濃度になる0.2mg添加した場合は2.0%であった。さらに0.1mg添加の場合でも7.8%と重量法に比べ良好な結果を得た。また、重量法で測定した後の残渣を赤外線吸収法で測定すると変動係数は6.1%となった。なお、重量法では、秤量びんを軽量化することにより工場排水について9回の繰返し分析の結果、 $\bar{x} = 0.91\text{mg}$ 、変動係数20%と精度の向上することが報告されている¹⁾。

つぎに河川水1ℓに対してヤシ油、アマニ油、サメ油、オリーブ油、フェノールおよびカプロン酸をそれぞれ5.0、10、30、50、100mg添加し重量法の検討に供した。

赤外線吸収法では検水200mlに対して、1.0、2.0、6.0、10、20mgをそれぞれ添加した。その測定結果をFig.2、3に示した。

重量法では、フェノールを除き実験濃度範囲における平均回収率は90%以上であった。これに対し赤外線吸収法での動植物油の平均回収率は79%であった。しかしながらその個々の変動係数は小さかった。

3.4 県下の河川水の油分濃度と赤外線吸収法の意義

奈良県の河川のうち、比較的、有機物汚濁の進行している大和川水域から51地点、汚濁の少ない木津川水域から16地点、そして紀の川水域から6地点を選び、それぞれの地点における河川水中の油分濃度を赤外線吸収法により測定し、その結果をFig.4に示した。大和川本流の地点3～6の平均値は1.1ppmであった。9つある支

Table 2 Comparison of weight method with infrared method for camellia oil recovery

Determination method	Added (mg)	n	Found (mg) $\bar{x} \pm \sigma_{n-1}$	Cv(%)
Weight	1.0	10	1.09 $\pm$ 0.29	26.2
Weight-Infrared	1.0	10	0.77 $\pm$ 0.047	6.1
Infrared	0.1	10	0.096 $\pm$ 0.0075	7.8
Infrared	0.2	10	0.16 $\pm$ 0.0034	2.0
Infrared	1.0	10	0.92 $\pm$ 0.029	3.2

Fig. 2 Recovery curves for each oil added in river water by weight method (y: Recovered oil x: Added oil)

Fig. 3 Recovery curves for each oil added in river water by infrared method

川のうち3支川は1 ppmを超え、6支川は1 ppm以下で、そのうち3支川は0.5 ppm以下であった。木津川水域では本流6地点の平均値は0.3 ppmであり、さらに下流の名張川および木津川の1次支川はいずれも0.1 ppm以下であった。また、紀の川本流6地点の平均値は0.2 ppmであった。

さて、JIS K0102 に定められた重量法はもともと工場排水のような高濃度汚水を対象としたものであるため、これをひろく一般の河川水に応用しようとすれば、緒言にも触れたような種々の問題が生じてくる。そして重量法の検出限界は5 mgであり、実際に10 lの検水を用いても、0.5 ppm未滿のものはすべて不検出(ND)となる。しかし、本県の場合、汚染の少ない木津川、紀の川では22地点中20地点、やや汚濁の進行した大和川においても51地点中18地点が0.5 ppm以下であった。これは赤外線吸収法による測定結果であるが、重量法で測定してもその多くは後述するように不検出(ND)として取扱われ、多大の労力を要するばかりである。このように重量法による油分測定は汚濁の少ない河川の常時監視には不向きであって、より簡便な測定方法の開発がまたれている。

筆者らは、前記大和川51地点の測定に際し、37地点で重量法による測定を平行して追加したが、重量法(x)

Fig. 4 Distribution of oil content in river water in NARA Pref.

と赤外線吸収法(y)による測定値間に、 $n=37$, $r=0.93$, $y=1.1x+0.07$ の関係が得られ、平均値は赤外線吸収法で0.82 ppm、重量法で0.68 ppmであった。そして赤外線吸収法の測定値が0.5 ppmの場合、95%の信頼

Fig. 5 Plots of oil found from river water by weight method and infrared method (.....95 % confidence limits y: oil found by infrared method x: oil found by weight method)

限界¹³⁾で重量法換算値は0.3～0.5 ppmの範囲にあり、実試料について重量法で0.5 ppm以上を示した16検体は、そのすべてが赤外線吸収法でも0.5 ppm以上であった。

一方、赤外線吸収法には油分の種類によって吸光度比の異なる欠点がみられる。したがって赤外線吸収法を重量法に先立つスクリーニングに用いる場合には、日常繁用されている34種類の油について行なわれた環境庁の報告²⁾および筆者らの検討結果から、その目安を0.5 ppmより一段落とした0.4 ppmに設定すれば、一般の河川においても支障なく適用し得ると考えられる。

4. ま と め

現在、工場排水のみでなく河川水中の油分もJIS K0102の重量法によって測定されているが、その精度と測定に用する労力に問題が残されている。

著者らはそれに代わるものとして赤外線吸収法による油分の測定を検討したが、少量の検水で低濃度の油分も精度よく測定できた。また、重量法との相関も良く、実試料としての河川水について、赤外線吸収法で0.5 ppmの場合、95%の信頼限界で重量法換算値は0.3～0.5 ppmの範囲であった。そして、重量法で0.5 ppm以上を示した河川水は、赤外線吸収法においても0.5 ppm以上であった。また、一般の河川へ応用する場合には、動植物油の平均吸光度比0.80を考慮し、目安を0.4 ppmとすればさらに安全である。以上から著者らは、赤外線吸収法を河川水中の油分測定のスクリーニングとして位

置づけ、一般の河川では、同法で0.5 ppmより一段おとした0.4 ppm以上を示した検水のみ、重量法による測定を追加することが有効と考える。

謝 辞

本報告をまとめるに当たりご指導をいただいた国立公衆衛生院衛生工学部施設計画室真柄泰基室長に深甚の謝意を表します。一部を第20回日本公衆衛生学会近畿地方会(神戸)で発表した。

(原稿受理 昭和57年2月1日)

— 引 用 文 献 —

- 1) 全国公害研協議会 環境庁委託事業結果報告書, 日本工業規格(JIS)の改正に伴う水質測定法の検討試験(1979)
- 2) 全国公害研協議会 環境庁委託事業結果報告書, 公定分析方法検討試験 n-ヘキサン抽出物質分析方法の検討(1977)
- 3) 川合真一郎, 宇野源太, 油分測定法に関する最近の動向と問題点. 生活衛生, 20(5)199-204(1976)
- 4) 日本電気計測器工業会編, 環境計測器ガイドブック, 公害対策同友会(1980)
- 5) 名川吉信, 植松喜稔, 徳永修三, 赤外線吸収法による廃水中の油分定量, 分析化学, 28, T61-T64(1979)
- 6) 佐藤正光, 山本甫, 松井和夫, 油分測定法の研究(第3報), 工場, 事業所排水中の動植物油脂様物質質量, 愛知県公害調査センター所報, 5, 69-72(1976)
- 7) 鈴木良一, 山口直治, 松本龍太郎, 排水中の微量油分の分析. 分析化学, 23, 1296-1303(1974)
- 8) J. Mallevialle. Measurement of hydrocarbons in water: application to cases of surface water pollution. Water Research, 8, 1071-1075, (1974)
- 9) 鈴木良一, 山口直治, 松本龍太郎, 排水中の微量油分自動分析装置の試作. 分析化学, 25, 308-313(1976)
- 10) 日本工業規格JIS K0101-26, ヘキサン抽出物質の試験方法(1979)
- 11) 日本工業規格JIS K0102-18, n-ヘキサン抽出物質の試験方法(1964)
- 12) 日本化学会編 実験化学講座10, 赤外線吸収スペクトル, 丸善, 東京。
- 13) 宮沢光一, 近代統計概論, p164, 培風館(1956)