天 然 水 の 紫 外 吸 収 ス ペ ク ト ル^{*1}

(昭 和 40 年 9 月 3 日 受 理)

小 倉 紀 雄[†]

著者は天然水の紫外吸収スペクトルのもつ意味を明らかにするために、天然水中に含まれる紫外吸光物質の研究を行ってきた。本報では天然水の紫外吸収スペクトルの概要を述べ、その測定法の検討を行なった。

吸光度の測定は蒸留水を対照とし 1 cm セルで 210~340 m μ の波長範囲で行なわれた。

天然水の紫外吸収スペクトルは、一般に極大極小をもたず、長波長になるにしたがい吸収強度は減少する。しかしその詳細な形は天然水の種類により異なるので、吸収スペクトルは天然水の水質を表わす指標の一つになり得る。220, 250 m μ の吸光度の比 (E_{250}/E_{220}) から天然水を分類できた。天然水は Lambert-Beer の法則に必ずしもしたがわかない。また保存により、吸収スペクトルの形が多少変化することが認められた。

1 緒 言

天然水中の有機物に関する地球化学的研究は現在非常に遅れている。この原因の一つは、水中の有機物の系統的な分析法が難しいことに帰因している。それゆえ、水中の有機物の系統的な分析法を確立することが有機地球化学を進展させる一つの大きな力となるだろう。このために、まず問題となる試水中の有機物含量とその性格を知ることが大切である。

ある種の有機物が紫外線をよく吸収することは知られている事実で、特定の有機物の定量に紫外吸光度法がしばしば用いられてきた。そこで水中の無機物の全量を推定するために、電気伝導度が用いられているのと同じく、水中の有機物の全量を推定するために、紫外吸光度法が有効と考えられる。

また近年、水質汚濁に関連して河川などの水質を監視する目的で、水中の有機物含量を連続的に記録しようという要求が生じてきた。この点からみても、紫外吸光度法が水中の有機物含量の推定に従来の方法にかわる有効な方法であることが期待される。

天然水中の紫外吸光物質に関する研究は比較的新しく、かつ少ない。

Wilson¹⁾ はイギリスの荒野地の水の吸収スペクトルを測定し、300 m μ の吸光度はフルボ酸に基づくと考え、その定量を行なった。

著者ら²⁾ はバルブ排水中のリゲニンの特異な吸収に基づき、河川水中に混入するバルブ排水濃度を 260, 275 m μ の吸光度から求めた。

Armstrong³⁾ はイギリス海峡海水の紫外吸収スペクトルを測定し、220 m μ の吸収は主として有機物に基づくものと見なした。

植松ら⁴⁾ は非分散型分光光度計を用い、工場排水の紫外吸光度を測定した。その結果、吸光度と化学的酸素消費量(COD)には相関があるので、吸光度は有機物含量の推定に有効であると報告した。著者ら⁵⁾ は紫外吸光度が河川の汚濁の程度を表わす指標となることを指摘した。

無機物については、Hoather⁶⁾ のおよび Goldman⁷⁾ は紫外

吸収スペクトルを解析し、水中の硝酸イオン濃度を求めた報告がある。

著者は天然水中に含まれる紫外吸光物質はいかなる物質で、吸収スペクトルの形とどのような関係にあるかを明らかにする目的で研究を行ってきた。本報ではまず天然水の紫外吸収スペクトルの概要を明らかにするために、各種天然水の吸収スペクトルを測定し、その際問題になる点を検討した。

その結果、紫外吸収スペクトルは天然水の種類により異なるので、その性状を示す指標の一つになることがわかった。

2 実 験

2.1 装置および操作

吸収スペクトルの測定には、日立 EPU-2A 型、EPS-2 型および Cary-14 分光光度計を用い、吸収セルは 1 cm のものを使用し、蒸留水を対照にして 210~320 m μ の範囲で試水の吸収を測定した。試水の吸収が大きすぎる場合には蒸留水で希釈し測定した。また、試水中に懸濁物が認められるときには、デカンテーションまたはろ過(東洋濾紙 5A)により取り除き測定した。

2.2 結果の表現法

試水の吸収強度を吸光度($E_{波長}$)^{*1} により表わした。

3 結果および考察

3.1 天然水の紫外吸収スペクトル

天然水の紫外吸収スペクトルの例を図 1 に示す。天然水の吸収スペクトルは一般に極大極小をもたず、長波長になるにつれて吸光度は減少する。しかし工場排水がいちじるしく混入している河川に、極大極小を示す例²⁾がある。海水では 230 m μ から短波長で急激に吸光度は増加し、210 m μ で吸光度は 2.0 以上になる。これに反して湖沼水では長波長になるにつれて吸光度は徐々に減少し、海水で認められるような 230 m μ 以下の強い吸収は認められない。河川水の吸収スペクトルは場所によりさまざまである。

220, 250 m μ の吸光度値を表 1 に示す。この結果、天然水の吸光度はその種類、場所によりかなり異なることがわかる。東京都内の河川や東京湾海水でみられるように、工場や家庭排水の混入した水ではそれらの混入しない水の吸光度よりかなり大きい。湖

*1 この報文を“天然水中の紫外吸光物質に関する研究(第 1 報)”とする。

† Norio OGURA 東京都立大学理学部化学教室、東京都世田谷区深沢町

1) A. L. Wilson, *J. Appl. Chem.* **9**, 501(1959).

2) 半谷, 小倉, *工業用水* 第 44 号, 48(1962).

3) F. A. J. Armstrong, G. T. Boalch, *J. Marine Biol. Assoc. United Kingdom* **41**, 591(1961); *Nature* **192**, 858(1961).

4) 植松, 鎌田, *日本化学会第 15 年会要旨集*(1962)p. 227.

5) 半谷, 小倉, 神谷, *水質汚濁研究* **2**, 12(1962).

6) R. C. Hoather, R. F. Rackham, *Analyst* **84**, 548(1959).

7) E. Goldman, R. Jacobs, *J. Am. Water Works Assoc.* **59**, 187(1961).

*1 $E = \log I_0/I$ I_0 : 蒸留水を通過後の光の強さ。

I : 試料水を通過後の光の強さ。

表 1 E_{220} , E_{250} 値

採 水 場 所				採水日時 (年月)	試料数	E_{220}	E_{220} 平均	E_{250}	E_{250} 平均
1. 海 水									
水 俣 湾	熊 本 県			1961.10	18	0.14~0.08	0.10	0.004~0.001	0.003
東 京 湾	東 京 都			1962. 6	25	0.59~0.13	0.29	0.12~0.03	0.008
津 軽 海 峡	青 森 県			1963. 8	2	0.14	0.14	0.01~0.008	0.009
江 ノ 島	神 奈 川 県			1963.10	1	0.12	0.12	0.01	0.01
2. 湖 沼 水									
樺 名 湖	群 馬 県			1961. 9	11	0.15~0.05	0.10	0.10~0.04	0.06
〃	〃			1962. 1	7	0.08~0.01	0.03	0.03~0.01	0.01
〃	〃			1962. 9	10	0.09~0.03	0.05	0.05~0.01	0.02
〃	〃			1963. 2	6	0.19~0.06	0.10	0.07~0.04	0.06
〃	〃			1963. 9	15	0.24~0.06	0.13	0.17~0.03	0.08
〃	〃			1964. 3	4	0.09~0.07	0.08	0.06~0.04	0.04
尾 瀬 原 池 塘	群 馬 県			1962. 9	10	5.3~0.02	0.33	3.6~0.07	0.23
〃	〃			1964. 6	9	0.84~0.04	0.10	0.54~0.01	0.05
八 甲 田 地 方 沼	青 森 県			1963. 8	5	0.80~0.02	0.37	0.55~0.01	0.25
淡 水 湖	山 梨 県			1963.10	4	0.05~0.01	0.03	0.03~0.01	0.02
3. 雨 雪									
〃	東 京 都			1962~1964	5	0.17~0.02	0.09	0.05~0.01	0.03
〃	東 京 都・群 馬 県			1963~1964	5	0.27~0.04	0.18	0.09~0.02	0.06
4. 河 川 水									
江 戸 川	東 京 都			1961. 9	23	2.0~0.18	0.44	0.87~0.05	0.15
中 川	〃			1962. 6	20	0.57~0.26	0.41	0.26~0.06	0.17
荒 川	〃			1961.12	13	2.8~0.32	1.4	0.91~0.06	0.51
隅 田 川	〃			1962	6	6.6~0.96	2.6	2.3~0.41	1.1
石 神 井 川	〃			1962. 5	35	2.0~0.57	1.2	1.1~0.23	0.60
石 神 井 川 St-1	〃			1962. 7	13	0.61~0.39	0.47	0.27~0.19	0.22
〃 2	〃			〃	13	2.1~0.63	0.93	0.98~0.33	0.48
〃 3	〃			〃	14	2.0~0.47	0.91	0.51~0.10	0.28
〃 4	〃			〃	13	1.4~0.56	0.74	0.70~0.13	0.25
〃 5	〃			〃	13	2.7~0.57	1.1	1.6~0.31	0.57
〃 6	〃			〃	13	1.2~0.46	0.65	0.67~0.21	0.31
〃 7	〃			〃	13	0.93~0.61	0.71	0.67~0.06	0.41
目 黒 川	〃			1962	3	1.7~1.2	1.5	0.34~0.12	0.23
都 内 河 川	〃			1962. 2	24	3.4~0.70	1.7	1.5~0.32	0.64
〃	〃			1962. 6	11	3.5~0.62	1.1	1.6~0.13	0.54
〃	〃			1962. 9	11	1.4~0.30	0.68	0.69~0.14	0.31
〃	〃			1962.11	11	2.3~0.73	1.2	0.85~0.35	0.53
〃	〃			1963. 1	11	3.5~0.91	1.6	1.2~0.44	0.69
多 摩 川	〃			1962. 2	6	0.66~0.60	0.63	0.13~0.12	0.12
〃	〃			1963. 6	13	0.95~0.92	0.94	0.21~0.07	0.09
浅 川	〃			1963. 6	13	0.53~0.45	0.50	0.08~0.02	0.06
浅 川 St-A	〃			1963.11	14	0.87~0.79	0.83	0.08~0.03	0.05
〃 B	〃			〃	13	0.90~0.79	0.85	0.11~0.03	0.06
〃 C	〃			〃	14	0.89~0.79	0.85	0.10~0.02	0.05
〃 D	〃			〃	13	2.1~0.28	1.2	0.29~0.07	0.14
〃 E	〃			〃	14	0.87~0.71	0.79	0.07~0.02	0.05

沼水の吸光度は一般に小さいが、尾瀬、八甲田の湿地帯の水のようになかなり大きい値を示すものもある。雨、雪の測定例は少ないが、さまざまな値になる。

3.2 吸収スペクトルによる天然水の分類⁸⁾

前述のように天然水の吸収スペクトルでは、長波長になるにつれ吸光度は減少するが、その詳細な形は天然水の種類によりかなり異なる。そこで 220, 250 m μ の吸光度の比 (E_{250}/E_{220}) により吸収スペクトルの形の違いをはっきり表わすことができる。 E_{250}/E_{220} 値を表 2 に、そのヒストグラムを図 2 に示す。一般に海水の値は小さく、湖沼水の値は大きい。雨雪水は両者の中間の値になる。河川水の値は場所により異なるが、河川別にみるとつぎの

ような順序で増加する。

多摩川、浅川<江戸川<荒川<中川<石神井川

このように E_{250}/E_{220} 値は天然水の種類や存在場所によりかなり異なることがわかった。したがって E_{250}/E_{220} 値は天然水の性状を表わす指標の一つとして有効と考えられる。

3.3 Beer の法則の検討

汚濁河川のように吸光度が大きい場合には、蒸留水で試水を適当に希釈して測定しなければならない。その際希釈度が大きくなると、Beer の法則は必ずしもなり立たない。そこで本研究では、Beer の法測がなり立つように希釈度を大きくしないで測定した。

3.4 Lambert の法則の検討

湖水のように吸収が非常に小さい場合には、10 cm または 5

8) T. Hanya, N. Ogura, Proc. Int. Meeting in Milan, 1962, Advances in Organic Geochemistry(1964)p. 447.

表 2 E_{250}/E_{220} 値

試 料	採水日時 (年月)	0.0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80
		0.04	0.09	0.14	0.19	0.24	0.29	0.34	0.39	0.44	0.49	0.54	0.59	0.64	0.69	0.74	0.79	0.84
1. 海 水																		
水 俣 湾	1961.10		4	4	6	1		2	1									
東 京 湾	1962. 6			1	5	3	5	7	2	1		1						
津 軽 海 峡	1963. 8		2															
江 ノ 島	1963.10		1															
2. 湖 沼 水																		
榛 名 湖	1961. 9									1	2	1	2	1	4			
〃	1962. 1						1	1		1		2				1	1	
〃	1962. 9										3	4	2	1				
〃	1963. 2							1							5			
〃	1963. 9										4	5	1	1		4		
〃	1964. 3										2	1			1			
尾瀬原池塘	1962. 9													2	6	1		1
〃	1964. 6						2	1		1	3	1		1				
八 甲 田 沼	1963. 8								2						3			
淡 水 湖	1963.10												2			1	1	
3. 雨 雪	1962~1964					1		1	1	4								
	1963~1964							1	1	1		1						
4 河 川 水																		
江 戸 川	1961. 9					3	10	5	4									
中 川	1962. 6					1	1	1	6	7	4							
荒 川	1961.12						4	2	2	4	1							
隅 田 川	1962								1	2		3						
石 神 井 川	1962. 5							1		4	6	9	13	2				
石 神 井 川 St-1	1962. 7							1		2	7	3						
〃 2	〃						1					11	1					
〃 3	〃			1			1		1			4	6	1				
〃 4	〃				1	3	5					4						
〃 5	〃											11	2					
〃 6	〃							2	1	2		7	1					
〃 7	〃										1	9	1			2		
目 黒 川	1962			2		1												
都 内 河 川	1962. 2					1	2	6	4	5	3	2	1					
〃	1962. 6					1	1	1	1	1	1	1	1			3		
〃	1962. 9						1		2	2		2	1	3				
〃	1962.11						1	1	2		1	6						
〃	1963. 1							1	1	1	2	6						
多 摩 川	1962. 2				3	2	1											
〃	1963. 6			12		1												
浅 川	1963. 6		1	3	3	6												
〃 St-A	1963.11		4	10														
〃 B	〃		2	10	1													
〃 C	〃		5	8	1													
〃 D	〃		1	7	1		1	1		1			1					
〃 E	〃		6	8														

cm セルを使用し、吸光度を測定できる。10cm と 1cm セルにより得られた吸光度を表 3 に示す。榛名湖や相模湾海水などの天然水では、Lambert の法則は必ずしもなり立たず、10cm セルで測定した値の 1/10 は 1cm セルで測定した値より小さい。

また、10cm セルでは 1cm セルで認められない吸収極大が認められる場合もあり*2、10cm セルは天然水の吸収スペクトルの詳細な形を調べるために有効と思われる。しかし、天然水の吸収スペクトルを少量の試水で*3、かつ迅速に測定する目的で本研究においては測定をすべて 1cm セルで行なった。

表 3 10cm と 1cm セルの吸光度の比較

試 料	セルの長さ (cm)	E_{210}	E_{220}	E_{230}	E_{250}
榛 名 湖 水	10	1.04	0.72	0.50	0.39
〃	1	0.13	0.09	0.07	0.06
相模湾海水	10	>2.0	1.18	0.26	0.09
〃	1	>2.0	0.13	0.03	0

3.5 保存による吸収スペクトルの変化

実験室で測定される天然水の吸光度が天然状態そのままの値を表わしているかどうかは、スペクトルの解釈上重要な問題である。そこで採水後に起る吸光度の時間変化を調べた。

*2 たとえば 10cm セルを用いて、相模湾海水で 290 m μ 付近に吸収極大が認められた。

*3 10cm セルでは 1cm セルの 10 倍の試水(30~40 ml)が必要である。

I: 東京湾, II: 榛名湖
III: 石神井川, IV: 隅田川

図1 天然水の紫外吸収スペクトル

I: 池, II: 呑川

- 1(○): 低温(冷蔵庫内)で保存したもの
2(●): 室温(約 20°C)で保存したもの
3(△): ロ過し, 低温で保存したもの
4(▲): ロ過し, 室温で保存したもの

図3 吸光度(E_{220})の時間変化

A: 雨, 雪水, B: 湖沼水
C: 海水, D: 河川水

図2 E_{250}/E_{220} 値のヒストグラム

池*4および呑川水*5をおのおの 100 ml のポリエチレン製ビンに入れ, 種々な条件で保存し, 吸光度の変化を調べた(図3)。池の水の吸光度は保存していてもほとんど変化しない。呑川の水の吸光度は, 室温(約 20°C)に保存しておくくと急激に減少するが, ロ過し*6, 冷所(冷蔵庫内)に保存しておくくと 7 日後でもあまり変化しない。このように池のように吸収が少なく, 汚濁をうけていない天然水(湖沼水, 海水)の吸光度の時間変化はあまりないが, 呑川のような汚濁河川水の吸光度は 1 日放置後でもいじじるしく減少する。したがって天然状態そのままの吸光度を得るためには, 採水後できるだけはやく測定するか, さもなければロ過し冷所に保存してから測定することが望まれる。

終りに, 本研究を終始指導され, 有益な助言をいただいた半谷高久教授に厚く感謝します。

(1962 年 10 月, 地球化学討論会講演)

*4 都立大学中庭の池。

*5 世田谷区深沢町で採水。家庭排水の混入した小さな川。

*6 メンブレンフィルター No. 2(平均孔径 400 mμ)でロ過。