

研 究 資 料

多摩川水域における有機物の存在 形態とその起源に関する研究

——主として微量有害未確認有機物の同定について——

1 9 7 7 年

半 谷 高 久
東京都立大学教授

目 次

昭和 5 0 年度 研究 報告 書

1. GC-MSによる水中の炭化水素，脂肪酸，フェノールおよび芳香族
カルボン酸の測定 — 多摩川、隅田川および小笠原の比較…………… 3
2. 水中および底泥中有機物の分離および生物試験…………… 38
3. 多摩川水中のクロロホルム抽出物の分子量分画成分について…………… 50
4. 多摩川水中の多環芳香族炭化水素の存在状態について…………… 68
5. 多摩川水中の溶存有機物組成とクロロフィルの時間変化…………… 76
6. 夏期多摩川における水質の時間変動ならびにそれによって推定された
光合成量および分解量について（用水と廃水，18, 49～58,
（1976から転載）…………… 82

昭和 5 1 年度 研究 報告 書

1. 多摩川水におけるクロロホルム抽出物中の有機化合物の存在状態に
ついて …………… 96
2. 太田川水質分析結果 …………… 110
3. 底泥中の有機物の生物試験中間報告 …………… 116

昭和 5 0 年度 研究報告書

研究代表者	都立大学					半 谷 高 久
研究組織	都立大学	教 授				半 谷 高 久
		助教授				石 渡 良 志
		助 手				小 椋 和 子
	千葉大学	講 師				長 尾 孝 一
	神奈川県 衛生短大	助 手				片 瀬 隆 雄

研究成果について

多摩川に関する研究成果を次に示す。なお、下記の目次以外のものについても、研究結果の得られているものが若干あるが、それらについては、一層の検討を要するので、本報告においては省略した。

目 次

1. GC-MSによる水中の炭化水素，脂肪酸，フェノールおよび芳香族カルボン酸の測定 — 多摩川，隅田川および小笠原の比較 松本 源喜
2. 水中および底泥中有機物の分離および生物試験 長尾 孝一
松崎 理・宮内慎太郎・片瀬 隆雄・小倉 紀雄
3. 多摩川水中のクロロホルム抽出物の分子量分画成分について
小椋 和子・安孫子春彦
4. 多摩川水中の多環芳香族炭化水素の存在状態について 松島 肇
5. 多摩川水中の溶存有機物組成とクロロフィルの時間変化 落合 正宏
山崎 正夫
6. 夏期多摩川における水質の時間変動ならびにそれによって推定された光合成量および分解量について（用水と廃水，18，49～58，（1976）から転載） 小椋 和子・他

GC-MSによる水中の炭化水素、脂肪酸、 フェノール類および芳香族カルボン酸の測定 — 多摩川、隅田川および小笠原の比較

松 本 源 喜

1. 序 論

水中の有機化合物は、その流域の動植物や人為活動により供給され、その環境の特徴を反映しているものと思われる。例えば地球上を気温を指標として区分すると熱帯、温帯および寒帯になる。また人為活動を指標として区分すると、人為活動の最も盛んなところが都市になる。都市にはまた種々の工場や処理施設があり、これから排出される有機化合物にも一定の特徴があるものと思われる。このように環境を種々の因子により区分し、その中の有機化合物の特徴を解明していくことを比較環境有機地球化学と考える。

本稿では比較環境有機地球化学の一環として石油汚染、生物への毒性、影響等を考慮し、炭化水素、脂肪酸、フェノール類および芳香族カルボン酸についてその分析法の検討および多摩川、隅田川、小笠原ならびに下水処理場等で有機化合物の測定を行ない、比較検討を行なった。なお隅田川では有機化合物のより詳細な情報を得るため存在状態を調べた。

2. 炭化水素、脂肪酸およびフェノール類・芳香族カルボン酸の 相互分離・定量

2.1 はじめに

種々の地域の有機化合物の比較検討を行なう場合、基礎となるのが分析方法である。ここでは多摩川水に種々の濃度の炭化水素、脂肪酸、フェノール類および芳香族カルボン酸などを添加し、分離、定量方法を検討した。

2.2 実験

器具および試薬はすべてガラス製あるいはステンレス製のものを使用した。有機溶媒、試薬類は特級を用い、それぞれ前報(石渡ら、1972)と同様に洗滌あるいは精製を行なった。各種標準試料の回収率は、1976年1月20日に多摩川の調布取水所で採水した試水1ℓに炭化水素4種、脂肪酸4種、アルコール1種、フェノール類1種、芳香族カルボン酸4種およびフェノールカルボン酸3種をそれぞれ0.2 μ g、2 μ gおよび20 μ g添加し、酢酸エチルで抽出後図1に示す

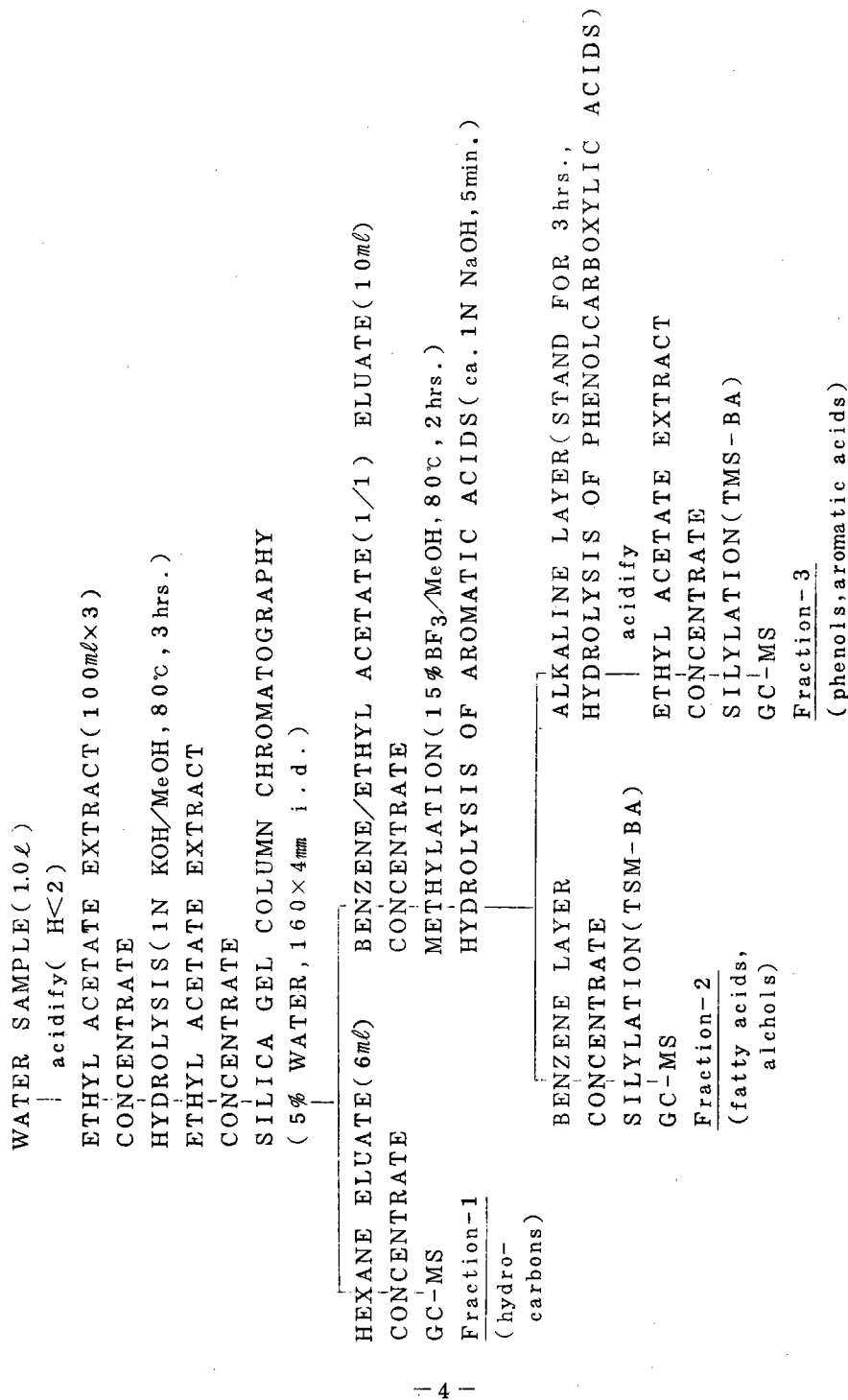


FIG. 1. ANALYTICAL PROCEDURES USED FOR WATER SAMPLE

方法により相互分離を行なった。図1よりシリカゲルカラムで炭化水素を分離後カルボキシル基をメチル化し、加水分解速度の差により脂肪酸・アルコールフラクションおよびフェノール酸・芳香族カルボン酸フラクションに分離した。アルコール、フェノール類および芳香族カルボン酸はN,O-Bis(trimethylsilyl)acetamide(TMS-BA)でトリメチルシリル(TMS)化後、島津LKB-9000 GC-MSで測定した。回収率の測定は炭化水素がm/e 57、脂肪酸がm/e 74、他はそれぞれTMS誘導体のM-15によるマスフラグメントグラフィーにより行なった。回収率は標準試料溶液とそれを試水に添加したもののピーク高さ、ならびに無添加のものとのピーク高さを比較することにより求めた。

2・3 結果および考察

標準試料の回収率を表1に示す。炭化水素はフラクション1で回収され、回収率はほぼ90%で添加濃度による差異は認められない。

脂肪酸およびドコサノールはフラクション2で回収され、ドコサノールを除き回収率は約90%で良好である。しかし脂肪酸は試水中の濃度が高く(1-120 μ g/l)、0.2 μ gおよび2 μ g添加の一部で測定ができなかった。ペンタクロロフェノール、芳香族カルボン酸およびフェノールカルボン酸はフラクション3で回収され、回収率は80%前後であるが、炭化水素および脂肪酸と比較して添加濃度の差異によるばらつきが大きい。なお安息香酸とテレフタル酸の濃度が試水でかなり高かったが、試薬あるいは分析過程でのコンタミネーションによるものと考えられる。

以上の結果より図1に示した水中の炭化水素、脂肪酸およびフェノール類・芳香族カルボン酸の相互分離法の有効性が確認された。またこの方法は、これらの化合物の定量法としても有効であると考えられる。

TABLE 1. RECOVERY OF ORGANIC COMPOUNDS

compound	added amount											
	0.2 μ g/l		2 μ g/l		20 μ g/l		20 μ g/l		20 μ g/l			
	1	2	Av.	1	2	Av.	1	2	Av.	1	2	Av.
Fraction-1												
Hexadecane	89	97	93	68	77	73	66	68	67			
Tetracosane	81	83	82	95	94	95	86	89	88			
Octacosane	87	90	89	103	99	101	92	94	93			
Dotriacontane	65	65	65	89	85	87	83	84	84			
Fraction-2												
Tridecanoic acid	*	*		66	51	59	92	95	94			
Hexadecanoic acid	*	*		*	*		92	97	95			
Heptadecanoic acid	*	*		77	82	80	91	95	93			
Docosanoic acid	*	*		76	85	81	85	88	87			
Docosanol	**	**		65	63	64	38	48	43			
Fraction-3												
Pentachlorophenol	42	73	58	77	104	91	72	81	77			
Benzoic acid	*	*		*	*		**	69	69			
<i>p</i> -Toluic acid	67	76	73	76	83	80	54	58	56			
1,4-Dicarboxybenzoic acid	*	*		*	*		75	85	80			
1,3,5-Tricarboxybenzoic acid	**	91	91	41	42	42	63	67	65			
<i>p</i> -Hydroxybenzoic acid	99	86	93	80	88	84	74	80	77			
Vanillic acid	78	102	90	79	96	88	71	83	77			
Syringic acid	120	120	120	75	87	81	50	54	52			

*: Could not be measured because of high control concentration. **: Not measured.

***: Measurement miss.

3. 多摩川流域

3.1 はじめに

多摩川については今までに調布取水所で採水を行ない、GC-MSにより炭化水素、脂肪酸、ステロール類(石渡ら、1972;石渡ら、1973)やフェノール類および芳香族カルボン酸(松本ら、1974;松本ら、1975)等の検索を行ない、いわゆる、Kashin-Beck病の一因と考えられるp-クマール酸およびフェルラ酸などの検出をしてきた。

今回はこれらの化合物の分布が有機物による汚染と関連し、上流(支流の秋川を含む)から下流(大師橋)でどのように変化するかを調査した。またこれと関連し、多摩川への特徴的な有機物の供給源である立川下水処理場排水、富士見尿尿処理場排水ならびに野川水の測定も併行して行った。

3.2 実験

多摩川流域での採水地点を図2に示す。多摩川の上流から下流までの採水は、1975年の12月16日に5ℓの共栓付ガラスビンを用い、できるだけ川の中央部で行なった。また富士見尿尿処理場では1975年6月26日に、調布取水所では10月28日および1976年1月20日にも採水を行なった。なお立川下水処理場の採水は1975年の6月26日のみである。

1975年12月16日の一連の試水および1976年1月20日の試水の分離、分析方法は試水量1.5ℓ(酢酸エチル抽出物、150ml×3)を除き図1と同じである。

1975年6月26日および10月28日の試水の分析は、酢酸エチル抽出物をシリカゲルカラムによりヘキサンフラクション(炭化水素)、ベンゼン/酢酸エチル(95/5)フラクション(脂肪酸)、ベンゼン/酢酸エチル(1/1)フラクション(フェノールカルボン酸)に分離して行なった。ヘキサンフラクションは溶媒除去後30μℓのヘキサンに溶かし、ベンゼン/酢酸エチル(95/5)フラクションはメチル化後30μℓのベンゼン溶液とし、酢酸エチル/ベンゼン(1/1)フラクションは溶媒除去後30μℓのTMS-BAを加え、それぞれGC-MSで測定した。測定条件はそれぞれのマスフラグメントグラムに示す。

鎖状炭化水素の測定は飽和鎖状炭化水素の主なピークであるm/e 57($C_4H_9^+$)およびm/e 71($C_5H_{11}^+$)を用い、マスフラグメントグラフィーにより行なった。この方法によると高感度(検出限界は約100pg)で、しかも炭化水素フラクション特有のベースラインの盛りあがりを著しく軽減することができる。脂肪酸はメチルエステルのベースピーク(m/e 74、 $CH_2C(OH)OCH_3^+$)を用い、マスフラグメントグラフィーにより測定した。またフェノール

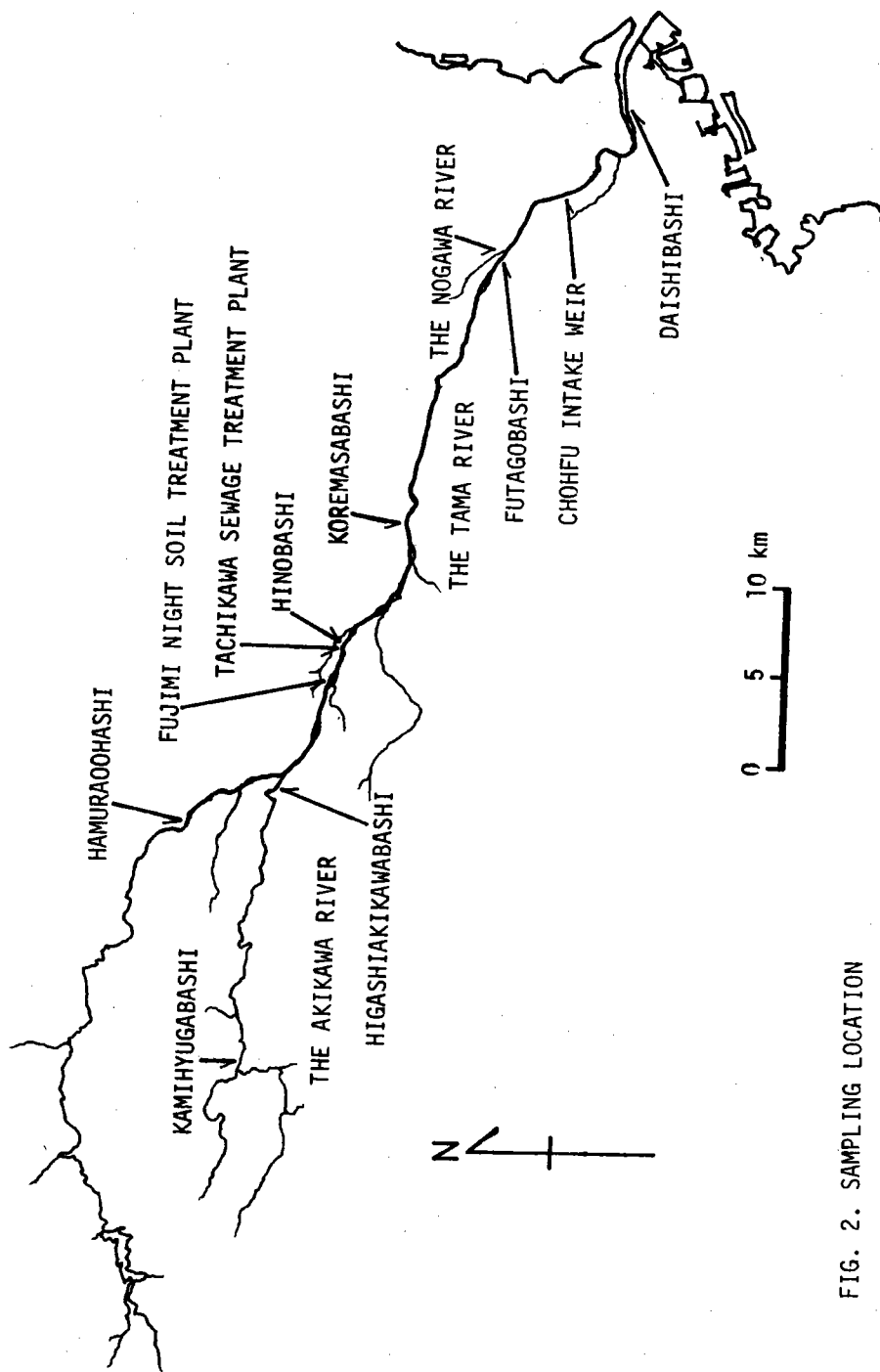


FIG. 2. SAMPLING LOCATION

類および芳香族カルボン酸は、主として TMS 誘導体の M-15 により測定を行なった。

3.3 結果および考察

3.3.1 炭化水素

1975年12月16日に採水した試料の炭化水素フラクションのマスフラグメントグラムを図3に示す。図3より鎖状炭化水素は上日向橋(AK1)、東秋川橋(AK2)および羽村大橋(TM1)では非常に少ない。野川(NG)および日野橋から大師橋まで(TM2-TM6)は、かなりの量の炭化水素が検出され、炭素数17および27付近に頂点を有する2つの山状の分布が見られる。富士見尿尿処理場排水(FJ)では17および27の他に14に頂点を有する山状の分布が見られ、起源を推察する上で興味深い。日野橋以下の各試料とも pristane および phytane が認められるが、顕著な奇数炭素優位性はみられず、石油による汚染性的ものであることを示している。更に興味深いのは炭素数26と27の間のピーク(未同定)の存在で、これは通常石油(Brunnockら、1968; Adllardら、1972)や小笠原試料(後出)では見られない。特に富士見尿尿処理場排水では高濃度(炭素数27のおよそ6倍)で、活性汚泥中の微生物などの活動に由来することを示唆させる。

図4に立川下水処理場排水試料(TT)を含む全試料の全鎖状炭化水素濃度、および奇数炭化水素濃度と偶数炭化水素濃度の比率を示す。炭化水素濃度は日野橋付近で急激に高くなっているが、これには富士見尿尿処理場排水のような高濃度の供給源が一因をなしていると考えられる。下流の是政橋などではむしろ濃度が低くなっているが、これは伏流水などによる希釈か、河床への付着、沈殿か、あるいは生物による分解かは検討を要すると思われる。

堆積物中の炭化水素は年代が新しいほど奇数優位であることが知られている。Brayら(1961)はこれを数値で表現するため次のような式(のちにCPI、Carbon Preference

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_{2i+1}}{C_{2i}}}{\sum_{i=1}^n \frac{C_{2i+1}}{C_{2i+2}}} + \frac{\sum_{i=1}^n \frac{C_{2i+1}}{C_{2i+2}}}{\sum_{i=1}^n \frac{C_{2i+1}}{C_{2i+1}}} \right]$$

Index と定義している)で計算している。ここでCiは炭素数iのn-アルカンのモルまたは重量パーセントである。原油のCPIは約1(Brayら、1961)なので、石油汚染性的炭化水素のCPIもほぼ1になると考えられる。それに対し生物から産生する炭化水素は主として奇

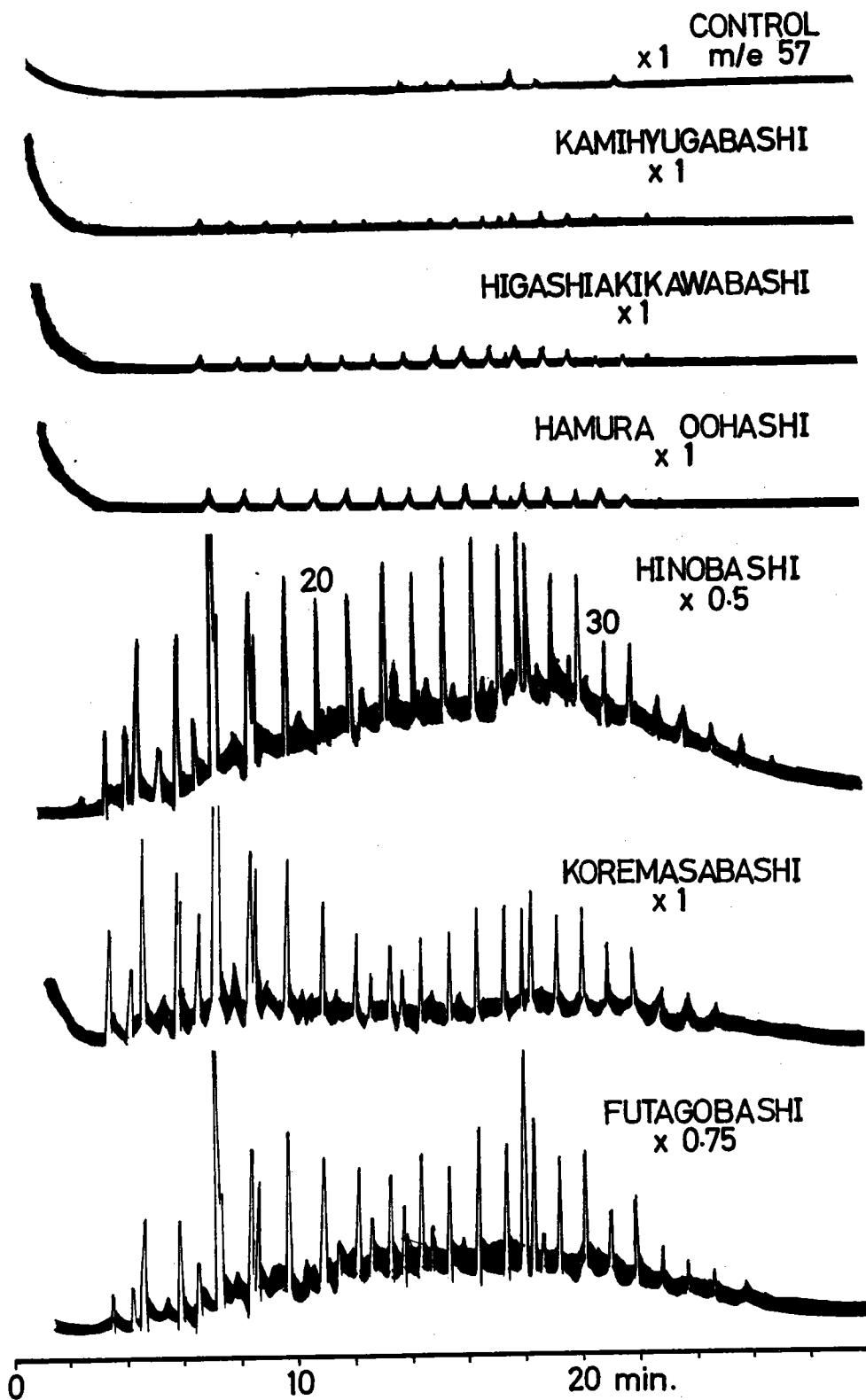


FIG. 3. MASS FRAGMENTOGRAMS OF HYDROCARBON FRACTIONS

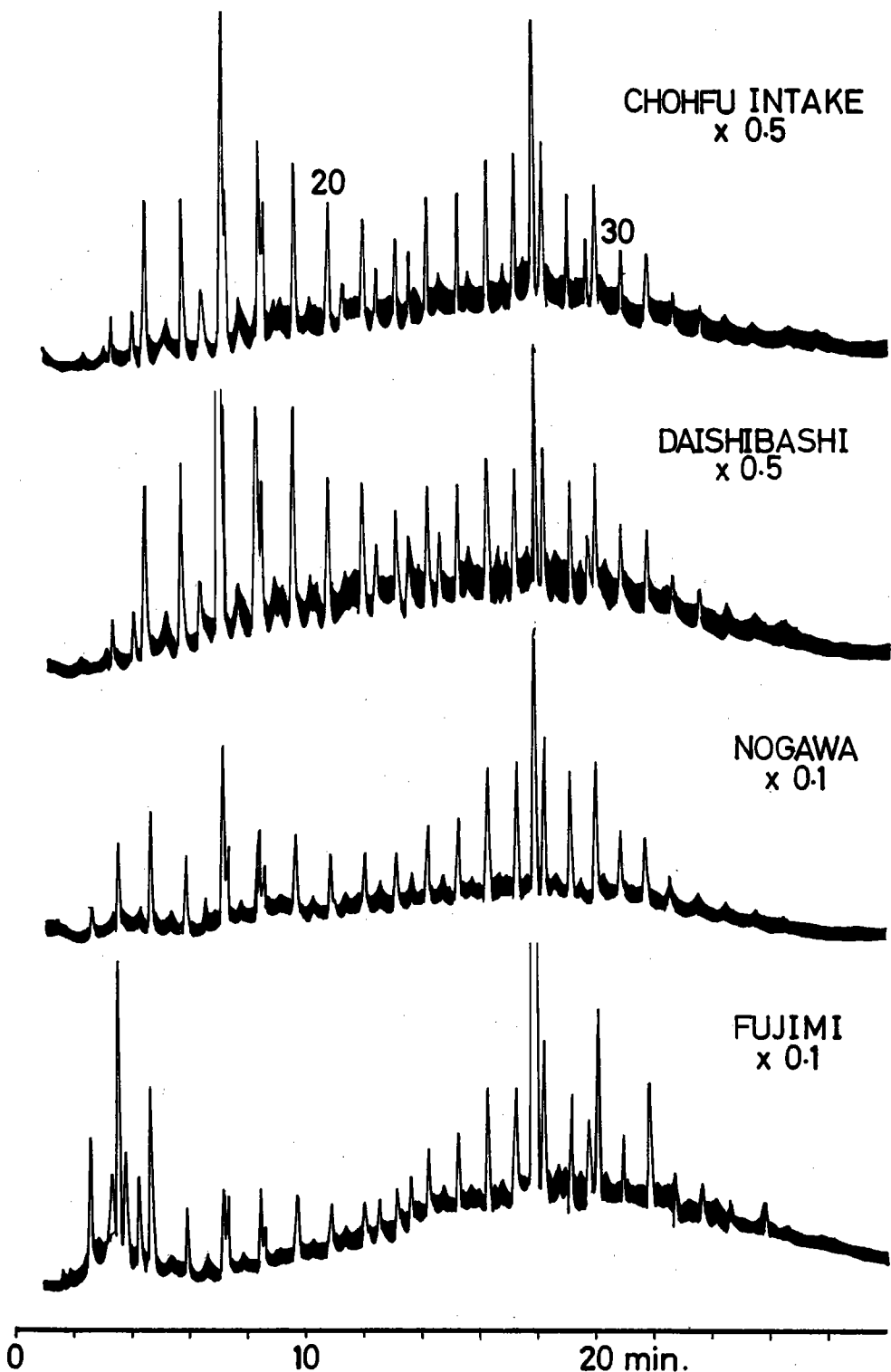


FIG. 3. MASS FRAGMENTOGRAMS OF HYDROCARBON FRACTIONS (CONTINUED)

Conditions: column; glass column, 200cm x 3mm i.d., packed 1% OV-1 on 80-100 mesh chromosorb W, temp.; programmed from 100-280°C at 8°C/min., carrier gas; He 30ml/min., multiple gain; 3.

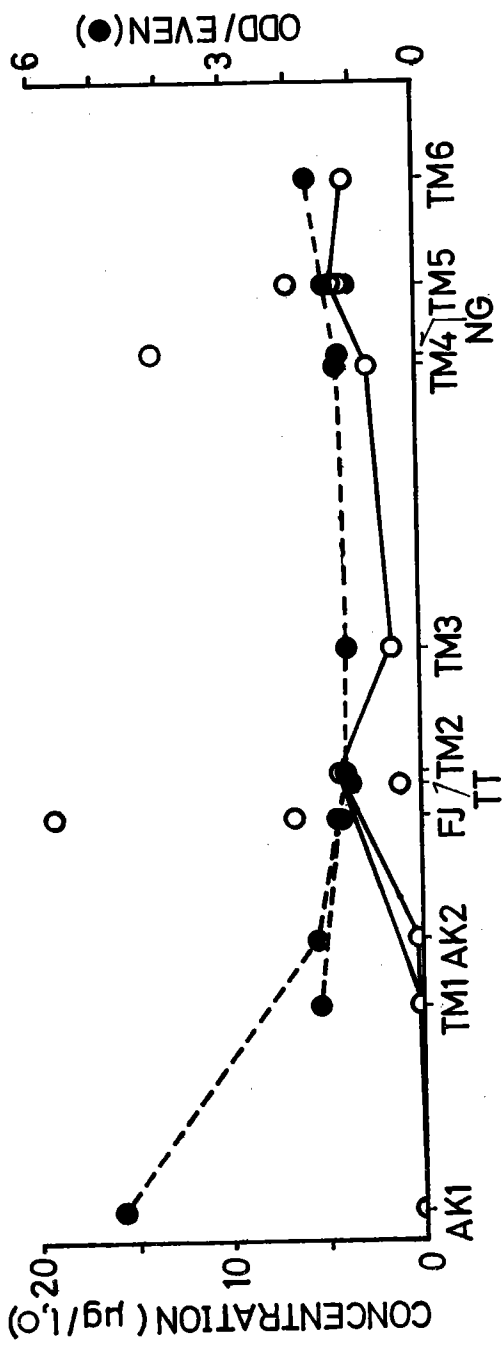


FIG. 4. ALKANES FOUND IN THE TAMA RIVER WATER AND RELATED WATER SAMPLES

数である (Hanら、1968; Gelpiら、1970; Douglasら、1966)。それでここでは測定範囲 ($C_{13} - C_{36}$) のすべてについて、奇数と偶数アルカンの比をとり石油汚染の指標 (Petroleum Pollution Index, PPI) とした。

図4よりPPIは上流(上日向橋)が最も大きく、中流が最も小さい。下流は炭素数17の寄与が大きいためか少し大きくなっている。また富士見尿尿処理場や野川では、濃度が著しく高いにもかかわらず、PPIは約1.3で他の中、下流の試料と同程度である。このことより上流では石油による汚染度は小さく、中、下流では大きいと考えられる。

3.3.2 脂肪酸

1975年12月16日採水した試料の脂肪酸フラクションのマスフラグメントグラムを図5に示す。図5より炭素数16と18を中心に、12から34までの偶数優位のパターンが認められる。図6にこれらの濃度と炭素数16と18中の不飽和酸のパーセンテージを示す。脂肪酸の濃度は炭化水素と同様上流で低く、日野橋で急激に高くなり、是政橋では再度低く、これより下流では調布取水所にピークが見られるが、大師橋ではむしろ低くなっている。図4と図6の炭化水素濃度と脂肪酸濃度から炭化水素の割合を求めると、一部を除き1~4%におさまる。炭素数16と18中の不飽和の割合は約50%前後で上流から下流までほぼ一定である。

Jeffries(1970)は炭素数16の飽和と1不飽和の比率をとり、Phytoplankton-microzooplanktonなどで不飽和の割合が、冬期から夏期にかけて減少し約 $1/2$ になることを示している。これを気温の指標として考えると、亜熱帯の小笠原では不飽和の割合が小さくなると考えられる。試みに小笠原の試料(後出)について計算すると、43%以下でこの考えを裏付けるものと思われる。なお多摩川の夏期との比較は適当なデータがないので行なわなかった。

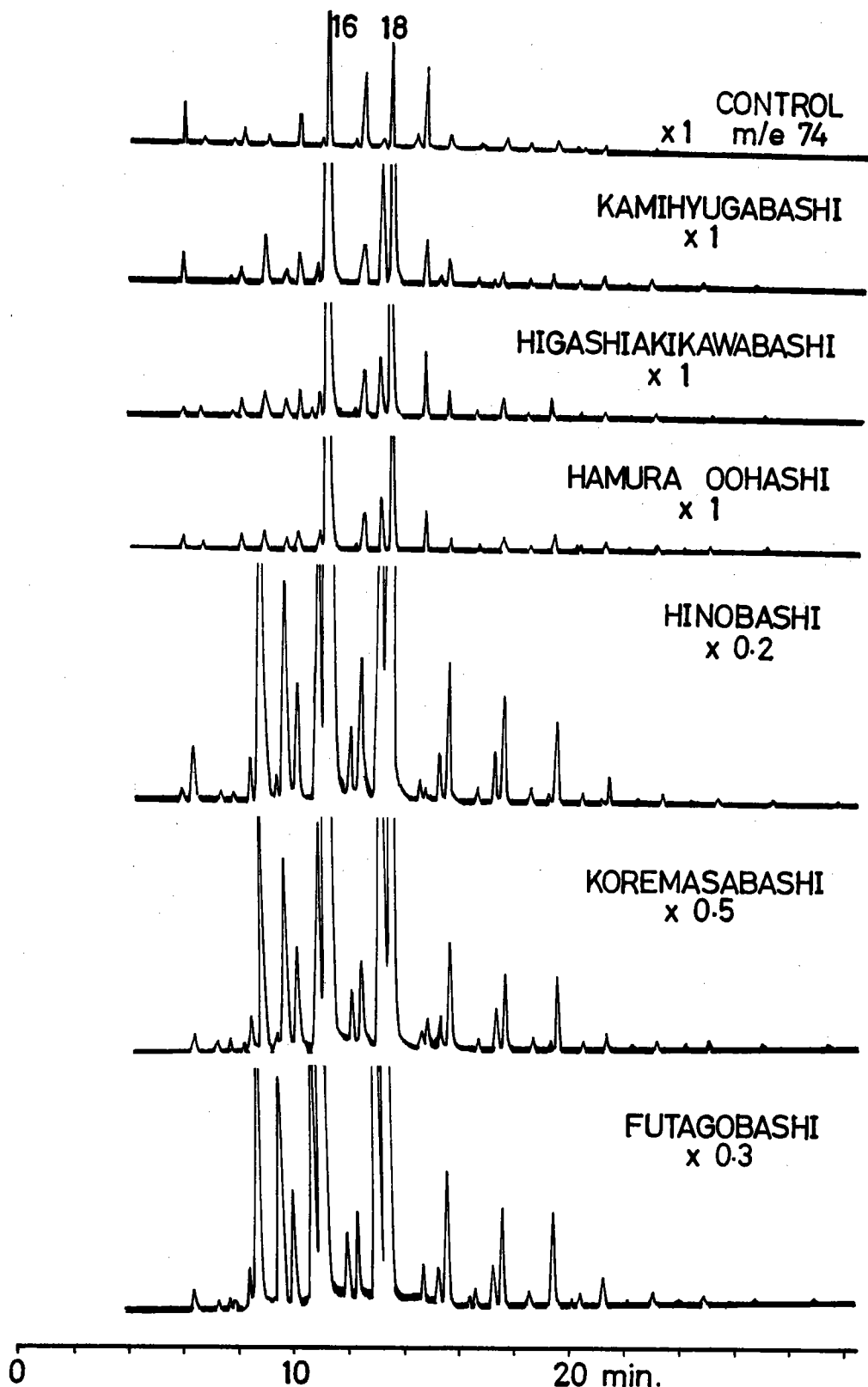


FIG. 5. MASS FRAGMENTOGRAMS OF FATTY ACID FRACTIONS

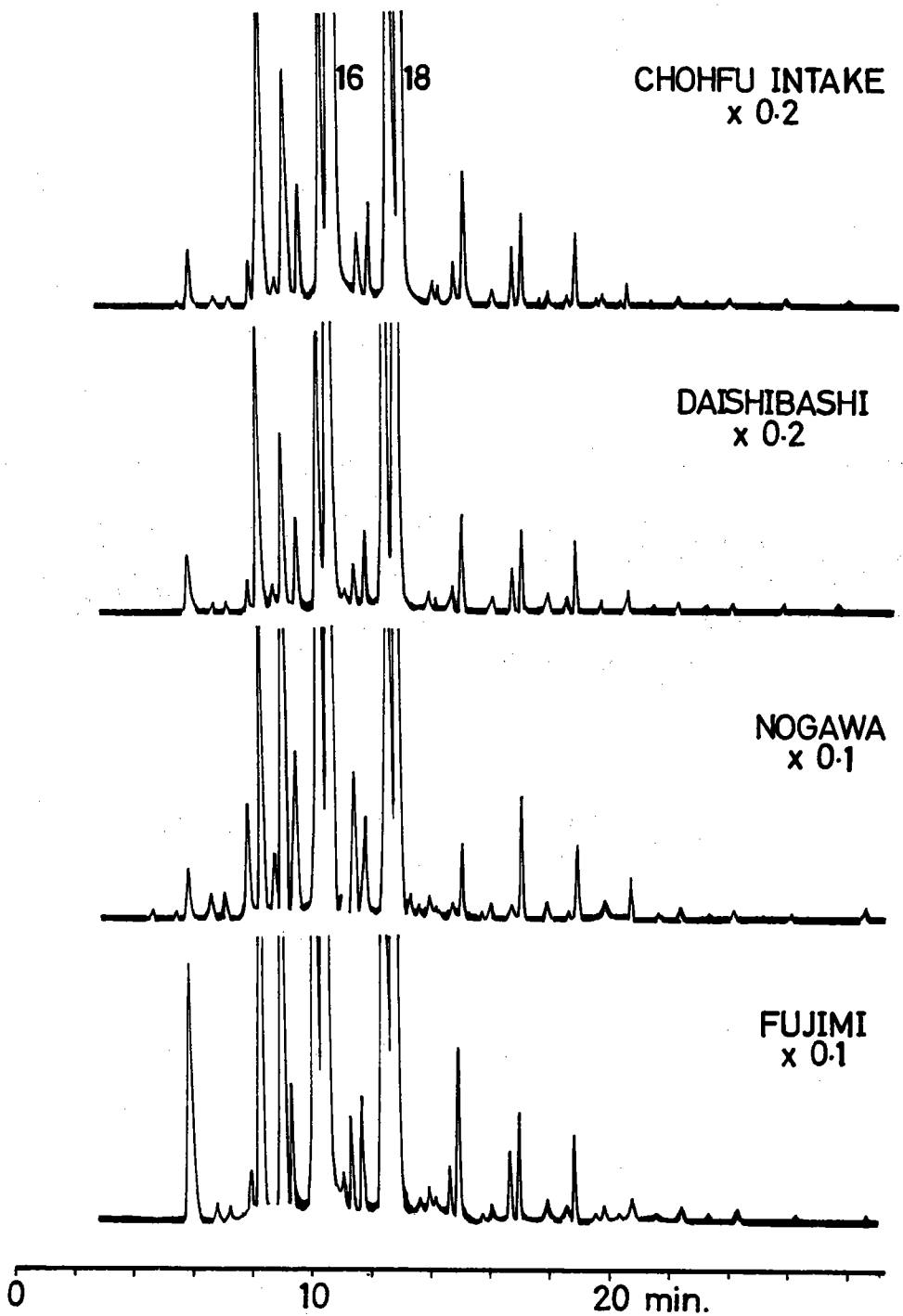


FIG. 5. MASS FRAGMENTOGRAMS OF FATTY ACID FRACTIONS (CONTINUED)

Conditions: column; glass column, 200cm x 3mm i.d., packed 1% OV-1 on 80-100 mesh chromosorb W, temp.; programmed from 100-280°C at 8°C/min., carrier gas; He 30ml/min., multiple gain; 2.

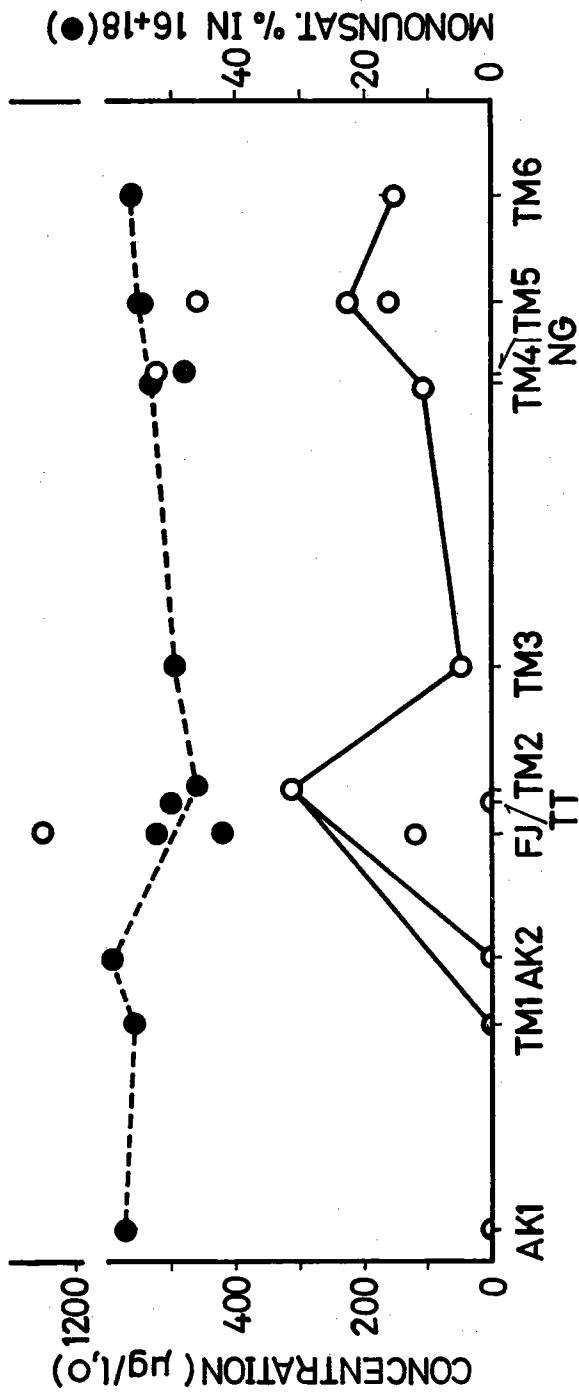


FIG. 6. FATTY ACIDS FOUND IN THE TAMA RIVER WATER AND RELATED WATER SAMPLES

3.3.3 フェノール類および芳香族カルボン酸

1975年12月16日に採水した試料のフェノール類・芳香族カルボン酸フラクションのマスフラグメントグラムを図7に示す。図7より炭化水素および脂肪酸フラクションと同様、日野橋から顕著なフェノール類および芳香族カルボン酸の濃度の増加が見られる。富士見尿尿処理場排水からは、安息香酸(BEA)、*o*-、*m*-、および μ -ヒドロキシ安息香酸(OHA、MHAおよびPHA)、バニリン酸(VA)、テレフタル酸(TPA)、ペンタクロロフェノール(PCP)、シリンガ酸(SA)、 μ -クマール酸(PCA)、フェルラ酸(FA)ビスフェノールA(BA)およびトリメシン酸(TA)が検出されている。今回はBEAおよびTPAの存在が、それらのマススペクトルからも確認された。BEAは防腐剤や医薬品として使用されている。一方TPAはポリエステル系合繊、テトロンフィルムの原料として昭和48年には約53万トン生産されている(化学工業日報社、1975)のでこれによる可能性が大きい。

フェノール類および芳香族カルボン酸の存在量を表2に示す。表2より炭化水素および脂肪酸と同様に、日野橋からこれらの顕著な濃度の増加が認められる。濃度はTPAを除きほとんどが $1\mu\text{g}/\text{l}$ 以下である。

調布取水所の1975年10月および富士見尿尿処理場排水の6月の試料は、加水分解を行っていないのでPHAおよびVAは遊離状態で水中に存在していたものと思われる。またPCPとBAは工業生産によるものと考えてきたが、TM2からTM0120(1976年1月20日調布取水所で採水)の各試料で検出されている。それ故これらは特定の汚染源によるのではなく、一般的な都市水域の汚染になっているのではないかと考えられる。一方一連のフェノールカルボン酸も同様にTM2からTM0120の各試料で検出されている。

3.3.4 まとめ

多摩川の上流(秋川を含む)から下流(大師橋)およびこれと関連し、富士見尿尿処理場排水等の炭化水素、脂肪酸、フェノール類および芳香族カルボン酸の測定を行なった。炭化水素、脂肪酸、フェノール類および芳香族カルボン酸の濃度は日野橋の試料から急激な増加が見られた。鎖状炭化水素濃度は採水場所および採水日により著しく異なる($0.02-19.2\mu\text{g}/\text{l}$)が、PPIは上流が大きく下流ではほぼ一定(約1.3)で、石油による汚染性のものが鎖状炭化水素の大部分を占めているものと思われる。脂肪酸の濃度は $2.3-1,250\mu\text{g}/\text{l}$ で大きく異なるが、炭素数16と18中の不飽和の割合は約50%で一定である。フェノール類および芳香族カルボン酸では、BEA、TPA、OHA、MHA、PHA、VA、SA、PCA、FA、PCPおよびBAが確認された。ここでBEAおよびTPAは新たに同定されたものである。

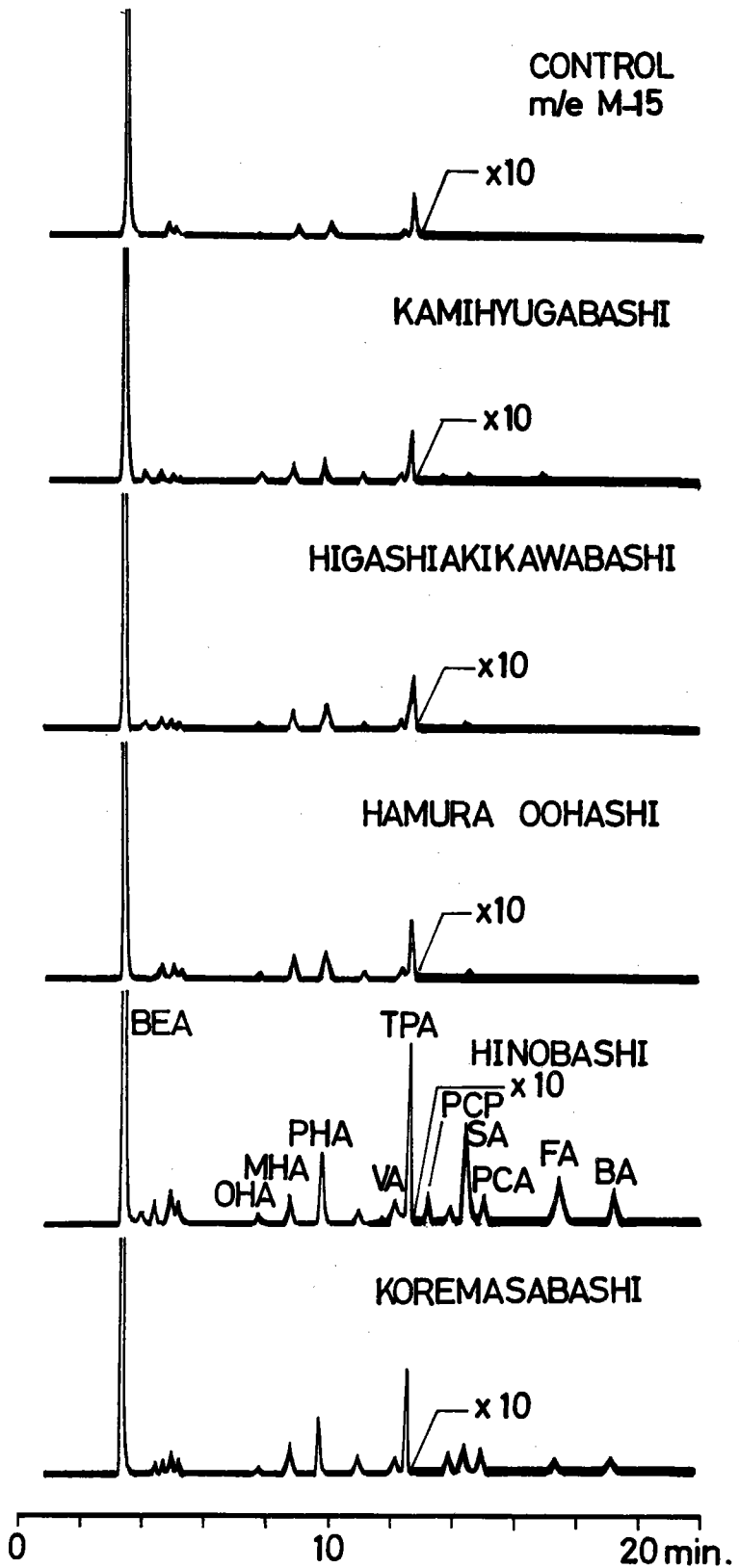


FIG. 7. MASS FRAGMENTOGRAMS OF PHENOLS AND AROMATIC ACIDS FRACTIONS

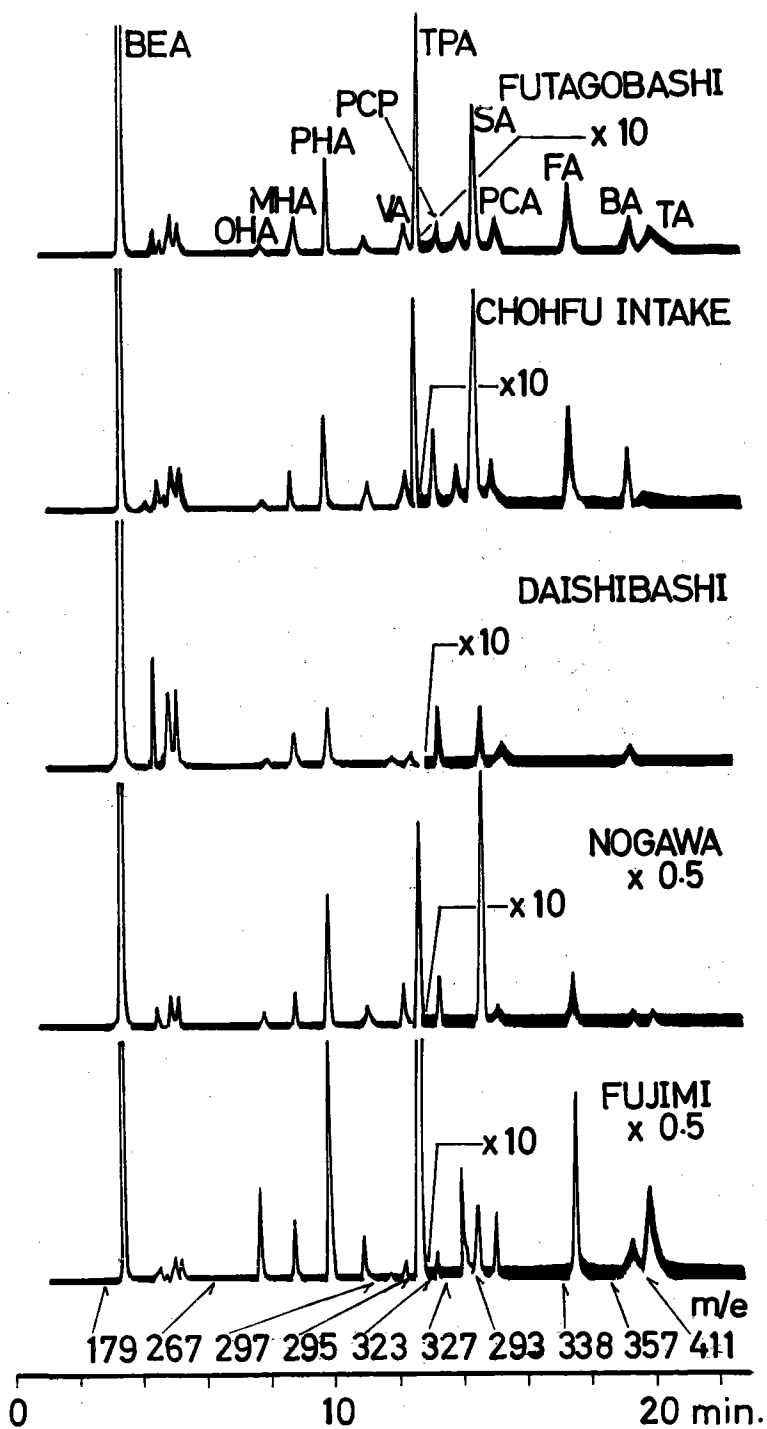


FIG. 7. MASS FRAGMENTOGRAMS OF PHENOLS AND AROMATIC ACIDS FRACTIONS (CONTINUED)

Conditions: column; glass column, 200cm x 3mm i.d., packed 1% OV-1 on 80-100 mesh chromosorb W, temp., programmed from 80-200°C at 6°C/min., carrier gas; He 30ml/min., multiple gain; 4.

TABLE 2. PHENOLS AND AROMATIC ACIDS FOUND IN THE TAMA RIVER WATER AND RELATED WATER SAMPLES ($\mu\text{g}/\text{L}$)

compd.	AK1	AK2	TM1	TM2	TM3	TM4	TM5	TM6	NG1	FJ1	TMO120	TM1028#	RJ0626#	TT0626#
BEA	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-	+-	10	*	*	*	*
TPA	+-	+-	+-	2.4	1.1	3.4	3.0	+-	2.9	5.3	*	*	*	*
TA	-	-	-	-	-	0.08	-	-	+-	0.23	+	-	-	-
OHA	+-	+-	+-	0.04	0.04	0.06	0.09	+-	0.11	0.84	+-	-	-	-
MHA	+-	+-	+-	+-	-	0.68	+-	+-	+-	0.40	0.28	-	-	-
PHA	+-	+-	+-	0.39	0.39	0.66	0.66	0.40	1.3	2.4	0.46	0.13	2.0	-
VA	+-	+-	+-	0.27	0.27	0.65	0.84	0.06	1.2	0.48	0.31	0.09	0.2	-
SA	+-	+-	+-	0.29	0.09	0.48	0.71	0.19	1.1	0.02	0.02	-	-	-
PCA	-	-	-	0.14	0.10	0.21	0.22	0.14	+-	0.32	+-	-	+-	-
FA	-	-	-	0.61	0.14	0.91	1.5	-	0.83	2.6	+-	-	+-	-
PCP	-	-	-	0.11	+-	0.15	0.28	+-	0.19	0.12	0.15	*	*	*
BA	-	-	-	0.02	+-	0.02	0.03	+-	+-	0.02	+-	-	-	-

#: Not hydrolyzed. +: Trace, +-: Peak height not exceed twice compared with those of control experiment. -: Not detected. *: Not measured.

4. 小笠原

4.1 はじめに

小笠原諸島、父島水を多摩川等の都市河川の対照として測定を行ない、今までに多摩川と同様に一連のフェノールカルボン酸が存在することを報告してきた(松本、1975)。

今回は父島の南袋沢、兄島のタマナビーチ、弟島のウェントルビーチおよび南島の陰陽地で採水し、試水中の炭化水素、脂肪酸、フェノール類および芳香族カルボン酸の測定を行なった。

4.2 実験

小笠原諸島での採水は1975年7月25日に父島の南袋沢で、7月30日に兄島のタマナビーチで、7月31日に弟島のウェントルビーチで、8月6日に南島の陰陽池で共栓付5ℓのガラスビンを用いて行なった。南袋沢は海岸より約1km上流で採水したが、水量は昨年(松本、1975)より少なかった。タマナビーチは海岸より約100mのところまで採水したが、岩の間を水が少し流れており、ところどころに水溜りがある。ウェントルビーチは樹木があまりなく、地上数10cmの草木の生えた岩間を水がチョロチョロに流れている程度である。陰陽池は小笠原諸島中唯一の湖沼と思われるが、長径約50m、短径約40mで水深は約50cmである。なお兄島、弟島および南島は無入島である。

試水は現場で気温、水温を測定してから父島の実験室に持帰り、直ちにpHと電導度を測定後塩酸酸性で酢酸エチルにより抽出を行なった。抽出有機化合物の分離、分析方法は図1と同じ(ただし試水量1.5ℓ、酢酸エチル抽出物150ml×3)である。

4.3 結果および考察

4.3.1 炭化水素

小笠原試料の炭化水素フラクションのm/e 57でのマスフラグメントグラムを図8に示す。図8より多摩川の汚染性のパターンと異なり、明らかに奇数炭素優位性が認められn-C₁₇、n-C₂₉およびn-C₃₁などが検出されている。n-C₁₇は種々の藻類の主要な炭化水素成分であることをHanら(1968)およびGelpiら(1970)が報告している。またn-C₂₉およびn-C₃₁については、Douglasら(1966)が、総説で植物ワックスの主成分であることを示している。このことより検出された鎖状炭化水素は、水中の藻類および周囲の植物から供給されたものと思われる。表3に各採水地点における鎖状炭化水素の全濃度およびPPIを示す。

PPIは多摩川の中、下流と比較し、著しく高く石油による汚染がほとんどないことを示している。

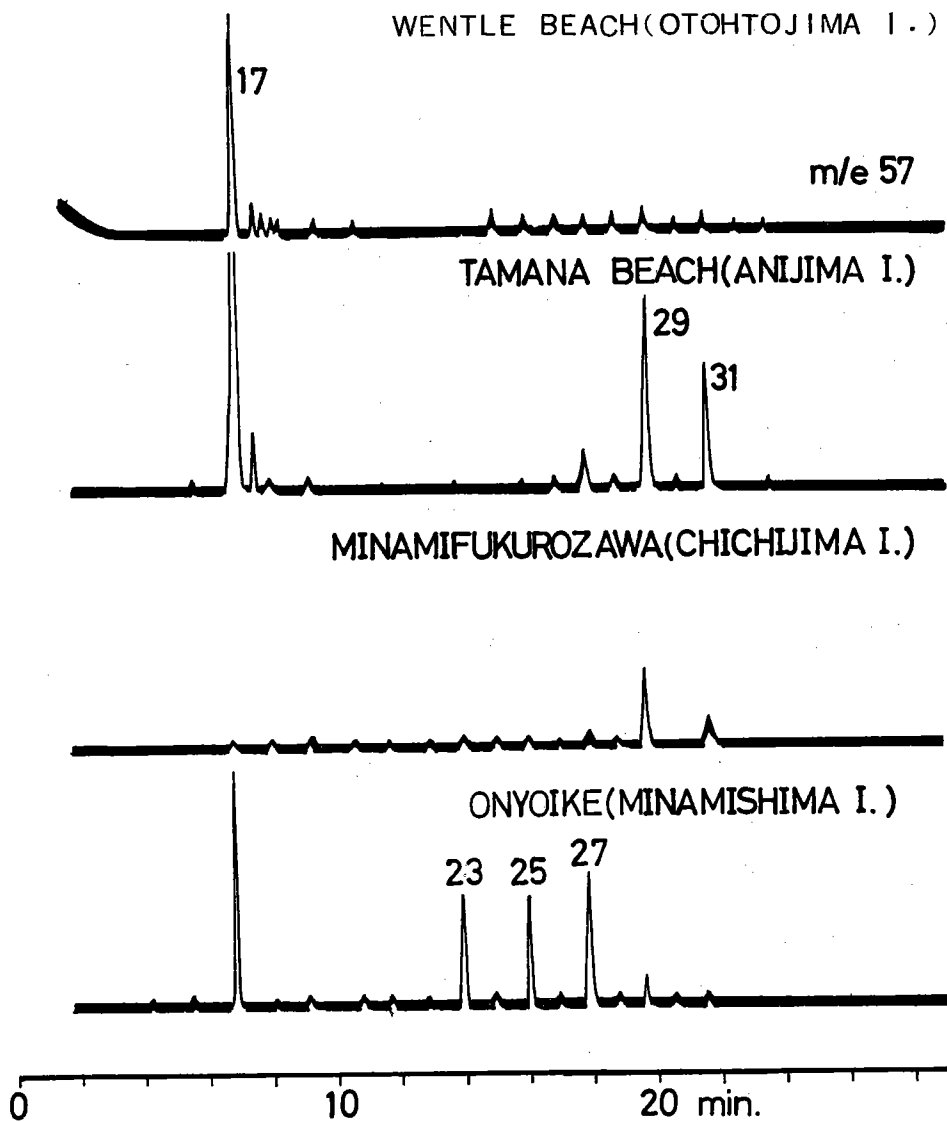


FIG. 8. MASS FRAGMENTOGRAMS OF HYDROCARBON FRACTIONS
 Conditions: same as in Fig.3

TABLE 3. HYDROCARBONS FOUND IN THE BONIN ISLANDS WATER SAMPLES ($\mu\text{g}/\text{L}$)

locality	total*	PPI**
Wentle Beach (Otohojima I.)	0.17	4.9
Tamana Beach (Anijima I.)	1.09	1.4
Minamifukurozawa (Chichijima I.)	0.063	2.4
Onyohike (Minamijima I.)	3.73	1.8

*: total concentration of $\text{C}_{15}-\text{C}_{30}$. **: Ratio of odd to even-carbon number n-alkanes.

1
2
3
1

TABLE 4. FATTY ACIDS FOUND IN THE BONIN ISLANDS WATER SAMPLES ($\mu\text{g}/\text{L}$)

locality	total* 16:0+18:0***(A)	16:1+18:1***(B)	B/(A+B)×100
Wentle Beach (Otohojima I.)	4.36	3.52	0.66
Tamana Beach (Anijima I.)	1.00	2.11	0.94
Minamifukurozawa (Chichijima I.)	2.83	1.20	0.87
Onyohike (Minamijima I.)	4.14	2.05	1.21

*: Total concentration of $\text{C}_{12}-\text{C}_{34}$. **: Carbon number: number of unsaturation.

4.3.2 脂肪酸

脂肪酸フラクションの m/e 74でのマスフラグメントグラムを図9に示す。図9より炭素数16と18を中心に偶数優位性が認められるが、全体としては多摩川試料と著しい相違は認められない。炭素数12から34までの脂肪酸の全濃度、炭素数16と18の飽和および不飽和の濃度および16と18中の不飽和の割合を表4に示す。不飽和の割合は多摩川の約50%と比較し、低い値を示しているが、これは採水が夏期であること、あるいはこの地域の特異性が関与しているものと思われる。また炭化水素と脂肪酸の総量のうちの炭化水素の割合は、4.4から11%で多摩川の約2%と比較して一般に高い傾向を示している。

4.3.3 フェノール類および芳香族カルボン酸

フェノール類および芳香族カルボン酸フラクションのマスフラグメントグラムを図10に示す。図10より一連のフェノールカルボン酸の存在が認められる。南袋沢の試料ではPCPの位置にピークが認められるが、マスペクトルからはPCPであることが確認できなかつた。また南島の試料ではTAの存在が推定された。これらの存在量を各試料についてまとめると表5のようになる。

1974年8月の試料(松本、1975)と同様、 $1\mu g/l$ 前後でフェノールカルボン酸が各試料で検出されている。それに対し南島の試料ではPCAとFAの濃度が著しく高く興味深い。一方PCPとBAは昨年同様確認できなかつた。

4.3.4 まとめ

小笠原諸島の父島、兄島および弟島の河川水ならびに南島の池水を採水し、試水中の炭化水素、脂肪酸、フェノール類および芳香族カルボン酸の測定を行なつた。炭化水素は $n-C_{17}$ をはじめ $n-C_{29}$ 、 $n-C_{31}$ 等の奇数のものが主として検出された。PPIは2.4から18で著しく高く非汚染性のものであることを示している。脂肪酸は C_{12} から C_{34} が検出された。 C_{16} と C_{18} 中の不飽和の割合は約30%である。一連のフェノールカルボン酸が約 $1\mu g/l$ の濃度で検出されたが、PCPおよびBAは確認できなかつた。南島の試水からは $11\mu g/l$ のPCAが検出され、起源を考慮するのに興味もたれる。

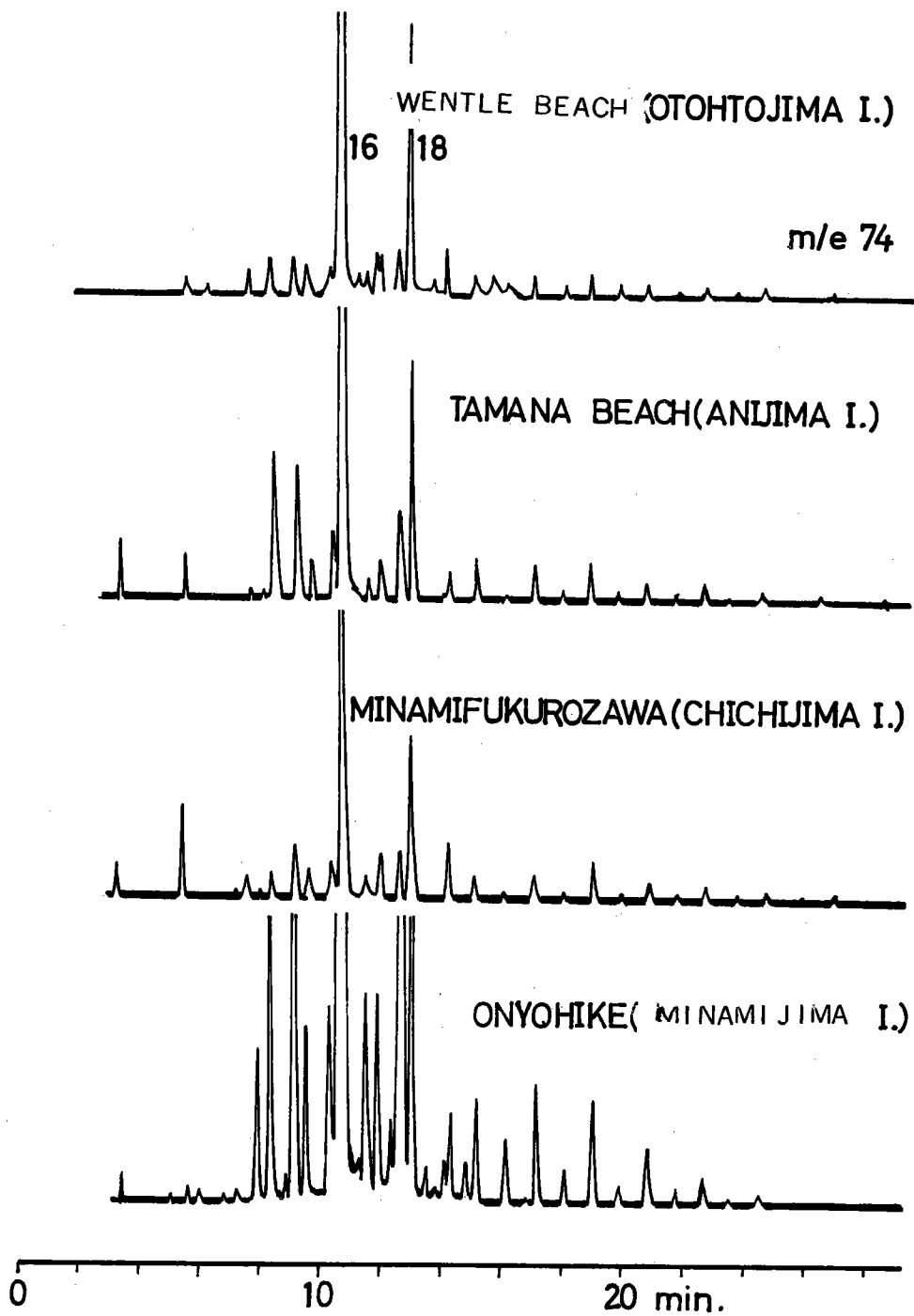


FIG. 9. MASS FRAGMENTOGRAMS OF FATTY ACID FRACTIONS

Conditions: same as in Fig. 5

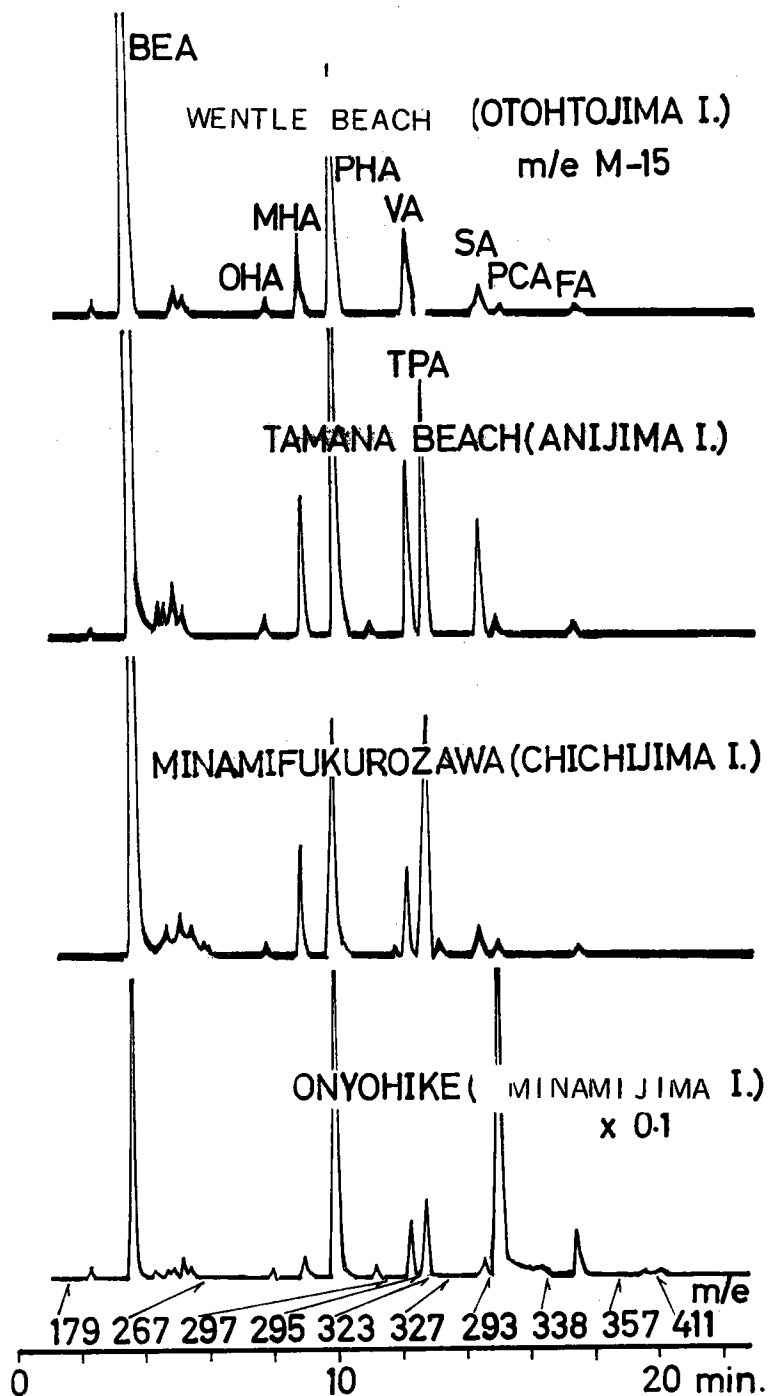


FIG. 10. MASS FRAGMENTOGRAMS OF PHENOLS AND AROMATIC ACIDS FRACTIONS

Conditions: same as in Fig.7

TABLE 5 PHENOLS AND AROMATIC ACIDS FOUND IN THE BONIN ISLANDS WATER SAMPLES (μg/L)

	Wentle Beach (Otohojima I.)	Tamana Beach (Anijima I.)	Minamifukurozawa (Chichijima I.)	Onyohike (Minamijima I.)
Benzoic acid	+-	+-	+-	+-
1,4-Dicarboxybenzoic acid	*	+-	+-	+-
1,3,5-Tricarboxybenzoic acid	-	-	-	0.13
o-Hydroxybenzoic acid	+-	0.02	+-	0.07
m-Hydroxybenzoic acid	+-	+-	+-	+-
p-Hydroxybenzoic acid	0.30	1.1	0.28	3.3
Vanillic acid	0.57	1.2	0.57	1.8
Syringic acid	0.50	1.7	0.54	1.1
p-Coumaric acid	0.08	0.17	0.14	1.1
Ferulic acid	0.32	0.27	0.29	5.9
pentachlorophenol	-	-	-	-
Bisphenol A	-	-	-	-

*: Measurement miss. +-: Peak height not exceed twice compared with those of control experiment.

-: Not detected.

5. 隅田川

5.1 はじめに

隅田川も多摩川と同様に代表的な都市河川の一つである。試水中にPCPなどが存在することは既に報告した(松本ら、1974)。

今回は炭化水素、脂肪酸、フェノール類および芳香族カルボン酸の測定、ならびにより詳細な情報を得るため、これらの存在状態を調べた。

5.2 実験

採水は1975年7月9日の干潮時(12時30分)に言問橋で、5ℓの共栓付ガラスビンを用いて行なった。分離、分析方法を図11に示す。図11より試水は濾過により、懸濁物と溶解性のものに分離した。次にカルボン酸の遊離と結合性のものを分離するため抽出物の1/2は濃縮後、残りの1/2は加水分解して濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより炭化水素フラクション、脂肪酸フラクションおよび芳香族カルボン酸フラクションに分離した。GC-MSによる測定は炭化水素フラクションがm/e 57、脂肪酸フラクションがm/e 74、フェノール類および芳香族カルボン酸フラクションでは、それぞれTMS誘導体のM-15(主として)でマスフラグメントグラフィーにより行なった。

5.3 結果および考察

懸濁物を加水分解した炭化水素フラクション、脂肪酸フラクションおよびフェノール類、芳香族カルボン酸フラクションのマスフラグメントグラムを図12に示す。図12よりC₁₃からC₃₆のアルカンが検出されており、多摩川の試料と同様にC₁₇およびC₂₇に頂点を有する2つの山状の分布が見られる。またC₂₆とC₂₇の間の未同定ピークも同様に認められる。脂肪酸はC₁₂からC₃₄が検出されている。また一連のフェノールカルボン酸、PCPとTAおよびかなりの量のBAが検出されている。

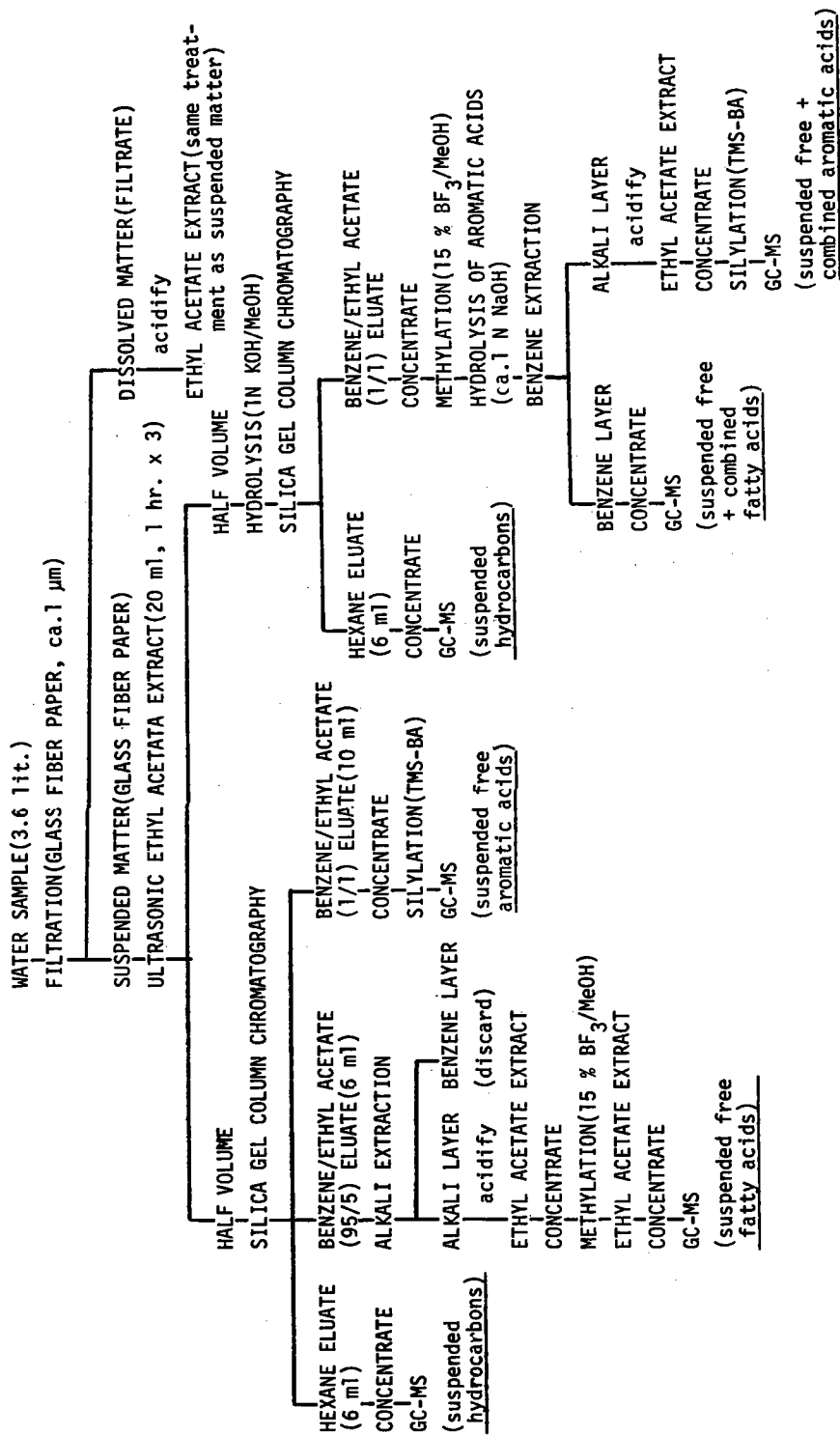


FIG. 11. ANALYTICAL PROCEDURES USED FOR WATER SAMPLE

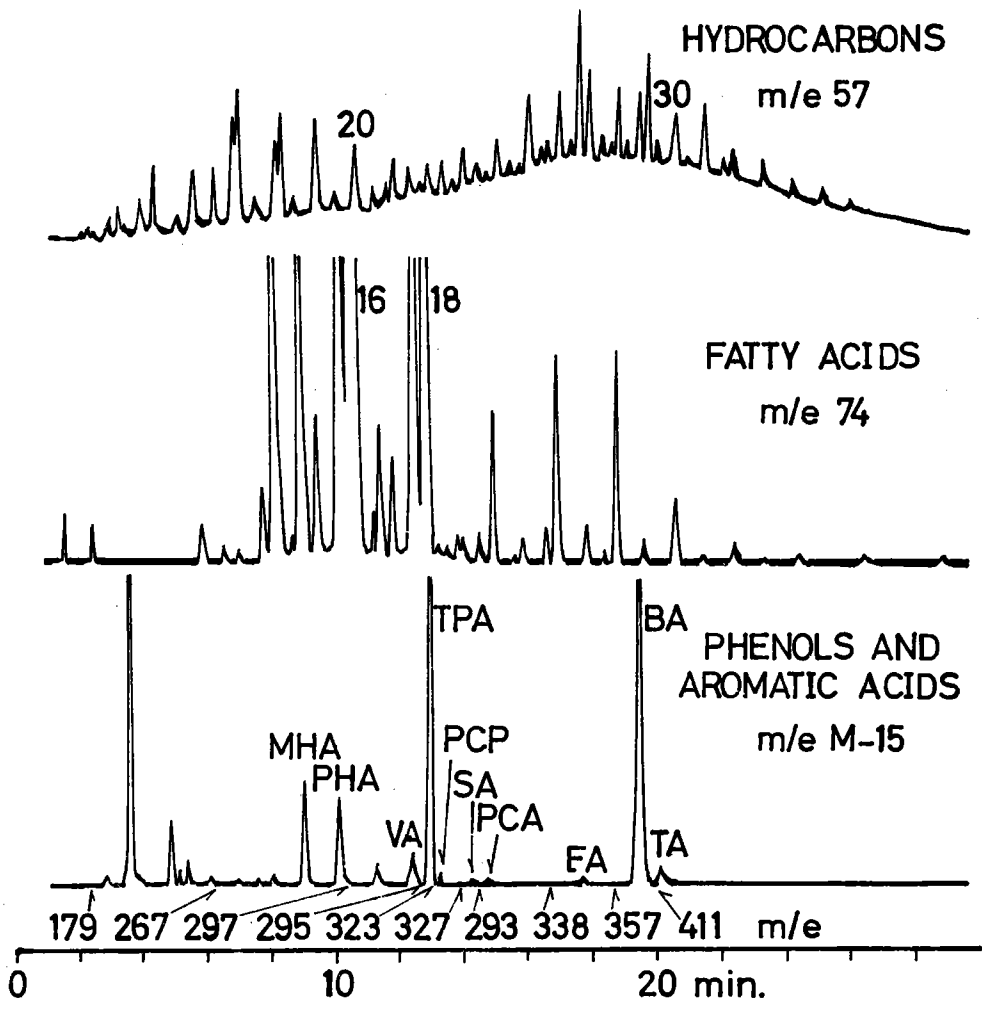


FIG. 12. MASS FRAGMENTOGRAMS OF HYDROCARBON FRACTION, FATTY ACID FRACTION, AND PHENOLS-AROMATIC ACIDS FRACTION

Conditions: HYDROCARBON FRACTION; same as in Fig. 3, FATTY ACIDS FRACTION; same as in Fig. 5, PHENOLS-AROMATIC ACIDS FRACTION; same as in Fig. 7

5.3.1 炭化水素の存在状態

懸濁および溶存鎖状炭化水素、その和から求めた全鎖状炭化水素およびPPIを表6に示す。表6より全鎖状炭化水素は16.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ で、その大部分(96.7%)が懸濁物中に存在する。このことは有機溶媒を用いず、グラスファイバーペーパー(孔径約1 μm)による濃縮が可能であることを示しているが、更に検討を要すると思われる。PPIは多摩川の日野橋より下流の試料とはほぼ等しく、石油による汚染性のものであることを示している。

5.3.2 脂肪酸の存在状態

脂肪酸の種々の存在状態における濃度、炭素数16と18中の不飽和の割合を表7に示す。表7より全濃度(全懸濁+全溶存)、懸濁結合(全懸濁-懸濁遊離)および溶存結合(全溶存-溶存遊離)は計算により求めた。全濃度は284 $\mu\text{g}/\text{L}$ で鎖状炭化水素と同様に97%が懸濁物中に存在し、有機溶媒を用いずグラスファイバーペーパーによる濃縮が可能であることを示唆している。遊離と結合状はそれぞれ28および72%である。しかしC₁₆とC₁₈の飽和では逆に遊離が55%と多いが不飽和では98%以上が結合状で存在することを示している。C₁₆とC₁₈中の不飽和の割合は全濃度についてみると53%で多摩川とはほぼ同じである。

一方脂肪酸と炭化水素合計したものの中の炭化水素の割合は5.4%で多摩川よりは高いが小笠原よりは低い。

TABLE 6. HYDROCARBONS FOUND IN THE SUMIDA RIVER WATER SAMPLE ($\mu\text{g}/\text{L}$)

	total*	PPI**
Total	16.2 (100%)	1.38
Suspended	15.7 (96.7%)	1.21
Dissolved	0.53 (3.3%)	1.37

*: Total concentration of C₁₃ - C₃₆ alkanes.

** : Ratio of odd to even-carbon number n-alkanes.

TABLE 7. FATTY ACIDS FOUND IN THE SUMIDA RIVER WATER SAMPLE ($\mu\text{g}/\text{L}$)

	total*	16:0+18:0** (A)	16:n+18:n** (B)	B/(A+B) × 100
Total	284 (100 %)	117 (100 %)	131 (100 %)	53 %
Suspended total	277 (97)	115 (97.5)	129 (98)	53
Suspended free	77.8 (27)	63.0 (54)	1 > (1 >)	1 >
Suspended combined	199 (70)	51.5 (44)	129 (98)	71
Dissolved total	6.7 (3)	2.9 (2.5)	2 (2)	41
Dissolved free	2.3 (1)	1.8 (1.6)	1 > (1 >)	1 >
Dissolved combined	4.4 (2)	1.1 (0.9)	2 (2)	65
Total free	80.1 (28)	64.8 (55)	2 > (2 >)	2 >
Total combined	204 (72)	52.6 (45)	129 (98)	71

*: Total concentration of C₁₂-C₃₄ fatty acids.

** : Carbon number: Number of unsaturation.

5.3.3 フェノール類および芳香族カルボン酸の存在状態

フェノール類および芳香族カルボン酸の種々の状態における濃度を表8に示す。表8中の全濃度(全懸濁+全溶存)、懸濁結合(全懸濁-懸濁遊離)および溶存結合(全溶存-溶存遊離)は計算により求めた。存在状態は化合物により異なり、懸濁物中にはTA、OHA、MHAおよびBAが100%、PHAおよびVAはそれぞれ60および80%でPCPは25%である。SA、PCAおよびFAはトレース量である。また遊離の割合はTAが38%、MHA、PHA、VAおよびSAは56から70%である。

一連のフェノールカルボン酸の濃度は多摩川と同程度であるが、TA、PCPおよびBAの濃度は多摩川よりかなり高い。このことは有機物の供給源の相違に基づくものと思われるが興味深い。

5.3.4 まとめ

隅田川の言問橋で採水し、炭化水素、脂肪酸、フェノール類および芳香族カルボン酸の存在状態を調べた。炭化水素の全濃度は $16.2 \mu\text{g}/\text{l}$ で、そのうち97%は懸濁状態にある。脂肪酸は全濃度が $284 \mu\text{g}/\text{l}$ で懸濁物中に97%ある。また遊離状態では28%存在する。フェノール類および芳香族カルボン酸の存在状態は化合物により異なるが、TA、OHA、MHA、PHA、VAおよびBAの60%以上が懸濁物中に存在する。MHA、PHA、VAおよびSAは約60%が遊離状態にある。PCP、BAおよびTAの濃度は多摩川の数倍から数10倍であり、由来を検討するのに興味もたれる。

TABLE 8. PHENOLS AND AROMATIC ACIDS FOUND IN THE SUMIDA RIVER WATER SAMPLE ($\mu\text{g}/\text{L}$)

	BEA	TA	OHA	MHA	PHA	VA	SA	PCA	FA	PCP	BA
Total	+-	0.42	0.07	0.96	1.7	1.1	0.12	+	0.19	0.91	1.9
Suspended total	+-	0.42	0.07	0.96	0.99	0.89	+	+	+	0.23	1.9
(%)		(100)	(ca.100)	(100)	(60)	(80)				(25)	(100)
Suspended free	+-	0.16	+-	0.67	0.56	0.52	+	+	+	-	-
(%)		(38)		(70)	(34)	(47)					
Suspended combined	-	0.26	-	0.29	0.43	0.37	-	-	-	-	-
(%)		(62)		(30)	(26)	(33)					
Dissolved total	+-	-	-	+-	0.66	0.22	0.12	+	0.19	0.68	-
(%)					(40)	(20)	(ca.100)		(ca.100)	(75)	
Dissolved free	+-	-	-	+-	0.36	0.21	0.07	+	+	-	-
(%)					(22)	(19)	(58)				
Dissolved combined	-	-	-	-	0.30	0.01	0.05	-	ca.0.19	-	-
(%)					(18)	(09)	(42)		(ca.100)		
Total free	+-	0.16	+-	ca.0.67	0.92	0.73	0.07	+	+	-	-
(%)		(38)		(ca.70)	(56)	(66)	(58)				
Total combined	+-	0.26	ca.0.29	0.73	0.38	ca.0.05	+	ca.0.09	-	-	-
(%)		(62)	(ca.30)	(44)	(34)	(ca.42)		(ca.100)			

+: Trace. +-: Peak height not exceed twice compared with those of control experiment. -: Not detected.

6. 結 論

水中の炭化水素、脂肪酸、フェノール類および芳香族カルボン酸の定量法の検討ならびに多摩川水、隅田川水および小笠原の河川水などを試料とし、これらの化合物の測定をして比較検討を行なった。

多摩川水へ標準試料を添加 ($0.2-20 \mu\text{g}/\text{l}$) したときの回収率は、各濃度とも約80-90%で定量分析法としての有効性が確かめられた。この方法により測定した場合、多摩川では各成分とも上流では低濃度で、日野橋付近から急激な濃度の増加がみられた。隅田川では存在状態の測定を行なったが、フェノールカルボン酸の一部を除き約97%が懸濁物中に存在する。脂肪酸は遊離状態が28%で、フェノールカルボン酸は56-70%である。小笠原、多摩川、隅田川および富士見尿尿処理場排水等における有機化合物の組成を比較すると、炭化水素(アルカン)は小笠原からは $n-C_{17}$ 、 $n-C_{20}$ および $n-C_{31}$ 等の奇数のものが主として検出され、非汚染性 (PPIが2.4-1.8) であることが示された。多摩川の中、下流、隅田川および富士見尿尿処理場排水等では奇数優位性が小さく (PPIは1.2-1.7)、石油による汚染性のものであることを示している。脂肪酸は採水地点により著しく濃度が異なる ($2-1,250 \mu\text{g}/\text{l}$) が、 C_{16} および C_{18} 中の不飽和の割合は多摩川、隅田川および富士見尿尿処理場排水等では46-59%と高く、小笠原では16-43%と低く地域差を比較する上で興味もたれる。一連のフェノールカルボン酸は各地域で約 $1 \mu\text{g}/\text{l}$ の濃度で検出されたが、小笠原ではPCPおよびBAが検出されず、これらは汚染性のものであることが示された。なお新たに安息香酸およびテレフタル酸が富士見尿尿処理場排水で同定された。

謝 辞

小笠原の試料採取に際しては、種々の便宜をはかってくれた小笠原水産センターの倉田所長および木村氏、害虫研究室の伊賀氏および土生氏ならびに小笠原支庁の職員の皆様、小笠原中学校の小野教諭、東京都アイソトープ研究所の谷崎氏ならびに同行して下さった都立大学の方々に感謝する。また多摩川の採水に関しては調布取水所の職員の皆様に大変お世話になったことを付しておく。

文 献

石渡良志、高田利彦(1972) ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーによる水中の微量有機物の同定。都市における化学物質の社会地球化学的行動に関する研究。文部省特定研究(人間生存)・昭和46年度中間報告書、研究代表者・半谷高久、5-39。

石渡良志、後藤忠、松本源喜(1973) 同上(II)、同上、同上昭和47年度中間報告書、同上、7-55。

化学工業日報社(1975) 6075の化学商品、東京、352、581。

松本源喜、石渡良志(1974) ガスクロマトグラフィー・マススペクトロメトリーによる水中の微量有機物の同定(V)。河川水中のフェノール類および芳香族カルボン酸の同定。都市における化学物質の社会地球化学的行動に関する研究。文部省特定研究(人間生存)・昭和48年度報告書、研究代表者・半谷高久、23-46。

松本源喜(1975) 水中のフェノール類および芳香族カルボン酸の定量。都市水域における有機物の存在状態とその起源に関する研究。文部省特定研究(人間生存)・昭和49年度中間報告書、研究代表者・半谷高久、16-36。

Adlard, E.R., Creaser, L.F., and Matthews, P.H.D. (1972) Identification of hydrocarbon pollutants on seas and beaches by gas chromatography. Anal. Chem., 44, 1, 64-73.

Bray, E.E. and Evans, E.D. (1961) Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 2-15.

Brunnock, J.V., Duckworth, D.F., and Stephens, G.G. (1968) Analysis of beach pollutants. Scientific aspects of pollution of the sea by oil edited by Hepple, P., Elsevier Publishing Co. Ltd., Amsterdam.

Douglas, A. and Eglinton, G. (1966) The Distribution of alkanes. Comparative phytochemistry edited by Swain, Academic Press, 55-77.

Gelipi, E., Schneider, H., Mann, J., and Oro, J. (1970) Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. phytochemistry, 9, 603-612.

Han, J., McCarthy, E.D., and Calvin, M. (1968) Hydrocarbon constituents of the blue-green algae Nostoc muscorum, Anacystis nidulans, Phormidium luridium and Chlorogloea fritschii. J. Chem. Soc. (C), 2785-2791.

Jeffries H.P. (1970) composition of temperate plankton communities: Fatty acids. Limnol Oceanogr., 15, 419-426.

謝 辞

本研究に研究助成されたことをここに深く感謝する。

水中および底泥中有機物の分離および生物試験

長尾孝一・松崎理・宮内慎太郎
片瀬隆雄・小倉紀雄

〔はじめに〕

文部省特定研究「人間生存」昭和49年度中間報告書に記した、第1回、第2回の実験結果に基づき、今回の実験を行なった。なお本実験において、有機物の抽出・分離は都立大学理学部分析化学教室で、また、生物試験は千葉大学医学部病理学教室で行なった。

〔第3回の実験について〕

1. 目的

第2回の実験の結果、調布取水場付近の多摩川水中に、ラットの耳下腺・脛骨に変化を与える物質が存在することが判明した。調布取水場より上流部で多摩川に流入する汚濁有機物は主に、家庭雑排水および尿処理場排水を起源にすると考えられる。生物試験用注射液の有機炭素濃度を同一にし、ラットに与える変化が、この2種のいずれに多いかを比較検討する。

2. 試水の採取

試水はステンレス製採水器を用いて採取し、ガラス製10ℓ試薬ビンにて運搬・保存した。表1に記した日時に、野川（家庭雑排水）を計90ℓ、F尿処理場排水を計70ℓ採取した。

3. 一般項目測定

結果は表1に記す。

4. 実験方法

(a) 抽出 試水10ℓに対し、濃塩酸15ml、メタノール5mlを加えた後、酢酸エチル2ℓを加え、ガラス製10ℓ分液ロート内で電動式攪拌器（ステンレス製）を用い、30分間抽出の後、30分放置し、酢酸エチル層をとり出した。次に新しく試水10ℓをとり同様な操作をくり返した。野川河川水90ℓ、F尿処理場排水70ℓをそれぞれ抽出した。

(b) 濃縮 試水抽出物を、分液ロート、グラスウールにより、酢酸エチル層とエマルジョン層に

分離し、酢酸エチル層をロータリーエバポレーターにより、30 mlまで濃縮し、次にメスフラスコで正確に100 mlとなるように酢酸エチルを加えた。

(c) 抽出物中の有機炭素量測定 前述の濃縮液(100 ml)の一部を蒸発乾固し、再蒸留水5 mlで溶解し、メンツェル法により測定した。野川サンプルでは3 μ l、F 尿尿処理場排水サンプルでは5 μ lをそれぞれ用いた。

5. ブランク試験

操作過程で混入する物質および試薬中に存在する不純物が生物に対して変化を与えるか否かを検討した。蒸留水90 lを4の(a)と同様に抽出し、(b)と同様に濃縮し、有機炭素量の測定は、(c)と同様に10 μ lを用いて測定した。注射液作製に要する試水量は、F 尿尿処理場排水の方が多いため、これと等量の蒸留水から抽出を行なった。

6. 注射液調製

カルボキシメチルセルロース(以下、CMCと略記)0.5%、食塩0.9%水溶液により各抽出物を蒸発乾固したものを溶解・懸濁させ、炭酸水素ナトリウムを用いて、PHを7~8程度に調整した。性状は表2に記す。

7. 生物試験結果

表2に記す。表2の内、*1の欄で分数の分母は、各実験に用いたラットの数を表わし、分子は、耳下腺または脛骨に変化を生じたラットの数を表わす。また、上段のプラス記号は変化の度合の著しいラットの数を、下段のプラスマイナス記号は、プラスで表示するよりも変化の度合の小さいラットの数を表わす。

8. 結果および考察

F 尿尿処理場排水の抽出物中に、ラットの耳下腺・脛骨に変化を与える物質が多くみられる。
〔第4回の実験について〕

1. 目的

第3回の実験でラットの耳下腺・脛骨に変化を与える物質が多くみられたF 尿尿処理場排水の抽出物を、本実験では分子量500を境として分画し、ラットに変化を与える物質が、いずれの

フラクションに多く存在するかを検討する。

2. 試水の採取

F 尿尿処理場内の放流直前の地点において表1に記した日時に、計200ℓ採水した。(方法は第3回の実験と同様)

3. 一般項目測定

結果を表1に記す。

4. 実験方法

- (a) 抽出 試水200ℓを第3回の実験と同様に酸性で酢酸エチル抽出した。
- (b) 濃縮 第3回の実験と同様、酢酸エチル層を濃縮後、正確に100mlとした。
- (c) 抽出物中の有機炭素量測定 前述の濃縮液(100ml)の一部を酢酸エチルで10倍に希釈し、この内の10μℓを用い、第3回の実験と同様な方法で測定し、この中に、6.3μgの有機炭素が存在することかわかった。
- (d) 分離操作 図1の過程に従って操作した。操作1から操作3までの内容は次に記す。

—操作1—(図1)

酢酸エチル抽出物を弱アルカリ性の炭酸水素ナトリウム1%水溶液に溶かすため、次のような操作を行なった。

3-(c)の濃縮液の一部(有機炭素150mg分、23.8ml)をロータリーエバポレーターにより7分間蒸発させ、乾固直前に1%炭酸水素ナトリウム水溶液を5ml加え3分間蒸発させる。この時、発泡現象がおこる。炭酸水素ナトリウム水溶液を5ml加え3分間蒸発という操作を合計14回くり返し、抽出物をより多く溶かし、酢酸エチルを完全に蒸発させた。合計70mlの溶液に、ナス型フラスコの洗液を加え、塩酸¹⁾で中和した後、全量を100mlとした。

—操作2—(図1)(図2)

この前の段階の水溶液100μℓに再蒸留水5mlを加え、メンツェル法により、有機炭素量を測定した。データは表2に記す。

食塩0.9%、CMC 0.5%水溶液の注射液に調整するため、この3倍の濃度の水溶液50mlを前の段階の100ml水溶液に加えた後、炭酸水素ナトリウムでPHを調整した。

註、1) ヘキサン抽出をしていないもの

一操作3-(図1)(図2)

ダイアフロー膜(UMO5)の上部に水溶液100mlを入れ、窒素で4.2気圧加圧し、通過液が90mlとなるまで操作を続ける。この操作で280分間、液と膜は接している。UMO5は分子量500以下の物質を通過させるので、本操作では理論上、通過液中に分子量500以下の物質の90%、非通過液中に分子量500以上の物質が100%、分子量500以下の物質が10%、それぞれ含まれている。

5. ブランク試験

操作過程で混入する物質および試薬中に存在する不純物が生物に対して変化を与えるか否かを検討した。

蒸留水50ℓの酢酸エチル抽出物を濃縮して50mlとし、この内、47.6mlを用い図1と同様に操作1を経て、100ml水溶液とし、ミリポアフィルター通過液に操作3を行なった。ダイアフロー膜の通過に要する時間は蒸留水抽出物の方が短いため、これを同等以上とするため、図2の要領で行なった。操作番号は図1と同一内容を表わす。測定項目は表1および表2に記す。

6. 生物試験結果

表2に記す。

7. 結果および考察

ブランク試験で生物に変化が表われたため正確な判定はできないが、アルカリに可溶性成分の分子量500以上と以下では、500以下の方に、活性が強くあらわれる傾向がある。未分離の4-IIが他に比べ、あまり生物に変化を与えておらず、4-Vのアルカリに不溶性成分でも生物に変化を与えているが、原因については不明である。

図1 第4回実験の概要

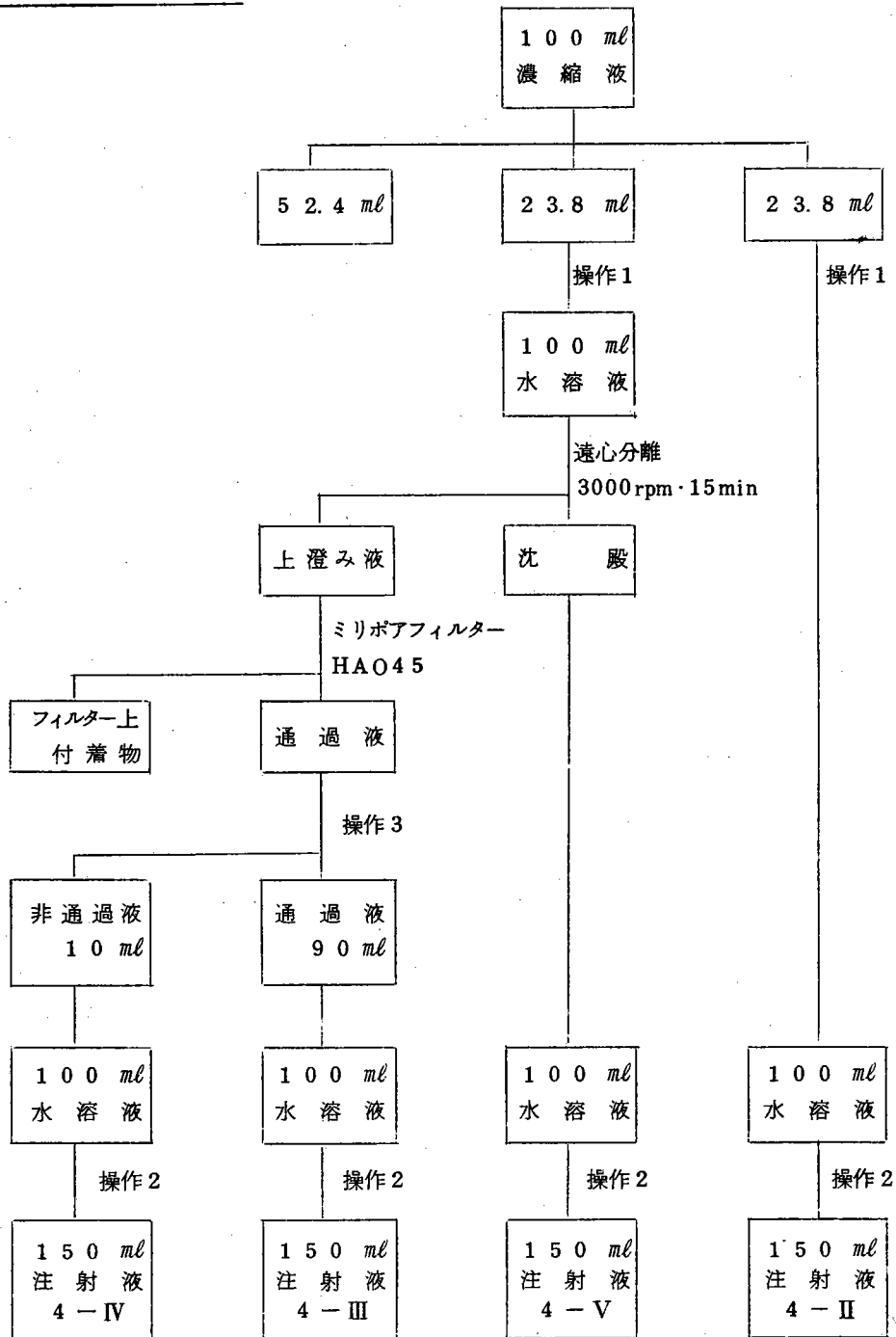
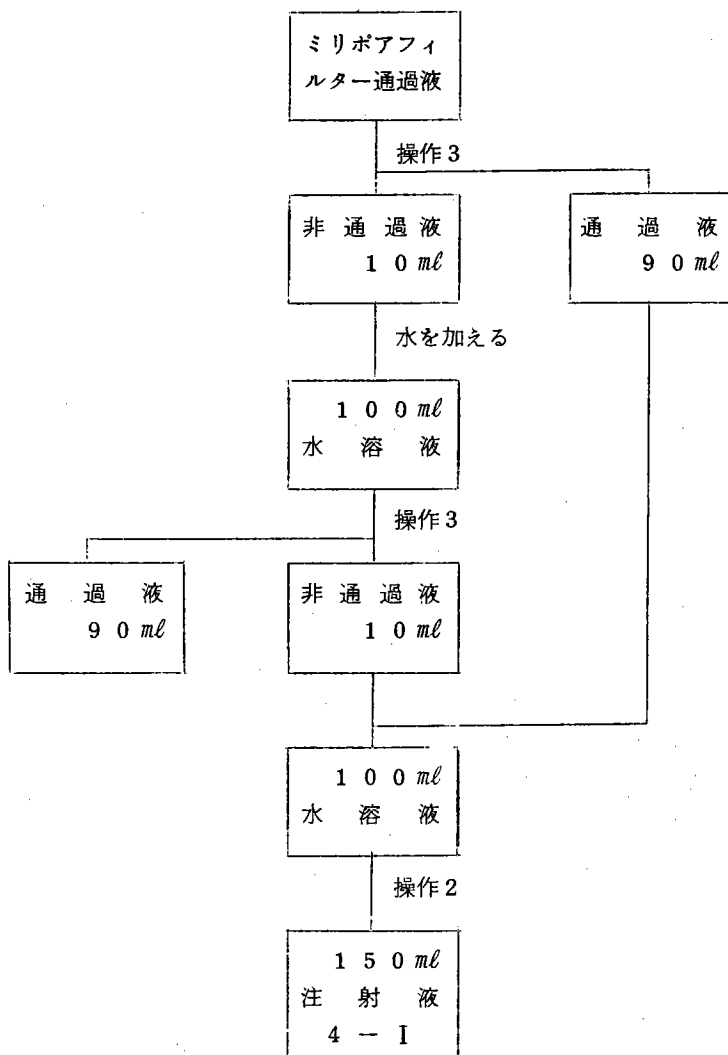


図2 第4回実験のブランク試験試料の作製



〔第5回実験について〕

1. 目 的

底泥試料の第1回目として、人為汚染の大きい京浜地区のガス工場付近の海底泥を試料として選び、この中に存在する有機物が生物に対して変化を与えるか否かを検討する。

2. 試 料 の 採 取

表1に記した日時に、京浜地区のガス工場付近の海底泥を採取した。採泥器にて採取しガラス製広口試薬ビンで運搬および保存した。

3. 一 般 項 目 測 定

参考として、採泥地点の表面海水および図3の操作1で得た重力水の一般項目を測定し結果は表1に記した。

4. 実 験 方 法

図3の過程に従って行なった。

—操作1—(図3)

3000 r. p. m. で5分間、遠心分離を行ない、重力水を除去した。

—操作2—(図3)

ガラス製10ℓ広口試薬ビン中に重力水を除去した底泥3kgをとり、これに塩酸180ml、酢酸エチル3ℓを加え、ステンレス製電動攪拌器で1時間抽出した。

—操作3—(図3)

分液ロート、ガラスウールを用いて固型物や少量の水を除去した。

—操作4—(図3)

濃縮操作は第3回実験と同様な方法で行ない、正確に100mlの酢酸エチル溶液とした。

(a) 抽出物中の有機炭素量の測定 操作4で得た濃縮液の一部を酢酸エチルで100倍希釈し、この液10μℓを蒸発乾固して、再蒸留水5mlで溶かしメンツェル法で測定した。この中に3.5μgの有機炭素が存在する。

(b) 底泥の含水率・灼熱減量 操作1で得た底泥50gを110℃で2時間加熱すると30g減量(含水率60%)、さらに500℃で2時間加熱すると2g減量した。

5. その他

- 操作4で得た濃縮液に蛍光が見られた。
- 操作2で塩酸を加えると大量の硫化水素が発生した。
- 操作2の抽出過程でPH1からPH3に変化し、試料がPHに対して大きな緩衝作用をもつことがわかった。

6. 生物試験結果

表2に記す。

7. 結果および考察

生物試験の結果、生物に変化を与える物質の存在が認められた。

第3回、第4回、第5回の実験で用いた試薬および器具について

ガラス器具はクロム酸混液洗浄、あるいは高温で加熱処理したものを用いた。試薬類は特記のない限り表3に記したのものを用いた。

図3 第5回実験の概要

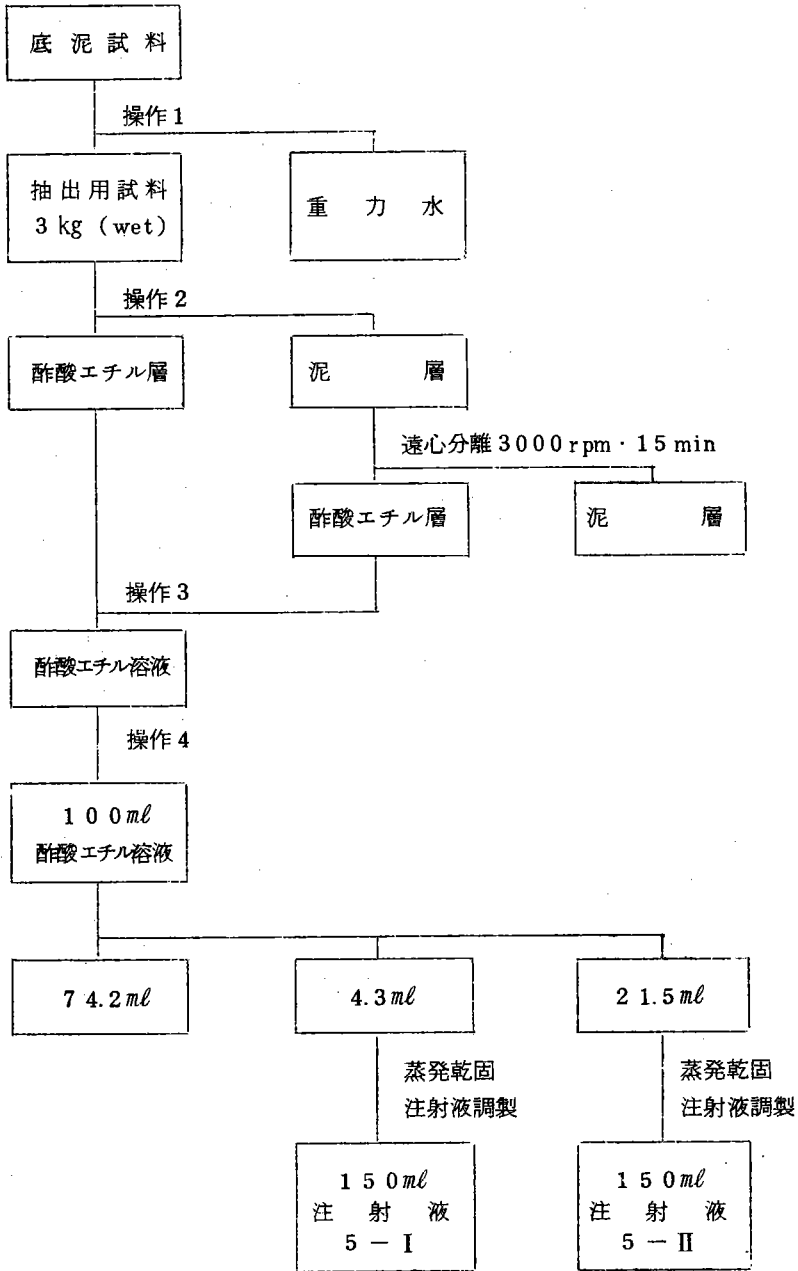


表 1 水質一般項目測定結果

試水内容	第 3 回 実 験				第 4 回 実 験				第 5 回 実 験		
	野	川	F 尿処理場排水	蒸留水	F 尿処理場排水	蒸留水	F 尿処理場排水	蒸留水	京浜地区海底泥(表面水)	12月18日	12月18日
採水日時 *1	3月19日 (13:00)	4月 2日 (10:40)	3月19日 (11:10)	4月 5日	3月24日 (9:30)	4月 5日	9月 4日 (12:00)	9月18日 (12:00)	9月28日	12月18日	12月18日
採水量 (ℓ)	30	60	20	90	50	90	80	120	50	—	—
気温 (℃)	12.0	13.5	14.3	—	9.0	—	33.0	29.3	—	—	—
水温 (℃)	13.0	10.8	15.0	—	14.9	—	18.9	19.7	—	—	—
P	7.3	6.8	7.1	5.8	7.3	7.1	7.1	6.5	6.7	7.6	7.7
塩酸添加後の PH	1.5	1.8	1.1	1.8	1.6	1.8	2.7	2.1	1.1	—	—
塩化物イオン濃度(ppm)	53.0	55.7	12.2	1.1	70.5	1.1	108	92.8	—	173×10 ⁴	175×10 ⁴
電気伝導度 $\mu S/cm$ *2	242(17.0)	366(156)	1180(178)	16(16.1)	650(162)	16(16.1)	1010(282)	1200(284)	16(25.4)	9900(100)	7900(137)
C O D (ppm)	11.3	10.7	33.3	0.0	22.8	0.0	30.4	34.5	0.0	39.8	29.9
T O C (ppm)	19.8	12.8	22.3	0.7	24.1	0.7	19.3	16.2	—	2.3	7.6
D O C (ppm)	14.9	8.9	17.0	—	14.7	—	16.7	14.8	—	1.9	6.5
P O C *3 (ppm)	4.9	3.9	5.3	—	9.4	—	2.6	1.4	—	0.4	1.1
色 相	白濁色	白濁色	黄褐色の濁り	無色	黄褐色の濁り	無色	黄褐色の濁り	黄褐色の濁り	無色	無色	黒濁色

*1 全て1975年

*2 かつこ内は測定温度(℃)

*3 POC=TOC-DOC

表 2 注射液の性状および生物試験結果

番号	3-I	3-II	3-III	3-IV	4-I	4-II	4-III	4-IV	4-V	4-VI	5-I	5-II	5-III
内容	蒸留水	野川	F 尿処理場排水	無処理 対照群	蒸留水	F 尿処理場排水 未分離	分子量 500以下	分子量 500以上	アルカリ 不溶	無処理 対照群	京地区 海底泥	京地区 海底泥	無処理 対照群
150 ml 注射液中の 有機炭素量 (mg)	0	150	150	—	206	176	120	686	156	—	150	750	—
注射液作製に要した試 水量又は海底泥の量	489ℓ	253ℓ	489ℓ	—	476ℓ	476ℓ	4 7.6 ℓ			—	51ℓ	257ℓ	—
上記の試料抽出に要 した酢酸エチルの量	98ℓ	51ℓ	98ℓ	—	95ℓ	95ℓ	9.5 ℓ			—	013ℓ	064ℓ	—
調整前の P H	54	45	38	—	—	—	—	—	—	—	59	54	—
調整後の P H	74	72	72	—	78	77	76	76	75	—	79	74	—
注射期間 (回数)	1975年4月21日より6月26日 (59回)				1975年10月27日より11月25日 (26回)						1976年1月10日より2月11日 (28回)		
一回の注射によりラット に注入される有機炭素量 (mg)	0	0.50	0.50	—	0.070	0.59	0.40	0.23	0.052	—	0.50	25	—
期間中に注入される 全有機炭素量 (mg)	0	295	295	—	182	153	104	598	135	—	140	700	—
ラットの耳下腺に不十 秩序を生じる割合 *2†	0/8	0/7	1/8	0/8	1/7	0/7	1/7	0/8	1/8	0/8	2/9	0/9	0/10
ラットの腸胃に不秩十 序を生じる割合 *3 †	0/8	2/7	3/8	0/8	2/7	3/7	4/7	3/8	3/8	0/8	6/9	3/9	0/10
	0/8	0/7	1/8	0/8	0/7	1/7	0/7	0/8	0/8	0/8	0/9	0/9	0/10
	0/8	2/7	4/8	0/8	1/7	1/7	6/7	3/8	4/8	0/8	5/9	4/9	0/10

表3 試薬類について

試薬名	製造会社・特級	ロットナンバー	処 理
酢酸エチル	和光純薬・特級	—————→	1回蒸留
メタノール	和光純薬・特級	—————	1回蒸留
塩 酸	和光純薬・特級	ELK4264	蒸留 n-ヘキサンで不純物を抽出除去したもの
食 塩	和光純薬・特級	WTG0819	—————
カルボキシメチルセルロース (CMC)	昭和化学化学用	CKM0321	—————
炭酸水素ナトリウム	和光純薬・特級	IEJ4962	—————

多摩川水中のクロロホルム抽出物の 分子量分画成分について

小 椋 和 子 ・ 安 孫 子 春 彦

1. はじめに

水圏に存在する有機物について従来から数多くの研究がなされてきたが、個々の化合物として同定および定量されているのは全有機物のうちの数パーセントに過ぎない。また、比色法などによる物質の反応性を利用して測定されるアミノ酸、炭水化物およびメチレンブルー活性物質等の河川水中の測定され得る有機物は約40%で、残りの約60%はまだその構造についての知見は明らかにされたとは言い難い。本研究は、構造の判明している物質も含め、有機物がどのような状態で存在するかという点に焦点を当てて、順次、解明を試みることを目的とする。今回は一つの方法として、有機溶媒(クロロホルム)によって抽出される物質、即ち、一部疎水基を持つ物質の分子量分画を行ない、その分画成分の同定を試みた。

昨年度および今年度にかけて、クロロホルム抽出物質の分子量分布を測定し、さらにそれに加えて、今年度は、分子量分画を行ない、存在する化合物についての知見を得たので報告を行なう。

分子量分布の詳細については省略し、ここでは得られた要点を列挙するととどめる。

- 1) 抽出される有機物は全有機物の9%から17%を占める。
- 2) グラスファイバーフィルター(Whatman GF/C)により河過した水より抽出した場合と、そのまま抽出した場合とでは、分布が異なる。即ち、そのまま抽出した場合の方が高分子部分の割合が大きい。
- 3) 抽出する際に酸性にした場合と、そのままの状態では、分布が異なる。即ち、酸性にした場合(pH2)には高い分子量の割合が増加する。

これは土壌学で言うフルボ酸類がより多く抽出されるためと推察された。

- 4) 得られた分子量の最大値は約1万5千であり、全体の割合は、分子量2000以上が30%~40%、600~2000が20~30%および600以下が30~50%であった。

以上の結果により以後の検討は、酸性で試水そのままから抽出する方法を取った。この方法は、なるべく大きい分子量を持つ物質の構造を知る為に有効な手段の一つであり、以後の検討もその点に最も注目して行なわれた。

2. 分取方法

調布取水所にて採水した試料10ℓを塩酸性下(pH=2)で1ℓクロロホルムを用いて抽出、Whatman GF/Cで濾過後ロータリーエボレーターで約2mlまで濃縮、1mlを高速液体クロマトグラフで分画、分取を行なった。分取条件を次に示す。

カラム：300mm×8mm I.D. ガラスカラム

流量：6ml/h

圧：5kg/cm²

溶媒：クロロホルム

検出器：柴田製 Chromacord UV monitor

波長：253.7 nm

試料添加量：4.6 mg C

検出器を通った試料はテフロンチューブ(内径0.5mm)で10mlアンプルへ導き、検量線にしたがって、分子量、1；>2,000、2；2,000～600、3；600>の3フラクションに分取を行なった。このフラクションわけは、GC-MS法により有機物の同定を行なうため、加水分解等の操作をしなければ情報が得られないMW>2,000のフラクション(便宜上高分子と定義する)と、一部情報の得られる2,000～600のフラクション、かなり情報の得られる600>のフラクション、という分割法を行なった。

分取した各フラクションは、おのおのFig.1にのつとつて分析を行なった。

分取した段階で2分割し、これをそのままのフラクション(1-1～3-2)として、加水分解したフラクションと比較した。加水分解後、アルカリ性でn-ヘキサン抽出(中性物質を抽出)酸性でn-ヘキサン抽出(酸性物質)、酢酸エチル抽出(極性物質)を行ない、おのおのTMS化したものとししないものとを比較した。なお、Fig.1の数字は操作番号である。また、一部のフラクションはGCを使用した。今回は試料をTMS化したものだけ測定した。

使用した溶媒はすべて試薬特級を一回蒸留してある。

3. 結 果

採水の一般項目をTable 1に、検量線と分子量分布をFig. 2に、GC-MSおよびGC条件をTable 2に示す。GC-MSは島津LK9000型をGCは島津4BM-PFを使用した。Fig.3～Fig. 14は各分子量ごとに分取したフラクションをTMS化したガスクロマトグラ

ム（一部はTMS化剤の m/e 73、 $(CH_3)_3Si^+$ ）に固定したマスフラグメントグラムを示す。また、ガスクロマトグラム上のピークに対応するマススペクトルを測定し、物質の同定を行なった。また、脂肪酸についてガスクロマトグラムのピーク高さから求めた各フラクションの各脂肪酸についての相対比と同定された他の物質をTable 3に示す。

Table 3によると、 $C_{18:2}$ 、 $C_{20:1}$ 、 $C_{22:1}$ の各脂肪酸が2000～600のフラクションだけに検出され、 C_{15} の脂肪酸は各フラクションにはほぼ均一に存在することがわかる。また、 C_{16} 、 C_{18} の脂肪酸の存在量が多いことがわかった。なお小倉、石渡¹⁾は多摩川調布取水所の試料を用い、分子量分画は行なっていないが、 C_{12} ～ C_{30} にいたる脂肪酸を同定し、定量している。しかし、 C_{15} 、 C_{17} の各メチルエステルと、 $C_{20:1}$ 、 $C_{22:1}$ の各脂肪酸は今回初めて検出された。二重結合をもつ物質の酸化防止処理は特に行なわなかった。他の物質については求めていない。最上段の ϕ はMenzel法による有機炭素量比である。

Table 4に C_{16} の脂肪酸によって定量した各脂肪酸の全濃度を示す。この値を100%としてTable 3の相対比があらわされている。

4. 考 察

1) 抽出された有機物量について

本研究で抽出された有機物量は8 mg Cであり、実験には4.6 mg Cを用いた。TOCが4.7 mg C/lであることから、クロロホルム抽出物は全有機物の17%を占めることがわかった。また、各フラクションごとの有機物量は、M.W. 2000<、0.7 mg C、M.W. 2000～600、1.5 mg C、M.W. 600>、2.6 mg Cであった。

2) 液体クロマトグラフィーについて

充填剤としてMercko Gel OR-PVA-20000を用いたが、Fig. 2に見られるように溶出異常が観測された。Saitoh²⁾らはOR 2000 Gelを用いて分離機構を研究し、分子ふるい効果による分離がほとんどであると報告している。OR-PVA 20000についての報告はされていない。しかし、河川水のような天然物ではセファデックス等のゲルでは溶出異常が報告されていることなどから、必ずしも分子ふるい効果による分離だけではないと推定される。溶出異常をおこした物質の同定は行なわなかった。また高分子フラクションに遊離の脂肪酸が検出されたことから、分画が完全に行なわれたとはいえない。従って分画を完全に行なうためには、試水を限外濾過器で分離してから分析を行なうべきであるが、濾過器のスケール等の問題があり、今回は使用しなかった。将来の検討を要する。また、このゲルによる理論段

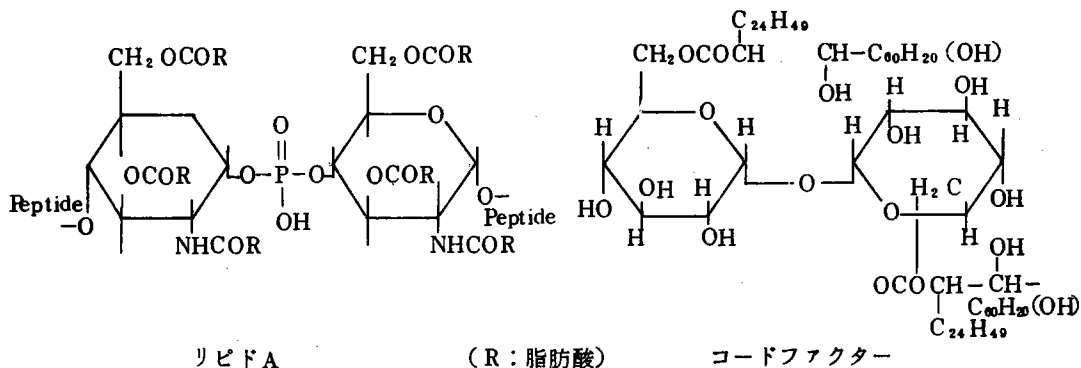
数はナフタレンでは900である。

3) 見出された有機物の種類と起源について

a) 脂肪酸

遊離の脂肪酸については、し尿や家庭雑排水による各種脂質の加水分解産物と推定される。また、 C_{15} 、 C_{17} の側鎖脂肪酸はバクテリア起源と推定されている。しかし、 C_{15} 、 C_{17} の脂肪酸メチルエステルの存在の理由は不明である。

加水分解によって検出された脂肪酸は、脂質、ステロール等とエステル結合して存在していると推定された。なお、分子量2000以上の脂質としては、リピドA・コードファクター等があるが、これらの物質が多摩川に存在するのかどうか不明である。あるいは脂質等がラセミ構造をとって存在しているのかもしれない。



b) ステロール

Coprostanol, Cholesterol, Campesterol, β -Sitosterol がいずれも加水分解によって検出された。小椋³⁾は調布取水所でこれらの他に Brassicasterol, Stigmasterol を検出し、遊離のステロールがかなり存在することを報告している。今回は操作過程での汚染が多いこと、クロロホルムの抽出効率等により遊離のステロールが検出できなかったこと、さらにステロールだけに注目しなかったので見落としがあること、これらの理由によるものと推定している。これらのステロールの起源は、し尿や家庭雑排水、植物起源であると推定される。また Cholesterol だけが高分子のフラクションに検出された。

c) 芳香族酸類

同定されたのは *m*-ヒドロキシ安息香酸のみであった。高分子のフラクションが検出されたのは、リグニン起因物質とエステル結合していると推定された。松本⁴⁾らは一連の芳香

族を同定定量しているが、今回その他の物質を同定するにはいたらなかった。

d) その他の物質、操作過程の汚染について

操作過程の汚染についてFig.1 5およびFig.1 6に示す。加水分解に使用したKOH/エタノールは特に洗浄を行っていない。特にフタル酸エステルは加水分解の操作で混入してくるので、河川中に存在していたがどうか不明である。なお、ガスクロマトグラフ感度は、*n*-パラフィン類化合物をもちいて、ピーク高さでGC-MSのガスクロマトグラフ感度10 mVとはほぼ同じであることを確かめた。

GC-MSに注入する際、クロロホルム溶液でおこなった操作番号1 (Fig.1)の部分はクロマトグラム上にゴーストピークが発生した。したがって、炭化水素等の微量物質は検出することが出来なかった。

その他の物質について、ガスクロマトグラムのピークに対応するマススペクトルをとったが同定にいたらなかった。今後、高性能の液体クロマトグラフィー等により物質を同族体程度に分画することができればさらに詳細な知見が得られるであろう。

河川水中の有機物の存在状態を明らかにするために、クロロホルム抽出物について分子量分画と分取を行ない詳細に検討をした。

その結果、比較的高い分子量をもつ物質のフラクションを加水分解すると、新たに脂肪酸、ステロール等が検出された。従って、これらの物質は脂肪酸・ステロール等とエステル結合して河川水中に存在していることが推定された。

今後の問題としてはさらにそれらの物質の結合している相手を検討することが残されている。その目的として、吸着の差を利用したクロマトグラフィーによるさらに細かい分離、並びにいわゆるリピットでない炭水化物および蛋白質類の検討を行なう予定である。また、クロロホルム抽出物質のみでなく、水溶性の有機物についてもXADを利用して出来るだけ多くの有機物を抽出し、セファデックスで分子量分画し、同様の分析法によって有機物の存在状態を検討する予定である。

参考文献

- 1) 小倉、石渡ほか：多摩川水中の有機化合物の化学組成：Jap.J.Limnol. 36、1、23～30。(1975)
- 2) Saitoh,K., Satoh,M., and Suzuki,N.:Distribution Coefficients of Acetylacetone and Tris-(Acetylacetonate) Cromium(III) in the Merckogel OR -2000- Chloroform System:J.Chromatogr. 92、291～297.(1974)
- 3) 小椋和子：多摩川河川水中のステロールの存在状態：文部省特定研究、都市水域における有機物の存在形態とその起源に関する研究、昭和49年度中間報告書、80-91.
- 4) 松本源喜：水中のフェノールおよび芳香酸の定量：同上、16-36.

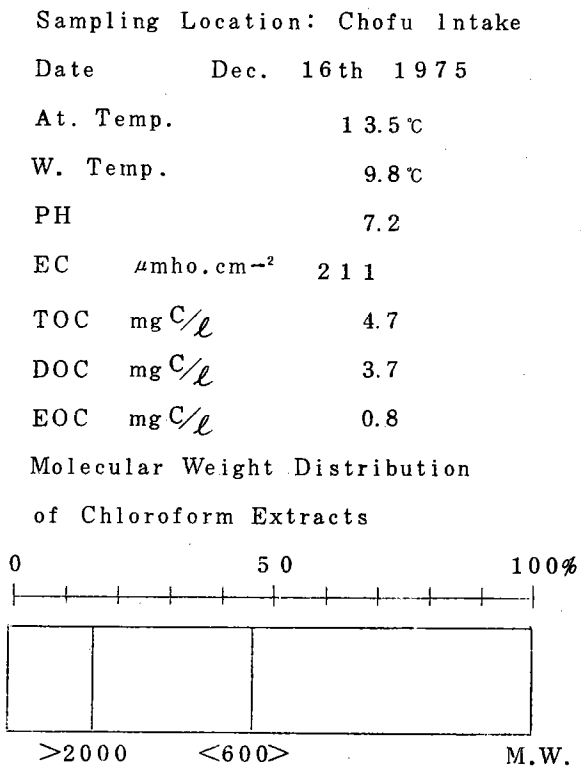


Table 1 The Water quality at sampling and the distribution of molecular weight.

GC and GC-MS conditions

GC-MS

Column: Glass Column 200cm×3mm i.d.	Ion Accel. Voltage 3.5KV
Packing: 1% OV-1 on Chromosorb W	Ion Source Temp. 330°C
AWDMCS(80-100mesh)	Electron Energy 70 eV
Temperature	Trap Current 65 μA
Injection 290°C	Multiple Gain 2-4
Column programmed from 100-280°C	Carrier Gas Helium 30ml/min
at 8°C/min	Detector TICM at 20 eV
Separator 300°C	

GC 4 BM-PF

Column Glass Column 200cm×3mm i.d.	Carrier Gas N ₂	40ml/min
Packing 1% OV-1 on Chromosorb W	H ₂ Gas	0.5kg/cm ²
AWDMCS(80-100 mesh)	Air	0.5kg/cm ²
Temperature	Sens.	10 ³ MΩ
Column programmed from 100-280°C	Range	2.56V
at 8°C/min	Detector	FID
Detector 300°C		

Table 2 Measuring condition of GC and GC-MS.

M.W.	2000<	2000-600	600>
Fatty acids	15%	31%	47%
NO. of carbon			
C ₁₂	8%	45%	47%
C _{14:1}	0	61	39
C ₁₄	10	46	44
C ₁₅ Me ester	0	0	100
C ₁₅ br	18	35	47
C ₁₅	33	31	36
C _{16:1}	16	49	35
C ₁₆	10	45	45
C ₁₇ Me ester	0	0	100
C ₁₇ br	0	69	31
C ₁₇	17	48	35
C _{18:1}	8	39	53
C _{18:2}	0	100	0
C ₁₈	12	34	54
C _{20:1}	0	100	0
C _{22:1}	0	100	0
Sterols			
Coprostanol	ND	+	+
Cholesterol	+	+	+
Campesterol	ND	ND	+
β -Sitosterol	ND	+	+
m-Hydroxybenzoic acid	+	ND	+
Symbols: br = iso + anteiso, The Second number: the number of unsaturation			
+: identified ND: Non Detected			

Table 3 Identified compounds in the fraction of molecular weight and their relative contents.

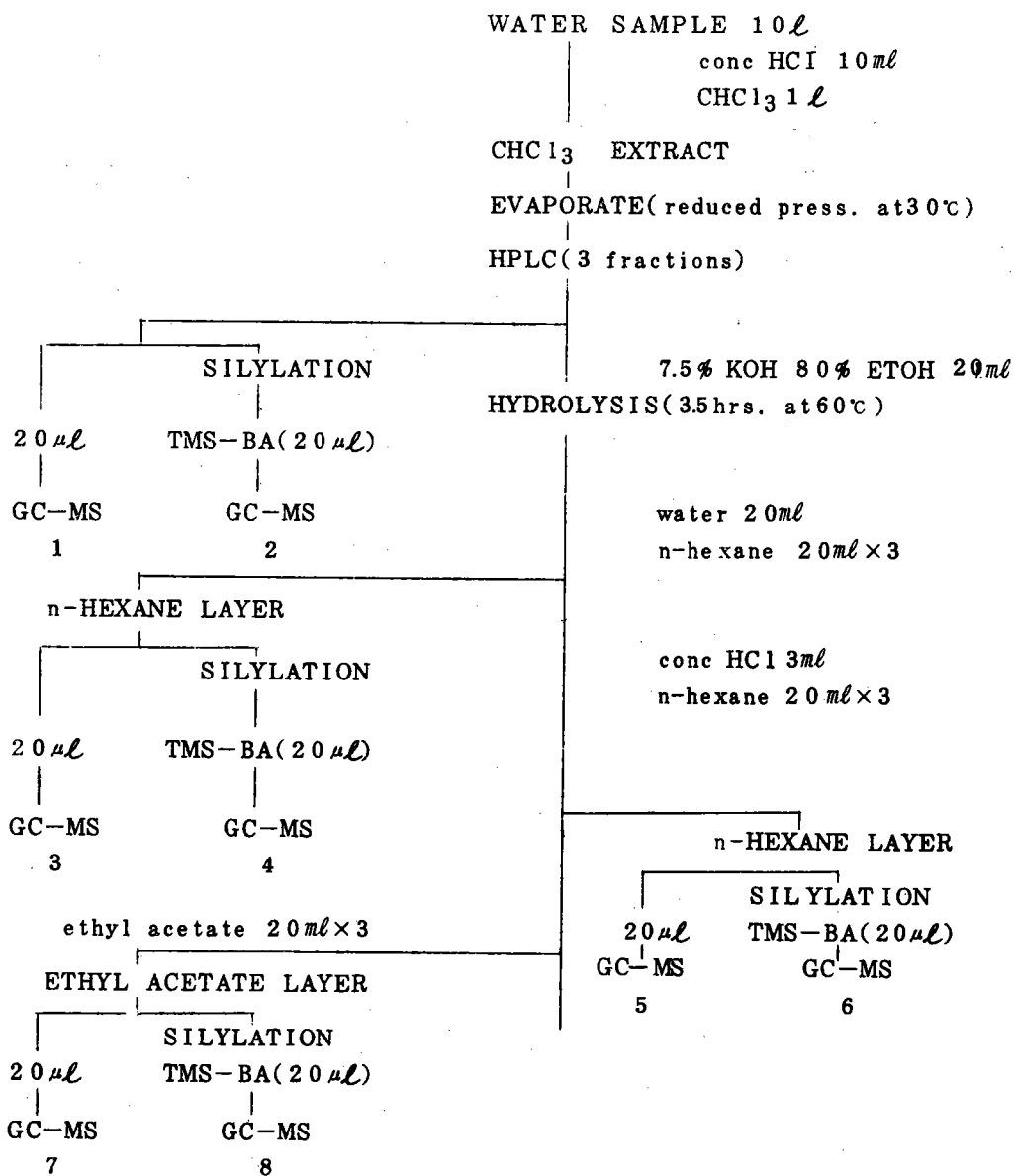
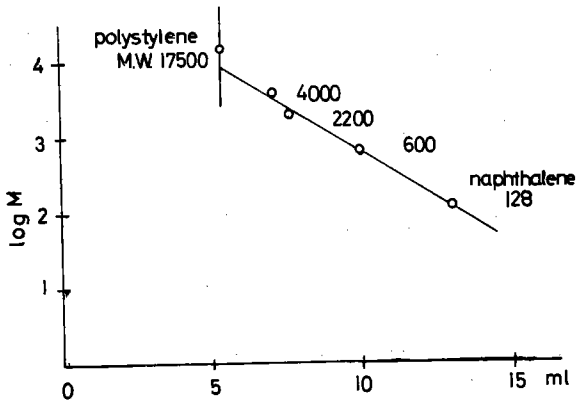


Fig.1 Analytical procedure.

Table 4 Concentrations of fatty acids in the sample. (Summation of the concentrations in each fraction)

Fatty Acids	µg/ℓ
C12	1.63
C14:1	0.23
C14	4.36
C15Me	2.36
C15br	0.89
C15	1.11
C16:1	22.8
C16	24.3
C17Me	0.73
C17br	0.49
C17	0.68
C18:1	14.3
C18	17.0
C20:1	0.45
C22:1	0.26

CALIBRATION CURVE OF OR-PVA-20000



MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF
RIVER TAMAGAWA
16. DEC. 1975

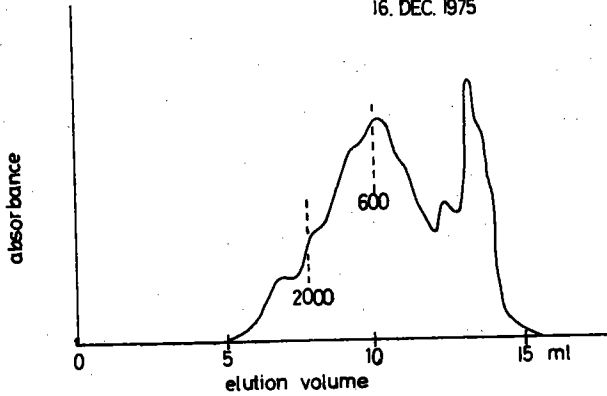


Fig. 2 Calibration curve and the distribution of molecular weight in the sample.

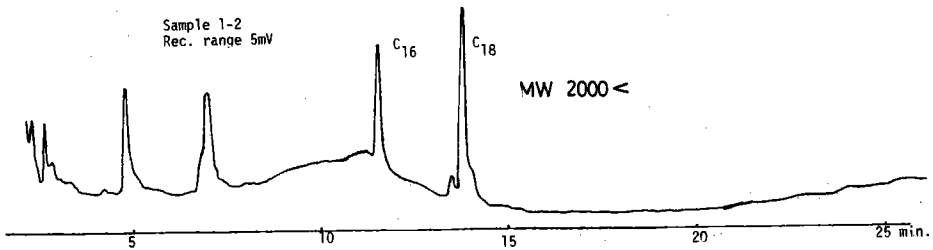


Fig. 3 Gaschromatogram (TICM) of non-saponified portion
in the fraction of molecular weight 2000<.
(in TMS derivatives)

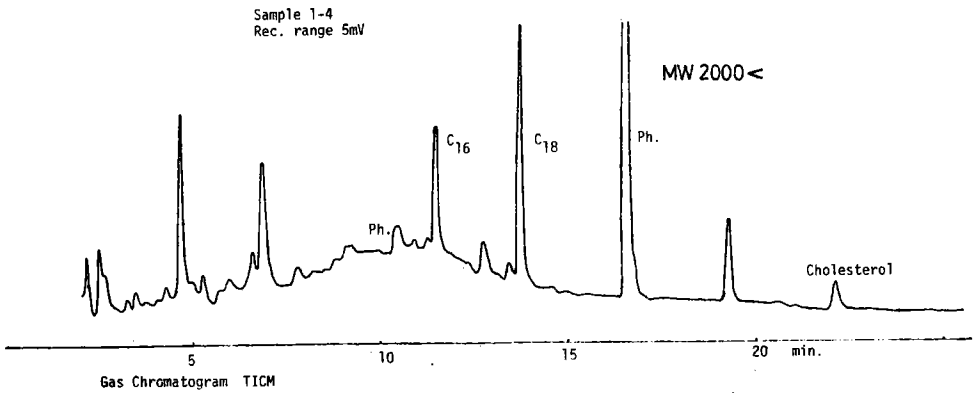


Fig. 4 Gaschromatogram (TICM) of alcohols and sterols in the fraction of molecular weight 2000<. (in TMS derivatives)

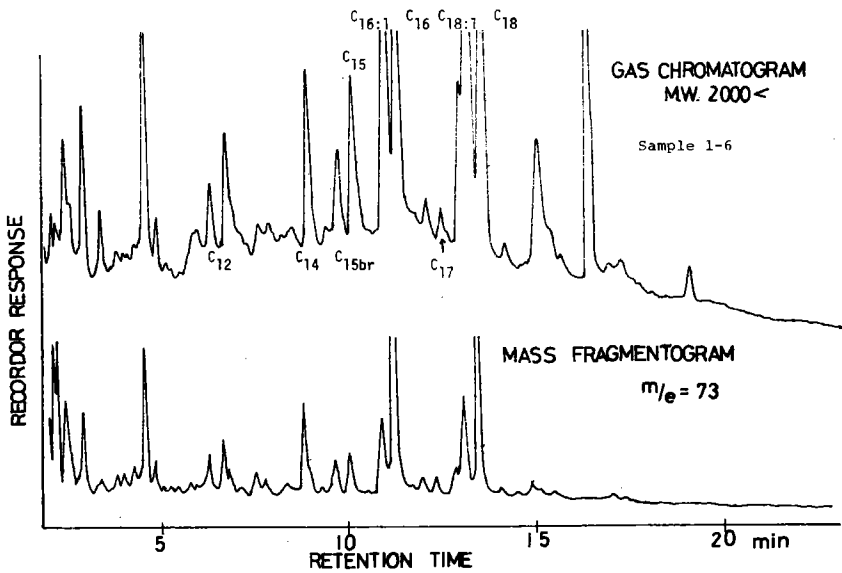


Fig. 5 Gaschromatogram (TICM) of fatty acids in the fraction of molecular weight 2000<. (in TMS derivatives)

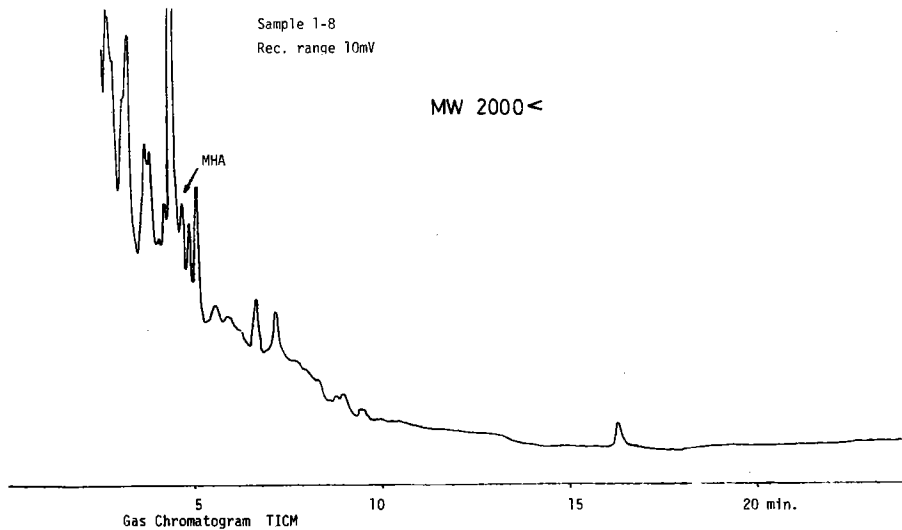


Fig. 6 Gaschromatogram (TICM) of polar organic compounds
in the fraction of molecular weight 2000< .
(in TMS derivatives)

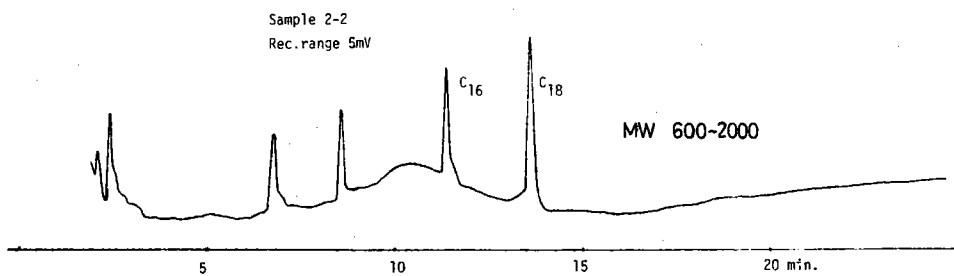


Fig. 7 Gaschromatogram (TICM) of non-saponified portion
in the fraction of molecular weight 600~2000.
(in TMS derivatives)

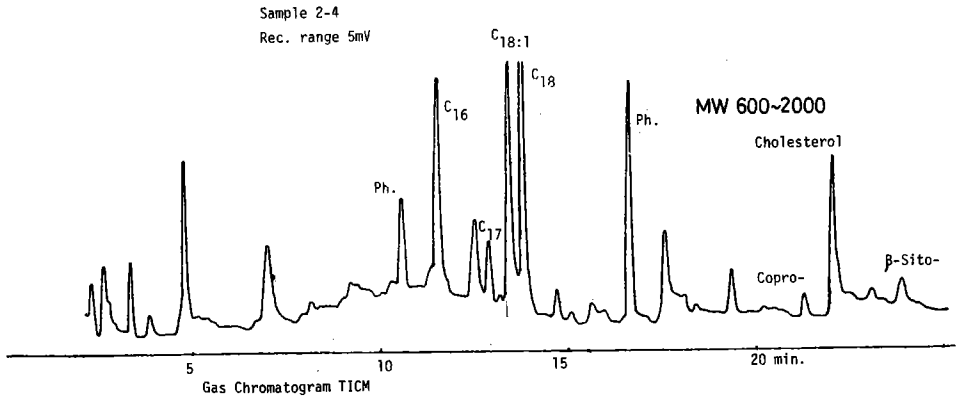


Fig. 8 Gaschromatogram (TICM) of alcohols and sterols in the fraction of molecular weight 600~2000. (in TMS derivatives)

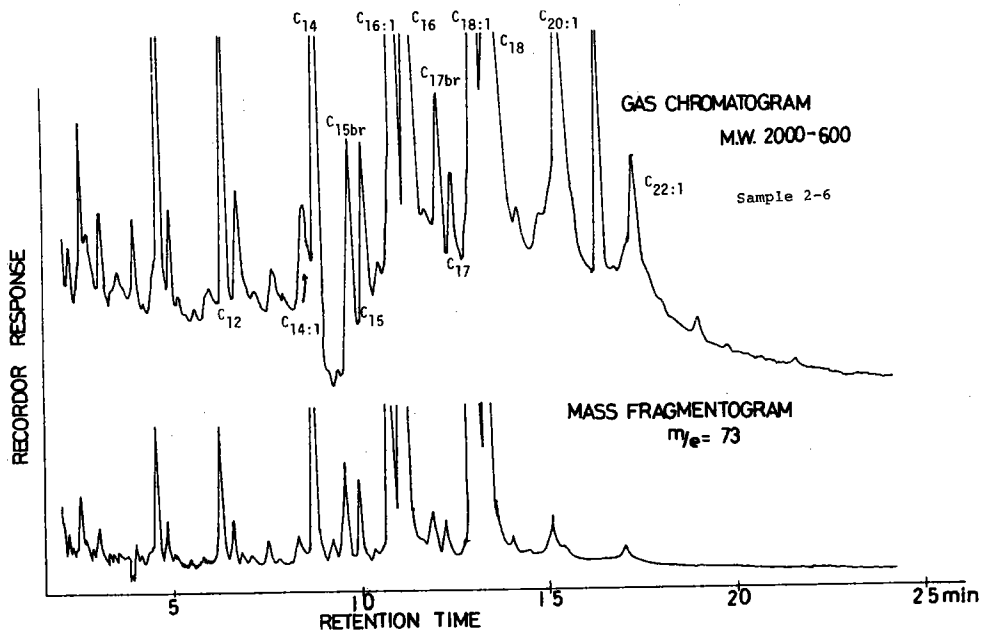


Fig. 9 Gaschromatogram (TICM) of fatty acids in the fraction of molecular weight 600~2000. (in TMS derivatives)

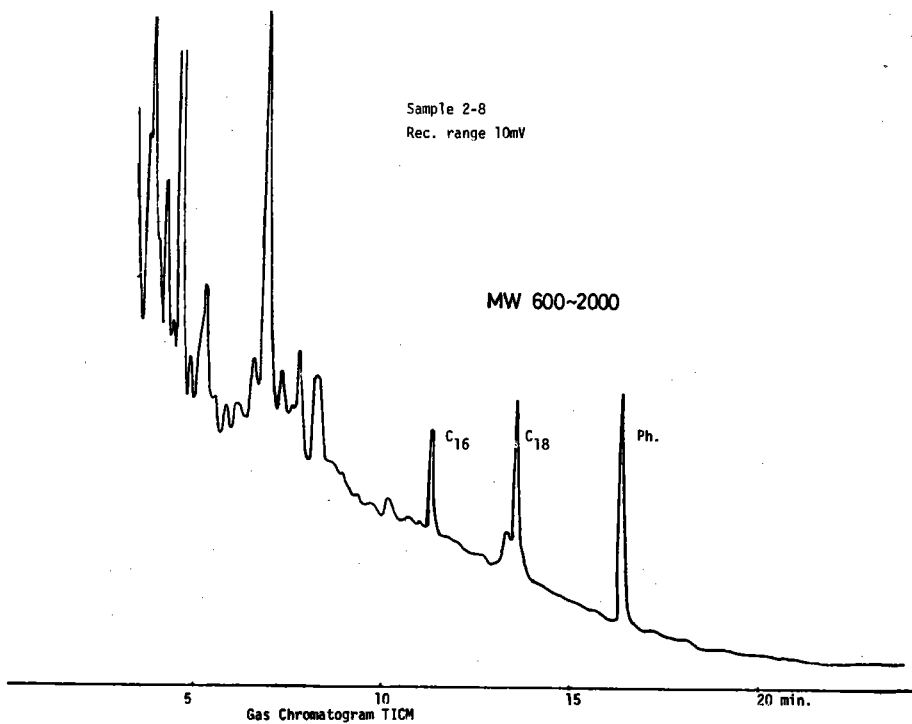


Fig. 10 Gaschromatogram (TICM) of polar organic compounds
in the fraction of molecular weight 600~2000.
(in TMS derivatives)

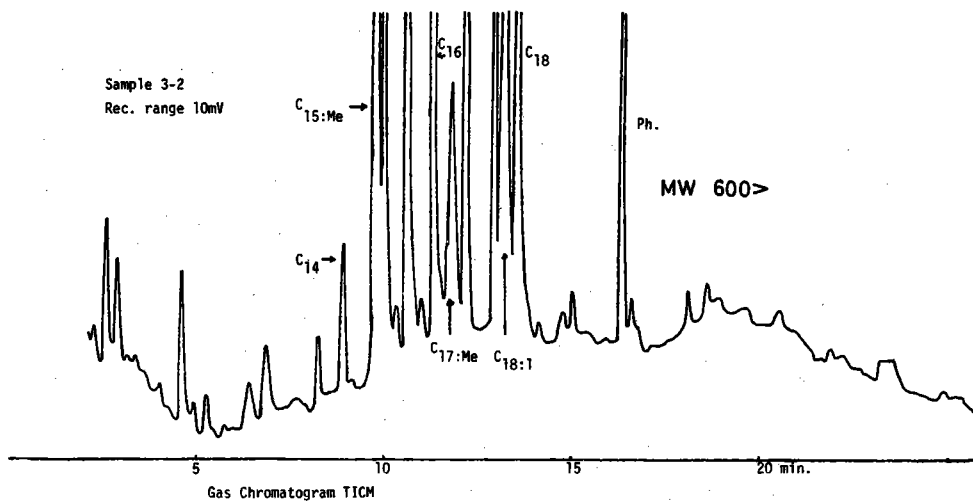


Fig. 11 Gaschromatogram (TICM) of non-saponified portion
in the fraction of molecular weight 600> .

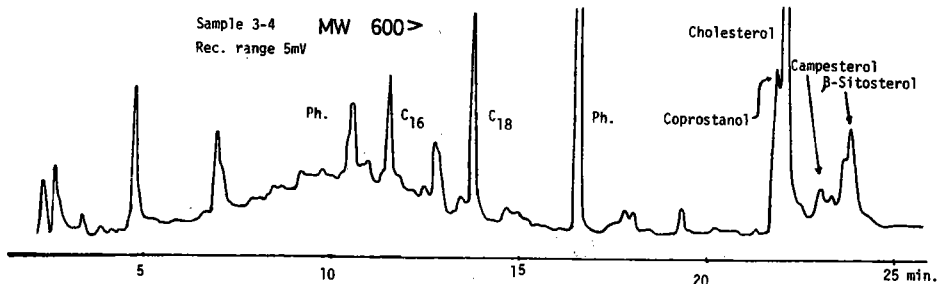


Fig. 12 Gaschromatogram (TICM) of alcohols and sterols in the fraction of molecular weight 600> (in TMS derivatives)

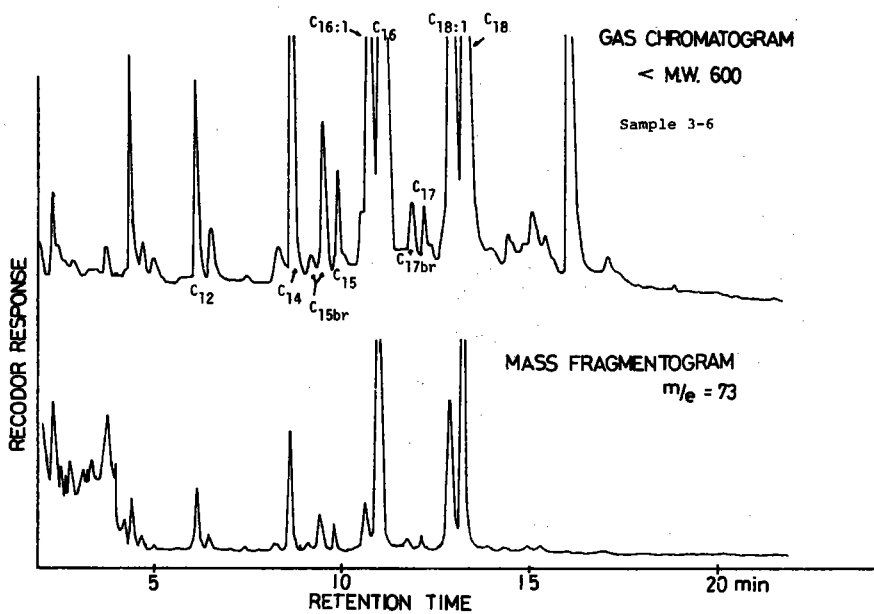


Fig. 13 Gaschromatogram (TICM) of fatty acids in the fraction of molecular weight 600> . (in TMS derivatives)

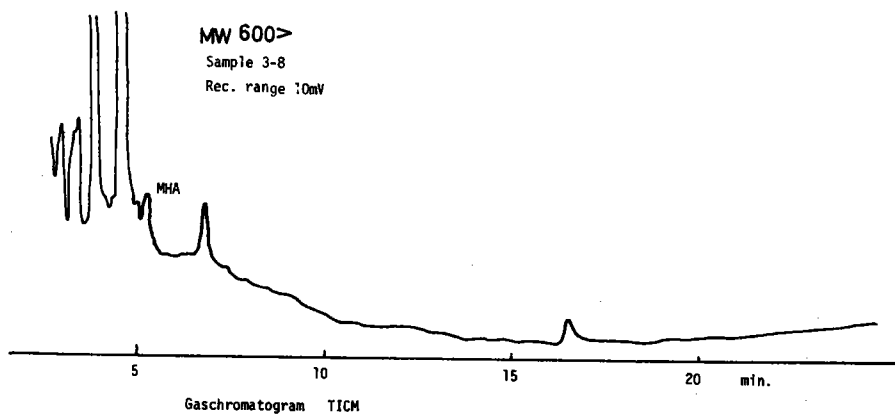


Fig. 14 Gaschromatogra (TICM) of polar organic compounds
 in the fraction of molecular weight 600>
 (in TMS derivatives)

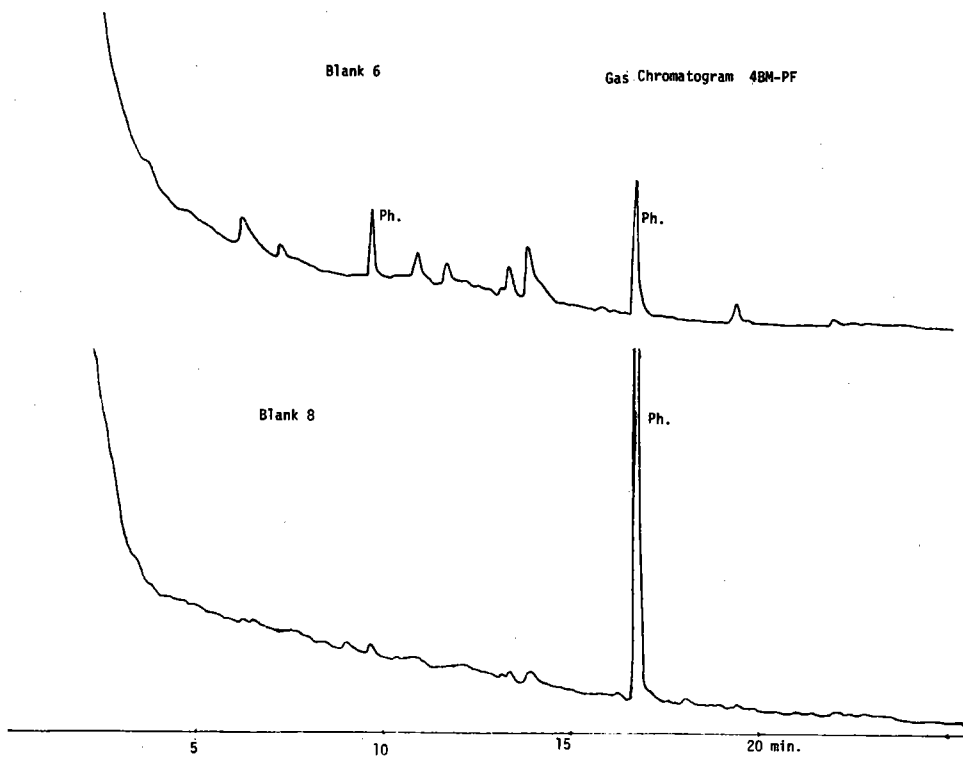


Fig. 15 Gaschromatogram of chloroform. (blank)

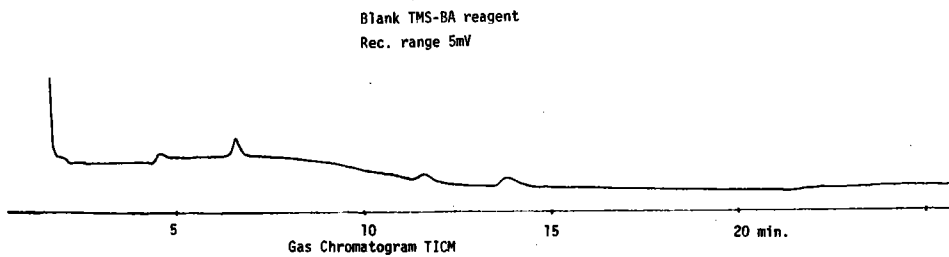
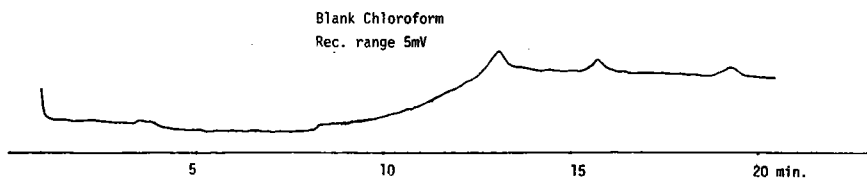


Fig. 16 Gaschromatogram(TICM) of chloroform eluent
through the HPLC column. (blank)

多摩川水中の多環芳香族炭 化水素の存在状態について

松 島 肇

1. ま え が き

多環芳香族炭化水素は石油、石炭、木材を初めとする有機物の不完全燃焼・熱分解により生成することから、都市並びにその周辺地域を初め広く自然環境中に分布している。そして、水中への供給源としては、工場排水・生活污水及び大気中降下物などがあることから、都市及び工業地域の河川水並びに沿岸海水においてその汚染が著しい。さらに、河川水によって運搬される多環芳香族炭化水素は化学的に安定で、脂溶性であるという性質から、水中の浮遊物質またはセストンなどがその挙動に重要な役割を果していると推察される。そこで、河川水中での存在状態などの知見を得ることは、多環芳香族炭化水素の物質循環及び環境汚染を把握する上において重要な課題であると考えられる。

水中の多環芳香族炭化水素の分析については、紫外吸収法・ケイ光法及びマスフラグメントグラフィーなどの方法がある。このうち、マスフラグメントグラフィーは分離・測定の迅速性及び検出感度の上で優れていることから、本定量法によって行なった。

水中の多環芳香族炭化水素の存在状態についての報告はほとんどないが、わずかに Borneff, Borneff and Kunte によって、河川水を急速濾過砂に通して捕集した浮遊物質を分析しているにすぎない。

そこで、本報では多摩川丸子橋上流 2 km 地点で 1973 年 8 月から 1974 年 6 月までの間に計 6 回採水し、その試料を原水、濾過水及び浮遊物質に分けて分析した結果を報告する。

2. 分 析 法

分析法については図 1 に示すが、すでに報告済みであるので、その概要を述べることにする。原水及び濾過水からの抽出分離定量法については、まず、水の適当量を取り、これにエチルアルコールを加えた後、クロロホルムで 3 回抽出し、ロータリーエバポレーターで抽出液を濃縮した。次に、フロリジルカラムを用いてベンゼン溶離でクリーンアップし、溶離液を減圧下で 1 ml 以下に濃縮した後、シリカゲルカラムを使用して、イソオクタンで脂肪族炭化水素を、イソオク

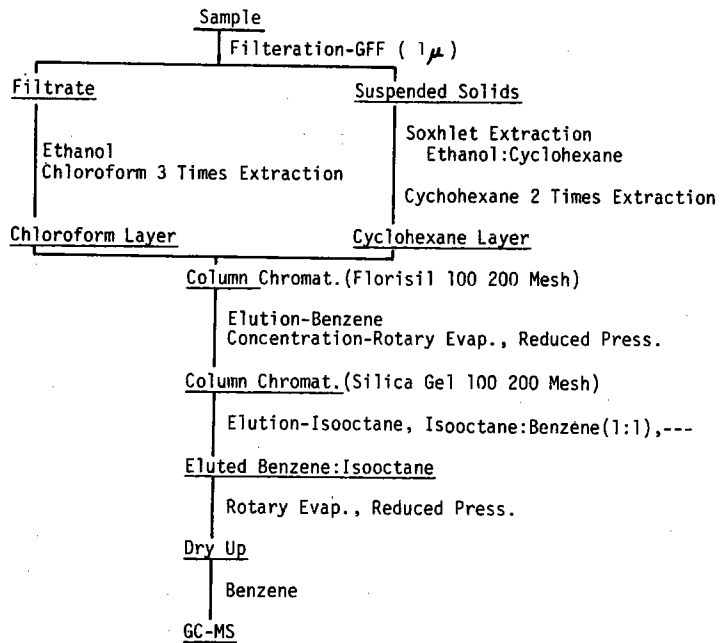


Fig. 1 Scheme for the analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in filtered water and suspended solids.

タン：ベンゼン（1：1）で多環芳香族炭化水素を溶離分画した。さらに、多環芳香族炭化水素分画を減圧下でドライアップし、これに一定量のベンゼンを加えて溶解し、ガスクロマトグラフ直結型質量分析計を使用してマスフラグメントグラフィーで同定・定量した。図2に多環芳香族炭化水素の標準物質によるマスフラグメントグラムなどを示す。

浮遊物質については、原水を加圧式濾過器でガラスファイバーフィルター（平均口径1マイクロン）に捕集し、これを円筒ガラスに入れ、エチルアルコール：シクロヘキサン（1：4）混合溶媒で48時間ソックスレー抽出した。次に、分液漏斗に移してシクロヘキサンで3回抽出し、抽出液をロータリーエバポレーターで濃縮した後、以下水の抽出分離定量法のフロリジルカラムによるクリーンアップ操作に続く。

ガスクロマトグラフ直結型質量分析計のガスクロマトグラフ条件は、カラムに1.5%シリコンOV-17-クロモソープW（80～100メッシュ）を用い、カラム温度180～280℃で5℃/minで昇温し、キャリアーガスにヘリウムを使用し、流速30ml/minとした。質量分析計の条件としては、イオン源温度310℃、イオン化電圧20 eV、イオン加速電圧3.4KV、トラップ電流60 μAなどとした。

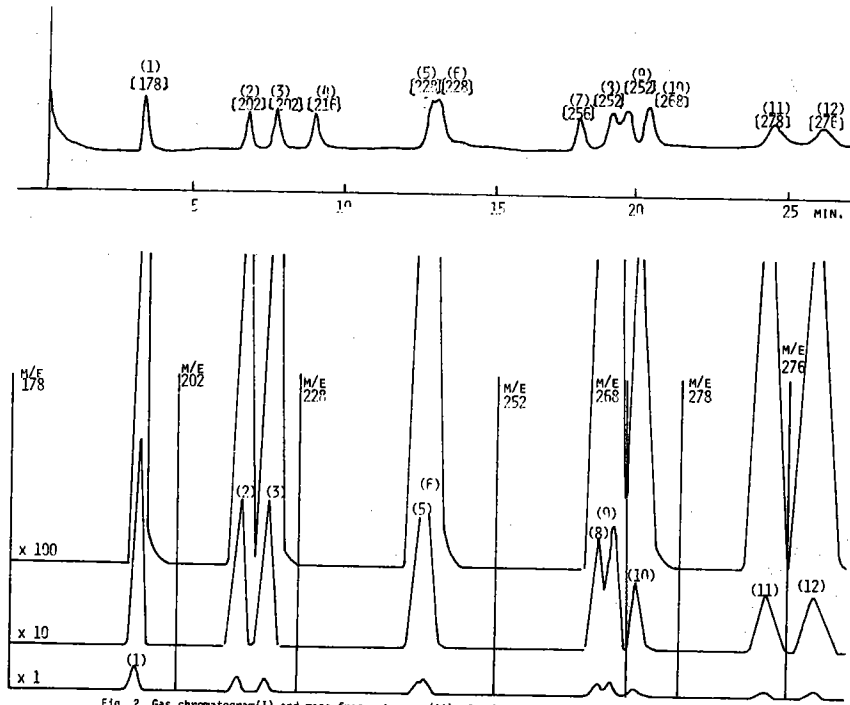


Fig. 2 Gas chromatogram(i) and mass fragmentograms(ii) of polynuclear aromatic hydrocarbons.

Sample: Standard substances
 Peak 1: Anthracene, 2: Fluoranthene, 3: Pyrene, 4: 1,2-Benzofluorene, 5: 1,2-Benzanthracene,
 6: chrysene, 8: 3,4-Benzopyrene (1,2-Benzopyrene), 9: Perylene, 10: 3-Methylchlanthrene, 11: 1,2,5,6-
 Dibenzanthracene, 12: 1,12-Benzperylene
 M/E: Mass of parent ion of each polynuclear aromatic hydrocarbons
 I⁺: Molecular weight of each polynuclear aromatic hydrocarbons
 GC Condition: Column: 1.5% OV-17 on Chromosorb W 80 - 100 mesh, 2m x 3mm ID, Temp.: 180 - 280 °C,
 Prog. Rate: 5°C/min., Carrier Gas: He 30 ml/min., Detector: T I C, Chart Sp.: 10mm/min.
 Mass Condition: Acc Volt: 3.4 KV, Cham. Temp.: 310°C, EL Energy: 20eV, Mult Gain: 3, Vis. Chart Sp.:
 10mm/min.

3. 結果及び考察

多摩川丸子橋上流 2 Km地点で採水し、分析した結果を表 1, 2, 3 に示す。

多環芳香族炭化水素の定量値

表 1, 2, 3 によると、原水・沔過水・浮遊物質ともにアントラセン+フェナントレン、フルオランセン、ピレン、1,2-ベンツフルオレン、1,2-ベンツアントラセン、クリセン、3,4-ベンツピレン(1,2ベンツピレン)、ペリレン、1,12-ベンツペリレンなどが同定・定量された。それらの濃度は、アントラセン+フェナントレン、フルオランセン及びピレンでは 100ppt を越える数値を示すこともあったが、その他の多環芳香族炭化水素では数 ppt から数十 ppt の範囲にあった。

次に、沔過水及び浮遊物質中の多環芳香族炭化水素濃度の総和を 100%とした場合に、(アントラセン+フェナントレン+フルオランセン+ピレン)濃度の和のみで、いずれの試料とも、60%以上を占めている。

また、浮遊物質重量あたりの多環芳香族炭化水素濃度は、平均値で、アントラセン+フェナ

Tab. 1 Polynuclear aromatic hydrocarbons in the Tama river water.

Compounds	19, Aug., 1973					31, Oct., 1973				
	UW (A) ppt	FW (B) ppt	SS (C) ppt	A/B+C %	C/B+C %	UW (A) ppt	FW (B) ppt	SS (C) ppt	A/B+C %	C/B+C %
Anthracene + Phenanthrene	46	36	12	96	25	152	116	48	93	29
Fluoranthene	26	22	9	84	29	46	31	30	75	49
Pyrene	24	18	7	96	28	44	26	30	79	54
1,2-Benzfluorene	9	7	3	90	30	13	10	18	46	64
1,2-Benzanthracene	} 12	8	11	63	58	12	9	6	80	40
Chrysene						17	11	11	77	50
3,4-Benzpyrene (1,2-Benzpyrene)	11	9	8	65	47	15	10	13	65	57
Perylene	6	4	4	75	50	4	6	6	33	50
3-Methylcholanthrene	N D	N D	N D	-	-	N D	N D	N D	-	-
1,2,5,6-Dibenzanthracene	N D	N D	N D	-	-	N D	N D	N D	-	-
1,12-Benzperylene	8	5	6	73	55	13	9	11	65	55
S S (ppm)	18					38				
T O C (ppm)	9.7					7.8				
D O C (ppm)	8.7					5.9				
P O C (ppm)	1.0					1.9				

UW: Unfiltered water FW: Filtered Water SS: Suspended Solids

Tab. 2 Polynuclear aromatic hydrocarbons in the Tama river water.

Compounds	7, Dec., 1973					2, March, 1974				
	UW (A) ppt	FW (B) ppt	SS (C) ppt	A/B+C %	C/B+C %	UW (A) ppt	FW (B) ppt	SS (C) ppt	A/B+C %	C/B+C %
Anthracene + Phenanthrene	161	141	30	94	18	163	153	119	60	44
Fluoranthene	49	32	24	88	43	131	115	117	56	50
Pyrene	41	27	22	84	45	97	86	83	57	49
1,2-Benzfluorene	14	8	7	93	47	27	20	23	63	53
1,2-Benzanthracene	} 14	9	8	82	47	32	26	31	56	54
Chrysene						34	27	33	57	55
3,4-Benzpyrene (1,2-Benzpyrene)	7	4	5	78	56	25	19	24	58	56
Perylene	N D	N D	N D	-	-	7	5	7	58	58
3-Methylcholanthrene	N D	N D	N D	-	-	N D	N D	N D	-	-
1,2,5,6-Dibenzanthracene	N D	N D	N D	-	-	N D	N D	14	-	(100)
1,12-Benzperylene	N D	N D	N D	-	-	16	10	16	62	62
S S (ppm)	16					19				
T O C (ppm)	12.7					18.8				
D O C (ppm)	10.1					11.3				
P O C (ppm)	2.5					7.5				

UW: Unfiltered water FW: Filtered water SS: Suspended solids

Tab. 3 Polynuclear aromatic hydrocarbons in the Tama river water

Compounds	27, April, 1974					12, June, 1974				
	UW (A) ppt	FW (B) ppt	SS (C) ppt	A/B+C %	C/B+C %	UW (A) ppt	FW (B) ppt	SS (C) ppt	A/B+C %	C/B+C %
Anthracene + Phenanthrene	26	18	49	39	73	203	191	97	70	34
Fluoranthene	27	15	53	40	78	183	152	113	69	43
Pyrene	26	10	38	54	79	124	104	82	67	44
1,2-Benzfluorene	7	4	9	54	69	33	24	22	72	48
1,2-Benzanthracene	19	5	16	90	76	44	33	34	66	51
Chrysene	19	6	15	90	76	50	34	37	70	52
3,4-Benzpyrene (1,2-Benzpyrene)	10	5	13	56	72	37	23	28	73	55
Perylene	3	2	7	34	78	9	8	10	50	56
3-Methylcholanthrene	N D	N D	N D	-	-	N D	N D	N D	-	-
1,2,5,6-Dibenzanthracene	N D	N D	7	-	(100)	16	10	14	67	58
1,12-Benzperylene	7	N D	7	(100)	(100)	21	11	17	75	61
S S (ppm)	32					34				
T O C (ppm)	7.9					10.0				
D O C (ppm)	5.8					6.7				
P O C (ppm)	2.1					3.4				

UW: Unfiltered water FW: Filtered water SS: Suspended solids

トレン 7.1 ppm, フルオランセン 4.8 ppm, ピレン 3.7 ppm など、ほとんどの物質が ppm オーダーであった。

原水中の多環芳香族炭化水素の抽出率

濾過水及び浮遊物質中のそれぞれの多環芳香族炭化水素濃度の和に対する原水中のそれらの濃度の占める割合を図 3 に示す。これによると、原水中の多環芳香族炭化水素の抽出率は 50% から 75% で余り良くない。この原因としては、原水から直接溶媒抽出すると、浮遊物質中の多環芳香族炭化水素の抽出率が悪いことに起因しているものと考えられる。表 1, 2, 3 から検討すると、浮遊物質中のそれらの濃度が濾過水中のそれらの濃度に比較して、相対的に高いほど、その抽出率が著しく悪くなる傾向がある。それ故、原水中のそれらの濃度を単純に比較することが難しくなるので、原水を濾過水と浮遊物質とに分離して分析することが望ましい。

水中での多環芳香族炭化水素の存在状態

多環芳香族炭化水素の水中での存在状態については次式によって表示することとする。

浮遊物質中多環芳香族炭化水素濃度 $\times 100 / (\text{濾過水} + \text{浮遊物質})$ 中多環芳香族炭化水素濃度

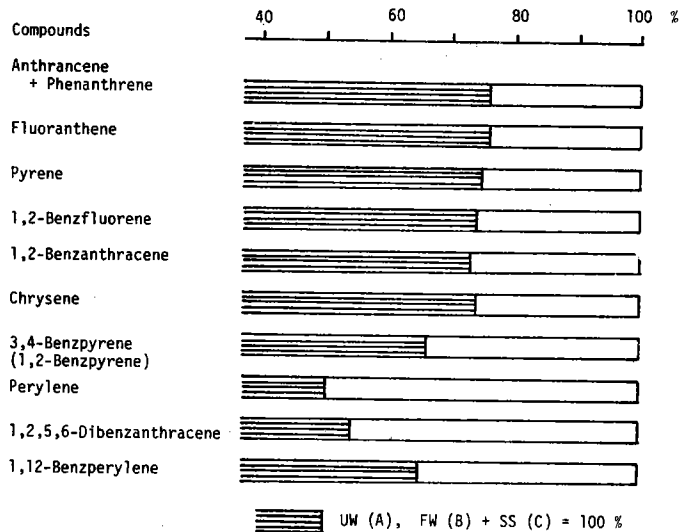


Fig. 3 The percentage of polynuclear aromatic hydrocarbons in the unfiltered water(UW) to polynuclear aromatic hydrocarbons in the filtered water (FW) and the suspended solids(SS).

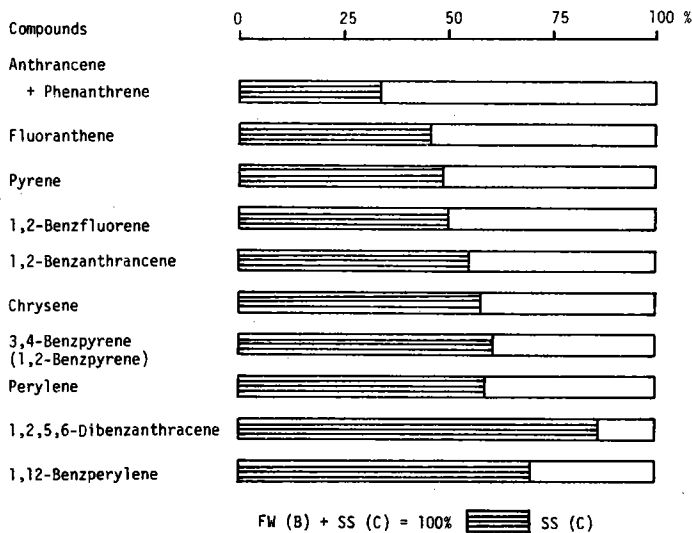


Fig. 4 The percentage of polynuclear aromatic hydrocarbons in the suspended solids (SS) to polynuclear aromatic hydrocarbons in the filtered water (FW) and the suspended solids (SS).

即ち、多環芳香族炭化水素の浮遊物質への濃縮率を示している。その結果を図4に示す。

これによると、平均値として、アントラセン+フェナントレンのみが30%台であるのに対して、クリセン・3,4-ベンツピレン(1,2-ベンツピレン)・1,12-ベンツピレンなどの他の多環芳香族炭化水素はほぼ50%以上が浮遊物質に濃縮されていることになる。しかし、この結果は平均値でのことであって、個々の試料の分析結果について検討すると、前述した結果は比較的多環芳香族炭化水素濃度が高い数値の場合にその傾向がある。一方、その濃度が比較的低い場合は、浮遊物質へのそれらの濃縮率が前者に比べて相対的に低くなる傾向にある。そして、どちらの場合でも、浮遊物質への多環芳香族炭化水素の濃縮率がほぼ50%以上を占めるものは、1,2-ベンツアントラセン・クリセン・3,4-ベンツピレン(1,2-ベンツピレン)・ペリレン、1,12-ベンツペリレンなどがある。また、どちらの場合でも、多環芳香族炭化水素の分子量が大きくなればなるほど、浮遊物質へのそれらの濃縮率が一層大きくなることが明らかになった。

これらの原因としては、水に対する多環芳香族炭化水素の溶解度は、その分子量が大きくなればなるほど減少することに起因しているものと考えられる。

文 献

- Searl, T.D., Cassidy, F.J., King, W.H. and Brown, R.A. : "An analytical method for polynuclear aromatic compounds in coke oven effluents by combined use of gas chromatography and ultraviolet absorption spectrometry." *Anal. Chem.*, 42, 954~958 (1970)
- Kunte, H. : "Carcinogenic substances in water and soil. Part XVIII: The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of combined thin-layer chromatography and fluorescence measurement." *Arch. Hyg.*, 151, 193~202 (1967)
- 松島 肇, 半谷高久 : "マスフラグメントグラフィーによる水中の多環芳香族炭化水素の定量." *分析化学*, 24, 505~511 (1975)
- 松島 肇 : "ガスクロマトグラフ・マススペクトロメーターによる多摩川水中の多環芳香族炭化水素の定量." 都市水域における有機物の存在形態とその起源に関する研究, 昭和49年度文部省特定研究(人間生存)中間報告書, 研究代表者 半谷高久, 48~58 (1975)
- Borneff, J. : "Carcinogenic substances in water and soil. Part XV: Interim results of the former investigations." *Arch. Hyg.*, 148,

1~11(1964)

o Borneff, J. and Kunte, H : "Carcinogenic substances in water and soil. Part XVII : About the origin and evaluation of the PAH in water." Arch. Hyg., 149, 226~243(1965)

多摩川水中の溶存有機物組成と クロロフィルの時間変化

落合正宏，山崎正夫

まえがき

天然水中の有機物は溶存態有機物と懸濁態有機物に大別できる。これらの有機物は水系によりその起源が異なり、構成する有機物の組成も異なる。また天然水中の有機物は極めて多くの種類の有機物より成ることが考えられ、その有機物の組成を知ることは物質循環を理解する上で重要かつ必要である。特に多摩川の様な極めて汚濁の進んだ都市河川においては、人類汚濁により直接的に廃出される有機物と河川水中で光合成により生産される二次汚濁有機物とが混在し、物質循環におけるこれらの有機物の役割は複雑である。これまで河川水中の有機物に関する報告⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾は少なく、特に時間変化については報告がない。本報では溶存有機物のうち有機炭素、炭水化物、アミノ酸、メチレンブルー活性物質について報告する。さらに光合成による二次汚濁によりこれらの有機物が供給される可能性を知るために光合成生物の指標としてクロロフィル量の測定を行った。

方 法

サンプリング：分析に供せられた試水は全て前出の小椋らの報告にある試水を共通に使用した。サンプリングは1975年8月6日～7日にかけて30時間、1時間ないし4時間おきに行った。クロロフィルの分析には試水のろ過に用いられたWhatman社のGF/C グラスファイバーフィルターを使用した。

分析方法：溶存有機炭素(DOC)、溶存炭水化物(DCHO)、溶存アミノ酸(DAA)の各分析および有機炭素量への換算は、前報⁽³⁾と同様に行った。メチレンブルー活性物質(MBAS)の値は、前出の小椋らのデータを用いた。

クロロフィルa, bの分析は収光々度法を用いたStrickland and Parsons⁽⁴⁾の方法により分析。すなわち、グラスファイバーフィルター上のクロロフィルを9.0%アセトンにより抽出、一定容量に定容後ガラスキューベット(5-cm-path-length)により、9.0%アセトンを対照溶液に用いて665, 645, 630 n.mの各波長の収光度を測定後、計算式に

あてはめクロロフィル a, b を計算した。

結果と考察

多摩川水中の溶存有機炭素, 溶存炭水化物, 溶存アミノ酸, メチレンブルー活性物質, クロロフィル a, b の測定結果を表 1-a, 1-b, および図 1, 2 に示す。また各々の有機化合物が溶存有機炭素に対して占める割合を表 1-c に示す。

Table 1-a 多摩川水中の有機物, クロロフィルの時間変化

Sample	TOC	DOC	TOC-DOC	DON	Chl-a	Chl-b
	mg-C/ℓ			mg-N/ℓ	mg/m ³	
6-00	7.49	5.81	1.68	0.42	27.4	7.2
01	7.49	5.55	1.94		29.3	7.9
02	7.18	5.81	1.37		29.7	7.6
03					26.9	7.0
04	6.85	5.31	1.54	0.45	23.9	6.7
05	7.03	5.00	2.03		23.2	6.8
06	6.51			0.18	22.5	7.7
07	6.64	4.91	1.73		21.6	7.4
08	6.28	4.87	1.41	0.44	23.1	8.1
09	6.73	5.13	1.60		27.9	9.8
10	6.89	5.50	1.39	0.35	39.1	10.8
11	6.89	5.27	1.62		32.4	10.1
12	7.00	5.07	1.93	0.55	31.8	8.0
13	7.29	5.10	2.19		37.9	10.5
14	7.75	4.96	2.79	0.41	55.4	15.2
15	7.59	6.11	1.48		50.9	12.3
16	8.20	5.10	3.10	0.46	60.7	13.5
17	8.01	4.79	3.22		59.2	11.5
18	8.28	5.75	2.53	0.39	62.1	11.8
19	7.77	5.24	2.53		58.5	10.7
20	8.17	5.60	2.57	0.48	51.2	9.8
21	7.64	5.34	2.30		40.1	7.9
22	8.55	5.84	2.71	0.51	37.7	8.1
23	7.77	5.63	2.14		33.4	8.5
7-00	7.40	5.71	1.73	0.54	27.2	7.8
01	7.62	5.98	1.64		30.4	7.6
02	8.18	6.01	2.17	0.45	25.5	6.5
03	7.59	5.98	1.61		25.8	8.0
04	6.95	5.64	1.31	0.36	24.6	7.1
05	9.30	5.98	3.33		39.9	6.7

Table 1-b 多摩川水中の溶存炭水化物, 溶存アミノ酸, MBAS の時間変化

Sample	DCHO			DAA		MBAS	
	mg/l	mg-C/l	$\mu\text{mol/l}$	mg-C/l	$\mu\text{g-N/l}$	mg/l	mg-C/l
6-00	1.30	0.52	3.36	0.20	4.7	1.17	0.73
04	1.16	0.47	2.75	0.16	3.9	1.05	0.65
08	0.98	0.39	4.11	0.24	5.8	1.02	0.63
12	0.98	0.39	2.71	0.16	3.8	1.03	0.64
16	1.05	0.42	4.25	0.25	6.0	1.04	0.64
20	1.17	0.47	3.18	0.18	4.5	1.11	0.69
7-00	1.18	0.48	3.14	0.18	4.4	1.15	0.71
04	1.18	0.47	4.75	0.27	6.7	1.12	0.69

Table 1-c 多摩川水中の溶存炭水化物, 溶存アミノ酸, MBAS の溶存有機炭素および溶存有機窒素に対する割合

Sample	A	B	C	A+B	A+B+C	DAA-N DON
	DCHO DOC	DAA DOC	MBAS DOC			
6-00	9.0	3.4	12.6	12.4	25.0	11.2
04	8.9	3.0	12.2	11.9	24.1	8.7
08	7.9	4.9	12.9	12.8	25.7	13.2
12	7.7	3.2	12.6	10.9	23.5	6.9
16	8.2	4.9	12.5	13.1	25.6	13.0
20	8.4	3.2	12.3	11.6	23.9	9.4
7-00	8.4	3.2	12.4	11.6	24.0	8.1
04	8.3	4.8	12.2	13.1	25.3	18.6

多摩川水中の溶存有機物について述べる前に、都市汚濁河川において問題となる二次汚濁の原因となる光合成生物の時間変化について述べる。現在多摩川流域には、立川、富士見他の下水およびし尿処理場が存在し、その処理廃水を多摩川に流している。現在行われている処理方法は、有機物を分解させた結果出来る窒素、リンの無機化合物を処理することなく流している。これらの無機化合物は水中の微生物や光合成生物の栄養塩となる。本報での試水の採水地点は、調布取水堰の上流約15mの地点で、堰のために多摩川の流れが急に遅くなる地点であり、処理場および家庭下水からの窒素やリンの無機栄養塩類を、光合成生物が利用しやすい地点であると考えられる。これらの点を考えに入れ本実験での測定結果を見ると、溶存酸素およびクロロフィル量は、昼間の16時ないし17時にピークを有する急激な時間変化を示す。本研究において得られた昼間におけるクロロフィル量の 70mg/m^3 の値は、富栄養湖の代表と言われる霞ヶ浦の夏期の値よ

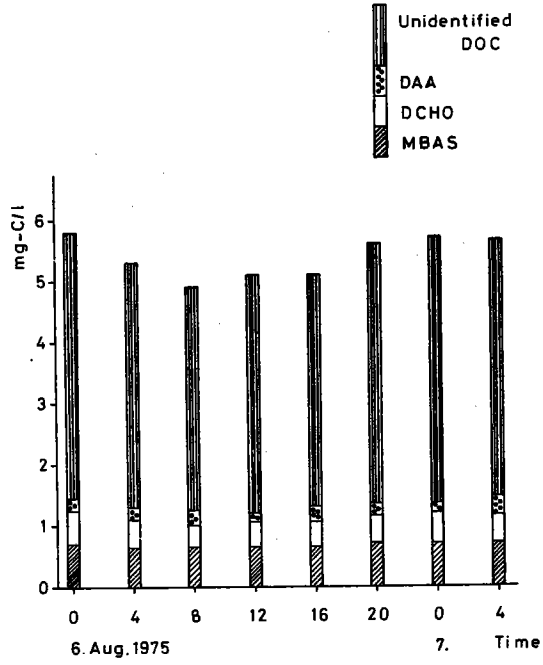


Fig. 1 多層相対組成物組成の時間変化

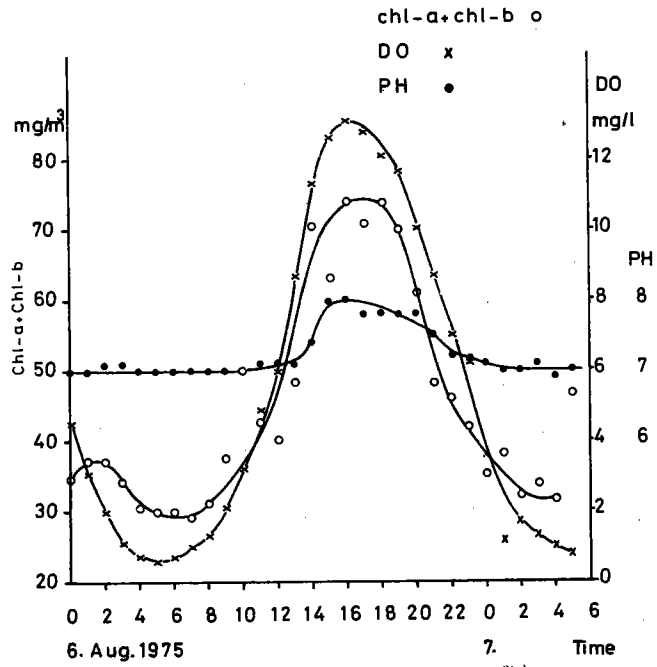


Fig. 2 多層相対組成物組成の時間変化

りも多い。溶存酸素、クロロフィル量の増大さらに光合成に伴う特徴的現象であるPHの増大と、本採水地点においては昼間に極めて活発に光合成が行われていると考えられる。また溶存酸素の時間変化を見ると、夜間においては10%以下となり本研究においては表層水のみしか測定しなかったため詳細は不明であるが、下層においては嫌氣的になることが十分に考えられる。昼間における溶存酸素の大過剰と考え合せると、有機栄養細菌による有機物の分解もかなり活発に行われているものと考えられる。

多摩川水中の溶存有機物組成については、昨年の報告書でも述べた。本実験とは採水地点、季節が異なり直接比較は出来ないが、類似の結果が得られた。溶存有機炭素は $4.79 \sim 6.11 \text{ mg-C/l}$ と昨年の値よりも約40%高い。夏期においては生物活動が活発になるため、一般に溶存有機炭素濃度が高い値を示すことによるものであろう。しかしながら溶存炭水化合物と溶存アミノ酸は、各々 $0.39 \sim 0.52 \text{ mg-C/l}$ 、 $0.16 \sim 0.27 \text{ mg-C/l}$ と昨年の値とほとんど変わらない。昨年の報告書において示した様に、昨年の試水中の溶存有機物は24時間の分解実験では、ほとんど分解されず生物的に安定であることを示したが、一般に易分解性有機物と考えられている炭水化合物やアミノ酸濃度が生物的に安定と考えられた有機物組成と同程度しか含まれていないことは、多摩川水中の溶存有機物が夏期においても生物的に安定な有機物であると考えられる。これは多摩川のように極めて汚濁化された河川水中では、光合成により作られた易分解性有機物は極めて速く有機栄養細菌により分解されてしまい、われわれの行う化学分析では測定されないのかも知れない。他の富栄養化した湖沼である中沼や霞ヶ浦では、クロロフィルと炭水化合物の間に正の相関が見られ炭水化合物が光合成生物により作られ水中にリークするためではないかと考えられる。しかし多摩川においては、クロロフィル-炭水化合物間には特に関係は見られない。

人類汚濁の直接の結果と考えられるメチレンブルー活性物質量は、溶存有機炭素の12~13%を占めほとんど一日中安定している。

本実験において測定された溶存有機物成分より多摩川水中での溶存有機物の組成を炭素ベースにして考えると、炭水化合物は8.4%アミノ酸は3.8%にしかならず両者の合計でも12.2%しかない。この値はメチレンブルー活性物質の占める割合12.5%を合わせても24.7%にしかならず、残る75%が未同定の有機物であることがわかる。

溶存有機窒素については、窒素を含む有機物としてアミノ酸しか測定していないが、いくつかの湖沼⁽⁶⁾⁽⁷⁾およびGockeの報告⁽⁵⁾に比べて極めて低く8~19%しかアミノ酸により説明されない。この値は他の湖沼においては、約20~60%がアミノ酸-Nとして説明されることを考えると、多摩川水中の有機物が極めて複雑な組成の有機物より成ると考えられる。

参 考 文 献

- 1) 小倉紀雄他 : 陸水雑, (1), 23-30, (1975)
- 2) 田中庸央他 : 水処理技術, 16, (7), 667-670, (1975)
- 3) 落合正宏他 : 水処理技術, 17, (2), 53-56, (1976)
- 4) J.D.H. Strickland and T. R. Parsons : A Practical Handbook of Seawater Analysis, (Second edition), Fisheries Research Board of Canada, (1972)
- 5) V.K. Gocke : Arch. Hydrobiol., 67, (3), 285-367, (1970)
- 6) 落合正宏他 : 日本陸水学会大分にて講演 (1975)
- 7) 落合正宏他 : 未発表

夏期多摩川における水質の時間変動ならびに それによって推定された 光合成量および分解量について

小椋 和子* 黒田 良隆* 塩谷 真*
浜名 浩* 田名部修弘* 安孫子春彦*
山崎 正夫* 落合 正宏*

序

多摩川はその源を山梨県塩山市の笠取山に発し、全長約120km、流域面積1,240km²の河川である。流水は小河内ダム・羽村堰で大部分取水され、羽村の下流域にはかんがい期に2t/sが流出するにすぎない¹⁾。ゆえに我々が利用している中流域の水は、秋川からの流れと上流からの水および排水で占められている。調布取水堰において測定された年間の平均流量は46年度で13.9t/sである²⁾。また同河川への排水負荷量は、工場排水によるものと家庭排水によるものの比がBODに換算すると、4:5である³⁾。このうち、家庭排水によるものは流域人口から推定されるのが通常であるが、この流域人口は昭和44年度で、230万人と出されている。現在、この中流域（羽村から丸子橋まで）で名実ともに下水道の役割を果たしているのは、大きく見積っても30%程度と推定される。

この水域における家庭排水に起因する汚染物質の濃度は、上流から下流に向かって増加するが必ずしも一様な増加でなく、所々で濃度的に減少することが知られている。この現象は、河川の自浄作用のみの貢献ではなく、おそらくは多摩川の河床の複雑な伏流水に負うところがたと推察される。

多摩川については今までいろいろの観点で、多くの機関でその水質が調査されてきた。すなわち自浄作用については、手塚⁴⁾、半谷⁵⁾、土屋⁶⁾、汚濁負荷については、

東京都、建設省などで検討されてきた。また統計的扱いによって市川⁶⁾らは、河川によって海にはこぼれる物質量が洪水時に最も多く、COD、SSなどは平常時は、河川に負荷された物質量の一部が流れているにすぎないことを明らかにしている。

著者らは今までにあらわされているデータ、すなわちCODやBODなどのような、有機物全体を示すものでなく、その起源が比較的限られているところの分子指標物質を使って、河川水の流下機構、水質の相互関係、数値の代表性などを検討することをこころみた。分子指標物質として、人間や哺乳動物の尿の中に存在するコプロスタノールを用いた。

測定は、都水道局の水質調査結果から最も水量が安定している、7月中旬～8月中旬および11月中旬～1月中旬を測定日として選び、今回は8月6日0時より8月7日5時まで30時間の連続（1時間間隔）測定をおこなった。このような時間変動の測定は、建設省ならびに、合業⁷⁾によるBOD、DOの測定例（日野橋）がある。

今回は、一般項目の変動および、それらから推定される光合成量と分解量について夏期の測定例に基づき報告する。洪水時における物質の動きは光合成による藻類の付着の割合、負荷された物質の沈殿の機構から逆に推算されるものとして、まず平常時を測定することを目的とした。

方法：

1) 採水および分析までの処理

調布取水堰の上流約15m、川の中央付近（川幅約95m）

* 東京都立大学理学部

の表層水をガラスびんで採取し、ただちにWhatman GF/Cでろ過をおこなった。Whatman GF/Cフィルターはあらかじめ550°Cで2時間焼成した。溶存酸素は現場で固定し、持ち帰り測定をおこなった。全有機炭素用の試料を除き、他の水質測定用には全試料を均一に混合した後分配した。窒素測定用は濃塩酸でpH 2として測定時まで保存した。ろ過した試料はただちに低温室(4°C以下)に保存し、採水終了日および翌日から測定をおこなった。フィルター上の懸濁物は、ろ過後ただちに冷凍保存をおこなった。分子量分画用試料はポリびんで冷凍保存をおこない、他の試料はガラスびんで低温保存をおこなった。

測定項目

pH, 水温, 気温, 塩素イオン, COD, TOC(全有機炭素), DOC(溶存有機炭素), リン酸態リン, アンモニア態窒素, 亜硝酸態窒素, 硝酸態窒素, 溶存有機態窒素, 懸濁態窒素, 懸濁態炭素, MBAS(メチレンブルー活性物質), 溶存酸素, ステロール類, クロロフィル, 炭水化物, アミノ酸, 分子量分布, 有機溶媒抽出物, 炭化水素。流量は調布取水所の観測値を使用した。

測定方法

今回報告する水質項目の測定法を次に示す。

pH: 比色による。

塩素イオン: 硝酸銀による沈殿滴定(モール法)

COD: 硫酸酸性100°Cにおける過マンガン酸カリ消費量から求めた。

TOC, DOC: Menzel-Vaccaro 法⁸⁾

リン酸態リン: モリブデンブルーによる比色

アンモニア態窒素: ピリジンピラゾロン法

溶存有機窒素: 試水150mℓに10%水酸化ナトリウム1mℓを加え、ビーカーで加熱濃縮後、ケルダールフラスコに移し、蒸発乾固をおこなう。次に濃硫酸2mℓ, 過硫酸カリウム0.1gおよび5%硫酸銅水溶液数滴を加え、加熱分解をおこなう。溶液の色が淡緑色ないし淡青色に変化したら加熱をやめ、室温まで冷却後、フェノールフタレイン数滴および30%水酸化ナトリウムを加え、pH 8~10に合わせる。溶液を水蒸気蒸留装置に移し水蒸気蒸留をおこない、発生するアンモニアを0.01N硫酸5mℓに吸収させ、0.01N水酸化ナトリウム溶液で滴定をおこない、次式により有機窒素を求めた。全操作にわたりブランクをおこない結果を補正した。

$$\text{DON-N} = 14.0 \times f \times \frac{(b-a)}{V} \times 1000 \quad (\text{ppm})$$

f: 0.01N NaOHのファクター, b: ブラン

ク滴定値, a: 試料の滴定値, V: 試料量 (mℓ)

硝酸態窒素: ヒドラジン-硫酸銅で還元をおこない亜硝酸態としてGR試薬で比色定量した。

亜硝酸態窒素: GR試薬による比色。

懸濁炭素および窒素: CHN分析器(Yanaco CHN-CORDER MT-2)により分析。

MBAS: 大槻ら⁹⁾の方法で、溶媒として1,2-ジクロロエタンを使用した。

溶存酸素: 工場排水試験法による(JIS K 0102)。測定を2回ないし3回おこない、算術平均を使用した。測定値の平均値からのカタヨリは溶存有機窒素を除き10%以内にとどまった。

結果: 流下中に成分は変化するが塩素イオンは一定変化しないと仮定してその時間的変化率を計算したところ、図-1, 表-1に示すように10%以内におさまった。

それに対して溶存酸素の変化にともなう質的变化が、多かれ少なかれすべての成分にみられた。塩素イオンの変化は負荷された物質の量の変動を示していると考えられるが、先に述べたようにあまり大きな変化がみられなかった。以下、各水質項目の時間変化の関連、窒素の収支、光合成について順に検討をおこなう。

I. 水質の変動

1. 流量変動

測定日前後の流量の時間変動を図-2に示す。測定日を含め午前8時から12時にかけて平均流量の10%の減少

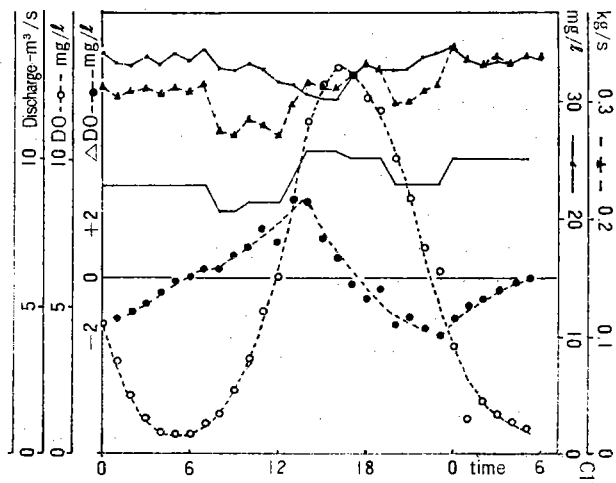


図-1 流量, 溶存酸素, 溶存酸素の変化量および塩素イオンの濁度と負荷量

8月6日0時~8月7日5時

がみられた。この繰り返しのパターンを示す原因について、まず第一に考えられることは上流における大量の取水(10,000 t)である。この理由としては濃度に変化がみられないことがあげられる。第二に考えられることは、大きな団地、ならびに下水処理場、または工場排水の夜間の影響がこの時間帯に調布取水堰にあらわれたとする考え方である。流量の変化で第二にあげられる特徴

は、14時付近に最大値を示す日が大半であったことである。流量変動による負荷量の変動は水質の濃度変動が平均値から10%以内(塩素イオン、溶存有機炭素、MBA Sなど)であったのに対し、より大きな振幅を示す。

2. 溶存酸素の変動

溶存酸素の量、ならびに1時間の変化量を図-1に示す。溶存酸素の最大値は16時にみられた、8月5日から

表-1 水質・流量および塩素の時間変動ならびに負荷量¹⁾

Time	A. T. °C	W. T. °C	pH	DO		Discharge m ³ /s	Cl ⁻	
				mg/ℓ	Saturated %		mg/ℓ	Load g/s
6-0	29.5	28.7	7.0	4.53	59.1	9.15	34.2	313
6-1	28.5	28.3	7.0	3.11	40.3	9.15	33.5	306
6-2	28.2	27.7	7.1	2.00	25.7	9.15	33.9	310
6-3	28.2	27.2	7.1	1.13	14.4	6.15	34.0	311
6-4	28.0	26.7	7.0	0.69	8.7	9.15	33.7	306
6-5	27.9	26.4	7.0	0.63	7.9	9.15	34.1	312
6-6	28.1	26.2	7.0	0.67	8.3	9.15	33.7	308
6-7	30.0	26.3	7.0	1.00	12.6	9.15	34.2	313
6-8	30.8	26.8	7.0	1.34	17.0	8.28	33.0	273
6-9	31.6	27.2	7.0	2.14	27.3	8.28	32.7	270
6-10	32.7	27.6	7.0	3.22	41.3	8.56	33.1	284
6-11	35.0	28.0	7.1	4.87	62.8	8.56	32.6	279
6-12	32.0	27.2	7.1	6.02	76.7	8.56	31.7	271
6-13	35.0	28.0	7.1	8.67	111.9	9.43	31.3	295
6-14	33.0	28.0	7.4	11.26	125.2	10.30	30.5	314
6-15	32.1	27.9	8.0	12.52	161.3	10.30	30.2	311
6-16	31.3	27.9	8.0	13.11	168.9	10.30	30.0	309
6-17	30.2	28.0	7.8	12.84	165.7	10.02	32.2	322
6-18	29.4	27.9	7.8	12.09	155.9	10.02	32.8	329
6-19	28.8	27.8	7.8	11.67	150.1	10.02	32.4	325
6-20	28.4	27.5	7.8	10.03	128.4	9.15	32.4	296
6-21	28.0	27.8	7.5	8.71	112.1	9.15	33.5	297
6-22	25.5	27.0	7.2	7.00	88.9	9.15	33.5	306
6-23	24.8	26.8	7.2	6.22	78.8	9.15	33.8	309
7-0	24.8	26.5	7.1	3.63	45.8	10.02	34.3	343
7-1	25.0	26.0	7.0	1.15	14.4	10.02	33.2	332
7-2	25.2	26.0	7.0	1.75	21.9	10.02	32.8	329
7-3	24.6	25.8	7.1	1.33	16.6	10.02	32.9	330
7-4	25.0	25.2	6.9	1.01	12.5	10.02	33.6	336
7-5	24.6	25.3	7.0	0.83	10.3	10.02	33.1	332

±0.07

±0.3

Average

Total/day (6-0-6-24)

Discharge 800.6×10³t, Cl⁻ 25t

9.27 32.75

6-0; 8月6日(1975年)0時

A. T.; 気温, W. T.; 水温

DO; 溶存酸素の濃度(mg/ℓ)と飽和率(%), 流量(m³/s), 塩素イオンの濃度(mg/ℓ)と負荷量(g/s)

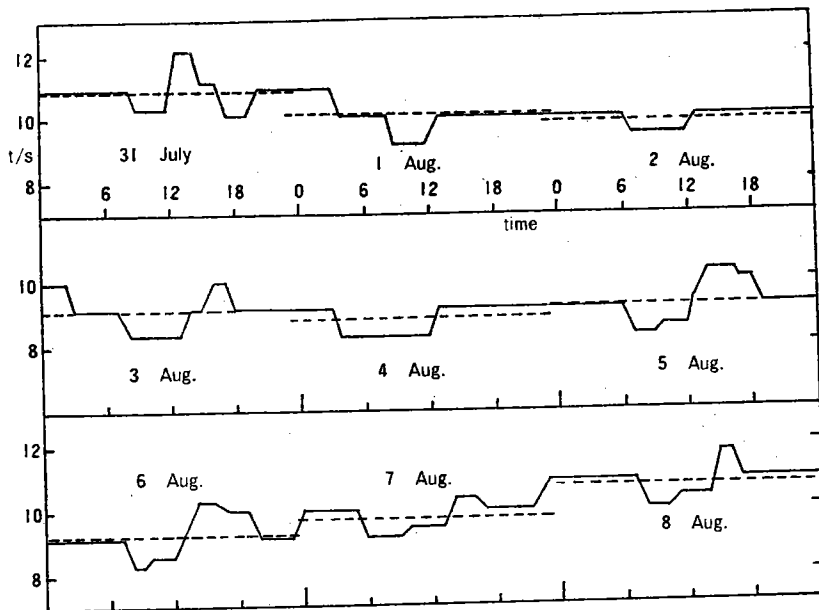


図-2 採水地点の流量変化 7月31日～8月8日
(玉川取水所のデータによる)

14日にかけて(9, 10, 11日の3日を除き)同時刻に最大値を示していることが、同地点に設置されたモニター装置の記録(都公害研)により推察された。同図のDOの増減曲線により、光合成は13時と14時の間に最大を示すことがわかる。それ以後光合成は急速に能力を落とし、16時を過ぎると分解による溶存酸素の消費が優先する。合葉ら⁷⁾が1972年8月15日から16日にかけておこなった日野橋における測定結果では、最大の溶存酸素は13時30分にみられ、表面照度は11時30分に極大値を示している。今回の調査では、溶存酸素の増大曲線は12時まで一次反応式に従っている。

3. 塩素イオン, TOC, DOC, COD, 全無機態窒素, 全溶存態窒素, MBAS, pHの濃度変動および負荷量の変化

塩素イオンは生活排水の指標として重要な意味を持つ。工場排水による負荷を一応無視して計算をおこなうと、人間が1日に排泄する量を5g/日・人、その他で消費する量を5g/人・日と仮定すると、1日の負荷量25,084t/日は250万人に相当する。また半谷ら¹⁰⁾が統計上から求めた1日の使用量17g/人・日を仮定すると、上流人口は150万人と計算された。多摩川の流域人口は調布堰上流で200万人(排水が流入する人口)前後であることと照し合わせ、ほぼ近似値を与えている。すなわち、工場排水の影響よりも生活排水によるものが塩素イオンの場合には優先しているものと考えてさしつかえなから

う。

図-1に示されるように塩素イオンは10時から16時まで減少し、一方、TOCは光合成の影響で16時から18時に最大値がみられた。その平均値からの変動幅は10%である。一方、DOCはこの間にも変動はみられない。懸濁物の有機炭素は16時に最大を示し、光合成がおこなわれない時間からの変動は150%である(表-2, 図-3)。

全無機態窒素(TIN)、全溶存態窒素(TDN)は後に詳細に述べるが、アンモニア態窒素がその変動を決める因子となる。図-4に示すように16時に極小値を示す。それに対して懸濁態窒素は同時刻に極大値であった。

MBASは安部¹¹⁾によると、多摩川河川水の場合、そのうちの80%程度がABSであると推定された。今回の測定では、ABSを区別して測定してはいないので必ずしも生活排水との関連性はMBASからは求められないが、時間的変動をみると、0時に最大値を示し、8時に最低値を示している。1日の平均からのずれは±7%である。採水地点の観察によると、2時から4時にかけて同堰下で大量の泡が発生していることが2日連続してみられた。

pHは光合成とともに7から8.4までのぼり、その後、定常に戻った。pHは、pHメーターでは同河川のような懸濁物が多い場合には正しい値を示し難い。図に示した数値は比色によって求めたものである。ろ過した試料ではpHメーターはただちに正しい値を示した。このこと

は自動測定をする時に問題となる点であろう。

Ⅱ. 窒素の変動

先に述べたように同地点の河川水中の窒素は、大部分アンモニア態窒素で占められる(表-3, 図-4)。溶存酸素が最大値を示す16時にアンモニア態窒素は最小値を示す。この原因は、明らかに光合成物質への直接的また

は間接的なとりこみがあったと考えてよい。また後述のように、系外への放出も考えないと収支として合わなくなる。硝酸態窒素はアンモニア態窒素の極少時と一致せず、18時から20時にかけて最大値がみられた。

平均濃度からのずれは、最大値を示す場合にも18%以内にとどまった。亜硝酸態窒素は14時に最低値を示し、硝酸態窒素の最大時よりも2~4時間おくれてピークが

表-2 水質の時間変動と負荷量(2)

Time	TOC	DOC	mg-C/l		COD O ₂ -mg/l	PO ₄ -P mg/l	MBAS mg/l
			T-D	P-C			
6-0	7.49	5.81	1.68	1.57	6.70	0.62	1.17
6-1	7.49	5.55	1.94		6.69		
6-2	7.18	5.81	1.37		6.88	0.66	
6-3					6.39		
6-4	6.85	5.31	1.54	1.54	6.18	0.65	1.05
6-5	7.03	5.00	2.03		6.14		
6-6	6.51				6.11	0.58	
6-7	6.64	4.91	1.73		5.97		
6-8	6.28	4.87	1.41	1.46	5.78	0.58	1.02
6-9	6.73	5.13	1.60		5.49		
6-10	6.89	5.50	1.39		5.70	0.66	
6-11	6.89	5.27	1.62		5.65		
6-12	7.00	5.07	1.93	2.59	5.72	0.55	1.03
6-13	7.29	5.10	2.19		5.17		
6-14	7.75	4.96	2.79		4.90	0.61	
6-15	7.59	6.11	1.48		5.17		
6-16	8.20	5.10	3.10	3.50	5.30	0.44	1.04
6-17	8.01	4.79	3.22		4.96		
6-18	8.28	5.75	2.53		5.12	0.50	
6-19	7.77	5.24	2.53		5.20		
6-20	8.17	5.60	2.57	2.68	5.43	0.62	1.11
6-21	7.64	5.34	2.30		5.79		
6-22	8.55	5.84	2.71		5.95	0.67	
6-23	7.77	5.63	2.14		6.04	0.65	
7-0	7.40	5.71	1.69	1.73	5.28	0.71	1.15
7-1	7.62	5.98	1.64		5.42		
7-2	8.18	6.01	2.17		5.79	0.74	
7-3	7.59	5.98	1.61		5.77		
7-4	6.95	5.64	1.31	1.40	5.55	0.55	1.12
7-5	9.31	5.98	3.33		5.99		
	±0.05	±0.05	±0.05	±0.05	±0.20	±0.03	±0.10
Average	7.48	5.46	2.02		5.69		1.09
Total/day (6-0-6-24)							
TOC 5930kg-C, DOC 4280kg-C, T-D 1650kg-C, P-C 1780kg, COD 4440kg, PO ₄ -P 470kg, MBAS 860kg							

TOC:全有機炭素, DOC:溶存態有機炭素, T-D:TOC-DOC, P-C:懸濁態炭素, MBAS:メチレンブルー活性物質

みられた。平均濃度から22%のずれがみられた。

各態の窒素の負荷量からみた割合は、無機態で78.9%、溶存態有機窒素が8.5%ならびに懸濁態窒素が12.6%であった。このうち無機態窒素は、アンモニア態が73%、亜硝酸態が4.5%、硝酸態が22.5%である。

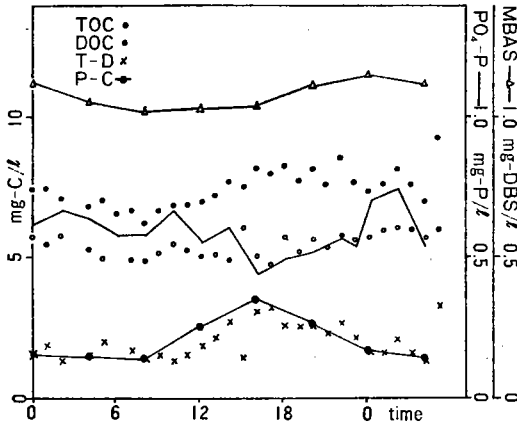


図-3 全有機炭素 (TOC), 溶存炭素 (DOC), 全有機炭素-溶存炭素 (T-D), 懸濁態炭素 (P-C), MBAS, およびリン酸態リン (PO₄-P)

8月6日0時~8月7日5時

全窒素の時間変動が他の因子に比べて非常に高い理由として、2つの可能性があげられる。その一つは、塩素イオン量が最低である16時に全窒素が最低であることから、もともと負荷された量が少ないと考えられることである。先に述べたように全窒素のうち60%以上はアンモニア態であることから、下水からのアンモニア態の流入が少ないとみて塩素との相関をとってみた。

$$\text{塩素イオン濃度} = \text{全無機態窒素} \times 0.34 + 31.5$$

で塩素イオン全量の13%程度に対して無機態窒素の変動があったことから、負荷された窒素の13%しか残存していないということも考えられる。しかしながら、下水処理場排水中のTOCと窒素の負荷の割合をみても現在河川で得られた結果⁽¹⁾⁽²⁾と大きな差が認められないので、以上のことは考えにくい。

第二に考えられることは、光合成の間にアンモニア態窒素が空气中に放出されることである。赤野²⁾は尿処理排水でクロレラを培養し、アンモニア態窒素が大気中へNH₃として除去されることを報告している、実験は7日間にわたりおこなわれており、筆者らの測定結果にただちにあてはめることはできないが、窒素の収支を考えるとNH₃または窒素ガスとして系外へ放出したと推察せざるを得ない。ただし、先にも述べたように塩素イオンが

表-3 水質の時間変動と負荷量 (3) mg/l

Time	NO ₂ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	TIN	DON	TDN	P-N	T-N
6-0	0.22	0.83	2.5	3.55	0.42	3.97	0.48	4.45
6-2	0.18	0.75	3.6	4.53	—	—	—	—
6-4	0.18	0.81	6.6	7.59	0.45	8.04	0.51	8.55
6-6	0.15	0.72	1.7	2.57	0.18	2.75	—	—
6-8	0.16	0.75	6.0	6.91	0.44	7.35	0.48	7.83
6-10	0.15	0.76	3.3	4.21	0.35	4.56	—	—
6-12	0.14	0.79	2.2	3.13	0.55	3.68	0.70	4.38
6-14	0.14	0.80	0.7	1.64	0.41	2.05	—	—
6-16	0.16	1.01	0.4	1.57	0.46	2.03	0.87	2.90
6-18	0.18	1.10	1.4	2.68	0.39	3.07	—	—
6-20	0.21	1.08	2.0	3.29	0.48	3.77	0.72	4.49
6-22	0.22	1.10	3.8	5.12	0.51	5.63	—	—
7-0	0.21	1.02	1.5	2.73	0.54	3.27	0.51	3.78
7-2	0.19	0.90	3.0	4.09	0.45	4.54	—	—
7-4	0.18	0.76	3.0	3.94	0.36	4.30	0.39	4.69
Average	±0.006	±0.05	±0.4	±0.40	±0.50	±0.50	±0.07	±0.50
Total/day (6-0-6-24)	0.18	0.88	2.8	3.84	0.43	4.07	0.58	5.13
TIN 3110kg, TDN 3450kg, T-N 3950kg, DON 340kg, P-N 500kg								

TIN; 全無機態窒素, DON; 溶存態有機窒素, TDN; 全溶存態窒素,

P-N; 懸濁態窒素, TN; 総窒素

減少する時間と光合成の時間が一致したために解析が困難である。今回の測定の主目的である尿中のステロールの存在量の結果から、窒素の収支についてより詳細な議論が可能となるであろう。ステロールについては別稿で議論をおこなう。

次に PN の DON, TDN, TN に対する比, ならびに各態の C/N について若干述べてみよう。表-4 に示されるように PN の DON に対する比は, 光合成のない時はほとんど 1 である。すなわち同量であるが, 光合成の最も盛んな時期は DN が DON の 2 倍量に近づく。DON 自身は時間の変動はあまり大きくないことから, PN はあきらかに無機態窒素から光合成されて増加したと考えてよい。

このことは PN/TDN, PN/TN についても同じことが

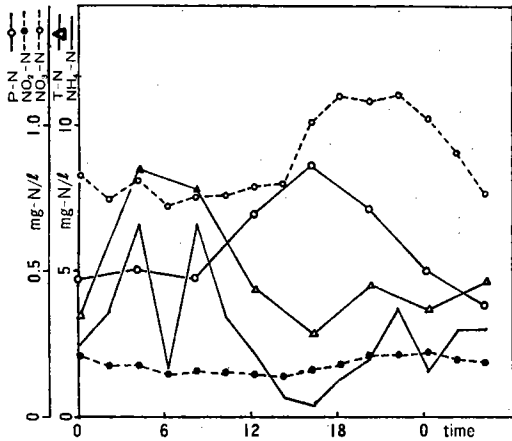


図-4 窒素の変化

懸濁態窒素 (P-N), 硝酸態窒素 (NO₃-N),
亜硝酸態窒素 (NO₂-N), アンモニア態窒素
(NH₄-N), および全窒素 (T-N)

8月6日0時~8月7日5時

いえる。その値は PN/TDN の場合は, 光合成のない時は 0.1 であるのに対して光合成の活発な時は 0.4 となる。また PN/TN は 0.1 から 0.3 に増加する。このことは通常 PN が全窒素の 10% 程度であるのに対して光合成の時期は 30% に増加し, 窒素が光合成によってとりこまれたことがアンモニア態窒素の放出と同時に十分考えられる。

また C/N について考察してみると, TOC/TN が 1.5 から 3 であることは, 下水処理場排水やし尿処理場排水のそれとほとんど一致している。ただし光合成の 2.8 は若干高すぎ, この点からいっても光合成の時期のアンモニア態窒素の放出が予想される。

PC/PN は 3 から 4 まで変化している。この低い値は, タンパク性物質が多いことを示している。すなわち懸濁態物質はタンパク質を多く含んでいる可能性がある。それに対して溶存態の C/N, すなわち DOC/DON は傾向は明瞭には示していないが光合性の際に若干減少するように思える。約 9 から 15 まで変化しているがこの高い値は, いわゆる土壌学で使われているフミン酸やフルボ酸の C/N と一致している。光合成の際に低くなるのは, 光合成物質が分解されてきたことを示すと考えた方がフミン酸類が酸化分解されたと考えるより妥当であろう。また TOC/TDN は前に述べたように, 懸濁態物質と溶存態物質とその性質が大分異なるので, その合成にはあまり意味がないが, 光合成物質の影響によってその時期には, いわゆる光合成物質の C/N と同じになることがわかる。すなわち夜間には高い値を示すが, これは分解されない安定物質の影響が大きかったのが光合成時期には, 光合成物質による影響が大きく, 低い値を示すようになる。

以上のことから, かなり極論かもしれないが, 光合成された物質のみが急速に分解されてしまってもともと安定な物質として供給されたものは, ほとんど分解されて

表-4 SS, 各態に対する懸濁態窒素の比ならびに C/N

Time	SS mg/l	PN/DON	PN/TDN	PN/TN	TOC/TN	PC/PN	DOC/DON	TOC/TON
6-0	18.4	1.16	0.12	0.11	1.68	3.3	14.0	8.37
6-4	13.3	1.13	0.06	0.06	0.80	3.1	11.8	7.14
6-8	8.5	1.09	0.06	0.06	0.80	3.0	11.1	6.82
6-12	16.3	1.27	0.19	0.15	1.60	3.7	9.21	5.60
6-16	25.6	1.89	0.42	0.30	2.83	4.0	11.1	6.17
6-20	14.7	1.50	0.19	0.16	1.82	3.7	11.7	6.81
7-0	17.9	0.94	0.15	0.13	1.96	3.4	10.6	7.05
7-4	14.9	1.08	0.09	0.08	1.48	3.6	15.6	9.27
Average	16.2	1.26	0.16	0.13	1.62	3.5	11.9	7.15

いないのではないかと推察される。

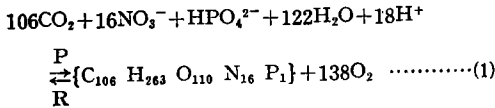
Ⅲ. 光合成について

溶存酸素は、1日のサイクルで飽和率が8%から170%に変化することが明らかとなった。このことは活発な光合成ならびに分解が水中で微生物によりおこなわれていることを示す。従来、光合成は河川においては付着藻類の量によって検討されてきたが、今回の結果では、懸濁態炭素の光合成による増加がみられたことから、必ずしも付着藻類だけで議論できないことが判明した。懸濁態炭素の増加にもかかわらず、溶存酸素は若干減少する傾向がみられたが、ほとんど変化がないことがわかった。そこで著者らは溶存酸素の変化量から光合成の理論値を求め、実際の懸濁態炭素の増加量がその何割に相当するか検討をこころみた。まず第一にこれらの反応が同一水塊で起こっていること、第二に溶存酸素の増大量と光合成の終了時での酸素の減少量の和が光合成による酸素の放出量に等しいと仮定した。

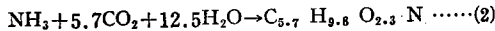
算出はRichardによる海洋の光合成の化学量論式、および合葉ら⁷⁾が使用した化学量論式に従っておこなった。

以下に量論式を示す。

Richardの量論式



合葉らの量論式



光合成および分解の速度は時間によって変化することは当然であるが、分解量は検討できないのでここでは一律に20時から24時までの溶存酸素の減少量を分解速度と仮定して計算をおこなった。

溶存酸素の増加量(8時~12時): 4.68mg/l

(12時~16時): 7.09mg/l

溶存酸素の減少量(20時~24時): 6.40mg/l

実測値を表-5に示す。また(1)および(2)式に従って計算して求めた理論値、および実測値の理論値に対する割合を表-6に示す。

以上の結果により、先にあげた仮定が使用上さしつかえないならば、理論的に求めた光合成量の20~40%が懸濁物として流下することになる。また塩素イオン量の変化にともなうこの時間帯の炭素および窒素の負荷量の変動を計算上換算しても、上記割合は1~2%増加するにとどまる。

次にC/NでみるとTezukaら¹³⁾が同河川で研究をおこなった際の付着性物質のC/Nは5.3~7.6であり、調査地点に最も近い地点のC/Nは5.5である。今回の結果では、表-5に示すように8~12時が5.1、12~16時が6.4であり、それに近い結果を得ている。一方、富栄養化が進んでいる日光湯の湖で採取した植物プランクトン(主として*Asterionella*)のC/Nは6.8である。今回の調査の懸濁態物質が付着藻類から剝離したものか、または植物プランクトンか不明である。いずれにしても、これらの光合成物質は急速に分解されることは間違いない、少なくともそのうちの30~40%、すなわち懸濁態物質は完全に分解することが判明した。また付着性生物として残された

表-5 8時より12時, 12時より16時までの溶存酸素, P-C, P-N, P, T-Nの増減量 mg/l

Time	O ₂	P-C	P-N	P-C/P-N	P	T-N
8-12	4.68 11.08	+1.13	+0.22	5.14	-0.03	-3.78
	6.40					
12-16	7.09 13.49	+1.09	+0.17	6.41	-0.11	-1.57
	6.40					

表-6 化学量論式によって計算された光合成生産量と実測値の比較 mg/l

Time	eq.	Theoretical Value				% of The Result	
		C	N	P	C/N	C	N
8-12	(1)	3.19	0.56	-0.078	5.7	35.4	39.3
	(2)	3.79	0.78		4.9	29.8	28.2
12-16	(1)	3.89	0.68	-0.095	5.7	28.0	25.0
	(2)	4.61	0.94		4.9	23.6	18.1

物質の分解量は、今までの議論にあると100%となるはずであるが実際にはそうではない。その分は下水中の有機物の分解に使用されていると考えられる。先に述べたC/Nの議論になれば、下水の有機物を分解する能力はあまり大きくない。以上の結果から、同河川の同地点における自浄能力は0に近いのではないかと推察される。

窒素の収支で光合成に使用される窒素よりはるかに大きい量が失なわれているのは、先に述べたようにアンモニア態として系外へ除去されることによると推察される。

硝酸態窒素の最大は18~22時にあることは、この時間に酸化分解の影響が最も大きくあらわれていることを示す。また硝酸態窒素の最大が0時であり、この時期には還元的になっていることを示す。

一方、リンについていえば、本稿では無機リンについてのみ報告していること、ならびに分解によるリンの放出を計算に加えていないことなどで真の収支を論ずることはできないが、それにもかかわらず8時から16時までを検討してみると、実測による変化値0.14と理論値0.16と比較的近似した値を示している。

溶存有機炭素についていえば、他の因子と異なり、ほとんど濃度的に変化していない。とくに今回、理論的に計算をおこなった8時から16時まででは変化がなかった。しかしながら夜間における濃度と比較すると、光合成の期間は16%ほど濃度が減少している。

光合成に利用された炭素の量は1ℓ中で1時間につき0.7~1.1mgであり、全有機炭素の10ないし15%に相当する。自浄能力という点からみると、この光合成に使用された炭酸ガスが実際には河川の有機物分解によってできたものか、または空気中の炭酸ガスを固定したのかを明確にする必要がある。今回の結果では、先に述べた溶存有機物の減少率と光合成量からみると、分解された水中炭酸ガスを使用しているように思える。今回の調査では自浄能力を調査目的に加えていなかったため、溶存炭酸イオンならびに硫酸イオンについて測定をおこなわなかった。それゆえ上記問題に決定的な解答を与えることはできなかった。

最後に溶存酸素量から推定された1日の光合成生産量を示す。

計算は、8時から24時までの懸濁物の増加量の積分値に10/3を乗じ、流量換算をおこなった。

600kg/日(8時より24時までの懸濁物質の増加分で、P-Cを基本値とする)×10/3=2,000kg/日(溶存酸素量の変化からみた理論的光合成生産量)

この値は1日の総有機炭素負荷量の34%に相当する。また、分解量を計算してみると、見かけ上6.00kgC/日

であり、酸化分解でしかも光合成物質の分解のみと仮定すると、溶存酸素が1日の周期で増減しているの、光合成された物質が全部分解する量と同じと推定してよいのではなかろうか。すなわち、2,000kgC/日ある。

光合成を論ずるに当たって、放出酸素量を現存量から推論したが、空気への移行をまったく考慮に加えていない点が問題点として残される。上記の可能性が推測される点は、溶存酸素量の増加率が最大である13時に酸素の飽和率が100%に達していることがあげられる。

しかしながら、それを否定する材料としては、光合成が13時に最大となれば、それ以後増加率は減少することは当然である。しかも溶存酸素の移動速度が非常に遅いという点からも否定できるのではないだろうか。

今回の報告には、収支を論ずるに当たって最も重要と考えられる底泥との相互作用についてまったく述べていない。このような溶存酸素量の変動が激しい場合には当然考慮されねばならぬが、現在は説明すべきデータを得ていないので議論から省いた。

最後に、この報文は今回の調査研究のすべてを示していない。先に述べたようにそれぞれの物質について、水質変動に関する他の水質項目との関連が報告される予定である。しかしながら、本稿だけでも、一点一時期の水質分析の持つ意味が理解できるであろう。またこの研究は、先に報告した研究⁴⁾に連続しておこなわれたものである。

本研究のもととなる水質調査は当研究室の半谷教授ならびに全構成員の協力、東大工学部市川氏の資料提供の協力、都水道局の協力によってはじめて可能となったものであり、深い感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 建設省河川局：日本河川水質年鑑，p.221，山海堂，1973
- 2) 昭和46年度水質年報：東京都水道局
- 3) 手塚泰彦：水界の有機汚染と微生物—河川の自浄作用を中心に—，昭和49年度文部省科研費による特定研究「人間の生存にかかわる自然環境に関する基礎的研究」，研究集録，150~158
- 4) 半谷高久他：多摩川の自浄作用に関する研究，水質汚濁研究，4，1(1967)
- 5) 土屋隆夫他：多摩川の総合調査結果について，用水と廃水，12，1094(1970)
- 6) 市川新：水文学的手法による汚濁流出機構の解析，文部省科学研究費特定研究(1)「水域の水質予知と水質制御」，研究発表論文集，昭和50年3月
- 7) 合葉修一他：浅い汚濁河川におけるBOD，DO収支のシュミレーション(第2報)—多摩川中流への適

用例一, 下水道協会誌, 12, 132, 26 (1975)

8) Menzel, D.W. et al: The measurements of dissolved organic and particulate carbon in sea water, *Limnol. Oceanogr.*, 9, 138 (1964)

9) 大槻晃他: 1,1,2-トリクロロエタンを抽出溶媒とした微量アルキルベンゼンスルホン酸塩の吸光光度定量, *日化誌*, 85, 335 (1964)

10) 半谷高久, 安部喜也: 社会地球化学, 紀伊国屋新書 C-13

11) 安部喜也: メチレンブルー比色法と赤外吸収スペクトル法の併用による水中アルキルベンゼンスルホン酸

塩の定量, *分析化学*, 21, 252 (1972)

12) 赤野誠之: 植物プランクトンの増殖にともなうアンモニア態窒素の空中放散について, *陸水学雑誌*, 36, 86 (1975)

13) Tezuka, Y. et al: Changes in the standing crop of sessile microbes caused by organic pollution of the Tamagawa River, *日本生態学会会誌*, 24, 1, 43 (1974)

14) 小倉紀雄他: 多摩川水中の有機物の化学組成, *陸水学雑誌*, 36, 23 (1975)

1. 目 的

われわれは多摩川水に混入している未確認（現在の段階において）の有害有機化合物の存在とその供給源を明らかにする目的をもち、第一段階として多摩川水中の有機化合物を、ガスクロマトグラフー質量分析計を主な武器として分析し、すでに100種以上を同定してきた。

今後は、a) その存在が予想される微量有害物質の確認定量 b) ラッテや微生物などの生物実験によって、有害物質が含まれる可能性があるかと推定される水中の有機物分画の分離およびその分画中に存在する有機化合物の同定確認 c) さらにそれらの有害物質の供給源の解明を目的としたい。

2 結果の概要

昭和51年度も50年度の延長として、前年とほぼ同様なプログラムのもとに研究を行ってきた。

その個々の結果については、すでに昭和50年度においても個別に報告を行ってきた。次に昭和51年度における結果の要約を示す。

1) 分析法および有機物分離法の検討：

水中および泥中の有機化合物の分析法として、本年度は

i) 水素の同位体化合物を用いて、泥中のアルコールおよび脂肪酸の定量を同時に行なう方法を開発した。現在最終報告を述べる段階ではないが、本年8月頃には完了する見込みである。

ii) 水中および底泥のABSの分析法：

従来MB法はABS以外の物質をも誤測定するので精密な調査には不適である。そこで、新たな分析法を開発中である。本年度は一応の目途が得られた。これについても、実用化は本年8月には達成される見込みである。

iii) クロロホルムによる水中有機物抽出法の改良および抽出物の高速液体クロマトグラフィによる有機物の分離：

本法は本研究開始以来続行してきた研究であるが、本年度はクロロホルムエマルジョンを考慮に入れ有機物抽出効率を増すことに成功した。

なお、同時に分離した有機物の同定を行なった。

これらの結果については、付録資料1を参照されたい。

IV) P-クマル酸およびフェルラ酸の分析法の検討：

水中および底泥中の有害物として、上記の両酸がカシンベック氏病と関連して指摘されている。そこで、特に両酸の分析法の改良を検討した。

これについても、現在報告書を作成中であり、遂次発表の予定である。

2) 多摩川流域水の水質分析：

本年度は、有機物の起源をより正確に推定するために、支流の大栗川および乞田川について、一般水質の経年変化を測定してきた。大栗川は多摩ニュータウンの開発の影響を下流では著しく受けているに反し、上流では、まだ人為的影響が少ない。

その様相は、ABS、COD、P、Nなどの指標からみて、明らかに観察される。分析値については、付録資料2の分析結果を参照されたい。

3) 水中のステロールの挙動について：

昭和50年度にひきつづき、水中微量有機物の沈積機構における粘土鉱物の役割を検討した。この研究は、特に河口区域における有害物質の行動を解明するに役立つ。

後述するように多摩川河口泥にはラット試験に陽性を示す有害物質の存在が認められるが、その沈積に粘土鉱物がある役割を演じているように思われる。

これらの実験結果の解釈については、別に報告する予定である。

4) 底泥中の有機物のラットによる生物試験：

昭和50年度に引続き、ラットによる生物試験を行なった。前年度の試験中、ブランクテストに疑問を生じたので、そのチェックの検討のため、多くの時間を消費し、当初の目標を充分達成し得なかったのは残念であった。

底泥中のクロロホルム抽出物のうち、資料3に示すように、し尿処理場活性汚泥中には、有害物が存在しないが、S下水処理場活性汚泥およびガス橋付近の底泥には反応がみられた。

このことは、多摩川へは一般の家庭下水に有害物の含まれることを示唆するものである。今後の一つの課題といえる。なお、当初計画にはなかったが、同時に、ミュタジェネシティーのテストを行なっているが、これについては、今のところ陽性反応が得られていない。これについても後に報告する予定である。

付 録 資 料 目 次

資料 1

多摩川水におけるクロロホルム抽出物中の有機化合物の存在状態について

資料 2

太田川水質分析結果

資料 3

底泥中の有機物の生物試験中間報告

多摩川水におけるクロロホルム抽出物中の 有機化合物の存在状態について

1. はじめに

水圏に存在する有機化合物のうち、そのままの形では測定され得ない物質、すなわち、エステル結合も含め、“何らかの結合”を持つ“複雑な化合物”は全有機物量の約60%を占めている。それらが、どのような形状を有しつつ存在するのかわかることは、水中有機物の起源を推定する上でも重要であり、興味を持たれるところである。

本研究は典型的の都市河川である多摩川を対象とし、“複雑な化合物”に焦点をあて検討を行なうと共に、遊離の状態で存在する化合物の同定や炭水化物、タンパクの比色定量も付け加え、有機化合物の存在状態を徐々に明らかにしようとするものである。その為に、クロロホルム抽出物の分子量分画成分を更にシリカゲルカラムクロマトグラフィーで極性の違いによる分離を行ない、各フラクションの有機炭素量測定と有機化合物の同定を試みた。又従来は、捨ててしまっていたクロロホルム抽出の際、発生するエマルジョンについても、炭水化物、タンパクなどの定量を試みた。

2. 方 法

方法をFig.1に示す。調布取水所で採水した多摩川水10ℓを試水として使用した。pH2（塩酸性）に調整し、クロロホルム1ℓを用いて抽出した。抽出物をWhatman GF/Cで濾過し、クロロホルム抽出物と濾紙上に残ったエマルジョンとに分離した。クロロホルム抽出物は、ロータリーエバポレーターを用い濃縮し、高速液体クロマトグラフィーにより、分子量600以下600~2000、2000以上の3フラクションに分画した。更に、各分画成分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、(1)n-Hexane (2)n-Hexane/Benzene (3)Benzene (4)Benzene/Methanol (5)Methanolの5種の溶媒で溶出する5フラクションと残ったシリカゲルをMethanolで振盪することにより溶出するフラクションの計6フラクションに分離した。こうして得られた6分離成分をGC-MSにより同定を行なった。尚Benzene/Methanol分離成分は、7.5% KOHアルコール溶液（80%メタノール）20mlを用いて、3.5時間還流しながら加水分解し、アルカリ性及び酸性で、n-Hexaneで抽出し、更に

3. 結 果

Table 1 に採水の一般項目を示す。分子量分画には 9 mg C を使用した。使用した高速液体クロマトグラフィーの検量線を Fig 2 に示す。この検量線は、標準物質として、分子量 17,500、4,000、2,200、600 のポリスチレン及びナフタレンを使用し、その溶離体積をもとに描いたものである。各分画成分に存在する有機炭素量の比を Fig 3 に示す。次に、各分画成分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで 6 フラクションに分離し、各フラクションの有機炭素量を測定した結果を比で Fig 4 に示す。各分画成分を通じて、Benzene/Methanol フラクションの存在比が高い。参考として、分子量分画せずにシリカゲルクロマトグラフィーで分離したものの有機炭素存在比を Fig 4 の TOTAL B に示す。分画した結果を合計して示した TOTAL A とよい一致が得られた。

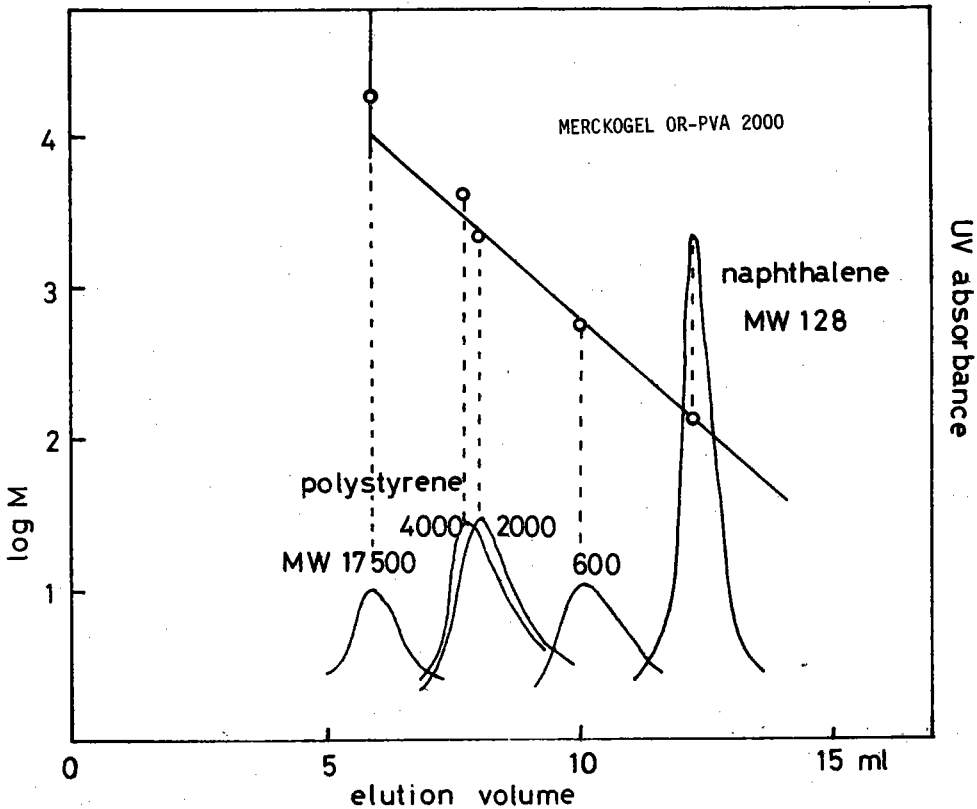


Fig. 2 Calibration curve of molecular weight.

GC-MSは島津LKB 9000型を、GCは島津4BM-PFを使用した。今回、初めてアルコール類に着目して同定を行なったが、Fig 5~8にガスクロマトグラムを示す。又、そのピーク高さから求めたアルコール及びステロール類の定量結果をTable 2に示す。脂肪酸についても同定を行ないガスクロマトグラムのピーク高さから概算した。クロロホルム抽出物及びエマルジョンに存在する炭水化物とタンパクの定量結果をTable 3に示す。

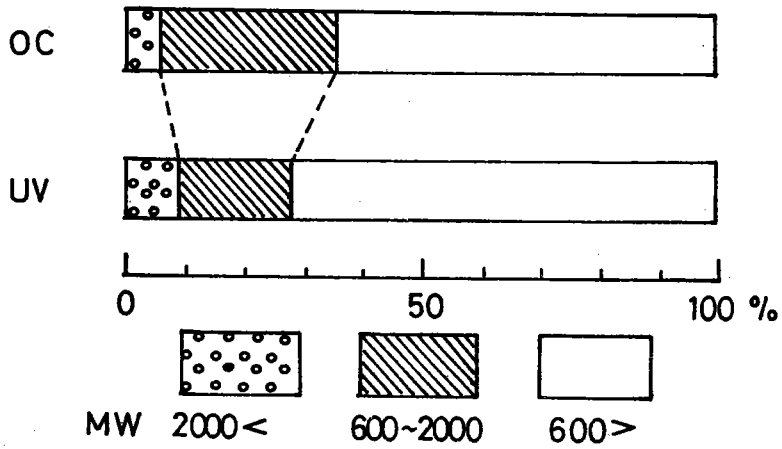


Fig. 3 Molecular weight distributions of Chloroform Extracts from R.Tama-gawa.

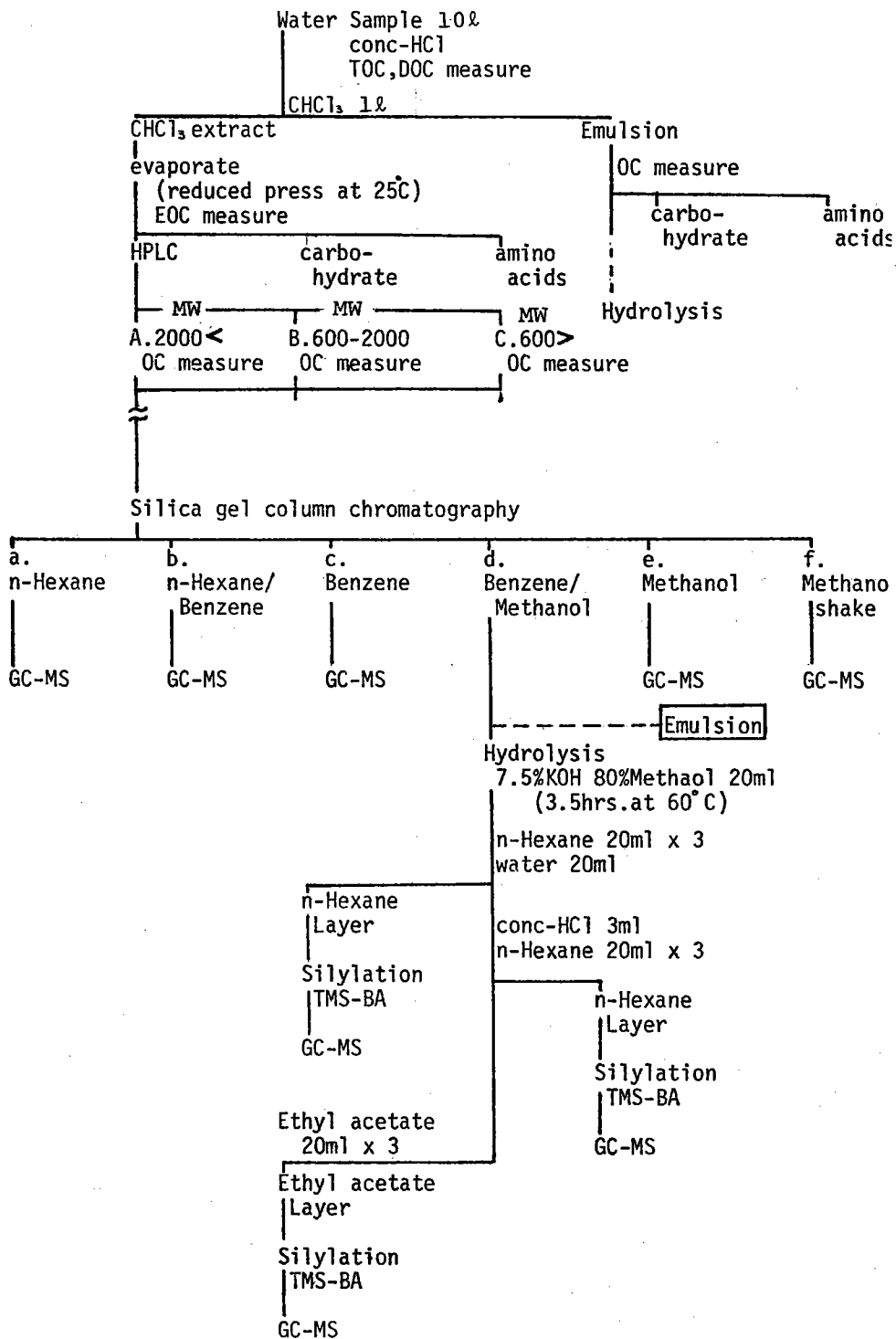


Fig. 1 ANALYTICAL PROCEDURE

Table 1 Organic carbon in water sample.

Sampling Location	Chōfu Intake
Date	Dec. 17th.1976
At. temp.	17°C
Water temp.	9°C
pH	7.1
Electric Conductivity	298 μ .S.cm ¹
Total Organic Carbon	7.0 mg/ℓ
Dissolved Organic Carbon	5.4 mg/ℓ
Extractable Organic Carbon	0.9 mg/ℓ

EMULSION

Organic Carbon	2.5 mg/ℓ
Organic Nitrogen	0.45 mg/ℓ
C/N	5.6

酢酸エチルで抽出し、GC-MS で同定を行なった。又試水については全有機炭素量 (TOC)、溶存有機炭素量 (DOC) を、抽出物については、抽出物有機炭素量 (EOC) を分子量分画成分及び、シリカゲルクロマトグラフィー分離各成分については有機炭素量 (OC) を、それぞれ、メンツェル法により測定した。

エマルジョンは、CHNコーダーで有機炭素量を測定すると共に、クロロホルム抽出物での Benzene/Methanol フラクションの場合と同条件で加水分解を行い、GC-MS で同定した。

又、抽出物及びエマルジョンについて、炭水化物をアンスロン法により、タンパクをローリーフォリン法により定量を行なった。

Table 2 Concentrations of fatty alcohol(C₁₄,C₁₆ and C₁₈) and sterols in each fractions. (μg-C/l)

Fraction	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	a	b	c	d	e
MW 600>	-	0.3	0.4	1.8	5.2	0.6	0.2	0.1
MW 600~2000	0.08	0.1	-	-	0.25	-	-	0.2
MW 2000<	-	-	-	-	-	-	-	-
Emulsion	-	0.8	-	-	5.0	-	-	-

-: nondetectable,

a: Coprostanol b: Cholesterol c: Campesterol

D: Stigmasterol e: β-sitosterol

4. 考 察

1) 水中から抽出された有機物量について

試水のTOCが7mg-C/lであり、EOCが、0.9mg-C/l、エマルジョンの有機炭素量が、2.5mg-C/lであるから、クロロホルム抽出法とエマルジョンとにより、水中有機物の50%を得ることができた。水中有機物の存在状態を知る上で、本法による抽出は有用である。尚残りの有機物は、メチレンブルー活性物質及びフミン物質等であると推定される。各分画成分の有機物量は、分子量600以下が、0.47mg-C/l、600~2,000が0.22mg-C/l、2,000以上が、0.04mg-C/lである。2,000以上の物質の存在比が極めて少ないが、これは、高速液体クロマトグラフィーの条件も原因していると思われる。

2) 高速液体クロマトグラフィー、シリカゲルクロマトグラフィーについて

水中有機物の分子量分画は、セファデックスによる方法²⁾あるいは、限外濾過法³⁾等により行なわれているが、いずれも、単一化合物として同定するにはいたっていない。その点で高速液体

Table 3 Carbohydrate, amino acid, organic carbon, organic nitrogen and C/N of extract and emulsion.

		Extract	Emulsion
Carbohydrate	$\mu\text{g-C}/\ell$	1.4	40
Amino acid	$\mu\text{g-N}/\ell$	30	330
OC	mg/ℓ	0.9	2.5
ON	mg/ℓ	n.m.	0.45
C/N			5.6

(TOC 7.0 mg/ℓ)

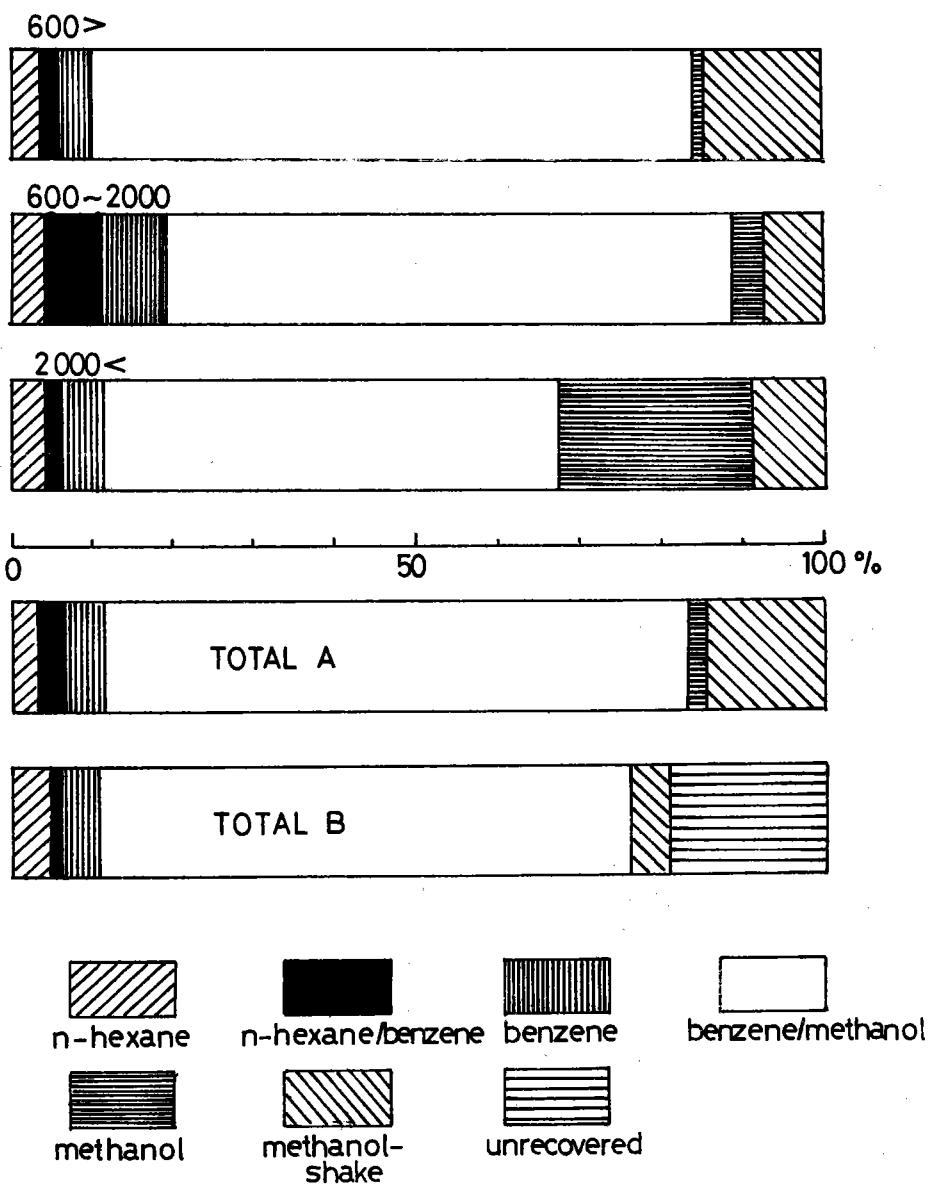


Fig. 4 Organic carbon percentages eluted from chromatocolumn with successive, n-hexane, n-hexane/benzene, benzene, benzene/methanol and methanol and organic carbon percentages separated after shaking silica gel with methanol.

TOTAL A: Summation of preparative samples of each molecular weight fraction.

TOTAL B: Samples without separation by molecular weight.

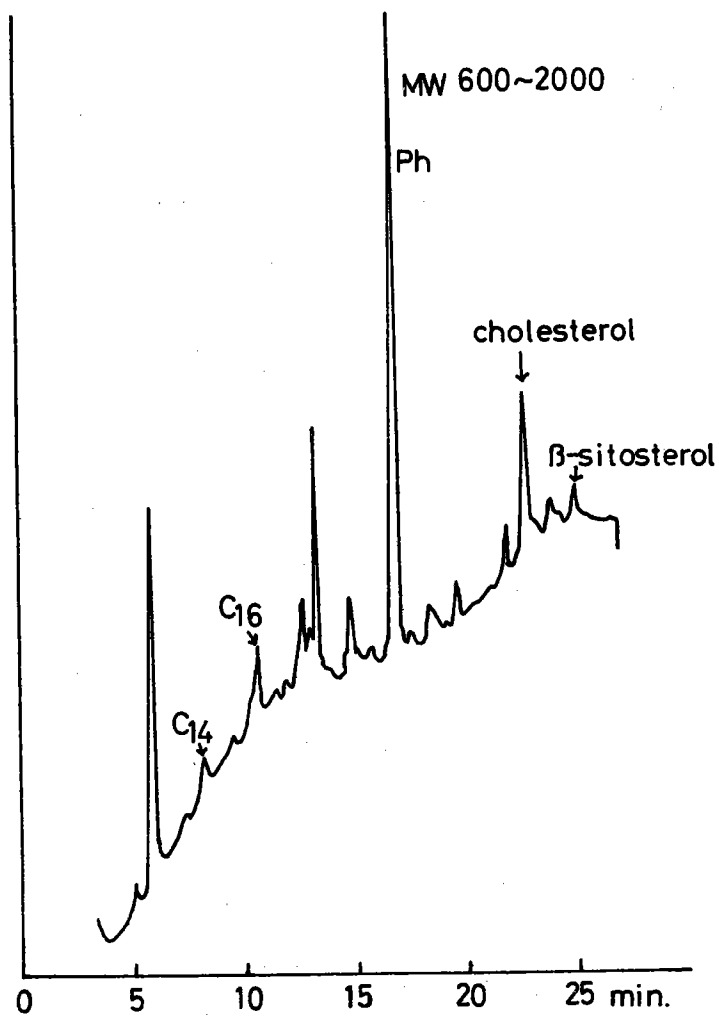


Fig. 6 Gaschromatogram (TICM) of alcohols and sterols
in the fraction of molecular weight 600~2000.
(in TMS derivatives)

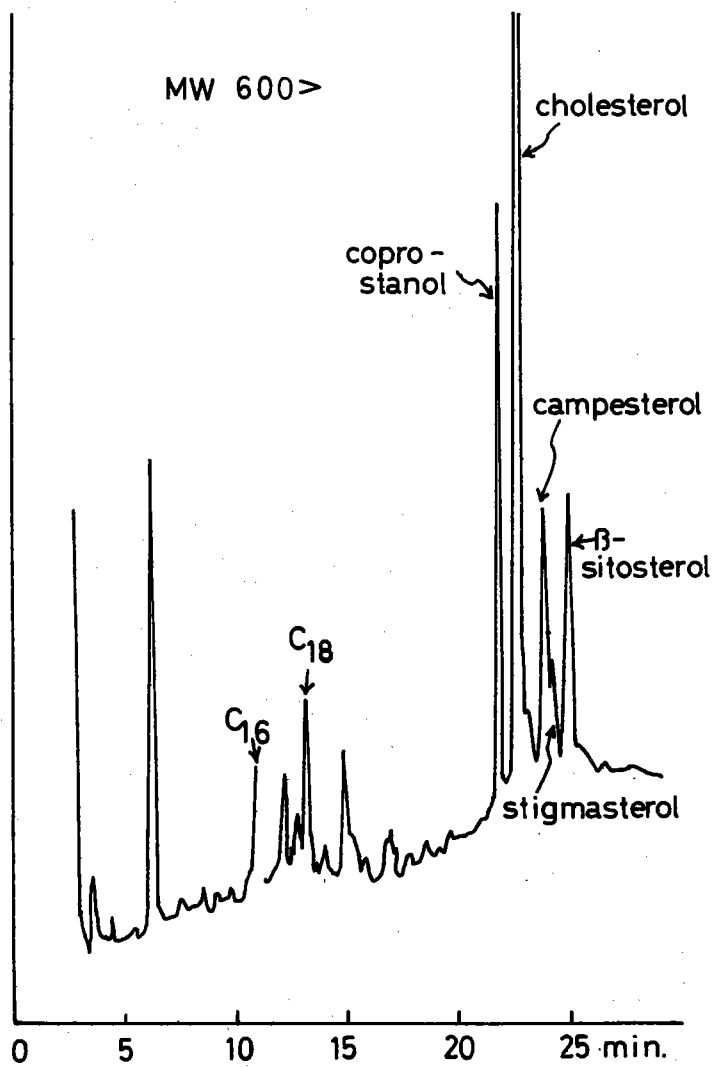


Fig. 5 Gaschromatogram (TICM) of alcohols and sterols in the fraction of molecular weight 600>. (in TMS derivatives)

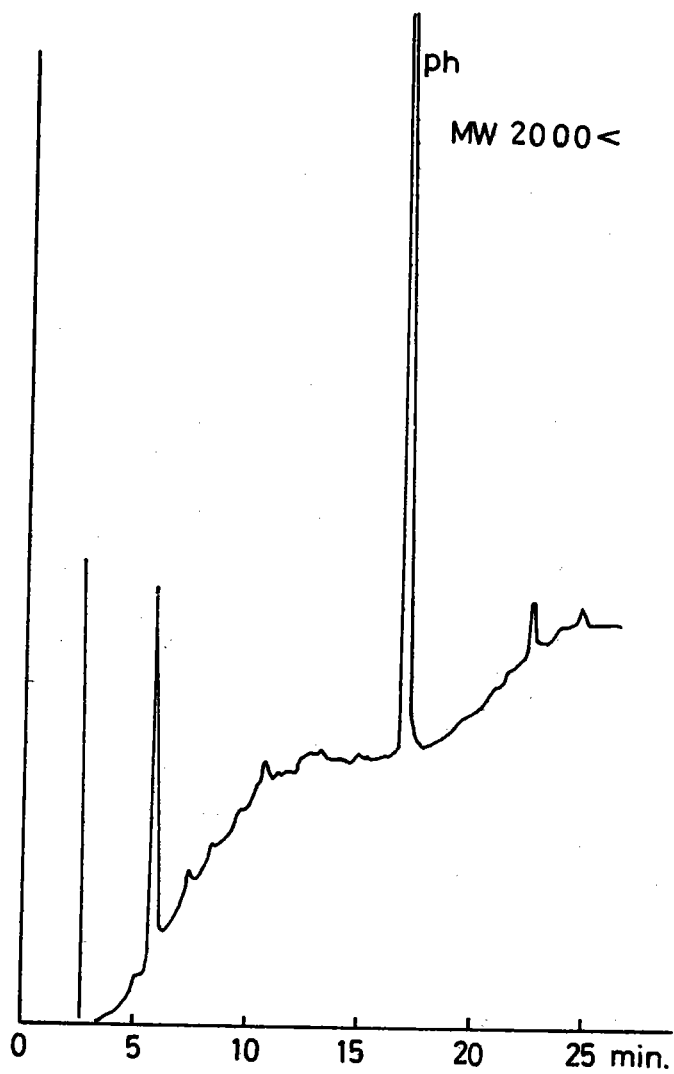


Fig. 7 Gaschromatogram (TICM) of alcohols and sterols
in the fraction of molecular weight 2000<.
(in TMS derivatives)

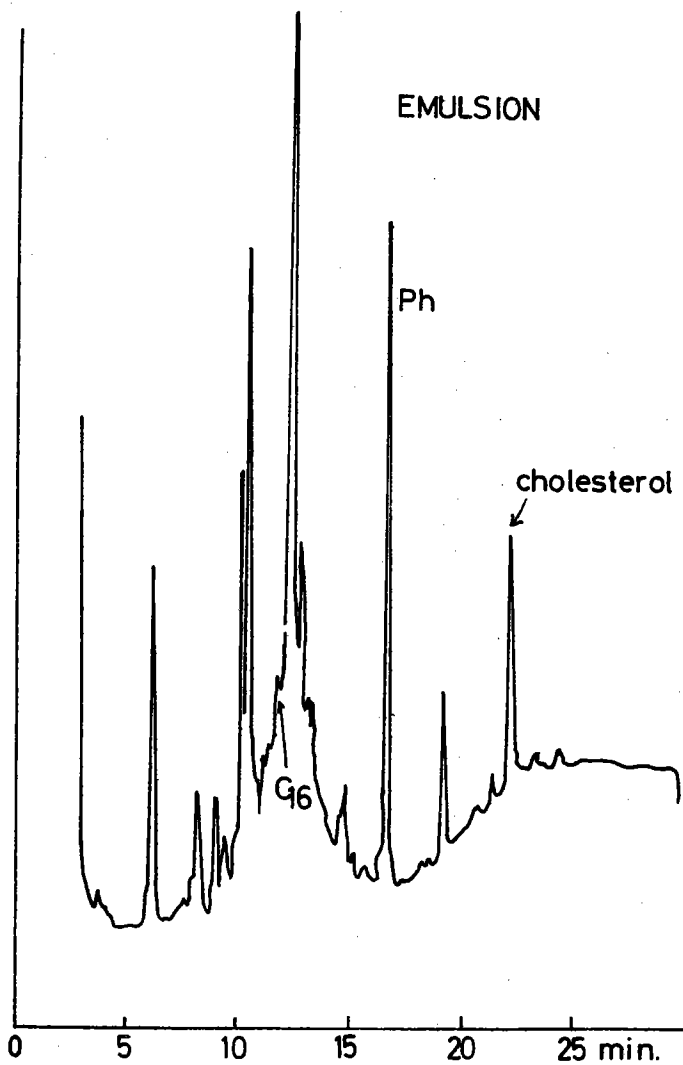


Fig. 8 Gaschromatogram (TICM) of alcohols and sterols in the emulsion. (in TMS derivatives)

クロマトグラフィーによる分子量分画は有用である。

水中有機物の存在状態を知る為には、分子量分画を行うと共に、できれば同族体程度まで分離する必要がある。その為に、薄層クロマトグラフィー、あるいは、逆相クロマトグラフィーの使用が検討されたが、当研究室で良く用いられ、条件も比較的簡単に決められる、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで、極性によるフラクション分けを行なった。しかしエステル、脂肪酸、ステロール等は、Benzene/Methanol フラクションに溶出してしまっているので、このフラクションを、更に薄層クロマトグラフィーで分離するか、または、溶媒比を変えるなど、検討を必要とする。

3) シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離各成分について

各分子量分画成分とも、Benzene/Methanol で溶出する物質、すなわち、エステル、脂肪酸、ステロール等が60~70%を占めている。又、分子量600以下の分画成分において、Methanol で振盪することにより溶出する物質の存在量が多いこと、そして2000以上の分画成分においてMethanol で溶出する物質の存在量が、比較的高いことは、極性物質が、これら両分画成分に多いことを示し、注目に値する。各分画成分のBenzene/Methanol フラクションには、着色した物質が溶出した。600以下で濃い黄色、600~2000で薄い黄色、2000以上で薄い褐色であった。これらは、ピグメントあるいはフミン物質と推定される。

4) 同定された有機化合物について

a アルコール

Benzene/Methanol の加水分解の結果、分子量600以下の分画成分から、C16、C18のアルコールが、分子量600~2000の分画成分から、C14、C16のアルコールが、それぞれ検出された。これらは加水分解の結果得られたものであり、脂肪酸とエステル結合を形成しているものと推定される。C16のアルコールとC16の脂肪酸を指標として、今回得られたアルコールの定量値と昨年脂肪酸の定量値から次のことが推定された。分子量600以下の分画成分では、アルコール0.7 μ gに対し、脂肪酸が、32.7 μ gであるから、脂肪酸の2.3%がアルコールとエステル結合をしている。分子量600~2000では、アルコール0.18 μ gに対し脂肪酸が29.3 μ gであるから、0.7%がアルコールとエステル結合をしている。又、今回の条件では、分子量2000以上の分画成分からは、アルコールを検出しなかった。このことから、脂肪酸のエステル結合にアルコールは、それほど寄与をしていない様に思える。

b ステロール

分子量600以下の分画成分から、コプロスタノール、コレステロール、スティグマステロー

ル、 β -シトステロールを、600~2,000の分画成分から、コレステロール、 β -シトステロールを検出した。ステロール類については、その多くが、遊離の状態で存在しており、その起源は、し尿や家庭雑排水、植物起源であることが、小椋により報告されている。

c エマルジョン加水分解成分について

エマルジョンの加水分解により、C16のアルコールとコレステロール、そしてC12、C14、C16、C18の脂肪酸を検出したが、エマルジョンについては、その分子量分布など未知の部分が多く、更に検討を要する。

d その他の物質について

フタル酸エステルが、分子量600~2,000、2,000以上、そしてエマルジョンのいずれも、アルカリ性n-Hexane抽出物から検出されたがこれらの起源が、河川水中にあったものか、あるいは、操作過程での混入によるものかは判然としない。昨年、同定の際、妨害物質として問題になったシロキサンは、ブランク試験の結果、その起源は、GC-MSのカラム充填剤によることが明らかとなった。

5) 炭水化物、アミノ酸について

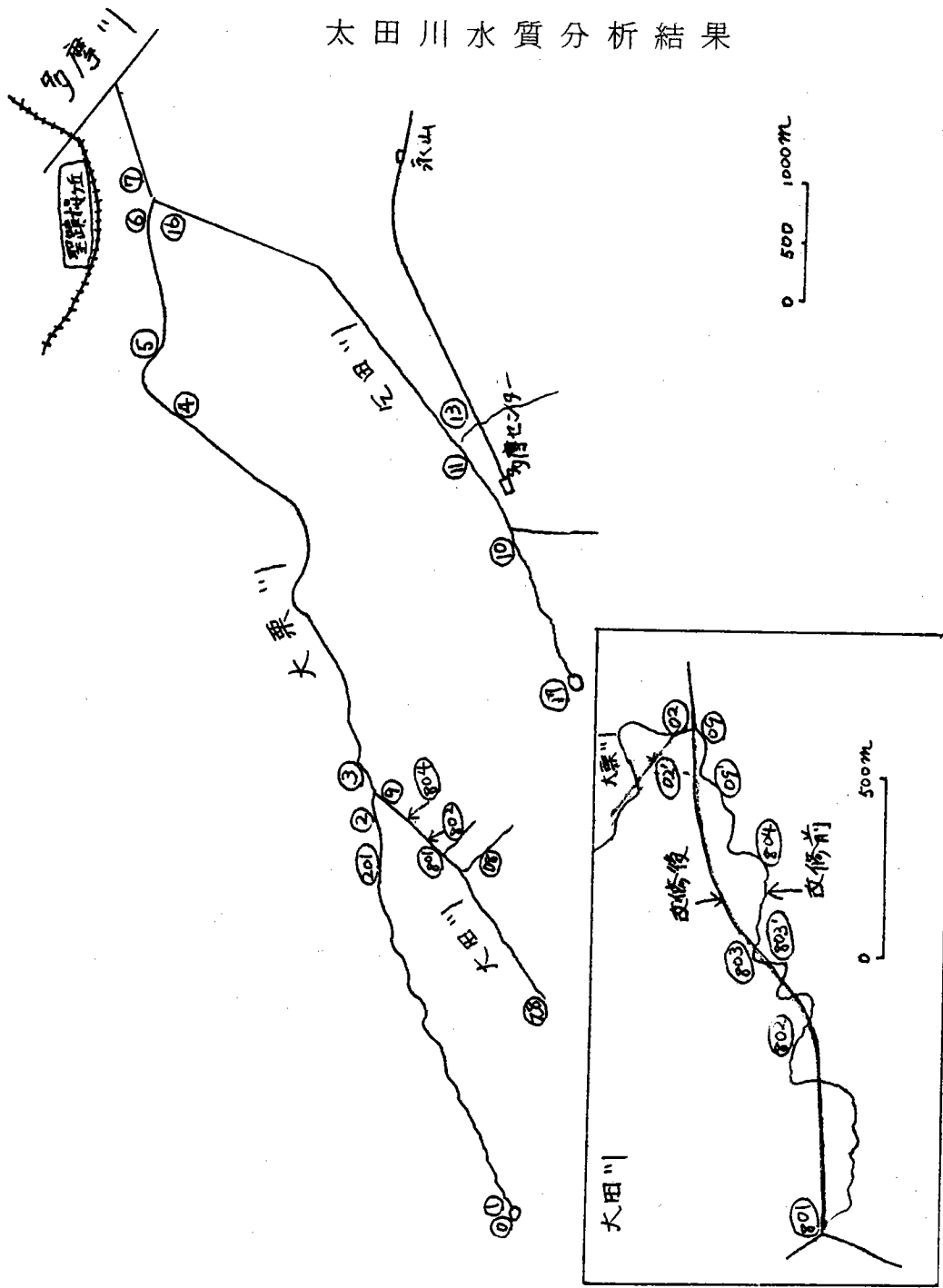
炭水化物は、予想された値よりも極めて少ないが、クロロホルム抽出物にもわずかながら存在している。その存在形態は比較的簡単な糖類と推定される。

アミノ酸は、今回はその総量を定量したにすぎないが、今後、単一の化合物として、GCなどにより同定することが必要である。

5. ま と め

昨年、加水分解成分から脂肪酸を検出したことから、エステル結合の相手を探す目的でシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離を行ない、同定の結果、加水分解成分から新たにアルコールを検出した。しかし、その存在量は脂肪酸と比べて極めて少なく、脂肪酸の相手は、その多くがアルコール以外の物質であると結論できる。今後、その物質が何であるか、又、エマルジョンについても、多くの検討を必要とする。

太田川水質分析結果



分析結果表

1976年 5月14日

(河川水)

試料 番号	アルカリ度 (CaCO ₃)	COD (KMnO ₄)	Ca	Mg	T-P	NH ₄ -N	NO ₃ -N	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	ABS
760514-00	42.1	3.2	11.7	5.5	0.06	0.08	0.73	11.0	8.4	4	<0.05
201	55.4	5.2	16.2	6.7	0.34	0.90	1.58	14.7	11.6	12	0.20
03	49.1	3.8	15.0	6.3	0.19	0.58	1.58	13.5	10.2	12	0.13
04	62.3	3.8	19.8	8.0	0.22	0.41	1.14	16.1	14.4	17	0.20
06	65.0	7.1	20.0	7.4	0.71	1.44	1.42	14.8	19.7	24	0.48
07	62.7	7.1	20.9	7.4	0.63	1.02	1.18	14.2	20.1	25	0.32
08	20.6	1.0	6.1	3.3	0.05	0.01	0.60	12.0	5.5	4	<0.05
09	36.6	2.1	10.4	4.8	0.06	0.01	0.66	12.2	6.3	4	<0.05
10	60.5	5.3	13.2	7.5	0.53	1.18	1.14	16.6	10.8	8	0.12
11	57.5	3.6	23.7	8.0	0.20	0.24	1.04	14.4	23.5	34	0.23
13	29.4	3.4	17.5	5.8	0.15	0.06	1.25	10.1	11.2	31	0.18
16	61.5	8.4	24.7	7.3	0.44	0.35	0.86	12.3	24.9	34	0.91
17	55.0	3.3	11.5	8.9	0.03	0.16	0.76	7.1	6.8	2	<0.05

(単位: ppm)

1976年 10月27日

	アルカリ度 (CaCO ₃)	COD	Ca	Mg	T-P	NH ₄ -N	NO ₃ -N	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	ABS
761027-00	55.7	4.1	13.9	6.1	0.04	0.40	0.70	19.6	10.8	1.1	0.07
02	54.9	5.2	15.7	6.6	0.24	0.80	2.50	25.2	10.6	1.6	0.35
03	48.7	3.7	13.6	6.4	0.16	0.54	2.02	24.2	8.8	1.4	0.29
05	56.3	4.2	18.2	7.9	0.19	0.40	2.57	25.4	13.5	2.4	0.21
06	60.9	6.0	19.0	7.5	0.32	0.89	2.26	26.5	14.5	2.5	0.46
07	60.5	5.4	19.9	8.0	0.33	0.56	2.40	26.0	14.6	2.7	0.32
08	25.1	1.8	6.6	3.5	0.03	0.01以下	0.92	20.6	5.6	5	0.05
09	35.2	2.6	9.5	5.0	0.06	0.01以下	1.18	23.9	6.8	1.0	0.08
10	73.8	4.3	16.1	7.8	0.20	0.15	0.72	34.8	8.4	1.1	0.28
11	104	20.7	36.8	9.3	0.46	0.14	1.10	35.7	20.1	5.9	0.12
13	60.3	7.5	22.1	10.4	0.40	0.03	1.52	23.1	11.0	3.7	0.05
16	85.7	4.8	33.3	8.9	0.20	0.17	1.46	29.1	15.7	4.1	0.26
17	52.6	2.9	10.3	8.8	0.03	0.01以下	1.05	15.3	7.0	9	0.01以下
801	32.4	1.7	8.7	4.5	0.04	0.06	0.82	20.9	5.8	8	0.03
802	34.6	2.9	9.1	5.8	0.05	0.02	0.94	21.3	7.0	1.2	0.03
803	33.7	2.7	8.9	5.1	0.07	0.01以下	1.10	21.6	8.1	9	0.01以下
8040	33.4	2.9	9.1	4.9	0.07	0.08	1.06	21.6	7.8	1.0	0.02

(単位: ppm)

1976年 9月21日

	アルカリ度 (CaCO ₃)	Ca	Mg	T-P	NH ₄ -N	NO ₃ -N	SiO ₂	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	ABS
760921-00	67.3	18.6	6.8	0.12	0.25	0.68	20.3	15.3	1.0	0.07
02	65.5	18.5	7.3	0.24	0.55	2.00	25.6	12.8	1.5	0.08
03	58.4	16.3	7.0	0.17	0.28	1.72	25.8	9.9	1.4	0.06
05	63.6	21.1	8.0	0.21	0.15	1.88	24.5	11.8	2.6	0.15
06	68.1	21.4	7.4	0.45	0.60	1.82	26.0	15.7	2.6	0.46
07	64.4	23.5	7.9	0.24	0.20	1.62	23.6	16.9	3.2	0.20
09	43.2	11.2	5.7	0.05	0.06	0.76	23.7	6.7	9	0.05
10	65.3	15.5	8.5	0.44	0.84	1.02	29.3	11.5	1.4	0.22
11	57.4	26.3	8.7	0.14	0.22	1.02	23.0	28.5	5.0	0.10
13	64.4	20.8	8.0	0.05	0.09	1.46	24.0	9.8	2.5	0.07
16	63.2	25.7	8.1	0.15	0.10	1.45	22.6	20.4	4.0	0.21
17	55.9	11.1	9.0	0.03	0.02	0.88	17.2	6.4	7	0.21
801	44.0	11.0	5.3	0.04	0.11	0.56	25.1	6.0	9	0.16
802	42.3	11.0	5.6	0.05	0.08	0.60	23.4	7.2	8	0.29
803	43.1	10.8	6.0	0.04	0.10	0.68	24.5	6.4	9	0.18
804	43.0	10.8	5.2	0.05	<0.01	0.70	23.6	6.5	8	0.23

(単位: ppm)

1976年12月1日

	アルカリ度 (CaCO ₃)	COD	T-P	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Cl ⁻	MBAS
761201-00	60.8	2.9	0.06	0.79	0.65	14.6	
02	74.2	6.1	0.49	2.78	2.10	13.6	
03	66.0	4.4	0.36	2.28	1.79	11.6	
06	74.0	6.2	0.44	1.73	1.82	14.5	
07	73.6	5.2	0.43	1.52	1.74	16.0	
08	26.6	0.6	0.01	0.02	0.61	5.6	0.01以下
09	39.8	1.1	0.04	<0.01	0.92	6.2	0.03
16	65.6	4.0	0.20	0.47	1.50	32.0	
17	54.8	2.2	0.02	0.01	0.90	6.4	
801	34.7	1.2	0.02	0.04	0.65	6.1	0.01
802	37.2	0.5	0.02	0.01	0.68	7.2	
803	35.7	1.3	0.02	<0.01	0.82	6.4	

1977年 1月12日

	アルカリ度 (CaCO ₃)	COD	T-P	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Cl ⁻	
770112-00	64.2	4.5	0.08	0.59	0.70	13.4	
02	84.8	8.8	0.55	5.49	1.97	15.7	
03	79.7	7.4	0.36	4.47	1.28	13.0	
06	84.6	9.9	0.89	3.13	1.41	17.4	
07	82.7	10.0	0.78	2.85	1.40	19.0	
08	30.3	2.9	0.09	0.07	0.42	7.0	
09	41.1	2.5	0.06	0.05	0.54	7.4	
16	73.8	9.2	0.42	1.11	1.14	29.9	
17	55.2	5.2	0.06	0.01	0.50	6.8	
801	40.1	2.5	0.09	0.06	0.49	7.1	
802	41.1	3.2	0.07	0.02	0.49	6.7	
803	40.7	3.5	0.04	0.02	0.53	6.5	

1977年 2月15日

	アルカリ度 (CaCO ₃ として)	COD	T-P	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Cl ⁻	ABS
770215-00	62.3	4.8	0.09	0.93	0.64	18.7	0.11
02	102.6	15.1	0.75	6.75	0.57	16.8	0.54
03	90.5	12.3	0.51	4.75	0.55	15.5	0.32
06	80.8	10.1	0.72	2.43	0.91	15.2	0.98
07	78.8	10.0	0.68	2.55	0.97	20.4	0.82
08	30.6	2.6	0.24	0.07	0.46	6.4	1.05
09	38.8	2.7	0.05	0.07	0.50	6.8	0.15
16	66.3	7.3	0.32	1.06	0.96	43.0	0.78
17	53.5	3.5	0.02	0.21	0.34	6.4	0.14
28	19.0	1.7	<0.01	0.14	0.30	5.3	0.07
801	37.5	2.7	0.06	0.01	0.50	6.4	0.15
802	58.5	4.0	0.08	0.50	0.76	12.0	0.29
803	38.4	2.4	0.05	0.19	0.50	6.7	0.25

1977年 3月28日

	アルカリ度 (CaCO ₃ として)	COD	T-P	NH ₄ -N	NO ₃ -N	Cl ⁻	ABS
770328-00	46.8	4.5	0.07	0.47	0.97	17.2	0.08
02	48.4	5.6	0.24	1.13	2.39	12.9	0.30
03	49.8	6.0	0.25	1.18	2.18	12.2	0.43
06	54.9	6.4	0.39	1.19	2.06	16.5	0.86
07	55.3	5.5	0.33	1.05	2.00	15.5	0.69
08	17.8	1.9	0.04	0.02	1.29	8.2	0.05
09	29.7	5.4	0.17	<0.01	1.50	9.2	0.08
16	55.7	5.5	0.20	0.41	1.50	13.1	0.49
17	32.9	6.9	0.30	0.09	0.84	7.6	0.05
28	14.6	1.9	0.02	0.01	1.18	6.9	0.03
801	20.5	1.8	0.04	<0.01	1.28	11.2	0.03
802	24.2	2.7	0.04	0.02	1.28	7.8	0.01
803	26.3	3.1	0.07	<0.01	1.41	8.4	0.02

底泥中の有機物の生物試験中間報告

〔第6回の実験について〕

1 目的

第4回の実験において、ブランク試験の結果、ラットの耳下腺・脛骨に変化を与える物質の存在が予想された。第6回の実験では、これを追試するため、操作の段階ごとに3種のブランク試験試料を作製し、上記の変化の原因物質がいつれの部分より混入したかどうかを調べ、ダイアフロー膜により分子量分画をした試料が生物試験に利用し得るかどうかを検討した。

2 実験方法

図1、図2、図3の操作により調製した試料で上記の目的を達成する。

6-I (図2) 蒸留水中および酢酸エチル中に存在する物質および操作過程の不純物混入について調べる。

6-II (図3) 炭酸水素ナトリウム水溶液による溶解過程およびミリポアフィルターによるろ過の過程における不純物混入について調べる。

6-III (図1) ダイアフロー膜による分子量分画操作の過程における不純物混入について調べる。
4-Iの追試に相当する。

図1、図2、図3に記された操作は次に記す通りである。

— 操作1 —

蒸留水10ℓに対し、塩酸15mlを加え酸性にし、酢酸エチル2ℓを用いて抽出した。抽出にはガラス製10ℓ分液ロートを用い、ステンレス製電動攪拌器で30分間抽出した後、30分間放置した。第4回実験で加えたメタノールは今回加えていない。また、第4回実験と量を同一にするため、各試料とも、蒸留水47.6ℓを酢酸エチル9.52ℓを用いて抽出している。

— 操作2 —

酢酸エチル溶液を濃縮した後、メスフラスコで正確に100mlとし、上述の計算量に相当する量を取り、ロータリーエボレーターで蒸発させ、炭酸水素ナトリウムの1%水溶液を5ml加えた。減圧下で3分間蒸発させると共に、炭酸水素ナトリウム水溶液を5ml加える操作を計14回くり返し、合計で70mlとする。これを濃塩酸で中和した後、水を加え、正確に100mlとする。

中和の際に生成する食塩は約0.5gである。

— 操作3 —

前段階の水溶液を正確に100mlとし、これをダイアフロー膜の上部に入れ、窒素ガスにより4.2気圧の加圧をして本操作を行なった。膜通過液が90mlとなるまで続けた。

— 操作4 —

前段階で100ml水溶液とし、この内の一部を用い、水で希釈し、メンツェル法にて有機炭素量を測定した。その後、CMC 1.5%、食塩2.7%の水溶液50mlを加え、少量の炭酸水素ナトリウムまたは塩酸でPH7からPH8の間になるよう調整した。

図1 6-Ⅲの実験概要

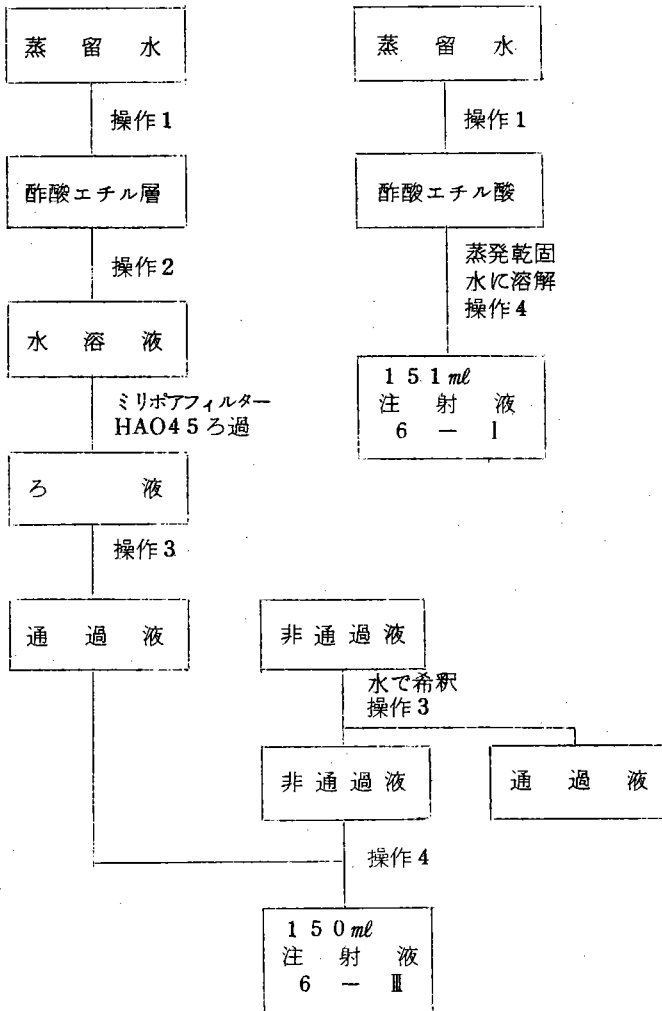


図2 6-Iの実験概要

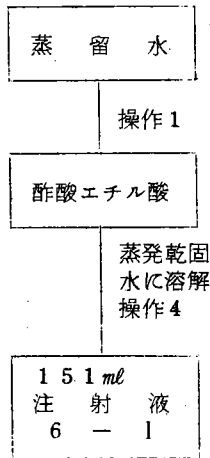
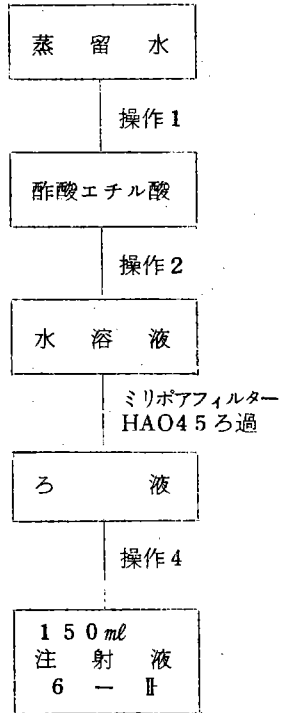


図3 6-IIの実験概要



3 結 果

表1に記す。また参考として、第4回実験の4-I、4-VIの結果も併記する。

表1

番 号	4 - I	6 - 1	6 - II	6 - III	4 - VI	6 - IV	
内 容	図 1	図 2	図 3	図 1	注射をしない生物群		
注射液 TOC (ppm)	13×10^2	1.7×10^1	4.1×10^1	7.8×10^1	——	——	
注射液 P H 調整前	7.7 6	6.6 0	7.5 3	8.1 0	——	——	
注射液 P H 調整後	——	7.4 0	——	7.7 1	——	——	
耳 下 腺 の 変 化	+	1/7	0/9	0/10	0/10	0/8	0/10
	±	2/7	0/9	0/10	0/10	0/8	0/10
脛 骨 の 変 化	+	0/7	0/9	0/10	0/10	0/8	0/10
	±	1/7	0/9	0/10	0/10	0/8	0/10

註1 試水のTOCは全て0.2 ppm、CODは0.0 ppm

註2 生物試験の分母は検体のラットの数、分子は変化のあったラットの数

4 考 察

今回の実験結果より、ダイヤフロー膜を用いて分子量分画を行ない、生物試験試料調製が可能であることが判明した。

5 本実験に用いた試薬

表2に記す。

表2

酢酸エチル	特級試薬を1回蒸留 和光純薬 Lot.No DW04225
塩酸	特級試薬を、1回蒸留したn-ヘキサン で抽出 和光純薬 Lot.No ELK4264
炭酸水素ナトリウム	特級試薬 和光純薬 Lot.No IEJ4962
C M C	化学用試薬 昭和化学 Lot.No CKM0321
食塩	特級試薬 和光純薬 Lot.No W TG 0819

[第9回の実験について]

1 目 的

多摩川と関連の深いS下水処理場、およびF屎尿処理場の使用済み活性汚泥、また、ガス橋付近の多摩川河川底泥を試料として選び、これの酢酸エチル抽出物を用いて、生物試験を行なう。

2 実験方法

S下水処理場活性汚泥および多摩川河川底泥は遠心分離(3000 r.p.m・15分)したものを抽出用試料として用い、この際に分離された重力水を一般項目測定に用いた。また、F屎尿処理場活性汚泥は2種類採取した。一方は汚泥そのままの状態であり、他方は脱水処理がされており、固型の状態である。この前者を遠心分離して重力水を分離し、一般項目測定に用い、後者をそのまま抽出用試料として用いた。

抽出・注射液の調製は図4の方法により行なった。今回は抽出条件のばらつきを防ぐため、ホモジェナイザーを用い、抽出を5回くり返した。図4中にある操作は次に記す。

— 操作1 —

抽出用試料100gに対し、濃塩酸6mlを加え酸性とし、これに酢酸エチル100mlを加え、

ホモジェナイザー（8000～10000 r.p.m.・10～15分間）を用いて抽出した。

— 操作2 —

遠心分離は、300 mlガラス製スピッツ管を用い、3000 r.p.m.で15～30分間行なった。

— 操作3 —

ロータリーエバポレーターにより濃縮した後、酢酸エチルを加えて正確に100 mlとした。この一部分を蒸発乾固した後、再蒸留水5 mlに溶かし、メンツェル法にて、有機炭素量を測定した。この値から、計算量で150 mgの有機炭素を含む注射液が作れるように調整した。

— 操作4 —

酢酸エチルを蒸発乾固した後、CMC 0.5%、食塩0.9%の水溶液150 mlを用い、溶解あるいは懸濁した。また、炭酸水素ナトリウムでPHを7から8の間になるように調整した。

3 結 果

表3に記す。

図4 第9回実験の概要

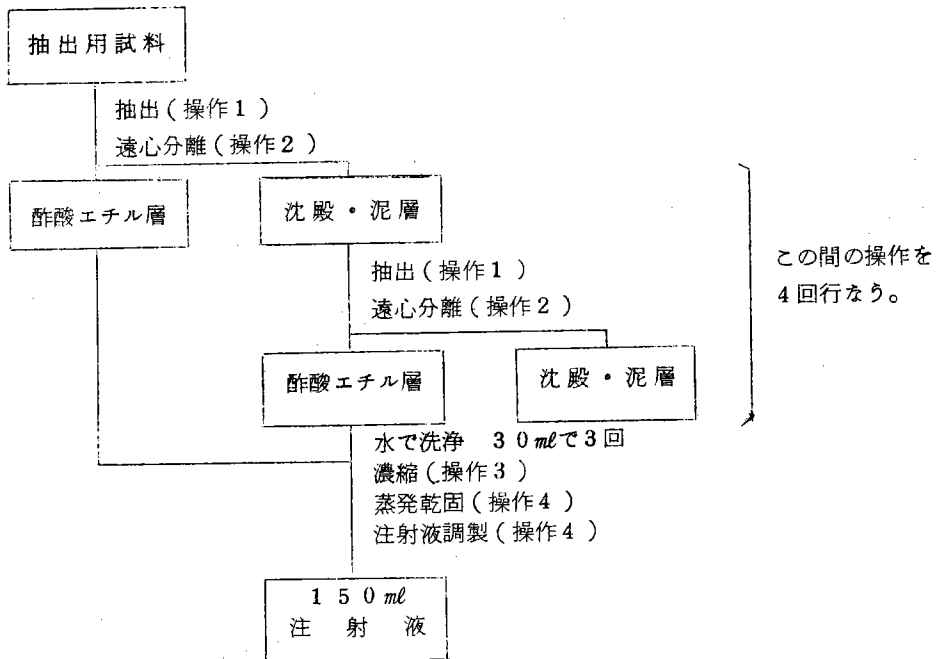


表 3

番号	内容	採取日	重力水の一般項目					抽出用試料			注射液		耳下腺の変化		脛骨の変化	
			TOC (ppm)	電気伝導体 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) (測定温度 $^{\circ}\text{C}$)	PH	Ca ²⁺ (ppm)	含水率 (%)	使用量 乾燥重量(g)	性状	TOC (ppm)	PH	+	±	+	±	
9-I	多摩川河川底泥 (ガス橋付近)	1976年 12月9日	2.3×10^2	5500 (11.5)	6.42	2.1×10^3	7.63	6.77	灰色 ターナル分 不溶	1×10^5	7.22	$3/10$	$5/10$	$0/10$	$6/10$	
9-II	S下水処理場 活性汚泥	1976年 11月6日	4.2×10^2	試料不足のため測定できず	6.58	3.1×10^1	9.12	6.75	茶色 ターナル分 不溶	1×10^5	7.12	$0/10$	$4/10$	$0/10$	$3/10$	
9-III	F尿処理場 活性汚泥	1976年 11月9日	5.2×10^1	1090 (14.8)	6.76	1.0×10^2	85.5	2.25	黄色 ターナル分 不溶	1×10^5	7.25	$0/10$	$1/10$	$0/10$	$0/10$	
9-IV	注射をしない生物群											$0/10$	$0/10$	$0/10$	$0/10$	

耳下腺の変化、脛骨の変化の欄で分数の分子は検査したラットの数

分数の分子は変化のあったラットの数を表わす。

また(+)は変化の度合いの大きいもの、(±)は(+)で表示するより弱い変化を表わす。

〔生物試験に関して〕

生物試験に用いるラットはウィスター系で購入時において、5週令、注射開始時に8週令、体重約70gを標準としている。

注射はラット一匹に対し、1日あたり0.5 mlの皮下注射で、週6回ずつ、4～5週間行なう。

細胞染色には、ヘマトキシリン-エオシンを用い、検査臓器は主として耳下腺および脛骨で、その他に、心臓、胃、胃腺、腸管、腎臓、膀胱、皮膚を検査している。