

沿岸環境調査における COD 測定法の検討

宮崎大学工学部 学員 菊池隆彦  
 宮崎大学工学部 正員 丸山俊朗  
 宮崎大学工学部 正員 鈴木祥広

1. はじめに

沿岸環境調査において、化学的酸素要求量 (COD) は最も基本的かつ重要な水質評価指標の一つである。我が国においては、酸化剤として過マンガン酸カリウム (KMnO<sub>4</sub>) を用いた高温酸性 KMnO<sub>4</sub> 法 (以降、酸性法とする、COD<sub>Mn</sub> と表記) が正規法として広く認識されている。また、水産学・海洋学の分野においては、海水の分析における酸性法の問題点が古くから指摘され、海水の COD 測定法としては高温アルカリ性 KMnO<sub>4</sub> 法 (以降、アルカリ性法とする、COD<sub>OH</sub> と表記) が用いられている。酸性法ならびにアルカリ性法は、工業排水試験法 (JIS)、衛生試験法、下水試験法、および海洋環境調査法などのいわゆる標準試験法に記載されている他、水質分析に関する多数の書籍にも記載されており、マニュアル化されているが、方法の詳細な内容は各試験方法で異なっている点がある。ここで問題となるのは、COD は、pH 条件、試料中の被酸化性物質濃度、酸化剤濃度、反応温度、時間などによって大きく影響されるため、測定方法の違いによって得られる数値が異なる可能性が高いことである。水質調査で得られた COD 値から沿岸環境を評価していく上において、測定法の違いによる COD 値の影響を正確に理解しておくことは極めて重要である。そこで、本研究では、各試験法に定められた測定法の詳細を整理するとともに、各試験法に則して沿岸海水の COD を測定し、測定方法の違いによって COD 値に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 沿岸調査 宮崎県の宮崎と細島の 2 海域、各 4 点において、表層水を採水した。各海域 1 点については、鉛直的 (表・中・底層) にも採水を行った。各試料は、酸性法 (JIS K0102) とアルカリ性法 (環境省) に準じて測定した。

2.2 試験法の比較 各標準的試験法に記載されている酸性法とアルカリ性法について、試料の分取量、試薬添加量、空試験の取り扱い等から表 1, 2 に整理した。酸性法については、JIS と下水試験法は同一であり、衛生試験法は空試験の取り扱いが他の方法と異なる。アルカリ性法は、各試験法で NaOH 濃度と添加量が異なり、沸騰水浴時間、および KI 溶液を添加する時期が大きく異なる。各試験法による分析値を比較するため、試料は宮崎県青島沿岸水とし、同一試料に

表-1 高温酸性 KMnO<sub>4</sub> 法 (酸性法, COD<sub>Mn</sub>)

試験法	試料の調整	硫酸添加量 (1+2)	硝酸銀	KMnO <sub>4</sub> 5mmol/L	沸騰水浴	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 12.5mmol/L	KMnO <sub>4</sub> 滴定	空試験	
工業排水試験法 JISK0102(1998)	通常	試料適量+水 ⇒100mL	10mL	20 (w/v%) 溶液 5mL	10mL	30分	10mL	5mmol/L	水100mL
	海水	試料適量+水 ⇒100mL※1	10mL	9.6g	10mL	30分	10mL	5mmol/L	水100mL
衛生試験法(2000)	試料適量+水 ⇒100mL※2	30%硫酸 10mL	20 (w/v%) 溶液 5mL※3	10mL	30分	10mL	5mmol/L	当量のCl <sup>-</sup> を含む水	
下水試験法(1997)	試料適量+水 ⇒100mL	10mL	20 (w/v%) 溶液 5mL※4	10mL	30分	10mL	5mmol/L	水100mL	
海洋環境調査法 (海水)	試料10mL+水10mL ⇒20mL	2mL	硫酸銀 2g	10mL	30分	2mL	2.5mmol/L	水10mL	

※1: COD<sub>Mn</sub> が 11mgO/L 以下の場合には、100mL とする。

※2: 試料を 25~50mL 採取する。50mL 採取し、2mmol/L KMnO<sub>4</sub> の消費量が 1/2 より少ないときはやむ終えないものとする。

※3: 塩化物イオンの当量になるまで加える。

※4: 塩化物イオンの当量になるまで加え、さらに 5mL を加える。

表-2 高温アルカリ性 KMnO<sub>4</sub> (アルカリ性法, COD<sub>OH</sub>)

試験法	試料	NaOH 添加量	KMnO <sub>4</sub> 2mmol/L	沸騰水浴	KJ 10 (w/v%)	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 4 (w/v%)	KI 添加時期	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 滴定	空試験
工業排水試験法 JISK0102(1998)	試料適量+水 ⇒50mL	10 (w/v%) 1mL	10mL	20分	1mL	1mL	室温まで冷却後	硫酸 (2+1) 0.5mL	10mmol/L	水50mL
衛生試験法(2000)	試料適量(25~50)+水 ⇒50mL	20 (w/v%) 1mL	5mL (5mmol/L可)	60分	1mL	1mL	水浴から取り出した後	10 (w/v%) 5mL	10mmol/L or 25mmol/L	水50mL
下水試験法(1997)	試料適量+水 ⇒50mL	10 (w/v%) 1mL	10mL	20分	1mL	1mL	室温まで冷却後	硫酸 (2+1) 0.5mL	10mmol/L	水50mL
環境庁(1995)	試料50mL	10 (w/v%) 1mL	10mL	20分	1mL	1滴	沸騰水浴後	硫酸 (2+1) 0.5mL	10mmol/L	水50mL
海洋環境調査法 (海水)	試料50mL	10 (w/v%) 5~10mL	10mL	30分	2mL		冷却後	2.6N硫酸をNaOH よりも1mL多く	10mmol/L	水50mL

連絡先: 〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1 TEL 0985-58-7339 FAX 0985-58-7344

ついて各試験法に準じて測定した。

### 3 結果と考察

**3.1 沿岸調査** 宮崎と細島の2海域について、酸性法とアルカリ性法によるCODの分析結果を図-1に示した。宮崎と細島いずれの海域のCODも1mg O/L前後で変動した。詳細に見ると、COD<sub>Mn</sub>の方が高い値を示している点が多く観測された。すでに指摘されているように、酸性法はアルカリ性法よりも同一試料においても1.5~2倍も分析値が異なる場合があった<sup>1)</sup>。しかし、COD<sub>OH</sub>の方が高くなる点もみられ、単純に補正係数を乗じてCOD<sub>Mn</sub>あるいはCOD<sub>OH</sub>を推測することは適当でないと考えられる。また、1mg O/LレベルのCODの試料を分析した場合には、空試験と試料の滴定量の差が小さく、試験法の詳細な差違や分析誤差によって、値が変動することが推察された。

**3.2 試験法の比較** 同一の試料について、酸性法としてJISK0102と衛生試験法の2方法、アルカリ性法としてJISK0102、衛生試験法、環境省法、および海洋環境調査法の4方法による分析を行った。表-3は各試験法について、3回の繰り返し実験の測定結果である。酸性法の2法のCOD<sub>Mn</sub>値は、ほぼ近い値を示した。実際の分析時における空試験と試料の滴定量と、それらの滴定量の差から求めたCOD値を図-2に示した。JISの方が試料が多いので滴定量の差が大きくなるが、変動係数はそれほど変わらなかった。いずれの方法においても、変動係数は10%以上であり、1mg O/Lレベルの試料においては、最小値と最大値の差は0.4mg O/L程度になることを認識して、COD<sub>Mn</sub>値の評価を行うことが重要である。一方、アルカリ性法は試験法の違いによって、COD<sub>OH</sub>0.7~1.4mg O/Lと大きく異なった。特に衛生試験法のCOD<sub>OH</sub>は他の方法よりも大幅に低い値を示した。これはKMnO<sub>4</sub>の添加量が少ないために酸化された被酸化性物質が少なくなったこと、あるいは滴定量の差が小さいことに起因しているのではないかと考えられる。

### 4. まとめ

環境調査を実施する場合において、CODの分析値は、酸性法とアルカリ性法によって大きく異なる。過去の他海域のデータに基づく補正係数によって、COD<sub>Mn</sub>(あるいはCOD<sub>OH</sub>)からCOD<sub>OH</sub>(あるいはCOD<sub>Mn</sub>)を推測することは危険であることが強く示唆された。アルカリ性法で測定しなければいけない海域(ノリ養殖の利水点など)においては、採用する試験法によってCOD<sub>OH</sub>値が大きく異なる場合が考えられるので、比較対照とする試験法とその詳細について十分に留意して測定しなければならない。また、沿岸海水のCOD値から沿岸環境を評価する場合には、CODの試験法を把握するとともに、1mg O/LレベルのCODは、酸性法とアルカリ性法のいずれにおいても、空試験と試料の滴定量の少量差(0.3~0.9mL)から求められた値であることを十分に理解することが重要である。

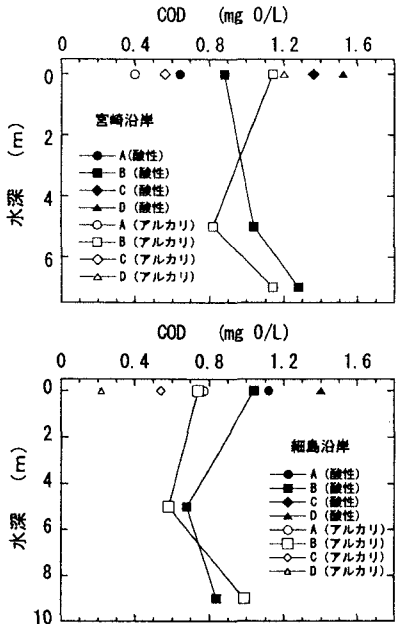


図-1 酸性法とアルカリ性法による宮崎県沿岸海水のCOD

表-3 各試験法による同一試料の分析結果

試験法		COD	C <sub>v</sub> (%)
酸性法	JISK0102	1.1±0.15	14
	衛生試験法	1.3±0.14	11
アルカリ性法	JISK0102	1.0±0.31	31
	衛生試験法	0.7±0.13	19
	環境庁	1.1±0.22	20
	海洋調査法	1.4±0.05	4

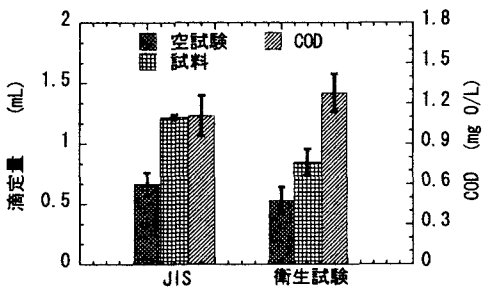


図-2 酸性法における空試験と試料の滴定量、およびCOD<sub>Mn</sub>値

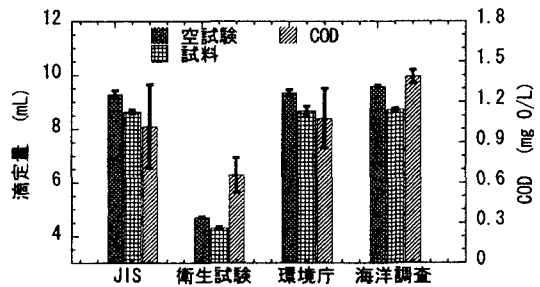


図-3 アルカリ性法空試験と試料の滴定量、およびCOD<sub>OH</sub>値

参考文献 1) 環境分析技術協議会, 水処理技術, 23 (10), pp57-68 (1982)