

9. 海水のCOD測定に及ぼす光の影響について

山口慎一，白崎健一
青木啓子，磯松幸貞

I 結 言

化学的酸素要求量（COD）は，有機性汚濁の指標として，海域・湖沼の環境基準に，また，これら水域に排出する事業場の排水基準に用いられている。この分析方法は，JISK-0102の100℃における過マンガン酸カリウム消費量として記載され，多くの機関で種々の検討がおこなわれている。当所においても，河川水などの低濃度レベルでの測定方法について検討をおこなってきた¹⁾。特に高塩分の海水については，硫酸銀を加え塩素イオンをマスキングして測定しているが，この段階で生成する塩化銀が感光することにより灰黒色に変化し，過マンガン酸カリウムによる滴定終点を見にくくしている。そこで，これを改善する目的で遮光して測定し，光がある従来法と比較したところ，COD値が異なったため，この現象について若干，検討をおこなったので報告する。

II 実験方法

1. 海水のCOD測定方法

当所において，現在おこなっている分析方法について，図-1にフローシートを示す。

2. 試 薬

水—蒸留水，硫酸銀，塩化銀—和光特級，MIBK—原子吸光用，その他，特級試薬を用いた。

3. ガスクロによる測定，分析条件

装置—島津GC-7A，カラム—シリコンOV-17（2m），カラム温度—200℃，Det温度—250℃，注入量—5 μ l

4. TOCの測定

装置—O. I. C製524C型，高圧滅菌器（トミーSD-30N）

方法—上澄液の5ml分取し，5%過硫酸カリウム1ml加え無機炭素を除去後，125℃，4時間，加熱分解し分析する。

5. 照度の測定

東京光電機ANA-50型

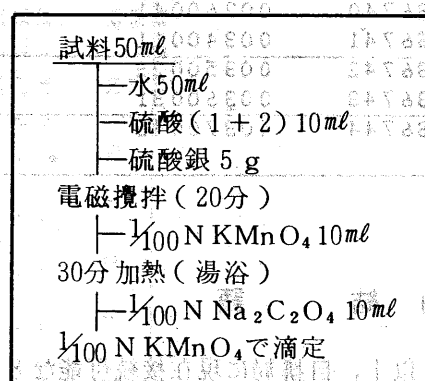


図-1 海水のCOD測定

III 結果と考察

1. 実サンプルでの光の有無によるCOD

実際の海水サンプル31検体について，スカラーで攪拌する段階で遮光した場合と光がある場合とでCODを比較し，その結果について分散分析をおこない，表-1に示した。

これによると危険率1%で2方法の測定値に

表-1 分散分析表

	平方和	自由度	不偏分散	不偏分散比(F_0)
測定方法	7.899	1	7.899	23.61
サンプル	20.07	60	0.3345	
計	27.96	61		

$$F_0 = 23.6 > F_{0.01}(1, 60) = 7.08$$

は差があると考えられる。

2. 有機物の有無によるCODの差

有機物のある実サンプルと、これと同塩分である3%食塩水とについて、遮光の有無でCOD値に差があるかどうか検討し、その結果を表-2, 表-3に示した。平均値の差の検討をおこなったところ、有機物のあるサンプルについては、危険率1%で差が認められたが、3%食塩水では、差があるとは言えなかった。

○ サンプル $t_0 = 9.607 > t_{0.01/2}(10) = 3.169$

○ 食塩水 $t_0 = 0.995 < t_{0.01/2}(10) = 3.169$

3. 光量の変化によるCODの差

工場排水を添加した海水サンプルを用いて、光の強度を変えた場合と、通常の測定条件(北側, 昼光, 500ルクス)で攪拌時間を変えた場合とについて、遮光の有無によるCODの差について検討した。その結果を表-4, 表-5に示す。これによると、光量が増加するほど、遮光の有無でのCOD値の差が大きくなっている。

4. 塩化銀の生成量によるCODの差

河川水に塩化銀を添加し、塩化銀の量の違いによる遮光の有無のCODへの影響を見たのが表-6である。また、塩分量の異なる湖水について遮光の有無によるCODの差を見たのが表-7である。これによると、いずれも、塩分量10,000ppm程度以上で光の有無によるCODの差が大きくなると考えられる。

5. 光の有無によるCODの差の原因推定

以上の検討によれば、有機物・塩化銀のある系に光が当たることにより、COD値が遮光した場合より低くなることから、写真の感光理論をもとに、CODの差の原因を次のように推定した。

まず、塩化銀に当たった光が塩素イオンに吸収され、光を吸収した塩素イオンが電子1個を失って塩素原子となり、電子は銀イオンと結合して銀原子となる²⁾。これにより生成した遊離塩素が硫酸銀の触媒のもと、有機物を塩素化、あるいは酸化分解してしまうため、光のある場合のCOD値が遮光した場合より低くなるであろうと考えられる。

6. 遊離塩素量の測定

蒸留水に塩化銀4gを加え、生成する遊離塩素量をヨウ素滴定法により測定した。通常の測定条件において、攪拌時間30分では2.2ppm、3時間では3.1ppmの塩素生成が見られた。

7. ニトロアニリンを用いた検討

(1) 塩化銀 — 光作用によるニトロアニリンの分解

〇ニトロアニリン100ppm水溶液を3%食塩水で希釈したサンプルを用い、ニトロアニリン濃

表-2 実サンプル

No.	滴定量 (ml)	
	遮光	光
1	1.90	1.58
2	2.10	1.53
3	1.90	1.52
4	1.98	1.65
5	1.90	1.60
6	1.95	1.63
平均	1.955	1.585
差	0.370	

表-3 3%食塩水

No.	滴定量 (ml)	
	遮光	光
1	0.69	0.55
2	0.72	0.62
3	0.68	0.65
4	0.72	0.61
5	0.81	0.68
6	0.65	0.62
平均	0.712	0.622
差	0.09	

表-4 光強度の変化

照度 (lx)	COD (ppm)	光 遮光
遮 光	5.6	—
50	5.6	100
500	5.7	102
2,000	5.4	96
5,000	5.2	93
20,000	2.7	48
35,000	2.6	46

表-5 時間変化

時間	COD (ppm)	光 遮光
遮 光	5.0	—
20分	5.0	100
1時間	3.6	72
2時間	3.3	66
4時間	2.4	48
8時間	1.9	38

(注) 光/遮光…遮光のCODを100とした時の比率 以下同じ

表-6 塩化銀の変化

塩化銀(g)	塩 分 (ppm)	光 遮光
0.1	500	103
0.2	1,000	98
0.5	2,500	97
1	5,000	93
2	10,000	93
3	15,000	86
5	25,000	72

表-7 湖水のCODの差

塩分 (ppm)	COD(ppm)		光 遮光
	光	遮光	
16	6.2	6.1	101
410	7.3	7.3	100
1,440	3.0	3.0	100
8,530	3.0	3.3	90
10,100	2.6	3.1	83
17,900	1.3	1.8	72

度、攪拌時間を変えて、上澄液中のニトロアニリンをMIBKで抽出し、抽出液をFID ガスクロにより分析し、塩化銀—光作用によりニトロアニリンが分解されるかどうか検討した。その結果をニトロアニリンの残存率(%)とCOD測定値で表-8に示した。ここでは、蒸留水で希釈したアニリン溶液に硫酸銀を加え、光の有無で差がない、すなわち、光自体でアニリンが分解していないことを確認してある。これによれば、低濃度ほど短時間で分解されており、COD値への影響が大きいと考えられる。

表-8 ニトロアニリンの残存率とCOD

濃度 時間(ppm)	残 存 率 (%)			COD (ppm)	光 遮光
	5	10	20		
遮 光	100	100	100	6.0	—
20 分	7	58	72	5.0	83
1 時間	0	0	47	2.4	40
2 時間	—	—	7	—	—

但 COD測定は 5ppmアニリン溶液を用いた

表-9 分解率

塩素 量(ppm)	分解率 (%)
0.1	2
0.5	1
1	4
5	70
10	100

(2) 次亜塩素酸ソーダ添加した場合のニトロアニリンの分解

ニトロアニリン10ppm水溶液に次亜塩素酸ソーダの濃度を変えて添加し、残存ニトロアニリンを前述のガスクロ法により分析し、塩素量と分解率の関係を求めたのが表-9である。数ppm程度の遊離塩素量で分解されており、塩化銀—光作用により発生する塩素量で分解されることを確認した。

8. 遮光の有無によるCOD, TOC への影響

河川水、又は工場排水の希釈サンプルに塩化銀 4 gを添加し、遮光の有無でCOD、上澄液中のTOC量を比較検討した。COD、TOCとも光のある場合の方が遮光した場合より低いデータとなっている。TOCについて見ると、遮光した場合の方が、原液のTOC値に、ほぼ一致しており、光のある場合、塩化銀—光作用により有機物が分解されるという推定を裏付けることができた。この塩化銀—光作用による有機物分解の影響は、有機物の種類により異なると考えられる。

表-10 光の有無によるCODとTOC

No.	COD (ppm)			TOC (ppm)			
	光	遮光	光 遮光	原液	光	遮光	光 遮光
1	0.9	1.2	75	0.88	0.66	0.72	91
2	2.0	2.3	86	1.7	1.0	1.4	71
3	2.5	2.9	86	0.70	0.50	0.73	68
4	1.7	2.2	77	0.58	0.50	0.52	96
5	4.6	5.2	88	1.6	1.2	1.4	85
6	1.6	2.0	80	0.50	0.44	0.50	88
7	4.8	5.0	96	1.7	1.1	1.6	68

但 No. 1, 2 は工場排水の希釈サンプル

No. 3 ~ 7 は河川水

IV 結 語

高塩分の海水のCOD測定では、塩素イオンのマスキングのため、硫酸銀を加え攪拌しているが、この段階で生成する多量の塩化銀が光により灰黒色に変化し、過マンガン酸カリウムによる滴定終点を見にくくしている。そこで、この改善の一方法として遮光して測定したところ、光のある従来法のデータとに差が見られたため、その原因を検討した。その結果、感光した塩化銀から生成する遊離塩素が、硫酸銀の触媒のもと、有機物を塩素化、または酸化分解することにより、COD値が遮光した場合より低く測定されることが考えられた。この影響は、塩分量、光量、有機物の種類、量により異なり、有機物濃度の低いほど、その影響が大きいと思われる。今後、遮光して測定した方がよいかどうかについては、海域のCODの公定法であるJISK0102に定めるマイクロ化法との比較検討などをおこなって決定していきたい。

