

海水の COD 分析方法についての検討

中牟田 啓子¹・山中 栄美¹・松原 英隆¹

Study for Analytical Method of COD_{Mn} with sea water

Keiko NAKAMUTA, Emi YAMANAKA
and Hidetaka MATSUBARA

平成5年1月、JIS K 0102 (工場排水試験方法)が改正され、CODの分析における添加試薬が、硫酸銀粉末から硝酸銀溶液に変更され、備考として、硫酸銀粉末でも良いと記載された。また、銀塩添加後の攪拌時間及び方法については特に記載が無いため、攪拌中光化学反応による妨害をうけるとの報告がある。そこで、博多湾の海水を用いて、硝酸銀及び硫酸銀の量、攪拌時間、遮光条件を変えて、COD値に与える影響を検討したところ、遮光しない場合は長時間攪拌するほどCOD値は低くなる傾向にありことがわかった。また、ブランク水について、3%食塩水と蒸留水とを比較した結果、どちらを用いてもCOD値に変化は無いことがわかった。

Key Words : 化学的酸素要求量 (COD) Chemical Oxygen Demand (COD),
硫酸銀 Silver Sulfate, 硝酸銀 Silver Nitrate, 遮光 Light exclusion

I はじめに

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、工場排水の排水基準に用いられている。この分析方法は JIS K 0102 (工場排水試験方法) に記載されているが¹⁾、平成5年1月、塩素イオンの妨害を防ぐための試薬が硫酸銀粉末から硝酸銀溶液に変更され、備考として硫酸銀の粉末でも良いと記載された。また、銀塩添加後の攪拌時間及び方法については特に記載がないため、攪拌中光化学反応による妨害を受けるとの報告がある^{2), 3)}。

そこで、博多湾の海水を用いて、硫酸銀及び硝酸銀の量、攪拌時間、遮光条件を変えて、COD値に与える影響を検討したので報告する。また、ブランク水について、蒸留水と食塩水を用いて検討を行ったのであわせて報告する。

銀塩は、硫酸銀粉末を 10 g, 15 g 用いた場合及び硝酸銀溶液 (500 g/l) を 20 ml 用いた場合を検討した。攪拌時間は、5 分, 20 分, 40 分とし、光の影響をみるために、暗室で攪拌したものを遮光した場合とし、通常条件下で攪拌した場合を遮光しない場合とした。攪拌以外の操作は全て通常とおり室内で行い、ブランク水としては蒸留水を使用した。

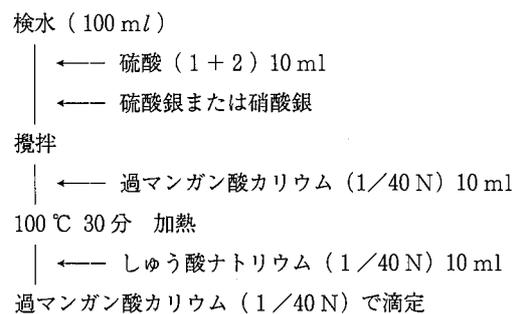


図1 COD分析のフロー

II 実験方法

1. 博多湾海水を用いた COD の検討

実験は図1に示すフローに従って行った。検水は、博多湾奥部の COD 値が比較的高い海水を、SS 分によるバラツキをさけるため、GF/C でろ過した後用いた。

2. ブランク水の検討

ブランク水として 3% 食塩水と蒸留水とを比較するために、図1のフローに従い実験を行った。攪拌は全て遮光なしで行い、以下の4つの条件で蒸留水と 3% 食塩水で COD 値を比較した。

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

1) 硫酸銀 15 g, 攪拌 5 分

- 2) 硫酸銀 15 g, 攪拌 20 分
- 3) 硫酸銀 10 g, 攪拌 20 分
- 4) 硝酸銀溶液 20 ml (500 g/l を使用), 攪拌 5 分

III 結果及び考察

1. 博多湾海水を用いた COD の検討

それぞれの条件での滴定値及び COD 値を表 1 に示した。遮光した場合とそうでない場合を比較すると、硫酸銀を用いた場合はその量に関係なく、遮光しない方が低い COD 値を示した。また、硝酸銀を用いた場合は、攪拌時間が 5 分間と短い場合を除くと、やはり、遮光しない方が低い COD 値を示した。

経時的な変化をみてみると、硫酸銀を 10 g 用いた場合は、攪拌時間が 5 分間では溶液が白濁しており塩素イオンが十分マスキングされていなかったため、20 分及び 40 分の攪拌をみてみると、遮光しない場合は時間の経過とともに 2.48 mg/l から 2.12 mg/l へ COD 値の低下がみられた。これは、15 g 用いた場合も同様の傾向が見られ、COD 値は 2.40 mg/l, 2.24 mg/l, 2.10 mg/l と低くなっている。また、硝酸銀を用いた場合は、2.36 mg/l, 2.43 mg/l, 2.03 mg/l と 40 分攪拌時には COD 値が低くなる傾向がみられた。暗室で攪拌を行った場合は、時間の経過とともに COD 値が低くなる傾向は見られなかった。

現在本試験所では、博多湾の海水の COD 分析は、硫酸銀を 15 g 用い攪拌時間を 5 分として行っている。多数の検体を遮光条件下で分析するのは困難なことから、短時間の攪拌時間で塩素をマスキングできるこの方法は妥当なものと考えられる。

2. ブランク水の検討

蒸留水と 3% 食塩水を用いた検討結果を表 2 に示す。食塩水を硫酸銀 10 g を用いて 20 分攪拌した場合は、溶液が白濁しており、塩素イオンが十分マスキングされていなかったため、欠測とした。結果は、蒸留水と 3% 食塩水では、COD 値にほとんど差がないことがわかった。そこで、COD 測定におけるブランク水は、蒸留水を用いても良いことがわかった。

表 2 ブランク水の検討

	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4
蒸留水 1	0.38	0.76	0.51	0.32
蒸留水 2	0.36	0.42	0.78	0.33
平均	0.37	0.61	0.65	0.33
食塩水 1	0.37	0.62	—	0.33
食塩水 2	0.31	0.59	—	0.32
平均	0.34	0.61	—	0.33

注) 表には滴定値を示した。

条件 1 : 硫酸銀 15 g, 攪拌 5 分

条件 2 : 硫酸銀 15 g, 攪拌 20 分

条件 3 : 硫酸銀 10 g, 攪拌 20 分

条件 4 : 硝酸銀溶液 20 ml (500 g/l), 攪拌 5 分

IV ま と め

1. 博多湾の海水を用いて、硝酸銀及び硫酸銀の量、攪拌時間、遮光条件を変えて、COD 値に与える影響を検討したところ、硫酸銀を用いた場合には、その量に関係なく、遮光したものより遮光しないものの方が低い COD 値を示し、硝酸銀を用いた場合も、攪拌時間が 5 分と短い場合を除いて、やはり遮光しない方が低い COD 値となった。また、遮光して攪拌した場合は、COD 値が低くなる傾向はみられなかった。
2. 蒸留水と 3% 食塩水の COD 値を比較したところ、ほとんど差がなかったことから、ブランク水としてはどちらを用いても良いことがわかった。

文 献

- 1) 日本工業規格 JIS K 0102 工業排水試験方法
- 2) 山口慎一 他 : 海水の COD 測定に及ぼす光の影響について, 福井県公害センター年報, 12, 166 - 169, 1982
- 3) 楠 憲一 他 : COD_{Mn} 試験における光化学反応による妨害及びその対策, 第 21 回環境保全公害防止研究発表会講演集, 56, 1994

表1 博多湾海水を用いたCOD検討結果

遮光	攪拌時間		硫酸銀 15 g			硫酸銀 10 g			硝酸銀		
			滴定(ml)	-BL	COD	滴定(ml)	-BL	COD	滴定(ml)	-BL	COD
無し	5 分	BL 1	0.82						0.58		
		BL 2	0.77						0.62		
		平均値	0.80						0.60		
		海水 1	2.00	1.21	2.41	-	-	-	1.77	1.17	2.34
		海水 2	-	-	-	-	-	-	1.84	1.24	2.48
		海水 3	1.96	1.17	2.33	-	-	-	1.72	1.12	2.24
		海水 4	2.03	1.24	2.47	-	-	-	1.80	1.20	2.40
		平均値			2.40						2.37
有り	5 分	BL 1	0.59						0.42		
		BL 2	0.56						0.38		
		平均値	0.58						0.40		
		海水 1	1.84	1.27	2.53	-	-	-	1.53	1.13	2.26
		海水 2	1.82	1.25	2.49	-	-	-	-	-	-
		海水 3	1.78	1.21	2.41	-	-	-	1.56	1.16	2.32
		海水 4	1.78	1.21	2.41	-	-	-	1.51	1.11	2.22
		平均値			2.44						2.26
無し	20 分	BL 1	0.62			0.40			0.26		
		BL 2	0.69			0.46			0.27		
		平均値	0.66			0.43			0.27		
		海水 1	1.80	1.15	2.29	1.78	1.35	2.70	1.42	1.16	2.31
		海水 2	1.70	1.05	2.09	1.57	1.14	2.28	1.55	1.55	3.09
		海水 3	1.82	1.17	2.33	1.69	1.26	2.52	1.47	1.21	2.41
		海水 4	1.78	1.13	2.25	1.63	1.20	2.40	1.23	0.97	1.93
		平均値			2.24			2.48			2.44
有り	20 分	BL 1	0.56			0.47			0.31		
		BL 2	0.71			0.52			0.34		
		平均値	0.64			0.50			0.33		
		海水 1	1.78	1.15	2.29	1.80	1.31	2.61	1.60	1.28	2.55
		海水 2	1.69	1.06	2.11	1.64	1.15	2.29	1.30	0.98	1.95
		海水 3	1.81	1.18	2.35	1.57	1.08	2.15	1.69	1.37	2.73
		海水 4	1.91	1.28	2.55	1.58	1.09	2.17	1.44	1.12	2.23
		平均値			2.33			2.31			2.37
無し	40 分	BL 1	-			0.39			(0.99)		
		BL 2	0.65			0.50			0.60		
		平均値	0.65			0.45			0.60		
		海水 1	1.73	1.08	2.16	-	-	-	1.61	1.01	2.02
		海水 2	1.74	1.09	2.18	1.62	1.18	2.35	1.60	1.00	2.00
		海水 3	1.58	0.93	1.86	1.48	1.04	2.07	1.64	1.04	2.08
		海水 4	1.75	1.10	2.20	1.42	0.98	1.95	-	-	-
		平均値			2.10			2.12			2.03
有り	40 分	BL 1	0.31			0.38			0.26		
		BL 2	0.42			0.50			0.20		
		平均値	0.37			0.44			0.23		
		海水 1	-	-	-	1.65	1.21	2.42	1.36	1.13	2.26
		海水 2	1.50	1.14	2.27	1.65	1.21	2.42	-	-	-
		海水 3	1.58	1.22	2.43	1.77	1.33	2.66	1.30	1.07	2.14
		海水 4	1.60	1.24	2.47	-	-	-	1.36	1.13	2.26
		平均値			2.39			2.50			2.22

注) -は攪拌後の検水が白濁していたため欠測。 BLはブランク水。