

簡易COD測定器を用いた天然水試料の測定と 学生実験等への適用

熊谷 哲、橋田 紳乃介¹
社会システム環境学大講座、環境人間学研究科¹

Measurement of COD in natural water using portable ultraviolet photometer and application to student experiment

Tetsu KUMAGAI, Shinnosuke HASHIDA¹
Laboratory of Environment for Social System, School of Human Science and Environment,
Graduate school of Human Science and Environment¹
University of Hyogo

1-1-12 Shinzaike-honcho, Himeji, 670-0092 Japan

Abstract

Chemical Oxygen Demand (COD) in natural water was measured by the portable ultraviolet photometer, using ultraviolet light with a wavelength of 254 nm. COD was also measured by the potassium permanganate method and Pack Test[®] method. The reliability of the UV method using portable ultraviolet photometer was comparable or more to Pack Test[®] method in precision and accuracy. The measurement with Three-dimensional excitation-emission matrix spectroscopy (3DEEMs) was carried out to characterize dissolved organic matter. Those results indicate that the peak in excitation wavelength range 240-260 nm have a correlation with COD. In this study, we considered the method to measure COD and apply it to the student experiment and field study.

Keywords: COD, ultraviolet, natural water, environmental education, student experiment

1. 緒言

近年、環境問題への取り組みが世界レベルで進んでいる。温暖化問題を中心とするこれらの地球環境問題と連携して地域の環境問題を知ることが重要となってきている。環境問題は次世代を担う若者の問題であり、環境教育や種々の科学的実験を通して体験することが必要となってきている。この研究では環境学習の中でも水環境の学習によく用いられるCODを、紫外線を用いた簡易測定器を使って測定し、フィールドでの測定や学生実験での適用性を検討するものである。

COD (化学的酸素要求量) は天然水や排水の有機物汚濁を示す指標として用いられる。公定法として規定さ

れているCOD_{Mn}の測定法は、水試料に酸化剤を添加し反応させ、その際消費された酸化剤の量を酸素相当量に換算し求められる。しかし試験に時間がかかり、操作も多く、廃液処理なども必要となる。一方、特定波長の紫外線が水試料中の有機物に吸収される性質を用いてCOD (以後COD_{UV}と表記) を測定する方法がJIS K 0807で規格されている。この方法は短時間で分析を行うことができ、操作も簡便である。また、反応試薬を必要としないので安全であり、廃液が発生せず環境への負荷も低い。本研究では、COD_{UV}測定が持つこれらの利点が学生実験や環境教育に適していると考え、その適用可能性について検討を行った。

サンプル名	採水地点	採水日	サンプル名	採水地点	採水日
大野川 (1)	大野川 (兵庫県姫路市)	12月20日	大野川 (2)	大野川 (兵庫県姫路市)	6月30日
ビオトープ	県立大新在家キャンパス (兵庫県姫路市)	12月20日	姫路城濠5(1)	姫路城濠(兵庫県姫路市)	6月30日
清澄態河川水	大野川 (兵庫県姫路市)	2月16日	土壌水抽出試料	県立大新在家キャンパス (兵庫県姫路市)	8月19日
懸濁態河川水	大野川 (兵庫県姫路市)	2月16日	市川中流	市川 (兵庫県姫路市)	8月25日
野洲川渓流水	野洲川 (滋賀県湖南市)	6月18日	市川下流	市川 (兵庫県姫路市)	8月25日
野洲川河川水	野洲川 (滋賀県守山市)	6月18日	船場川河川水	船場川 (兵庫県姫路市)	8月25日
農業用水	赤野井町(滋賀県守山市)	6月18日	姫路城堀5(2)	姫路城濠(兵庫県姫路市)	8月25日
下水処理水	湖南中部浄化センター (滋賀県草津市)	6月18日	凍結試料 i	※野洲川渓流水を凍結保存	—
船場川 C	船場川 (兵庫県姫路市)	6月28日	凍結試料 ii	※野洲川河川水を凍結保存	—
船場川 D	船場川 (兵庫県姫路市)	6月28日	凍結試料 iii	※農業用水を凍結保存	—

表 1 : 条件検討用試料の採水地点 (2007年12月20日～2008年 8月25日)

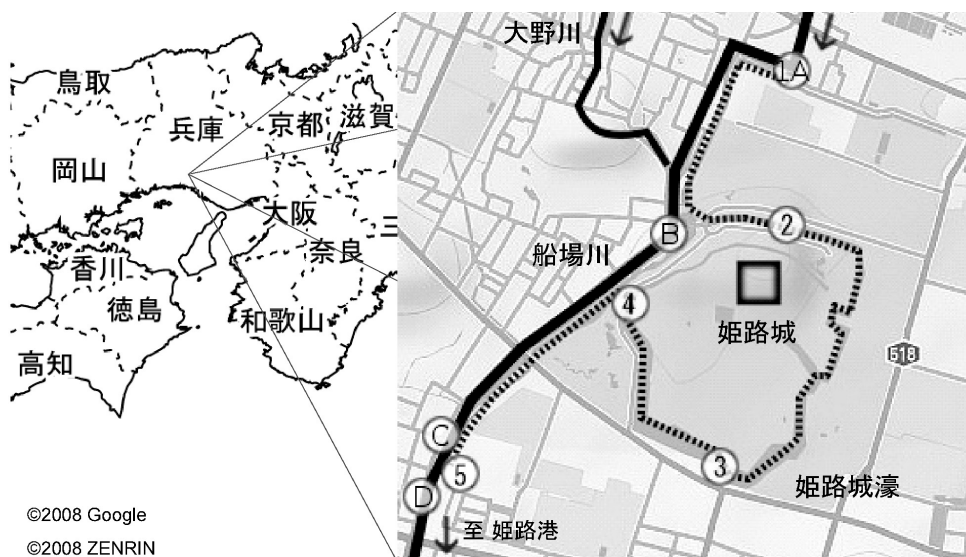


図 1 : 測定用実試料の採水地点 船場川 : A~D 、姫路城濠 : 1~5

簡易COD測定器UV-M3 (伸幸科学) はJIS K 0807に準拠し、水試料の波長254nmにおける吸光度を測定してCOD値に換算する装置である。この装置による測定は、これまで主として工場排水などCOD_{Mn}が10ppm以上となるような極端な条件で行われている^{[1][5]}。近畿の主要河川においてCOD_{Mn}が10ppmを上回することは稀であり^[6]、COD値が低い試料での検討が必要であると考えた。またこの測定法が学生実験等に使用された実績は少ないため、測定法の指導を行う前提として、測定手順などについても検討を行う価値があるものと考えた。この装置を用いて河川水試料の測定を行い、最適な測定手順、濁度の影響 について検討を行った。その上で、この測

定器を学生実験および環境学習に適用にする際の条件について考察を行った。

2. 実験

2.1. 試薬

COD_{Mn}の測定に用いた試薬は、JIS工場排水試験方法の100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量に規定されているものを用いた。試薬はいずれも市販の特級品を使用し、水はイオン交換水を更に蒸留したものを用いた。また三次元励起蛍光スペクトルの測定では、蒸留水をさらに超純水装置 (Milli-Q A10・Millipore) で精製した超純水を用いた。

サンプル名	校正	COD _{UV} (ppm)	
		平均値	標準偏差
大野川(1)	校正あり	2.78	0.30
	校正無し	2.85	0.33
ビオトープ	校正あり	5.40	0.34
	校正無し	5.73	0.25

表 2 : 校正の有無が測定値に与える影響 (N=4)

サンプル名	値の読み取り	COD _{UV} (ppm)	
		平均値	標準偏差
大野川(1)	5秒後	2.65	0.23
	30秒後	2.00	0.08
ビオトープ	5秒後	5.58	0.15
	30秒後	5.20	0.08

表 3 : 値を読み取るまでの時間が測定値に与える影響 (N=4)

2.2. 装置

COD_{UV}の測定には簡易COD測定器 (UV-M 3・伸幸科学) を使用した。電源を投入しウォーミングアップのため30分待機させた後に、蒸留水を入れた石英セルを装置に装着し、ゼロ校正を行った。試料を交換する度に蒸留水によるセルの洗浄を3回行い、その後測定する試料による共洗いを2回行った。CODの測定には他にパックテスト (COD低濃度・共立理化学研究所) を使用した。紫外線吸光度の測定には自記分光光度計 (UV-3100 PC・島津製作所) を用いた。また分光蛍光光度計 (FP-6200・日本分光) によっても試料の測定を行い、三次元励起蛍光スペクトルを得た。

2.3. 試料

条件検討用の試料として、兵庫県姫路市および滋賀県内の複数の地点から天然水試料を採取し使用した (表1)。COD_{UV}測定用実試料として、姫路市内を流れる船場川の水と、姫路城の濠の水とを採取した (図1)。船場川は姫路城の濠に水を供給し、また濠からの水が排出される河川でもある。このため濠は船場川の支流として捉えることができ、本流と比べて水の滞留性が高いために、微生物による有機物の合成や分解が活発に行われていると考えた。凍結試料を除く全ての試料の測定は採水当日中に行った。

2.4. 実験

公定法によるCOD_{Mn}の測定はJIS K 0120₁₇に従った。簡易COD測定器の測定条件を決定するため、天然水試料を用いた検討を行った。採水現場でパックテストによ

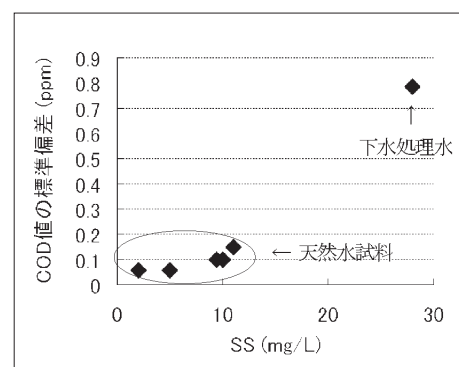


図 2 : COD_{Mn}の標準偏差とSSとの相関

サンプル名	誤差の平均	誤差の標準偏差
	(ppm)	(ppm)
簡易UV法	-0.35	0.91
パックテスト法	+0.11	1.23

表 4 : COD_{Mn}を基準とした場合の簡易UV法とパックテスト法の比較

る測定を行い、簡易COD測定器による測定値との比較を行った。さらに別の天然水試料を用いて、および三次元励起蛍光スペクトル法 (励起波長220-450nm、蛍光波長220-500nm、取り込み間隔1nm) による測定を行った。

3. 結果と考察

3.1. 簡易COD測定器による測定条件の検討

最初に、複数の天然水試料を連続的に測定するという想定のもと、試料交換ごとに校正が必要となるかを検討した。結果を表2に示す。両条件において、COD_{UV}測定値の標準偏差に大きな差は見られなかった。すなわち、試料交換毎の校正が必ずしも測定精度を向上させないことがわかった。

次に、試料を装置に導入してから測定値を読み取るまでの時間によって測定精度が変化するかを検討した。結果を表3に示す。測定値の読み取りまでに30秒程度の間隔を開けることで測定精度が向上することが示された。最後に、懸濁物質 (SS) が測定値に与える影響について検討を行った。SSの測定はJIS K 0102 14.1に従った。結果を図2に示す。下水処理水などSSが高い試料ではCOD_{UV}の測定精度が悪くなったが、SSが低い試料では精度の良い測定を行うことができたことから、簡易COD測定器は低濁度試料の測定に適していることがわかった。

3.2. 公定法との比較

JIS K 0120 17に規定する公定法によってCOD_{Mn}の測定を行った。また同時にパックテストによる測定値とも

比較を行い、簡易COD測定器による測定値の妥当性を評価した。測定結果を表4に示す。簡易COD測定器による測定精度はパックテストと同等以上であった。COD_{Mn}測定値を真値としたときの誤差はパックテストより大きくなったが、標準偏差の範囲内に収まった。よって簡易COD測定器を用いた測定値は、学生実験や環境教育の目的に使用する場合には十分な信頼性を持つことが分かった。

3.3. 実試料の測定

簡易COD測定器を用いて、姫路城濠および船場川で採取した試料のCOD_{UV}を測定した結果を図3に示す。姫路城濠試料では、流路の下流側に進むに従ってCOD値が漸増する傾向が見られ、船場川試料でも同様の傾向が見られた。簡易COD測定器はこのような微小な変化も測定可能であったのに比べて、パックテストは比色法であるため、1ppm刻みの変化しか確認できない。よって簡易COD測定器は、パックテスト法による測定値より微小な変化を確認したい測定に有効であることが分かった。また、分光光度計によって測定した船場川試料の波長254nmにおける吸光度とCOD測定値の相関を、表5および図4に示す。COD_{Mn}の測定値と分光光度計による波長254nmにおける吸光度との間には正の相関が得られた。

3.4. 他の測定法との比較

環境学習の現場ではCODの測定にパックテストを用いることが多い。パックテストは色の変化(比色法)で水質を調査するため、簡便であり子供の興味を引きやすい。しかしチューブ内の反応試薬が環境を汚染する可能性が指摘されている。簡易COD測定器は試薬を一切必要としないのでその心配が無い。またパックテストでは反応時間として数分間を必要とするが、簡易COD測定器は数十秒で結果が得られる。さらに値がデジタル表示されるため、比色法よりも客観的に測定値を読み取ることができる点もメリットである。ただし簡易COD測定器は精密機械なので、操作を誤ると故障する恐れがある。そのため環境学習の対象が小学生の場合はパックテストを、中学生以上の場合は簡易COD測定器を用いるなど使い分けると良い。

3.5. 三次元励起蛍光スペクトル法による分析

波長254nmの吸光度を用いたCODの簡易測定においては、励起波長250nm付近で蛍光を発する成分が測定値に関与していることが考えられたため、三次元励起蛍光スペクトルによって天然水試料を測定した。結果を図5

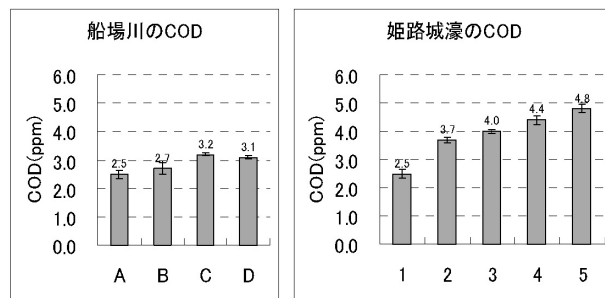


図3：天然水試料のCOD_{UV}測定結果

サンプル名	COD _{Mn} (ppm)		COD _{UV} (ppm)		UV (ABS)
	平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	測定値
市川中流	4.05	0.43	3.65	0.49	0.075
市川下流	4.06	0.14	3.25	0.35	0.071
船場川	3.96	0.28	3.55	0.35	0.071
姫路城堀	4.66	0.27	4.15	0.07	0.093
溪流水凍結	2.65	—	3.65	0.49	0.057
河川水凍結	3.07	—	3.25	0.35	0.050
農業用水凍結	13.47	—	3.55	0.35	0.256

表5：実試料の測定結果

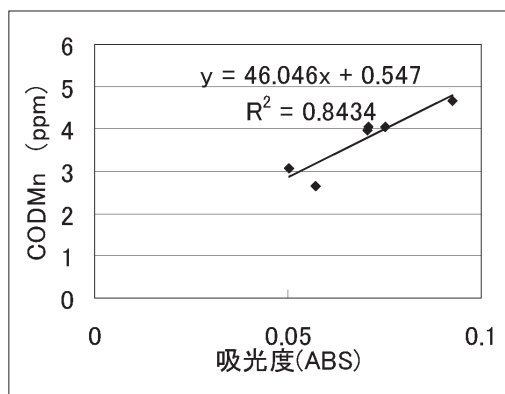


図4：COD_{Mn}の測定値と波長254nmにおける吸光度の相関

および表6に示す。励起波長240nmから260nm、蛍光波長400nmから440nmにかけて大きなピークが2つ確認された。これらのピークは天然水中の腐植物質に由来するピークであるとされている^{[7][8]}。特に励起波長245nmから260nm、蛍光波長440nm付近に見られるピークについては、土壌から蒸留水によって抽出した試料水にも同様のピークが見られた(図5-c)。よってこのピークは、河川水に含まれる有機物のうち、土壌に由来するものであることが示唆された。これら2つのピーク強度とCOD値との関係を図6に示した。今回の試料では、それぞれのピークの蛍光強度とCOD値との間に相関が見られた。これら2つのピークを持つ有機物がCOD値に大きく影響を与えていると考えられたため、それらの蛍

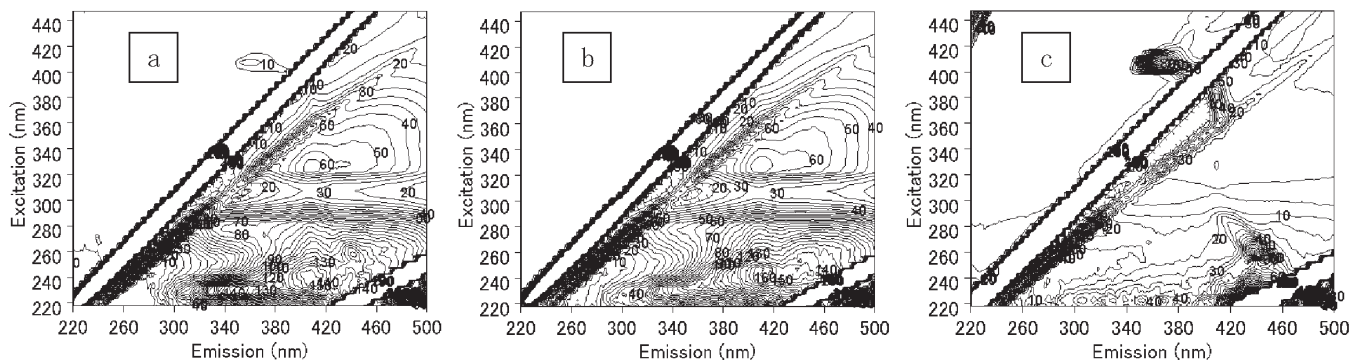


図5：天然水試料の三次元励起蛍光スペクトル a.船場川 b.姫路城濠 c.土壌振とう抽出水

サンプル名	ピーク強度		COD _{Mn} (ppm)	
	240/410付近	245/435付近	240/410 + 245/435	平均値
市川 中流	117.1	164.8	281.9	4.05
市川 下流	162.8	146.6	309.4	4.06
船場川	154.1	143.2	297.2	3.96
姫路城堀	164.4	150.5	315.0	4.66
渓流水凍結	52.1	53.9	106.0	2.65
河川水凍結	107.1	103.8	210.9	3.07
農業用水凍結	479.1	464.2	943.3	13.47

表6：三次元励起蛍光スペクトルのピーク強度とCOD

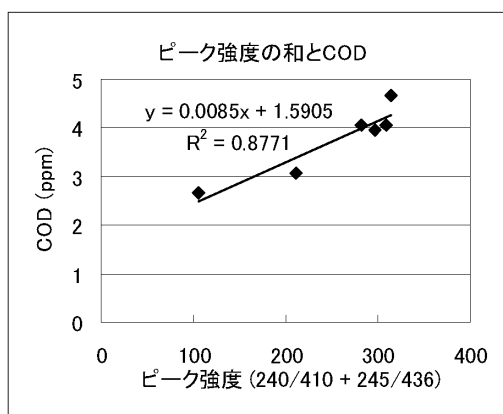


図6：三次元励起蛍光スペクトルのピーク強度とCOD

光強度の和をとったところ、個別のピーク強度で求めた場合よりCOD値との相関が高くなった(図6)。このときの近似直線のR二乗値は、3章2節で得られた近似直線のR二乗値と同程度であった。よってこれら2つのピーク強度の和がCOD値の推定に利用できる可能性が示唆された。すなわち水試料の三次元励起蛍光スペクトルを測定すると、同時に水質の指標であるCODの推定値も取得でき、試料の多角的な分析の一助となる可能性が示唆された。

4. 結言

本研究では、環境学習の中でも水環境の学習によく用いられるCODを、紫外線を用いた簡易測定器を使って測定し、この測定法がフィールドでの測定や学生実験に適用性できるかを検討した。簡易COD測定器を用いて天然水試料を測定した結果、本装置はCOD値の低い試料にも適用可能であり、特に低濁度試料の測定に適していた。よって本装置は、河川水試料などの測定を目的とした学生実験や環境学習に適用可能であることがわかった。本研究で使用した測定器はバックテスト以上の精度でCODを測定可能であり、特に低濁度試料の測定に適していることがわかった。また三次元励起蛍光スペクトル法で天然水試料の分析を行ったところ、水中に溶存す

る腐植物質が波長254nmにおける紫外線吸光度に影響を与えている可能性が示唆された。

参考文献

- [1]: 加藤進他「発展途上国を対象とした簡易UV計による有機物汚濁測定法」『環境技術』Vol.32, No.7, 環境技術学会 2003. pp.575-581
- [2]: 加藤進他「簡易UV計による有機汚濁測定法の水質モニタリング研修 -フィリピン、キャピテ州カルモナ市を例にして-」『三重保環研年報』第5号(通巻第48号), 三重県保健環境研究所 2003. pp.49-54
- [3]: 加藤進他「フィリピン, キャピテ州を対象とした簡易UV計による水質モニタリングネットの構築とモニタリング結果について」『環境技術』Vol.35, No.3, 環境技術学会 2006. pp.216-224
- [4]: 加藤進「発展途上国における水質モニタリング法としての紫外線吸収法によるCODの測定について」『環境技術』Vol.35, No.11, 環境技術学会 2006. pp.832-838
- [5]: 加藤進他「ルーチン分析におけるCOD推定あるいはBOD推定への簡易UV計の応用」『三重保環研年報』第8号(通巻第51号), 三重県保健環境研究所 2006. pp.48-51

- [6]: 「平成19年近畿地方一級河川の水質及び新しい水質指標に基づく 調査結果、並びに平成19年度ダイオキシン類及び内分泌かく乱物質実態調査結果について」近畿地方整備局河川部河川環境課, 2008, URL: <http://www.kkr.mlit.go.jp/river/news/files/080812suisitusiryoku.pdf>
- [7]: 長尾誠也他 「三次元分光蛍光光度計による天然水腐植物質の蛍光特性の直接測定法」『分析化学』Vol.46, No.5, 分析化学会 1997, pp.335-342
- [8]: Coble, P.G. 他 「Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy」『Nature』Vol.348, 1990, pp.432-435

(平成20年 9月26日受付)