

環境水に関する実験

— 有機汚濁とその指標 —

村松 隆

宮城教育大学附属理科教育研究施設

I. はじめに

水は、最も重要な、また広範な用途をもった物質である。日常生活に直接関係する水道水などの生活用水、あるいは各種工業において利用する工業用水、農業、漁業、動力、輸送などにも関連して多方面にわたって利用されている。水の利用に際しては、水温や水量とともに水質がきわめて重要な要素であることは言うまでもない。そして、それぞれの使用目的によって要求される水質条件も異なり、使用する水が当該する条件にかなっているものなのか絶えず把握していなければならない。水は広い立場から見ると、天然においては、河川水、湖沼水、地下水、海水など、種々の形態で存在しているが、これらは、水の循環という大きなサイクルで結ばれている。水を効果的に利用するためには、このような天然における水の行動、および天然水の水質を充分に知っておく必要がある。

水は、きわめて特異な性質を有している。分子量が小さいにも拘わらず、かなり高い沸点と融点をもつ。また、誘解熱、蒸発熱、熱容量も大きい。これらの性質は環境の温度変化の緩和に重要な役割を持っている。しかも、水は極性物質やイオン性化合物をよく溶かす。水が多くの物質を溶解することは、不幸にも環境に大きな影響をもたらしている。水路では、汚染源として存在する多数の物質が溶液として存在する。溶解しない物質でも、水に持ち込まれると、水の流れとともに運ばれる。大気中におけるのと同様に、汚染物質が一度水中に持ち込まれると新しい化学形態をとり、その分析と除去は難しくなる。

汚染された水をどのように定義すべきかは多少問題があるが、一般にそれは目的とする用途に不向きな水とみなせばよい。汚染されてると考えられる水は、健康上の障害になるような物質を含んでいる場合もあれば、単に農業用水に不向きという場合もある。油で汚れているとか、泡が浮いている、いやなにおいがする、透明度が悪いと言ったことも汚染水の指標と見なすこともできる。しかし、大気汚染の場合と同様に、最も有害な物質は目に見えない。

本研究では、最も身近な物質である水の化学を学習し、併せて、環境における水の役割や水環境問題についての理解を深めるための実験教材を種々検討している。ここでは、溶存酸素に関する実験として、溶存酸素量の測定と化学的酸素要求量の測定を、また、関連する水質調査実験として、よう素消費量の測定とアンモニウムイオンの定量実験を取り上げ、短時間内に簡単に行うための簡易実験法を検討したので報告する。

・水質基準省略（参考文献（４）参照）

・水質の指標

水系へ排出される廃棄物の影響を比較するために、水質測定基準がもうけられている。廃水を分析し、その化学組成を記述するかわりに、水質全体に対する排出物の影響を示すことが重要で、この目安として用いられているのが溶存酸素量（DO：Dissolved Oxygen）である。水中生物にとって、酸素は不可欠であり、水中での高い溶存酸素量が要求される。通常の汚染されていない水中での溶存酸素量は5～7mg/lである。この酸素量は微生物による水中での浄化作用に欠かすことができない。水中では、微生物が有機物を食料として、複雑な有機物を簡単な最終生成物へと分解（好気性分解）している。溶存酸素が使い果たされた後でも分解は進行する。この嫌気性分解はあまり好ましいものではなく、硫化水素のような有害ガスやメタンのような危険性の大きな生成物を与える。ともかく、水の汚濁には、溶存酸素が大きく関与しており、水質の指標として溶存酸素量が重要である。

多量の有機物が水系に加えられると、水中の好気性微生物は、通常よりもはるかに速く酸素を消費していく。この酸素に対する要求量が水質汚濁の実態を比較するための基準として用いられる。生物化学的酸素要求量（BOD：Biochemical Oxygen Demand）である。BODは、水中に溶けてる有機化合物を微生物を用いて酸化分解するのに必要な酸素量で、20℃で5日間の培養期間中に汚染水の試料により消費された酸素の量として定義されている。BODが大きいということは、水が汚れていることを示す。水中の溶存酸素の消費に関連ある物質の量によって水質を検定するもう一つの方法に、化学的酸素要求量（COD：Chemical Oxygen Demand）がある。CODは、水中の有機物を過マンガン酸カリウムや重クロム酸カリウムのような強力な酸化剤を用いて酸化分解し、それによって消費される酸化剤の量を求め、それを対応する酸素量に換算して表したものである。試料水中に被酸化物がどのくらいあるかを示そうというものである。その他に、全有機炭素（TOC：Total Organic Carbon）も水質の有用な目安となる。これは、CO₂になりうる全ての炭素を迅速な燃焼反応を用いてCO₂に分解し、CO₂を赤外線スペクトルの技術を用いて測定し、CO₂の生成量から酸素当量を知る方法である。

以上に述べたように、水質の指標として溶存酸素量が重要である。しかし、それは必ずしも水質汚濁の全てを物語るものではない。たとえば、セルロースは、過マンガン酸イオンによる酸化率はほぼ0%で、重クロム酸イオンを用いた場合の酸化率93%と格段の違いが認められる。アセトンや酢酸エチルのような化合物についても同様である。BODやその他の指標は、水中の存在する特定の化合物を必ずしも指示しない。通常、モニターとして用いられる指標には、水のpH、温度、懸濁固体、特定イオン濃度、細菌、放射能、色、においなど、種々の検出可能な特性がある。

IV . 分析の実際

生活廃棄物に多量に含まれる種々の有機化合物が、自然の自浄作用能力を超えてそのまま環境水に混入することにより汚濁が進む。その結果、水中の溶存酸素量が減少する。このような水質汚濁の程度を探るために、種々の水質汚濁分析指標が定められている。

ここでは、DO測定およびCOD測定を、また、溶存酸素量と直接関係はないが、水質汚濁に関する実験として、よう素消費量の測定とアンモニウムイオンの定量実験を取り上げる。

IW-1 . DO

器具：酸素ピン2個、2mlメスピペット（先端目盛り付）2本、1mlメスピペット（先端目盛り付）1本、200mlビーカー2個、10mlビュレット1本、かきまぜ棒

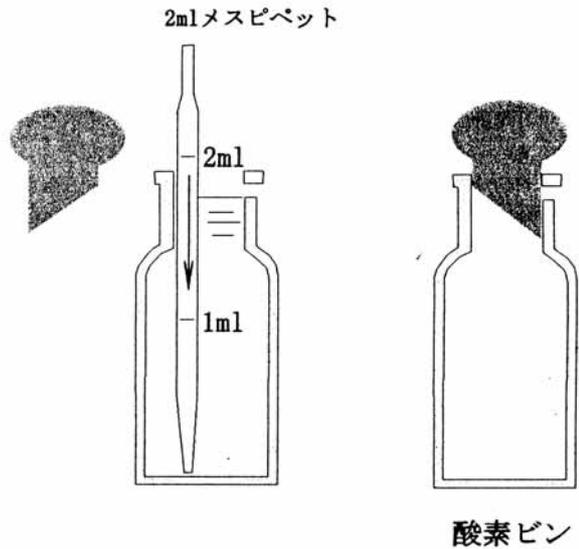
試薬：2mol/1MnSO₄、アルカリ性KI、濃硫酸、0.01N Na₂S₂O₃標準溶液（市販）

アルカリ性KI溶液：KOH 70 g、KI 5 gを水に溶かし100mlとしたもの。

試料水：実験は、原則として試料採取後直ちに行う。直ちに行えない場合は、試料水を5℃以下の冷暗所に保存し、できるだけ早く定量する。

実験操作

(1) 試料水を酸素ビン（右図、内容量Vml）に満たし、2mlメスピペットで2mol/1MnSO₄ 1mlと、別の2mlメスピペットでKI溶液1mlを、それぞれピペットの先端を酸素ビンの底まで入れて加える（右図）。



(2) 加え終わったら、空気と余剰液を酸素ビンの穴から排出するようにして栓をする。この際、ビン内に気泡が残らないように注意すること。ビンの転倒を繰り返し、ビン内の溶液をよく混合し静置する。

(3) 以上の操作で、褐色の溶液に白い沈殿が生じるが、静置によって、沈殿が酸素ビンの1/2程度まで沈降したら、静かに栓をとり、ビンのくびに沿って1mlメスピペットで濃硫酸1mlを流し込む。ビンに栓をして、ビンの転倒を繰り返し、ビン内の沈殿を完全に溶かす。

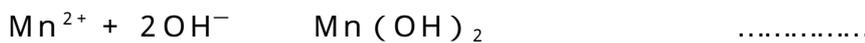
(4) ビン内の溶液をビーカに移す。ビンと栓を少量の蒸留水で1度洗い、ビーカの溶液に合わせる。

(5) 0.01N Na₂S₂O₃溶液で滴定し、溶液の色が薄い黄色になってきたら、でんぷん溶液1mlを加え、よう素でんぷんの青色が消えた点を終点として滴定値（a）を求める。

(6) 比較のために、蒸留水についても（1）から（5）の操作を行ってみよ。

実験説明

(1) の操作によって、酸素ビン内では



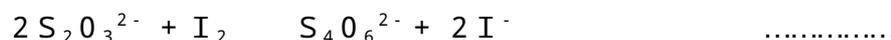
の反応により、白色沈殿 Mn(OH)₂が生成する。これは、溶存酸素と次式のように反応し、褐色沈殿 MnO(OH)₂を生成する。



(3) の操作で、硫酸を加えると、MnO(OH)₂は溶液中のI⁻と次式のように反応し、I₂を生成する。



このI₂をNa₂S₂O₃で滴定する。



、 の反応によって、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1mlは酸素(O) 8mgに相当するので、滴定に要した0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液の量をa mlとすると、Oは $(0.01/1000) \times f \times 8 \times a$ mg存在していることになる (fは標準溶液のファクター)。試料水V mlにKI溶液と MnSO_4 溶液をそれぞれ1 mlずつ加えたので、実際に溶存酸素の固定に用いた試料水は $V - 2$ mlである。従って、溶存酸素量をユリットル中のmg数で表せば、

$$\text{DO (mg/l)} = (0.01 \times f \times 8 \times a) \times 1000 / (V - 2)$$

となる。

ー2 . C O D

被酸化物としては、各種の有機物、亜硝酸塩、鉄()塩、硫化物などが考えられるが、特殊な水を除けば有機物が主要であって、CODを有機物量の相対的な比較の尺度と考えてよい。CODの定量では、被酸化物の内容や実験方法の違いによって、その値が異なってくる。ここではアルカリ性過マンガン酸カリウム法を取り上げる。

器具：200ml三角フラスコ2個、10mlホールピペット1本、10mlビュレット1本、ウオーターバス1個、コマゴメピペット

試薬：2.5ml/1N NaOH、0.01N KMnO_4 、濃硫酸、でんぷん溶液、0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液(市販)、KI

実験操作

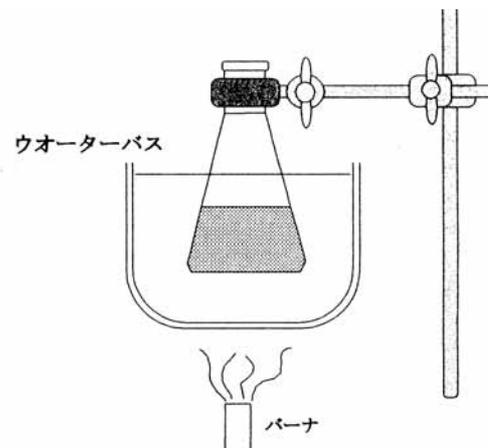
(1) 試料水50mlを200ml三角フラスコにとり、2.5 ml/1 NaOH 1mlを加える。その後、ホールピペットを用いて、0.01N KMnO_4 溶液10mlを加えてよく振り混ぜる。

(2) 三角フラスコを沸騰水浴中で20分間加熱する(右図)。この際、三角フラスコをウオーターバスの底に触れないようにする。

(3) 三角フラスコを沸騰水浴から取り出し、放冷する(水道水で冷やしてもよい)。その後、KI 0.1gを加えて溶かし、さらに濃硫酸0.5mlを加え、よく振り混ぜた後、密栓をして暗所で約5分間放置する。

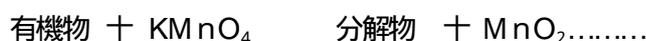
(4) その結果、生成した I_2 を0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液で測定し、溶液が薄い黄色になったら、でんぷん溶液1mlを加え、よう素でんぷんの青色が消えた点を終点として滴定値(a)を求める。

(5) 蒸留水について、(1)から(4)の操作を行い、空試験値(b)を求める。aおよびbの値より、COD値を計算する。



実験説明

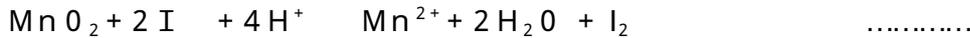
この反応は、試料水中の有機物をアルカリ性で KMnO_4 を用いて酸化するので、



となる。加熱後の溶液に残存した MnO_4^- を定量するので、反応後の溶液は青紫色になっていなければならぬ。(3)の操作で、残存してる MnO_4^- と析出した MnO_2 は、 H_2SO_4 を加えた段階で次式のよう

に

Mn²⁺になる。



従って、MnO₄⁻ 1molより I₂が2.5mol生成し、MnO₂ 1molより I₂が1mol生成することになる。つまり、水中に有機物が多く存在すれば、MnO₂が多量に生成するために、滴定値 a は空試験値 b に比べて小さくなる。逆に、有機物の少ない試料水では、MnO₄⁻が多量に残るので、a の値は大きくなる。

この実験では、試料水 50ml を使用しているので、COD 値は下式により求められる。

$$\begin{aligned} \text{COD (mg/l)} &= (b-a) \times f \times 0.08 \times 1000 / 50 \\ &= 1.6 \times f \times (b-a) \\ &\quad 0.08 : 0.01\text{N } \text{N}_{a_2}\text{S}_{2}\text{O}_3 \text{ 溶液 } 1\text{ml} \text{ の酸素相当量 (mg)} \\ &\quad f : 0.01\text{N } \text{N}_{a_2}\text{S}_{2}\text{O}_3 \text{ 溶液のファクター} \end{aligned}$$

- 3. よう素消費量

よう素消費量とは、主として水溶液中に存在する硫化物、亜硝酸塩、鉄()塩、フェノールやナフトールのような還元性有機化合物によって消費されるよう素量をいう。よう素消費量は、環境基準項目には含まれていないが、下水道法によって排出基準(220mg/l以下)が定められている。この試験法は、以前に、下水道中の硫化水素の検出に利用されていたが、嫌気性微生物が活動し、有機物が分解する湖沼水や表流水に対しても適用できる。最近では、大学等の教育・研究機関、特に、硫化水素や写真廃液(定着液)を使用する可能性のある所でよく測れている。

器具：10ml ホールピペット 1本、25ml ビュレット 1本、500ml 三角フラスコ 1個

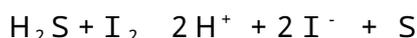
試薬：0.01N よう素溶液(市販)、0.01N N_a₂S₂O₃ 標準溶液(市販)、KI、でんぷん溶液

実験操作

- (1) 試料水 200ml を 500ml 三角フラスコにいれ、ホールピペットを用いてよう素溶液 10ml を加える。
- (2) これに KI 1g を加え、かき混ぜて完全に溶かす。
- (3) 0.01N N_a₂S₂O₃ 標準溶液で補定し、溶液の色が薄い黄色になったら、でんぷん溶液 1ml を加え、よう素でんぷんの青色が消えた点を終点として滴定値(a)を求める。
- (4) 蒸留水について、(1) から(3) の操作を行い、空試験値(b)を求める。

実験説明

この反応は、試料水中に存在する還元性物質を I₂ で酸化し、残存する I₂ を N_a₂S₂O₃ で滴定するものである。従って、操作(2)の段階の溶液は I₂ による褐色が残っていないなければならない。



0.01N N_a₂S₂O₃ 溶液 1ml は、よう素 1.269mg に相当するので、試料水 200ml のよう素消費量は下式により求められる。

$$\text{よう素消費量 (mg/l)} = 1.269 \times (b-a) \times f \times 1000 / 200$$

- 4 . アンモニウムイオン

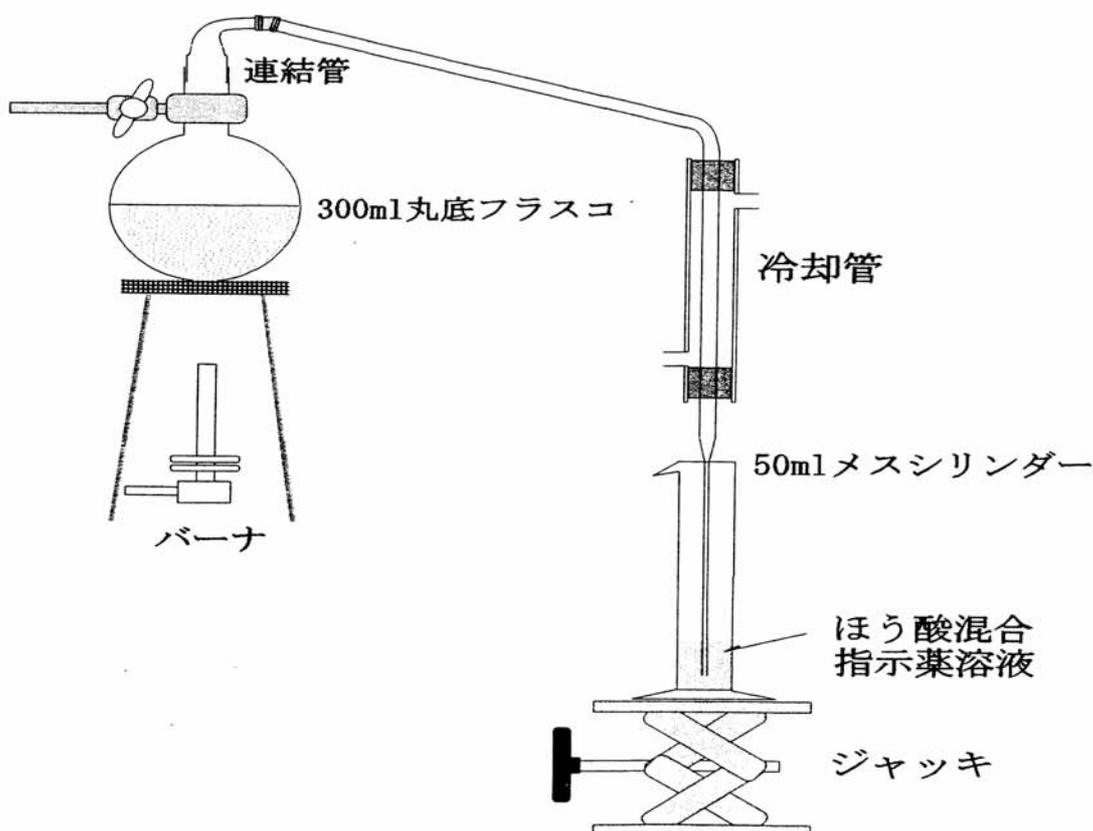
アンモニウムイオンには、定められた環境基準値はない。しかし、環境水の有機汚濁に関する他の指標とともに、よく測定される項目である。ここでは、試料水中に含まれるアンモニウムイオンを蒸留法によって定量する。

器具：300ml 共通すり合わせ丸底フラスコ1個、冷却コンデンサー1個、50ml メスシリンダー1個、25ml ビュレット1本、200ml 三角フラスコ1個

試薬：0.01N HCl 標準溶液（市販の0.1N HCl 標準溶液を10倍希釈して使用）、酸化マグネシウム（市販の酸化マグネシウムを600 で30分間加熱したものを使用）、ほう酸混合指示薬混液（4% ほう酸溶液960mlに、ブロムクレゾールグリーン90mgとメチルレッド60mgを95%エチルアルコール100mlに溶かした溶液20mlを混合した溶液）

実験操作

(1) 下図のような装置を組み立てる。



(2) 試料水 100ml を丸底フラスコにいれる。

(3) 酸化マグネシウムの粉末 0.25g を丸底フラスコに加え、よく振り混ぜる。

(4) ほう酸混合指示薬混液 5ml を 50ml メスシリンダーに入れ、コンデンサーからの細管の先端部がメスシリンダーの底付近にくるように、ジャッキでメスシリンダーの高さを調整する。

(5) 蒸留に伴って、メスシリンダー内の指示薬溶液の色が赤色から青色に変化する。

蒸留液がメスシリンダー内に溜まってきたら、メスシリンダーの位置を下げ、蒸留液が約 50ml になった段階でメスシリンダーを取り出す。その後、バーナの加熱をやめる。

(6) メスシリンダー内の溶液を 200ml 三角フラスコに移し、0.01N H C 1 標準溶液を用いて滴定する(滴定値 a)。この際、終点決定時の溶液の色に注意すること。

(7) 蒸留水について(1)から(6)の操作を行い、空試験値(b)を求める。

実験説明

0.01N H C 1 1ml は 0.14mg の N (NH_4^+ について 0.18mg) に相当する。従って、試料水 100ml 中に含まれるアンモニウムイオン量 (mg) は次式によって求められる。

$$\text{NH}_4^+ \text{量} = f \times 0.18 \times (a - b)$$

V. おわりに

ある試料水について水質分析を行う場合、どの方法を適用すればよいかがはっきり分かっており、また、決められた方法どおりに操作できるだけの知識と技術があれば一応の結果は得られる。しかし、どのような試料水にも適用可能な万能な方法はないし、また、わずかな分析条件の違いによっても結果に大きな影響を与えることが多い。従って、実際に用いる方法や実験上の注意点について、正しい知識をもつことが必要である。水質分析では、分析化学的な基礎的事項についてよく理解し、定量分析のための器具類の扱い方についても、充分予習しておくことが大切である。また、水質そのものについても、たとえば、測定対象とする水の水質は一般に絶えず変動していること、しかも、必ずしも均一でなく、試料を採取する場所によって差異があることなど、水質を支配する要因や天然水の種類などについての基礎的な学習も必要である。

なお、この研究は、プロジェクト研究「教員養成大学における環境教育の在り方の検討」(宮城教育大学カリキュラム改革調査研究(平成7年度))のもとで行われたものである。

参考文献および資料

- (1) 日本工業標準調査会 編 工場排水試験方法 J I S K 0 1 0 2 - 1 9 9 3 , 平成 5 年
- (2) 日本私学教育研究所 編 水質汚染に関する資料集—化学公害教育資料集(その4), 昭和 6 3 年
- (3) L . T . プライド著 新しい化学—生活環境と化学物質(培風館)
- (4) 三品佳子・池山 剛・村松 隆・玉木洋一・丸山雅雄, 宮城教育大学紀要, 第 3 0 卷, 第 2 分冊, p 1 3 (平成 7 年)