

## II 試験方法



# 1. 色 度

## 1.1 概 要

色度とは、水中に含まれる溶解性物質及びコロイド性物質が呈する淡黄色から黄褐色系統の色を対象として目視によって識別できる程度を数値で表したものである。

濁度の高い河川水は、色度も高く見える場合があるが、その濁りを遠心分離、あるいはろ過操作により除去すると、色度が認められなくなる場合が多い。このように、色度には、浮遊物によって与えられるみかけの色度と、濁りを除いてもなお残る真の色度とがあるが、ここでは真の色度を対象とする。

河川水は、含んでいる物質によっていろいろに着色される。着色の最も大きな原因は、樹木等の植物のセルロースやリグニンが酸化される過程で生じるフミン質（腐植質ともいう）と考えられる。したがって、植物密生地帯や泥炭地層を流下または伏流してきた水は淡黄色～黄褐色に着色していることが多い。また、塵芥、厨芥の埋立地域からの浸出水や地下水、下水の処理水等の流入、工場排水あるいは河川、湖沼の底質が嫌気性分解されてもたらされるコロイド性の鉄化合物、マンガン化合物の混入が着色の原因となることもある。工場排水の場合、染料、クロム及び銅等を含む場合や、水酸化鉄による赤水、二酸化マンガンのコロイドによる黒水など、色相が色度標準液の黄褐色系統の色と著しく異なる場合は色度を表すことができない。このような場合は、刺激値Y及び色度座標x、yを用いた単色表示によって着色水の色の状態を表すことができる。この色の表示方法は1931年、国際照明委員会（CIE）で定められたもので、日本では、JIS Z 8719（物体色の条件等色度の評価方法）及びJIS Z 8722（物体色の測定方法）で定められている。

河川水等の着色の主な原因であるフミン質は、人体に対し特に有害なものではないが、上水などでの塩素消毒によって生成するトリハロメタンなどの有機ハロゲン化合物の前駆物質といわれている。

## 1.2 基準等

色度に関する基準を表1-1に示す。環境基準の設定はない。

表1-1 色度に関する基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準	5度以下	平成15.7.22厚労告261別表35、36、37 別表35 比色法 別表36 透過光測定法 別表37 連続自動測定器による透過光測定法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

### 1.3 試験方法

色度の試験方法を表1-2に示す。

表1-2 色度の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (度)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	比色法	0~20	-	100	上水試験方法 <sup>-2001</sup> VI-1 6.2
試験法2	透過光測定法	0.5~100	10	50	上水試験方法 <sup>-2001</sup> VI-1 6.3

色度の試験方法は、ヘキサクロロ白金酸カリウムと塩化コバルトを混合して作成した標準列と肉眼にて比較測定する比色法と、390nm付近の吸光度を測定する透過光測定法がある。

### 1.4 試験方法の概要と選定の考え方

#### 1.4.1 試験方法の概要

##### 1.4.1.1 比色法

水中に含まれる溶解性物質及びコロイド性物質が呈する淡黄色～黄褐色の程度を、この着色の主要因となるフミン質と低濃度ではほぼ同様の色を呈するヘキサクロロ白金酸カリウムと塩化コバルトの混合された色度標準液を段階的に希釈し作成した標準例と肉眼により比較測定する。また、色度1度とは、水1Lにヘキサクロロ白金酸カリウムの白金(pt) 1mg及び塩化コバルト中のコバルト (Co) 0.5mgを含むときに示す色に相当する。

##### 1.4.1.2 透過光測定法

水中に含まれる溶解性物質及びコロイド性物質が呈する類黄色ないし黄褐色の程度を、吸光度法により波長390nm付近で吸光度を測定する。

なお、試料の色が類黄色以外や赤色系や青色系を帯びている場合、その色の程度を表示するのに、刺激値Y、色度座標x、yを用いる (JIS Z 8719及びJIS Z 8722)。

#### 1.4.2 試験方法の選定の考え方

環境水は、フミン質等により淡黄色から黄褐色に着色することが多い。このフミン質と低濃度ではほぼ同様の色を呈す塩化白金酸カリウムと塩化コバルトによる標準溶液の色と比色する比色法 (試験法1) が古くから用いられてきた。現在では、厳密には視覚による比色法とは異なるが、機器により波長390nm付近の吸光度を測定する透過光測定法 (試験法2) が多く用いられているようである。結果の表示にあたっては測定方法を明記する。

#### 1.4.3 試験上の注意事項等

##### 1.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶に採取し、速やかに試験する。

#### 1.4.3.2 注意事項等

比色法を用いる場合、混濁した試料において、外観上色度が高く見えるときは、まず、みかけの色としてそのまま色度を測定し、その後遠心分離し、上澄み水またはろ過水について測定する。

#### 1.5 その他

水の色は古くから水質の良否の基本的な判定標準とされてきた。現在の水道水質基準の「5度以下であること」は、1958年の水質基準に関する省令（厚生省令第23号）において、検査方法が白金・コバルト法に統一されたときから定められた基準である。これは、濁度の基準値「2度以下」に対応する見かけの色度が5度を超す場合があること、給水栓水で色度2度以下とすることが難しいことを考慮したものである。その後、1992年の水質基準に関する省令（厚生省令第69号）で検査方法に透過光測定法が追加された。

## 参考文献

全般的には次の資料を参考にした。

- 1) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 2) JIS K 0101 工業用水試験方法，1998.

## 2. 臭 気

### 2.1 概 要

臭気は、試料採取時にもその種類や強弱を観察するが、現場観測では通常臭気の種類のみ（採水直後のそのままの水：冷時臭）を観測するのに対して、室内分析では、試料を40～50℃に温めて臭気の種類他に臭気の強さ（臭気強度TON：Threshold Odor Number）も判定する。

水の臭気は、水中のにおい物質の分子がガス化し空気中に気散、または水蒸気とともに飛散し、これを吸気することによりある種のおいとして認識される。においの元となる物質には有機物が多いが、硫化水素あるいはアンモニアのような無機物によることもあり、極めて低濃度でも強い臭気を発するものがある。

水の臭気は流入する都市下水、工場排水、畜舎排水や水中の細菌類、藻類、微生物等の繁殖や死滅、貯水槽や配管系統からの溶出、塩素処理による残留塩素、地質等に影響される。

通常の河川水の臭気は、有機物の腐敗による場合が普通で、土臭、かび臭、汚泥臭等が多い。薬品臭は、工場排水等が原因となることが多い。また、湖沼において植物プランクトンが増殖すると、植物性臭気（藻臭、青草臭）、魚臭、かび臭等が生じる。近年、上水関係ではカビ臭が問題となっており、原因物質とされるジオスミン、2-メチルイソボルネオール（2MIB）は通常の浄水処理では脱臭できないため、活性炭やオゾン処理が行なわれる。両物質とも10ng/L程度の超微量でも人の嗅覚で感知され、その種類と濃度によっては土臭、墨汁臭、木臭にも感じられる。これらの物質は、土中の放線菌や、藍藻類のうち、アナベナ属、フォルミディウム属、オシラトリア属などに属するある種のプランクトンや付着藻類等によって産生される。

平成18年度の悪臭に係る苦情件数(18,805件)のうち、下水・用水に関するものは4.1%(769件)であり、苦情件数に占める割合は平成15年以降ほぼ横ばいである<sup>1)</sup>。

臭気強度の測定は、人の嗅覚によるので個人差が大きく、また、温度、湿度及び測定者の状態にも大きく影響を受ける。したがって、測定は複数人で行い、個人によるばらつきを少なくする。臭気の種類を表示するのに、色の三原色のような分類ができないかと古くから種々提案されてきているが、分類には20～30の原臭が必要といわれている。臭気強度測定の基準確立のため、基準臭を定める試みも行なわれており、わが国では臭覚治療開発のために、 $\beta$ -フェニルエチルアルコール（花香）、メチルシクロペンテノン（焦臭）、イソ吉草酸（体臭）、 $\gamma$ -ウンデカラクトン（果実臭）、スカトール（糞臭）の5基準、さらに、シクロペンタデカノリド（ジャコウ臭）、フェノール（刺激臭）、dl-カンファー（ショウノウ臭）、ジアリルスルファニド（ニンニク臭）及び酢酸（酸臭）を加えて10基準が定められている。

## 2.2 基準等

臭気に係る基準等を表2-1に示す。環境基準の設定はない。

表2-1 臭気に関する基準等

基準名	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準	異常でないこと	平成15.7.22厚労告261別表34 官能法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

## 2.3 試験方法

臭気の試験方法を表2-2に示す。

表2-2 臭気試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (度)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	臭気	-	-	200	上水試験方法 <sup>-2001</sup> VI-1 7.2
試験法2	臭気強度	-	-	1000	上水試験方法 <sup>-2001</sup> VI-1 7.3

## 2.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 2.4.1 試験方法の概要

#### 2.4.1.1 臭気

臭気の種類判定は、試料を約40℃に温め、においを嗅ぎ、臭気の有無および種類を判別する。

#### 2.4.1.2 臭気強度

臭気強度は臭気の強さを示す値で、試料を水で希釈し、40℃程度に温めてにおいを嗅いだとき、明らかに臭気を感じる際の希釈倍数値「臭気閾値希釈倍数」で表す。

### 2.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法1及び2とも、人間の感覚を利用した試験であり、水質というよりは水の状態を示すものである。水の匂いの実態を直接的にとらえることができる。上記試験法は、工場排水試験法でも用いられており、一般に広く用いられている。

### 2.4.3 試験上の注意事項等

#### 2.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶へ、無処理で採取し、速やかに試験する。やむを得ず保存する必要があるときは、無臭のガラス瓶500mLに試料を瓶口まで満たし、空気の入らないように密栓して冷暗所に保存する。ポリエチレン瓶などプラスチック製の容器は使用してはならない。



### 2.4.3.2 注意事項

- ① 臭気成分は、揮発性の成分が多いため、冷時に臭気を嗅ぐより約40℃に温めて判別を行う方がより明確に測定できる。測定者はなるべく嗅覚の鋭敏な人が行なうとよいが、極端に敏感な人や鈍感な人は測定者として適当ではない。また、嗅覚の個人差を少なくするために、同一試料を数人で試験するとよい。
- ② 臭気を感知する能力は、個人差があるため、同一試料について少なくとも5人程度で測定するとよい。ただし、臭気に対して鈍感な人や鋭敏すぎる人は、測定者として適当でない。同一人でも、その日の健康状態等の要因により、臭気の感度が変わるので、測定時に平均的感度を有している者を選ぶ（複数人で測定し、上下に値の外れる者を除く）。また、試験を続けて行くと、4～5回ぐらいで嗅覚が鈍るので、休憩時間を15～30分とるようにする。  
 なお、試験は、環境に左右されることが多いため、においのない静かな室内で行う。
- ③ ガラス器具や計量器などは、無臭味水で十分に洗浄しておく。また、試験直前の喫煙、喫茶および食事等は避け、さらに手に石鹸、ローション、香水等の香りがないようにする。

## 2.5 その他

### 2.5.1 水道水質基準について

臭気に関する水道水の水質基準は、古くから定められてきており、基本的な指標として、異常の無いことが基準とされてきた。1957年に水道法（法律第177号）が制定され、「異常な臭気及び味があってはならない。ただし、消毒による臭気および味はのぞく」と定められて以降も大きな変更はなかった。1992年、水質基準の改正（平成4年厚令第69号）でも臭気の水質基準としては「異常でないこと」とこれまでと変更はなかったが、臭気に関連するものとして、次の項目において基準値あるいは目標値が設定された（表2-3）。

表2-3 平成4年厚令第69号における臭気に係る水道水質項目

基準区分	水質項目	基準値等	
水質基準項目（基準値）	1,1,1-トリクロロエタン	0.3mg/L以下	
快適水質項目（目標値）	残留塩素	1mg/L程度以下	
	2-メチルイソボルネオール	粉末活性炭処理	0.00002mg/L以下
		粒状活性炭等恒久施設	0.00001mg/L以下
	ジオスミン	粉末活性炭処理	0.00002mg/L以下
粒状活性炭等恒久施設		0.00001mg/L以下	
	臭気強度（TON）	3以下	

その後、2003年の水質基準に関する省令（平成15年厚令第101号）において、これまでの快適水質項目であった2-メチルイソボルネオール、ジオスミンが水質基準項目として、残留塩素、1,1,1-トリクロロエタン及び臭気強度が水質管理目標設定項目（水

質基準とするに至らないが、水道水中での検出の可能性があるなど、水質管理上留意すべき項目)へと移行された。2-メチルイソボルネオール、ジオスミンの基準値は以下のとおりである(表2-4)。

表2-4 2-メチルイソボルネオール及びジオスミンの水道水質基準(平成15年厚労令第101号)

基準区分	水質項目	基準値等
水質基準項目(基準値)	2-メチルイソボルネオール	0.00001mg/L以下
	ジオスミン	0.00001mg/L以下

## 2.5.2 臭気の種類と種類

上水試験方法の臭気の種類と種類の一例を参考として表2-5に示す。

表2-5 臭気の種類と種類<sup>2)</sup>

臭気の大分類	臭気の種類	説明
(1) 芳香性臭気	芳香臭 葉味臭 メロン臭 スマイレ臭 ニンニク臭 キュウリ臭	香ばしいにおい 屠蘇、あるいは漢方薬店のにおい よく熟れたメロンのにおい スマイレの花のにおい ニンニクのようなにおい よく熟れたキュウリのにおい
(2) 植物性臭気	藻臭 青草臭 木材臭 海藻臭 藁臭	藻の腐ったようなにおい 草の蒸れたにおい、草をもんだときのにおい かんな屑、おが屑の蒸れたにおい 海藻の乾燥しかかったときのにおい 麦藁のようなにおい
(3) 土臭、かび臭	土臭 沼沢臭 かび臭	土臭いにおい 湿地のにおい かび臭いにおい
(4) 魚臭、生ぐさ臭	魚臭 生ぐさ臭 ハマグリ臭	魚屋で感じるにおい 生ぐさいにおい 動物性の磯臭いにおい
(5) 薬品性臭気	フェノール臭 タール臭 油様臭 油脂臭 パラフィン臭 硫化水素臭 塩素臭(カルキ臭) クロフェノール臭 その他薬品臭	フェノール、クレゾール等のにおい コールタール、アスファルト、ピッチ等のにおい 石油系物質のにおい グリース、その他油脂のにおい ろうそくの消えたときに感じるにおい 卵の腐ったようなにおい 塩素水で感じるにおい ヨードホルムのようなにおい 各種の化学工場内で感じるにおい
(6) 金属性臭気	金気臭 金属臭	鉄を主体としたにおい 銅、亜鉛を主体としたにおい
(7) 腐敗性臭気	厨芥臭 下水臭 豚小屋臭 腐敗臭	台所屑を集めたときに感じるにおい どぶ臭いにおい 豚小屋の近くや動物園等で感じるにおい 有機物の腐りかかったにおい

### 2.5.3 今後の河川水質管理の指標（案）について

「今後の河川水質管理の指標について（案）」（国土交通省河川局河川環境課 平成17年3月）<sup>3)</sup>で、においは住民と河川管理者が連携して測定する項目の一つとして「人と河川の豊かなふれあいの確保」のなかで評価項目として取り上げられているが、それぞれのランクでの評価レベルは試行段階である。また、においそのものもここでいう臭気とは異なり川面でのにおいであることに留意する必要がある。

## 参考文献

- 1) 環境省：悪臭防止法施行状況調査（平成18年度版），2006.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 3) 国土交通省河川局河川環境課：今後の河川水質管理の指標について（案），2005.

全般的には次の資料を参考にした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 3) 国土交通省北陸地方整備局 北陸技術事務所：水質用語集，2006.

## 3. 濁 度

### 3.1 概 要

濁度とは、水中に含まれる濁りの程度を示すものである。水に食塩や色素を溶かしても透明であり、濁りはない。しかし、粘土のような水に溶けない物質が水に分散すると、濁って見える。河川湖沼等において、濁りの原因となる主な物質は、粘土性物質（含ケイ酸塩）、溶存物質（鉄分等）が化学変化により不溶化した粒子、プランクトン、微生物及び不溶性有機性物質等である。

環境水における濁りの原因は、河川水、湖沼水でそれぞれ異なり、河川水では、降雨等による土粒子の流入、都市下水や産業排水の流入による濁度の増加がある。湖沼水では、降雨による濁水の流入の他に、富栄養化した水域では、植物プランクトンの増殖により濁度が増加する。また、地下水などでは、最初濁りがなくても、水が空気に接触することによって徐々に酸化されて濁りはじめ、濁度が増加する可能性がある。

濁度の大きい水では、病原性微生物、水に存在する粒子に吸着された有害な無機物や有機物等の健康に影響を及ぼすものが含まれている可能性がある。したがって、濁度が高い水は、ヒトの健康に悪影響を及ぼす可能性を含んでいることを考慮しなければならない。濁度はSSと良く似た指標であるが、SS濃度が同じでも、粒子の種類や大きさによって濁度は異なるため、両者の間に常に相関関係があるとは限らない。

濁りの程度を定量化するのに、微粒子による光の散乱現象を利用する。レイリー(Rayleigh)は、微細粒子の散乱光の強さIを次式で示した。

$$I = I_0 e^{-kNd^3/\lambda^4}$$

ここで、 $I_0$ ：入射光の強さ

k：定数

N：単位体積中の粒子の数

d：粒子の直径

$\lambda$ ：光の波長

以上の関係から、粒径1  $\mu\text{m}$ の粒子（浮遊物質の測定に用いるろ紙にやっと引っかかるぐらいの大きさの粒子）1個が0.01  $\mu\text{m}$ のコロイド粒子の $10^6$ 個と、あるいは0.0001  $\mu\text{m}$  ( $10^{-8}\text{cm}$ )のイオン粒子 $10^{12}$ 個分の散乱光に相当することがわかる。すなわち、同じ濁りの程度であっても、含まれる粒子の大きさが異なれば、粒子の数も異なることに注意する必要がある。

この濁りを定量的な尺度で表す標準物質として、一般的にはカオリン、またはホルマジンが用いられ、上水ではポリスチレン系粒子懸濁液が用いられている。前者のカオリンまたはホルマジンが精製水1L中に1mg分散している状態を濁度1度とし、後者のポリスチレン系粒子が精製水1L中に1mg分散している状態を濁度3度と定義している。

### 3.2 基準等

濁度における基準等を以下の表3-1に示す。環境基準の設定はない。

表3-1 濁度に係る基準

基準名	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準	2度以下	平成15.7.22厚労省261別表38、39、40、41、42又は43 別表38 比濁法 別表39 透過光測定法 別表40 連続自動測定器による透過光測定法 別表41 積分球式光電光度法 別表42 連続自動測定器による積分球式光電光度法 別表43 散乱光測定法	平成15.5.30厚生労働省令第101号

### 3.3 試験方法

濁度の試験方法を表3-2に示す。

表3-2 濁度の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (度[カオリン])	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	積分球式測定法	0.2～5*	-	50	JIS K 0101 <sup>-1998</sup> 9.4
試験法2	透過光測定法	5～50	-	50	JIS K 0101 <sup>-1998</sup> 9.2
試験法3	散乱光測定法	1～5	-	50	JIS K 0101 <sup>-1998</sup> 9.3

\* 切換え装置があるものは、～5、～50、～500が測定できる。  
定量範囲は、使用するセル長や装置により異なる。

### 3.4 試験方法の概要と選定の考え方

#### 3.4.1 試験方法の概要

##### 3.4.1.1 積分球式測定法

検水に光を照射し、検水中を通過した透過光量と検水中の微粒子によって反射されて生じる散乱光量とを積分球を用いて測定し、散乱光量と透過散乱光合計量の比を求めることによって濁度を求める。

本試験法において、濁度と透過光量 $I_1$ および散乱光量 $I_2$ との関係は次式で示される。

$$\text{濁度} = K \times \frac{I_2}{I_1 + I_2}$$

ここで、K：定数

$I_1$ ：透過光量

$I_2$ ：散乱光量

濁度が低い場合には、同一の濁度でも測定する粒子の径が大きいほど透過光と散乱光の比が小さくなり、測定器の指示値も小さくなる。

### 3.4.1.2 透過光測定法

検水に一定の強さの光を照射したとき、入射光は検水中の微粒子によって反射又は散乱されて透過量が減じる。これを利用し、検水の吸光度を分光光度計によって測定し、濁度を求めるものであり、入射光が透過する際の光束強度の減少と濁度が、分光光度分析法における光と色の関係に類似し、Lambert-Beerの法則に従うことを応用したものである。測定波長は、色度による妨害を避けるため、660nm付近を用いる。

なお、濁りの成分が同一であっても、粒径により指示値が変化し、粒子が大きいほど指示値が低下する。高濃度の場合は、濁度変化に対応する透過光の減少が低濃度の場合と比較して小さくなり、精度は低下する。

本法においては、色度が測定に妨害するが、自然水中の色度成分は腐食質（フミン質）が主である。これらの成分の最大吸収は360nm以下の紫外部にあり、600nm以上に吸収はほとんどない。したがって、波長600nmで測定した場合は、色度の影響を無視することができる。

### 3.4.1.3 散乱光測定法

検水に光を照射したとき、検水中の微粒子によって反射される散乱光量を測定することにより濁度を求める方法であり、本試験法では、濁度と散乱光量は、次式のように比例する。

$$\text{濁度 (度)} = K \times I_2$$

ここで、K：定数

$I_2$ ：散乱光量

本試験法では、レイリー理論、ミュー理論に制限されるため、粒径、光の波長、濁質の色調及び水の色調等により散乱光の強度が変化し、測定値に影響する。

### NTUについて

散乱光測定法において、ホルマジン濁度標準液を用い、かつ次の測定条件で測定した場合、測定された濁度の値はNTU (Nephelometric Turbidity Unit) 単位として表記する。

- (1) 光源にはタンゲステンランプを使用し、色温度が2200～3000° K（絶対温度）のものをを用いる。
- (2) 入射光と散乱光の光路長合計が10cm以下の吸収セルを用いる。
- (3) 入射光に対する受光角は $90 \pm 30^\circ$ とする。
- (4) 光電変換系の感度特性のピークは400～600nmの範囲とする。

### 3.4.2 試験方法の選定の考え方

試験法1は定量範囲が低濁度領域の測定も可能であり、検水の色度による影響が少な

いことから河川水の測定では多く用いられている。試験法2は、高濃度の測定が可能であるが、検水の着色や気泡の影響が大きく、光透過窓の汚れも大きく影響する。試験法3は、高濁度の水については干渉が大きく適しないが、0～50度の低濁度の水については精度良く測定することができる。

### 3.4.3 試験上の注意事項等

#### 3.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶へ、無処理で採取し、速やかに試験する。一時的に保存する場合には、冷暗所に保管し、保存期間の目安は1日程度である。

#### 3.4.3.2 注意事項

- ① 試料採取後、時間が経過している場合には試料の濁度粒子が沈降している場合があるので注意する。
- ② 測定時の濁度標準液にはカオリン及びホルマジンが使用できる。測定結果には、度 [カオリン]、度 [ホルマジン] と使用した標準液名を表示する。  
なお、カオリン濁度とホルマジン濁度の関係は、測定方式によって異なる。積分球式測定法は、カオリン濁度の方が高く、散乱光式測定法では、ホルマジン濁度の方が高くなると一般にいられている。
- ③ 濁度標準液は市販のものを使用してもよい。なお、水道法に係る水質基準を判定する場合には、濁度標準液として、5種混合ポリスチレン系粒子懸濁液を用いる。(平成15年厚労告第261号)。

## 3.5 その他

### 3.5.1 濁度標準物質について

濁度は、同質の濁質、濃度であっても、粒径が小さいほど高く測定されるため、濁度測定にあたっては物理、化学的に安定した濁質を均一の粒径にし、分散させた標準液が必要である。

標準液を作成するための濁度標準物質としては、長らくカオリンが採用されてきた。しかし、水道行政におけるろ過池管理の重要性の増加などから、濁度の測定結果に関心があつまるにつれ、カオリンの標準物質としての問題点も検討されるようになった。カオリンの組成は、 $\text{SiO}_2$  42～46%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  37～40%が代表的な組成であるが、産地によってこの組成は異なる。このため、粒子の形状、比重、白色度及び粒度分布が異なっているので、精製処理を行っても再現性は低く、最大20%の指示差が出ることもある。また、同一のカオリンを用いたときでも、精製条件によって指示値のばらつきが生じることもあり、カオリンの均質化は容易でないと考えられている。



一方、ホルマジン標準水溶液は、比較的調製が簡単で、メーカーの違いによるばらつきが少なく、また、精製の再現性が良好であるため、JIS K 0101の1979年改訂時に濁度標準物質として採用された。しかし、カオリンとの粒径分布が異なるなど、その移行にあたっては課題が多いとされる。

そこで、カオリン濁度との相関が保て、かつ均質で粒径が把握された新たな標準物質の検討が必要となり、安定的な粒径を保つポリスチレン系標準粒子に注目が集まった。JIS Z 8901に記載されるポリスチレン系試験用粒子1で検討したところ、単一粒子では十分な結果が得られなかったため、粒子径の異なる5種類の混合物を一定の比率で混合することで、濁度標準物質として利用できるものとなった。この標準物質は、2003年の水道水質基準に関する省令に基づく水質試験法(平成15年厚労告第261号)に採用された。

### 3.5.2 水道水質基準について

水の濁りは、古くから水質の良否の基本的な判断基準として利用されており、1886年(明治19年)に定められた日本薬局方常水基準では、「水は澄明・無色であること」とされている。1958年の水質基準に関する省令(厚生省令第23号)において、「2度をこえてはならない」と定められた。この理由は、これまでの濁質標準物質である白陶土の調整工程での制約、給水栓水で1度とすることが難しいことを考慮したものがある。その後も基準についての変更はなく、2003年(平成15年)の水質基準に関する省令(厚労省令第101号)においてもこの基準が設定されている。

なお、水道法では、水道水質基準の濁度の他に、水道法施行規則第15条により1日1回、濁りを測定することが定められている。この濁りは、カオリンを用いた白濁を定量的に見た濁度とは異なり、白濁のみならず赤い濁りなど外観的に見た水質を意味する。しかし、通常の試験では、濁度による測定法で見ることが認められており、2003年の水質基準に関する省令(厚労省令第101号)では、目標値として1度以下が設定されている。

### 3.5.3 水道におけるクリプトスポリジウムに関する対策について

平成8年6月、我が国で初めて水道水に起因するクリプトスポリジウムによる集団感染症が発生した。これを契機に、厚生労働省では、同年に「水道におけるクリプトスポリジウム暫定対策指針」を策定し、耐塩素性病原生物が混入するおそれがある場合には濾過設備等の設置を規定した。また、水源に汚染源がある場合には、ろ過水の濁度を0.1度以下に維持することが定められた。平成19年3月にはクリプトスポリジウム等汚染の対策を更に推進するため、新たな科学的知見に基づいた「水道におけるクリプトスポリジウム等対策指針」が策定された。これによると、クリプトスポリジウム等による汚染のおそれの程度により各々の対応措置が定められ、ろ過設備の設置や、地表水以外の水を原水としている場合では、ろ過設備の代わりにクリプトスポリジウム等を不活化することができる紫外線処理設備の設置が必要となった。

## 参考文献

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0101 工業用水試験方法, 1998.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.
- 3) 半谷高久, 小倉紀雄：水質調査法, 丸善, 1995.

## 4. 導電率

### 4.1 概要

導電率（JIS規格では電気伝導率という）とは、水が電流を通す能力をいい、断面積1㎡、距離1mで相対する電極間に電解質水溶液を満たして測定した電気抵抗の逆数をいう。単位は、S/m（ジーメンズ毎メートル）であるが、自然水の導電率は通常小さいので、mS/m（ミリジーメンズ毎メートル）で表す。導電率は、水温1℃の増加に対し約2%増加するので、一般に25℃における数値で表示する。

導電率は、含有する陽イオン、陰イオンの合計量と各イオンの電流を伝導する能力に関係があり、普通、同一水系の水では、pHが5～9の範囲で溶解性物質に近似的に比例し、導電率と溶解性物質の比は、1 mS/mが6 mg/L程度であることが多い<sup>1)</sup>。ただし、電荷をもたない物質、例えばケイ酸等は、いくら水に溶けていても導電率に影響しないので注意が必要である。この性質を利用すれば、導電率は迅速に測定できるため、大まかな水質状態の推定に役立てられる。例えば、地下水や感潮河川における海水の影響、河川の混合状態などを推定したり、下水、産業排水の混入により導電率は敏感に変化するので、異質水の混入検知やトレーサー試験等にも利用できる。

日本の河川の平均的導電率の値は12mS/m程度<sup>1)</sup>、また、海水の値は4500mS/m程度である。

なお、導電率の単位は、 $\mu\text{S}/\text{cm}$ （マイクロジーメンズ毎センチメートル）のように表してきたが、1991年にJIS規格において国際単位系（SI単位）に準拠することとなったため国際単位系に整合させS/mで表示することとなった。これまでの10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ は、1 mS/mである。

このため、1991年以降に編集または、更新されたデータベースにおいて単位表示のみが変更され、数値がそのままになっているものが見受けられるので留意する必要がある。

### 4.2 基準等

我が国ではこれまでのところ、環境基準等の基準値は設定されてない。

### 4.3 試験方法

導電率の試験方法を表4-1に示す。

表4-1 導電率の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mS/m)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	白金黒電極法(零位法)	0.1~1000	~2	100	JIS K 0102 <sup>2008</sup> 13

#### 4.4 試験方法の概要と選定の考え方

##### 4.4.1 試験方法の概要

###### 4.4.1.1 白金黒電極法（零位法）

本試験法は、あらかじめ導電率標準液を用いてセル定数を求めておき、同一条件で検水の電気抵抗をコールラウッシュ・ブリッジ（交流）を用いて白金黒電極法（零位法）で測定し、計算により導電率を求める方法である。

##### 4.4.2 試験方法の選定の考え方

導電率の測定法には試験法1の白金黒電極法（零位法）と白金黒電極法（偏位法）の2とおりの測定法がある。試験室においては試験法1の零位法を用いる。また、現場での簡易試験には偏位法を用いることも可能である。零位法の誤差は2%以下、偏位法の誤差は2～10%である。

##### 4.4.3 試験上の注意事項等

###### 4.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶へ、無処理で採取し、速やかに試験する。一時的に保存する場合には、冷暗所に保管し、保存期間の目安は1日程度である。

###### 4.4.3.2 注意事項

- ① 電極形状の変化、固定物の定着、白金黒の剥離等があるとセル定数が変わるので、時々検定を行い、セル定数を測定し、その値を確認しておく。
- ② 導電率は、温度による変動が大きいため温度補償回路を組み入れたものが望ましい<sup>2)</sup>。
- ③ 検水の液温は室温付近にして測定する。

#### 4.5 その他

##### 4.5.1 イオンの当量導電率

水の導電率は、水に溶けているイオンの量と各イオンの電気を運ぶ速さによって支配される。1 cmの電極の間にイオン1当量が含まれている溶液の導電率を当量導電率という。この値はイオンの種類によって異なる。

また、一般のイオンは、2%程度の温度係数をもつと考えられており、そのため、導電率は温度によっても変化する。表4-2に主なイオンの当量伝導率及び温度係数を示した。

表4-2 主なイオンの当量導電率 (25℃)<sup>1)</sup>

イオン	無限希釈における値 ( $10^{-4}\text{Sm}^2/\text{mol}$ )	当量導電率 ( $10^{-4}\text{Sm}^2$ )			25℃における 温度係数 $\alpha$
		0.001M	0.01M	0.1M	
H <sup>+</sup>	350	345	339	323	0.0139
Na <sup>+</sup>	50.1	48.4	46.4	41.1	0.02
K <sup>+</sup>	73.5	71.7	69.5	63.7	0.02
1/2Mg <sup>2+</sup>	53.1	49.7	45.2	36.4	0.02
1/2Ca <sup>2+</sup>	59.5	56.3	51.5	41.7	0.02
OH <sup>-</sup>	199	196	192	181	0.018
Cl <sup>-</sup>	76.4	74.3	72.0	65.7	0.02
1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	80.0	75.0	43.3	34.5	0.02
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.4	69.3	67.1	60.4	0.02
1/2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72	68.2	61.6	44.2	0.02
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	44.5	-	-	-	0.02

#### 4.5.2 導電率計について

現在市販の導電率計には、交流2電極方式、交流4電極方式、電磁誘導方式などの装置がありJISではこの3方式の何れかを使用するよう定められている。市販の装置は、計量法による形式承認番号が修得されているものを購入すれば問題ない。

交流2電極方式は2電極間の交流インピーダンスを直接測定するものであり、電極の汚染が直接測定値に影響する。

交流4電極方式は、交流電場をかける一組の電極の内側に測定用のもう一組の電極を配置したもので、内側の電極は入力抵抗の大きい電位差計につながっており、溶液内の電位差を測定することにより溶液抵抗を算出方式のため、分極の影響を受けにくく、汚染にも強いので、工業的にはよく使われる。

電磁誘導方式は、試料液と金属が接触しない方式のため、海水のような導電率の高い試料などに適している<sup>3)</sup>。

## 参考文献

- 1) 半谷高久・小倉紀雄：水質調査法，丸善，1995.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 3) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析 第5版 化学同人 2005.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 3) JIS K 0130 電気伝導率測定方法通則，1995.

## 5. pH

### 5.1 概要

pHとは、水溶液中の水素イオン濃度  $[H^+]$  の逆数の対数をとったものをいう。

水溶液の水素イオン濃度は、水中で生ずるあらゆる化学変化及び生化学的変化の制約因子となっており、また、分析における様々な化学反応の重要な制約因子でもある。

この水素イオン濃度  $[H^+]$  をモル濃度で表示することは不便であり、実際には  $\log [H^+]$  の値で表示する方が便利である。また、自然界の水は、通常では  $[H^+]$  が  $1 \text{ mol}$  よりも小さいため、Sørensen (1909) の提案により、 $-\log [H^+]$  をpHの記号で表示することになった。

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

しかし、現在では、水素イオン濃度よりも水素イオン活量  $a_H$  として論じられるべきであるところから正しくは次のように示される。

$$\text{pH} = -\log a_H = -\log f_H [H^+]$$

ここで、 $f_H$  は、水素イオンの活量係数のことである。そして、水中の水素イオン  $[H^+]$  と水酸イオン  $[OH^-]$  の間には次のような関係がある。

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w = 14$$

したがって、水素イオン濃度と水酸イオン濃度が等しい中性におけるpHは7となる。そしてpHが7より大をアルカリ性、pHが7より小を酸性と呼んでいる。

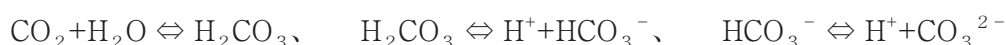
人為的な汚染のない河川水は、岩石や土壌などの地質的要因によってpHが変化する。すなわち、塩基性岩地帯を通ってくる水のpHは高く、酸性岩地帯を通ってくる水のpHは低い値を示す傾向にある。また、火山や温泉の影響がある河川や湖沼では、非常に低いpHを示す場合がある。この他、環境中のpHに関しては、酸性雨の問題があげられる。

酸性雨は、化石燃料の燃焼等により大気中に放出された硫黄酸化物や窒素酸化物及び大気中で生成した硫酸、硫酸塩、硝酸塩等が雨滴に取り込まれ、低いpHの雨や雪、霧となって降下するものをいい、土壌や湖沼を酸性化し、生物に影響を与えているほか、大理石や青銅等の構造物に被害を及ぼしている。土壌の酸性化が起きると土壌固相に含まれる金属イオンが水素イオン ( $H^+$ ) により置換され、土壌液相へ移行し植物に吸収され、アルミニウムのように育成障害を起す場合も出てくる。また、各種塩類の溶出は、植物体の細胞への浸透圧に影響を与え、生育の障害となる。水稻の例では、pH6.0~7.5程度が適している。これより高いpHでは、鉄分欠乏による黄化現象が起り、低いpHでは、根の発育不良を起し、養分の吸収が不安定となるばかりでなく、水溶性リン酸の不溶化等により生育の妨げとなる。

通常の淡水のpHは7前後であるが、表流水はどちらかというとアルカリ側が多く、地下水は土壌中の生物作用によって生じた二酸化炭素のために酸性側のものが多く見られる。湖沼等でプランクトンが発生すると、pHがアルカリ側に移行するのは、水中の二酸化炭素が光合成によってプランクトン中に取り込まれるためである。下層においては、p

ランクトンの遺がいやバクテリアによる有機物の分解で二酸化炭素や有機酸が生じるためpHが低くなる。河川においても、水深が浅く（日光が河床まで届く）、水が停滞するような場所では、河床の付着藻類の光合成のためpHが高くなる（このとき、溶存酸素量（DO）も同時に高くなる）。

一般的な地下水や河川水などのpHは主に炭酸塩によって支配されている。通常、水中の炭酸物質は次の平衡関係を保っているため、光合成によってCO<sub>2</sub>が消費されると反応が左に進んでH<sup>+</sup>濃度が下がり（pHが上がり）、呼吸によってCO<sub>2</sub>が増えると反応が右に進んでH<sup>+</sup>濃度が上がる（pHが下がる）。



これらの影響を除くために、きれいな空気で十分通気してから測定したpHをR-pH（Reserve pH）という。

pHは水中の化学的作用や生物作用にも大きな影響を与える。アルカリ側では金属の水酸化物が生成して透明度が下がったり、底泥が堆積しやすくなったり、酸性側では底質中の重金属類が溶出しやすくなったりする。

pHの排出源としての酸性排水は、主として化学工業、金属仕上げ工業、食品工業等から、また、アルカリ性排水は、化学工業、製紙工業、繊維工業、皮革工業、石油精製工業等から排出される。

## 5.2 基準等

pHに係る基準等を表5-1に示す。水質汚濁に係る環境基準（昭和46年12月28日環告第59号）のうち、生活環境の保全に関する環境基準では、公共用水域の河川、湖沼においてその水の利用目的に応じてpHの環境基準値が定められている。

表5-1 pHに係る環境基準

基準名	類型	基準値						測定方法	法令等
		AA	A	B	C	D	E		
生活環境の保全に関する環境基準	水域							環告59別表2 ガラス電極法	昭和46.12.28環境庁告示第59号
	河川	6.5以上8.5以下				6.0以上8.5以下			
	湖沼	6.5以上8.5以下			6.0以上8.5以下	—	—		
	海域	—	7.8以上8.3以下	7.0以上8.3以下	—	—			
水道法に基づく水質基準		5.8以上8.6以下						平成15.7.22厚労省261別表31、32別表31 ガラス電極法 別表32 連続自動測定機器によるガラス電極法	平成15.5.30厚生労働省令第101号
水質汚濁防止法に基づく排水基準		海域以外 5.8以上8.6以下 海域 5.0以上9.0以下						JIS K102 12.1 ガラス電極法	昭和46.6.21総理府令第35号
下水道法に基づく下水排除基準		5.8以上8.6以下						昭和37.12.17厚建令1 JIS K0102 12.1 ガラス電極法	昭和34.4.22下水道法施行令



### 5.3 試験方法

pHの試験方法を表5-2に示す。

表5-2 pHの試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (mS/m)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	ガラス電極法	約1~13	2~5	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 12

pHの測定方法には、電気的な測定法と比色測定法がある。前者では、ガラス電極法、水素ガス電極法等があり、後者では比色法、試験紙法がある。

### 5.4 試験方法の概要と選定の考え方

#### 5.4.1 試験方法の概要

##### 5.4.1.1 ガラス電極法

本法は、検水中にガラス電極と比較電極を入れ、両電極間に生ずる電位差を測定し、pHを求める方法である。

##### 5.4.2 試験法の選定の考え方

ガラス電極法は、隔膜電極法の一つで、この方法の利点は、酸化還元反応に基づいていないために、検水中の酸化還元反応系による妨害を受ける心配がないことである。また、電位差が非常に速やかに平衡値に達するので、滴定による測定や、pHの変化しやすい検水の測定に適しており、さらに、着色や濁りのある検水でも測定できる。このため精度もよく、操作も簡単で一般に広く利用され、あらゆる河川水に用いることができる試験法1（ガラス電極法）を用いる。

比色法は、着色や濁りの影響を受けることから、pHメーターによるpH測定に変わってきたが、比色法の1種であるパックテストやpH試験紙は現在、現地での簡易法として用いられている。

#### 5.4.3 試験上の注意事項等

##### 5.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶へ、無処理で採取し、速やかに試験する。

##### 5.4.3.2 注意事項

- ① 長く乾燥状態にあったpHメーターの電極は、あらかじめ水中に浸し、平衡に達した後を使用する。比較電極とガラス電極が1本に組み合わせられたもの（複合電極）もある。

- ② 標準緩衝液の液温を測定しておく。pH 6.86 (25℃) 及びpH 4.01 (25℃)、pH 9.18 (25℃) の標準緩衝液の液温を室温付近で同じ温度にしておくといよい。測定液温におけるpH 4.01またはpH 9.18標準緩衝液のpHになるようにスパン調整ダイヤルを動かして、pHメーターの指針(数字)を調節する。ゼロ調整とスパン調整を交互に行い、測定値が標準緩衝液の測定液温における表示値 $\pm 0.02$ 以内になるまで繰り返す。最近ではこれらの校正操作が自動化されたものが多い。
- ③ 検水と標準緩衝液との温度差は、 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内とする。また、温度補償電極の使用もよいが、その場合、温度補償機能のあるpHメーターを使用する。
- ④ 検水のpHが11以上の場合、または水温が $50^\circ\text{C}$ 以上の場合、それぞれ高pH用、または高温度用のガラス電極を使用しなければ、大きな誤差を生ずる。
- ⑤ 緩衝性の低い試料は、pH値が容易に変化するため、3回の測定値が $\pm 0.1$ 以内で一致しにくいことがある。この場合は、 $\pm 0.2$ 以内で一致するまで測定を繰り返し行う。緩衝性の小さい検水には、流液形の電極を使用するとよい。浸没形のガラス電極を使用する場合には、検水でガラス電極を6～8回洗浄した後、測定する。

## 5.5 その他

### 5.5.1 pH計の検定

計量証明事業所等でpHを測定する場合には、計量法による検定〔本体(指示部)は6年、電極(検出部)は2年ごとに(財)日本品質保証機構で受検〕及び都道府県の計量検定所による検査(指示部のみ3年に1回)を受けたものを使用することと規定されている。

### 5.5.2 pHに係る水質基準の考え方

水道用水のpH値に係る基準は、古くは主に指示薬の変色範囲から定められ、現在の基準も人体に対する影響に関するものではなく、浄水処理への影響(pH8.5以上では塩素による殺菌力が低下し、6.5以下では浄水処理過程の凝集効果が低下する)あるいは水道施設、配水管、家庭内の水道施設等の腐食という観点から設定され、実態からみて十分対応可能な範囲として定めたものである。この点については、WHO飲料水水質ガイドライン(6.5～8.5)をはじめ、各国とも同様の考え方に基づいている。

農業用水としては、pHが低すぎると根の発育阻害や土壌の老朽化を招き、高すぎると鉄欠乏による葉の黄化現象を引き起こすため、pH6.0～7.5が適した範囲であるとされている。水産用水においては、河川ではpH6.7～7.5、海域ではpH7.8～8.4が生物の生育に適しているといわれ、pH値がこれらの範囲から出ると、生態系のバランスを崩し、生産の低下を招くことが予想される。

pH5以下を示すような水は異常と考えるべきであるが、湿原地帯の水や、温泉地帯または硫化物を鉱石とする鉱山地帯の水にはそのような酸性水がみられる。

通常、河川水でpH8を超えるものは少なく、特にR-pH(5.1概要参照)が8を超す水は海水の混入や塩基性温泉水の混入、特殊な地質、コンクリートなどの人為的影響など

があると考えられる。

### 5.5.3 河川におけるpHへの影響要因

工場排水以外に、河川水のpHに影響を及ぼす要因としては次のようなものがある<sup>1)</sup>。

- ・地質的要因：水が通ってくる地質の違いによるもので、塩基性岩地帯からの水はややアルカリ性を示し、酸性岩地帯からの水はやや酸性を示す。また、石灰岩地帯を通る水、例えば鍾乳洞の水は、pH 8程度を示す。
- ・土壌中の二酸化炭素の影響：土壌中の微生物の作用によって発生した二酸化炭素が地下水に溶け込むことによりpHが低い水となる。このような水は、採水後すぐに測定しないと、過剰に溶け込んだ二酸化炭素の揮散によりpHが変化する。
- ・有機酸性水：尾瀬沼等の湿原に見られるもので、植物の不完全分解により生成した腐植酸によるもので、水は褐色を呈している。
- ・無機酸性水：酸性の温泉や硫化物を鉱石とする鉱山排水に由来するもので、かなり低いpHを示す場合がある。
- ・海水の混入：海水のpHは、通常8.2～8.3程度であるので、感潮域で海水の混入がある場合pHが高くなる。
- ・コンクリートの影響：コンクリート護岸やコンクリートで作った小型の貯水池等では、コンクリートの硬化に伴って生成した水酸化カルシウムの溶出によりアルカリ性を示す。

上記要因の他に、概要で述べたプランクトンや付着藻類の光合成によるpHの変化が考えられる。

### 5.5.4 pHと光合成の関係について

河川における付着藻類の光合成によるpHの日変化を図5-1に示す。河床等に育成する付着藻類は、日光により光合成活動を行うため、昼間は水中の二酸化炭素を吸収しpHを上昇させ、また、酸素を放出するため溶存酸素量が増加する。夜間は、逆に呼吸作用のため酸素が消費され、二酸化炭素濃度が高くなるためpHが低下する。

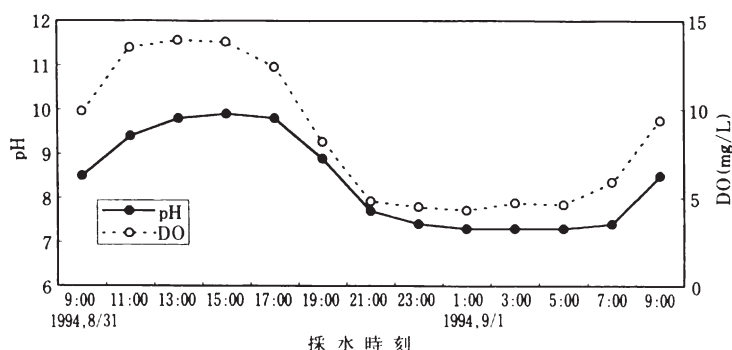


図5-1 河川水のpH値の時間変動<sup>2)</sup> (採水地点：鈴鹿川高岡橋)

## 参考文献

- 1) 半谷高久・小倉紀雄：第3版水質調査方法，丸善，1995.
- 2) 旧建設省中部技術事務所資料.

全般的には次の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法，2008.
- 2) JIS Z 8802 pH測定方法，1984.
- 3) 日本水道協会：上水試験方法，2001.
- 4) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析 第5版，化学同人，2005.

## 6. 酸化還元電位 (ORP)

### 6.1 概要

自然水中における酸化還元電位 (ORP: Oxidation reduction potential, あるいはEh: Electrodepotential on the hydrogen scale) とは、水中に含まれる酸化性物質と還元性物質との平衡によって生ずる電位と基準となる電位との差で、水中の酸化還元状態の程度を示す指標であり、ORP計によって測定する。自然水の酸化還元電位に関与する物質は多種多様であるが、主成分はそれほど多くはなく、酸化性物質としては溶存酸素 (DO)、鉄 (Ⅲ) イオン ( $\text{Fe}^{3+}$ ) 等が、還元性物質としては、鉄 (Ⅱ) イオン ( $\text{Fe}^{2+}$ )、可溶性硫化物及び可溶性有機物等がある。

ORP値が+であれば酸化反応が、-であれば還元反応が進行することを意味し、ORP値によって水中の物質の存在状態 (例えば、鉄が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈殿するか $\text{Fe}^{2+}$ として溶出するか、或いは、硫黄が $\text{SO}_4^{2-}$ として水中にとどまるかガス化して $\text{H}_2\text{S}$ が発生するか) を推定することができる。

溶存酸素との関係では、概略的には、好気性状態では、 $\text{ORP} > 0$ 、嫌気性状態では $\text{ORP} < 0$ である。

通常、河川水は大気中の酸素と接しているため、酸素を溶解しており、一般に酸化電位が高く、酸化状態にある。一方、富栄養湖の夏期の底層は、上層水との換水がなく、酸素の供給が少ない状態にあり、また有機物の分解により酸素が消費されるため、酸素が欠乏し還元状態となる。地下水では、地下の深部が大気から遮断されていることと、地下の深部をゆっくり移動するうちに徐々に酸素を失うことにより還元状態となる。汚濁水では、水中に強力な酸化性または還元性物質が存在する場合の相対量の測定に有効である。例えば、シアン系廃液の酸化処理、クロム酸系廃液の還元処理などで、酸化還元物質の処理反応終結を知る管理指標として用いられている。

ORPは、水中に含まれる物質の種類、量と直接関連づけることはできないが、河川環境、水処理条件における微生物の生息する環境をおおむね反映するとともに、迅速に推定できるので、水質管理指標としては有用である。

### 6.2 基準等

酸化還元電位において、我が国では現在のところ環境基準等は設定されていない。

### 6.3 試験方法

酸化還元電位の試験方法を表6-1に示す。

表6-1 酸化還元電位の試験方法

	試験方法の名称	定量範囲 (メーカスケール)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	白金電極法	±2000mV	-	100	土壌養分分析法

## 6.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 6.4.1 試験方法の概要

#### 6.4.1.1 白金電極法

試料に白金電極と参照電極をいれると、酸化還元物質の濃度に応じて両極間に電位差が生じる。この電位差を利用したもので、酸化還元電位計で測定する。

#### 6.4.2 試験方法の選定の考え方

酸化還元電位の測定には、電子の移動に関与するのみで、酸化還元系に影響を及ぼさず、不反応性で、系によって侵されない電極が使用される。このような電極としては、白金 (Pt)、タングステン (W)、金 (Au)、炭素 (C)、鉛 (Pb) および水銀 (Hg) 等があるが、これらの中で白金電極を用いた試験法1が一般的に用いられる。

#### 6.4.3 試験上の注意事項等

##### 6.4.3.1 試料の保存

試料は、精製水で洗浄したガラス瓶またはポリエチレン瓶に、無処理で採取し、速やかに試験する。一時的に保存する場合には、冷暗所に保管し、保存期間の目安は1日程度である。

##### 6.4.3.2 注意事項

- ① ORP測定を行う前に、酸化還元電位標準液（キンヒドロソル）によって電極の特性確認を行う。酸化還元電位標準液の液温が15～30℃であるとき、電極の出力値が約200mVであれば正常とする。この範囲に入らない場合は、白金電極を約5%の硝酸溶液に約10分間浸した後、十分に水洗する。
- ② ORPの測定の際には、指示針が安定した状態（針の動きが1 mV/min以下）になってから測定する。安定した状態になるまでに要する時間は、試料によっては、5分程度で安定した値が得られるが、有機物等で汚濁した試水の場合には、安定するまでに長時間を要することがある。

## 6.5 その他

### 6.5.1 酸化還元電位とネルンストの式

酸化還元電位 $E_h$ は白金電極と、参照電極に標準水素電極（単位活量の水素ガス、単位平均活量の水素イオンで、全ての温度における電位を0V（ボルト）とした電極）を

用いて両電極間の電位差を測定したとき、ネルンストの式により次式で表される。

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nf} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

ここで、[Ox]：酸化体の活量、[Red]：還元体の活量、R：気体定数、F：ファラデー定数、T：絶対温度、n：反応に関与する電子数である。E<sub>0</sub>は [Ox] = [Red] のときの電位で標準酸化還元電位と呼ばれ、特定の酸化還元系について一定の値を示す。

しかし、標準水素電極は扱いが困難であるため、通常、この酸化還元電位E<sub>h</sub>を直接測定することはできない。そこで、あらかじめ標準水素電極に対する電位 (E°) が判明している参照電極を用い、白金電極との間の電位差Eを計測することでE<sub>h</sub>を求める。このとき、E<sub>h</sub>は次式で求められる。

$$E_h = E + E^\circ$$

### 6.5.2 ORPに及ぼす溶存酸素の影響<sup>1)</sup>

緩速ろ過した上水用自然水 (ORP=512mV, pH=7.2, DO=8.4mg/L) を曝気し、DOを18.9mg/Lの過飽和にしても、ORPはほとんど変わらない。逆に、同じ水を煮沸し、DOを1.2mg/Lまで低下させると、ORPは285mVまで急激に変化する。すなわち、溶存酸素の低下は、酸化還元電位 (ORP) の低下を伴った嫌気性状態となることを示している。

### 6.5.3 ORPに及ぼすpHの影響<sup>1)</sup>

緩速ろ過水 (DO=7.4mg/L, 水温=24℃) のpHを種々の値に調整してORPに及ぼす影響を調べた結果を図6-1に示す。図6-1によると、pHが1単位上がると、ORPは約50mV低下する。したがって、ORPを測定するときは、pHもあわせて測定することが必要である<sup>1)</sup>。

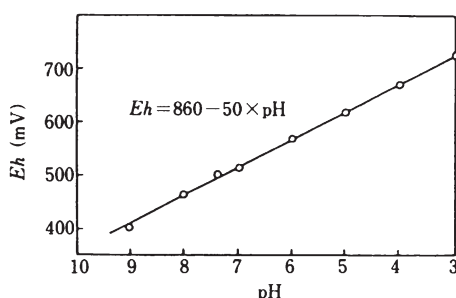


図6-1 Ehに及ぼすpHの影響

### 6.5.4 ORPの水質管理への応用

山間部を流れる清水の場合、水は大気と平衡しており、ORPは、約800mV (pO<sub>2</sub>=0.21, pH=7, pE=13.6) を示す。このような十分酸素の溶け込んでいる酸化状態、すなわち、酸化還元電位pE=13.6を条件にして平衡計算を行うと、炭素では4価 (CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) の形をとるときのみ平衡式が成立し、硫黄の場合には、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の形をとる。

鉄とマンガンも同様にして、不溶性の酸化第二鉄 $Fe_2O_3$ 及び酸化マンガン $MnO_2$ なる形でのみ存在することになる<sup>2)</sup>。

一方、硫酸イオンは、あるORP以下の状態になると、還元されて硫化水素 $H_2S$ が発生するが、このような酸化性物質が還元性物質に還元されうる領域は、物質特有なORPを境にして生ずる。

湖沼の停滞期に表れるヒ素、モリブデンの鉛直方向における成層現象や、ヨウ素<sup>3)</sup>、バナジウム及びウランの底泥間隙水中での集積現象は、酸化還元反応に負うところが大きい。すなわち、上層で、鉄、マンガン、アルミニウムの水酸化物がフロックとして形成され、多くの元素を吸着して沈降する。DOの少ない下層の還元状態でフロックは還元溶解し、とらえられていた元素は、再び水中に遊離し、成層現象を生ずる。底泥まで達したフロックは、そこでも還元され、遊離元素は、間隙水に集積することとなる<sup>4)</sup>。

近年、問題となっている富栄養化現象は、主たる原因物質として窒素、リンがあげられるが、これらの物質も酸化還元状態でその形態及び挙動は変化する。

図6-2はメンドタ湖のEhとDO、それに伴う湖水中の窒素形態を調べたもので、EhとDOが低いときは、アンモニウム態窒素が、EhとDOが高いときは、硝酸態窒素が主成分となる。また、リンは、EhとDOが低いときに底質から溶出し、EhとDOが高いときは溶出が抑えられる。

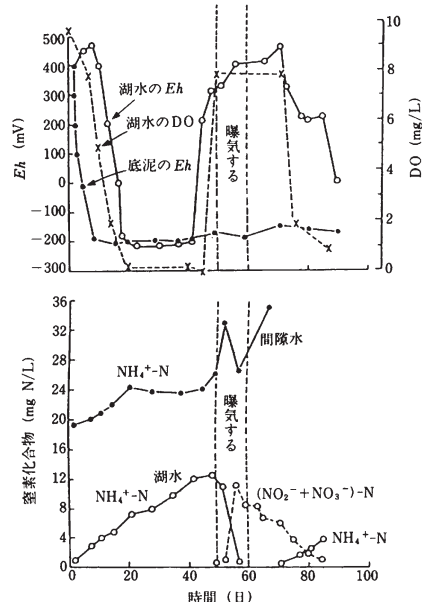


図6-2 ある透明な円筒にメンドタ湖の底泥と湖水を入れて保温した時のEhと窒素化合物の時間的変化 (Graetz, et al., 1973)

### 6.5.5 生物学的廃水処理とORPの関係<sup>5)</sup>

ORPは、好気性、嫌気性あるいは従属栄養細菌及び独立栄養細菌の各種の生物学的排水処理の処理能力と密接な関係があり、生物学的廃水処理の有力な管理指標になる。下水処理場における窒素、リンの除去における形態変化とORPの関係を図6-3に示す。

窒素化合物の硝化反応では、アンモニウム態窒素は+120mVから減少し、亜硝酸態

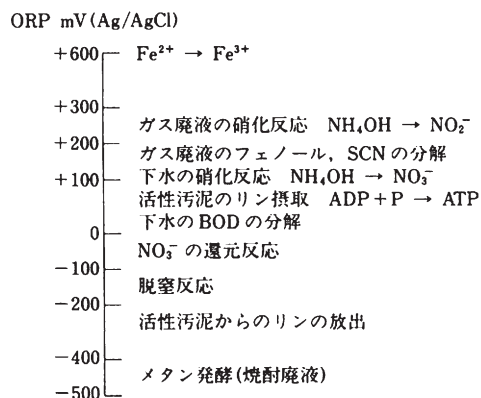


図6-3 窒素、リンの除去における形態変化とORPの関係



窒素、硝酸態窒素は、+80mV程度から増加する傾向にある。脱窒反応は硝酸態窒素が亜硝酸態窒素に還元されるORPが約-80mV、亜硝酸態窒素が窒素に還元される反応は、約-80~-140mVの範囲で起きるとされている。

リンの脱リン法は、嫌気工程で活性汚泥からリンを放出させた後、好気工程で活性汚泥にリンを過剰に摂取させて除去する。嫌気工程でのリンの放出は、-150mV以下で徐々に起こり始めるため、処理場においては、-260mV以下に制御管理するのが適切となる。

## 参考文献

- 1) 名和野竜雄: 酸化還元電位について, 水処理技術, 13, 4, 1972.
- 2) Werner Stum, Redox Potential as an Environmental Parameter :Conceptual Significance and Operational Limitation, 第3回国際水質汚濁研究会議,西独ミュンヘン市, 1967.
- 3) Sugawara K., Koyama T. and Terada K.: Coprecipitation of Iodide Ions by Some Metallic Hydrated Oxides with Special Reference to Iodide Accumulation in Bottom Water Layers and in interstitial Water of Muds in Some Japanese Lakes, J. Earth Sci., Nagoya University, 6, 52~61, 1958.
- 4) Kanamori S.: Geochemical Study of Arsenic in Natural Waters. 3, J. Earth Sci., Nagoya University, 13, 46~57, 1965.
- 5) 藤井正博: 活性汚泥処理の酸化還元電位に関する研究, 第4回環境システム自動計測制御国内ワークショップ論文集.

全般的には以下の文献を参考にした。

- 1) 日本分析化学会北海道支部編：水の分析 第5版, 化学同人, 2005.
- 2) 公害防止の技術と法規編集委員会編：新公害防止の技術と法規2008 [水質編], 産業環境管理協会, 丸善, 2008.

## 7. 残留塩素

### 7.1 概要

残留塩素とは、塩素処理の結果、水中に残留した有効塩素（酸化力を有する形の塩素）をいい、塩素イオン（Cl<sup>-</sup>）とは化学的に性質が異なる。残留塩素はその形態により2つに分けられ、次亜塩素酸、次亜塩素酸イオン等の遊離型有効塩素を遊離残留塩素、水中に存在するアンモニアと反応して生成するモノクロラミン、ジクロラミン等の結合型有効塩素を結合残留塩素という。単に 残留塩素という場合は、遊離残留塩素と結合残留塩素の合計量で表す。

我が国では水道法により、水道水の消毒を行い（塩素または結合塩素による）、給水栓水で残留塩素を保持することが義務づけられている。その消毒力及び酸化力は、結合残留塩素よりも遊離残留塩素の方が強い。

残留塩素は自然には存在しないが、下水処理場の放流水の殺菌、工業用及び家庭用の殺菌・消毒剤と漂白剤で、水道水及びプール水の消毒や食品工業における殺菌・脱臭にも使用されている。

主に使用される塩素剤等を表7-1に示す。

表7-1 塩素剤の種類と性質<sup>1)</sup>

物質名	塩素	次亜塩素酸 ナトリウム	次亜塩素酸 カルシウム	クロラミン
物 性	黄緑色気体	淡黄色液体	白色または類白色粉末	—
密 度	3.214g/L	—	—	—
比 重	—	約1.2	2.1	—
水への溶解度	0.997%	易溶	易溶	易溶

水道法施行規則では給水栓における水が遊離残留塩素を0.1mg/L（結合残留塩素の場合は0.4mg/L）以上、病原生物による汚染のおそれがある場合は0.2mg/L（結合残留塩素は1.5mg/L）以上保持するように塩素消毒をすることが義務づけられているが、水道水中の残留塩素は塩素臭を残し、水道管の腐食の原因となるなどの問題点を持っている。また、水道水源の汚濁化に伴い塩素処理によってトリハロメタンなどの発がん性物質を生成することも指摘されている。

水道水の水質に関する基準では、水質管理目標設定項目（案）として設定されており、目標値は1mg/L以下となっている。また、WHOの飲料水水質ガイドラインでは、遊離残留塩素5mg/L、モノクロラミン3mg/Lとしている<sup>1)</sup>。

水生生物に対する影響は、遊離塩素では、ミジンコTLm 0.5mg/L（72h）、コイTLm 0.15～0.20mg/L（12～16日25%へい死）、アユTLm 0.28～0.35mg/L（24h 100%へい死）、次亜塩素酸ナトリウムでは、コイTLm 5.6mg/L、ドジョウTLm 8.5mg/Lの結果が得られている<sup>3)</sup>。

残留塩素が水質に与える影響として、有機ハロゲン化合物の生成があげられる。これは、塩素処理により水中の有機物と残留塩素が反応し、トリハロメタン類、ハロ酢酸類などを生成するもので、生成物質の発ガン性などが問題となり、殺菌処理をオゾン処理など塩素を用いない方法が検討されている。

## 7.2 基準等

残留塩素は環境基準項目ではないが、水道法に基づく水質基準（水質管理目標設定項目（案））及び水産用水基準に基準値が設定されており、その基準値を表7-2に示す。

表7-2 残留塩素の基準等

基準名	基準値	測定方法	法令等
水道法に基づく水質基準 (水質管理目標設定項目)	1mg/L以下	平成15.9.29厚労告318別表1、2、3、4、5 別表1 ジエチル-p-フェニレンジアミン法 別表2 電流法 別表3 吸光度法 別表4 連続自動測定機器による吸光度法 別表5 ポーラログラフ法	昭和32.12.14水道法施行規則第17条2項

## 7.3 試験方法

残留塩素の試験法を表7-3に示す。

表7-3 残留塩素の試験方法一覧

試験法	試験方法の名称	定量範囲 (mg/l)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法1	ジエチル-p-フェニレンジアミン法（比色法）	0.05～2.0	5～10	50	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 33.2
		0.05～2.0	—	0.5～3	上水試験方法 <sup>-2001</sup> VI-2 17.2
試験法2	ヨウ素滴定法	0.3～20	2～10	0.5～3	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 33.3
試験法3	ジエチル-p-フェニレンジアミン法（滴定法）	0.1～5.0	2～10	0.2～1	上水試験方法 <sup>-2001</sup> VI-2 17.4
試験法4	電流法（滴定法）	0.1*～5.0	2～10	0.2～1	上水試験方法 <sup>-2001</sup> VI-2 17.5

\* マイクロビューレットを用いた場合の下限値

残留塩素の濃度が低い場合の測定には、古くから使用されていたDPD比色法が適しており、試験法1とした。濃度が高い場合は、ヨウ素滴定法が用いられてきたが、この方法は次亜塩素酸ナトリウムの有効塩素量の測定等にも使用されており、試験法2とした。また、排水等のトリハロメタン生成能試験では、塩素を加えて反応させ、残りの残留塩素を測定する工程があり、環境庁告示法では、残留塩素の測定方法が定められている。このように比較的高濃度の遊離・結合の残留塩素を測定する場合の必要性からDPD滴定法を試験法3、電流滴定法を試験法4とした。

## 7.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 7.4.1 試験方法の概要

#### 7.4.1.1 DPD比色法

残留塩素とジエチル-P-フェニレンジアミン（DPD）とが反応して生成する桃色から桃赤色を、残留塩素標準比色液と比較し、残留塩素の量を求める。

#### 7.4.1.2 ヨウ素滴定法

残留塩素とヨウ化物イオン（I<sup>-</sup>）とが反応して生成する遊離のヨウ素（I<sub>2</sub>）を、チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、残留塩素の量を求める。

#### 7.4.1.3 DPD法

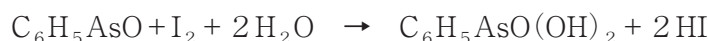
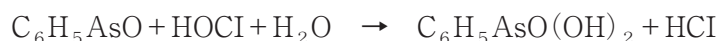
遊離残留塩素とジエチル-P-フェニレンジアミン（DPD）が反応して生成した桃赤色が、硫酸第一鉄アンモニウムの還元により脱色されることを応用して、残留塩素を硫酸第一鉄アンモニウムで滴定する方法である。

#### 7.4.1.4 電流滴定法<sup>2)</sup>

本法は、酸性溶液中において残留塩素によりヨウ化カリウムを酸化させてヨウ素を遊離させ、そのヨウ素をフェニルアルセノオキシド（酸化フェニルヒ素）を用いて電流滴定するものである。

検水中に電流滴定器の電極部を浸すと、遊離ヨウ素などの酸化性物質が含まれると直流電流が流れる。還元剤としてフェニルアルセノオキシド溶液を用い、電流値の降下が見られなくなるまで滴定し、滴定に要した溶液の量から、残留塩素量を計算によって求める方法である。

遊離残留塩素、結合残留塩素の分離測定が可能である。



### 7.4.2 試験方法の選定の考え方

公共用水域では通常残留塩素は低濃度であることから、また現地においても分析が可能なDPD比色法（試験法1）が適している。

工場排水等で残留塩素濃度が高い場合に、ヨウ素滴定法（試験法2）、DPD滴定法（試験法3）、電流滴定法（試験法4）を採用する。

### 7.4.3 試験上の注意事項等

残留塩素は、環境中において速やかに分解するので、採水後できるだけ速やかに測定を行う。

## 7.5 その他

残留塩素は水質環境基準項目には設定されていないが、水道水質基準、水産用水基準が設定されている。それらの基準設定の背景、経緯に関して以下にとりまとめる。

### 7.5.1 水道水質基準<sup>1)</sup>

残留塩素についての法的規定はないが、1950年（昭和25年）の「飲料水の判定標準とその試験方法」において「上水の濁度1度、色度2を超える場合はその残留塩素が0.4 ppm（遊離塩素なら0.2ppm）以上あるか、又は細菌検査の結果が良好でなければならない」と定められている。

1957年（昭和32年）制定の水道法では、衛生上の措置である消毒の基準として、同法施行規則で「給水栓における水の遊離残留塩素を0.1mg/L（結合残留塩素の場合は0.4 mg/L）以上保持するよう塩素消毒すること。ただし、供給する水が病原生物に著しく汚染されるおそれがある場合、または病原生物に汚染されたことを疑わせるような生物もしくは物質を多量に含むおそれがある場合は給水栓における水の遊離残留塩素を0.2 mg/L（結合残留塩素の場合は1.5mg/L）以上とすること」と規定している。

水質基準改正に関連して1992年（平成4年）に出された厚生省生活衛生局水道環境部長通知「水道水質に関する基準の制定について」（平成4年12月21日衛水第264号）の中で、快適項目の臭気に関する水質項目として遊離残留塩素は、消毒の確実な実施を前提として、「1 mg/L程度以下」とする一項が入った。

さらに、2003年（平成15年5月）の厚生労働省令第101号では、残留塩素は水質管理目標設定項目（案）に設定され、その目標値は1 mg/L以下とされている。

WHOの飲料水水質ガイドラインでは、遊離残留塩素のガイドライン値は5 mg/L、モノクロラミンは3 mg/Lである。

### 7.5.2 水産用水基準<sup>3)</sup>

淡水域の水産用水基準は、*Keratella cochlearis*（ツボワムシ類）の急性毒性試験結果0.02mgCl as Cl<sub>2</sub>/Lに適用係数0.1を乗じて0.002mgCl as Cl<sub>2</sub>/Lとなる。

しかし、この濃度は公定法の検出限界値0.01mg Cl as Cl<sub>2</sub>/Lを下回るため、水産用水基準は当面「検出されないこと」と設定された。

## 参考文献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法 解説編，2001.
- 2) 日本水道協会：上水試験法，2001.
- 3) 社日本水産資源保護協会：水産用水基準，2005.

## 8. DO（溶存酸素）

### 8.1 概要

DO（Dissolved Oxygen）とは、水中に溶解している酸素のことで、河川や海域での自浄作用や、魚類等の水生生物の生息には不可欠なものである。

水中における酸素の飽和量は、気圧、水温、塩分等に影響されるが、DOと水質の関係は、水が清澄であればあるほどその温度における飽和量に近い量が含まれ、水温の急激な上昇、藻類の繁殖の著しい場合等では、過飽和になることもある。しかし、生物により分解され易い有機物を含む工場排水や生活排水が水域に排出されると、生物の呼吸や増殖が盛んになり、DOは消費される。また、DOの減少は有機性腐敗物質や硫化物等の還元性物質によっても引き起こされる。DOが欠乏すると、嫌気性状態（還元性の状態）になり、メルカプタンや硫化水素等のガスが発生して<sup>1)</sup>、悪臭の原因となる。そのために、DOは河川、湖沼、海域で水の汚濁指標として用いられている。

### 8.2 基準等

DOの基準値等を表8-1に示す。基準値の詳細については資料編を参照されたい。

表8-1 DOに関する基準一覧（mg/L）

基準名	基準値(mg/L)							測定方法	法令等
	類型	AA	A	B	C	D	E		
生活環境の保全に関する環境基準	水域								
	河川	7.5以上	7.5以上	5以上	5以上	2以上	2以上	JIS K102 32 ウィンクラー-アジ化ナトリウム変法、ミラー変法、隔膜電極法又は隔膜電極を用いる水質自動監視測定装置によりこれと同程度の計測結果の得られる方法	昭和46.12.28環境庁告示第59号
	湖沼	7.5以上	7.5以上	5以上	2以上	—	—		
海域	—	7.5以上	5以上	2以上	—	—			

### 8.3 試験方法

DOの試験方法を表8-2に示す。

表8-2 DOの試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲(mg/L)	精度(CV%)	必要検水量(mL)	出典
試験法1	ウィンクラー-アジ化ナトリウム変法	0.5～	—	100～300	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 32.1
試験法2	隔膜電極法	0.5～	2～10	100～300	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 32.3

DOの試験方法には、ウィンクラー法、ウィンクラー-アジ化ナトリウム変法、ミラー変法、隔膜電極法、蛍光式溶存酸素計等がある。

ウィンクラー法は、清澄な水のDOの測定に用いられているが、わずかでも亜硝酸イオンが含まれていると、分析上の妨害物質となる。この影響を除くための改良方法として、ウィンクラー-アジ化ナトリウム変法が生まれ、標準的な試験方法として河川、湖沼、海域、一般排水等を対象とした試料に広く用いられている。しかし、酸化性物質、還元性物質、着色物質等の影響を受けやすい欠点がある。



ミラー変法は、簡便法として従来から採用されているが、妨害物質が多く、酸化、還元物質、カルシウム、マグネシウム、及び各種の重金属や塩化物イオン等も妨害するので、一般的ではない。

隔膜電極法は、感潮域や洪水時の試料の場合にはイオン強度の影響が大きい、淡水においては測定も容易であり、連続測定も可能であることから、現在広く使用され、BODの測定にも利用されている。しかし、隔膜電極式溶存酸素計には、①水素、硫化水素等のガスによって電解液・アノードが汚染されるため、交換が必要、②隔膜が汚れに弱く、定期的な清掃と交換が必要、特に、隔膜は、使用時間によって膜面に微生物が繁殖して、その分泌物が膜面を汚し、かつ濁りなどの粒子を吸着し易くする。これらの生物及びその生物への付着物（濁質）は定期的に除去することが必要であるが、完全に除去することは難しいので、膜の定期的な交換が必要になる。③頻繁な校正が必要、④pH変動の影響を受ける、⑤DOが消費されるため、検液に流速がないと測定できない等の問題があり、近年、これに変わる測定方法として蛍光式溶存酸素計が開発された。

蛍光式溶存酸素計は、近紫外線を照射すると蛍光を発生する特殊な蛍光物質を用い、この蛍光強度が測定対象中の酸素分子の量により減衰する特性を利用して酸素量を測定するものである。この手法では、①隔膜・電解液・アノード/カソードを使用しない、②清掃、校正などのメンテナンスが容易、③測定妨害物質がほとんどない、④検液の流速は必要としない等、隔膜電極法における問題点をほとんど解決しており、センサー部に塗布された蛍光物質は隔膜式に比べ、汚れに強いことから連続測定も可能である。これらのことから、隔膜電極法に変わる手法として期待されている。

## 8.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 8.4.1 試験方法の概要

#### 8.4.1.1 ウィンクラー-アジ化ナトリウム変法

試料に硫酸マンガンを(II)溶液とアルカリ性ヨウ化カリウム-アジ化ナトリウム溶液を加えて溶存酸素と反応させ、水酸化マンガンを(III)を生成させる。次いで硫酸を加え、水酸化マンガンを(III)の沈殿を溶かし、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶存酸素の量を定量する。

#### 8.4.1.2 隔膜電極法

ポリエチレンやテフロンの隔膜を利用して、検水中の溶存酸素だけを透過させ、この溶存酸素と金属電極によって発生する電流値から溶存酸素の濃度を測定する。

隔膜電極法によるDOの測定では、温度と全イオン強度の影響が大きい。温度は、測定溶液中の酸素の溶解度及び膜を通る酸素の拡散速度を変化させるため、温度補償を行うことが必要である。市販の溶存酸素計は、温度補償回路を組み込んでいるが、低温の場合に温度補償が不十分になることがある。このような場合には、試料と同じ温度で溶存酸素計のスパン調整を行うとよい。

#### 8.4.2 試験方法の選定の考え方

生活環境の保全に関する環境基準及び水産用水基準では、DOの試験法としてウィンクラー-アジ化ナトリウム変法、ミラー変法、隔膜電極法の三法が指定されている。

試験方法の選定にあたっては、河川、湖沼、海域等の公共用水域の試料を対象とした通常の試験には、比較的妨害物質が少なく、BODの測定方法にも用いられているウィンクラー-アジ化ナトリウム変法を用い、現地で測定する場合や、短時間で多数の検体を測定する場合は、測定方法が簡単な隔膜電極法を用いる。

特に現地測定は、ハンディタイプの酸素計を用いて行うこととなるが、測定に使用する電極の性能により、精度が変わるので、仕様の前には電極の点検、校正が必要である。最近では、電極に電解液等が不要で、汚れや、塩素、カリウム等のイオンの影響を受けない蛍光式酸素計も開発されている。

#### 8.4.3 試験上の注意事項等

##### 8.4.3.1 試料の保存

溶存酸素は、水温や気圧、共存物質の影響を受けて容易に濃度が変動するため、試料採取後直ちに試験を行う。直ちに試験できないときは、ウィンクラー-アジ化ナトリウム変法に示される方法により溶存酸素を固定すれば、5～6時間保存することができる<sup>2)</sup>。

##### 8.4.3.2 前処理

前述したとおり、溶存酸素は、水温や気圧、共存物質の影響を受けて容易に濃度が変動するため、直ちに試験を行えない場合は、ウィンクラー-アジ化ナトリウム変法に示される方法により現場で溶存酸素の固定を行い、硫酸添加以下の操作は、試験室へ持ち帰ってから行う。以下に、前処理時の注意事項を述べる。

###### ① 試料が著しく着色したり濁りがある場合

共栓付ガラス瓶（容量1000mL）に試料を十分あふれさせる。これに硫酸カリウムアルミニウム溶液（100g/L）10mLとアンモニア水1～2mLを加えて密栓し、転倒させながら約1分間混合させた後、静置する。懸濁物が沈降した後、サイホンを用いて上澄み液を静かに気泡が入らないように酸素瓶に分取する。

###### ② 試料中に鉄（Ⅱ）が多量に共存する場合

硫酸の添加前にフッ化カリウム溶液（300g/L）1mLを加えることにより、鉄（Ⅲ）が100～200mg/L含まれていても妨害しない。

###### ③ 試料中に残留塩素等の酸化性物質を含む場合

空試験として別の酸素瓶に試料を採取し、これにアルカリ性ヨウ化カリウム-アジ化ナトリウム溶液1mLと硫酸1mLを加えて密栓し、転倒混合後、硫酸マンガン（Ⅱ）溶液1mLを加えて密栓し、転倒混合する。これを検水と同じ操作によって滴定し、溶存酸素の量を補正する。

#### ④ 試料中に還元性物質を含む場合

アルカリ性ヨウ化カリウム-アジ化ナトリウム溶液の代わりにヨウ素-アルカリ性ヨウ化カリウム溶液を加える。空試験として別の酸素瓶に試料を採取し、これにヨウ素-アルカリ性ヨウ化カリウム溶液 1 mLと硫酸 1 mLを加えて密栓し、転倒混合後、硫酸マンガン（Ⅱ）溶液 1 mLを加えて密栓し、転倒混合する。これを検水と同じ操作によって滴定し、溶存酸素の量を補正する。

#### ⑤ 試料が海水の場合

海水は微生物を含む場合が多いから、反応を速めて手早く試験する。反応促進のために硫酸マンガン（Ⅱ）溶液とアルカリ性ヨウ化カリウム-アジ化ナトリウム溶液をそれぞれ 2 倍量添加し、次に硫酸を 2 倍量加える。

### 8.5 その他

#### 8.5.1 基準等

環境基準の基準値の決定にあたっての考え方は、当時（1970年）の“水質審議会”に提出された資料によれば以下の通りである。

##### 8.5.1.1 河川

人為的汚濁のほとんどない河川におけるDOは7.5ppm以上であり、また水産利用の面からするとサケ、マス等のふ化の際の環境条件としては7.0ppm以上が適当とされている。その他一般の水産生物の生育は、ohio川の水産用水の流水基準が5.0ppm以上とされているのを一例として5.0ppm以上が適当である。一方、農業用水としては、5.0ppm以下であると根ぐされ病等の障害が起こるとされている。また、環境保全上の基準としては嫌気性発酵を防止し、臭気を生じない限界として2 ppm以上とするのが適当であるとされている<sup>3)</sup>。

##### 8.5.1.2 湖沼

一般に、比較的清浄な湖沼のDOは7.5ppm以上と考えられている。また、水産用水としてアユ、サケ等は7.5ppm以上あれば十分である。その他、コイ、フナ等の一般の水産生物の生息阻害の限界としては6 ppmといわれているが、プランクトンの存在によっては、時によりDOが低下することがあり、それを勘案して6.5ppm以上とした。また、環境保全の観点からみれば、臭気の発生限界として2 ppm以上としたのは河川の場合と同様である<sup>3)</sup>。

##### 8.5.1.3 海域

海域のDOは塩化物イオンの存在により湖沼より一般に低い値を示す。また、水産についてはDO 5 ppm以上で十分と考えられるが、A類型については、人為的汚染がほとんどない水域の実測値から判断し基準値を定めた。また、環境保全の点では河川と同様に臭気の着臭限界として2 ppm以上とした<sup>3)</sup>。

### 8.5.2 酸素飽和百分率

酸素飽和百分率とは、水中のDO量の同温同圧下における純水中の飽和酸素量に対する百分率をいう。試料中のDO量をDOmg/Lとし、試料採取時の気圧をBhPaとし、表8-3から採取時と同一の水温で気圧1,013hPaのもとにおける純水中の飽和溶存酸素量 $DO_T$ mg/Lを求め、次式によって酸素飽和百分率を算出する。

$$\text{酸素飽和百分率 (\%)} = \frac{DO}{DO_T \times \frac{B}{1,013}} \times 100$$

表8-3 水中の飽和溶存酸素量\*

温度 ℃	水中の塩化物イオン mgCl <sup>-</sup> /l					塩化物イオン100 mgCl <sup>-</sup> /lごとに差し 引く溶存酸素 mgO/l
	0	5 000	10 000	15 000	20 000	
	溶存酸素 mgO/l					
0	14.16	13.40	12.63	11.87	11.10	0.0153
1	13.77	13.03	12.29	11.55	10.80	0.0148
2	13.40	12.68	11.97	11.25	10.52	0.0144
3	13.04	12.35	11.65	10.95	10.25	0.0140
4	12.70	12.03	11.35	10.67	9.99	0.0135
5	12.37	11.72	11.06	10.40	9.74	0.0131
6	12.06	11.42	10.79	10.15	9.51	0.0128
7	11.75	11.15	10.52	9.90	9.28	0.0124
8	11.47	10.87	10.27	9.67	9.06	0.0120
9	11.19	10.61	10.03	9.44	8.85	0.0117
10	10.92	10.36	9.79	9.23	8.66	0.0113
11	10.67	10.12	9.57	9.02	8.47	0.0110
12	10.43	9.90	9.36	8.82	8.29	0.0107
13	10.20	9.68	9.16	8.64	8.11	0.0104
14	9.97	9.47	8.97	8.46	7.95	0.0101
15	9.76	9.27	8.78	8.29	7.79	0.0099
16	9.56	9.06	8.60	8.12	7.63	0.0096
17	9.37	8.90	8.44	7.97	7.49	0.0094
18	9.18	8.73	8.27	7.82	7.36	0.0091
19	9.01	8.57	8.12	7.67	7.22	0.0089
20	8.84	8.41	7.97	7.54	7.10	0.0087
21	8.68	8.26	7.83	7.40	6.97	0.0086
22	8.53	8.11	7.70	7.26	6.85	0.0084
23	8.39	7.98	7.57	7.16	6.74	0.0082
24	8.25	7.85	7.44	7.04	6.65	0.0081
25	8.11	7.72	7.32	6.95	6.52	0.0079
26	7.99	7.60	7.21	6.82	6.42	0.0078
27	7.87	7.48	7.10	6.71	6.32	0.0077
28	7.75	7.37	6.99	6.61	6.22	0.0076
29	7.64	7.26	6.88	6.51	6.12	0.0076
30	7.53	7.16	6.78	6.41	6.03	0.0075
31	7.43	7.06	6.66	6.31	5.93	0.0075
32	7.32	6.96	6.59	6.21	5.84	0.0074
33	7.23	6.86	6.49	6.12	5.75	0.0074
34	7.13	6.77	6.40	6.03	5.65	0.0074
35	7.04	6.67	6.30	5.93	5.56	0.0074

※ JIS K 0102 32-2008

## 参考文献

- 1) 長谷川・村上：土木技術資料, 13, No.6.
- 2) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.
- 3) 日本化学会編：環境の基準, 丸善, 1979.

全般的には次の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法, 2008.
- 2) JIS K 0101 工業用水試験方法, 1998.
- 3) 並木博編：詳解 工場排水試験方法解説, 日本規格協会, 2008.
- 4) 日本水道協会：上水試験方法, 2001.

## 9. BOD（生物化学的酸素要求量）

### 9.1 概要

BOD（Biochemical Oxygen Demand）、生物化学的酸素要求量（JISでは、生物化学的酸素消費量という）は、水質汚濁を示す代表的な指標であり、溶存酸素（DO）の存在する状態で、水中の微生物が増殖や呼吸作用によって消費する酸素をいい、通常20℃、5日間で消費されたDO（mg/L）で表す。

BODに関係する物質は、①好気性微生物によって分解される炭素系有機物、②ニトロソモナス、ニトロバクター等の硝化細菌によって分解される窒素化合物等がある。一般にBODは、①の炭素系有機物の分解によるものが主であるが、生物化学的処理を行った処理水等では、硝化細菌が繁殖していることがあり、②の窒素系有機物の分解（硝化）が行われ、酸素が消費される。通常、①の炭素系有機物が約90%分解するには12～14日かかり、この分解が完了するころから、②に属する窒素系有機物の分解が始まるといわれている。しかし、工場排水、し尿及び家庭排水等の有機物を多く含んだ排水を、好気性微生物の処理方法である活性汚泥法、接触酸化法、散水ろ床法等で処理した水、及びその処理水等が流入している河川水等は、5日間のBOD試験中に②の硝化反応が進行して、硝化細菌によって酸素が消費され、BOD値が高くなることがある。硝化による酸素の消費は、水中の窒素化合物の量に対応せず、硝化細菌の量によって変化することもあり、目的によっては硝化作用を抑制して測定する必要がある。

河川等の有機汚濁指標としてのBOD等が問題視された背景には、昭和33年に紙パルプ事業所の排水によって江戸川河口部の水産業に被害が生じたとして紛争があり、大きな社会問題となった。これが契機となって同年12月に「公共用水域の水質の保全に関する法律」及び「工場排水等の規制に関する法律」が制定された。これに伴って江戸川に指定水域が設けられ、同水域に排出される各種事業所の排水の水質基準が規定され、BOD、COD等の基準値が設けられた。

湖沼、海域では、BODでなくCODの測定が行われる。それは、これらの水域で藻類が繁殖している時（活性の良い状態）は、微生物の分解を受けにくいいため、BODとして計測されないからである。しかし、藻類も活性が低下したり、死滅すると微生物の分解を受ける。従って、この状態の藻類は易分解性の有機物であり、微生物分解でDOを消費してBODに寄与することになる。

BODの環境基準は、表9-1に示すように河川で類型別に定められている。河川の自浄機能を維持するためには、4～5mg/L以下に保つ必要があるとされ、また、環境保全の面からは、臭気限界からいってDOの関連で考えれば、10mg/L以下とされている。魚類に対しては、溪流等の清水域に生息するイワナやヤマメ等は2mg/L以下、サケ、アユ等は3mg/L以下、比較的汚濁に強いコイ、フナ等では5mg/L以下が必要とされている。人為的汚染のない河川のBODは、おおむね1mg/L以下である。

## 9.2 基準等

BODの基準値等を、表9-1に示す。基準値の詳細については資料編を参照されたい。

表9-1 BODに関する基準一覧(mg/L)

基準名	基準値(mg/L)							測定方法	法令等
	類型 水域	AA	A	B	C	D	E		
生活環境の保全に関する環境基準	河川	1以下	2以下	3以下	5以下	8以下	10以下	JIS K102 21 一般希釈法 (DOの測定はJIS K102 32による)	昭和46. 12. 28環境庁告示第59号
水質汚濁防止法に基づく排水基準	160(河川)、日平均値120								昭和46. 6. 21総理府令第35号
下水道法に基づく下水排除基準	600以下(製造業又はガス供給業者300以下)								

## 9.3 試験方法

BODの試験方法を表9-2に示す。

表9-2 BODの試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 1	一般希釈法	0.5～	-	～1000	JIS K 0102 <sup>-1998</sup> 21

BOD試験方法には、一般希釈法と自動測定法がある。自動測定法には、一般希釈法を自動化し、DOの測定を隔膜電極法等で行うもの、あるいはバイオセンサーを利用してBODを測定するものがある。微生物を利用するBODセンサーは、短時間で測定できるが、必ずしも一般希釈法と一致しておらず、今後の開発が待たれるところである

## 9.4 試験方法の概要と選定の考え方

### 9.4.1 試験方法(一般希釈法)の概要

元来、BODの概念は、河川の汚染から出発したものである。1884年、Dupreが水中のDOは、微生物によって消費されることを確かめたことに端を発し、Adeneyらとその酸素消費量を河川等の汚染度の指標としてとりあげたものである。すなわち、河川に放流される下水について、種々の化学試験を行うと同時に、その下水が放流された河川の下流についても試験調査を行い、両方の結果を比較してみたところ、BODが他の化学試験(窒素化合物量やCOD等)よりもはるかに河川等の汚染度に一致していることを発見した<sup>1)</sup>。その後、1898年、英国下水委員会が排水及び河川水の測定方法として採用し、BOD試験方法[BOD<sub>5</sub>(65 °F = 18.3°C)]は1913年にほぼ確立された。この65 °F(18.3°C)は、英国の河川の平均水温であり、「5日間」は英国河川の最大流速時間(水源から海に達するまでの時間)に相当する。

試験方法は、試料をそのまま、または希釈して検水とし、その一部でDOを測定し、残りは、フラン瓶に入れて密栓する。これを20°Cで5日間、暗所で培養した後、DOを測定し、両者の差と希釈率からBOD(mg/L)を算出する。

現行の20℃、5日間のBOD試験は、米国で1918年、Theriautt & Hommonによる組織的な研究の結果、1936年版Standard Methodsに採用されたのが初めてである<sup>2)</sup>。日本で採用しているBODの試験方法は、Standard Methodsを標準法として採用したものである。

BODに関与する有機物質等を大別すると、次の3つのグループに分けられる。

- ① 炭素系の有機物で、好気性微生物によって分解されるもの。
- ② 窒素化合物で、特殊な細菌（ニトロソモナス、ニトロバクター等の硝化細菌）によって分解されるもの。例えば、有機窒素化合物、アンモニウムイオン、亜硝酸イオン等。
- ③ 水中の溶存酸素を化学的に消費する被酸化性物質。例えば、亜硫酸イオン、硫化物、鉄（Ⅱ）等。

有機物の分解に伴う酸素消費の過程は、2段階に分けられる。第1段階は、炭素系有機物（主に炭化水素、炭素、水素からなる有機物）の分解で、5日間で70～80%分解され、12～14日で約90%分解される。第2段階は、窒素系有機物の分解で、約20日で安定する。5日間BOD（BOD<sub>5</sub>）は、この第1段階の有機物の分解作用による酸素消費を示そうとするものである。BOD測定における酸素消費の内容を図9-1に示す。

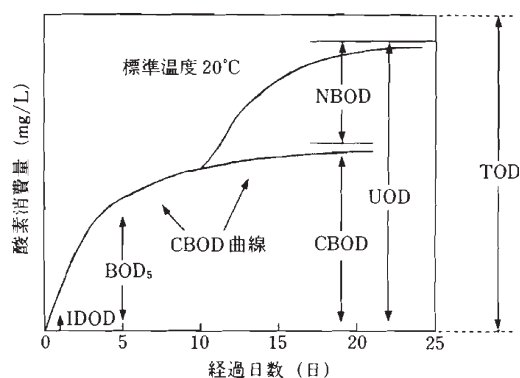


図9-1 BOD測定における酸素消費の内容<sup>3)</sup>

IDOD（Immediate Dissolved Oxygen Demand、瞬時の酸素消費量）：試験開始後15分間の酸素消費量。微生物反応によらない酸素の消費量〔硫化物、亜硫酸塩、鉄（Ⅱ）等の還元性物質が共存する場合〕で、BODとは区別する。

CBOD（ATU-BOD）：炭素系有機物（分解されやすい）の分解によるBOD。5日間のBOD試験中に硝化作用による酸素消費を抑制したBODのことで、硝化抑制剤として、N-(2-プロペニル)チオ尿素（N-アリルチオ尿素）または2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン粉末を添加する。ATUはアリルチオ尿素（Allyl Thio Urea）の略。

NBOD：窒素系有機物（分解されにくい）の分解及び硝化作用によるBOD。

UOD（Ultimate Oxygen Demand、究極酸素消費量）：微生物による酸素消費の最終量。



この段階まで酸化が完了 するためには約100日を要する。

TOD (Total Oxygen Demand。全酸素消費量)：有機物及び無機物を完全に酸化分解した場合の酸素消費量。

一般にいわれているBODは、水中に含まれる溶解性及び不溶解性成分を含んだBODを表したものであり、溶解性BODとは区別される。溶解性BODは、水中に含まれる不溶解性成分 (SS分) を除いた水のBODを表したものである。

BODの自動測定法には溶存酸素計が用いられる。この方法では、酸素を飽和にした検水をフラン瓶に入れ、一定時間ごとにDO値を測定し、DOが消費されると試料を曝気して酸素を飽和状態にして再びDO量の測定を続ける。このようにして、消費されるDO量を積分して BODを算出する。また、溶存酸素計での測定は、第1段階のBOD反応を一次反応として求める、脱酸素係数 (BOD物質分解係数) を算出するのに利用できる。

種々の有機物質の酸化率を表9-3に示す。

表9-3 種々の有機物の酸化率 (%)<sup>4)</sup>

物質名	示性式	BOD <sub>5</sub> <sup>*2</sup>	COD <sub>Mn</sub>	COD <sub>Cr</sub>	TOC	TOD
ギ酸	HCOOH	52~68	1~14	99	100	86.2
酢酸	CH <sub>3</sub> COOH	76~88	54~87	90~100	100	101.8
プロピオン酸	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	40~96	8~10	74~97	100	95.2
酪酸	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	50	4	98	87.3	90.7
リンゴ酸	HOOCCH <sub>2</sub> CH(OH)COOH	48	77	95.5	88.3	92.1
ホルムアルデヒド	HCHO	30~40 (64) <sup>*1</sup>	40~70 (18) <sup>*1</sup>	50~76 (74) <sup>*1</sup>	90.1	103.1
アセトアルデヒド	CH <sub>3</sub> CHO	32~62 (50) <sup>*1</sup>	24~35 (8.3) <sup>*1</sup>	60 (74) <sup>*1</sup>	—	—
アセトン	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	20~65	20	60~96	77	—
メチルエチルケトン	CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13~87	<1	78	90	85.1
メタノール	CH <sub>3</sub> OH	51~80	27	95.3	98~106	86.6
エタノール	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	50~80	9~11	80~95	88~105	95.8
i-プロピルアルコール	CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	7~66	3	93.3	—	—
グリセリン	HOCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> OH	50~66	52	96	104	94.4
酢酸エチル	CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20~70	4	78	79	—
ベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	16.3	0~35	8~47 (100) <sup>*1</sup>	—	—
トルエン	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	1~28 (30) <sup>*1</sup>	1 (0.3) <sup>*1</sup>	22	—	—
フェノール	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	60~80	63~80	98.7	87.5	89.5
アニリン	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	2~47	86~104	128	104	88.7
サリチル酸	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)COOH	60	81	5.9	93.8	100.7
グルコース	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	50~70	46~80	96~98	96	98.2
ラクトース	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> ·H <sub>2</sub> O	40~61 (32) <sup>*1</sup>	16~70 (32) <sup>*1</sup>	99.1	37.3 <sup>*1</sup>	94.9
可溶性でんぷん	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	>43	6	>87	82.6	90.5
グルタミン酸	HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> )CHCOOH	44~70	6	100~103	99	99
尿素	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.47	0.1	—	105	95~101

\*<sup>1</sup> 土木研究所水質研究室の内部資料による。

\*<sup>2</sup> BOD<sub>5</sub>の酸化率は、測定濃度、植種液の種類等の測定条件による影響が大きい。

#### 9.4.2 試験方法の選定の考え方

BOD試験方法は、法律で規制されている20℃、5日間の一般希釈法とする。

なお、DOの測定には環境負荷の低減から隔膜電極法等のDO計を用いても良い。

#### 9.4.3 試験上の注意事項等

##### 9.4.3.1 試料の保存

BOD試験は、試料採取後できるだけ早く行わなければならない。試料採取後は、すみやかに試験室へ運搬し、試験に供する。やむなく保存する場合は、0~10℃の暗所で凍結させないようにする。この場合も、なるべく早く試験を行わなければならない。

#### 9.4.3.2 前処理

次のような試料の場合は、検水の分取に先だって、あらかじめ前処理することが必要である。

① 試料が酸性またはアルカリ性の場合

水酸化ナトリウム水溶液 (40g/L) または塩酸 (1 + 11) でpHを約7にする。

② 試料中に残留塩素 (塩素消毒等の処理水) を含む場合

あらかじめ検水100mLにアジ化ナトリウム0.1g、とヨウ化カリウム1gを加えて振り混ぜた後、塩酸 (1 + 1) を加えてpHを約1とし、暗所に数分間放置する。検水中の残留塩素によって遊離したヨウ素をでんぷん溶液を指示薬として、12.5mmol/L 亜硫酸ナトリウム溶液でヨウ素でんぷん溶液の青色が消えるまで滴定する。この試験で求めた滴定量の亜硫酸ナトリウム溶液を検水に加えて残留塩素を還元した後、植種希釈水を用いて通常の希釈操作を行う。必要があれば、①と同様にしてpHを調整する。なお、これらの操作で残留塩素の除去や酸、アルカリの中和により検水の液量が増加した場合は、BOD値を補正する。

③ 試料中のDOが過飽和の場合

冬季に採取した試料等、温度が20℃以下のときは、20℃にしたときにDOが過飽和になりやすい。また、藻類等の植物プランクトンの多い河川水や湖沼水では、光合成によって発生した酸素により過飽和になりやすい、これらの試料では、培養中に気泡が生じたり、気体がフラン瓶外に散逸することもあるので、あらかじめ温度を約20℃に調節して、曝気する等の方法によりDOを20℃の飽和量近くに減少させておく。

④ 生物化学的処理を行った処理水等の場合

下水処理水等では、硝化細菌が多量に繁殖していることがある。このような試料を標準法で測定した場合、硝化作用によるBODが加算されて異常に高いBOD値を示すことがある。硝化作用を抑制した状態のBODを測定するには、希釈検水1LにN-(2-プロペニル) チオ尿素 (N-アリルチオ尿素) 2mgまたは2-クロロ-6-(トリクロロメチル) ビリジン粉末10mgが含まれるように添加する。

#### 9.5 その他

イギリス王室下水処理委員会 (1898年) は、テムズ川流域の下水処理検討報告の中で、BODについて「通常の下流または放流水の公害発生力は、河川水中におけるその酸素消費力におおよそ比例し、酸素吸収の度合いにもとづくテストが、下水の放流により河川に公害が発生するかどうかを測定するための最も確実なテストである」と述べている。この委員会は、16年間にわたり、テムズ川の広範囲においてBODと河川の清浄度について徹底的な調査研究を行い、その研究成果 (表9-4、9-5) から、表9-6に示す河川の清浄度をBODで表現した。

この、河川の清浄度のBODによる分類は、日本でも修正されて河川の環境基準として採用されている。

表9-4 外観による河川清浄度の分類 (Adeney) <sup>5)</sup>

状 態	非常に清浄	清 浄	かなり清浄	中ぐらい	疑わしい	悪 い
懸濁物	清 澄	清 澄	かなり清澄	かなり清澄	僅かに混濁	混 濁
蛋白質光 (Opalescence)	透 明	透 明	僅か蛋白光	明らかに蛋白光	蛋白質光	蛋白質光
におい(びん中で ふりまぜ)	無	かすかに土臭	顕著に土臭	土壌生物臭	強い土壌生物臭	石けん・し尿・ 腐敗臭
外 観	清 澄	—	僅かに 褐色蛋白光	褐色・蛋白光	黒 っ ぽ い	黒 褐・Soapy
デリケートな魚	豊 富	乏 し い	多分いない	い な い	い な い	い な い
強 い 魚	—	豊 富	豊 富	生 息	乏 し い	い な い
浅瀬の石	清浄・露出	清 浄	褐色水わた薄膜	褐・暗緑被膜	褐色水わた被膜	灰白生物・沈で ん膜
淵の石	清浄・露出	淡褐色薄膜	褐色水わた被膜	褐色沈でん被膜	褐色水わた膜	黒褐泥による膜
水草	乏 し い	豊 富	豊 富	おびたしい	豊 富	乏 し い
緑 藻	乏 し い	浅瀬に中ぐらい	浅瀬に豊富	豊 富	おびたしい	局所におびた しい
灰白色藻類	—	—	—	—	存 在	豊 富
昆虫・幼虫等	—	—	—	豊 富 (緑藻中に)	豊 富 (緑藻中に)	おびたしい (緑藻中に)

表9-5 BODその他により表した河川水の不純度の限界値 (Adeney) <sup>5)</sup>

	河川の状態	(a) 下水放流口の土流				(b) 下水放流口の下流			
		分析値 平均	検体数	分析値の範囲	平均値を 超える検 体数(%)	分析値 平均	検体数	分析値の範囲	平均値を 超える検 体数(%)
5 日 間 B. O. D. (65°F) (P. P. 100,000)	V. C. (非常に清浄)	0.11	12	0.03 ~ 0.26	40	0.09	7	0.00 ~ 0.18	57
	C. (清 浄)	0.21	71	0.05 ~ 0.50	66	0.19	87	0.01 ~ 0.48	61
	F. C. (かなり清浄)	0.30	37	0.06 ~ 0.70	62	0.26	43	0.05 ~ 0.59	65
	M. C. (中ぐらい)	0.32	14	0.11 ~ 0.64	57	0.31	71	0.06 ~ 0.64	46
	D. (疑わしい)					0.48	85	0.16 ~ 1.27	58
S. S. (P. P. 100,000)	V. C.	0.40	5	trace ~ 1.20	60	0.97	43	0.23 ~ 2.64	58
	C.	1.25	42	trace ~ 4.90	59	1.71	32	0.6 ~ 5.7	53
	F. C.	1.70	21	0.30 ~ 3.40	52	1.14	21	0.3 ~ 2.7	52
	M. C.	2.38	10	0.70 ~ 8.10	80	1.53	41	0.2 ~ 2.1	49
	D.					2.15	53	0.6 ~ 18.2	64
D. O. (採水時) (C. C. / l)	V. C.	7.45	8	6.68 ~ 8.76	60	3.32	37	1.1 ~ 10.7	68
	C.	6.23	30	3.27 ~ 10.5	67	7.50	4	6.80 ~ 7.43	50
	F. C.	6.63	8	4.00 ~ 7.98	66	6.50	32	3.20 ~ 7.98	40
	M. C.	5.31	4	4.08 ~ 5.81	25	6.18	21	3.57 ~ 8.25	42
	D.					5.57	33	3.10 ~ 9.24	51
アンモニア性 窒 素 (P. P. 100,000)	V. C.	0.03	12	0.001 ~ 0.004	90	0.087	45	0.006 ~ 0.657	73
	C.	0.024	72	0.002 ~ 0.192	81	0.024	87	0.002 ~ 0.216	71
	F. C.	0.047	39	0.005 ~ 0.294	77	0.087	45	0.006 ~ 0.657	73
	M. C.	0.063	14	0.008 ~ 0.206	71	0.071	71	0.005 ~ 0.394	68
	D.					0.252	89	0.029 ~ 0.849	63
B.					0.665	47	0.084 ~ 1.650	60	

表9-6 BODと河川清浄度の関係

河川の清浄度	非常に清浄	清 浄	かなり清浄	疑わしい	不良
5日間BOD	1	2	3	5	10

## 参考文献

- 1) 萩原耕一：BOD試験法解説－増訂版－， p.3， 韻文堂， 1964.
- 2) 福永勲：用水と廃水， 22, 11, 3, 1980.
- 3) 国土交通省近畿地方整備局 近畿技術事務所：水質調査の基礎知識， 2003.
- 4) 建設省建設技術協議会水質連絡会監修：河川水質試験方法（案）， P.431, 1997.
- 5) Adeney,W.E.:The Principles and Practice of the Dilution method of Swage Disposal.  
Cambrige University Press, London, 1928.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法， 2008.
- 2) 並木博編：詳解 工場排水試験方法解説， 日本規格協会， 2008.
- 3) 日本水道協会：上水試験方法， 2001.

## 10. COD（化学的酸素要求量）

### 10.1 概要

COD（Chemical Oxygen Demand）、化学的酸素要求量（JISでは、化学的酸素消費量という）は、水の有機汚濁を示す代表的な指標で、BODとともに広く一般に用いられている。CODは、水質関係の各種法令で規制項目として採用されており、水質総量規制では指定項目とされている。試験方法は、試料に酸化剤を加え、一定条件下で反応させ、そのとき消費した酸化剤の量を酸素の量に換算して表すものである。測定値は被酸化物質の量を表す。被酸化物質としては、各種有機物、亜硝酸塩、鉄（Ⅱ）塩、硫化物等の還元物質が考えられるが、特殊な水を除いて、有機物が主要なものである。BODと比べて短時間で測定できるが、使用する酸化剤の種類や濃度、液性、加熱温度、加熱時間等の条件によって、測定値は異なってくる。したがって、CODといっても一義的なものではない。

一般的にいわれているCODは、水中に含まれる溶解性及び不溶解性成分を含んだCODを表したものであり、溶解性CODとは区別される。溶解性CODは、水中に含まれる不溶解性成分（SS分）を除いた水のCODを表したものである。

### 10.2 基準等

CODの基準値等を、表10-1に示す。基準値の詳細については資料編を参照されたい。

表10-1 CODに関する基準一覧（mg/L）

基準名	基準値(mg/L)							測定方法	法令等
	類型	AA	A	B	C	D	E		
生活環境の保全に関する環境基準	水域							JIS K102 17 滴定法(過マンガン酸カリウム酸化法)	昭和46. 12. 28環境庁告示第59号
	湖沼	1以下	3以下	5以下	8以下	—	—		
	海域	—	2以下	3以下	8以下	—	—		
水質汚濁防止法に基づく排水基準		160(湖沼、海域)、日平均値120							昭和46. 6. 21総理府令第35号
水浴場水質基準	類型	水質AA	水質A	水質B	水質C	不適		JIS K102 17 滴定法(過マンガン酸カリウム酸化法)	平成9. 4. 11環水管第115号環境庁水質保全局長通知
		2以下(湖沼3以下)	5以下	8以下	8超	—			

### 10.3 試験方法

CODの試験方法を表10-2に示す。

CODの試験方法には、過マンガン酸カリウムを酸化剤に用いて、試料を酸性で反応させて測定する方法（100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量、略してCOD<sub>Mn</sub>法）、試料をアルカリ性で反応させて測定する方法（アルカリ性過マンガン酸カリウムによる酸素消費量、略してCOD<sub>OH</sub>法）、及び二クロム酸カリウムを酸化剤として、強酸性で反応させて測定する方法（二クロム酸カリウムによる酸素消費量、略してCOD<sub>Cr</sub>法）がある。測定して得られる値は、過マンガン酸カリウムより酸化力の強い二クロム酸カリウムを用いるCOD<sub>Cr</sub>法が最も高く、次いでCOD<sub>Mn</sub>、COD<sub>OH</sub>の順となる。COD<sub>Cr</sub>法は、酸化

表10-2 CODの試験方法一覧

	試験方法の名称	定量範囲 (mg/L)	精度 (CV%)	必要検水量 (mL)	出典
試験法 1	過マンガン酸カリウム酸性法	0.5~11	-	100	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 17
試験法 2	過マンガン酸カリウムアルカリ性法	~8	-	50	JIS K 0102 <sup>-2008</sup> 19

率が高いことから、水中の有機物の総量に近い値が得られるが、過マンガン酸カリウムを用いる方法ではすべての有機物を酸化できない。有機物の酸化分解の程度は、有機物の種類によって異なる。過マンガン酸カリウムによる酸化率（対理論値）は、糖類が50~70%、乳酸等炭素数の多い有機酸が10~70%、酢酸等低分子有機酸等が3~40%、含窒素有機化合物が10~50%、ケトン類、アルデヒド類、芳香族が10%前後であり、有機塩素化合物は非常に低い<sup>1)</sup>。したがって、COD<sub>Mn</sub>法及びCOD<sub>OH</sub>法は、有機物の絶対量を示すものではなく、制約された条件下での有機物量を意味している。CODの分析は、国際的にはCOD<sub>Cr</sub>法が主流となっているが、日本ではCOD<sub>Mn</sub>法が主な方法として用いられている。

#### 10.4 試験方法の概要と選定の考え方

##### 10.4.1 試験方法の概要

###### 10.4.1.1 過マンガン酸カリウム酸性法 (COD<sub>Mn</sub>)

試料を硫酸酸性とし、これに硝酸銀または硫酸銀、及び酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え、沸騰水浴中で30分間反応させ、消費された過マンガン酸カリウムの量を滴定で求め、相当する酸素の量で表す。

###### 10.4.1.2 過マンガン酸カリウムアルカリ性法 (COD<sub>OH</sub>)

試料をアルカリ性とし、酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え、沸騰水浴中で20分間反応させ、消費された過マンガン酸カリウムの量を滴定で求め、相当する酸素の量で表す。

##### 10.4.2 試験方法の選定の考え方

試験方法の選定は、試験結果の利用目的に関連する。CODを有機物量の相対的な指標とする場合は、酸化率は高くないが、再現性がよく簡便に扱えるCOD<sub>Mn</sub>法が適している。

河川、湖沼、海域等の公共用水域の試料を対象とした通常の試験は、COD<sub>Mn</sub>法を標準法としている。COD<sub>OH</sub>法は環境基準の海域の項に定められており、B類型の工業用水及び水産2級のうちノリ養殖の利水点における測定方法はアルカリ性法が指定されている。

### 10.4.3 試験上の注意事項等

#### 10.4.3.1 試料の保存

水中の有機物は、水中に存在する微生物の分解を受けやすいことから、試料採取後は、すみやかに試験室へ運搬し、試験に供する。やむなく保存する場合は、0～10℃の暗所で凍結させないようにする。この場合も、なるべく早く試験を行わなければならない。

#### 10.4.3.2 試験上の注意

COD<sub>Mn</sub>法は、試料中に塩化物イオンが多量に含まれていると、塩素イオンの一部が酸化されて遊離塩素となり、COD値が高くなる。通常の淡水では塩素イオンが200mg/Lを超えることはないが、試験の際は、試料の塩素イオンの量に注意が必要である。塩素イオンを多量に含む試料の試験は、塩素イオンを塩化銀として沈殿させてから酸化する方法と溶液をアルカリ性にして酸化を行う方法がある。塩化銀の沈殿を生成させて酸化する方法は、添加する硝酸銀、硫酸銀の量が試験法によって異なるので注意が必要である。

## 10.5 その他

環境基準は河川についてはBODで、湖沼及び海域についてはCODで設定されている。これは、河川は流下時間が短くその間に水中の酸素を消費するような生物によって酸化されやすい有機物を問題にすればよいのに対し、湖沼は滞留時間が長く有機物が生物化学的に酸化し、溶存酸素を消費する時間は5日間以上になるので、有機物の全量を問題にしなければならないということと、湖沼には光合成によって有機物を生成し、溶存酸素の生成と消費の両方を行う藻類が大量に繁殖しているためBODの測定値の意味が不明確になりがちなためである。

閉鎖性水域の有機汚濁の原因として、水域内部において生産された内部生産CODがある。これは植物プランクトンや藻類等が光合成により生産した有機物であり、水温が高く、植物プランクトンの活動が活発な夏季等においてCODに占める割合が大きい場合が多い。海域のB類型の工業用水及び水産2級のうちノリ養殖場として利用されている水域のCODは、アルカリ性での過マンガン酸カリウムによる方法(COD<sub>OH</sub>)が採用されている。COD<sub>OH</sub>の測定値はCOD<sub>Mn</sub>よりさらに低くなる。

人為的汚濁のない水域のCODはおおむね1mg/L以下である。湖沼の水質に関するCODは、水道用水源としては、3mg/L以下、水産用としてはサケ科魚類やアユ等貧栄養湖型生物には3mg/L以下、コイ、フナ等富栄養湖型生物には5mg/L以下、農業用水としてはDOの不足による根ぐされ病の防止の点から6mg/L以下が望ましいとされている。

CODは有機物汚濁の指標としてBODと同じような取扱われ方をするが、微生物によっては分解されないが酸化剤により分解される物質もあれば、逆に酸化剤では分解されないが微生物には分解される物質もあるため、一般にCODとBODの間には、特に決まった関係はない(COD<sub>Ct</sub>の場合はほぼ常にBODより大きいといえる)。



図-1で、2つの輪の大きさ及び重なった部分の大きさは対象とする水によってまちまちである。ただ、同じ排水、同じ水域の水であれば、ある程度の相関関係はあるので、BODからCOD（またはその逆）を推定することも可能である。

例えば、都市下水の場合、生下水ではBODの方が高く、その二次処理水ではCODの方が高い傾向がある。

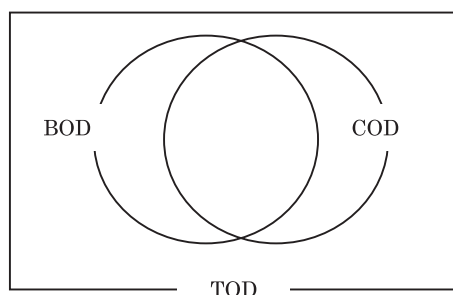


図10-1 BODとCODの関係

日本においてCODは生物化学的酸素要求量（BOD）と併せて排水基準に用いられ、また海域と湖沼の環境基準に用いられている。CODは測定が30分～2時間程度で終了し、試料の溶存酸素量や微生物の種類に左右されない点でプランクトン等の生物の影響を受けることのある海域と湖沼ではBODより優れている。

COD 1 mg/L以下の湖水は、ほとんど人為的汚濁がないと考えられており、このような湖沼においては、自然景観という利水目的に適している。

湖沼におけるCODの基準値は、水道水源における水道法に基づく、過マンガン酸カリウム消費量の測定結果をもとに決定されているが、水質汚濁関係の測定資料はアルカリ性法が一部で使用されており、測定方法に統一を欠いていた。また、海域の測定方法は主として水産関係の測定資料によったものであるが、大部分がアルカリ性法による測定資料であった。しかし、環境基準の測定方法は行政的に統一する必要から、ノリ養殖の利水地点を除きJIS（酸性法、100℃、30分）を採用することとなった<sup>2)</sup>。

## 参考文献

- 1) 真柄泰基ら：水道水質ハンドブック， p.124, 日本水道新聞社, 1994.
- 2) 日本化学会編：環境の基準， 丸善, 1979.

全般的には下記の資料を参考とした。

- 1) JIS K 0102 工場排水試験方法， 2008.
- 2) 並木博編：詳解 工場排水試験方法解説， 日本規格協会， 2008.
- 3) 並木博・梅崎芳美：実務者のためのCOD<sub>Mn</sub>試験方法マニュアル， 日本環境測定分析協会， 丸善， 1982.