

ウィンクラー法における溶存酸素 固定沈殿物の安定性について

Stability of precipitate due to dissolved oxygen
fixed by Winkler method

早川 亮太* 伊藤 啓子**

Ryota Hayakawa and Keiko Ito

はじめに

溶存酸素は水産動植物の生命維持のため必要不可欠の要素であると同時に、脱酸素反応に基づく有機性汚濁の指標として重要な役割を果たしているが、一般に水相における溶存酸素を正確に測るためには、これが気相との間を容易に出入りしうる成分であるだけに、操作上とくに留意すべき点が多い。

これには精密な溶存酸素計を現地に携行し、水中に直接センサーを浸漬して電気化学的に測定するのが理想的であるが、測定点を移動することに機器の調整を必要とし、これが意外に手間と時間を要するため、多地点にわたり調査しようとする場合など、けっして能率的とはいえないきらいがある。

その点、ウィンクラー法(アジ化ナトリウム変法をさす)による溶存酸素の現地固定は、操作が簡易であり、試験室へもち帰ってからまとめて測定できるという利点があるため、一般に広く行われている。が、ただし、現地で固定したのちどのくらいの間安定であるのかが問題で、たとえば遠隔地での調査で、実験室に試料を搬入するまでに長い日時を要する場合など、とくに懸念される場所である。

またこれとは別のことがらとして、溶存酸素の測定は、BOD試験操作の主要な部分をなしているが、何十、何百という多数のふ卵びんについて測らなくてはならない場合、とりあえず溶存酸素の固定だけしておいて、測定は一両日後に廻したい、という必要性は往々にして生じるものである。

このように主として実務に結びついた問題点を明らかにする目的で、溶存酸素固定後の安定性について検討してみた。

実際試料についての経日変化

はじめに一応代表的と思われる河川水(神奈川県引地川)、海水(横浜市平潟湾 CI 15‰)、下水処理場処理水(川崎市入江崎下水処理場)及び対照として純水の計4試料を、おのおの20本の酸素びん100ml中に充填し、常法(たとえばJIS K0102)に従がい溶存酸素の固定を行ったのち、直後(沈でん物沈降直後)、24時間、4日間及び10日間放置後の4回にわたり、各試料とも毎回5本ずつ測定した。放置している間の条件は、常温のとくに遮光していない室内を想定し、20℃の恒温室で10Wの蛍光灯を連続照射した。照度はおよそ1,000ルクスである。

実験結果は表1のとおりで、各試料とも24時間、あるいは4日間放置しても、平均値で0.2ppm程度(測定値では0.1ml程度)の変化にとどまることがわかった。この変化は微少ではあるが増加への方向にあり、この傾向は10日間となるとやや増大し、ときどき異常値の出現さえみられる。ただしこの傾向は水質の良否とはなんら関係がみとめられない。今回の実験は、上述の非遮光の室内放置条件と同時に、試料の運搬時における条件をもあわせて考えるため、あえて酸素びんのふたの部分の水封は行わなかったが、放置中にみられる微少の増加は、ふたの摺り合わせ部分より侵入した酸素に起因するものようで、10日目に異常に高い値が出ているのも、個々の酸素びんによって摺り合わせの状態がかならずしも一律でないため、長い日数に及ぶとそれらの間の相違が目立ってくるのによるものと考えられる。

以上の各代表的試料についてみるかぎり、変化の要因はふたの気密性にあり、光の照射や水質のいかんは直接関係がないように思われるが、なおこの点を明らかにするため以下の実験を行った。

* 日本環境衛生センター公害部水質課

Water Pollution Laboratory, Department of
Environmental Pollution, Japan Environmental
Sanitation Center

** 関東学院大学工学部

Kanto-Gakuin University

表1 溶存酸素固定後の放置時間による影響
溶存酸素測定値および平均値 (mg/L)

放置時間 試料	直 後		24 時間		4 日		10 日	
	河 川 水	8.7	8.8	8.9	9.0	9.1	9.0	8.9
	8.9	8.9	9.0	8.9	9.1	9.0	8.9	9.5
	8.7	8.8	9.0	8.9	9.1	9.0	8.9	9.5
	8.9	9.0	9.0	9.0	9.1	9.0	9.3	
	8.9	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	10.3	
海 水	3.8	3.9	3.9	4.0	4.0	4.0	4.1	
	3.8	3.9	3.9	4.0	4.0	4.0	4.5	
	3.7	3.8	4.0	3.9	3.8	4.0	4.3	4.7
	3.9	3.8	3.8	4.0	4.0	4.0	5.6	
	3.9	3.8	3.8	4.0	4.0	4.0	4.9	
下水処理水	9.6	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.6	
	9.7	9.6	9.6	9.6	8.9	9.3	9.2	
	9.4	9.5	9.3	9.4	9.3	9.3	9.4	9.4
	9.4	9.4	9.4	9.4	9.5	9.3	9.5	
	—	9.4	—	—	—	—	—	
純 水	8.9	8.9	8.9	9.0	9.0	9.1	9.1	
	8.9	8.9	8.9	9.0	9.4	9.1	9.6	
	9.0	8.9	9.0	9.0	8.8	9.1	9.0	9.4
	8.8	9.0	9.0	9.0	9.0	9.1	9.4	
	8.9	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.8	

光に対する安定性

上記実験は蛍光灯という比較的弱い条件の照射であったが、野外のサンプリング時にはおおう直射日光があたる機会もあるため、この影響を確かめる目的で、海水ならびに純水をおのおの9本の酸素びんに充滿して溶存酸素を固定したのち、1本は暗所放置、他は戸外に放置して日光をあてて1時間ごとに測定を行い、また同時に日射量を日射計を用いて求めた。

表2 溶存酸素固定後の日射による影響

照射時間 (hr)	日射量(cal/cm ²) (累計)	溶存酸素 (mg/L)	
		純 水	海 水
1	49	9.2	7.8
2	99	9.2	7.8
3	160	9.2	7.7
4	217	9.3	7.8
5	267	9.3	7.7
6	303	9.3	7.8
7	322	9.2	7.8
8	326	9.3	7.7
対照(暗所 8 hr)	—	9.3	7.7

結果は表2に示すとおりで、8時間の直射によってもとくに影響はみとめられなかった。溶存酸素固定後の沈でん物は $MnO_2 \cdot 2H_2O$ と未反応の $Mn(OH)_2$ との混合物とみなされるが、保存にさいしての遮光の必要性はないものと思われる。

水質による影響

表1の結果からでは、河川、海水、下水などの溶存酸素固定後の安定性に関し、純水との相違はとくにみとめられなかったが、ウインクラ法による溶存酸素の測定において妨害物とみなされているものは、 Fe^{2+} 、 NO_2^- 、 S^{2+} 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-} 等種々のものが知られている。しかしながらこれらのイオンは、すでに採取時点で溶存酸素の存在を不安定な状態にしているか(還元性物質の場合)、あるいは見掛け上溶存酸素として定量値にかかってしまう(酸化性物質の場合)ために妨害物とみなされているものばかりであり、本題で問題としている、つまり固定操作後ただちに測定すればよいが放置時間が長いとよくない、といった性格のものではない。

溶存酸素固定後の安定性という点に問題をしばらく、この安定性を損なうものとしてはすなわち、固定操作によって非常に高いpH (> 12) となるに至って、はじめでん物の酸化還元電位に変化を与えることを意味していると考えられる。このような作用をもつ物質は、溶存酸素の測定対象である公共用水域の水、あるいは生物処理施設に関連する水に限って考えるとそれほど多くの種類は考えられない。

一般の生活系排水に常在する成分のうちで、以上に該当するものとしてまず指摘できるものは、アルカリ性で還元力を発揮する Glucose や Fructose 等のいわゆる還元糖である。

表3 溶存酸素固定後における各種糖類の影響(1)

糖溶液 (1,000 ppm)	測定値 %							
	沈でん後 放置時間 (分)	0	10	20	30	40	50	60
Glucose	100	74.6	66.4	58.9	58.9	48.3	40.9	
Saccharose	100	100	100	100	100	100	100	

これらは強アルカリ性のフェーリング試薬中の Cu^{2+} を還元して Cu_2O の沈でんを生じることで、この作用をもたない Saccharose などと区別できることはよく知られているところであるが、試みに Glucose と Saccharose の各 1,000 ppm の溶液について、溶存酸素固定

後における安定性を調べたところ、表3に示すとおり、Mnの水酸化物が沈降した直後に測った値を100とすると、Glucoseにおいてはそれからわずか10分間放置後の測定値が74.6といちじるしく減少しているのに対し、Saccharoseには変化がみられない。

表4 溶存酸素固定後における各種糖類の影響(II)

糖	測定値 %						
	濃度 (ppm)	0	1	10	100	1,000	10,000
Glucose		100	98.8	97.8	92.5	64.9	26.0
Saccharose		100	100	99.8	99.8	99.8	99.7

10,000 ppm以下の濃度について沈降後25分間の測定を比較してみても、表4に示すとおりすでに100ppmで影響が現われている。なお糖類一般について影響の程度を把握する必要上、上記Glucose, Saccharoseのほか、Fructose, Galactose, Maltose および Lactose (これらはいずれも還元糖に属する)について、各100ppmの溶液中における経日変化を求めたところ、図1に示すような結果がえられた。

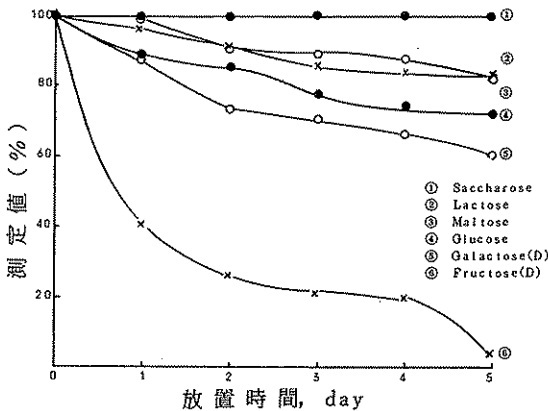


図1 各種糖類添加による経日変化

すなわち糖の還元力に応じて種々の程度の影響が現れている。実際の下水中には、糖類のみがこのような高濃度に含まれていることはあり得ないと考えるが、製糖、醸造、製菓などの関連工場の排水が混入している場合には注意すべきであろう。

なお、ふつうに存在する有機物質のうち、たんぱく質の部分加水分解物であるペプトンがやはりアルカリ性において還元作用を示す一例であることが知られているので、前記と同様、濃度と時間的変化を求めてみた。

表5 溶存酸素固定後におけるペプトンの影響

濃度 (ppm)	測定値 %				
	0	100	400	700	1,000
10	100*	100	91.0	86.9	82.4
20	100	100	89.4	81.4	77.0
30	100	98.2	89.4	80.6	77.0
40	100	97.5	88.0	80.6	71.5
50	100	99.0	85.6	81.0	71.5
60	100	96.8	85.6	74.6	68.0

* 9.80 ppm (11℃)

表5に示すとおりで、60分間ではやこの程度の変化がみられる。

む す び

ウインクラー法によって溶存酸素を固定したあとの経日変化について、河川水、海水、下水処理場放流水などの試料を用いて検討したところ、4日までの放置(常温、蛍光灯照射)ではとくに変化がみとめられないが、10日ともなると、ふたの摺り合せ部分からの空気への侵入による影響が、ときに異常高値の出現をきたすおそれがある。また太陽光線による直射そのものは影響を与えないが、温度上昇によって内容物が膨張するさい、やはり摺り合せ部の気密性が要求される。

以上の気密性が保持されたとしても、水質的に長期の保存を許さないケースはないか、という問題があるが、溶存酸素を固定したあとの検水はpH12以上という高アルカリ性であるため、高アルカリ性になってはじめて酸化還元系に影響を与えるものは当然妨害物質とみなされる。ふつうの生活系排水に由来する成分のうち、これに該当するものとしては、ブドウ糖、果糖のごとき還元糖と、ペプトンなどが考えられるが、これらについての妨害の程度を検討した結果、多量にこれらが存在するケースにおいては、固定後の放置時間に留意する必要がある。しかし一般的な河川水、海水、下水処理水程度の水等については、前述の気密性が保たれさえすれば、予想外に安定であると考えられる。

引 用 文 献

- 1) E. J. Theriault and P. D. McNamee: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4 (1): 59~64, 1932
- 2) Methods of chemical analysis as applied to sewage and sewage effluents. London Her Majesty's Stationary Office 3-3, 47, 1965

Summary

Generally, dissolved oxygen in water is fixed in the form of manganese hydroxide by Winkler method at the time of collection, but it often takes much time for carrying the sample bottles to laboratory.

Changes of dissolved oxygen in elapsing time after fixation were examined about common river water, sea water and sewage effluent. No change was observed even after a few days under

radiation of light. But air tightness of bottle should be complete in storage.

If the sample contains organic matter oxidized easily in alkaline solution, the manganese hydroxide precipitate should not be stored for a long time. So, various sugars were examined about the possibility of influence. Glucose, fructose, galactose etc., which reduce Fehling's reagent, were observed to interfere for the stability of precipitate. Peptone also showed the interference.
