

第14回東京湾水質合同調査及び海上パレード時における若干の知見

Study on Measurement Method for Joint Investigation of Water at Tokyo Bay and Parade on the Sea (14)

吉田 謙一	Ken-ichi YOSHIDA
林 久緒	Hisao HAYASHI
古塩 英世	Hideyo KOSHIO
吉川 サナエ	Sanae YOSHIKAWA
山本 順昭	Nobuaki YAMAMOTO

1 はじめに

東京湾に面した27自治体で構成する東京湾岸自治体公害対策会議は、平成2年6月7日（木）環境週間中の行事のひとつとして、第14回東京湾水質合同調査及び海上パレードを行った。今回は、本市が代表幹事であるため当公害研究所は分析業務を分担した。

この時に、採水された試料分析につき船上及び実験室で行う一連の業務が円滑に行われるよう器具、器材の準備や限られた時間内にCOD値を報告するための分析法について検討を行い、若干の知見を得たので今後の参考までに報告する。

2 期 間

平成2年5月16日（リハーサル）

平成2年6月7日（合同調査当日）

3 合同調査と分析業務について

3.1 合同調査について

大井埠頭沖に集合した関係自治体の参加船6隻は、縦一列のパレード方式の船団を作り図1に示す順路に従い航行し、1～7の各地点において、それぞれ採水し水温、透明度、pH、DO及びCOD等の測定を行った。

3.2 分析業務について

調査結果は、代表幹事が当日の限られた時間内で発表するため、時間のかかるCOD値について、

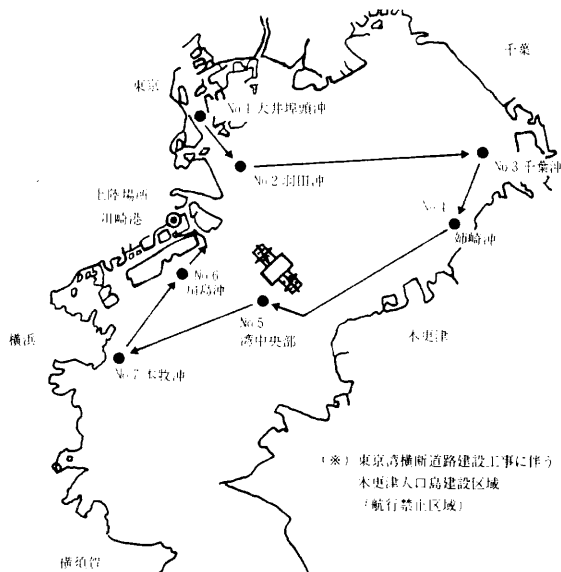


図1 調査地点及び順路

リハーサル時にいろいろ検討を行った。特に、短時間で正確な値を出すための船上での試料の前処理、保存方法等について検討を行った。

4 検討項目

検討1 --- 硫酸添加の検討について

定容は、全ての試料（地点1～7）が揃った時点で行うか、各地点の採水時に行うのか、そして硫酸はいつ加えれば良いのか、通常分析法フローの方法と比較をしながら時間経過による分析値の変化をみた。

検討2 --- かくはん方法の検討について

かくはん（20分間）の操作があるが、この操作でスターラーと手振りとの違いによる分析結果の影響について比較検討を行った。

検討3 --- 放置時間の検討について

試料（定容）に硫酸と硫酸銀を加え、かくはんを行った後、過マンガン酸カリウム溶液の添加とウォーターバス中（30分間）で加熱を行う操作、それぞれに入るまでの放置時間の違いによる分析値の変化をみた。

COD_{Mn}分析法のフローと検討項目1～3を書き加えて図2に示す。検討で使用した海水試料については、海上パレードのリハーサルで採水した。

5 検討結果及び考察

5.1 硫酸添加について

試料の定容を行い、次の2つのケースでCOD濃度の経時変化をみた。

A：各放置時間後に硫酸添加したもの

B：定容と同時に硫酸添加後放置したもの

海水と工場排水を試料として、A,Bの方法で室内実験を行った。表1にその分析結果を示す。

海水の結果をみると、硫酸添加前の放置時間差によるAではCOD濃度の変化はなかった。Bについては、硫酸の添加時の違いによる各放置時間で、Aに比べ幾分高い濃度を示しているが、硫酸添加後の放置時間による濃度の変化はみられな

表1 検討1についての放置時間によるCOD濃度の経時変化

室内放置時間	硫酸の添加	〈海水〉硫酸銀10g		〈工場排水〉硫酸銀1g	
		過マンガン酸別の溶液 (ml)	COD濃度 (mg/l)	過マンガン酸別の溶液 (ml)	COD濃度 (mg/l)
直ちに	A,B	0.50	4.2	0.10	12.8
30分後	A	0.25	4.1	0.05	12.6
	B	0.25	4.6	0.05	12.4
1時間後	A	0.25	4.1	0.05	12.6
	B	0.25	4.3	0.05	11.8
3時間後	A	0.30	4.0	0	12.4
	B	0.30	4.4	0	11.1
5時間後	A	0.25	4.1	0.05	12.2
	B	0.25	4.3	0.05	10.2

A：各放置時間後に硫酸添加したもの
B：定容と同時に硫酸添加したものの

かった。

次に、工場排水をみると、放置時間差によるAではCOD濃度変化で幾分減少傾向がみられた。Bについては、12.8mg/lから10.2mg/lと徐々に減少を示した。そして各放置時間ごとにAとBを比較してみると、Bの方が低い濃度を示し、海水とは逆の結果であった。これは、試料の性質（含まれている有機物）の違いによるものと思われる。

以上、分析操作を行う上で硫酸の添加は、各放置時間後に添加するAが好ましい結果であった。

5.2 かくはん方法について

かくはん（20分間）の操作をスターラー及び手振りで、海水と工場排水について分析結果に違いが生ずるのか検討を行った。その結果を表2に示す。

表2から分かるように、海水と工場排水試料ともかくはん操作の違いによる分析結果の差は生じなかった。これから、かくはんは手振り操作でも充分であることが確認された。

表2 かくはん操作の違いによる繰り返しCOD濃度分析結果
(単位：mg/l)

分析回数	〈海水〉硫酸銀10g		〈工場排水〉硫酸銀1g	
	スターラー	手振り	スターラー	手振り
1	4.3	4.1	12.4	12.7
2	4.1	4.5	12.6	12.2
3	4.1	4.4	12.4	12.0
4	4.2	4.1	12.2	13.0
5	4.0	4.3	12.8	12.3
平均値	4.1	4.3	12.5	12.4

5.3 放置時間について

地点1～7で採水した試料は、採水時（船上）に各地点で共栓三角フラスコ（硫酸添加済み）に海水100ml取り、これに硫酸銀を加えスターラーで20分間かくはんした後、実験室へ持ち帰り分析を行った。別に、採水（同地点）してきた試料を実験室で全操作を行う通常分析法フローにより行った。分析結果を比較したところ、全ての地点で通常分析法フローで行った結果の方が高い濃

操 作

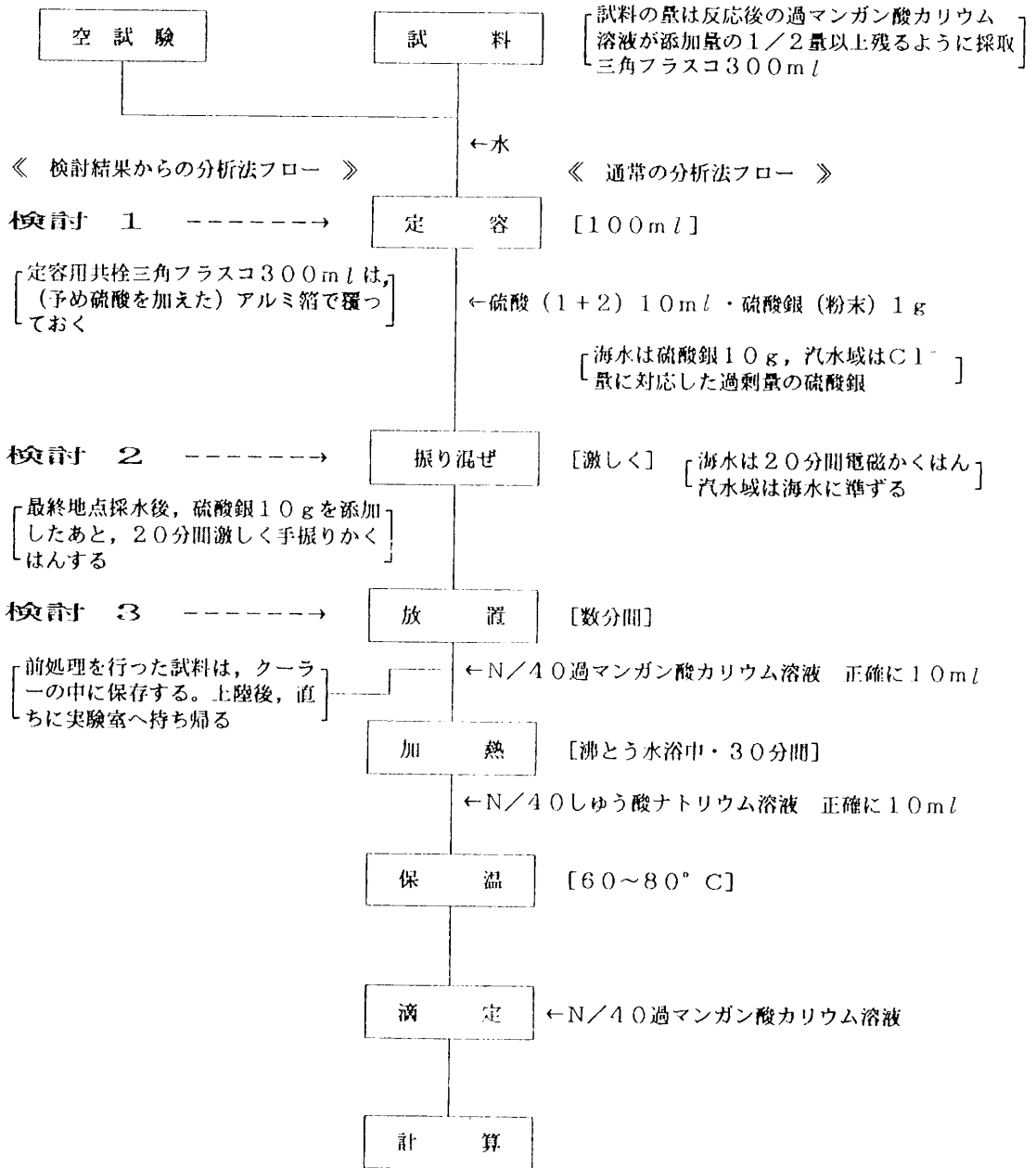


図2 検討結果と通常の比較COD_{Mn}分析法フローシート

度を示した。その結果を表3に示す。
表3で得られたCODの結果についてさらに検討を加えるため、海上パレードリハーサル時に採水した、ある地点の試料を使用して、試料(100ml)にそれぞれ試薬を添加、そしてかくはんを行い室内と室外の放置時間による濃度の変化をみた。そ

の結果を表4に示す。
表3と表4の結果を合わせて考察すると、船上でかくはんした分析結果は、通常の分析法フローで行った結果に比べて40%前後低いCOD値を示した。特に、室内でかくはんした試料については、5時間放置後も変化はみられなかったが、船上で

表3 合同調査(リハーサル)の海水分析結果

(単位: mg/l)

地点 分析項目	1	2	3	4	5	6	7
	大井埠頭沖	羽田沖	千葉沖	姉崎沖	湾中央部	扇島沖	本牧沖
COD	4.5 (4.7)	2.9 (5.1)	2.7 (4.3)	2.8 (3.3)	3.6 (5.4)	3.6 (4.7)	4.2 (5.4)
DO (ウイカー・ 7%化ナトリウム変法)	6.2	7.7	8.0	7.8	9.3	9.9	9.6
DO (DOメータ値 × \blacksquare 0.82~0.84)	6.2	7.3	7.3	7.5	8.1	9.4	9.4

1. \blacksquare 塩素イオン濃度による補正係数
2. ()内のCOD分析結果は、採水してきた試料を通常の分析フローにより行ったものである。

表4 海水及び空試験の室内と室外放置時間によるCOD濃度の経時変化

(試料+硫酸+硫酸銀そしてかくはん後の試料)

放置時間	〈室内放置〉		〈室外放置〉	
	10%過マンガン酸 別添加液 (ml)	COD濃度 (mg/l)	10%過マンガン酸 別添加液 (ml)	COD濃度 (mg/l)
直ちに	0.3	4.5	0.3	4.5
30分後	0.2	5.0	0.3	4.3
1時間後	0.2	5.1	0.35	3.9
2時間後	0.2	5.0	0.3	3.9
3時間後	0.2	4.9	0.35	3.7
4時間後	0.2	4.8	0.2	4.2
5時間後	0.2	4.4	0.3	3.4
18時間後	0.2	4.7	5時間放置 後実験室で 紫外線照射 を行った (30分間) 0.2	3.7

かくはんした試料についてみると、約5時間放置後の試料中の硫酸銀(表層部)が黒褐色に変色していた。時間の経過により、変色状態が異なっていた。この変色現象は、船上でのかくはん時に紫外線によって Ag^+ が触媒となり、①海水中の酸化されやすい有機物が酸化されたか、②当日のDO値が過飽和状態であったためか、この2つのケースから、海水中の O_2 により有機物の酸化が促進され低い値を示したものと推察された。

表4の室外放置の結果からも分かるように、時

間経過とともにCOD濃度は減少傾向にあった。この現象を防ぐには、できる限り紫外線を避けることが必要と思われる。空試験については変化はなかった。

6 まとめ

以上の結果から、今回のような限られた場所(船上)と時間のなかで、円滑に一連の業務及び精度の良いCODの分析を行うための要点を以下にまとめた。同時に、検討結果と、通常分析法フローの比較を図2に示す。

- 1) 定容用共栓三角フラスコ300ml(予め硫酸を加えておく)は、アルミ箔で覆っておく。
- 2) 試料は、採水したら容器に移し直ちにコンテナの中に保管する。
- 3) 試料のかくはん操作は、最終地点6(扇島沖)にて採水後、直ちに地点1~7の全試料について定容用共栓三角フラスコに定容し、これに硫酸銀を添加して20分間手振りかくはんを行いクーラーの中に保存する。上陸後、直ちに実験室へ持ち帰り分析を行う。

以上の各操作過程において、できる限り紫外線を避けながら作業を行い、船上で行う前処理をいかに効率良く、そして、通常分析法フローの分析結果と変わることのない、精度の良いCOD分析が行える操作手順を示す。

なお、上記の方法で行った海上パレード当日の調査結果を表5に示す。

最後に、東京湾水質合同調査の結果報告については、場所、時間等が制約されるなかで分析担当として最大限努力したものである。今回の貴重な経験を踏まえて、今後の業務に役立たせていきたい。

表5 合同調査の海水分析結果

(単位：mg/l)

地点 分析項目	1 大井埠頭沖	2 羽田沖	3 千葉沖	4 姉崎沖	5 湾中央部	6 扇島沖	7 本牧沖
C O D	6.5	5.6	8.0	7.7	7.1	8.2	6.1
DO (ウインクラー・ 72化トリウム 変法)	8.0	7.6	11	9.6	9.4	11	9.4
DO (DOメータ値 ×■0.82~0.86)	7.6	7.4	10	9.3	9.0	10	8.9

■ 塩素イオン濃度による補正係数