九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

食品工業排水中のCODにおよぼす金属イオンの影響

村上，浩紀
九州大学農学部食糧化学教室

竹原，満
九州大学農学部食糧化学教室

https://doi.org/10.15017/23198

出版情報：九州大學農學部學藝雜誌. 30 (1/2), pp.41-49, 1975-08. 九州大學農學部
バージョン：
権利関係：

九大農学芸誌 (Sci. Bull. Fac. Agr., Kyushu Univ.)
第30巻 第1・2号 41-49 (1975)

食品工業排水中のCODにおよぼす金属イオンの影響

村上浩紀・竹原 満
九州大学農学部食糧化学教室
(1975年3月20日受理)

Effect of Metal Ion on COD in Food-industrial Waste Liquor

HIROKI MURAKAMI and MITSURU TAKEHARA
Food Chemistry Institute, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka

工業排水中の有機物質としては種々のものがあるが，それらのうちの主なものに多糖類，たんぱく質およびリグニンなどがある．多糖類やたんぱく質は各種食品・醗酵工業排水中に，また多糖類やリグニンはパルプ排水などに多く含有されている．

排水を処理したり，投棄する場合，炭素化合物の変化を知つておくことが重要である．現在，有機・無機の炭素化合物にかかわる測定法としてはBOD (biological oxygen demand), COD (chemical oxygen demand), 燃焼法など生物的，化学的，物理的方法があるが，いずれも，その精度や正確さにおいていろいろな問題がある．また，このような酸素消費量により炭素量を求める方法では，水素，窒素，イオウ化合物なども酸化をうけるので，誤差がさらに大きくなつてくる．そのために試料中の全有機炭素量 (total organic carbon; TOC) を測定することが必要となる．炭素量の測定に関しては，ガスクロマトグラフィーや分光分析による方法もあるが，これらの場合は試料の前処理に困難をともなうために，多数の試料を短時間に分析することが要求される排水処理の場合にはあまり適当ではない．この欠点を補うものとして，試料を触媒で酸化し，発生する二酸化炭素を非分散赤外分光計で測定するTOC分析計が考案されている．この方法は感度や精度もすぐれており，さらにon-line分析が可能であることなどの点から，TOC分析法は処理排水の検定上重要な手段となつてくると思われる．しかし，一方では特殊な装置を必要とせず，比較的熟練を要することなく短時間に多数の試料を処理しうる，従来からのCOD測定法もなお，汎用性があると考えられる．CODを測定する方法としては，日本工業規格で定められている「100°Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量」を用いる場合が多い．これは試料液中の被酸化性物質，主として有機物によつて消費される酸素の量を求める方法であるが，この場合炭素質の有機物は酸化されやすく，窒素質の有機物は酸化されにくい．また亜硝酸塩，第一鉄塩，硫化物なども酸化される．

有機物質を含む工業排水中には，製造工程中に各種の装置などから溶出した種々の金属イオンが含まれる可能性があり，有機物質のあるものは，これらのイオンと種々の形式で結合して存在していることが考えられる．また，たとえ原排水中にはほとんど金属イオンが含まれていなくても，これを河川に放流するときには他種の工場からの含金属排水，あるいは天然河川中に存在する金属イオンと相互に作用しあうことも考えられる．このように一般に複雑な組成をもつ排水のCOD測定法としての「過マンガン酸カリウム法」の有効性を検討するために，食品工業排水中の炭水化物，たんぱく質としてそれぞれ可溶性でんぷんおよび卵白アルブミンを，さらに微生物によつて資化されにくく，したがつてその処理が困難なパルプ排水中の主成分の一つであるLSA（リグニンスルホン酸）を用い，各種金属イオンの共存下に，それらのCODを比較した．

実験材料および方法

材料および試薬

可溶性でんぷん，卵白アルブミンは和光純薬製，広葉樹材リグニンスルホン酸（LSA）は山陽国策パルプ社製のものをそれぞれ用いた．また，Cu^{2+}，Mg^{2+}，Fe^{3+}，K^{+} および Na^{+} などの金属塩については陰イオンのちがいによる影響を除くために，すべてこれらの硫酸塩（試薬一級）を用いた．この理由は，Cl^{-} イオンは過マンガン酸カリウムを消費するので塩素化合物を用いることは不適当であり，さらには過マンガン酸カリウムを用いる COD 測定法（JIS 法）では排水中の Cl^{-} を AgCl の沈殿として除去する目的で Ag_2SO_4 を添加することを推奨しているので，SO_4^{2-} が JIS 法による COD 測定を妨害することはないと判断されたためである．

混合液の調製

可溶性でんぷん（以下でんぷん）1.0 mg，卵白アルブミン（以下アルブミン）1.0 mg，または LSA 2.0 mg を脱イオン水に溶解し，金属塩を加えないときは脱イオン水を加えて，または金属塩を添加するときは金属原子数がひとしくなるように各種の金属の硫酸塩を混合して，液量を 10 ml とした．混合液の COD の経日的変動をしらべるときには，これらの混液 50 ml を綿栓をほどこした 100 ml 容三角フラスコに入れて，暗所で室温（25°C 前後）に放置した．内容物の状態は空気との界面附近と器底部では異なつていることが予想されるので，測定時によく振とう混和して混液を均質化したのち，その一定量を1，3，5日にそれぞれ採取し，測定に供した．また，この試験を無菌下に行なうときには，でんぷん，アルブミンあるいは LSA などの高分子物質溶液と金属塩溶液を混合することなく，あらかじめ 120°C，1 atm. で 30 分間の処理を施し，室温に冷却後，高分子溶液と金属塩溶液を無菌的に混合し，放置した．COD 測定時には上記と同様に内容をよく混和し，無菌的に一定量をとりだして用いた．

COD 測定法

日本工業規格（JIS）法にしたがつた．これは 100°C における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量を測定するものである．ただし，原法では検水 100 ml を要するのでこれを 10 ml とし，添加する（1+2）硫酸（水 2 容に硫酸 1 容を徐々に加えながら混ぜたのち，うすい紅色を呈するまで過マンガン酸カリウム溶液を加えたもの），N/40 しゅう酸ナトリウム，N/40 過マンガン酸カリウム溶液（f = 0.950）の量を検水量に応じて調整した．すなわち，混合液を脱イオン水で 10 倍に希釈したもの 10 ml を 50 ml 容栓付試験管にとり検水とし，（1+2）硫酸 1 ml を加え，激しく振りまぜて数分間放置した．これに N/40 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml を加えて沸騰水浴中に入れ，30 分間加熱する．このとき沸騰水浴の水面は，つねに検水面より上部にあるようにする．

つぎに，N/40 しゅう酸ナトリウム 1 ml を加え，約 80°C に保ちながらミクロビュウレットを用いて N/40 過マンガン酸カリウムで逆滴定した．別に検水の代りに脱イオン水を用いて同一条件で処理したものを空試験とした．

強酸溶液中での過マンガン酸による酸化反応は次式

$$2MnO_4^{2-}+6H^{+}\longrightarrow 2Mn^{2+}+3H_2O+5O$$

に従い，N/40 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml が活性酸素 0.2 mg に相当することになる．したがつて，各種混液に対する過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 O_{ppm} は次式によつて示される．

$$O_{ppm}=(b-a)\times f\times\frac{1000}{V}\times 0.2\times d$$

ここで b：滴定に要した全 N/40 過マンガン酸カリウム溶液（ml）
a：空試験の滴定に要した N/40 過マンガン酸カリウム溶液（ml）
f：N/40 過マンガン酸カリウムのファクター；0.950
V：検水（ml）；10
d：混液の希釈度；10

実 験 結 果

1．高分子物質—金属塩混液の COD

A．可溶性でんぷん

使用した濃度（1 mg/10 ml）のでんぷん溶液の COD は 66.9 ppm であつた．硫酸酸性下での過マンガン酸カリウムによるこの濃度のでんぷんに対する理論的 COD は約 118 ppm である．一方，近藤・山崎（1970）によれば JIS 法による可溶性でんぷんの COD は理論値の 61 %を示すという．著者らの場合も，ほぼ同程度の値が得られた．Fig. 1 にでんぷん溶液に金属イオンが 2 mMとなるように各種金属塩を混合した溶液の COD を示す．ここで α 値はでんぷんと金属塩の混液の COD であり，β 値は同一濃度のでんぷんの COD と金属塩のそれを加算したもので

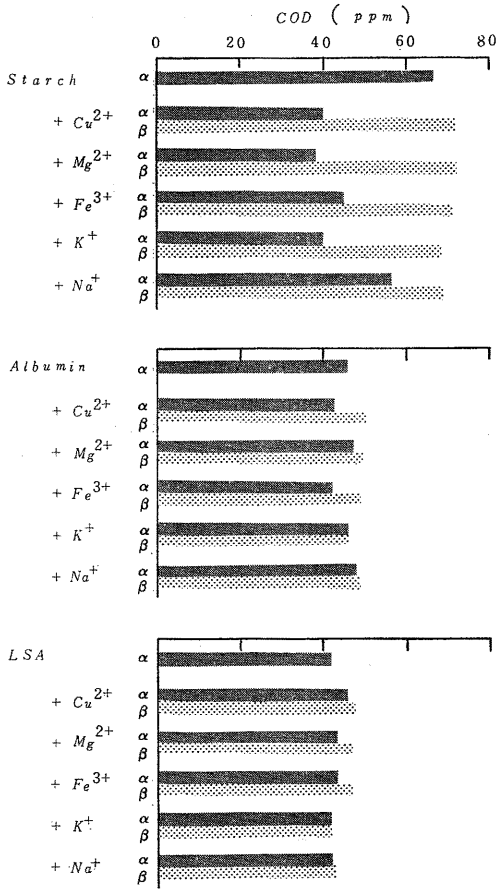

Fig. 1. COD values of soluble starch, egg white albumin, lignosulfonate and their mixture with metal salts. The COD value in column α was calculated from the consumption of oxidizing reagent with a macromolecular compound or it's metal salt mixture, and that in column β was the sum of COD values which were given by the independent titration of corresponding concentration of the macromolecule and the metal salt. Starch: soluble starch, Albumin: egg white albumin, LSA: lignosulfonate.

ある．でんぷんと金属塩を混合しても各々の過マンガン酸カリウム消費量が変化しないならば，α と β は同一の数値を示すべきものである．同様の表示は以下に述べるアルブミンおよび LSA 溶液と諸金属塩との関係についても適用される．でんぷん溶液に Cu^{2+} を共存させると，この混液の COD (α) はでんぷんのみの溶液の COD (67 ppm) にくらべて約 40 %減少して 40 ppm となつた．一方，β 値は Cu^{2+} 溶液も少量の過マンガン酸カリウムを消費することから，でんぷん溶液の COD よりも約 7 % 増大して 72 ppm となつた．同様の傾向はでんぷんと Mg^{2+} あるいは Fe^{3+} との混液の α 値および β 値についても観察された．K^+ および Na^+ は単独では過マンガン酸カリウムをほとんど消費しないので，これらの β 値はでんぷん溶液の COD と著しいちがいはないが，α 値はでんぷん溶液のそれよりも K^+ 共存下で 40 %，Na^+ 存在下で 17 %減少した．

B. 卵白アルブミン

たんぱく質溶液は窒素を含有するので一般に過マンガン酸カリウムによる酸化をうけにくく，低い COD を示す．岩崎ら (1966) は過マンガン酸カリウムによる酸化率がモノメチルアミンで 3.8～6.9 %程度であるとし，また山田ら (1973) も数種のアミノ酸では酸化率は 3～6 % にすぎないとしている．供試した 1 mg/10 ml の濃度のアルブミンの COD は 46 ppm であつた (Fig. 1)．この溶液に金属イオンとして 2 mM の金属塩を添加するとその α 値は Cu^{2+}, Fe^{3+} 共存下ではアルブミンのみの溶液の場合にくらべ，約 9 % 減少していた．Mg^{2+}, Na^+ あるいは K^+ をアルブミンと混合してもそれらの α 値はアルブミン溶液のそれと著しい変化はなかつた．一方，β 値については Cu^{2+}, Mg^{2+} および Fe^{3+} 溶液が若干の滴定液を消費するので，これらの混液の β 値はアルブミン溶液の COD よりも大となつた．

C. LSA

LSA 溶液 (1 mg/10 ml) の COD は 42 ppm であつたので，LSA が過マンガン酸カリウムによつて比較的酸化されにくいことがわかる．この LSA 溶液に各種金属イオンを混合したときの COD (α) はたとえば，Cu^{2+} を混合すると LSA 溶液自体の COD に対して約 10 %増加して 47 ppm となつた．Fe^{3+} の混合でも，弱くはあつたが α 値の増加が認められた．K^+ あるいは Na^+ を加えた LSA 溶液の α 値は LSA 溶液単独の α 値とほとんど差異がなかつた．他方，β 値については Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mg^{2+} などは単独でも滴定液を消費するので，これらを加算しただけ LSA 溶液の COD は LSA 溶液自体の COD よりも大となつた．いずれにしても，これらの 3 種の金属イオンが共存する LSA 溶液ではその α 値と β 値は一致しなかつた．

2．混合高分子溶液およびそれらの各種金属塩混液の COD

可溶性でんぷん，卵白アルブミン，LSA の 3 種の高分子溶液のうち，2 種を混合した場合の COD 変

化，およびこの2種混合液に各種の金属塩（金属として2 mM）を添加したときの滴定液の消費量を Table 1 にまとめた．使用したでんぷん，アルブミンおよび LSA 溶液の COD は第1項でのべたように，それぞれ 67 ppm, 46 ppm および 42 ppm であつた．各種金属塩のそれは本表に記したとおりである．表中の α 値は第1項と同様に各種混液の COD を示す．また β 値は各成分の個別の COD を加算して得られたものである．いずれの混合液においても，その成分間に相互作用がなく混合によつて COD の変化が生じなければ $\alpha=\beta$ であり，したがつて $\beta/\alpha=1$ となるべきものである．

この関係をまず，でんぷん—アルブミン混液について検討すると，その α 値は 106.9 であり，β 値は 112.9 であつた．したがつて α 値は β 値よりも 6 %低かつた．この混液に各種の金属イオンを共存させると，いずれの金属イオンを加えたときでも β 値が α 値に対して著しく大となつた．最もその影響が大きいのは Fe^{3+} を加えたときでその β 値は α 値よりも 53 %高い．ついで Mg^{2+}, K^{+}, Cu^{2+}, Na^{+} を加えた場合は，この順に α 値と β 値との差は小さくなつたが，最も影響の低い Na^{+} 添加の場合でもその β 値は α 値より 18 %大であつた．

Table 1. COD of the mixture containing two macromolecular compounds and metal sulfates.

Item	COD (ppm) α	COD (ppm) β	β/α
starch	66.9		
albumin	46.0		
LSA	41.8		
Cu^{2+}	5.0		
Mg^{2+}	4.0		
Fe^{3+}	4.0		
K^{+}	1.0		
Na^{+}	1.0		
starch+albumin	106.9	112.9	1.056
〃 + 〃 +Cu^{2+}	90.1	117.9	1.308
〃 + 〃 +Mg^{2+}	76.6	114.9	1.500
〃 + 〃 +Fe^{3+}	74.8	114.9	1.536
〃 + 〃 +K^{+}	86.3	113.9	1.319
〃 + 〃 +Na^{+}	96.1	113.9	1.185
starch+LSA	102.2	108.7	1.064
〃 + 〃 +Cu^{2+}	88.5	113.7	1.284
〃 + 〃 +Mg^{2+}	88.3	112.7	1.276
〃 + 〃 +Fe^{3+}	82.2	112.7	1.371
〃 + 〃 +K^{+}	94.3	109.7	1.163
〃 + 〃 +Na^{+}	99.3	109.7	1.104
albumin+LSA	80.2	87.8	1.095
〃 + 〃 +Cu^{2+}	77.4	92.8	1.198
〃 + 〃 +Mg^{2+}	78.1	91.8	1.175
〃 + 〃 +Fe^{3+}	71.5	91.8	1.283
〃 + 〃 +K^{+}	84.0	88.8	1.057
〃 + 〃 +Na^{+}	84.1	88.8	1.055

In respect of figures in α and β, see Fig. 1.

でんぷん—LSA 混液では β 値は α 値よりも 6 %高かつた．これに金属イオンを混合すると，でんぷん—アルブミン混液の場合と同様に，いずれの金属イオン存在下でも β 値は α 値よりも大となつたが，その程度はでんぷん—アルブミン混液の場合よりも全般的に低かつた．でんぷん—LSA 混液に対する金属の影響は Fe^{3+} が大きく，ついで Mg^{2+} であつた．でんぷん—アルブミン混液に対する Cu^{2+} の影響は供試金属中，Na^{+} についで弱かつたが，でんぷん—LSA 混液に対しては Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+} よりも大であつた．また K^{+} と Na^{+} の影響はでんぷん—アルブミン混液では前者が大で，でんぷん—LSA 混液でも同様の傾向であつたが，その差は小さかつた．

アルブミン—LSA 混液でも β 値が α 値より 10 %大となつた．この混液に各種の金属イオンを添加すると 5～28 %の範囲で β 値が α 値より大となつた．最も影響力が強いものは Fe^{3+} であり，ついで Cu^{2+}, Mg^{2+} の順であつた．また Na^{+} および K^{+} の影響力は微弱であつた．

二種高分子混液の β/α はアルブミン—LSA 混液の場合に最も大で，ついででんぷん—LSA，でんぷん—アルブミン混液の順であつた．しかし高分子混液に金属イオンを添加するとこの傾向は変化し，いずれの金属イオンを混合してもその β/α は大きい順に，でんぷん—アルブミン，でんぷん—LSA，アルブミン—LSA 混液であつた．

3．高分子物質—金属塩混液の COD の経日的変化

でんぷん，アルブミンならびに LSA と各種金属塩との混合液を第1項と同じ組成に調整し，滅菌することなく綿栓をほどこしたガラス容器中に保存（暗所・20°C）したもの，あるいは上記高分子物質の溶液と金属塩溶液をあらかじめ加圧滅菌（120°C, 1 atm., 1 時間）した後おのおのを無菌的に混合後，同様に放置したものについて，3 および 5 日後にそれらの COD の変化を過マンガン酸カリウム溶液の消費量によつて比較した．ただし，Figs. 4, 5, 6 および Table 2 中の1日目の滴定値は調整直後のものである．

A．非滅菌混液

a．可溶性でんぷん

可溶性でんぷん溶液は 5 日間の放置によつて 13 %

の COD の減少を示した．また金属イオンのみの溶液は放置されても滴定値の変動を生じなかつた．このような条件下でのでんぷんと各種金属塩の混液の COD の変動を Fig. 2 に示す．Cu^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} あるいは K^{+} とでんぷんとの混液では，混合直後の COD がでんぷんのみのそれ (67 ppm) に比して著しく低い（おのおの，41, 36, 47, 41 ppm）ことは第1項で述べたとおりであるが，5日間放置後にはこれらの COD は，おのおの，53, 46, 51 および 56 ppm に増加した．すなわち，それらの増加率はそれぞれ 32, 28, 9, 37 %ということになる．

b．卵白アルブミン

卵白アルブミン溶液も5日間の放置によつて，わずかに COD を減じた．Fig. 3 に示すように，アルブミンに Cu^{2+} あるいは Fe^{3+} を混合した溶液の COD の変化は同様であつた．すなわち，これらの混液は調製直後にアルブミン溶液よりも低い COD を示し，その COD は3日目後にもアルブミンのみの溶液の COD と平行して減少した．しかし5日目には，かえつて両混液の COD は若干上昇して1日目の値にほ

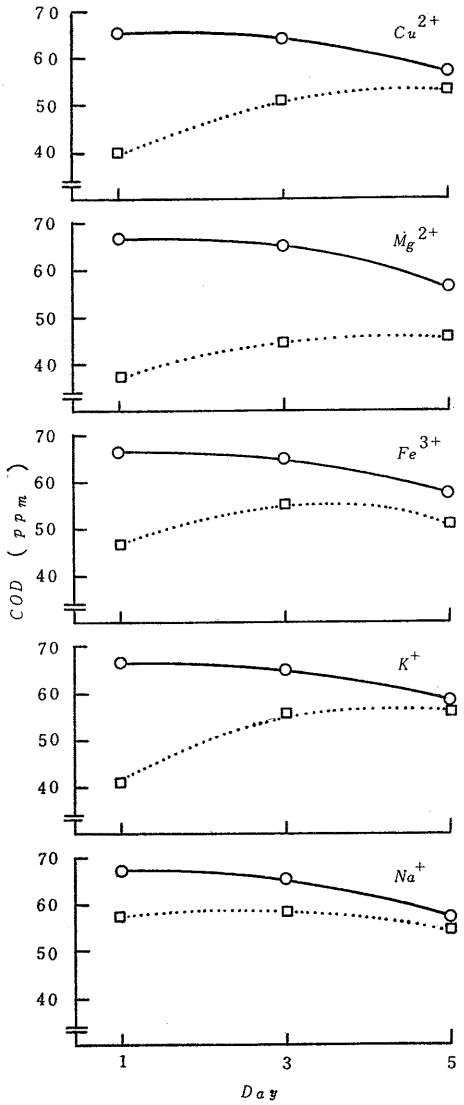

Fig. 2. COD change of unsterilized mixture of starch and metal sulfate, at 25°C. ○——○: starch solution, □……□: mixture of starch and metal sulfate.

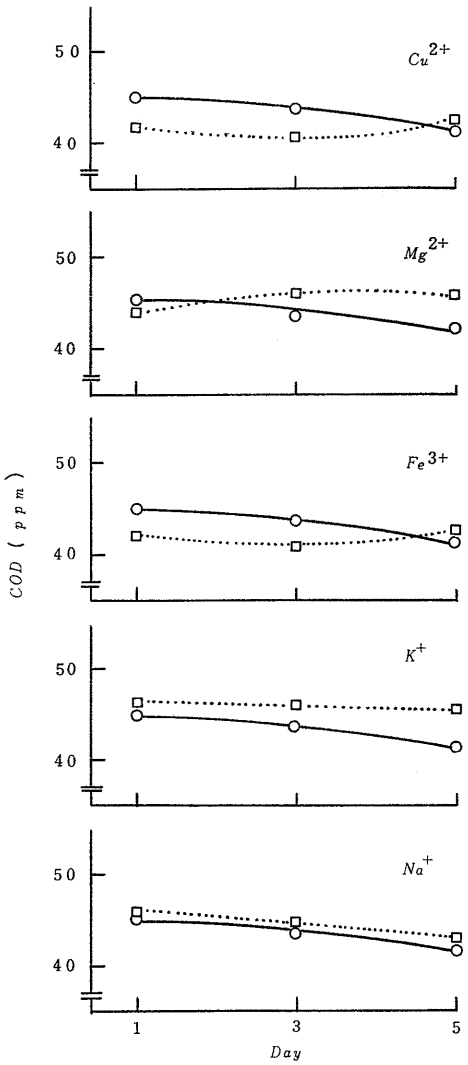

Fig. 3. COD change of unsterilized mixture of albumin and metal sulfate, at 25°C. ○——○: albumin solution, □……□: mixture of albumin and metal sulfate.

ぼ等しくなり，みかけ上は両者の COD には経日的変化はないようになつた．Mg^{2+} および K^{+} を混合した場合は，アルブミンの COD の経日的減少が抑制され，放置によつてもほとんど過マンガン酸カリ溶液の消費量に変化がなかつた．また Na^{+} との混合はこのたんぱく質の COD の変化に影響を与えなかつた．

c．LSA

LSA の COD に対する各種金属イオンの影響について検討した結果を Fig. 4 に示す．LSA 溶液も 5 日間の放置によつて COD は約 2％減少した．各種金属イオンと LSA 溶液と混合した直後の COD の変化は，第 1 項—C でふれたように，Cu^{2+}，Mg^{2+} および Fe^{3+} 共存下では，LSA 溶液のそれに比してやや多い傾向が認められた．これらの傾向は混合放置後も認められ，LSA 溶液の COD が経日的に低下するにつれて，ほぼそれと平行して上記 LSA の金属混液の COD も漸減した．K^{+} は混合直後には LSA 溶液の COD にほとんど影響をおよぼさなかつたが，混合放置 3 日後には混合液の COD が対応する LSA 溶液のそれよりも 1.5％減少し，放置期間とともにこの差は増大するようであつた．Na^{+} を混合した LSA 溶液は混合直後には LSA 溶液よりも COD がやや多かつたが，3 日間放置以後には両者の COD はほぼ同程度になつた．

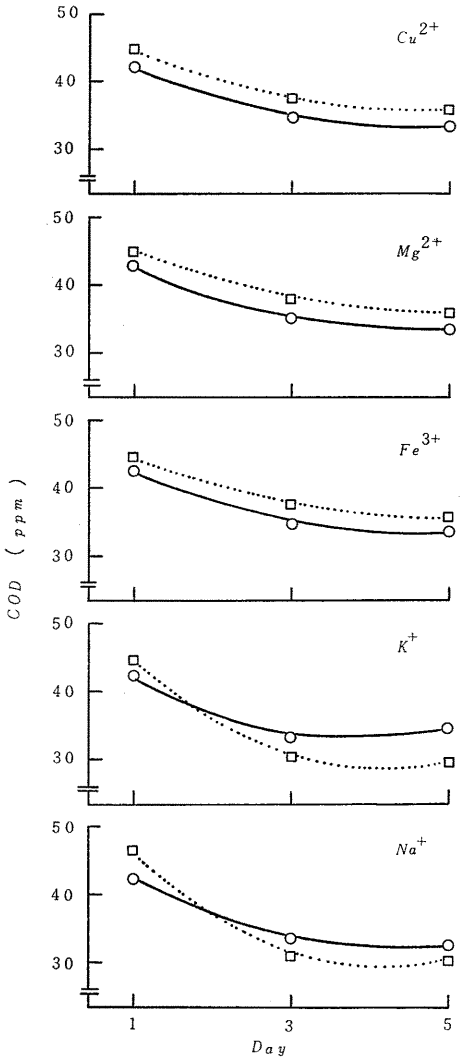

Fig. 4. COD change of unsterilized mixture of LAS and metal sulfate, at 25°C. ○——○: LSA solution, □……□: mixture of LAS and metal sulfate.

B．滅菌混液

滅菌状態では Table 2 に示すように，でんぷん，アルブミン溶液とも放置しても COD には変化がなかつた．でんぷん溶液に金属を加えて 5 日間放置した後の値は混液調製直後のそれにくらべて高くなつていた．アルブミン溶液では Cu^{2+}，Mg^{2+}，Fe^{3+} の添加で，混液調製直後よりも 5 日後の値が高くなつていた

Table 2. COD change of sterilized mixture of macromolecules and metal salt, at 25°C.

Item	COD (ppm) on each days after preparation		
	1	3	5
Starch	67	65	65
〃 $+Cu^{2+}$	41	56	52
〃 $+Mg^{2+}$	36	48	50
〃 $+Fe^{3+}$	44	62	55
〃 $+K^{+}$	40	50	48
〃 $+Na_{+}$	54	64	65
Albumin	47	46	46
〃 $+Cu^{2+}$	42	44	46
〃 $+Mg^{2+}$	46	44	44
〃 $+Fe^{3+}$	42	45	44
〃 $+K^{+}$	46	44	42
〃 $+Na^{+}$	48	45	47
LSA	42	40	38
〃 $+Cu^{2+}$	43	40	37
〃 $+Mg^{2+}$	42	39	38
〃 $+Fe^{3+}$	43	40	36
〃 $+K^{+}$	43	43	42
〃 $+Na^{2+}$	41	42	41

Two-time concentration of each solution was separately sterilized at 120°C for 1 hr, then, equivolume of them was mixed aseptically. COD values on 1 day were calculated from the volume of permanganate solution which consumed just after preparation. This is the same as in Figs. 2, 3 and 4.

が，Na^+，K^+ を添加したものでは5日後の値の方が低くなつていた．LSA 溶液は無菌状態で放置してもわずかずつではあるがその COD を減少した．これに各種の金属を添加して放置しても非滅菌下に金属を添加した時とほぼ同様の経過をたどつた．

考　　察

各種産業あるいは生活排水中の有機物質は微生物などによつて，あるいは非生物的化学反応によつて酸化分解され除去される．排水処理の点からこの酸化に要する酸素量を求める必要があり，その方法について多くの研究がなされてきた．しかし，一般に排水の組成は複雑であり，またその組成も常に一定であるわけではなく，いずれの場合にもその酸素要求量を迅速に測定できるような方法は確立されていない．一方，COD は測定内容が不明確であるとはいえ水の汚染指標として上下水試験法や JIS などの公定法に定められており，水質保全法，府県条例などによる水質規制も COD をその基準の一つにおいている．

過マンガン酸カリウムによる COD の測定は対象物によつて酸化力が異なるので信頼度に問題があり，そのためアメリカ合衆国など諸外国では重クロム酸カリウム法が標準法として用いられている（Farber, 1970）．それにもかかわらず，わが国ではその簡便さの故に過マンガン酸カリウム法が一般に用いられている．このような状況のもとで過マンガン酸カリウム法（JIS 法）の各種排水に対する汎用性を検討するために，排水中に含まれる有機物質のモデルとして，可溶性でんぷん，卵白アルブミン，LSA を用い，これらが単独であるいは2種混合下で各種金属イオンと共存した場合について，それらの過マンガン酸カリウム液消費量の変動を比較した．

Fig. 1 で明らかなように，これらの高分子物質に各種の金属イオン，特に二価金属イオンを加えたときには実測値と計算値との間に差が生ずる．この傾向はでんぷんにおいて顕著で，Cu^{2+}，Mg^{2+} イオン共存下では計算値の50％以下の値を示すのみであり，Fe^{3+}，K^+，Na^+でも40～30％の減少が認められた．また，高分子物質に金属イオンを添加したときその実測 COD（α）は計算値（β）との間に差を生じるのみではなく，高分子物質のみの溶液の COD とも異なつていた．実際上の問題としては α 値と高分子物質のみの COD との比較がより重要である．

このような金属イオンによる過マンガン酸カリウム液消費量の変動は，Table 1 に示すように，2成分の高分子物質を混合したものにも認められる．その最も著しい場合には，でんぷん―アルブミン混液に Fe^{3+} イオンが共存したときのように，α が β よりも35％も低かつた．いずれの混合系でも金属イオンが共存すれば約20～50％だけ α が β よりも低いという結果が得られた．このことはこれらの高分子物質が金属イオンとの相互作用によつて過マンガン酸カリウム溶液による酸化をうけにくい状態となつて存在していること，しかもその酸化に対する難易度は共存する金属の種類によつて異なることを示している．

排水処理装置の管理には一般に BOD が用いられるが，実際にはこの測定は長時間を要するので BOD はきわめて不便である．そこで COD から BOD を推定することがよく行われている（黒田，1968；森，1970）．そのとき起源や性質の異なつた各種の排水について，過マンガン酸カリウムによる COD と BOD の相関が必ずしも高くないことが示されている．

金属イオンと相互作用をもつた高分子物質の過マンガン酸カリウム溶液に対する抵抗性と，このような物質の微生物による被分解性との間には必ずしも直接の関連があるわけではない．本実験結果が示すように，金属イオンの共存によつて高分子物質の過マンガン酸カリウム溶液消費量に著変が起こりうるので，金属含有量の異なつた各種の排水の過マンガン酸カリウムによる COD と BOD には相関が常に成り立つことは期待しがたい．

三種の高分子物質の COD の経日的変化を非滅菌状態あるいは滅菌状態で比較すると，非滅菌状態ではでんぷん，アルブミン，LSA の三者とも放置するにしたがつて徐々にそれらの COD は減少した（Figs. 2 および3）．この理由は前二者については微生物による酸化分解作用をうけたことによるものと考えられ（太田，1973），LSA は微生物による被資化能が低いので，でんぷんやアルブミンの場合のように微生物による分解によつてその COD が低下したのではなく，むしろ，放置によつて LSA 中のフェノール性官能基の重合反応が進行した結果（村上ら，1975），LSA が滴定液の酸化力に対して抵抗性となつたことによると推定される．

これらの高分子物質に金属イオンを混合した時，でんぷんと Cu^{2+}，Mg^{2+}，K^+ の混液では，放置によつて COD が上昇していた．これはでんぷんとこれらの金属イオンの間で形成される難分解性構造が放置したままにしておくにつれて崩壊し，滴定液によつて酸化されやすくなつたものと考えられる．アルブミンに

対しては, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, K^{+} などはその COD 低下を抑制するように作用する. 植松ら(1969)は COD の経日変化を抑制するために塩化第二水銀の添加を推奨しており, 太田 (1973) は Cu^{2+} にも同様の効果があるとしている. たんぱく性排水の COD 変化の抑制には上記4種の金属イオンは有効であるが, LSA の COD 変化については, 金属イオンの影響は一般に弱い.

三種の高分子溶液のおのおのと各種金属との混液を無菌状態下に放置すると, Table 2 に示す結果が得られた. すなわち, でんぷん, アルブミンでは COD の低下が抑制されるので非滅菌状態下でのこれらの高分子物質の COD の低下は微生物の影響によるものである. また LSA は無菌状態でもなお, COD は低下する. これは, 非滅菌状態下での LSA の COD の低下が微生物によるものではなく, 酸化重合による難分解性物質の生成によるものであるという前述の推定の妥当性を示している. 一方, でんぷんあるいはアルブミンと Cu^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} との混液はそれぞれ放置により, それらの相互作用が解除され過マンガン酸カリウム溶液の消費量が増加した.

このように3種の高分子物質の過マンガン酸カリウム法による COD 値は共存金属イオンの種類によつて著しく変動し, また同一金属イオン共存下でも常に一定値となるわけではない. 試験した3種の高分子物質はいずれも多座配位子であり, 金属イオンと錯体を形成することにより, 過マンガン酸カリウムによる酸化作用に対し抵抗性になることもその一因であろう. このことは多価金属イオンと混合したときに特に顕著な変化が生ずることからも理解される. 一般に配位能を有する有機化合物と金属とが共存すると, 過マンガン酸カリウム法による COD は変動するものと思われる.

これらの結果は, JIS 法によつて測定される COD は単に排水中の過マンガン酸カリウムによつて酸化されうる状態で存在する物質量を測定することができるのみであつて, 排水中の有機物質量を正確に定量できないことを示唆している. もちろん, 易酸化状態の物質が全物質量に対して常に一定の割合で存在しうるような場合には JIS 法も適用可能であるが, 有機物質あるいは金属イオンの種類および濃度が時々刻々変化している各種排水の汚染度の指標としては, 過マンガン酸カリウム法による COD は十分に対応できないと考えられる. それに代るものとして, より強力な酸化法である重クロム酸カリウム法の適用を検討するとともに, その測定の迅速化のための自動化 (Chow *et al.*, 1972) を推進することが必要である. さらにより基本的には TOC が汚染指標としてとり入れられることが望ましく, またその測定法の確立ないしは測定機器の開発が待望される.

要　　約

各種排水中の有機物は微生物によつてあるいは非生物的に酸化分解されるので, その汚染度を規定するためには酸化分解に要する酸素量を測定する必要がある. この化学的酸素要求量 (COD) を測定する方法としては, わが国では過マンガン酸酸化によるものが主に用いられており, 本法は日本工業規格 (JIS) に表示されている.

排水のモデルとして, 可溶性でんぷん, 卵白アルブミン, LSA 溶液およびそれらの金属硫酸塩との混液を用いて本法の有効性を検定した. これらの高分子物質の COD は金属イオンの添加によつて変化し, その程度は高分子物質と金属イオンの組み合せによつて異なつていた. 特に可溶性でんぷん溶液の COD は Cu^{2+}, Mg^{2+} などの二価イオン, さらに Fe^{3+} および K^{+} によつて著しく減少した. しかしアルブミン—, LSA—金属塩混液では顕著な COD の減少は認められなかつた. LSA—Cu^{2+} 混液の COD は LSA 溶液のそれよりも約 10 % 増加した. 二種類の高分子物質を混合した溶液でも金属イオンの添加によつて COD の変化が生じた.

本実験に用いた可溶性でんぷん, 卵白アルブミンおよび LSA などの高分子物質は金属イオンと錯体を形成して過マンガン酸酸化をうけにくくなることが推定される. この難酸化性の錯体は徐々に分解するので, 特に可溶性でんぷんと金属イオンとの混液においてはその COD は経日的に漸増する. このように過マンガン酸消費量によつて測定した高分子溶液の COD は, 他の高分子物質や金属イオンの共存によつて影響をうけることが明らかである. このことは過マンガン酸法を, 有機物や無機物の種類や含量の異なつた排水の COD の比較に用いることは必ずしも妥当ではないことを示している. 本法のこのような欠点は過マンガン酸液の酸化能が弱いことに由来するものであるから, 重クロム酸などのより強力な酸化剤を用いた簡便な測定法の確立が必要である. さらには排水の汚染のより厳密な指標である全有機炭素量 (TOC) の迅速定量法の開発が期待される.

文　　献

Chow, V. T., R. Eliassen and R. K. Linsley 1972 *Wastewater Engineering*. McGraw-Hill, New York

Farber, L. 1970 *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (11th ed.)*. American Public Health Association, INC., New York

岩崎岩次・平山光衛・大森禎子・久保村哲 1966 過硫酸カリウム酸化法による水中の有機炭素の測定法. 工業用水, No. 89: 24—28

近藤準子・山崎康男 1970 有機化合物の各種酸素要求量. 第7回下水道研究発表会（仙台）予講集: 215—217

黒田久仁男 1968 有機系統廃水の COD・BOD の相関関係について. 水処理技術, **9** (5): 29—34

森 幹雄 1970 重クロム酸カリウムの COD 自働分析計と排水処理への応用. 水処理技術, **11** (1): 33—43

村上浩紀・竹原 満・大村浩久 1975 オゾンによるリグニンスルホン酸の脱色におよぼす添加物の効果. 九大農学芸誌, **29** (4): 139—146

太田立男 1973 有機汚染指標に関する研究 —特に COD について—. 水処理技術, **14** (7): 665—675

植松喜稔・島田清二・小島久子 1969 各種 COD 値—BOD 値間の相関. 第6回下水道研究発表会（札幌）予講集: 213—215

山田春美・河村清史・河野哲郎 1973 重クロム酸カリウムによる COD について. 水処理技術, **14** (12): 1229—1254

Summary

Organic matters in waste liquor are oxidatively decomposed by microorganisms and non-biological chemical reactions. It is necessary to determine the oxygen demanded for the oxidative decomposition. As one method for measuring chemical oxygen demand (COD), permanganate oxidation is mainly used in Japan, and the procedure is authorized as Japan Industrial Standard (JIS).

We tested utilities of the method using soluble starch, egg white albumin, lignosulfonate solution and their mixtures with metal sulfate as model of waste liquor. COD of these macromolecules were variously changed by the addition of metal ions. Above all, COD of soluble starch solution was remarkably diminished by divalent ions, such as Cu^{2+} and Mg^{2+}, trivalent ion Fe^{3+} and monovalent K^{+}. The extent diminished was about 40 % in each mixture. Such conspicuous diminution of COD was not found in albumin- or LSA-metal ion mixture. COD of LSA-Cu^{2+} mixture augmented more than that of LSA solution by a factor of 1.1. In the mixture containing two sorts of macromolecules, COD also diminished by the addition of metal ions.

It is supposed that some complex formation between macromolecule and metal ion can resist against permanganate oxidation. As this poorly-oxidizable complex was not conformed irreversibly, COD of the starch-metal mixture, above all, gradually increased as time passed.

These experimental results show that COD of the macromolecule solution measured by permanganate consumption (JIS method) changes and always diminishes remarkably by the co-existence with other macromolecule and metal ion. Then, it may be concluded that JIS method can not be successfully adopted as a general one to analyze many kinds of waste liquor which varies the sorts and the content of organic and inorganic matter. The incompleteness of the method is due to the weak oxidative potentiality of permanganate reagent. Development of rapid COD analytical methods using more stronger oxidizing agent such as dichromate are claimed. Measurement of TOC (total organic carbon) is more favorable as the more strict indicator of water-pollution control, though the analytical procedure is yet unsettled.