HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	上水および公共浴用水の衛生管理を目指した過マンガン酸カリウム消費量計の開発
Author(s)	荒川, 豊; 北田, 茂; 小野, 崇
Description	第4回衛生工学シンポジウム（平成8年11月7日（木）-8日（金） 北海道大学学術交流会館） . 5 測定 . 5-4
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 4, 197-202
Issue Date	1996-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7849
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-5-4_p197-202.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

５－４

上水および公共浴用水の衛生管理を目指した過マンガン酸カリウム消費量計の開発

○荒川　豊，北田　茂，小野　崇　（セントラル科学株式会社）

１．はじめに

余暇時間の増加と健康志向の高まりにより，プールを含むスポーツ・レクリエーション施設が増え，より高いレベルの水質が要求されてきている．また，平成5年12月より改定され施行された新水道水質基準[1]においては，快適水質項目が規定されるなど，上水はその安全性のみならず，快適性に対しても関心が注がれている．表1に公共浴用水の水質基準をまとめた．このように，上水および公共浴用水の質的向上が望まれている中，とりわけ有機汚濁量の管理は重要であると思われる．有機汚濁物質が溶け込んだ水は，臭い・味・色等に影響を及ぼすためである．

一方，この有機汚濁量の測定法としては，上水試験方法による過マンガン酸カリウム消費量測定法がある[2]．この方法は，水中の有機物によって消費された過マンガン酸イオンの量を容量法で求めることにより，その水の有機汚濁量を評価しようというものであり，今日公定法として用いられている．

容量法を用いたこの公定法は，精度の高い方法ではあるが，日常的な水質管理の分析法としてはいくつかの問題点が見受けられる．測定に際し，高度な分析化学的知識を要すること，また容量ガラス器具の多用には熟練を要することなどである．

こうした中で本法は，「いつでも」・「どこでも」・「だれでも」を念頭に，公定法をよりコンパクト，かつ簡易なものとすべく開発されたものである．

本法，及び本測定装置の概要について以下紹介する．

表1．公共浴用水の水質基準[3]

項　目	基　準　値		
	公　衆　浴　場		プ　ー　ル
	上がり場	浴 場 水	
色　度	5度以下	――	――
濁　度	2度以下	5度以下	5度以下
ｐ　Ｈ	5.8 ～ 8.6	5.8 ～ 8.6	5.8 ～ 8.6
過マンガン酸カリウム消費量	10mg/l以下	25mg/l以下	12mg/l以下
大腸菌群	50ml中に不検出	1個/ml以下	試料は10mlずつ5本について試験したとき陽性は2本以下
遊離残留塩素	――	――	0.4mg/l以上1.0mg/l以下

2．過マンガン酸カリウム消費量と COD_{Mn}の相違

過マンガン酸カリウム消費量同様，水中の有機汚濁指標としては，COD（化学的酸素要求量），BOD（生物化学的酸素要求量）などがある．

とりわけ，過マンガン酸カリウム消費量は，我が国で最も一般的に用いられているCOD_{Mn}（100℃における酸性過マンガン酸法）[4]と原理的には同じものである．しかしながら厳密には，表2に示すようにいくつかの点で異なっている．CODは，1/40N過マンガン酸カリウム溶液を用いるが，過マンガン酸カリウム消費量では，1/100N過マンガン酸カリウム溶液を用いる．次に，測定液を硫酸酸性にするための硫酸添加量が異なる．さらに，これは最も大きな相違点と思われるが，酸化分解操作法が異なっている．100℃の水浴中で30分間行なうCODに対し，過マンガン酸カリウム消費量では，直火で5分間行なう．最後に，測定値の取り扱いであるが，消費された過マンガン酸イオンの量を等量の酸素に換算するのがCODであるのに対し，過マンガン酸カリウム消費量は，その名の通り，消費された過マンガン酸イオンの量を直接測定値とする．

表2．過マンガン酸カリウム消費量とCOD_{Mn}との相関

測定法 / 項目	過ﾏﾝｶﾞﾝ酸ｶﾘｳﾑ消費量	COD_{Mn}
酸化剤濃度	1/100N	1/40N
1回あたりの硫酸添加量	硫酸(1+2)を5ml	硫酸(1+2)を10ml
酸化分解法	直火5分間	100℃の水浴中30分間
測定値の処理	消費された過ﾏﾝｶﾞﾝ酸ｶﾘｳﾑ量	消費された過ﾏﾝｶﾞﾝ酸ｶﾘｳﾑ量を当量酸素濃度に換算

以上のような相違点をふまえ，従来ある電量滴定によるCOD測定法を応用発展した形として，本測定法は確立された．

3．本法と公定法との操作手順

過マンガン酸カリウム消費量測定の操作手順は，大きく二段階に分かれている．まず最初の段階においては，検水中の有機物を酸化剤である硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液中で加熱酸化分解する操作である．この操作を以後「酸化分解操作」と呼ぶ．二段階目，酸化分解操作により消費された過マンガン酸イオンを定量する操作である．ここで，消費された過マンガン酸イオンの量は，初めに一定量の過剰な過マンガン酸カリウムを添加しておけば，その残量を定量することにより求まる．この操作を「残存過マンガン酸イオン定量操作」と呼ぶことにする．

図1に，公定法（上水試験方法）と簡易法である本法との測定操作手順の概要を示した．本法と公定法では，酸化分解操作，残存過マンガン酸イオン定量操作のいずれも異なる．

公定法（上水試験法）	本法（KM-10型方法）
300ml三角ﾌﾗｽｺに	100ml専用ﾄｰﾙﾋﾞｰｶｰに
・検水100ml	・検水20ml
・硫酸(1+2)5ml	・電解液(B液)10ml 注1)
・1/100N $KMnO_4$10ml	・K液1ml 注2)
・沸騰石を数個	↓
↓	赤熱したﾋｰﾀｰにて持続する沸騰が始まってから5分間煮沸
ﾎｯﾄﾌﾟﾚｰﾄで5分間煮沸	↓
↓	電量滴定
1/100N $Na_2C_2O_4$10ml	↓
↓	
1/100N $KMnO_4$で滴定	
↓	
過ﾏﾝｶﾞﾝ酸消費量算出	過ﾏﾝｶﾞﾝ酸消費量直読

図1．過マンガン酸カリウム消費量測定の概要

注1.2）は本文5参照

まず，公定法であるが，清浄な300ml三角フラスコに，検水100ml，硫酸(1+2)5ml，1/100N

過マンガン酸カリウム溶液10mlを添加し，さらに沸騰石を加える．次いでホットプレート上で5分間煮沸し，これを酸化分解操作とする．酸化分解操作後，ビーカー内に1/100Nしゅう酸ナトリウム溶液を10ml添加し，1/100N過マンガン酸カリウム溶液にて逆滴定し，残存過マンガン酸イオンを定量する．一方本法においては，専用トールビーカーに検水を20mlとり，後述する専用試薬B液を10ml，K液を1ml添加する．次いで，赤熱した電熱ヒーター（200W）上に直に置き，持続する沸騰が始まってから5分間加熱酸化分解操作を行ない，その後電量滴定により，約1分間で過マンガン酸カリウム消費量が求まる．

4．酸化分解操作

4－1　酸化分解操作

一般に過マンガン酸カリウムの酸化力は，たとえ硫酸酸性中であっても測定試料中の有機汚濁物質を完全に酸化分解できるほど強くはない．むしろ汚濁物質の種類によっては，ほとんど分解できないものもある[5),6)]．もちろん長時間にわったて酸化分解を行えば，いずれは100%に近づくかも知れないが，それは実際的ではない．つまり，過マンガン酸カリウム消費量測定法においては，ほとんどの場合，酸化分解反応が未完結の状態にあるのである．よって精度の高い測定を行うためには，常に酸化分解率を一定に保つ必要がある．このためには，取り扱う液量はより少なくまたできるだけ短い時間で，目的の温度（100℃）に到達させることが望ましい．測定時における全液量31ml，直火で5分間という酸化分解条件は，このような観点から決められた．

一方，この酸化分解操作を安全かつ安定に行うためには，突沸を防ぐことが第一である．突沸を防ぎ，穏やかな沸騰を持続させるためには，一般には沸騰石が用いられるが，測定のたびにこの沸騰石を取り扱うよりも，予め突沸を防止するように工夫された容器を用いる方が，より簡便である．弊社においては，内面の底にスリを入れ，かつダイヤモンドで強度に影響を与えない程度にキズを入れた専用のトールビーカー（100ml）を用いることでこの問題を解決した．

4－2　電量滴定操作

本測定法においては，電量滴定という電気化学的手法を用いて過マンガン酸カリウム消費量の定量を行う．この原理については，本学会で既に報告済[7)]のＣＯＤ測定の場合と同様である．

すなわち，酸化分解反応終了液中に残存する過マンガン酸イオンを電解によって電解電極から発生させた第一鉄イオンで速やかに還元する．この還元反応が終了した瞬間に姿を現す第一鉄イオンを指示電極で検出し電解を止める．後は，電解に要した時間と電流値からファラデーの法則より残存していた過マンガン酸イオン量が求まり，消費された過マンガン酸イオン量，すなわち過マンガン酸カリウム消費量へと換算されてゆくというものである．

この方法は，ビュレットを用いて目視で終点を決定するという容量法よりも精密で，かつ個人差が生じにくいという点で有利である[8)]．

5．専用試薬の組成と機能

本法においては，専用試薬としてK液およびB液なる二種類の試薬を用いる．

K液とは，1/100N過マンガン酸カリウム水溶液であり，測定の都度1mlずつ用いる．
このK液は，試料に対する酸化分解剤として機能する．

一般に，過マンガン酸カリウム水溶液は，光や熱で自身が分解してしまうことから，安定な試薬ではないということが知られているが，我々がその安定性を評価したところ，室温で直射

日光を避ければ，ポリビン中で約一ヶ月間は安定（測定に影響を与えない）であった．

次にB液であるが，この専用試薬は1.8M硫酸，0.25Mの硫酸第二鉄アンモニウム，0.12Mの硫酸銀，0.075Mのリン酸の混合溶液である．このB液は，電量滴定を行うための電解液として，また塩化物イオンによる妨害をマスキングする機能をもつ．一回の測定には，10ml用い，約一年間は安定である．

これら専用試薬の大きな特徴は，測定操作の最初の段階でそれぞれ一定量用いれば，酸化分解操作および電量滴定操作が引き続いて行えるよう設計されていることである．すなわち，公定法のように，それぞれの段階でそれぞれの試薬を添加するということがなく簡便である．

6．装置の構成と機能

電量滴定法は精密な分析方法の一つであるが，この方法を市販さている一般的なクーロメーターを利用して行うとなれば，かえって作業を複雑にするばかりで利点は得られないものと思われる．なぜならばこれらの装置は多目的に設計されているので，構成が複雑であり高価である．また測定条件の設定，電極やセルの選択，電解液の組成の決定など，取扱いのためには高度な専門的知識を要するからである．一方，過マンガン酸カリウム消費量測定のための専用装置を考えれば，装置は簡易化され，その操作もボタン一つだけを押すというレベルにまで単純化できるはずである．我々は，このような観点から専用装置を開発し市販するに至った．

装置の構成と機能をブロック線図によって，図2に示す．脱着可能な電極ユニットと計器部から構成される．

電極ユニットは，電解電極，検出電極およびかき混ぜ機からなり，それぞれの相対的位置が変わらないように固定されている．電解電極は，渦巻状白金線（陰極）および渦巻状パラジュウム線（陽極）から成り，それぞれ約1.6cm²の表面積を持つ．この形状および表面積は試薬組成とともに，電解効率が100%に保たれるように設計されている．検出電極は，白金とタングステンから成る微小電極で，電位差法によって滴定の終点を検出する．電極ユニットはこれらが一つのブロックとして構成され，コネクタを通じて計器部に接続される．それぞれの結線は図の通りである．

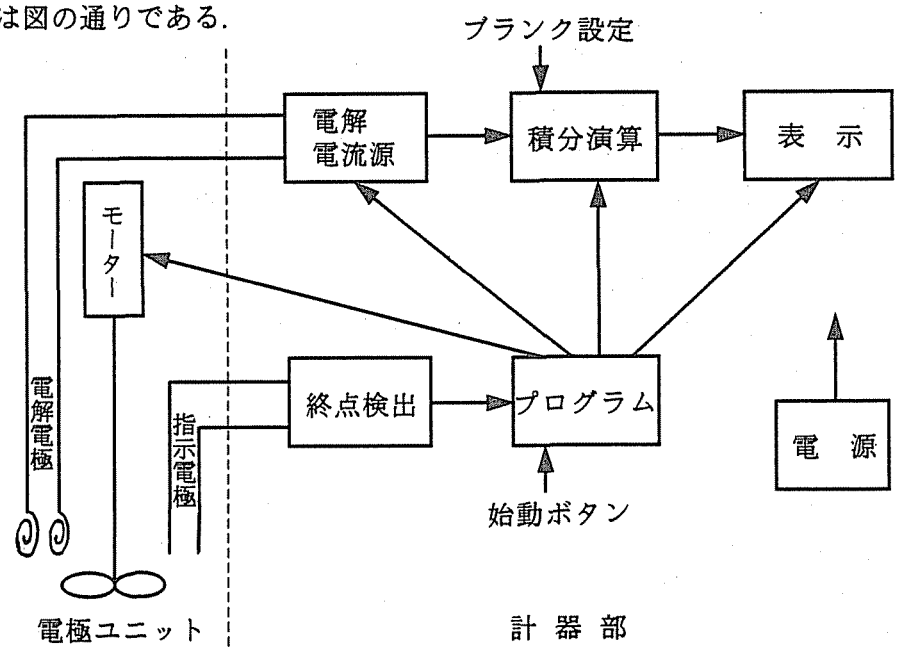

図2．装置の構成

計器部は，その大半が電気回路から成る．検出回路は，常時検出電極の電位を監視し，滴定の終点に相当する電位変化が生じた時これを終点信号としてプログラム回路に送る．電解電流源は，電解電極に送る電流をプログラムの指示によって開閉する回路である．積分演算回路は，本装置の心臓部である．電解電流を積分することによって電気量を計測し，これを過マンガン酸カリウム消費量に換算する．

7．実測例

一般に過マンガン酸カリウム消費量においては，公定法においても検水中の全有機物量を測定し得るものではない．あくまでも測定条件を一定とした場合の測定値を，相対的に評価するものである．このような場合，一定条件における精度（再現性）が重要となってくる．

表3には，試料として千葉市の一般水道水を用い，本法および公定法による測定結果の一例を示した．

表3．測定精度の比較

試料：水道水　　単位：mg/l

測定回数	本法(KM-10)	公定法
1	3.0	2.9
2	3.0	2.8
3	2.8	2.9
4	2.9	2.7
5	2.6	2.9
6	2.8	2.8
7	3.0	2.8
8	2.8	2.8
9	2.9	2.8
10	2.9	3.0
平均値	2.87	2.84
標準偏差	0.12	0.08

両者とも熟練した分析者が行なった結果である．今回の測定結果では，本法と公定法との値がほぼ一致しているが，一般的には差が生ずることの方が多い．この差の原因は，酸化分解条件が異なるためであり，過マンガン酸カリウム消費量の原理から考えるとむしろ当然のことと言える．精度に対しては，本法は熟練した分析者が行なった場合の公定法の結果にほぼ一致しており，良好な結果と言える．

8．おわりに

一般に，公共浴用水とりわけプール水の汚染は，アカ，人脂，鼻汁，尿など人体からの分泌物や排泄物であるとされている．しかし，近年になってこれらの汚染物質だけでは，説明がつかないほどの急ピッチな過マンガン酸カリウム消費量値の上昇現象が生じていることが，報告されている[9]．この報告者は，種々の検討からその主な原因が，ヘアリンス，ヘアコンディショナー（ヘアトリートメント）等の毛髪用化粧品ではないかと考察している．かつて女性が主に用いてきたこれらの化粧品は，今日では，多くの男性も使用しており，このような一つの文化の流れが，一方では新たな，そして身近な汚染源になりつつあることを示唆する興味深い報告である．

より質の高い余暇活動，レジャーというものと，より質の高い水とは，密接な関係があるものと思われる．これまで一部の専門家に任されてきた水質管理，とりわけ過マンガン酸カリウム消費量測定をより身近なものとし，だれもがその水質を評価できるようになることを目指して本測定技術は開発された．今後，公共浴用水に対する一つの衛生管理手法として，活用が期待される．

9．謝辞

本論文を作成するにあたり，終始ご指導賜った元平沼産業株式会社技師長三宅信午先生，及びセントラル科学株式会社貝塚俊雄社長に深く感謝申し上げます．

＊　引用文献

1）眞柄泰基，「水道水質ハンドブック」，日本水道新聞社，P71（1994）．
2）厚生省生活衛生局，「上水試験法」，日本水道協会，P107（1993）．
3）日本薬学会，「衛生試験法・注解」，金原出版，P1020（1990）．
4）「日本工業規格」，JIS-K-0102，工業排水試験方法(1993)．
5）徳平，宇井，市川，近藤，用水と排水，Vol.12,No.2,P10(1970)．
6）中西準子，「いのちの水」，読売新聞社，P95(1990)．
7）荒川，北田，小野，第2回衛生工学シンポジウム論文集，P31(1994)．
8）藤永，伊豆津，高橋，水池，「微量電気分析法」，日本分析化学会，P148(1960)．
9）佐藤修，用水と廃水，Vol.25,No.2,P19(1983)．