

水質汚濁と廃水試験法について

大阪大学 新良宏一郎

1. 水質基準

産業廃水および都市下水が流入することによって、河川、湖沼の水質が害され、水の各種用途に対して不利益な影響を与えるようになることを汚濁(Pollution)といふ。近年汚濁防止の問題は各國において真剣にとりあげられ、管理機関および法規の設定など、それぞれ対策が講じられている。わが国においては水質保全に関する法律、工場廃水の規制に関する法律がそれぞれ本年3月1日、4月1日に発効の運びとなつた。

さて実際の汚濁問題に対してその防止措置を考える上にまず必要なことは水質の基準の設定、すなわち許されるべき水質をどの程度に定めるかということである。しかしこのような水質懸念度についてはなかなか定まつた見解が得られ難いようであり、各國各地方によつて或いはまた河川水の用途によつてその水質基準が違つてくる。法律の建前としては「公共水域のうち、指定水域については水質の汚濁が原因となって関係産業に相当の損害が生じ、もしくは公衆衛生上看過し難い影響が生じているもの、またそれらの恐れの高いもの」となつております。それについて水質基準を決めようとする場合、その周辺の産業構造、将来の工業立地の変化の問題、また一方には高い基準のきれいな水を要望する水産側または公衆衛生の観点より地区的に千差万別の水質基準を作らざるを得ない。(化学と工業、12、204(1959)より)

最近カリフォルニア州汚濁防止庁が編さんした Water Quality Criteria(水質基準)が通産省鉱山保安局で翻訳、日本鉱業協会から出版されているが、これはきわめて広い範囲に多数の資料を収集したものである。以下これより引用紹介する。

汚濁防止に利用される標準または基準には二つの型がある。その第一は排水標準であり、これは施設から排出される廃水そのものの水質を規制する。第二のものは排水が流入する河川、湖沼の水質を規制するものでこれは流水標準である。現在両者共広く用いられている。

排水標準 には汚濁物質の濃度や量を制限するものと、処理による汚濁物質の除去率を定めるものの二通りがある。いずれにしてもその意味が明確であり施行が簡単かつ容易であることが利点である。しかし一方廃水の流入する河川の状況、とくに水量の如何にかかわらず割

一的に処理を規定する点、水の稀釀と浄化作用を充分経済的に利用しない欠点がある。

英國の一般的標準では毎流水は稀釀に関せず30ppm以上の懸濁物質を含まないこと、また5日間のB.O.D.が20ppmより大きくなきことを規定している。

米国マリーランド州での一般的産業廃水標準では、懸濁固形物は400ppmを、溶存物質は1,500ppmを、濁度は300ppmを、油類グリースは30ppmを各々越えないこと、またpHは5.5~8.5の範囲にあること、5日間のB.O.D.は100ppmを越えてはならないことを規定している。

またロサンゼルス川への排出水の標準は第1表のように定められている。表中括弧は下流における高い許容標準を示す。

第1表
ロサンゼルス川排水許容標準

浮遊固形物	40ppm (100ppm)
石油	なし
グリース、石けん、油脂類	25 ppm
苛性アルカリ度	50 ppm (100ppm)
B.O.D.	20 ppm
ナトリウム比率*	50%以下
pH	5.5~9.0
色	20° (40°)
腐敗性物質	なし
フェノール類	なし
硫化物	1 ppm
重金属類	米公衆衛生標準

* ナトリウム比率 $\frac{\text{Na}}{\text{Na} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Mg}}$ (灌漑用水)
(には重要)

流水標準 は実際の施行にやや困難をともなうが稀釀と水の自己清浄作用を考え、廃液の処理作業を節約させる点が優れている。そのためかなり広く利用されている。この型の標準では廃水を受け入れる水の溶存酸素は5ppm、あるいは50%飽和度以上であることを定めるものが多い。これは魚が生存する上に必要な最低の酸素量に近い値である。大阪府公害防止条例中の廃液許容基準も流水標準に属する。

オハイオ州マイアミ川における流水標準では工業廃液中の高度に有毒な物質(CN^- , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+})および一般産業廃水よりくる有害物質の許容濃度を第2表の

如くかかげている。

第 2 表
マイアミ川流水許容濃度

溶存酸素	4 ppm
シアン化物(CN ⁻ として)	0.15 ppm
鉛 (Pb ²⁺ として)	0.35 ppm
銅 (Cu ²⁺ として)	0.4 ppm
クローム (Cr ⁶⁺ として)	0.4 ppm
pH	6.3~9.0
塩化物	250ppm
フェノール	充分完全に除く
鉄	5 ppm
マンガン	5 ppm
油類	充分完全に除く
亜鉛 (Zn ²⁺ として)	15 ppm
遊離酸	なし

一方また河川流域を幾つかに区分して用途に対する適否を明らかにし、流水の水質管理を行つてある所もある。第3表は米国各州またはその合同機関によつて用いられている飲用原水の標準、または基準をとりまとめたものである。

水道協会編、下水試験法(1953)には河川清濁の尺度として次のとき標示数Sを用い、Sの値によつて清濁を5等級に区別している。すなわち S 50以下清浄、S 200以下やや清浄、S 500以下疑問、S 1000以下やや汚濁、S 1000以上汚濁とする。ただし清濁標示数Sは次式により算出する。

$$S = 45S_1S_2 + 30S_2 + S_2 \frac{1}{2}S_3 + 0.2S_4$$

ここに $S_1 = (7 - pH)^2$, $S_2 = B.O.D.$ (ppm), $S_3 =$ 浮遊物質量(ppm), $S_4 = 1 ml$ 中の遠藤赤変菌数

さらに河水汚染の許容限度を水道水源では清濁標示数200、河川保清の立場から一般には500とすべきであるとしている。

英國ではB.O.D.の値をもつて河川水を分類し、B.O.D. 2 ppm以下清浄、3 ppm以下かなり清浄、5 ppm以下疑問、5 ppm以上不良としている。

飲料水標準 米国公衆衛生局標準は次のときものであり、飲料水源への工場廃水の混入には充分の注意がはらわれている。

1. 細菌の性質 大腸菌MPN(100ml当たり)1個(平均)
 2. 物理的特性 a. 濃度 <10ppm, b. 色(コバルト単位) <20ppm, c. 味、臭は不快でないこと。
 3. 化学的特性 必須条件としてa~e、勧告基準としてa'~h'。
- a. 鉛 <0.1ppm, b. 弗化物(F) <1.5ppm, c. 硫素 <0.05ppm, d. セレン <0.05ppm, e. クロム(6価) <0.05ppm,

a'. 銅 <3.0ppm, b'. 塩化物 <250ppm, f' 硫酸塩 <250ppm, g' フェノール化合物 <0.001ppm, h' 全固形物 <500ppm(望ましい程度), <1000(許される程度)

またスイスでは飲料水に対して次の制限濃度をもうけている。

KMnO₄消費量 < 6 ppm, 遊離アンモニア < 0.02 ppm, 蛋白性窒素 < 0.05 ppm, 亜硝酸性窒素なし, 硝酸性窒素 20 ppm, 塩化物 < 10 ppm, 残留塩素 < 0.05 ppm,

水道協会編 飲料水の判定標準とその試験方法に記されているわが国飲料水判定標準は大略次のようなものである。有毒物質の許容濃度などは米国の各標準と大体同じ程度である。

1. 細菌的性質 人腸歯試験陰性であること。一般細菌数は検水 1 ml 中 100 を越えないこと。

第 3 表 家庭用給水の原水凍に対する制限濃度および濃度範囲(米国)

	優秀な給水源、処理として消毒だけを必要とする	良好な給水源、沪過、消毒などの普通処理を必要とする。	不良給水源、特別な処理あるいは補助処理さらに消毒を必要とする。
B.O.D. (5日間) ppm (月平均)	0.75	1.5~2.5	2.0~5.5
一日の最大(または試料の最大)	1.0	3.0~3.5	4.0~7.5
大腸菌 MPN/100ml (月平均)	50~100	240~5,000	10,000~20,000
D. O. ppm (平均)	4.0~7.5	2.5~7.0	2.5~6.5
飽和度 %	50~70	25~75	--
pH	6.0~8.5	5.0~9.0	3.8~10.5
塩化物 ppm (最大)	50	250	500
Fe および Mn ppm (最大)	0.3	1.0	15
フェノール類 ppm	なし	0.005	0.025
色 (度)	0~20	20~70	150
濁度 ppm	0~10	40~250	--

2. 物理的性質 無色透明であること、上水は濁度、色度2度を超えないこと、異常の臭味がないこと。（塩素消毒の臭は差支えない）

3. 化学的性質 pHは5.8~8.0の範囲にあること、シアンおよび水銀を検出しないこと、鉛(Pb) < 0.1ppm、弗素(F) < 1.5ppm、砒素(Hg) < 0.05ppm、クローム(Cr^{VI}) < 0.05ppm、銅(Cu) < 0.7ppm、亜鉛(Zn) < 1ppm、亜硝酸性窒素およびアンモニア性窒素は検出されないこと（充分消毒された場合はよい）、硝酸性窒素 < 10ppm、Cl⁻ < 30ppm、KMnO₄消費量 < 10ppm、鉄およびマンガン合計量 < 0.3ppm、フェノール < 0.001ppm、総硬度 < 300ppm、（約17度）、蒸発残留物 < 500ppm（これ以上でも衛生的に支障なければよい）

大阪府公害防止条例中に挙げられている排水許容濃度は、一種の流水基準であつて、工場廃水の流入する河川水の水質がこの基準より低下するときは、水の種々の用途に不都合を生じるとするものである。飲料水源の水質基準よりは高いようであつて、水の用途によつては、この条例基準以下でも公害問題が起りうる。

第4表 大阪府公害防止条例

含有物質名	許容基準 ppm
pH	5.6~8.3
フェノール、クレゾール	1.5
シアン化物	0.2
塩化物(Cl ⁻)	500
遊離塩素	0.5
砒素	0.1
銅	10
亜鉛	20
バリウム	100
鉄	100
硫化水素(H ₂ S)	0.2
クローム	10
染料類	300
硫酸塩(H ₂ SO ₄ として)	100
ナトリウム(Na ₂ Oとして)	100
コバルト	10
ニッケル	10
水銀	10
B.O.D. 5日間	5
溶存酸素	5

2. 大阪における汚濁問題

大阪府では昭和28年公害防止条例が設定され、汚染にもとづく公害問題が処理されているが、今日まで多く取扱われている問題は工場廃水による灌漑用水、または養魚用水などの汚染である。すなわち汚染度の高い工場廃

水が水量の少い川、または溜池に流れ入り稻作、養魚などに危害を与えるという訴えがしばしば起つてゐる。これらはいずれも限定された小地域の問題であるが、一方大阪湾および淀川水系の汚濁というような広い地域の汚濁問題が注目されてゐる。特に淀川は大阪の飲料水源であるから、その水質の低下は重大問題である。そのため昭和30年大阪府、市の当事者を中心に水質汚濁防止関西地区協議会が結成され、爾來淀川水系の水質汚濁の実態調査が続けられている。

水質判定には理化学試験のみならず、生物学的調査も行われ、興味ある結果が報告されている。以下これについて簡単に紹介する。

淀川は琵琶湖に發し宇治川となり、これに木津川と桂川とを合流している。

淀川上流の主なる汚染源は京都市の下水および産業廃水であり、これにくらべて淀川流域の工場廃水は補助的役目を果してゐるに過ぎない。したがつて京都市の廃水を含みはなはだしく汚濁された桂川の流入は、今まで清浄であつた淀川を急に汚濁させる。

桂川は淀川の右岸に合流するから、合流点山崎から中流枚方あたりまでは右岸が相当汚濁されている。これに対して左岸は清浄な木津川の合流により、比較的清浄である。しかし枚方附近になると両岸流は混合し、右岸の汚濁が左岸へも大きく影響してくる。

そしてついには烏鵲附近では両岸流の水質の差がほとんどなくなつてしまふ。このことは次の第5表が明確に示している。

また生物学的な調査からも全く一致した結果がえられている。ただし勿論流域にわたる工場廃液の影響もまた

第5表

淀川水系の水質試験表（水質汚濁防止関西地区協議会報告より）月1回測定値の12月の平均

a. 淀川右岸流の水質

	宇治川 八幡	桂川 山崎	淀川右岸		
			枚方	鳥飼	柴島
pH	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
濁度 ppm	9.5	22.0	14.0	13.0	13.4
D. O. ppm	8.9	7.4	6.9	7.7	7.6
B.O.D. ppm	3.0	13.0	8.3	4.3	4.1
KMnO ₄ 消費量 ppm	5.3	20.9	11.4	8.5	8.3
亜硝酸 ppm	3	53	16	11	10
塩化物(Cl ⁻) ppm	8.0	13.7	10.8	10.3	10.0
大腸菌 MPN/100ml	24,000	900,000	220,000	253,000	134,000

b. 淀川左岸流の水質

	木津川	淀川左岸		
	八幡	枚方	鳥飼	柴島
pH	7.1	6.9	6.9	6.9
濁度 ppm	17.1	15.0	13.8	12.7
D. O. ppm	9.8	8.7	8.8	8.5
B. O. D.	3.1	4.4	4.1	3.8
KMnO ₄ 消費量 ppm	5.1	7.0	6.6	6.2
亜硝酸 bpm	3	2	3	4
氯化物(Cl ⁻) ppm	8.2	8.2	8.6	9.0
大腸菌 MPN/100ml	1,600	50,000	88,000	36,000

明らかに認められるということである。したがつて廃水処理は将来ますます強く要望されるであろう。

3. 廃水試験法

各種工業の発展につれて排出する廃水の種類も量も多くなり、一口に廃水試験法といつても多種多様であり、水の性格、有害成分の量、用途などによつて試験項目および試験方法を選択しなければならない。

水の分析法としては下記のような成書があり、紙面の都合もあるので本著では数種の有害成分の測定および成書に述べられていない新しい方法について記述する。

1. American Public Health Association, New York "Standard Methods for the Examination of Water Sewage and Industrial Waste"
2. 柴田三郎: 産業廃水試験法 (1950)
3. 水道協会: 飲料水の判定標準と試験方法 (1950)
4. " : 下水試験法 (1953)
5. 日本薬学会: 衛生試験法 (1954)
6. 新良宏一郎: 水分析(共立出版), 分析化学講座 6—C) (1955)
7. 日本規格協会: 工業用水試験法 (JIS K0101) (1957)

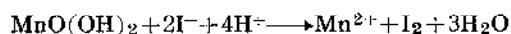
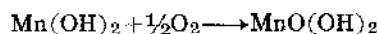
なお最近の水分析の総説としては次のものがある。加藤、沢谷: 工業用水および廃水 分析化学進歩総説 1 13号 p 110 (1958)
: Anal Chem 31 776 (1959)

1. 溶存酸素 (D. O.)

一般にウインクラー法およびその改良法が行われている。

試料に硫酸マンガン溶液と水酸化ナトリウム溶液を加えると水酸化マンガンを生じ、それが溶存酸素によつて酸化され高次のマンガン酸分物となる。このものにヨウ化カリウムを加え硫酸で酸性にするとヨウ素を遊離する

からこのヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定する。



またこのヨウ素溶液を光電比色する方法もある。

廃水またはB.O.D.測定試料中のD.O.は0~8 ppmであるからヨウ素溶液の吸収波長よりも450mμ附近で吸光度測定するのがよい。¹⁾

還元インジゴカルミン法²⁾は少量の試料で迅速に測定できる。これは還元したインジゴカルミンが溶存酸素により酸化され、もとの色の呈したものと比色する。

インジゴカルミンをブドウ糖、K₂CO₃により窒素気流中で80°Cで1時間加熱して還元する。細かい目盛のついた注射器に試薬一定量を吸い込み、それに試水を導入しよくふりまぜて586mμで吸光度測定する。プランクの値は控除する。

2. 酸素消費量 (C. O. D.)

酸素消費量とは水中に溶存する被酸化性物質特に有機物によつて消費される酸素の量をいう。

従来は殆んど過マンガン酸カリウム法が用いられたが、重クロム酸法を用いると再現性よく、取扱い易いこと、またかなり広い範囲の試料に適用できる利点があるので多く用いられるようになつた。

重クロム酸法³⁾ 試水50 mlを丸底フラスコにとり、0.25 N K₂Cr₂O₇溶液25 mlと濃硫酸75 mlを加え冷却器をつけて還流する。冷却してから約25 mlの水で冷却器内を洗い、内容500 mlのフラスコに移し、約350 mlにうすめた後過剰のK₂Cr₂O₇を0.25 N硫酸第一鉄アンモニウム溶液により、フェロイン指示薬(0~7エナンスロリン1.485 g, FeSO₄·7H₂O 0.695 gを水にとかして100 mlとする)を用いて滴定する。終点で帶緑色から帶赤青色に変る。Cl⁻はK₂Cr₂O₇により定量的に酸化されるのでCl⁻の量により補正を行う。

また重クロム酸による迅速法⁴⁾が提案されている。

廃水少量を稀釀し濃硫酸にとかしたK₂Cr₂O₇(0.0125 N)を加え、15時間放置後稀釀し、フェロイン指示薬を加える。赤色の出現は重クロム酸が完全に還元されたことを示す。この酸素量は通常のC.O.D.よりも低い値を示すが、5日間のB.O.D.に近値した値を示す。

3. シアン化物

通常法はアセトン-硫黄懸濁液または黄色硫化アンモニウム溶液を用いてCN⁻をSCN⁻に変じ、Fe³⁺を加えてえられるチオシアン鉄錯塩の赤色を比色する。しかし微量の場合ピリジン-ピラゾロン法⁵⁾が用いられる。

ピリジン-ピラゾロン法⁵⁾ 最も鋭敏でありまた比較的妨害が少い。

試薬 1. クロラミンT溶液：1%水溶液、使用日ごとに新しく調製する。

2. 1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン溶液：約75°Cの水にピラゾロンを加え飽和水溶液(約0.5%溶液)をつくる。要すればピラゾロンはエタノールから再結晶する。(融点 127°C)

3. ピリジン-ピラゾロン混合試薬：ビスピラゾロン0.025gをピリジン25mlにとかし、これをピラゾロンの飽和水溶液125mlに混合する。この混合試薬は漸次紅色を帯びてくるが調製後24時間以内に使用するときは結果に影響を与えない。

ビスピラゾロンの製法：1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン17.4gをエタノール100mlにとかし、これに新しく減圧蒸溜したフェニルヒドラジン25gを加え、すり合せ還流冷却器付フラスコで3~6時間還流する。室温に一夜放置後さらに1~2時間加熱する。析出物を熱時ロ過し95%エタノールで洗い風乾する。融点<320°C

操作 妨害物質の分離あるいはCN⁻の濃縮のため、前処理として蒸溜を行う。試水一定量を15%酒石酸溶液でpH5として蒸溜、溜出液は2%NaOH50mlに吸収させる。

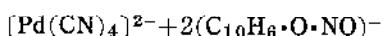
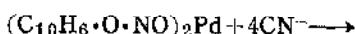
蒸溜から得た吸収液は酢酸でpH6~7に中和し、その中15mlをとりクロラミンT溶液0.2mlを加え、混合する。1~2分後ピリジン-ピラゾロン混合液5mlを加え混合する。20分後水で25mlとし、630mμでの吸光度を測定する。

さらに高感度の測定を行うには、充分発色した水溶液に5%Na₂HPO₄溶液1ml、n-ブタノール10mlを加えてふりまぜ、抽出されたブタノール層を630mμで吸光度測定する。空実験値を同様の操作により差引く。

25ml水溶液中のCN⁻として1~5r、10mlブタノール中のCN⁻として0.2~2.0rが測定できる。したがつて試水中のCN⁻は0.01ppmまで測定できる。

α -ニトロリ- β -ナフトールパラジウム錯塩法⁶⁾

水に不溶性の α -ニトロリ- β -ナフトールパラジウム錯塩を、pH9.2~10.6に調節したCN⁻を含む溶液に加えてふりまぜると、試薬中のPdがCN⁻と結合して α -ニトロリ- β -ナフトールを遊離する。



この遊離した α -ニトロリ- β -ナフトールを366mμで吸光度測定することにより、0.5~10ppmのCN⁻が迅速に定量することができる。

4. フェノール

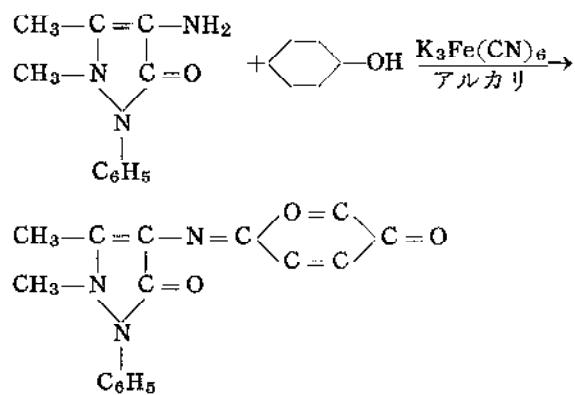
有毒であり、また微量存在しても臭気を与えるため問題となる。変化し易いから採水後3~4時間内に定量す

べきである。ただしCuSO₄1gを試水1l当たりに添加すれば24時間まで水を保存できる。

一般には2,6dibromo-P-quinon-4-Chlor imidoを試薬として発色させる Gibbs 法が用いられる。ここではアンチピリン法について述べる。

アミノアンチピリン法⁷⁾

4-アミノアンチピリンがフェノール類と定量的に反応して生ずるアンチピリン色素を測定する。

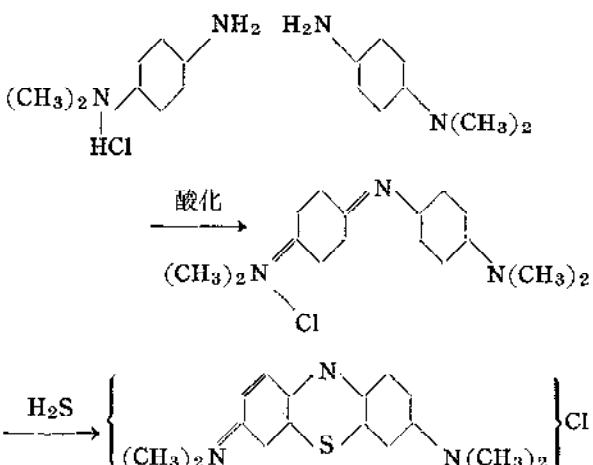


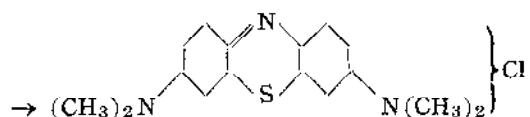
フェノールを含む試料にNH₄Clを含む濃アンモニア水を加えてpH10.0±0.2とする。0.2%の4-アミノアンチピリンと0.8%赤血塩を加え、3分後クロロホルムで連続3回抽出を行い、このクロロホルム溶液の吸光度を460mμで測定してフェノール量を算出する。(プランクの吸光度は差引く)

またP-ニトロアニリン法、ニトロソフェノール法、4-アミノアンチピリン法によるフェノールの迅速分析法について比較検討し⁸⁾、P-ニトロアニリン法と4-アミノアンチピリン法が発色後直ちに測定し得るので迅速さの点ですぐれ、一般のフェノール類の分析には4-アミノアンチピリン法が優れていると報告されている。

5. 硫化物

採水後速かに分析する必要がある。一般には硫化物をパラアミノジメチルアニリンとFeCl₃とでメチレン青を生成せしめて比色する方法が行われる。





試薬 1. アミン硫酸保存液：50mlの濃硫酸を30mlの蒸溜水に加え、冷却しこれに再蒸留したP-アミノジメチルアニリン20gに加え、かきませてとかす水で100mlにうすめる。

2. アミノ硫酸試験液：アミン硫酸保存液25mlを1.. H_2SO_4 975mlに加えてうすめる。

3. 塩化第二鉄溶液：10%溶液

4. 磷酸アンモニウム溶液：400gをとかして1lとする。

5. メチレン青溶液：0.1%水溶液この1滴(0.05ml)は1.0mg/ S^{2-} に相当する。1gの色素を水にとかして1lとし、標準 Na_2S 溶液に対して標定する。

操作 内容 50mlの比色管2本を用意し、その各々に試水7.5mlをとり、つぎに第1の管には0.5mlのアミン硫酸液を加え、第2の管には1:1の H_2SO_4 を加える。両管にさらに0.1ml(2滴)の FeCl_3 溶液を加えかきませる。1~5分後1.6mlの磷酸アンモニウム溶液を両管に加える。第1の管と同じ色の強さを第2の管に与えるために要するメチレン青の容量または滴数を測定する。滴数が試水1l中の S^{2-} のmg数(ppm)である。この方法で0.2~20ppmの S^{2-} が測定できる。その他光電比色するものが多数報告されている。また岡ら⁹⁾によれば、パラアミノジメチルアニリンにより塩酸酸性1N

附近で発色させ、後でNaOHで中和し、一定容積にしてからHClにつき0.25Nとし波長615m μ で測定したものがよいとしている。またこのようにして発色させたものをニトロベンゼンで抽出して670m μ で吸光度測定した報告もある¹⁰⁾。その他 α -ニトロリ- β -ナフトール銅錯塩を利用して S^{2-} を測定する方法¹¹⁾もある。すなわちpH5.2~6.4に調節した S^{2-} を含む液に固体の α -ニトロリ- β -ナフトール銅錯塩を加えてCuSを生成せしめ、遊離した α -ニトロリ- β -ナフトールを含む液をpH9.2~12.5とし366m μ で吸光度測定する。0.1~2ppmが測定できる。

文 献

- 1) Oulmann, Baumane, Sewage Ing. Waste **28** 1461 (1956)
- 2) W.F. Loomis Anal. Chem. **28** 1347 (1956)
- 3) Moor ibid **28** 164 (1956)
- 4) Porges, Tasewicz, Hoover, Ind. Waste **1** 95 (1956)
- 5) Epstein Anal. Chem. **19** 272 (1947)
- 6) 加藤, 新良 日化 **77** 885 (1956)
- 7) M. B. Ettinger, C. C. Ruchhoff, R. J. Lishka Anal. Chem. **23** 1783 (1951)
- 8) 尾崎 分析化学 **7** 283 (1958)
- 9) 岡, 松尾 日化 **74** 618 (1953)
- 10) 北川, 柴田 分析化学 **7** 181 (1958)
- 11) 加藤, 新良 日化 **80** 475 (1959)