水道水及び塩素処理フミン酸溶液中のクロロ酢酸類及び抱水クロラルの分析

杉野 邦雄* 西 末雄* 大浦れい子* 堀本 能之*

* 化学技術研究所分析化学部

〈水質汚濁研究 Vol.9 No.2 (1986) pp.97~103〉

フミン酸の塩素処理水と水道水中にジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸及び抱水クロラルが存在することをガスクロマトグラフ質量分析法で確認し, 水中に微量濃度で含まれるこれら3化合物の実用的定量法として, 溶媒抽出とECD-GCの組み合わせによる方法を確立した。

この定量法を原水の異なる水道水に適用し, ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸及び抱水クロラルを測定した。この結果, これら3化合物の合計量がトリハロメタンに匹敵することがわかった。

都市河川等における水、底泥の酸化還元電位の測定方法と測定値の評価

武藤 暢夫* 金 甲守**

* 関東学院大学工学部 ** 関東学院大学大学院工学研究科

〈水質汚濁研究 Vol.9 No.2 (1986) pp.97~103〉

従来, 水や底泥の有機物による汚濁の程度を評価する場合には, たとえば, BOD, COD, TOC, TODあるいは強熱減量値などが利用されている。これらの項目は, 端的にいえばいずれも直接あるいは間接的な物質存在の濃度で表示しているものである。

一方, 汚濁原因物質の量的な推定とは別にその水や泥がどの程度好気性あるいは嫌気性なのかといった酸化還元系レベルによる質的表示も要求されるところであり, この酸化還元系についての検討に有用な手段の一つとして酸化還元電位がある。

この稿においては, 以上の観点を中心として, 2~3の河川等の水域における水および底泥について実測および実験的検討を行い, 得られた知見をまとめたものである。すなわち, ORPの測定によりその河川の清浄さや腐敗状態を知ることができた。特に, 底泥については汚濁階級の区分けも可能であるとし, それを試案した。

〈論 文〉

都市河川等における水、底泥の酸化還元電位の測定方法 と測定値の評価

Measurement and evaluation of oxidation-reduction potential
in the municipal rivers

武 藤 暢 夫* 金 甲 守**
Nobuo MUTO Kap Soo KIM

Abstract

The grade of water pollution is usually evaluated by BOD, COD, TOC, TOD, Ignition loss, etc. Each term indicates only the concentration of matter directly or indirectly.

On the other hand, the degree of aerobic or anaerobic would be also required to evaluate the water pollution.

This paper aims to evaluate the characteristics on the stream waters and the bottom sediments in the municipal rivers near by Kanto Gakuin University and attempts to discuss on the following items.

- (1) The significance of Oxidation-Reduction Potential (ORP) measurement in the environment.
- (2) The ORP of the waters and the sediments in some rivers and a bay.
- (3) The oxidation-reduction intensity level of the waters and the sediments in the municipal river can be learned by measurement of ORP.
- (4) The ORP value provide some good hints which help us evaluate a saprobie-stufe of water pollution.

Key words: Oxidation-Reduction Potential, aerobic, anaerobic, water pollution, saprobie-stufe

1. はじめに

従来、水や底泥の有機物による汚濁の程度を評価する場合には、たとえば、BOD, COD, TOC, TODあるいは強熱減量値などが利用されている。これらの項目は、端的にいえばいずれも直接、あるいは間接的な物質存在の密度（濃度）で表示しているものである。これに対し、環境保全の見地からみれば、これらの表示とは別にその対象とする水系等の存在状態を客観的に表示し把握することも必要である。温度、色、臭気、相対安定度などはその範ちゅうに入るが、ここでは酸化還元系のレベル表示を中心としてとりあげてみたい。

すなわち、汚濁原因物質の量的な推定とは別にその

水や底泥が、どの程度好気性あるいは嫌気性なのか、また、その系が好気性、嫌気性いずれの方向に向って進行しているのかといった酸化還元系の質的表示も要求されるところであり、この酸化還元系についての検討に有用な手段の一つとして酸化還元電位がある^{1),2)}。

H.A. Dirasian ら⁴⁾によると現場での下水処理過程における酸化還元電位（Oxidation-Reduction PotentialまたはRedox Potential, ORP、以下「ORP」と略称）の適用についてはじめて報告したのはSpitta ら（1906）であるといわれている。それ以来、ORPは活性汚泥法、あるいは嫌気性消化処理、有害物質処理の工程管理、制御等に応用することが内外の多くの研究者

* 関東学院大学工学部 〒236 横浜市金沢区六浦町4834番地, Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University, 4834, Mutsu-uracho, Kanazawa-ku, Yokohama 236

** 関東学院大学大学院工学研究科 〒236 横浜市金沢区六浦町4834番地, Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University, 4834, Mutsu-uracho, Kanazawa-ku, Yokohama 236

によって試みられている。しかし、それらの報告では、その ORP 適用の考え方や効用等の応用面については有用かつ興味ある成果が示されているが、ORP の測定法、特に電極の検定方法、電極電位の表示法ならびに対象試料の採取法などの測定の基礎条件が必ずしも統一されかつ明示されていないことが多い。さらにそれを都市河川等の汚濁評価に適用した報告例は少なく、その場合にも、前記の基礎条件が統一かつ明示されていないことが多い。

この論文は、以上の観点を中心として本大学に近いその周辺水域（侍従川、宮川）における水および底泥について実測および実験的検討を行い、その結果について評価し、得られた知見をまとめたものである。

2. この研究の基礎となる検討事項および手法

2.1 水素電極基準電位 (Eh) による表示

ORP は Fig. 1 に示す装置により測定することができる。得られた値は水中に存在する酸化・還元物質に起因して影響を受けたその水と電極との間の電位差であるが、どのような参照電極を用いても、通常 Eh 値として表示するのが一般的である。この表示によらない場合には必ず両電極の種類を明示しておく必要がある。

すなわち、直接の測定が白金電極対飽和塩化銀電極値 (E_{AgCl}) の場合には、常温において $Eh [mV] = E_{AgCl} + 200$ となり、白金電極対飽和甘汞電極値 (E_c) の場合には、 $Eh [mV] = E_c + 250$ となる。さらにこれらの値は水温によって Table 1 に示すようになるため、測定時の試料温度について Eh 値への換算値を考慮に入れなければならない。なお、今回の実験に用いた ORP 電極はすべて白金電極と飽和塩化銀電極である。

2.2 水素圧指数 (rH) による表示

ORP の表示法として、rH 値で表わすことも従来生化学方面では行われている⁵⁾。

Table 1 Potential of reference electrode vs. hydrogen electrode

Saturated Calomel Electrode				Saturated Silver-Silver Chloride Electrode			
Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)	Temp. (°C)	(mV)
0	260	30	241	0	223	30	194
5	257	35	238	5	218	35	189
10	254	40	234	10	214	40	184
15	251	45	231	15	209	45	179
20	248	50	227	20	204	50	173
25	244	60	220	25	199	60	162

この rH 値による表示は、pH 値表示の水素イオン濃度が水素圧に変わった形のものであり、酸化還元系のレベルを Fig. 2 に示すような形で相対評価できることの利点があり、また、この rH 表示の場合には pH 値の補正または添記は必ずしも必要としないこともその特徴である^{3),12)}。

3. 電極の検定と電位の測定

3.1 電極の検定方法

検定液(それぞれ、①キンヒドロソ—pH4.01液、②キンヒドロソ—pH6.86液⁶⁾、③25°Cにおける N/10 H₂SO₄酸性 M/20FeSO₄液⁷⁾、④硫酸第1鉄アンモニウム+硫酸第2鉄アンモニウム混合液⁸⁾)によって約20分の観測時間で電極表示値の安定性を観察した。その条件としては大気開放と密閉、瓶内攪拌の有無の条件下においてもそれぞれ比較検討を行った。

3.2 結果と考察

各検定液における検定標準値の安定性（短時間で一定電位値になること）は Table 2 に示すとおりである。

この結果、キンヒドロソ—pH4.01液が電位指示の安定性が良く、また検定値のばらつきが小さく、しかも理論値(264 [mV]、白金電極対飽和塩化銀電極)に近く近似した値を得た。しかし、キンヒドロソ—pH6.86液、25°Cにおける N/10H₂SO₄酸性 M/20FeSO₄液および硫酸第1鉄アンモニウム+硫酸第2鉄アンモニウム混合液では測定時間における電位指示の安定性は良いが、検定値のばらつきが大きく、しかも理論値(E_{AgCl} 表示の場合、それぞれ、95, 365~375および476[mV])になることが少なかった。したがって、検定用の標準液として指示値の安定性の良い順に並べると①>④>②>③の順になった。検定液の調製面から考えてもキンヒドロソ—pH4.01液が最も簡便である。検定液の保存方法については紫外線等の影響を受けない場所であり、かつ冷暗所に保存しなければならない。保存期間

Fig. 1 Apparatus of ORP Measurement.

Fig. 2 Evaluation of Eh, rH value.
(at pH6~8)

Table 2 Potential values in calibration solutions for calibration of electrode (Pt vs. E_{AgCl})

Calibration Solutions	Run										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Quinhydrone (mV)	pH4.01 Solution (0.05m)	265 ○	256 ×	256 ○	256 ×	264 ○	258 ×	257 ×	267 ○	268 ○	260 ×
	pH6.86 Solution (1:1)	open	open	shut	shut	open	open	shut	open	shut	open
		129 ○	112 ○	99 ○	129 ○	93 ○					
		shut	open	shut	open	shut					
A Standard Ferrous Ferric Solution (mV)		456 ○	456 ×	458 ○	456 ×	454 ○	436 ×	450 ×	450 ○	442 ○	459 ○
		open	open	open	open	shut	shut	shut	open	shut	open
N/10 H_2SO_4 Acidity M/20 $FeSO_4$ Solution at 25°C (mV)		320 ○	335 ○	328 ○	326 ×	385 ○	356 ○	346 ×			
		shut	shut	shut	shut	open	open	open			

(Note) ○ : stirring, × : no stirring

Open : Exposed to the air

Shut : closed from the air

については従来一昼夜程度といわれていたが、検討の結果、冷暗所に保存すれば2か月程度の使用が可能であることが認められた。

なお、前記の各検定液①、②、③、④における攪拌、大気開放有無の測定条件について個々に検討を行った結果では、それぞれの検定液についてほぼ同等の値が得られている (Table 2)。

4. 調査・検討対象とした水域の概況

関東学院大学周辺に所在する都市河川を対象とし

た。すなわち、横浜市と横須賀市のほぼ境界にある平潟湾には待従川、宮川、六浦川(以上横浜市金沢区)および鷹取川(横須賀市)の4河川が流入している。これらの河川は六浦川を除き、いずれも水質汚濁防止法第16条の規定に基づく公共用水域の水質測定対象となっている都市河川である。人口約16万6千人をもつ横浜市金沢区の中心は金沢文庫から金沢八景にかけてであるが、このなかを流れる待従川、宮川の流域人口は約8万3千人(昭和57年10月)であり、このうち下水処理人口(水洗化可能人口)は約1万7千人(昭和

58年3月集計)であるといわれている。一方、平潟湾周辺にあって河川等を通じて湾内に影響を及ぼすと思われる工場・事業場は約74工場(食料品製造業10, 金属製品製造業4, 輸送機械器具製造業2, 出版・印刷・同関連産業および電気機械器具製造業各1, その他の産業56)が存在し, 少なくとも1日あたりのこれからの排水量は約3200m³といわれている。

5. 侍 従 川

5.1 試料および測定方法

本大学付近を流れる侍従川の upstream (源) から downstream (平潟湾に合流する地点) までの数地点において水および底泥を採取して, ORP 等の測定および水質・底泥試験を行った。

測定地点は最上流から最下流にいたる約3,890mの間に, 9測定点を設定したが, St. 1~St. 4では直接河川の中に温度計, pH 計および ORP センサーを浸して測定を行った。DO は BOD 測定用ふ卵瓶に直接採取し, 直ちにウインクラーアジ化ナトリウム変法により酸素を固定し, 実験室において測定を行った。また, St. 5~St. 8では現地状況から直接採取および直接測定が不可能なため, ポリバケツにより橋の上などから採取し, 前記と同様, 直ちに温度, pH, ORP の測定および DO の固定を行った。

底泥については, St. 1~St. 4では河川水と同様に現地の底泥の中に直接測定器のセンサーを挿入して測定し, 現地状況に応じて St. 5~St. 8ではエクマン・バース採泥器を用いて採取し, 現地において温度, pH, ORP の測定を行った。これらの試料については, いずれも, 同一の水および底泥を実験室に持ち帰り, 現地における測定値との比較とその差異にかかわる試料採取法ならびに測定法の検討材料とした。

5.2 結果と考察

Table 3 には河川水についての測定結果を示した。この結果, 侍従川の源である St. 1 および St. 1-1 においては温度も低く, 外観は無色透明であり, DO も飽和溶存酸素量にほぼ近い値であった。また, BOD 値は 1.3~1.6mg・l⁻¹, COD 値は 1.6~2.4mg・l⁻¹ であり, ORP は Eh=430mV, rH=31 であった。しかしながら, St. 6~St. 8 では温度も高くなり, DO も St. 1 および St. 1-1 に比べて約50%の低い溶存量となっており, BOD および COD 値も約10mg・l⁻¹ に達していた。また, Eh 値も前者に比べて約200mV 低い235mV であり, rH 値では6程度低い値の25であった。このことは, 市街地に入れば水域の汚濁が急速に進むという典型的な都市河川の特徴を示している。

侍従川における ORP と有機物質との相関を検討し

てみると, ORP と BOD および COD との間には高い相関があることが認められた。一方, TOC 値については相関が認められなかった。また, pH, NH₄⁺ および NO_x (NO₂⁻+NO₃⁻) についても ORP との間には相関が認められなかった。

DO と ORP 値については, 両者の間の相関係数(r) は, Eh と DO が0.72であり, rH と DO が0.63であった。したがって, DO と ORP との間には相関があり, ORP 値により DO 値の高低の推測ができると考えられる。すなわち, 一般的に DO が高いと ORP と高い値を示し, DO が低いと ORP も低い値を示す⁹⁾。

次に, 侍従川の底泥については Fig. 3 に示すとおり upstream から downstream に行くにしたがって, ORP 値は顕著に低くなっている。一方, 硫化水素量は逆に高くなっている。このことは, 中流から下流にかけて底泥が嫌気性状態に急速に変化していることを意味している。

この水系における硫化物(H₂S)の値は, たとえば感潮域である St. 7~St. 8 では平均値として4000 [mg・kg⁻¹・dry⁻¹] の高濃度であるが, この水系における H₂S と ORP の関係は Fig. 4 に示すとおりである。すなわち, この間にはかなり高い逆相関がある。このことについては著者らの別途の検討結果がある^{11), 12)}。この結果から, Eh と H₂S については式(1)に, rH と H₂S については式(2)が成立する。

$$Y = 445.17 - 75.25 \cdot \ln X \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

ここに,

$$Y : \text{Eh} \quad [\text{mV}]$$

$$X : \text{H}_2\text{S} \quad [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{dry}^{-1}]$$

また, 式(2)においては

$$Y = 31.44 - 2.77 \cdot \ln X \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

ここに,

$$Y : \text{rH} \quad [—]$$

$$X : \text{H}_2\text{S} \quad [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{dry}^{-1}]$$

この場合, H₂S と ORP (Eh, rH) との相関係数(r) は両者とも-0.95である。すなわち, H₂S と ORP との間にはかなり高い相関があり, その結果として, 河川での底泥の ORP の測定によりその底泥の酸化還元系レベル, すなわち, この場合にはその腐敗状態を知ることができる (Fig. 2 参照)。

6. 宮 川

6.1 試料および測定方法

宮川の上流(釜利谷)から下流(平潟湾に合流する地点)まで約3,690mの間の7地点において河川水および底泥を採取して, ORP 等の測定および水質・底泥試験を行った。

河川水および底泥のどちらについても St. 1~St. 3

Table 3 Summary of measurement and analysis data in the Jiju River waters
n=5~6 1982~83

St.	No.	1	1-1	2	3	4	5	6	7	8
Distance (m)		—	—	40	540	180	1130	600	570	830
Temp. (°C)	Avg. σ	15.8 3.07	15.8 3.58	16.2 1.57	17.9 3.32	19.3 3.94	20.8 4.84	22.1 5.99	21.8 5.76	20.7 5.14
pH	Avg. σ	7.93 0.39	7.85 0.26	7.43 0.27	7.87 0.37	7.73 0.27	7.87 0.35	7.88 0.49	7.82 0.50	7.97 0.46
DO (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	9.02 0.76	9.29 0.77	8.58 0.45	8.86 0.54	8.72 0.82	5.84 1.06	5.39 2.00	4.11 1.28	6.37 5.21
Eh (mV)	Avg. σ	434.2 51.35	432.5 61.76	370.0 18.48	400.0 40.77	333.0 36.28	312.0 26.38	273.0 50.95	273.0 36.70	235.0 61.91
rH	Avg. σ	31.1 2.21	30.9 2.31	27.8 0.96	29.9 2.05	27.0 1.51	26.6 1.04	25.2 1.13	25.1 1.87	24.1 2.02
Transp.	Avg. σ	> 30 0	> 30 0	> 30 0	> 30 0	> 30 0	25.9 9.09	> 30 0	28.5 2.57	25.0 7.16
SS (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	11.25 7.25	13.50 1.50	11.50 0	8.50 1.50	7.25 0.25	10.00 3.00	21.25 3.25	33.75 2.25	80.00 39.50
BOD (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	1.56 0.79	1.29 0.50	2.74 1.76	3.31 1.54	7.14 3.09	11.07 3.94	14.41 3.28	13.43 2.16	17.12 3.28
COD (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	1.56 0.70	2.38 0.64	2.83 0.88	2.45 0.42	6.82 2.50	6.53 2.63	10.05 1.06	8.58 1.15	10.19 3.16
TOC (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	21.67 11.67	15.29 8.27	23.91 11.08	22.69 10.72	21.67 10.98	26.51 11.81	26.52 11.15	26.45 11.29	22.31 9.28
NH ₄ ⁺ (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	0.23 0.23	0.31 0.23	0.67 0.49	0.86 1.02	3.19 3.12	3.84 2.47	4.09 1.37	3.95 0.78	2.39 1.87
NO ₂ ⁻ (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	0.06 0.10	0.15 0.32	0.45 0.34	0.35 0.27	0.56 0.31	0.66 0.32	0.59 0.24	0.67 0.16	0.40 0.20
NO ₃ ⁻ (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	1.22 2.22	6.75 3.41	8.96 3.19	6.41 1.91	5.36 1.33	1.81 1.13	1.12 1.16	2.35 2.22	0.71 1.59
NO _x (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	1.28 2.31	6.90 3.41	9.41 3.52	6.77 2.00	5.91 1.46	2.47 1.16	1.71 1.18	3.02 2.24	1.11 1.78
Cl ⁻ (mg·l ⁻¹)	Avg. σ	13.30 2.29	16.34 0.32	16.66 0.50	16.45 0.96	17.50 2.08	21.57 2.21	939.5 1030	3995 4222	11222 3963

(Note) Distance of from St. 1-1 to St. 3 is 550m

Fig. 3 Summary of measurement and analysis data in the Jiju River sediments.

Fig. 4 Relationship between ORP and H₂S in the Jiju River sediments.

では河川中に測定器のセンサーを直接浸して、測定を行い、また、St. 4～St. 7ではポリバケツおよび採泥器を用いて採取し、現地において水および底泥について温度、pH および ORP の測定を行った。これらの試料については、いずれも前水域と同様、同一のものを実験室に持ち帰り、測定値の比較とその差異等について検討した。

6.2 結果と考察

Table 4 には河川水についての結果を示し、Fig. 5 には底泥についての結果を示した。すなわち、侍従川の場合と同様に、水については有機物質が混入しない St. 1 においては DO も豊富であり、BOD および COD 値もきわめて低く、また ORP (Eh, rH) も正の高い

Table 4 Summary of measurement and analysis data in the Miya River waters

		n=5~6						1983
St.	No.	1	2	3	4	5	6	7
Distance (m)		—	860	1290	360	390	360	430
Temp. Avg. (°C)		14.0	16.5	17.8	19.8	19.8	20.0	19.8
	σ	3.04	3.22	3.37	4.43	4.53	4.48	5.07
pH	Avg.	7.18	7.52	7.57	7.50	7.48	7.42	7.37
	σ	0.44	0.15	0.29	0.16	0.12	0.11	0.31
DO (mg·l ⁻¹)	Avg.	9.19	8.75	4.54	4.09	3.93	3.43	5.53
	σ	0.46	0.54	1.24	0.50	0.29	0.58	2.79
Eh (mV)	Avg.	307.5	281.7	216.7	243.0	224.8	201.7	200.0
	σ	20.56	31.01	18.18	11.66	35.22	37.60	17.32
rH	Avg.	25.3	24.9	22.7	23.3	22.8	21.8	21.7
	σ	1.36	1.06	0.92	0.55	1.27	1.27	0.93
Transp. Avg.		> 30	28.8	26.8	29.6	25.5	26.8	26.8
	σ	0	0.37	4.64	0.93	5.60	4.19	5.05
SS (mg·l ⁻¹)	Avg.	27.1	32.4	24.7	19.3	31.1	26.7	82.2
	σ	15.6	14.0	13.1	4.27	15.6	7.53	61.8
BOD (mg·l ⁻¹)	Avg.	1.96	3.40	20.7	13.6	19.0	20.1	21.3
	σ	0.66	1.97	1.98	3.17	1.43	3.56	3.84
COD (mg·l ⁻¹)	Avg.	2.97	4.09	12.7	10.4	11.1	12.0	12.7
	σ	1.37	0.57	1.83	2.72	2.45	3.95	2.68
TOC (mg·l ⁻¹)	Avg.	14.9	15.1	22.7	20.6	19.2	18.5	17.2
	σ	9.97	17.0	12.8	13.7	12.7	14.0	13.4
NH ₄ ⁺ (mg·l ⁻¹)	Avg.	0.07	0.96	7.50	4.98	5.98	5.43	4.23
	σ	0.10	0.93	5.19	1.71	1.66	0.91	1.36
NO ₂ ⁻ (mg·l ⁻¹)	Avg.	0.01	0.15	1.01	1.17	0.79	1.09	0.58
	σ	0.01	0.06	0.78	0.53	0.17	0.69	0.15
NO ₃ ⁻ (mg·l ⁻¹)	Avg.	10.6	5.32	4.25	5.44	8.69	5.14	2.42
	σ	4.00	3.00	3.69	4.11	2.67	3.77	2.90
NO _x (mg·l ⁻¹)	Avg.	10.7	5.46	5.26	6.61	9.48	6.23	3.00
	σ	3.98	2.96	3.79	3.88	2.52	3.46	2.96
Cl ⁻ (mg·l ⁻¹)	Avg.	17.5	17.5	36.0	1980	1263	1729	5460
	σ	2.50	2.37	10.3	3435	1872	1841	3678

Fig. 5 Summary of measurement and analysis data in the Miya River sediments.

値を示している。しかしながら、生活排水および工場排水などが流入している St. 3～St. 7 においては、DO も上流の約50%まで低くなっており、BOD 値は約20 mg·l⁻¹、COD 値は約12 mg·l⁻¹の汚濁された河川の状態を表わしていた。また、Eh 値は上流に比べ約100 mV 低い+200mV であり、rH 値では4程度低い21.7 を示していた。

なお、宮川における ORP と BOD および COD との相関を検討してみると、侍従川と同様、高い相関があることが認められた。一方、SS、TOC、NH₄⁺、NO_x (NO₂⁻+NO₃⁻) および pH らと ORP との間には相関は認められなかった。しかしながら、DO については、侍従川と同様、ORP との間には相関が認められた。

次に、宮川の底泥については Fig. 5 に示すとおり St. 1 および St. 2 では ORP 値は正の高い値を示しており、また、H₂S 量は逆に10 mg·kg⁻¹·dry⁻¹以下である比較的清浄と考えられる水域であった。

一方、St. 3 からは急激な ORP の低下 (Eh 値では 0 mV 以下、rH 値では約10) を示し、逆に H₂S 量は約1000 mg·kg⁻¹·dry⁻¹を示していた。

特に、感潮域である St. 4～St. 7 では強く汚濁された水域として、その底泥が黒色を呈しているのが目だっている。上流から下流にわたる H₂S と ORP との関係を Fig. 6 に示す。ここにおいても、ORP 値が低くなるにしたがって H₂S 濃度が高くなっている。この関係から Eh と H₂S については式(3)に、rH と H₂S については式(4)が成立する^{11),12)}。

$$Y = 452.01 - 77.58 \cdot \ln X \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

ここに、

$$Y : \text{Eh} \quad \quad \quad [\text{mV}]$$

$$X : \text{H}_2\text{S} \quad \quad \quad [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{dry}^{-1}]$$

また、式(4)においては

$$Y = 30.62 - 2.74 \cdot \ln X \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

ここに、

Fig. 6 Relationship between ORP and H_2S in the Miya River sediments.

Y : rH [—]

X : H_2S [mg · kg⁻¹ · dry⁻¹]

この場合、 H_2S と ORP (Eh, rH) との相関係数 (r) は、 H_2S —Eh の間では -0.93 であり、 H_2S —rH の間では -0.94 である。すなわち、 H_2S と ORP との間には侍従川と同様、かなり高い相関があり、その結果として、河川の底泥の ORP の測定によりその底泥の腐敗状態を知ることができる。

7. 両河川における総合的評価

7.1 河川水

前述したとおり、侍従川および宮川における ORP と BOD および COD との間には高い相関があることが認められた。すなわち、両河川における ORP と BOD, COD との相関は Table 5 に示すとおりである。Table 5 に示す相関式から算出した値は、Eh [mV] が 100, 200, 300, 400, 500 のとき、BOD 値 [mg · l⁻¹] はそれぞれ 23~34, 17~20, 6~11, 1~5 および 1 以下となり、COD 値 [mg · l⁻¹] はそれぞれ 14~22, 10~14, 6, 2~1 以下、不検出となる。

一方、pH 値の影響を受けない rH 値として評価してみると次のようになる。rH 値が 15, 20, 25, 30 のとき、BOD 値 [mg · l⁻¹] はそれぞれ 26~43, 19~26, 12~8,

5~1 以下となり、COD 値 [mg · l⁻¹] はそれぞれ 17~27, 12~17, 3~6 および 1 以下となる。両河川における ORP 値に対応する BOD または COD 値については両河川における差が大きい (Table 5 中の $Y = A + BX$ 式中の A 値)、これは各対象水域の特性によるものと考えられる。すなわち、侍従川の方が宮川より一般にきれいであり、特に侍従川の St. 1 および St. 1-1 は地下水であるため、ORP 値が格別が高く、その影響として全般的に ORP 値が高いのが一つの特徴であると考えられる。これに対し、宮川は最上流である St. 1 においてすでに田の水が流入している場所であり、その影響もあって両者の St. 1 における ORP 値を比較してみても宮川では約 100 [mV] 低い値を示している。また、実際の河川等における水質は、多様な要因により支配されるので一律に上述のような相関に基づく有用性を強調することはできないが、しかし通常の水質汚濁評価の指標である BOD, COD 値等に対して、ORP 値が一つの相関性をもつことの実実は、その値をもって水質汚濁のより簡易な評価を行う上で意義があると考えられる。

7.2 底泥

侍従川および宮川における底泥の性状についてすでに述べた。すなわち、底泥についての ORP 値と水系汚濁の所見とは流水におけるそれと比較して、かなり明らかな形で表われる。しかも、底泥は一般にその水系の一過性現象とは別に、その水系の常態あるいは経歴を物語るものとしても ORP 測定の意義が高いものと考えられる。

このなかにあって、特に、ORP 値と H_2S 値との意義は高い。前述したように、両河川における ORP 値と H_2S 値との間には非常に高い相関があることをも見出し、さらにその底泥によるその水系の汚濁階級

Table 5 Relation between BOD, COD and ORP in the Jiju River and Miya River waters
 $Y = A + BX$ X = Eh, rH Y = BOD, COD

	Eh — BOD			rH — BOD		
	A	B	r	A	B	r
Jiju River	29.43	-0.06	-0.83	48.12	-1.45	-0.72
Miya River	48.43	-0.14	-0.82	95.25	-3.48	-0.72
	Eh — COD			rH — COD		
	A	B	r	A	B	r
Jiju River	17.81	-0.04	-0.78	29.80	-0.88	-0.71
Miya River	30.22	-0.08	-0.87	58.37	-2.09	-0.79

(Note): at pH 6.5~8.8

Table 6 Evaluation of ORP by H_2S concentration in the Jiju River and Miya River sediments
(at pH 6.9~8.9)

H_2S , mg · kg ⁻¹ · dry ⁻¹	Eh, mV	r H	saprobie -stufe
1	442~ 445	30.6~31.4	Aerobic (Oligosaprob)
7	299~ 301	25.3~26.0	
30	188~ 189	21.3~22.0	Quasi-Aerobic
100	95~ 99	18.0~18.7	β -Mesosaprob
1000	-75~ -84	11.7~12.3	α -Mesosaprob
2500	-144~ -155	9.2~ 9.8	Polysaprob
5000	-196~ -209	7.3~ 7.8	Polysaprob
10000	-248~ -263	5.4~ 5.9	Polysaprob

(Saprobie—Stufe) を評価し、区分けすることも試みた^{13),14),15)}。

すなわち、ORP 表示として既報^{3),12)} (本稿 Fig. 2) に従うこととし、好気性(貧腐敗性)では rH 値として 25 以上(対象する Eh 値は pH6.9~8.9 において 299~445mV)、準好気性では rH21~23(対応 Eh 値は約 188mV)、 β 中腐敗性では rH16~20(対応 Eh 値は約 100mV)、 α 中腐敗性では rH10~15(対応 Eh 値は約 -80mV)、強腐敗性では rH 9 以下(対応 Eh 値は約 -150mV 以下)と試案してみた。

一方、すでに述べた両河川での H_2S と Eh との関係[式(1)および式(3)]、また H_2S と rH との関係[式(2)および式(4)]から検討し、算出・整理を行うと、たとえば好気性に属する rH25 以上、Eh300mV 以上では H_2S としてほぼ $7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{dry}^{-1}$ 以下という値が得られた。このようにして、ORP 各ランクを中心として H_2S 値ならびに底泥汚濁階級を評価し、区分けすると Table 6 のように示すことができる。なお、河川の底泥における底泥汚濁の評価としては、10分以内で測定でき、しかも測定方法がきわめて簡単な ORP の測定によってその河川の汚濁(腐敗)状態を知ることの可能性が認められた。

一方、侍従川を含む四つの流入河川の「沈殿池」とも考えられる平潟湾における底泥についても、侍従川および宮川の下流(St. 7, 8)とおおむね同等の結果が得られた。すなわち、内湾である平潟湾においてもそれ自体および侍従川を含むいくつかの河川や水路からの流入により汚濁がかなり進んでいる。このため、Eh および rH 値が非常に低い値を示しており、平均値として Eh が -250mV、rH が 6.2 であった。また、 H_2S

濃度もかなり高く、臭気も強く、溶存酸素が存在しない強腐敗性水域であった。

平潟湾は事実上閉鎖性水域であるため、表一中層部の海水の出入りは一つの水路を介しているにしても、少なくとも底泥あるいは底泥に近い部分については水や底泥は容易に移動せず、かなりの有機汚濁物質が底に蓄積しているものと考えられる。

平潟湾の底泥における ORP 値と H_2S 値とは、侍従川および宮川の底泥と同様、非常に高い相関をもっており、前述した式(1)、式(2)、式(3)および式(4)にしたがって試算ならびに実態を評価することができた。

7.3 Eh 値, rH 値の評価尺度

河川における水および底泥についての酸化還元系のレベルと BOD, COD および H_2S 値の関係は Fig. 7 に示すような形でまとめることができる。なお、これらの値の運用については、河川の一時点のレベル評価のみならず、河川の経時変化における酸化還元性向(その系が酸化還元のいずれの方向に向いて進行するか)を推測する一つの手段にもなる。

8. ま と め

この研究においては、実河川における水および底泥についてその汚濁の状態、程度を ORP 値を主体として知ることを主な目的として ORP の測定および関連する理化学的試験を行い、またその前提としての ORP 測定にかかわる基礎的な事項についても触れた。その結果、次の知見を得た。

- 1) ORP 電極の検定液として酸性(pH 4 程度)のキンヒドロソル溶液が電位指示の安定性もあり、かつ検定液の調製面でも簡便である。

Fig. 7 ORP Evaluation according to BOD and COD in river waters and H_2S in river sediments.

- 2) 都市河川水について、ORP 値と BOD および COD 値との間には相関があり、したがって、ORP の測定によりその河川の清浄さや腐敗状態を知ることの可能性を見出した。
- 3) 河川の底泥について、ORP 値と H_2S 値との間に高い相関があり、底泥の ORP 測定はその河川の清浄さや汚濁強度はもちろん、長期にわたる履歴を伝えるもので、これにより汚濁階級の区分けも可能であるとし、それを試案した。
- 4) 河川底泥の汚濁階級の評価は、rH 表示として、「好気性」(貧腐敗性)では25以上、「準好気性」では21~23、「 β 中腐敗性」では16~20、「 α 中腐敗性」では10~15、「強腐敗性」では9以下と区分けすることも提案した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、ご協力いただいた関東学院大学講師岡田誠之博士、野知啓子技師ならびに、昭和56~58年度卒業学生(穂谷野 豊・松本文彦・大平敏幸・川辺喜一・柏木真和・関谷仁志・長谷川良和)の諸君に感謝します。

(原稿受理 昭和61年1月10日)

引 用 文 献

- 1) 武藤暢夫(1956) 汚水浄化機能の標示について、水道協会雑誌, 256号, 28—32.
- 2) 武藤暢夫(1958) し尿好気性処理の研究, 日本衛生学雑誌, **13**, 3, 287—310.
- 3) 武藤暢夫(1973) 水系汚染表示のための酸化還元電位の適用, 関東学院大学工学部研究報告, **17**, 1, 17—24.
- 4) H.A. Dirasian, A.H. Molof and J.A. Borchardt (1963) Electrode Potentials Developed During Sludge Digestion, *JWPCF*, **35**, 4, 424—439.
- 5) E.A. Dawes 著, 中馬一良, 岩坪源洋, 山野俊雄, 久保秀雄訳(1960) 生物物理化学, 217—234, 共立全書, 東京.
- 6) T.J. Kohoe and R.H. Jones (1960) ORP Measurement in Waste Treatment, *Water and Sewage Works*, **107**, 8, 305—308.
- 7) 日本分析化学会編(1971) 分析化学便覧, 1479, 丸善, 東京.
- 8) Truman S. Light (1972) Standard Solution for Redox Potential Measurements, *Analytical Chemistry*, **44**, 5, 1038—1039.
- 9) 金 甲守(1982年度) 有機性排水における酸化還元電位の測定とその応用, 関東学院大学大学院工学研究科修士論文.
- 10) 金 甲守, 武藤暢夫(1983.3) 有機性排水における酸化還元電位の測定とその応用, 空気調和・衛生工学会近畿支部研究発表会論文集, 79—82.
- 11) 金 甲守, 武藤暢夫(1983) 下水および河川における硫化物と酸化還元電位, 関東学院大学工学部工学会講演論文集, 31—32.
- 12) 武藤暢夫, 金 甲守(1984) 酸化還元系レベルからみた本学周辺水域の水および底泥の性状, 関東学院大学工学総合研究所報, **7**, 21—39.
- 13) 津田松苗(1976) 汚水生物学, 68—85, 金羊社, 東京.
- 14) 森下郁子(1977) 川の健康診断, 84—89, 日本放送出版協会, 東京.
- 15) 小泉清明(1971) 川と湖の生態, 115—117, 共立出版, 東京.
- 16) 塩沢孝之(1979) 底質の環境に対する影響, 産業公害, **14**, 4, 302—307.