身近な水道水や池，河川水の溶存酸素量(DO)と化学的酸素要求量(COD)の測定

Measurements of Dissolved Oxygen (DO) and Chemical Oxygen Demand (COD) in Tap Water, Ponds, and River Water in Our Life

木 村 憲 喜　　中 村 文 子
KIMURA Noriyoshi　　NAKAMURA Fumiko
（和歌山大学大学院教育学研究科）　（和歌山大学教育学部）

2022年７月17日受理

Abstract

In the present study, we measured dissolved oxygen (DO) and chemical oxygen demand (COD) in tap water, ponds, and river water in our life. The obtained data showed the difference values in various places. It is notable that the values of COD of the pond in site of Wakayama University were markedly increased from 2009 to 2022. On the other hand, the evaluated DO and COD values of the Kishigawa River and the Hikata River in Wakayama Prefecture remained unchanged for long periods of time. Therefore, these values are considered to environmental indicators. It is expected that the studies of DO and COD measurements can be applied in chemistry class and themed research of high school.

１．はじめに

最近、小学校理科[1)]や中学校理科[2)]、高等学校の化学[3−5)]では身近なものを題材に用いた教材や探究学習が増えている。我々は、これまでに身近な教材として市販の飲料水のビタミンC[6)]や河川水、水道水、雨水の塩化物イオン[7)]などを測定している。さらに、実際に高等学校で河川や水道水の溶存酸素量(DO)の測定を実践し、探究活動を実施している[8)]。今回、身近な水道水、池、河川水のDOや化学的酸素要求量(COD)を高等学校の化学の教科書[3−5)]で掲載されている実験方法を用いて長期間にわたって同時に測定し、採取した場所の自然環境や水質の違いを明らかにすることを試みた。DOやCODは測定器を使うと簡単に測定できるが、化学薬品やガラス器具の取り扱い方、酸化還元の基礎知識を習得するため、本研究では滴定法を実践した。さらに、DOを正確に測るためには温度や雨水の流入を考慮しなければならない[9)]。本研究では、まず高等学校の化学で必要な知識を用いてDOやCODの実験を行ってみた。

水質とCODの関係については、高等学校の化学の教科書[3,5)]でCODは水質汚染の程度を示す指標であり、CODの値が大きくなるほど、水中に含まれる有機化合物が多いことが記載されている。そして全国の湖沼のCODの例(2018年)として、高等学校の教科書で洞爺湖1.0 mg/L、十和田湖1.3 mg/L、尾瀬沼4.3 mg/L、印旛沼12 mg/L、諏訪湖4.7 mg/L、琵琶湖2.4 mg/L、宍道湖4.6 mg/L、池田湖1.5 mg/Lなどが紹介されている[5)]。さらに、採取した河川水のCODの測定手順も教科書で詳しく説明されている。池や湖沼の水質汚染の指標に関しては、BODを使用することが一般的である[10,11)]が、本研究では高等学校の化学の教科書[3,5)]で示されている手順に従ってCODの実験を行った。一方、DOについては高等学校の教科書での記載例が少ないが、よく知られているヨウ素滴定[10)]を用いた測定を試みた[3−5)]。

一般に魚介類などの水生生物が生存するためのDO値は３ mg/L以上、コイやフナなどで５ mg/L以上必要である[9−11)]。環境基準としては、５ mg/L以上で一般の水道水と同レベル、２ mg/L以下となると日常生活において不快感を生じることとなる[11)]。一方、COD値はコイやフナなどが生息するためには５ mg/L以下の環境が求められる[9−11)]。このような基準値を参考にして、長期間にかけて、水道水、池、河川水など身近な水のDOとCOD値を調べてみた。

実際に、環境教育として身近な水のDOやCOD値を調べている例として兵庫県のため池のデータが挙げられる[12)]。著者らは、ため池のpH、導電率、COD、DOなどを実際に測定し、水の華の出現とCOD値に関係があることを報告している。この先行研究によると水の華が出現した池のCODの平均値が21.21 mg/Lとなり10 mg/Lを大きく上回っていたのに対して、出現しなかった池の平均値が8.18 mg/Lと10 mg/L未満であった。DO値に関しても、池によって５−15 mg/Lのように幅広い値をとることが報告されている。

今回、我々は高等学校の化学の知識を用いて身近な水道水、池、紀ノ川、貴志川などのDOやCODを測定

し、水質の評価を行った。そして、これらの実験結果を考察することで、高等学校理科や化学教材への応用の可能性を議論した。

2．実験方法

本研究でのDOの測定方法はウィンクラー法と呼ばれ、実験で得られたヨウ素をチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する方法である[9,10,13]。一方、COD は逆滴定法を用いて、過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する方法を用いた[10,13]。

2．1　溶存酸素量（DO）の測定[10]

まず、最初に採取した水道水（採取場所：和歌山大学東３号館，北緯34°16’01”，東経135°09’07”，採取した年月：2005年５月，2006年５月，2007年５月，2008年５月，2009年５月，2010年５月，2011年５月，2012年５月，2013年５月，2014年５月，2015年５月，2016年５月，2017年５月，2018年５月，2019年５月，2020年４月，2021年６月，2022年５月）や大学構内の池（Photo．１）（採取場所：北緯34°16’02”，東経135°09’06”，採取した年月：2002年11月，2003年11月，2004年11月，2005年５月，2006年５月，2007年５月，2008年５月，2009年５月，2011年５月，2012年５月，2014年５月，2017年５月，2022年５月）、農場の貯水場（Photo．２）（採取場所：北緯34°16’10”，東経135°09’07”，採取した年月：2000年10月，2001年10月，2002年11月，2003年11月，2004年11月，2005年５月，2006年５月，2009年５月）、近隣の河川水（紀ノ川（採取場所：和歌山市紀ノ川大橋北詰，河川敷，北緯34°13’58”，東経135°09’21”，採取した年月：2005年５月，2007年５月，2008年５月，2009年５月，2010年５月，2011年５月，2012年５月，2013年５月，2014年５月，2015年５月，2016年５月，2017年５月，2018年５月，2019年５月，2020年４月，2021年６月，2022年５月）、貴志川（採取場所：紀の川市貴志川町井ノ口，河川敷，北緯34°12’22”，東経135°18’49”，採取した年月：2008年５月，2009年５月，2010年５月，2011年５月，2012年５月，2014年５月，2015年５月，2016年５月）、日方川（採取場所：海南市日方神田橋，堤防，北緯34°09’32”，東経135°13’02”，採取した年月：2005年５月，2010年５月，2011年５月，2012年５月，2013年５月，2014年５月，2015年５月，2016年５月，2017年５月，2018年５月，2020年４月，2022年５月））をフラン瓶に入れ、110 mLを正確に測り取った。池や貯水場、河川水の採取はすべて朝９時に行った。

Photo．１　和歌山大学構内の池

Photo．２　和歌山大学教育学部附属農場の貯水場

次に、フラン瓶の栓を取り、硫酸マンガン（$MnSO_4$）水溶液１ mLとアルカリ性ヨウ化カリウムとアジ化ナトリウム（NaN_3）混合溶液１ mLを、駒込ピペットを用いて加え、再度フラン瓶を密栓した。このフラン瓶を転倒すると沈殿ができ、沈殿物が１/３程度まで沈むまでしばらく静置した。すると、茶色の沈殿（$Mn(OH)_3$）がフラン瓶の底に沈殿した（Photo．３）。次に、フラン瓶の栓を抜き、濃硫酸１ mLを入れ密栓し、振り混ぜた。すると、沈殿物が溶解し、溶けた水溶液を200 mLの三角フラスコに入れた。このとき、水溶液は淡いオレンジ色から褐色の水溶液に変化した。

Photo．３　フラン瓶中の$Mn(OH)_3$の沈殿

この褐色の水溶液を、0.025 mol/Lチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。そして、水溶液の色が褐色からうすい黄色に変化後、すぐにデンプン溶液約１ mLを、駒込ピペットを用いて添加した。このとき、ヨウ素デンプン反応が起こり、水溶液の色が紫色に変化した（Photo．４）。

Photo．４　チオ硫酸ナトリウム水溶液による滴定の様子

この紫色が無色に変わったところで滴定を終了した。この操作を少なくても3回以上行い、滴定量の平均値を求めた。

2．2 化学的酸素要求量(COD)の測定[10)]

実験操作2．1と同様の場所で採取した試料(水道水(採取場所：和歌山大学東3号館，北緯34°16'01"，東経135°09'07")、大学構内の池(Photo．1)(採取場所：北緯34°16'02"，東経135°09'06")、農場の貯水場(Photo．2)(採取場所：北緯34°16'10"，東経135°09'07")、貴志川(採取場所：紀の川市貴志川町井ノ口，河川敷，北緯34°12'22"，東経135°18'49")、日方川(採取場所：海南市日方神田橋，堤防，北緯34°09'32"，東経135°13'02"))を用い、サンプルが濁っているときは、まずろ過し浮遊物を除去した。試料の採取は、前出したDO測定用試料の採取とほぼ同じ時に行った。次に、ろ液を25 mLホールピペットで200 mLコニカルビーカーに移した。ここに、メスシリンダーで測り取ったイオン交換水75 mLを加え、全量を100 mLとした。

次に、硫酸(1＋2)10 mLを加え、さらに酸化剤である0.005 mol/L 過マンガン酸カリウム($KMnO_4$)10 mLをホールピペットで測り取り、注いだ。この水溶液をウォーターバスに入れ、30分間温め、水中の有機物を完全に酸化させた。

さらに、空実験を行うために、200 mLのコニカルビーカーにイオン交換水100 mLを入れ、上記と同じ操作を行った。

これらをウォーターバスで30分間温めた後に、0.0125 mol/L シュウ酸ナトリウム($Na_2C_2O_4$)をホールピペットで10 mL測り入れた。最後に、0.005 mol/L過マンガン酸カリウムをビュレットに入れ滴定した。このとき、溶液が30秒以上、微紅色であることを確認した。

3．計算方法

3．1 溶存酸素量(DO)の求め方

溶存酸素の量は、実験から得られた滴定量の平均値(a)とフラン瓶の容量110 mL(V)を式（1）に代入し、計算した。

$$\mathrm{DO}\ [\mathrm{mg/L}] = a \times f \times \left\{ \frac{1000}{V-2} \right\} \times 0.2 \quad (1)$$

a：実験操作による滴定量の平均値(mL)

f：0.025 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液のファクター

V：フラン瓶の容量(mL)

3．2 化学的酸素要求量(COD)の求め方

化学的酸素要求量の値は、実験から得られた各サンプルの過マンガン酸カリウム水溶液の滴定量の平均値(a)と空実験の滴定量(b)、サンプル量25 mL（V)を式(2)に代入し、計算した。

$$\mathrm{COD}\ [\mathrm{mg/L}] = (a-b) \times \frac{1000}{V} \times 0.2 \times f \quad (2)$$

a：サンプルの滴定量の平均値(mL)

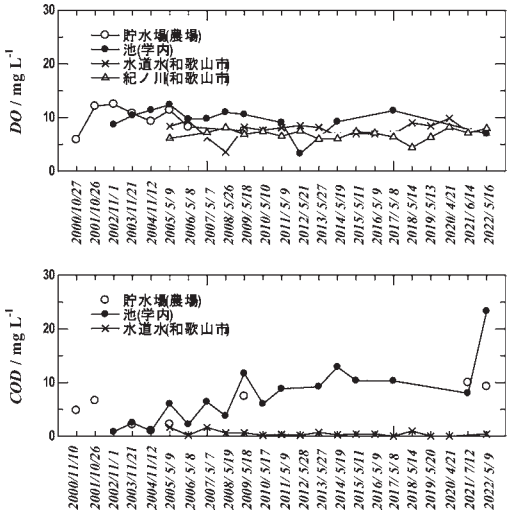
b：空実験の滴定量(mL)

f：0.005 mol/L過マンガン酸カリウム水溶液のファクター

V：サンプル量（25 mL）

4．結果と考察

水道水、大学構内の池(Photo．1)、農場の貯水場(Photo．2)、紀ノ川で採取した水から得られたDOとCODの値の結果をFig．1に示す。



Fig．1 水道水、和歌山大学構内の池、教育学部附属農場の貯水場、紀ノ川河口で採水した水から得られたDOとCODの測定結果

これらの図では、DO、COD値ともに2000年からデータを取り続け、2022年までの測定結果を示している。紀ノ川河口のCOD値は、サンプル中に多くの塩分を含んでいるため正確な測定ができなかった。まず、DO値の測定結果から、すべてのサンプルの水においてDO値が5 mg/L以上であることがわかった。このことから環境基準を考慮すると2000年から採取した水の多くは良質な水であることがわかる[9−11)]。一方、COD値を見ると、水道水と池、貯水場の水で大きな違いが見られ、池の水のCOD値が2009年ごろから徐々に大きくなった。このことから、池の水中により多くの有機物が存在し、有機物による水質汚濁の程度が徐々に大きくなっていることがわかる。2022年に得られたCOD値(23.3 mg/L)に注目すると、得られた値が10 mg/Lを遙かに上回っているので、文献12より水の華が出現するような環境(富栄養化)であると言える。さらに、池や貯水場のDO値が大きく低下していないことから水生植物による光合成の影響も垣間見ることができる[9)]。このように長期間かけて水質を測定することで、採取した水の特徴や違いを明確にすることが可能となった。そして、文献12のデータを参考にすると今回測定した

池や貯水場は富栄養化した市街地型の池と考えられる。

次に、近隣の河川水（紀ノ川，貴志川，日方川）で得られた測定結果をFig. 2 に示す。

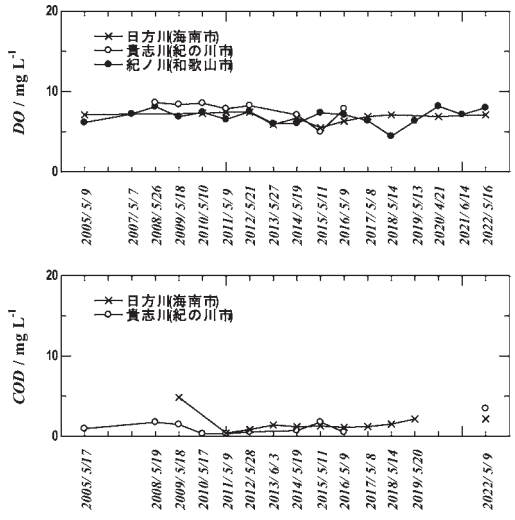


Fig. 2　近隣の河川水（紀ノ川河口、貴志川中流、日方川）で得られたDOとCODの測定結果

紀ノ川は奈良県から流れてくる一級河川であり、貴志川は紀ノ川の支流で一級河川、日方川は海南市の市街を流れる約7 kmの二級河川である。得られたDO値を比較すると多くが5 -10 mg/Lの値をとり、水道水の環境基準と同程度である[9-11]。COD値も貴志川と日方川ではあまり大きな違いは見られず、どちらも5 mg/L以下であることから良質の水であると考えられる[9-11]。文献14では新潟県落堀川河口（藤村橋の約100 m上流地点）のDO値6.37 mg/Lが上流である船戸川出発地点のDO値8.65 mg/Lに比べ大きく減少していることが報告されている。さらに、落堀川河口のCOD値3.19 mg/Lは船戸川出発地点のCOD値1.98 mg/Lに比べ大きく増加している。このことから落堀川河口において家庭排水による河川水中の有機物濃度の増加が示唆される。この落堀川河口のDOの結果を参考にすると、紀ノ川河口と支流である貴志川のDOの値が大きく変わらないことから岩出市や和歌山市における家庭排水の影響は小さいと言える。また、日方川のDOおよびCODの値も紀ノ川河口や貴志川のDOと貴志川のCODの値とほぼ類似していることから海南市の家庭排水による水の汚れも小さいと考えられる。

これらの実験結果から、水の流入や流出がほとんどない池や貯水場と水道水におけるCODの実験を長期間継続することで、水を採取した場所の自然環境や水質の違いを明確にすることができた。一方で、河川水については水道水と同様にDO、CODともに大きな経年変化はなかった。このことから、さまざまな場所でDOやCODを長期間継続して測定することで水質の違いや変化が明らかとなった。さらに、本研究で得た河川水のDOやCOD値を環境基準データ[9-11]や他府県の河川のデータ[14]と比較することにより、家庭排水の影響を考察することもできた。このように身近な自然環境と高等学校化学の実験を組み合わせることで、本研究がより良い教材として応用できると思われる。さらに、新課程の理数探究の授業などでも本研究が実践できると考えられる。

本研究は和歌山大学教育学部自然環境教育課程の環境化学実験（2000-2005）と学校教育教員養成課程の化学実験A（2005-2022）で行われたものである。いずれも大学1，2年対象の授業で実践したものである。

参考文献

1）石浦章一，鎌田正裕，大隅良典(2020)，わくわく理科，啓林館.
2）大矢禎一，鎌田正裕，大隅良典(2021)，未来へひろがるサイエンス，啓林館.
3）井口洋夫ほか(2011)，化学基礎，実教出版.
4）竹内敬人ほか(2012)，化学，東京書籍.
5）辰巳敬ほか(2022)，化学基礎，数研出版.
6）木村憲喜，安賀真生，中村文子(2015)，ビタミンCの定量実験と高等学校における実践例，和歌山大学教育学部紀要（自然科学），Vol.65，p.21-23.
7）木村憲喜，中村文子(2020)，モール法を用いた水の化学分析，和歌山大学教育学部紀要(自然科学)，Vol.70，p.45-46.
8）木村憲喜，中家亮，鵜飼諭，宇田有里，中村文子(2015)，河川や水道水の溶存酸素量の測定と高等学校における実践例，和歌山大学教育学部紀要(自然科学)，Vol.65，p.25-28.
9）熊谷和哉(2019)，水環境行政の現状と課題，環境技術，Vol.48，p.14-17.
10）化学実験テキスト研究会編(2000)，環境化学，産業図書.
11）https://www.env.go.jp/kijun/mizu.html（2022年10月17日閲覧）.
12）村上浩一，上野元嗣，橋本雄一郎，山口修(2008)，兵庫県のため池生態系に見られる水の華形成を指標とした環境教育，学校教育学研究，Vol.20，p.37-50.
13）木村憲喜(2007)，高等学校への出前講義と実験（II），和歌山大学教育学部学芸，Vol.53，p.67-69.
14）金子智(1991)，船戸川，落堀川の水質調査―家庭排水による河川水の汚れを中心として―，新潟県立教育センター研究報告第128号，p.27-34.