

REHSE「高校生による環境安全とリスクに関する自主研究活動支援事業」

平成 27 年度 研究活動報告書（本文）

1. 背景

河川の COD 測定は、昨年度の化学部 2 年生が始めたものである。昨年度は銚子川の COD 測定を行った。しかし、実験方法が確立できず思うような実験結果を得ることができなかった。そこで、COD の測定方法を確立しようと考えた。また、松山市の周辺には下水道が未整備の地区もある。その地区では水質がどのように変化し周辺環境はどのように違うのかを調べることで河川の水質向上につなげられないかと考えた。

2. 目的

- ・河川の COD 値を測定し、河川の水質の変化を調べる。
- ・河川の水質の変化から、周辺の環境が河川に及ぼしている影響を調べる。
- ・水質が悪い地点はなぜ悪いのかを調べることによって、水質の改善策を考える。

3. 活動の内容

3.1 出前講義

なし

3.2 調査および採水・施設見学

①調査および採水(夏期)

日時：平成 27 年 8 月 4 日（火）

場所：銚子川、重信川、石手川

見学の目的：河川並びにその周辺環境の観察と河川の水の採集

内容：河川の水を採水し、河川の流れや周辺環境を観察した。採集した水の保存には、専用容器を用意し、冷蔵保存した。

見学

②下水処理施設見学

日時：平成 28 年 1 月 6 日（水）

場所：松山市中央下水処理センター

見学の目的：下水処理の仕組みを理解し、下水処理の COD の関係と下水処理前後で水質がどのように変化するかお話を伺う。

内容：松山市中央下水処理センターの方にお話を伺い、下水処理の仕組みを学んだ。



写真 1 下水処理センター

③調査および採水(冬期)

日時：平成 28 年 1 月 16 日 (土)

場所：重信川

見学の目的：河川並びにその周辺環境の観察と河川の水の採集

内容：重信川で冬期に発生する瀬切れ前後の水を採集する。

3.3 その他の活動

なし

4. 研究の成果

4.1 研究概要

本年度の水質調査では、銚子川と重信川の水質を過マンガン酸カリウム滴定やパックテストを用いて化学的酸素要求量(以下、COD)を求めた。また、簡易吸光度計(共立理化学研究所 ABS-G525)を用いて、パックテストと滴定による COD 値の相関関係を調べた。COD は以下の方法で測定した。

- ① 試料水をろ過し、100mL はかりとる。
- ② 0.1mol/L AgNO_3 5mL をろ過した試料水に加える。
- ③ 3.0 mol/L H_2SO_4 5mL を加える。
- ④ 0.005 mol/L KMnO_4 10mL を加える。
- ⑤ 30 分沸騰水で湯浴する。
- ⑥ 3.0 mol/L H_2SO_4 5mL を加える。
- ⑦ 0.01 mol/L $(\text{COOH})_2$ 20mL を加える。
- ⑧ 3.0 mol/L H_2SO_4 5mL を加える。
- ⑨ 0.005 mol/L KMnO_4 で滴定する。

参考文献 化学の新研究 (2014 年)

滴定で使われた過マンガン酸カリウムの量を $v(\text{mL})$ とすると、 $\text{COD}(\text{ppm})=2(v-6)$ である。

4.2 測定方法について

- ・ AgNO_3 を試料水に加えてからろ過していたが、COD 値を、試料水 100mL の値で算出していたので現在の順番に変えた。
- ・ AgNO_3 を銚子川の測定では 2mL 加えていたが、塩化物イオンが反応しきれていないことが予想されたので、重信川の測定から 5mL に変えた。
- ・ H_2SO_4 は 15mL も必要がないが、5mL に減らしすぎると値が実際が変わったことがあった。そこで後述する H_2SO_4 の量を変えて COD 値を測定する実験を行った。
- ・ 銚子川の水を測定したときに、ビーカーを洗わずに使ったところ、ビーカーに残っていた物質によって滴定値が変わってしまったので、それ以後ビーカーを洗ってから使っている。

4.3 河川のCOD測定

4.3.1 銚子川の調査結果

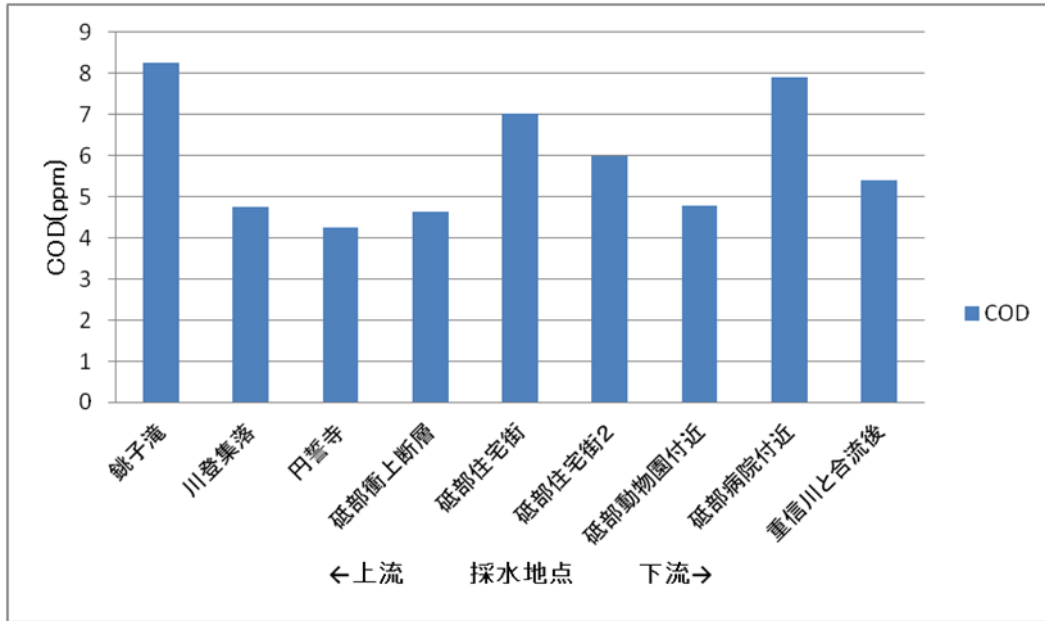


図1 銚子川のCOD値測定グラフ



図2 銚子川

Google map より引用し作成

表 1 銚子川の COD 値

採水地点	COD(ppm)
銚子滝	8.25
川登集落	4.76
円誓寺	4.25
砥部衝上断層	4.62
砥部住宅街	7.02
砥部住宅街2	5.99
砥部動物園付近	4.78
砥部病院付近	7.90
重信川と合流後	5.40

考察

「銚子滝」のCOD値が高いのは、少ない水量の中に付近の土壌が溶けて、値が高くなったと考えられる。



写真2 銚子滝

「砥部住宅街」の水は緑色に濁っていた。この付近には下水道が整備されておらず、合併浄化槽の処理水や生活排水が流入して藻が繁殖しているのではないかと考えられる。



写真3 砥部住宅街

「砥部病院付近」は、水の色が緑色で流れがなかった。流れがないことによって土壌が堆積し微生物が水の中に繁殖することによって、有機物がよく溶けているのではないかと考えられる。また、この付近も合併浄化槽を利用している地域である。



写真4 砥部病院付近

4.3.2 重信川の調査結果

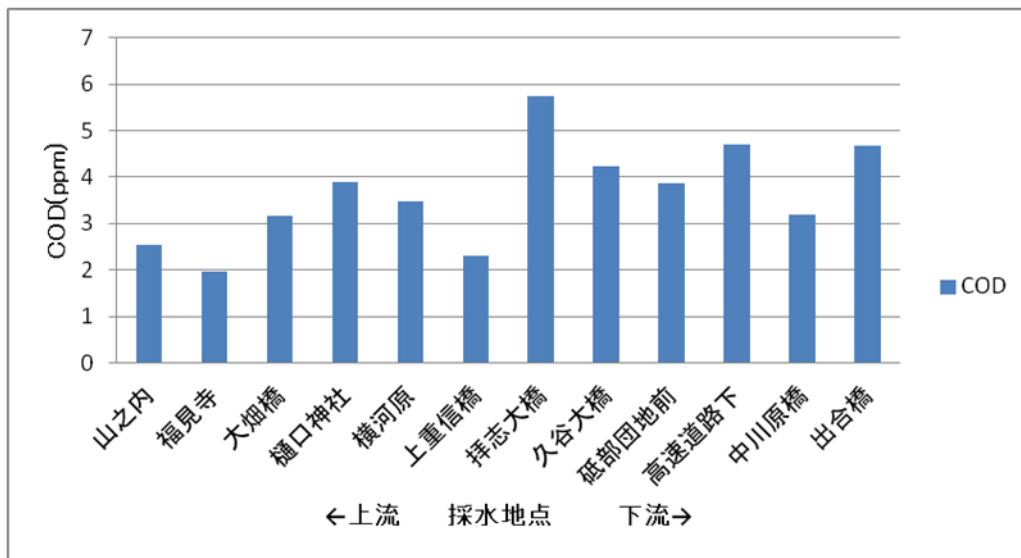


図3 重信川のCOD値のグラフ

表2 重信川のCOD値

採水地点	COD(ppm)
山之内	2.55
福見寺	1.97
大畑橋	3.17
樋口神社	3.90
横河原	3.48
上重信橋	2.30
拝志大橋	5.73
久谷大橋	4.24
砥部団地前	3.86
高速道路下	4.70
中川原橋	3.20
出合橋	4.67



図4 重信川

Google map より引用し作成

考察

「大畑橋」付近の川底は土壌が多く、その土壌が水に溶けてCOD値が上昇したと考えられる。



写真5 大畑橋

「樋口神社」付近は、藻が多く、川幅も若干狭まっていて、ヤゴなどもいるので、有機物の量が多いと考えられる。



写真6 樋口神社付近

「拝志大橋」付近は下水道が整備されておらず、合併浄化槽の処理水が流入してCOD値が上昇したと考えられる。



写真7 拝志大橋

「久谷大橋」付近には重信浄化センターがあるため、その処理水が流入してCOD値が上昇したと考えられる。



写真8 久谷大橋

「砥部団地前」付近も下水道が整備されておらず、合併浄化槽の処理水が流入して COD 値が上昇したのだと考えられる。また、川幅が狭いことも関係していると思われる。



写真 9 砥部団地前

松山自動車道の高架橋の下(高速道路下)は、流れが護岸の影響でよどんでおり、ボウフラなどの虫がたくさん生息していた。さらに、周辺にはカニとアリが大量に死んでいたため、有機物の量が多くなったと考えられる。



写真 10 高速道路下

「出合橋」付近では石手川や生活排水の流れる傍示川と合流しているため COD 値が上昇したと考えられる。



写真 11 出合橋

4.4 土壌の COD 測定

「銚子滝」など川底に土壌が堆積している場所の COD 値が高かった。そこでその土壌を採取して蒸留水を通し、土壌の COD 値を測定した。



写真 12 ろ過装置

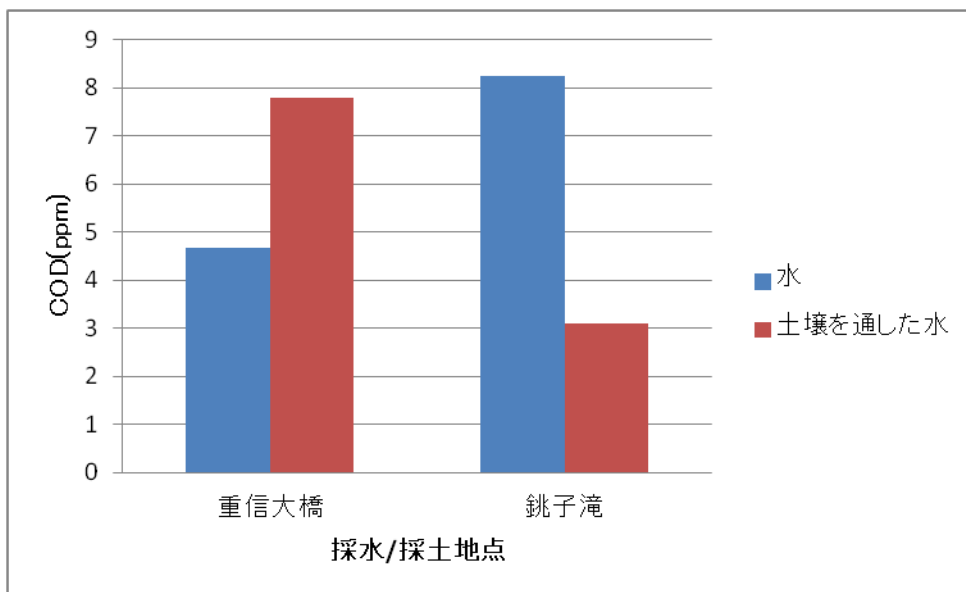


図 5 土壌を通した水の COD 値のグラフ

表 3 土壌を通した水の COD 値

採水地点	水のCOD(ppm)	土壌のCOD(ppm)
重信大橋	4.66	7.81
銚子滝	8.25	3.10

考察

「重信大橋」付近の土壌では COD 値の上昇がみられたが、「銚子滝」の土壌ではみられなかった。「銚子滝」では、土壌より石が多かったため COD 値が下がったのだと考えられる。

4.5 重信川の瀬切れが COD 値に与える影響

重信川は冬期に川が伏流する瀬切れが発生する。そこで、瀬切れ前後で COD 値にどのような影響を及ぼすかを調べた。

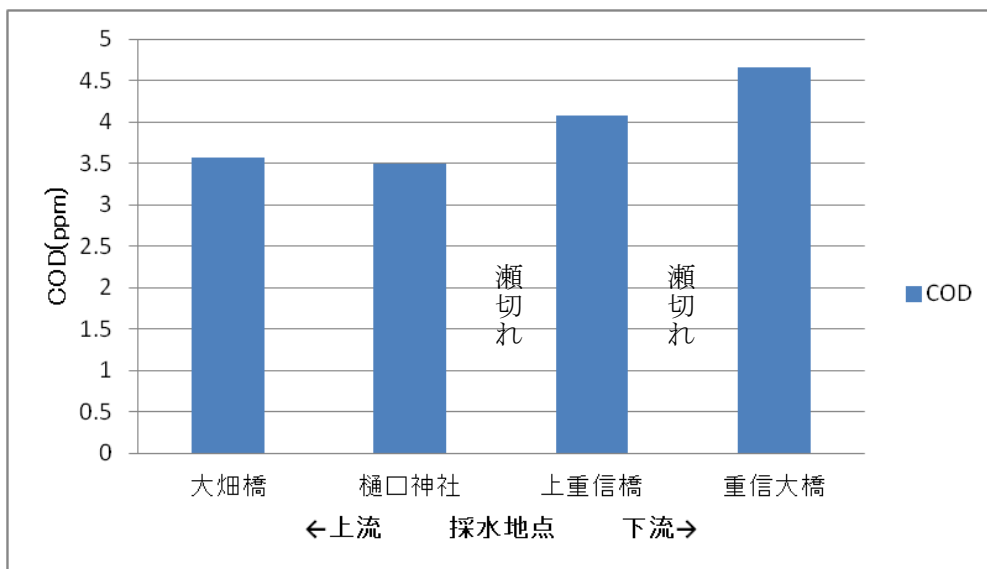


図 6 重信川(冬期)COD 値のグラフ

表 4 重信川(冬期)COD 値

採水地点	COD(ppm)
大畑橋	3.58
樋口神社	3.50
上重信橋	4.09
重信大橋	4.66

考察

瀬切れ後に COD 値が上がっている。しかし、「上重信橋」付近には川内浄化センターがあり、「重信大橋」も土壌や合併浄化槽による影響があるため、瀬切れによる COD 値上昇かどうかは一概には言い切れないと考えられる。



写真 13 瀬切れの様子（横河原）

4.6 重信川の夏期・冬期の COD 値比較

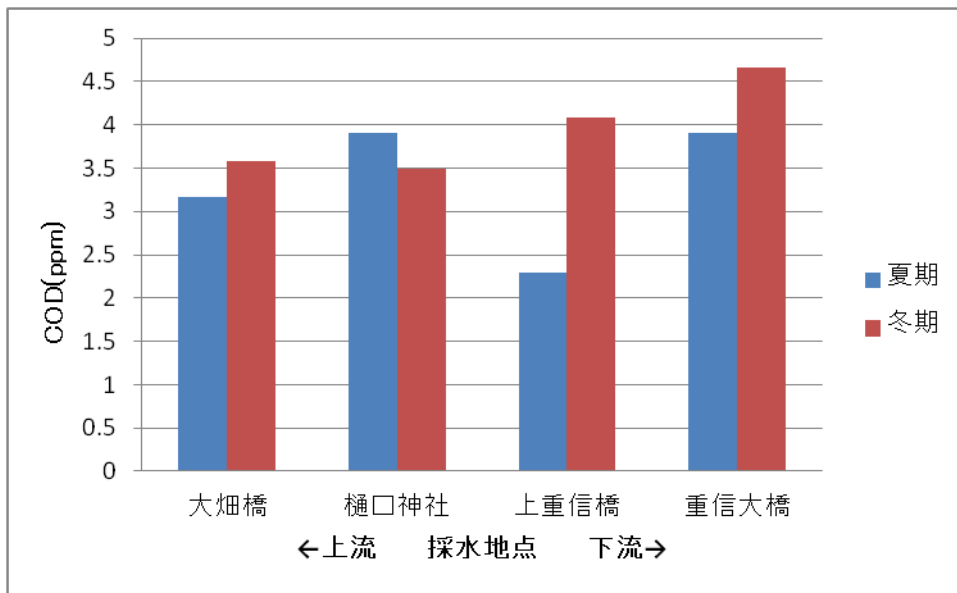


図 7 重信川の COD 値比較のグラフ

表 5 重信川の COD 値比較

採水地点	COD(ppm)夏期	COD(ppm)冬期
大畑橋	3.17	3.58
樋口神社	3.90	3.50
上重信橋	2.30	4.09
重信大橋	3.90	4.66

考察

「大畑橋」の川底は土壌が多いので、水量が少なくなる冬期には夏期よりも COD 値が上昇したと考えられる。



写真 14 大畑橋

「上重信橋」上流には川内浄化センターがある。下水処理場の処理水は冬期の方が COD 値が高くなる。その処理水の流入と少ない水量が COD 値を上昇させていると考えられる。



写真 15 上重信橋

4.7 下水処理前後の COD 値の変化

松山市内の処理前後の下水の COD 値を測定した。

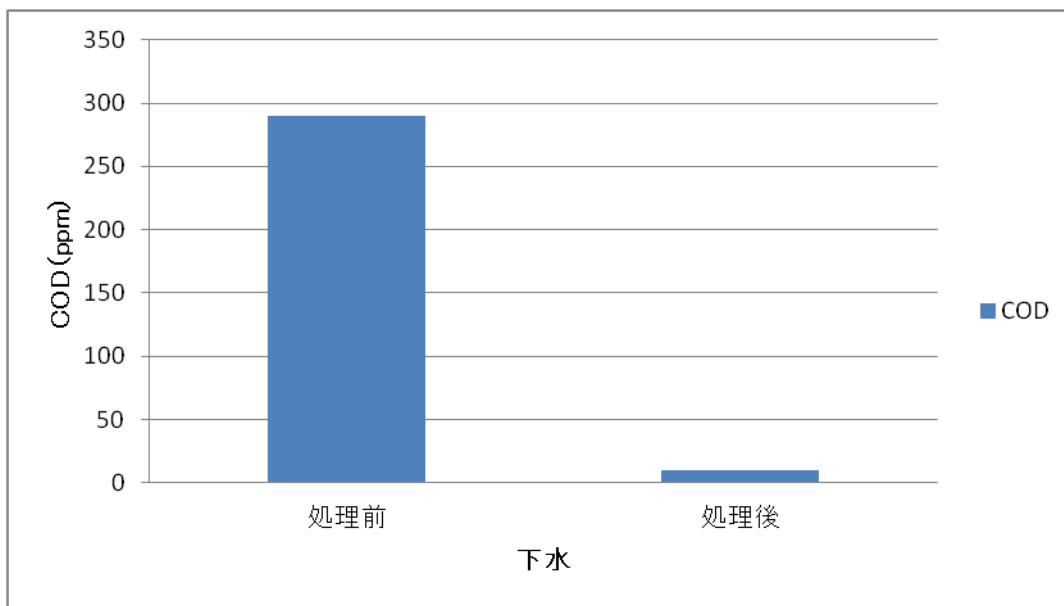


図 8 下水処理前後の COD 値のグラフ

表 6 下水処理前後の COD 値

下水	COD (ppm)
処理前	290.00
処理後	9.86

考察

処理前の下水は COD 値が 290ppm だったが、処理後は 9.9ppm に下がっていた。

しかし、処理後の水も河川の COD 値と比べると高い値であり、下水処理場が近くにある地域では河川の COD 値が高くなることが確認できた。また、合併浄化槽も下水処理場と同じ仕組みで生活排水を浄化しているが、COD 値は下水処理場より何十倍も高くなるのお話だったので、下水道が整備されていない地域も同様に河川の COD 値が高くなることが確認できた。

4.8 滴定値とパックテストの相関関係

滴定は、準備や加熱に時間がかかり滴定をする回数も必要である。そこで、パックテストの吸光度を測定し、滴定で得られた COD 値との相関関係をグラフにすることによって、採水直後に比色法よりも正確な COD 値を知ることができると考えた。

パックテストの吸光度は、簡易吸光度計（共立理化学研究所 ABS-G525）を使用して求めた。

4.8.1 測定方法

- ① パックテストの上部を切り取る
- ② パックテストに試料水 2mL を加え、反応させる。
- ③ 吸光度を測定する。



写真16 パックテストに試料水2mLを加える様子

反応時間は、反応する時間を y (分)、試料水を x (°C)として、 $y = -0.1x + 7$ という式で求めた。
この式はパックテストの説明書を参考にした。

測定方法について

パックテストは、常に一定量の水をチューブに吸うことは困難なので、チューブ上部を切断してメスピペットで2mLばかりとって入れる方法とした。また、簡易吸光度計のカップの標線が1.5mLであるので、試料水を2mL入れることとした。

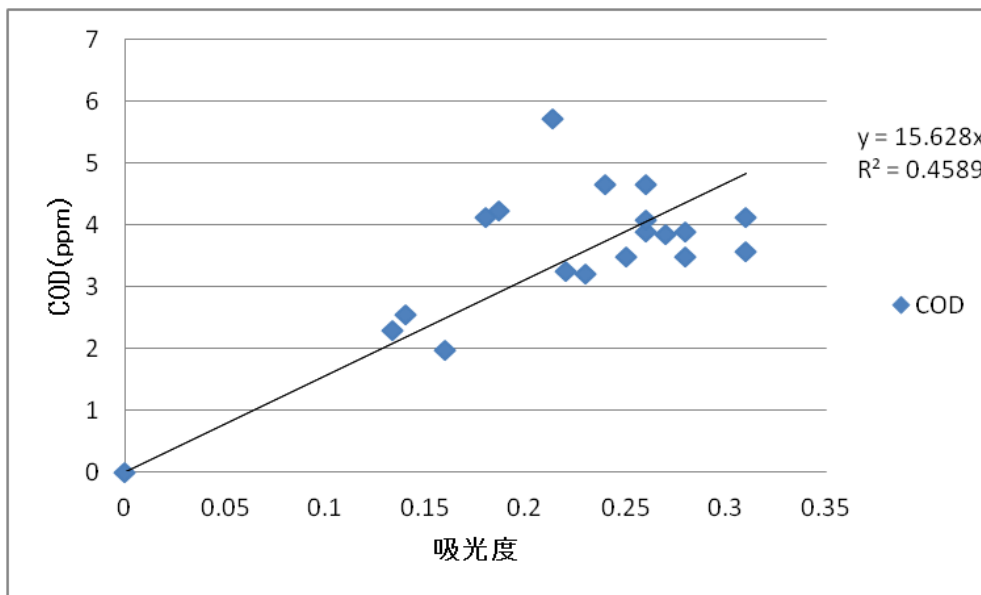


図9 パックテストとCODの相関関係のグラフ

考察

値が分散していて正確な値をとることは難しいが、COD値が上がると吸光度も高くなっていることを確認することができた。

4.9 硫酸の量による COD 値の違い

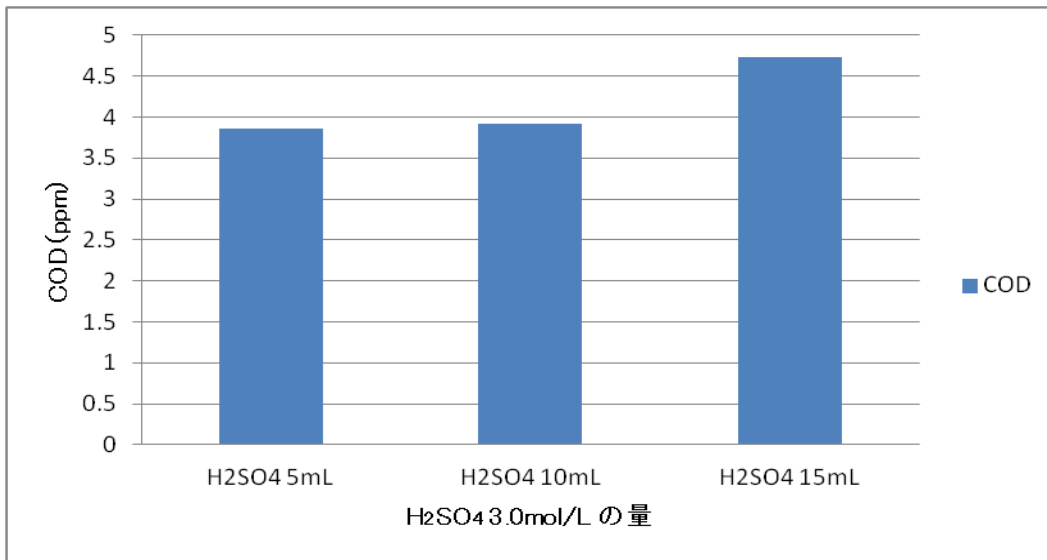


図 10 H₂SO₄ の量による COD 値の違いのグラフ

表 7 H₂SO₄ の量による COD 値の違い

硫酸の量	COD(ppm)
H ₂ SO ₄ 5mL	3.87
H ₂ SO ₄ 10mL	3.92
H ₂ SO ₄ 15mL	4.74

考察

5mL, 10mL では、COD 値はあまり変わっていないが、15mL では約 1ppm COD 値が上昇している。これにより、H₂SO₄ の量が COD 値に影響を与えることが分かった。

汽水域など MnO₂ ができる場所の測定では H₂SO₄ は多量に必要であるが、上、中流域では 5mL で十分であると考えられた。

4.10 COD 値と BOD 値の相関関係

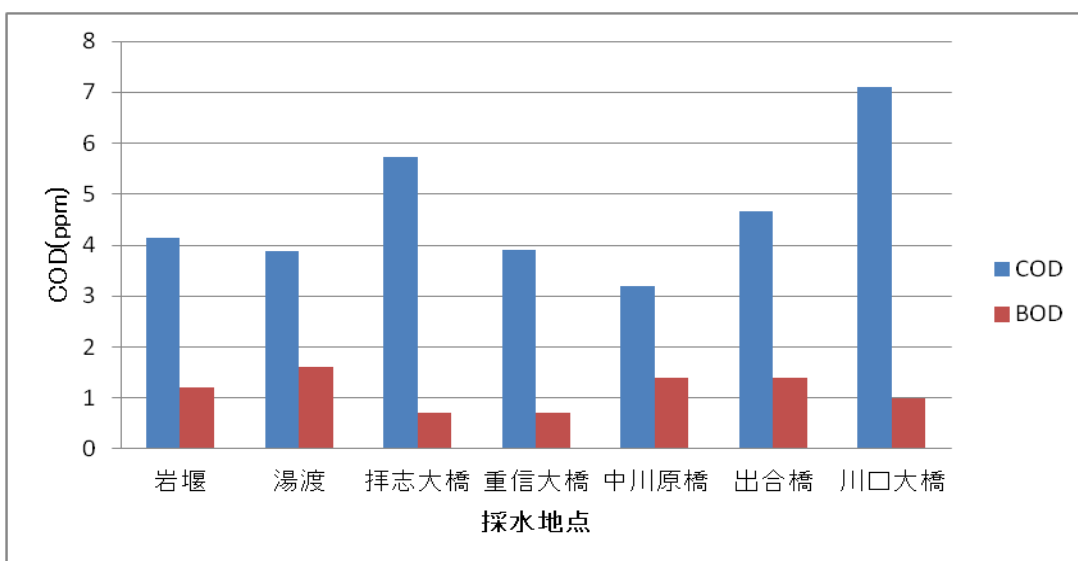


図 11 COD 値と BOD 値の比較のグラフ

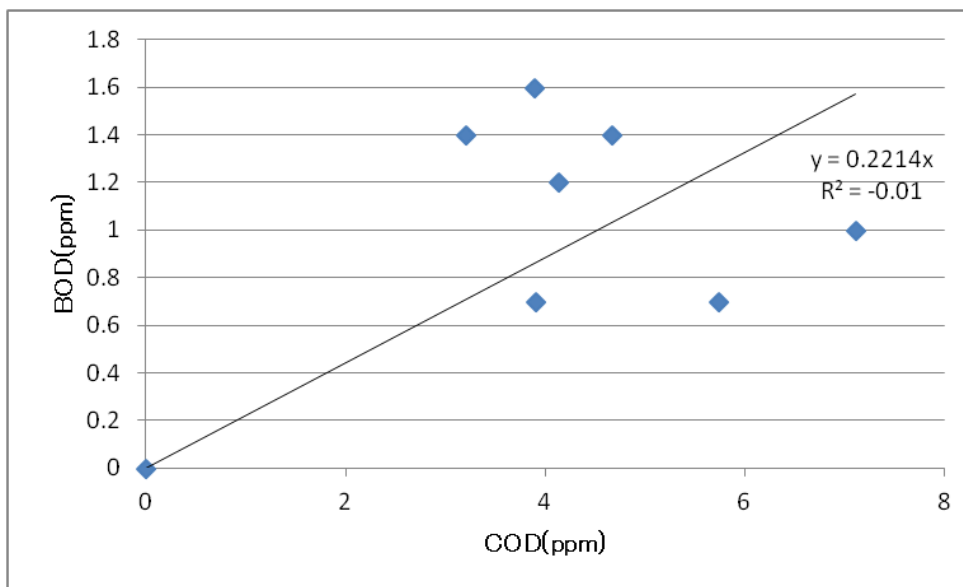


図 12 COD 値と BOD 値比較のグラフ

図 8 COD 値と BOD 値比較

採水地点	COD(ppm)	BOD(ppm)
岩堰	4.133	1.2
湯渡	3.89	1.6
拝志大橋	5.73	0.7
重信大橋	3.90	0.7
中川原橋	3.20	1.4
出合橋	4.67	1.4
川口大橋	7.11	1.0

考察

COD は土壌の有機物に影響を受ける欠点があるが、BOD には生物には分解できない有機物があるという欠点があるので、両者の相関関係をとることは難しかった。しかし、BOD 値より COD 値のほうが値が高くなることは確認できた。

BOD 値は松山市の PDF「資料編」<https://www.city.matsuyama.ehime.jp/kurashi/kurashi/seikatsu/sonota/suisinkeikaku.files/shiryuu.pdf>からとった。

5. 研究成果の発表

日時：平成 28 年 9 月 24 日（木）9 時 30 分～15 時 00 分

発表の場：文化祭

発表題目：「銚子川の COD 測定」

発表形態：ポスター

発表者名：伊藤啓大（2 年）



写真 17 文化祭での発表の様子

6. 「環境安全とリスク」に関する意見と感想

松山市の周辺には、重信川をはじめとする河川がたくさんあり、自分たちもレジャーなどで使うなど河川は身近な存在である。そんな身近な川であるからこそ、その水が安全かどうかということは重要になってくる。今回は他の方法に比べて簡単にできる COD 測定によって水質を調べた。調べた中でわかったのは、河川の汚れには周辺環境が深く関わっているということだった。河川を守るためには周りの人々が様々な観点から水質向上の取り組みをする必要があると考える。しかし、重信川は一見するときれいに見えるので、河川の水質を地図に表すなど視覚化して周知することが大切と考える。次に、水質を浄化する設備が必要である。しかし、下水処理場の浄化設備の向上は現実的ではなく、高価な浄化設備、例えばオゾン発生装置などを河川に設置するのも現実的ではない。自然への影響を考えたとき、「四万十川方式」に代表される自然浄化を利用することが一番ではないだろうか。水を一度に浄化することは大変であるが、下水処理場ごとに浄化場所を設けることで河川の水質を一定に保つことができるのではないかと考える。また、水質には周辺住民の配慮が欠かせない。レジャーなどでごみを河川に捨てない、油脂などの食物廃棄物を下水道にそのまま流さないなど基本的なことからすることが大切ではないだろうか。一方、松山市周辺は降水量が少ないため、河川の水量が少なく、COD 値も高くなりやすい。その地域ごとに適切な対策をしていくことが大切である。

7. 今後の課題

- ・COD 値に H_2SO_4 量が影響することが分かったので、COD 測定に必要な H_2SO_4 の適切な量を調べていきたい。
- ・オゾンを使って有機物を分解することができるので、装置を作り、どれくらい水質を改善させることができるのか調べていきたい。
- ・汽水域の水には大量に塩化物イオンが含まれているので、塩化物イオンを沈殿させるための硝酸銀水溶液の適切な濃度と量について調べていきたい。

- ・銚子滝の土壌では COD 値の上昇が見られなかったなので、その原因を調べていきたい。
河川の水質は普通 BOD など表されるので、BOD 値を測定したり、COD 値との相関関係について詳しく調べていきたい。
- ・今後も COD 値を定期的に定点観測し、水質の経年変化を調べていきたい。

8. まとめ

河川の水質は上流から下流になるにつれて悪化するのではなく、様々な周辺環境の影響を受けて変化していることが分かった。COD 値の変化は土壌、下水処理場の処理水、合併浄化槽の処理水、川幅、水量や河川に生息する生物の影響を受けていることが分かった。特に下水処理場や合併浄化槽の処理水の河川への流入は COD 値に大きな影響を及ぼしていることが考えられた。また、水量の違う夏期と冬期では水量が少ない冬期に COD 値が上昇することが分かった。また、COD 値は有機物の量を測定する方法なので、土壌の影響を受けやすいことも分かった。

参考文献

国土交通省の施策 https://www.env.go.jp/council/09water/y0915-02/mat02_5.pdf

「四万十川方式」による 百間川水質浄化実験の実施について <http://www.cgr.mlit.go.jp/okakawa/kouhou/kisha/H12/001016shiryou.pdf>