

原著 (Article)

湧水，地下水および水道水を水源とする学校ビオトープにおける過マンガン酸カリウム消費量と簡易法を用いた COD（化学的酸素要求量）の測定

Measurements of chemical oxygen demand (COD) in artificial ponds and streams using spring water, ground water or tap water constructed in several school-grounds analyzed by the KMnO_4 method and the simple method (pack-test)

野崎 健太郎*
NOZAKI, Kentaro*

摘 要

水源，立地が異なる学校ビオトープ 5 ヶ所で COD（化学的酸素要求量）を過マンガン酸カリウム（ KMnO_4 ）消費量と簡易法（パックテスト）で測定した。過マンガン酸カリウム消費量による COD の平均値は，梶山小学校で 4.3 ± 1.6 （平均値 + 標準偏差， $n=6$ ），引山小学校で 6.5 ± 0.8 （ $n=4$ ），西小学校（ $n=6$ ）で 0.5 ± 0.3 ，六が池で 2.1 ± 2.2 （ $n=5$ ），梶山女学園大学で 2.3 ± 0.4 （ $n=4$ ） $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ であった。名古屋市郊外の住宅地に立地し，水道水を水源とする引山小学校，名古屋市都市部に立地し湧水を水源とする梶山小学校で高い COD 値となり，田園地帯に立地し地下水を水源とする西小学校で極めて低い COD 値となった。梶山小学校ではビオトープに沿って，木が植えられ，そこからの落葉がビオトープの底に大量に堆積している。落葉が分解する過程で溶存態有機物が生じ，それが高い COD 値の原因になっている可能性がある。溶存態有機物が COD 値を高めることは，引山小学校と西小学校の色度の測定結果から考察した。過マンガン酸カリウム消費量による COD 値と簡易法（パックテスト）による COD 値との関係から簡易法で COD を測定した場合，過マンガン酸カリウム消費量に比べて過大評価になる可能性が高いことがわかった。そして，COD 値が $8 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ 以下の水域では，低濃度用の簡易法の使用が適当であることがわかった。

キーワード：COD（化学的酸素要求量），ビオトープ，湧水，過マンガン酸カリウム消費量，簡易法（パックテスト）

Key words : chemical oxygen demand, artificial stream and pond constructed in school-ground (biotope), spring water, KMnO_4 method, simple method for COD (Pack-test)

研究の背景と目的

COD（Chemical Oxygen Demand：化学的酸素要求量）は，水に含まれる有機物量の指標であり，一般的には，COD の高い水域は有機物が多く水質汚濁が進行している

* 梶山女学園大学教育学部

* School of Education, Sugiyama Jogakuen University, Nagoya, Japan (E-mail : ken@sugiyama-u.ac.jp)

と判断される（日本陸水学会，2006；寺井，2010；松本・野崎，2014）。日本工業規格（JIS）による日本の COD 公定法は，過マンガン酸カリウム消費量（ KMnO_4 method）であるが，共立理化学研究所が販売するパックテスト等の簡易法（Simple method）が普及している。この簡易法は，学校現場や市民対象の環境教育では，水のきれいさの指標として幅広く用いられている（伊東ほか，1999；渡辺・川上，2001；丹野ほか，2006；紀平ほか，2012；前田，2012；野崎，2012；紀平ほか，2015）。

近年は，学校の敷地内や周辺に，自然体験学習の場となる学校ビオトープが設置されてきている。ビオトープは小川，池や水田を模した水環境であることが多く（野崎・宇土，2011；林，2013），今後は，ビオトープでの COD の測定が増えていくと思われる。しかしながら，ビオトープにおける水質の測定事例は，学術的な報告書や論文といった形式での発表が少なく，また，測定値の信頼性も検討されているとはいえない。現状では，児童生徒が，自分たちの測定値を元に水環境への理解を深めていくための資料が不足している。そこで本研究では，水源や立地が異なるビオトープ 5 地点で COD の測定を行い，比較対象になる事例の蓄積を行った。

簡易法を用いる場合の注意点は，公定法である過マンガン酸カリウム消費量との誤差の確認である。小倉（1993）は，パックテスト（WAK-COD，共立理化学研究所）と公定法との間に，河川水の試料で $r=0.912$ （ $n=35$ ），工場排水の試料で $r=0.934$ （ $n=116$ ）の高い相関を得ている。その後も，笠井ほか（1996），若槻ほか（1996），伊東ほか（1999）が，パックテストと公定法との間に，両対数ではあるが，それぞれ $r=0.921$ （ $n=141$ ）， $r=0.819$ （ $n=56$ ）， $r=0.959$ （ $n=40$ ）の高い相関が得られたことを報告した。したがって，簡易法の信頼性は高いといえるが，これら先行研究は，良く訓練された専門家によって行われており，知識や訓練が不十分な，児童生徒，教師，市民にそのまま適用できるかどうかは検証する必要がある。大塚・吉田（1997）は，市民参加型の酸性雨調査において，pH のパックテストと精密測定法との相関は，習熟した職員が行うと $r=0.98$ （ $n=280$ ）であるが，市民は $r=0.79$ （ $n=277$ ）と低くなり，信頼性が低下することを明らかにした。これは，pH に比べ反応時間が長く，温度に影響される COD のパックテストでは，より習熟の差が結果に影響することが考えられる。本研究では，この点についても検討を行った。

研究方法

調査地

調査は，栢山女学園大学附属小学校（名古屋市千種区），名古屋市立引山小学校（名古屋市名東区），日進市立西小学校（愛知県日進市），六が池公園（名古屋市北区，如意小学校区），栢山女学園大学星ヶ丘学舎（名古屋市千種区），に設置されたビオトープで行った。各調査地点の立地条件，水源，水環境の形式は表 1 にまとめた。調査期間は，2015 年 9 月～12 月であった。

表 1. 調査地の立地と水源。

Table 1. Location and water source of sampling sites.

| Site | Location | Source | Type |
|--------------------------------|----------|--------------|-----------------|
| Sugiyama Elementary School | urban | spring water | stream |
| Hikiyama Elementary School | suburb | tap water | pond and stream |
| Nissin-Nishi Elementary School | rural | ground water | pond and stream |
| Rokugaike Park | suburb | ground water | stream |
| Sugiyama Jogakuen University | suburb | tap water | pond |

COD の測定方法

過マンガン酸カリウム消費量は、松本・野崎（2014）に従い測定した。簡易調査はパックテスト WAK-COD（共立理化学研究所）とパックテスト WAK-COD（D）低濃度用（共立理化学研究所）を用いて行った。過マンガン酸カリウム消費量の測定は、筆者が行い、パックテストの測定は、六が池公園と相山女学園大学の試料は筆者が、それ以外は、相山女学園大学教育学部 4 年生の平林愛氏（2015 年度卒業研究生）が行った。

溶存有機物（DOM：dissolved organic matter）の COD への寄与を考慮するために、水道水を水源とする名古屋市立引山小学校と地下水を水源とする日進市立西小学校の水を用いて色度の測定を行った。試水は、ガラス繊維ろ紙（GF-75, ADVANTEC 社）2 枚を重ねてろ過し懸濁物質を除去した。色度は、濁色度計（WA1, 日本電色工業）で測定した。

結果と考察

各調査地の COD 値の違いとその要因

表 2 に COD の測定結果を示した。ここでは、過マンガン酸カリウム消費量による測定結果を用いて、各調査地点の違いを述べる。COD の平均値と最大、最小は、相山小学校で 4.3 ± 1.6 （平均値 + 標準偏差, $n=6$ ）、最小 2.2 ~ 最大 6.3、引山小学校で 6.5 ± 0.8 （ $n=4$ ）、5.9 ~ 7.6、西小学校（ $n=6$ ）で 0.5 ± 0.3 、0.1 ~ 0.9、六が池で 2.1 ± 2.2 （ $n=5$ ）、0.2 ~ 4.9、相山女学園大学で 2.3 ± 0.4 （ $n=4$ ）、1.8 ~ 2.7 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ であった（図 1）。

名古屋市郊外の住宅地に立地し、水道水を水源とする引山小学校、名古屋市都市部に立地し湧水を水源とする相山小学校で高い COD 値となり、田園地帯に立地し地下水を水源とする西小学校で極めて低い COD 値となった。相山小学校ではビオトープに沿って、木が植えられ、そこからの落葉がビオトープの底に大量に堆積している。落葉が分解する過程で溶存態有機物が生じ、それが高い COD 値の原因になっている可能性がある（野崎・宇土, 2011）。溶存態有機物が COD 値を高めることは、引山小学校と西小学校の色度の測定結果から考察できる。

引山小学校の色度は 13.1 ± 0.3 度（ $n=4$ ）、西小学校は 0.5 ± 0.6 度（ $n=5$ ）であった。

表 2. 過マンガン酸カリウム消費量と簡易法（バックテスト）による COD（化学的酸素要求量）の測定結果。簡易法は $0\sim 100\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$ の測定範囲用と、 $0\sim 8\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$ の低濃度用の両方を用いた。

Table 2. COD (chemical oxygen demand) values in this study using the KMnO_4 method and the simple method.

| Study site | Date | Station | Chemical Oxygen Demand (COD) | | |
|---|-------------------|---------|------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| | | | KMnO4 method | Simple method | Simple method for low concentration |
| | | | mgO_2/L | mgO_2/L | mgO_2/L |
| Sugiyama Elementary School | 24 September 2015 | 1 | 2.2 | 10 | 6 |
| | | 2 | 5.9 | 20 | 8 |
| | | 3 | 2.9 | 20 | 6 |
| | | 4 | 6.3 | 5 | 8 |
| | | 5 | 4.8 | 5 | 4 |
| | | 6 | 3.8 | 5 | no data |
| Hikiyama Elementary School Nagoya City | 22 October 2015 | 1 | 6.3 | 10 | no data |
| | | 2 | 5.9 | 5 | no data |
| | | 3 | 6.1 | 5 | no data |
| | | 4 | 7.6 | 13 | no data |
| Nishi Elementary School Nissin City | 5 November 2015 | 1 | 0.1 | 5 | 3 |
| | | 2 | 0.9 | 15 | 4 |
| | | 3 | 0.4 | 13 | 6 |
| | | 4 | 0.6 | 6 | 4 |
| | | 5 | 0.4 | 5 | 3 |
| | | 6 | 0.6 | 14 | 6 |
| Rokugaike park | 19 December 2015 | 1 | 1.2 | 2.5 | 3 |
| | | 2 | 0.2 | 2.5 | 3 |
| | | 3 | 0.2 | 2.5 | 2 |
| | | 4 | 4.9 | 7.5 | 8 |
| | | 5 | 3.9 | 5 | 4 |
| Sugiyama Jogakuen University | 24 December 2015 | 1 | 2.1 | 13 | 5 |
| | | 2 | 1.8 | 13 | 4 |
| | | 3 | 2.4 | 0 | 4 |
| | | 4 | 2.7 | 5 | 4 |

この色度の違いは、COD 値の結果と良く合致する。引山小学校では、ビオトープの水源として水道水を用いているが、これは循環させて再利用している。その結果、ビオトープには、繁茂した水生植物の枯死体が分解する過程で生じた腐植物質（Wetzel, 2001；日本陸水学会編, 2006）、すなわち溶存態有機物が蓄積されることになる。実際に、引山小学校の水は、溶存有機物に富んだ湿地の水（Nozaki *et al.*, 2009）と同様に茶褐色を呈していた。一方、地下水をかけ流している西小学校のビオトープでは、色度が殆ど検出されない清澄な水であった。なお、六が池は地下水、梶山女学園大学は水道水のかけ流しであるが、内部で水生植物の繁茂があり、同じかけ流しであっても西小学校と比べて有機物の供給が多いと思われる。その結果、COD 値が $2\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$

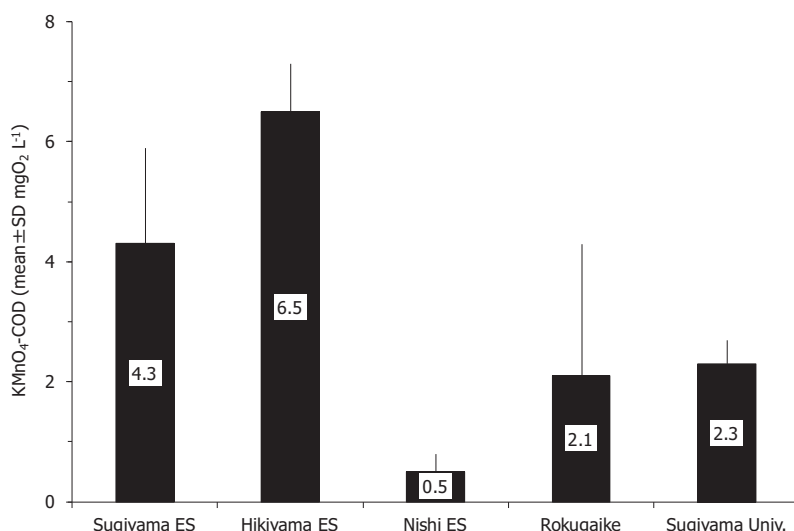


図1. 各調査地の過マンガン酸カリウム消費量によるCODの平均値と標準偏差。

Fig. 1. COD values (mean value+SD) in each sampling site using the KMnO₄ method.

程度になっていると考えられる。

CODは、水質汚濁の指標の1つである。今回の調査結果からは、COD値で単純に水質判定を行った場合、引山小学校が最も汚れた水であると判定される。しかしながら、前述の通り、引山小学校のCOD値を高めているのは、汚染物質ではない溶存態有機物質、おそらくは腐植物質である。環境教育の実践では、COD値を、きれいな水、汚れた水の判定基準に良く用いる（伊東ほか，1999；渡辺・川上，2001；丹野ほか，2006）。ただし、CODは単に水中の有機物量の指標である。枯葉や自然由来の溶存有機物が存在すれば高い値が測定されてしまう。つまり、COD値の意味を理解しないまま水質の判定基準として用いることは、誤った結論を導く恐れがある（野崎，2012）。

過マンガン酸カリウム消費量と簡易法によるCOD値の比較

図2は、過マンガン酸カリウム消費量によるCOD値と簡易法（パックテスト）によるCOD値との関係である。両者の相関係数は $r=0.120$ で無相関であった。全体として、簡易法によるCOD値が高い傾向であった。図3は、過マンガン酸カリウム消費量によるCOD値と低濃度用の簡易法によるCOD値との関係である。こちらも、全体としては簡易法が高い傾向であったが、両者の相関係数は $r=0.689$ となり、 $p<0.01$ で有意な正の相関が得られた。この結果は、簡易法でCODを測定した場合、過マンガン酸カリウム消費量に比べて過大評価になる可能性が高いことを示している。そして、COD値が8 mgO₂ L⁻¹以下の水域では、低濃度用の簡易法、共立理化学のパックテストではWAK-COD（D）の使用が適当であることがわかった。

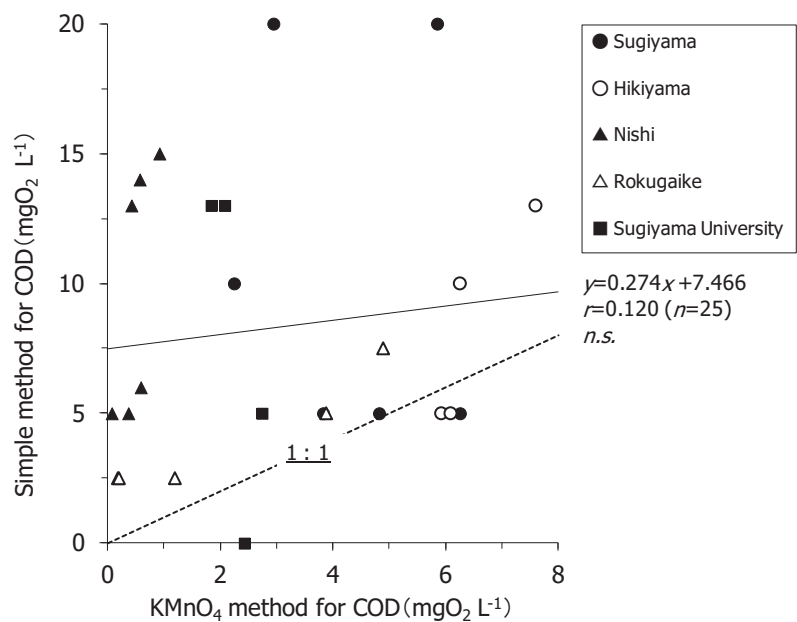


図2. 過マンガン酸カリウム消費量による COD 値と簡易法による COD 値との関係。
Fig. 1. Relationships between COD values using the KMnO_4 method and the simple method.

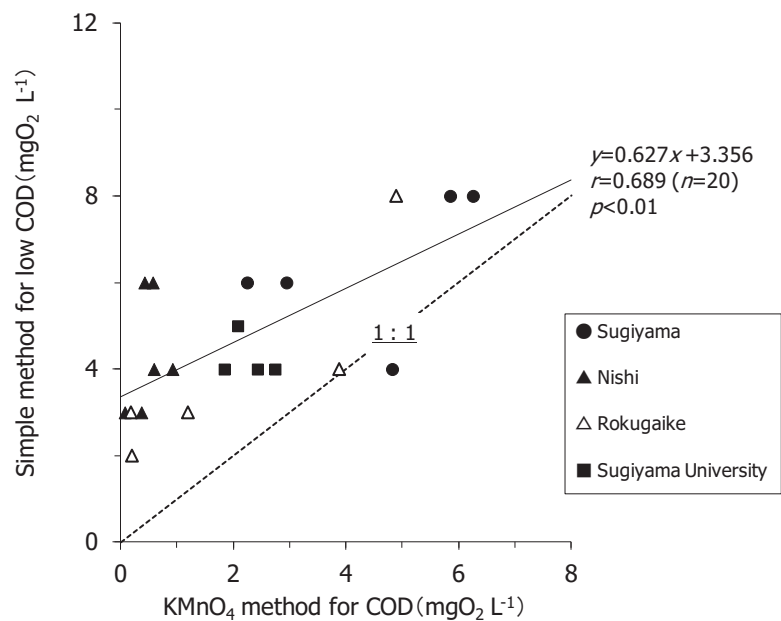


図3. 過マンガン酸カリウム消費量による COD 値と低濃度用の簡易法による COD 値との関係。
Fig. 1. Relationships between COD values using the KMnO_4 method and the simple method for low concentration.

謝 辞

ビオトープの調査を許可して下さった椋山女学園大学附属小学校、名古屋市立引山小学校、日進市立西小学校の皆様、簡易法による COD の測定に協力して下さいった平林愛氏（椋山女学園大学教育学部）、調査に同行して下さいった五十川諒、宇津木栞、太田藍里、片野友梨香、瀧澤由佳、坪田ちはる、鳥居華帆、濱島遥、吉田知杜（以上、椋山女学園大学教育学部）の各氏に深く感謝いたします。本研究の遂行にあたり、科学研究費補助金基盤研究(C)15K00993（研究代表者：野崎健太郎）の支援を受けた。

■引用文献

- 林宗弘（2014）：小学校におけるビオトープを活用した文理融合型総合学習の実践。椋山女学園大学教育学部紀要，7：157-171。
- 伊東友夫・吉岡理・山下晃（1999）：水質簡易測定の事例。三重県環境科学センター研究報告，19：9910。
- 笠井信善・佐野敦・岩田隆（1999）：COD 簡易分析法の実用性に関する研究（第2報）。富山県環境科学センター年報，27-2：35-38。
- 紀平征希・太田ともえ・稲森玲子・山本好夫（2012）：高校生（三重県立上野高等学校）を対象とした水環境教育の実践。陸の水，54：27-31。
- 紀平征希・加藤進・土屋竜太・荒木利芳・久松眞（2015）：少人数の小学校児童を対象とした水環境教育の実践。陸の水，70：29-33。
- 前田恭伸（2012）：アメニティ佐鳴湖プロジェクトによる水質調査。静岡大学アメニティ佐鳴湖プロジェクト：研究の紹介，p. 3-7，静岡大学。
- 松本嘉孝・野崎健太郎（2014）：3.6化学的酸素要求量。身近な水の環境科学 実習・測定編（日本陸水学会東海支部会編集），p. 96-100，朝倉書店。
- 日本陸水学会編（2006）：陸水の辞典，COD，p. 191，腐植酸，p. 415，腐植物質，p. 416，講談社。
- 野崎健太郎（2012）：人文社会学系の大学生を対象とした陸水環境教育の実践—講義科目への利き水，水質分析および BOD 試験の導入とその評価—。陸の水，54：11-18。
- Nozaki, K., Kohmatsu, Y. Yamamoto, T. and Tuji, A. (2009): Phytoplankton productivity in a pond of brownish-colored water in a Japanese lowland marsh, Naka-ikemi. *Limnology*, 10: 177-184.
- 野崎健太郎・宇土泰寛（2011）小学校のビオトープを活用した大学生の水環境教育—椋山女学園大学教育学部（愛知県名古屋市）の教養教育における実践—。椋山人間学研究，7：148-155。
- 小倉久子（1993）：簡易分析法による工場排水，環境水の pH，COD の測定。水環境学会誌，8：600-605。
- 大塚治子・吉田恭司（1997）：酸性雨調査における pH と導電率の簡易測定法。愛知県環境調査センター所報，25：27-31。
- 丹野忠弘・高橋克彦・本間君枝・佐山公一・倉宗司・中山尚（2006）：第1回身近な水環境の全国一斉調査の調査方法とその結果の検討。水環境学会誌，29(5)：275-280。
- 寺井久慈（2010）：COD の測定方法と問題点。身近な水の環境科学—源流から干潟まで—（日本陸水学会東海支部会編集），p. 8-9，朝倉書店。
- 若槻一晴・田村良三・坂井正昭（1996）：水質汚濁測定におけるバックテストと工場排水試験法の比較。新潟県衛生公害研究所年報，12：114-116。
- 渡辺修一郎・川上昭吾（2001）：河川の水生生物調査を生かした小学校環境教育の実践。愛知教育大学教育実践総合センター紀要，4：135-142。
- Wetzel, R. G. (2001): *Limnology Lake and River Ecosystems*, Third Edition, p. 734-736, Academic Press.