

報 文

## 化学的酸素要求量測定における有機化合物の分解特性

菊地 洋一<sup>®1</sup>, 柿崎 仁美<sup>1</sup>, 小泉 理恵<sup>1</sup>

硫酸酸性下での過マンガン酸カリウム COD 測定法 (COD<sub>Mn</sub>) において, 種々の有機化合物の分解時間の違いに伴う分解率の変化を調べた. 単純な有機化合物とその類似部位を分子構造内に含む有機化合物の分解率の関係に着目した. フェノール類は COD<sub>Mn</sub> 法により短時間で分解されやすく, 分子内にフェノール類似部位を有するポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル (Triton X-100) 及びチロシンの分解においてもフェノールの分解の特徴が反映されることが分かった. 非イオン性界面活性剤の分解率は, 分子を構成する単純な有機化合物の分解率の組み合わせで説明できることが分かった. このような単純な有機化合物とその部分構造を含む有機化合物の分解率の関係について明らかにした.

### 1 緒 言

化学的酸素要求量 (COD) は, 有機物による水質汚濁の程度を表す代表的な指標の一つである. 測定に用いる酸化剤, 液性, 加熱温度などの条件によって COD 値は影響を受けることが知られている. 近年, 酸化分解法<sup>1)2)</sup>, 検出法<sup>3)~5)</sup>及び FIA によるシステム化<sup>6)~8)</sup>などについての報告がある. 硫酸酸性下における過マンガン酸カリウム (COD<sub>Mn</sub>) 法<sup>9)</sup>は JIS 法にも採用されており, COD<sub>Mn</sub> 法において単糖類, 二糖類, デンプンなどの炭水化物及び酒石酸やリンゴ酸のような一部のカルボン酸化合物などは分解率が高いが, 高級アルコール及び高級脂肪酸等のように硫酸酸性下における重クロム酸カリウム (COD<sub>Cr</sub>) 法と比較して分解率が低い有機化合物も比較的が多い. COD<sub>Cr</sub> 法及び全有機炭素 (TOC) 測定を用いると多くの種類の有機物による水質汚濁の測定が可能であるのに対し, ある一群の有機化合物による水質汚濁の指標となる COD<sub>Mn</sub> 法に関して被酸化物質の化学的特徴を詳細に検討することで選択的な汚濁指標として利用できる可能性があることから, COD<sub>Mn</sub> 法による種々の有機化合物の分解率の検討は現時点においても重要であると考えられる.

田澤らは, 多項目による水質の総合的な評価の過程において, COD<sub>Mn</sub> 値と TOC 値の比較が, 異なる複数の水系の混合の程度を推定する場合に有益であると報告している<sup>10)</sup>. これまでに COD<sub>Mn</sub> 法における代表的な有機化合物の分解率について検討された結果が, 論文及び書籍としてまとめられている<sup>11)~15)</sup>.

これまでの研究において単純な有機化合物とその部分構

造を含む有機化合物の分解率の関連性についての研究は見られないことから, 本研究において種々の有機化合物の分解率を検討した結果から有機化合物の構造と分解率の関連性について研究を行った. 比較的複雑な構造の有機化合物の COD<sub>Mn</sub> 法による分解率は, その構成部分に相当する単純な有機化合物の分解率から加成性をもとに理論的に推定できることが見いだされた.

### 2 実 験

#### 2.1 装置, 試薬

一般的な滴定法での COD<sub>Mn</sub> 測定では精度はあまり高くないため, 本研究の COD の測定には, 100℃ における COD<sub>Mn</sub> (JIS K 0102) と同じ反応で, 精度の良いデータが得られる COD 測定装置 (セントラル科学製 HC-507 型) を用いた. 本装置の COD<sub>Mn</sub> 測定に必要な A 液 (0.08% KMnO<sub>4</sub> 水溶液) 及び B 液 {FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (12.0%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15.0%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.9%), Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.7%), H<sub>2</sub>O (71.4%) の混合液} は, それぞれ特級以上の試薬と蒸留水から調製した. A 液と B 液は調製する度にセントラル科学製の市販品を用いた場合と分析値が測定誤差内であることを確かめてから使用した.

測定試料の有機化合物はすべて試薬級以上のものを用いた. ここで非イオン性界面活性剤のテトラオキシエチレンドデシルエーテル (DEO4: 日光ケミカルズ製, 商品名 Nikkol BL-4SY) 及びオクタオキシエチレンドデシルエーテル (DEO8: 日光ケミカルズ製, 商品名 Nikkol BL-8SY) は, それぞれエチレンオキサイド (EO) 単位が 4 及び 8 の単分散化合物である. また, ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル (Triton X-100: 和光純薬製) は, EO 単位の平均数が 9.6 の多分散化合物である.

<sup>1</sup> 岩手大学教育学部理科: 020-8550 岩手県盛岡市上田 3-18-33

## 2・2 測定操作

CODの測定は基本的に測定装置の操作手順に従って行った。全量100 mLのトールビーカーにB液(10 mL)、試料水(COD値によって2~20 mL)、A液(1 mL)及び沸騰石をこの順序で加えた後、蒸留水で全液量を31 mLとした。このビーカーに時計皿をかぶせ、電熱器上で加熱した。溶液が沸騰し始めた時点から煮沸時間を測定した。予定時間まで煮沸した後、ビーカーを電熱器から下ろし、時計皿の水滴をビーカー内に洗い落とすと同時に全液量を再び31 mLにした。この溶液のCOD値をCOD測定装置で測定した。本測定装置を用いる際の標準の煮沸時間は5分である。しかし、本研究では有機物の分解についての時間変化を測定するために、煮沸時間を1分から5分まで変化させた試料についてCOD測定を行った。また、一つの試料について最低3回以上の測定を行った。

## 3 結果と考察

### 3・1 COD値と分解率

スクロースと界面活性剤のDEO8について、煮沸分解時間5分の測定条件で $0 \sim 2 \times 10^{-4}$  Mの濃度範囲のCODを測定し、検量線を作成した。得られた検量線はいずれも良い直線性{相関係数: 1.000(スクロース), 0.995(DEO8)}を示した。このことは測定した濃度範囲での分解率が一定であることを示している。

本研究で対象とした有機化合物のCODを、それぞれの化合物の分解の様子を探るために煮沸分解時間を変化(1, 2, 3, 4, 5分)させて測定した。有機化合物の濃度は、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(SDBS)、硫酸ドデシルナトリウム(SDS)及びゼフィラミン(Zeph)以外は $1 \times 10^{-4}$  Mとした。可溶性デンプンとアミロペクチンは、 $(C_6H_{10}O_5)$ の単位として $1 \times 10^{-4}$  Mとなるようにした。SDBS, SDS及びZephについては煮沸中の泡立ちが激しいため、 $1 \times 10^{-5}$  Mとした。得られた結果をTable 1に示す。

CODの値は分子の原子構成によって異なるため直接には化合物の分解の程度を示していない。そこでそれぞれの化合物が完全に分解した場合のCODの理論値と測定値との比をとって分解率を求めた。ここで理論値は、例えばDEO8( $1.000 \times 10^{-4}$  M)では次のような計算で求められる。DEO8の酸化分解の反応式は式(1)のように表せる。



1分子のDEO8を完全に分解するために38分子の $O_2$ を要する。DEO8の濃度も勘案し $mg L^{-1}$ 単位に換算すると、

$$38 \times 32.00 \text{ g mol}^{-1} \times 1.000 \times 10^{-1} \text{ mmol L}^{-1} \\ = 121.6 \text{ mg L}^{-1}$$

より、理論値は $121.6 \text{ mg L}^{-1}$ となる。他の化合物についても同様の計算を行い理論値を求めた。ここでCは $CO_2$ へ、Hは $H_2O$ へ、Nは $NO_2$ へ、Sは $SO_3$ へ、それぞれ酸化されるものとして理論値の計算を行った。分解時間変化実験を行ったそれぞれの化合物の理論値と分解率の値をTable 1にまとめて示した。

### 3・2 単純な有機化合物の分解率

フェノール類は $COD_{Mn}$ 法でも分解率が比較的高いことが報告されている。例えば、JIS法による分解率の報告値は、フェノール(63~73%<sup>11)</sup>, 63~80%<sup>15)</sup>、クレゾール(51%<sup>11)</sup>, 51~60%<sup>15)</sup>である。本研究でのCOD装置による分解率はこれらの報告値よりもやや高い値であるが、それほど大きな違いはない。Table 1からフェノール類の分解率は1分から既に高く、その後はほとんど変化していないことが分かる。初めに速やかな分解過程があり、その後難分解性の化合物に変化したと考えられる。廃水の水質改善の観点から $200^\circ C$ 以上の高温でのフェノール類の分解に関する基礎研究が行われているが、分解温度により中間生成物に違いが生じ、フェノールの分解過程は複雑なことが指摘されている<sup>16)</sup>。Table 1から

-ニトロフェノール、フェノール、*p*-クレゾールの分解率は、*p*-ニトロフェノール>フェノール>*p*-クレゾールの順である。フェノール誘導体に関してはベンゼン環の電子密度が低いほうが分解されやすい傾向にあると考えられる。しかし、メチル基はほとんど分解されないと仮定すると、クレゾール中のフェノール部位の分解率は80%程度であり、フェノールの分解率とそれほど大きな違いはない。

一方、ベンゼン環を有する化合物でもベンゼンスルホン酸はほとんど分解されていない。これまでの研究でもアニリンとフェノール誘導体以外の主なベンゼン置換体の分解率は10%以内のかなり低い値が報告されている<sup>11)15)</sup>。

ポリエチレングリコール(PEG)は分解速度は速くはないが、時間とともに徐々に分解が進み、5分では30~40%が分解された。また、PEGのEO単位の数も異なっても分解率に大きな違いはなかった。

1-ヘプタノールはほとんど分解されない。分解時間変化の実験は行っていないが、分解時間5分でのエタノール、1-プロパノール、1-ブタノール及び2,4ジメチル-3-ペンタノールの分解率を測定した結果はそれぞれ1.9, 1.7, 1.8及び0%であり、1-ヘプタノールと同様にほとんど分解されなかった。JIS法による報告値でもアルコールや単純な飽和脂肪酸の分解率は一般に10%程度以下の低い値である<sup>11)14)15)</sup>。一方、シス-4-ヘプテン-1-オールの5分の分解率

Table 1 COD value and decomposition ratio of organic compounds

Compounds	Theoretical COD value for complete decomposition/mg L <sup>-1</sup>		Decomposition time/min				
			1	2	3	4	5
Surfactant							
DEO4 (0.998 × 10 <sup>-4</sup> M)	89.45	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	2.29 ± 0.19 2.56	3.45 ± 0.15 3.86	4.89 ± 0.34 5.47	7.01 ± 0.51 7.84	9.17 ± 0.15 10.25
DEOS (1.008 × 10 <sup>-4</sup> M)	122.66	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	4.15 ± 0.11 3.38	6.03 ± 0.06 4.92	11.03 ± 0.45 8.99	16.03 ± 0.67 13.07	22.13 ± 0.83 18.04
Triton X-100 (0.993 × 10 <sup>-4</sup> M)	136.67	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	22.37 ± 0.25 16.37	24.40 ± 0.36 17.85	27.27 ± 0.59 19.95	37.17 ± 1.57 27.20	44.07 ± 0.67 32.25
Sodium dodecylbenzenesulfonate (1.001 × 10 <sup>-5</sup> M)	8.09	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	0.15 ± 0.03 1.85	0.23 ± 0.03 2.84	0.18 ± 0.07 2.23	0.36 ± 0.09 4.45	0.35 ± 0.18 4.33
Sodium <i>n</i> -dodecyl sulfate (0.995 × 10 <sup>-5</sup> M)	5.65	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	0.02 ± 0.03 0.35	0.05 ± 0.01 0.88	0.05 ± 0.04 0.88	0.11 ± 0.08 1.95	0.28 ± 0.06 4.95
Sodium laurate (1.009 × 10 <sup>-4</sup> M)	54.86	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	0.11 ± 0.15 0.20	0.10 ± 0.04 0.18	0.13 ± 0.06 0.24	0.19 ± 0.16 0.35	0.17 ± 0.06 0.31
Tetra- <i>n</i> -propylammonium bromide (0.995 × 10 <sup>-4</sup> M)	63.68	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	0.69 ± 0.11 1.08	1.17 ± 0.06 1.84	1.69 ± 0.09 2.65	2.25 ± 0.03 3.53	2.76 ± 0.12 4.33
Zephiramine (0.994 × 10 <sup>-5</sup> M)	10.97	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	0.00 ± 0.03 0.00	0.03 ± 0.05 0.27	0.15 ± 0.14 1.37	0.04 ± 0.04 0.36	0.02 ± 0.06 0.18
Simple organic compound							
PEG200 (1.119 × 10 <sup>-4</sup> M)	37.02	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	2.02 ± 0.07 5.46	3.59 ± 0.09 9.70	5.32 ± 0.10 14.37	9.68 ± 0.94 26.15	12.60 ± 2.35 34.04
PEG400 (1.012 × 10 <sup>-4</sup> M)	70.12	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	2.92 ± 0.22 4.16	4.98 ± 0.08 7.10	9.40 ± 0.28 13.41	17.17 ± 2.08 24.49	27.80 ± 3.30 39.65
Phenol (1.006 × 10 <sup>-4</sup> M)	22.54	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	19.60 ± 0.36 86.96	19.63 ± 0.12 87.09	19.43 ± 0.29 86.20	20.13 ± 0.35 89.31	19.60 ± 0.17 86.96
<i>p</i> -Cresol (0.998 × 10 <sup>-4</sup> M)	27.15	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	17.17 ± 0.06 63.24	17.48 ± 0.35 64.38	18.20 ± 0.56 67.03	18.33 ± 0.46 67.51	18.77 ± 0.31 69.13
<i>p</i> -Nitrophenol (1.001 × 10 <sup>-4</sup> M)	21.62	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	20.07 ± 0.12 92.82	20.27 ± 0.40 93.74	20.37 ± 0.12 94.21	20.33 ± 0.25 94.02	21.13 ± 0.55 97.72
Sodium benzenesulfonate (0.998 × 10 <sup>-4</sup> M)	23.15	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	0.00 ± 0.06 0.00	0.00 ± 0.03 0.00	0.00 ± 0.06 0.00	0.01 ± 0.06 0.04	0.04 ± 0.05 0.17
1-Heptanol (1.163 × 10 <sup>-4</sup> M)	39.07	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	0.35 ± 0.05 0.90	0.39 ± 0.03 1.00	0.54 ± 0.06 1.38	0.50 ± 0.02 1.28	0.61 ± 0.15 1.56
Carbohydrate							
D-Glucose (1.002 × 10 <sup>-4</sup> M)	19.24	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	6.10 ± 0.40 31.70	9.35 ± 0.24 48.60	10.64 ± 0.30 55.30	11.23 ± 0.24 58.37	11.33 ± 0.26 58.89
Sucrose (0.999 × 10 <sup>-4</sup> M)	38.36	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	9.65 ± 1.05 25.16	17.63 ± 1.46 45.96	21.33 ± 0.93 55.60	23.27 ± 0.35 60.66	24.48 ± 0.84 63.82
Starch, soluble (0.999 × 10 <sup>-4</sup> M)	19.18	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	1.30 ± 0.61 6.78	2.91 ± 0.38 15.17	6.08 ± 0.42 31.70	8.97 ± 0.52 46.77	10.23 ± 0.92 53.34
Amylopectin (1.004 × 10 <sup>-4</sup> M)	19.28	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	1.82 ± 0.09 9.44	3.23 ± 0.14 16.75	5.56 ± 0.71 28.84	8.45 ± 0.05 43.83	10.07 ± 0.45 52.23
Amino acid							
Tyr (0.992 × 10 <sup>-4</sup> M)	35.71	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	22.10 ± 0.50 61.88	23.13 ± 0.85 64.77	24.30 ± 0.50 68.04	25.30 ± 0.50 70.84	25.10 ± 0.71 70.28

The error is standard deviation.

は 31% と比較的高かった。したがって、COD<sub>Mn</sub> 法では不飽和の炭化水素部分は分解できるが、飽和炭化水素は分解率がかなり低いと考えられる。

### 3・3 界面活性剤の分解率

Table 1 から陰イオン性及び陽イオン性の界面活性剤についてはいずれも分解率が低く、5分でも5%以下しか分

Table 2 Decomposition ratio (%) of non-ionic surfactants estimated from those for its fragment molecules

Compounds	Decomposition time/min				
	1	2	3	4	5
DEO4, calc	2.48	4.03	5.90	9.94	12.87
DEO8, calc	2.59	4.17	7.63	13.34	21.36
Triton X-100, calc	15.75	17.45	20.98	27.67	35.95

解されていないのに対し、ポリオキシエチレン系の非イオン性界面活性剤の分解率は5分の分解時間で10~30%程度であり、相対的に高いことが分かる。非イオン性界面活性剤の分解率と分解時間の関係から、DEO4及びDEO8は分解時間とともに徐々に分解されており、EO単位の数が多いDEO8のほうが分解率が高いことが分かる。Triton X-100は1分で分解率が高いことが特徴的であり、その後はDEO系とほぼ同様な分解挙動を示している。1分での分解率が高いこととEO単位の数が多いことから、5分での分解率は非イオン性界面活性剤の中でTriton X-100が最も高くなっている。

非イオン性界面活性剤の結果を解釈するため、それぞれの界面活性剤分子の構成成分に類似の単純な化合物の分解率を用いて、界面活性剤の分解率の簡単なシミュレーションを行った。DEO8及びDEO4は、ドデシル基とEO鎖から構成された分子である。式(1)から1分子のDEO8を完全に分解するのに必要な酸素分子数は38である。この内、(73/4) O<sub>2</sub>がドデシル基分であり、(79/4) O<sub>2</sub>がEO鎖の部分に相当する。それぞれの構成部位に相当する単純化合物としてはドデカノールとPEGが考えられるが、ドデカノールは水溶液への溶解度が低いことためCOD測定を行うことができない。しかし、前述のように、飽和炭化水素のアルコールの分解率は炭素数にかかわらずほぼ一定に低い値である。そこでドデシル基の部分の分解率には1-ヘプタノールの分解率を当て、EO鎖の分解率にはEO単位数に近いPEG400 (EO平均数 8.7)の分解率を当てて考えた。Table 1より分解時間1分における1-ヘプタノールの分解率は0.90%、PEG400の分解率は4.16%である。これらの値に加算性が成り立つと仮定すれば、構成成分から計算されるDEO8の1分の分解で消費される酸素分子数は、

$$(73/4) \times (0.0090) + (79/4) \times (0.0416) = 0.986$$

であり、分解率は、 $(0.986/38) \times 100 = 2.59\%$ より、2.59%と見積もられる。同様の計算を分解時間2~5分についても行った。

また、DEO4については、ドデシル基の部分には1-ヘプ

タノールを当て、EO鎖の部分にはEO単位数に近いPEG200 (EO平均数 4.1)を当てて同様の計算を行った。Triton X-100分子は、飽和炭化水素基、酸素に結合したベンゼン環、EO鎖 (EO平均数 9.6)から成ると考えることができる。これらの部分にそれぞれ1-ヘプタノール、フェノール、PEG400を当てて同様の計算を行った。

得られた計算値をTable 2にまとめた。測定値と計算値を比較するとほぼよい一致が得られた。TritonX-100の1分の分解では主に分子中央部の酸素に結合したベンゼン環部分が分解していると考えられ、分子中央部にあってもフェノールの分解率を当てはめることによってほぼ再現することができた。DEO4、DEO8及びTritonX-100の分解率が時間とともに緩やかに増加するのはEO鎖が徐々に分解されていることに対応している。このように非イオン性界面活性剤の分解率の変化を、それぞれの部位に類似の単純な化合物の分解率で説明することができた。その他の界面活性剤ではフラグメントとなる有機化合物の分解率が低いため分解率が低いと解釈できる。

### 3.4 炭水化物の分解率

炭水化物はCOD<sub>Mn</sub>法でも測定される主要な有機成分である。Table 1からグルコースとスクロースは、分解率の時間変化に大きな差はないことが分かる。5分での分解率は約60%であり、JIS法によるCOD<sub>Mn</sub>値に一致している<sup>11)14)15)</sup>。本研究の時間変化の様子からこれらの化合物はフェノールほどではないが、比較的分解が速いと考えられる。一方、可溶性デンプンとアミロペクチンの分解率は二糖類までの分解率よりはやや低く、5分で約50%である。時間変化の様子から分子量の大きいデンプンやアミロペクチンの分解は比較的遅いことが分かる。厳密な取り扱いが難しいが、この分解速度の差を利用して時間別の測定値の比較をすれば炭水化物のCOD付加量として低分子量化合物の付加量と高分子量化合物の付加量の分別的な情報を得ることが可能であると考えられる。

### 3.5 アミノ酸の分解率

アミノ酸の多くはCOD<sub>Mn</sub>法では分解されにくい。L-チロシンやL-トリプトファンは分解率が高いことが報告されている<sup>12)</sup>。本研究でも分解時間5分において、グリシン (Gly)、L-アラニン (Ala)、L-セリン (Ser)、L-フェニルアラニン (Phe) 及びL-チロシン (Tyr)のCOD測定から分解率を調べた。結果をTable 3に示す。Table 3からTyrの分解率が特に高く、その他のアミノ酸の分解率は10%程度以下であることが分かる。そこでTyrについては分解時間変化も調べた。その結果をTable 1に示す。Tyrは1分で既に60%が分解されており、その後の分解率の増加は緩やかである。Phe及びTyrの構造の違いはベンゼン環

Table 3 COD value and decomposition ratio of amino acid

Amino acid	Theoretical COD value for complete decomposition/mg L <sup>-1</sup>	Experimental results	
Gly (1.024 × 10 <sup>-4</sup> M)	10.65	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	0.26 ± 0.16 2.44
Ala (0.979 × 10 <sup>-4</sup> M)	14.88	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	0.27 ± 0.20 1.81
Ser (1.009 × 10 <sup>-4</sup> M)	13.72	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	1.84 ± 0.16 13.41
Phe (0.989 × 10 <sup>-4</sup> M)	37.19	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	3.38 ± 0.26 9.09
Tyr (0.992 × 10 <sup>-4</sup> M)	35.71	COD/mg L <sup>-1</sup> decomposition ratio, %	25.10 ± 0.71 70.28

The error is standard deviation.

に水酸基が付いているかどうかであり, Tyr の分解ではフェノール部位の速やかな分解が大きく寄与していると考えられる。

#### 4 結 語

我が国で日常分析に用いられている COD<sub>Mn</sub> 法では, 分解率の高い有機化合物はかなり限定されていることが報告されている。フェノール類は COD<sub>Mn</sub> 法により短時間で分解されやすい。分子内にフェノール類似部位を有する Triton X-100 及び Tyr の分解にはフェノールの分解の特徴がそのまま反映されることが分かった。非イオン性界面活性剤の DEO4, DEO8 及び TritonX-100 の分解率は, 分子を構成する単純な有機化合物の分解率の組み合わせで説明できることが分かった。炭水化物は分解時間が長い場合には分子量にかかわらず近い分解率を示すが, 低分子化合物と高分子では分解速度に差があることが分かった。

本研究では幾つかの有機化合物について, 単純な有機化合物とその構成部分を分子構造に含むやや複雑な有機化合物の分解率の関係を明らかにした。更に広範な化合物についての同様の知見や, 有機化合物の分解に大きな影響を与える構成部分の特定などの知見を蓄積することが望まれる。

#### 文 献

- 1) H. Tanaka, H. Morita, S. Shimomura, K. Okamoto: *Anal. Sci.*, **13**, 607 (1997).
- 2) S-C. Chen, J-H. Tzeng, Y. Tien, L-F. Wu: *Anal. Sci.*, **17**, 551 (2001).

- 3) P. Westbroek, E. Temmerman: *Anal. Chim. Acta*, **437**, 95 (2001).
- 4) K-H. Lee, T. Ishikawa, S. J. McNiven, Y. Nomura, A. Hiratsuka, S. Sasaki, Y. Arikawa, I. Karube: *Anal. Chim. Acta*, **398**, 161 (1999).
- 5) D. Dan, F. Dou, D. Xiu, Y. Qin: *Anal. Chim. Acta*, **420**, 39 (2000).
- 6) 坪井知則, 平野義男, 木下一次, 大島光子, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 309 (2004).
- 7) Y-C. Kim, S. Sasaki, K. Yano, K. Ikebukuro, K. Hashimoto, I. Karube: *Anal. Chim. Acta*, **432**, 59 (2001).
- 8) T. Korenaga, X. Zhou, K. Okada, T. Moriwake: *Anal. Chim. Acta*, **272**, 237 (1993).
- 9) 日本規格協会: “詳解工場排水試験方法”, 改訂 2 版, (1995).
- 10) 田澤 勝, 狩野直樹, 今泉 洋: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 789 (2005).
- 11) 徳平 淳, 宇井 純, 市川 新, 近藤準子: 用水と廃水, **12**, 90 (1970). この論文の結果は次の書籍に引用されている。日本薬学会編集: “衛生試験法・注解 2000”, p. 830 (2000), (金原出版)。/ 日本分析化学会北海道支部編: “水の分析”, 第 3 版, p. 248 (1983), (化学同人)。
- 12) 松本久男, 宮島幸子, 松本礼子: 衛生化学, **32**, 384 (1986).
- 13) 建設省建設技術協議会水質連絡会・財団法人河川環境管理財団編: “河川水質試験方法 (案) 1997 年版一試験方法編”, p. 431 (1997), (技報堂出版)。
- 14) 大浦政弘, 溝口次夫, 日色和夫, 安原昭夫, 高松武次郎, 石田耕三: “環境計測学”, p. 53 (1998), (環境新聞社)。
- 15) 宗宮 功, 津野 洋: “環境水質学”, p. 84 (2000), (コロナ社)。
- 16) 岩井重久, 北尾高嶺, 菅原正孝, 寺田正也: 下水道協会誌, **11**, 49 (1974)。

## Decomposition Characteristics of Various Organic Compounds in Chemical Oxygen Demand Measurement

Yoichi KIKUCHI<sup>1</sup>, Satomi KAKIZAKI<sup>1</sup> and Rie KOIZUMI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Chemistry, Faculty of Education, Iwate University, 3-18-33, Ueda, Morioka-shi, Iwate 020-8550

(Received 19 March 2007, Accepted 2 July 2007)

The decomposition ratio of various organic compounds in chemical oxygen demand measurements using potassium permanganate ( $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ) was studied as a function of the decomposition time. We focused on the relationship between decomposition behaviors of organic compound including simple compounds as a partial structure and those of these simple organic compounds. The decomposition ratio of phenols by the  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  method was comparatively high for a short decomposition time. The phenol moiety in Triton X-100 and tyrosine was decomposed as well as phenol. The decomposition behaviors of non-ionic surfactants were successfully explained based on those of simple organic compounds. As mentioned above, the relationship between the decomposition ratio of simple organic compounds and that of organic compounds including these simple organic compounds as a partial structure was revealed.

**Keywords** : COD; potassium permanganate; decomposition ratio of organic compounds; non-ionic surfactant.