

# 水質総量規制にともなう測定器の検討 (第二報)

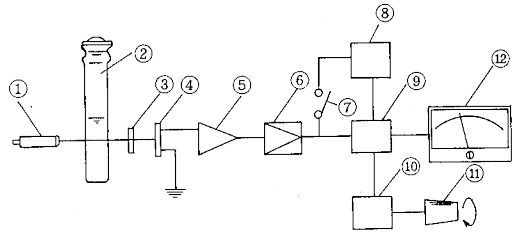
## — 簡易COD計の検討 —

Investigation on Analyzer for Total Mass Control System of Water Pollution  
— Investigation on The simplified Analyzer for COD —

藤田 淳二                      中野 智                      松下勝美\*                      合田 順一  
Junji FUJITA                  Satoru NAKANO              Katumi MATSUSHITA          Junichi GOUDA

### はじめに

水質の総量規制の導入により、事業者は指定地域内事業場から排出する特定排出水のCOD汚濁負荷量の自己測定及び記録が義務づけられている。日平均400m<sup>3</sup>以上の事業場は原則として自動測定器によるCOD測定が義務づけられ、排水量の少ない事業場については簡易COD計による測定も許されている。それで排水量の少ない事業場を対象に簡易COD計が数多く市販されており、今回これら簡易COD計がCOD濃度を推定する機器として適切であるかどうかを見る為8事業場の排水を対象に簡易COD計二器種とJIS法CODで同時測定し検討を行った。その結果について報告する。



No.	名 称	No.	名 称
1	光源ランプ	7	MEMO スイッチ
2	比色セル	8	メモリ回路
3	干渉フィルタ	9	演算回路
4	光検出器	10	ブランク調整回路
5	増巾器	11	BLANK ADJツマミ
6	対数増巾器	12	メーター

図2. 比色型COD計

### 調査方法

#### 1. 調査期間

昭和54年11月～昭和55年2月

#### 2. 検討に用いた簡易COD計

電量滴定型COD計    1台  
比色型COD計        1台

#### 3. 簡易COD計の構成

簡易COD計の構成を図1及び図2に示した。

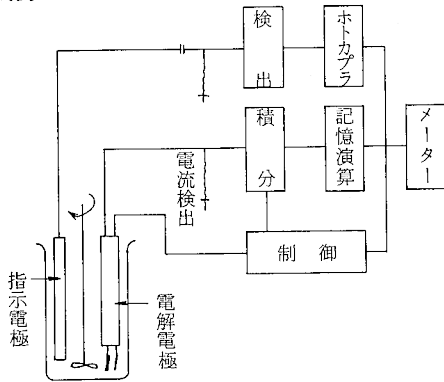
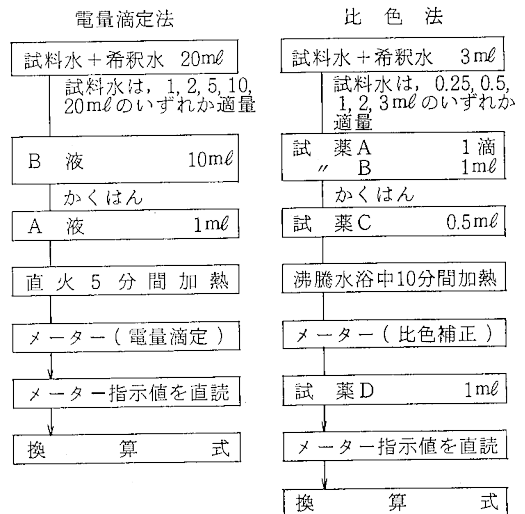


図1. 電量滴定型COD計

\* 丸亀保険所

#### 4. 簡易COD計測定手順



(注) 試薬はすべて専用試薬である。

## 5. 調査対象事業場

8 事業場：くつ下製造業，雑布製造業，豆腐製造業，畜産食品製造業，冷凍食品製造業（2 事業場），缶詰製造業，電気メッキ製造業

## 6. 測定回数

### 1) 再現性の検討について

くつ下製造業排水一試料につき，電量滴定型 COD 計，比色型 COD 計及び J I S 法でそれぞれ15回のくりかえし測定を行った。

### 2) 適用性の検討について

8 事業場よりそれぞれ20回採水し一試料につき電量滴定型 COD 計，比色型 COD 計及び J I S 法で2回くりかえし測定を行い平均値を測定値とした。なお原則として1日1回の割で採水した。

## 7. 検討項目

- 1) 塩素イオンの影響
- 2) 簡易 COD 計の再現性
- 3) 簡易 COD 計の適用性

## 結果および考察

### 1. 塩素イオンの影響

標準品として酒石酸を用い，酒石酸濃度 100 ppm，塩素イオン濃度がそれぞれ 0, 2000, 4000, 8000, 15000, 30000 ppm になるよう調整し J I S 法，電量滴定型 COD 計，比色型 COD 計で測定を行い，測定結果を表 1 に示した。なお測定に際して電量滴定型 COD 計では 2% AgNO<sub>3</sub> 溶液，比色型 COD 計では専用試薬（A 液）をそれぞれ塩素イオンに対応した量を添加した。

表 1. 塩素イオンの影響

塩素イオン濃度 ppm	JIS 法 ppm	電量滴定法 最小～最大 (平均) ppm	2% AgNO <sub>3</sub> 添加量 ml	比色法 最小～最大 (平均) ppm	A 液 添加量 ml
0	35.8	37.3～39.5 (38.7)	0	49.5～52.0 (50.4)	1
2,000	35.0	39.0～41.9 (39.6)	1	49.5～51.5 (49.2)	1
4,000	34.5	35.0～38.3 (37.1)	2	47.5～52.0 (50.1)	1
8,000	34.7	38.0～40.0 (39.0)	4	47.5～52.0 (49.8)	2
15,000	33.1	38.0～40.0 (39.2)	8	49.0～53.0 (50.9)	4
30,000	33.7	39.1～40.5 (39.7)	15	48.0～53.0 (50.8)	6

電量滴定型 COD 計，比色型 COD 計いずれも塩素イオンによる影響は認められなかった。なお電量滴定型 COD 計では加熱時突沸に注意する必要がある，また比色型 COD 計では比色前の静置時間を守る必要があった。

### 2. 簡易 COD 計の再現性について

同一試料を三方法で15回くりかえし測定を行い，その再現性検討結果を表 2 に示した。簡易 COD 計の変動係数は J I S 法に比べ若干大きな数値を示しているが，これも通常用いている分析法による測定値の変動係数<sup>1)2)</sup>とさして異なるものとはいえず，これら簡易 COD 計は再現性の良い性能を有していると考えられる。

表 2. 再現性検討結果

	電量滴定型	比色型	JIS 法
平均値 $\bar{x}$	21.7	46.3	41.8
標準偏差 $\sigma_{n-1}$	0.94	1.45	0.59
変動係数 CV(%)	4.34	3.15	1.43

### 3. 簡易 COD 計の適用性について

三方法による COD 測定値の解析結果を表 3～6 に示した。また，散布図及び確率 95% 信頼区間を図 1～8 に示した。

測定値間の関係を見ると電量滴定型 COD 計，比色型 COD 計いずれも J I S 法による値と同等の値を示すものが少なく，大森らの報告<sup>3)</sup>と同様に全体として電量滴定型 COD 計は J I S 法による測定値より低い値を示し，比色型 COD 計は J I S 法による値より高い値を示した。これは二器種の有機物分解特性の違いによるものと考えられる。

簡易 COD 計と J I S 法との相関関係についてみると，豆腐製造業では，相関係数  $r = 0.856$  (電量滴定型 COD 計 - J I S 法)  $r = 0.840$  (比色型 COD 計 - J I S 法) と若干低い値を示した。これは排水中の懸濁物質の影響あるいは油あげ等の油脂成分の混入による有機物の質的変動によるものと考えられる。

その他 7 事業場では，どの間の関係についても相関係数 0.9 以上と非常に良い相関を示した。また相関係数の検定の結果，危険率 1% ですべて相関がある事が確認された。

次に回帰式を求め，回帰分析を行った結果，危険率 1% ですべて直線的である事が明らかになった。

表3. 解析結果

	くつ下製造業		雑布製造業	
	電量滴定法(X) - J I S法(Y)	比色法(X) - J I S法(Y)	電量滴定法(X) - J I S法(Y)	比色法(X) - J I S法(Y)
相 関 係 数 (r)	0.989	0.988	0.997	0.997
検定 (危険率1%)	相関あり	相関あり	相関あり	相関あり
回 帰 式	$y=3.6+1.61x$	$y=-1.1+0.91x$	$y=-0.7+1.25x$	$y=-1.8+0.84x$
回帰分析(危険率1%)	直線的である	直線的である	直線的である	直線的である
排水の濃度範囲 ( J I S分析値ppm ) 最小~最大 (平均)	6.2~105 (50.69)		11.7~97.6 (33.8)	

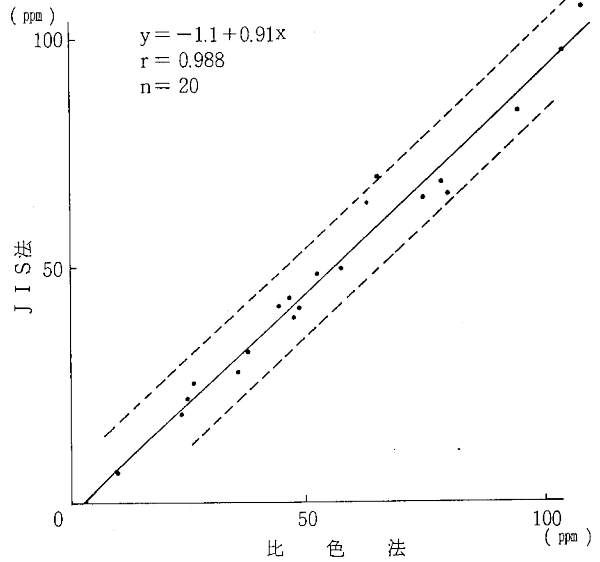
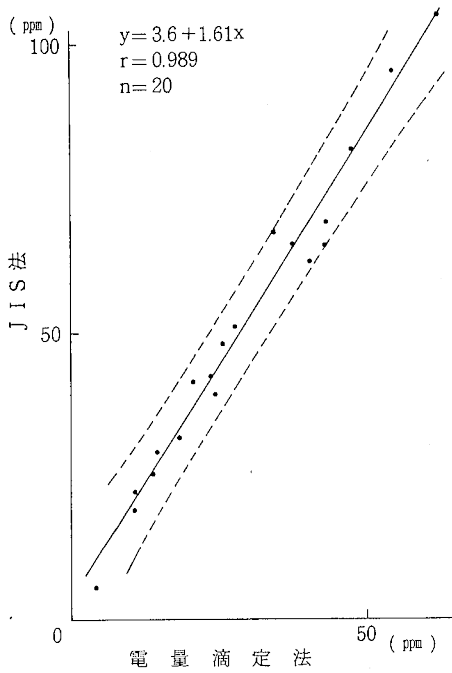


図3. くつ下製造業

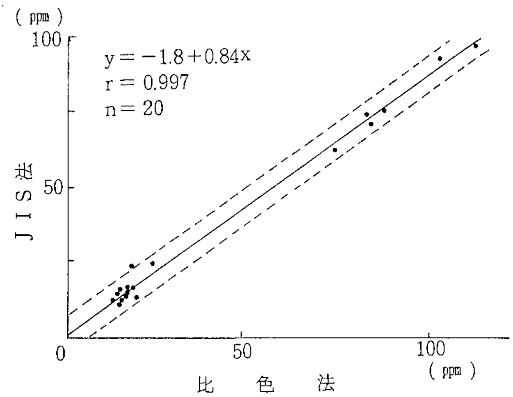
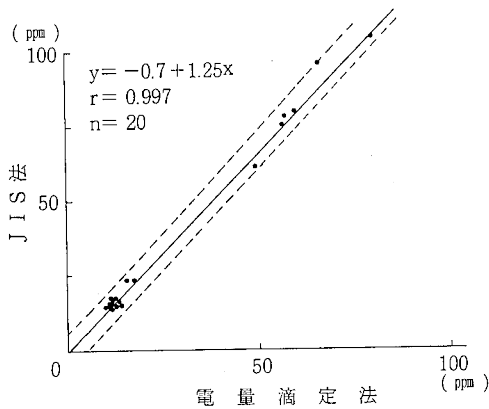


図4. 雑布製造業

表4. 解析結果

	豆腐製造業		畜産食料品製造業	
	電量滴定法(X) - J I S法(Y)	比色法(X) - J I S法(Y)	電量滴定法(X) - J I S法(Y)	比色法(X) - J I S法(Y)
相関係数 (r)	0.856	0.840	0.996	0.991
検定 (危険率1%)	相関あり	相関あり	相関あり	相関あり
回帰式	$y = -1.2 + 1.67x$	$y = 0.7 + 0.82x$	$y = -2.4 + 1.85x$	$y = -1.6 + 0.95x$
回帰分析(危険率1%)	直線的である	直線的である	直線的である	直線的である
排水の濃度範囲 ( J I S分析値ppm ) 最小~最大 (平均)	8.2 ~ 23.1 (14.06)		7.9 ~ 57.1 (22.1)	

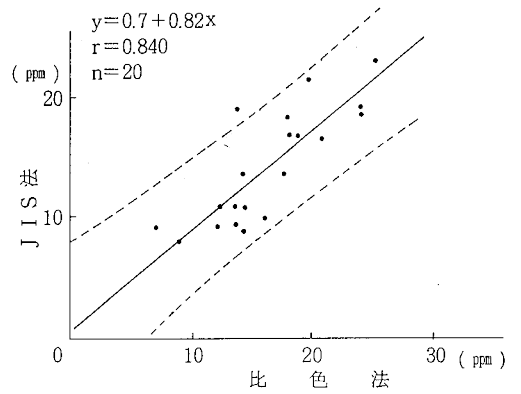
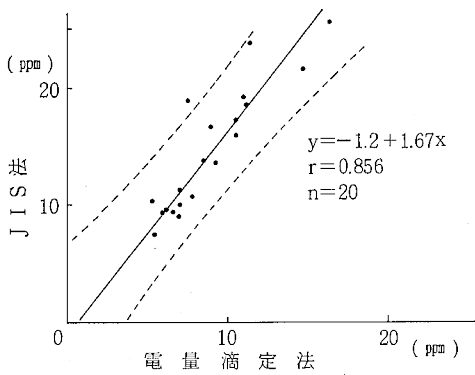


図5. 豆腐製造業

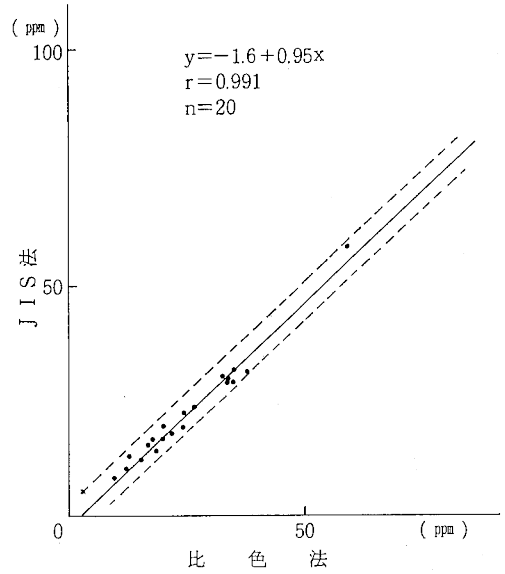
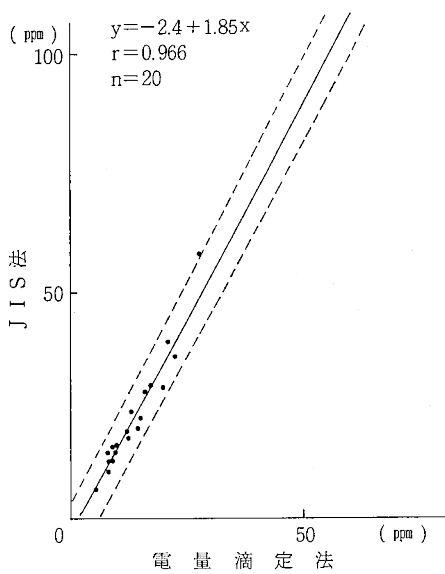


図6. 畜産食料品製造業

表5. 解析結果

	冷凍食品製造業 A		冷凍食品製造業 B	
	電量滴定法(X) - J I S法(Y)	比色法(X) - J I S法(Y)	電量滴定法(X) - J I S法(Y)	比色法(X) - J I S法(Y)
相関係数 (r)	0.994	0.975	0.944	0.913
検定 (危険率 1%)	相関あり	相関あり	相関あり	相関あり
回帰式	$y = -0.1 + 1.56x$	$y = 0.4 + 0.82x$	$y = 1.3 + 1.51x$	$y = 0.9 + 0.82x$
回帰分析(危険率 1%)	直線的である	直線的である	直線的である	直線的である
排水の濃度範囲 ( J I S分析値 ppm ) 最小~最大 (平均)	1.3 ~ 33.5 (15.0)		9.5 ~ 26.7 (15.19)	

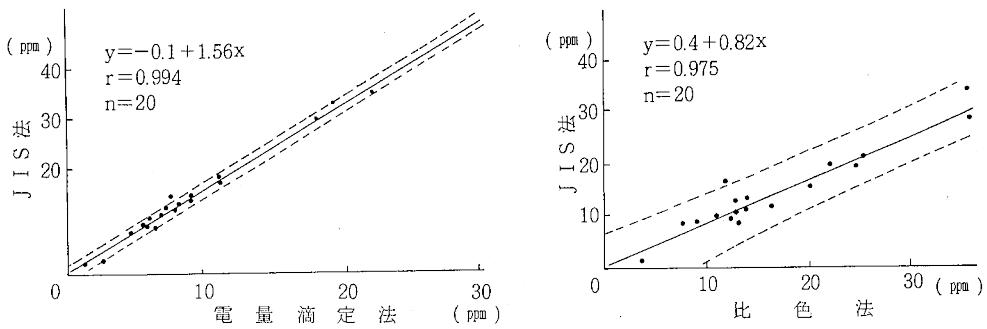


図7. 冷凍食品製造業 A

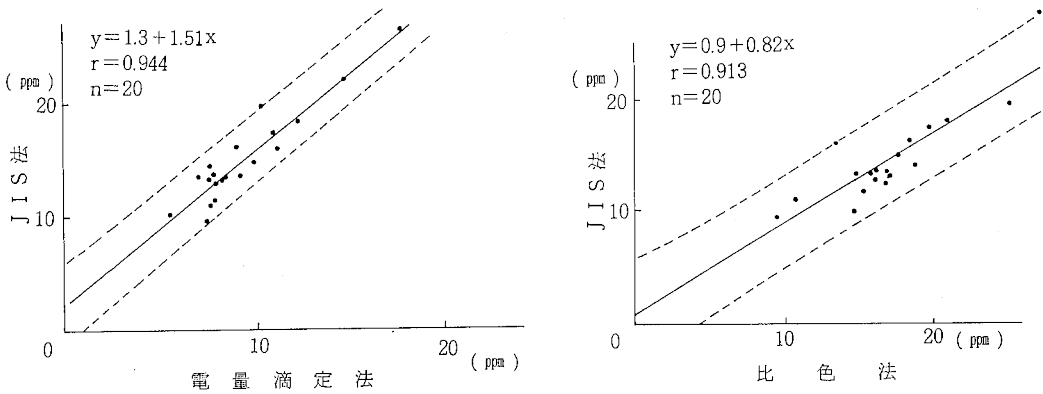


図8. 冷凍食品製造業 B

表6. 解析結果

	缶詰製造業		電気メッキ製造業	
	電量滴定法(X) - J I S法(Y)	比色法(X) - J I S法(Y)	電量滴定法(X) - J I S法(Y)	比色法(X) - J I S法(Y)
相関係数 (r)	0.969	0.984	0.960	0.979
検定 (危険率1%)	相関あり	相関あり	相関あり	相関あり
回帰式	$y=3.2+0.99x$	$y=1.5+0.71x$	$y=4.9+1.18x$	$y=-1.0+0.95x$
回帰分析(危険率1%)	直線的である	直線的である	直線的である	直線的である
排水の濃度範囲 ( J I S分析値ppm ) 最小~最大 (平均)	2.7 ~ 30.8 (11.11)		11.9 ~ 42.3 (17.27)	

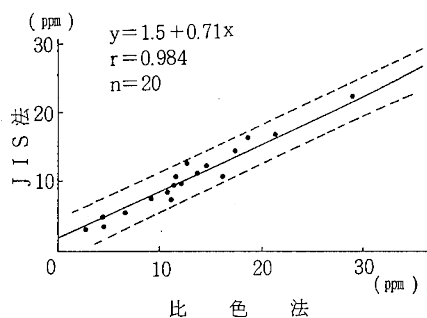
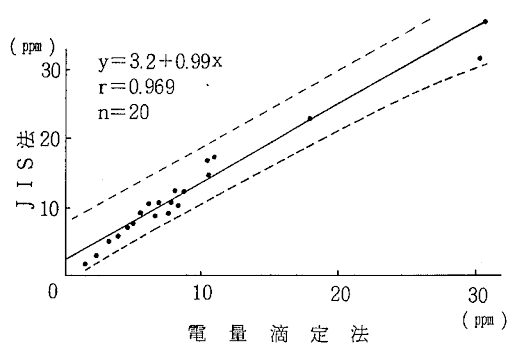


図9. 缶詰製造業

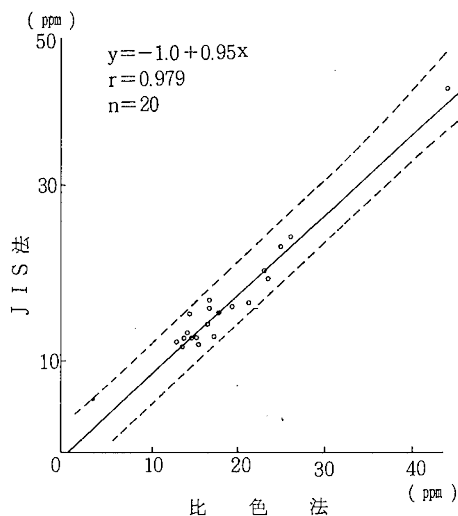
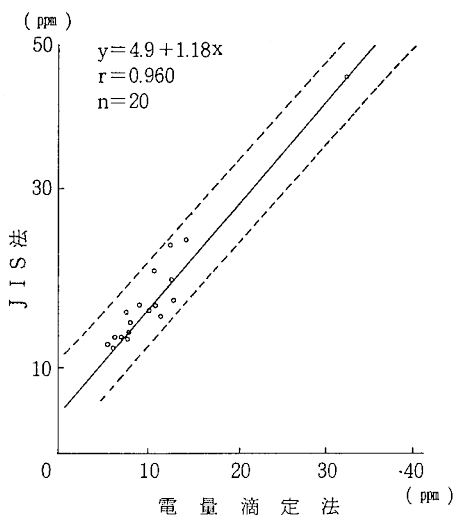


図10. 電気メッキ製造業

## ま と め

今回使用した簡易COD計は再現性及びCODとの相関もよく、CODを推定する器機として十分使用できる事が明らかとなった。

なお、本研究は環境庁より全国公害研究協議会に出された委託事業「携帯用又は卓上水質計の検討」の一部

として実施したものである。

## 文 献

- 1) 名和野龍雄：水処理技術， 20, 1, 41 (1979)
- 2) J I S K 0102
- 3) 大森正男：環境技術， 8, 6, 27 (1979)