

COD試験法改正案の検討について

Investigation on the Method (Revisory Plan) for Determination of COD

中野 智 藤田 淳二 合田 順一
Satoru NAKANO Junji FUJITA Junichi GOUDA

はじめに

産業排水および河川水の水質指標の一つに、COD(化学的酸素消費量)があり、JIS法にも採用され、水質汚濁防止法の検定方法に、又公共用水域の水質監視のため等広く用いられている。

しかし、現行の酸性過マンガン酸カリウム法は、測定法の上から種々の問題点が提起されている^{1)~5)}。最近JIS, k 0102の改正がすすめられており、COD法の改正案も作成されている。

これらにともない、公害関係のCOD試験法も改正が考えられる機運にある。丁度、環境庁委託事業(54年度)として、本県、茨城県(茨城県公害技術センター)、滋賀県(滋賀県衛生環境センター)、川崎市(川崎市公害研究所)の4機関が協同で「携帯用又は卓上水質計の検討」をおこなった際に、多数の事業所排水(640検体)について、現行のCOD法と改正法とを並行して実施する機会があったので、そのデータ⁶⁾を利用してもらい、両法について比較検討を加えてみた。

検討方法

1. 試験操作

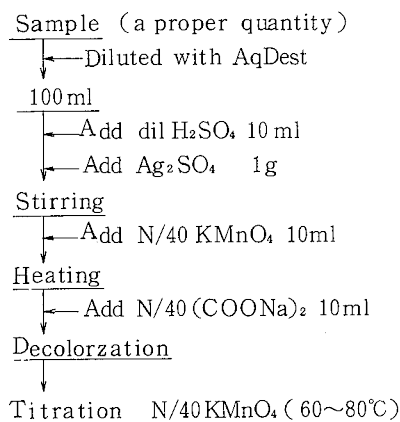


図1. 現行法⁷⁾フロー

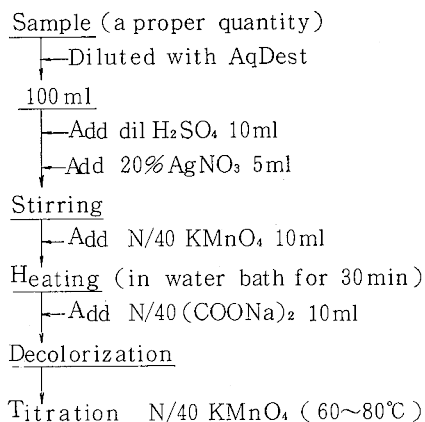


図2. 改正法案⁸⁾フロー

現行のCOD法と改正案法との相違は、図1、図2に示すごとく、塩素イオンを除去するための硫酸銀に代わるマスキング剤として硝酸銀が用いられている点であり、他は殆ど同じである。

2. COD測定

- 1) 32事業所の排水について測定したデータを用いた。(4機関が8事業所ずつ分担して測定した)
- 2) 1事業所の排水について、20回採水し測定したものであり、原則として採水は1回/日とするが、事情により2回/日のところもある。
したがって、総資料数は1,280にのぼる。
- 3) 1試料につき、それぞれ2回計測し、その平均値を用いた。
- 4) 検水の塩素イオンは、全て3,000ppm以内のものであった。

3. 検討項目

JIS改正案(X)、現行法(Y)とおき、その関係についてそれぞれ検討もおこなった。

- 1) 相関係数
- 2) 相関係数の検定
- 3) 回帰式
- 4) 換算率の変動係数

分析結果の解析

表1. 食料品製造業

事業所番号	業種	相関係数	変動係数	排水の濃度範囲			回帰式
				最大値	最小値	平均値	
1	みそ製造業	0.856	0.06	28.5	20.1	25.1	$y = 5.14 + 0.80x$
2	冷凍調理食品製造業	0.985	0.06	26.7	9.5	15.2	$y = -0.90 + 1.03x$
3	冷凍調理食品製造業	0.999	0.03	33.5	1.3	15.0	$y = -0.61 + 1.03x$
4	菓子製造業	0.943	0.11	5.9	1.5	3.9	$y = 0.70 + 0.86x$
5	畜産食料品製造業	0.957	0.06	28.8	14.5	21.2	$y = 0.13 + 0.99x$
6	缶詰食料品製造業	0.997	0.05	30.8	2.7	11.1	$y = -0.25 + 1.03x$
7	清酒製造業	0.983	0.04	26.5	11.6	16.7	$y = -0.75 + 1.06x$
8	乳製品製造業	0.954	0.11	21.1	7.8	13.1	$y = -3.97 + 1.20x$
9	乳製品製造業	0.985	0.09	93.0	15.4	36.8	$y = 1.54 + 0.99x$
10	豆腐製造業	0.997	0.02	231	8.2	14.0	$y = 0.23 + 0.99x$
11	豆腐油あげ製造業	0.986	0.13	87.9	8.4	23.5	$y = -1.00 + 1.02x$
	n = 11	0.967	0.07				$\bar{a} = 1.16 \quad \bar{b} = 1.09$

表2. サービス業・と場等

事業所番号	業種	相関係数	変動係数	排水の濃度範囲			回帰式
				最大値	最小値	平均値	
12	料理小売業	0.928	0.10	38.4	7.9	27.3	$y = 1.38 + 0.94x$
13	百貨店	0.998	0.06	101	15.2	33.0	$y = -2.09 + 1.06x$
14	畜産業	0.976	0.06	316	97.6	217	$y = 5.39 + 0.97x$
15	畜産食料品製造業	0.986	0.05	51.0	22.5	33.9	$y = 2.41 + 0.90x$
16	畜産食料品製造業	0.996	0.04	57.1	7.9	22.1	$y = -1.07 + 1.07x$
17	と畜場	0.981	0.05	52.4	21.7	38.4	$y = -3.52 + 1.05x$
	n = 6	0.978	0.06				$\bar{a} = 0.42 \quad \bar{b} = 1.00$

表3. 染色業

事業所番号	業種	相関係数	変動係数	排水の濃度範囲			回帰式
				最大値	最小値	平均値	
18	染色業(雑布)	0.999	0.05	97.6	11.7	33.8	$y = -0.57 + 0.98x$
19	染色業(くつ下)	0.999	0.05	105	6.2	50.7	$y = 1.10 + x$
20	染色業(綿・スフ・麻)	0.991	0.08	67.3	2.5	38.3	$y = 0.35 + 0.98x$
	n = 3	0.996	0.06				$\bar{a} = 0.29 \quad \bar{b} = 0.99$

表4. メッキ業

事業所番号	業種	相関係数	変動係数	排水の濃度範囲			回帰式
				最大値	最小値	平均値	
21	電気メッキ業	0.997	0.03	42.3	11.9	17.3	$y = -0.12 + x$
22	電気メッキ業	0.938	0.08	19	7.6	12	$y = -0.08 + 1.01x$
23	電気メッキ業	0.995	0.10	110	23	55	$y = -3.71 + 1.12x$
24	電気メッキ業	0.819	0.09	21.7	11.5	17.0	$y = 2.28 + 0.84x$
25	電気メッキ業	0.983	0.07	270	46	110	$y = 14.01 + 0.86x$
26	電気メッキ業	0.864	0.07	24.0	6.3	17.2	$y = 0.37 + 0.94x$
	n = 6	0.933	0.07				$\bar{a} = 2.13 \quad \bar{b} = 0.96$

表5. 化学工業

事業所番号	業種	相関係数	変動係数	排水の濃度範囲			回帰式
				最大値	最小値	平均値	
27	板紙製造業	0.958	0.04	91.0	53.9	68.4	$y = -0.55 + 1.02x$
28	洗たく業	0.939	0.10	80	18	51	$y = -0.17 + 1.05x$
29	工場用プラスチック業	0.961	0.07	83	30	53	$y = 1.49 + 1.02x$
30	油脂加工業	0.994	0.10	25	8.3	14	$y = -1.40 + 1.22x$
31	脂肪族系中間物製造業	0.995	0.10	140	16	41	$y = -1.73 + 1.14x$
32	ソーダ工業	0.961	0.13	19	3.8	9.4	$y = 0.64 + 0.97x$
	n = 6	0.968	0.09				$\bar{a} = -0.29 \quad \bar{b} = 1.07$

考 察

1. マスキング剤の酸化触媒作用

硫酸銀法と硝酸銀法との比較実験を、640検体についておこなったことになる。これは先に鶴保⁹⁾、石原¹⁰⁾らの報告で硝酸銀量が塩素イオンの当量以上より増加していくと、測定値も徐々に増加すると指摘しており、又水質技術委員会¹¹⁾の報告には、硝酸銀量は塩素イオン量に対し500mg以上程度存在すれば、測定値は安定を示すとのべられている。

これらのことをみると、上記の報告にのべていることと、今回の資料の(y/x)についての換算率の変動係数が2～13%の範囲であったことは、両者の結論がほぼ一致し、この方法で測定値の安定を意味するものと考えられる。

32事業所を5業種(食料品製造業・サービス業・と場等・染色業・メッキ業・化学工業)に分類し、それぞれ表1・表2・表3・表4・表5に示した。

1) 食料品製造業

n(事業所)=11で $\bar{r}=0.986$ ・平均回帰式 $y=-1.00+1.02x$ であり、よい相関が認められた。

Na1(みそ製造業)は図3の散布図のごとく、相関係数が0.856とやや悪い、相関係数0.999のNa2(冷凍調理食品製造業)図4と比較すると悪いのが目につく。

2) サービス業・と場等

n=6で $\bar{r}=0.978$ ・平均回帰式 $y=0.42+1.00x$ であり、よい相関が認められた。

Na14の畜産業は、平均COD 217ppmで $\bar{r}=0.976$ 、 $y=5.39+0.97x$ となり、COD濃度の高い場合の一例として、他と同様よい相関が認められた。

3) 染色業

n=3であるが、 $\bar{r}=0.996$ ・平均回帰式 $y=0.29+0.99x$ であり、非常によい相関が認められた。

4) 電気メッキ業

n=6で $\bar{r}=0.933$ ・平均回帰式 $y=2.13+0.96x$ であり、よい相関が認められた。

しかし、個々にみると、Na24、26の事業所はあまりよい相関が認められない。又事業所間のバラツキも他の業種にくらべると大きかった。

5) 化学工業

n=6で $\bar{r}=0.968$ ・平均回帰式 $y=-0.29+1.07x$ であり、よい相関が認められたが、この業種の特長として $\bar{a}=-0.29$ ・ $\bar{b}=1.07$ と比較的 \bar{a} 値が低く、 \bar{b} 値が高い傾向を示している。

この傾向の事業所をみると、炭化水素系(鎖状)排水のグループにみられる。一例として、Na30(油脂加工業)を図5に示した。

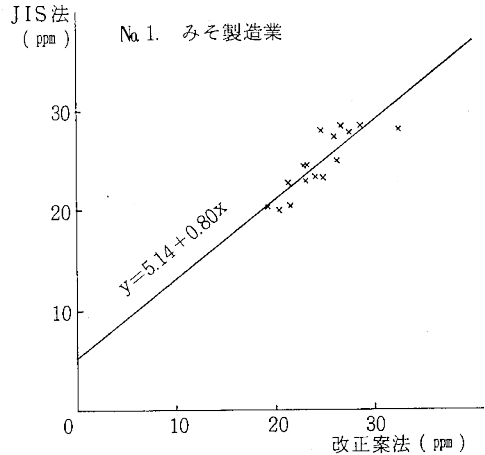


図3. Na.3 (みそ製造業)

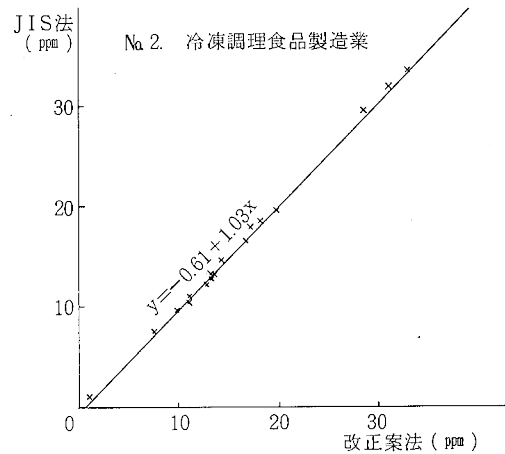


図4. Na.4 (冷凍調理食品製造業)

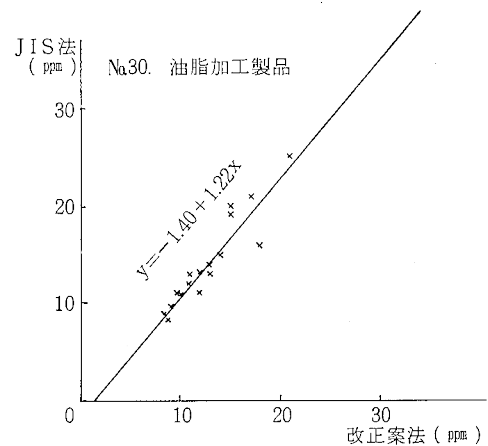


図5. Na.30 (油脂加工業)

これは、水質技術委員会¹¹⁾らの報告によると、塩素イオンと銀イオンの当量関係からみた場合には、硫酸銀の方が硝酸銀より有機物の酸化触媒効果が大きいとのべているが、全てについては、あてはまらないと考えられる。

6) 全業種

全体としては、 $\bar{n}=32$ で $r=0.968$ ，平均回帰式 $y=0.85+1.04x$ ，及び換算率の $\bar{c}\bar{v}=7\%$ と非常によい相関となった。

個々にみても、相関係数の一番よくないものでも0.819であり、手塚¹²⁾らの地下かん水についてのように20%もの差のあるようなものは、今回の32事業所の資料中ではなかった。

ま と め

1. 現行法と改正法とは、相関係数の平均が0.966で、危険率1%にて充分相関が認められた。

2. 回帰式では、 $y=0.85+1.04x$ で改正案法の方が、やゝ酸化力がおとっている。

3. 業種間では、染色業、メッキ業等の単純な薬品を使用する工場間では、酸化力に差が殆どあらわれないが、化学工業については比較的a値が低く、b値は高い傾向にあった。

4. 換算率よりの変動係数は、勿論15%より小さく、改正法案から現行の値を推定することは、十分に可能であった。

文 献

- 1) 土屋隆夫，伊藤敏雄：用水と廃水，8，2，18，(1966)
- 2) 竹下健次郎：用水と廃水，18，5，22，(1976)
- 3) 芳倉太郎，福永勲：水処理技術，20，1，3，(1979)
- 4) 江成敬次郎，斎藤孝市：用水と廃水，22，5，21，(1980)
- 5) 石井猛，愛甲博美，村井豊：環境技術，19，5，3，(1980)
- 6) 全国公害研協議会：水質分析方法検討試験報告書（携帯用又は卓上用水質計の検討）
- 7) 日本工業標準調査会：JIS K 0102，工場排水試験方法，26，(1974)
- 8) 日本工業標準調査会：JIS K 0101，工業用水試験方法，p 38～39 (1979)
- 9) 鶴保謙四郎，宇野源太，土永恒弥，小田回雄：日本化学会，第36春季大会講演予稿集Ⅲ，2H07 (1977)
- 10) 大原豊，中嶋邦雄，辻井義彦：水処理技術，19，4，29，(1978)
- 11) 水質技術委員会：環境と測定技術，7，5，50，(1980)
- 12) 手塚真知子：分析化学，29，9，68，(1980)