

発生源水質自動計測器の換算式に関する検証調査

Study on the Correlation between COD Value of Automated Methods and Standard Method for Industrial Wastewater

石田哲夫	Tetsuo	ISHIDA
吉田謙一	Ken-ichi	YOSHIDA
岩瀬義男	Yoshio	IWASE
小塚義昭*	Yoshiaki	KOTSUKA
鹿島秀男*	Hideo	KASHIMA

1 はじめに

閉鎖性水域である東京湾の水質改善を図るため、昭和53年に水質総量規制が導入され、昭和56年7月からは総量規制基準が指定地域内事業場に適用されることになった。

とくに、日平均排水量が400 m^3 以上の工場及び事業場では、自動計測器で特定排水の汚染状態及び量を測定し記録する義務が課せられた。

水の汚染状態を示す項目はCODが指定され、測定には4種類の水質自動計測器が定められた。

いずれの自動計測器の値も、指定計測法(JIS K 0102工場排水試験方法)によるCOD値へ評価替えし、特定排水の水質を算出することになっている。

したがって、COD汚濁負荷量を精度良く測定するには、適正な水質自動計測器の機種を選定及び流量計の設置並びに管理の良好な自動計測器の換算式(指定計測法COD値へ評価するための直線回帰式)を用いることが重要であるため、工場・事業場から届出されている自動計測器の換算式並びに選定機種の適正状況について調査を実施した。

2 調査方法

2.1 調査期間及び対象工場

調査は昭和57年度から開始し、当初はテレメータ

* 環境保全局公害部水質課

常時監視工場を中心に行い、昭和63年度までに日平均特定排出水量が約1,000 m^3 以上の29社(35自動計測器)について調査を実施した。

調査対象工場の業種の内訳は、化学工業18社、石油製品製造業5社、鉄鋼業2社、その他の業種4社であった。

調査機種はCOD法計測器7台、TOC法計測器5台、TOD法計測器2台、紫外線吸光度法(UV法)計測器21台であり、調査場所の概要を表1に示した。

2.2 調査方法及び分析項目

水質自動計測器へ導入されている特定排水と同一試料を、一昼夜(毎時24回)採水し、指定計測法により毎時間のCOD値を分析して、自動計測器の指示値と比較し、回帰式、相関係数、分散比等を算出する。算出した回帰係数等について当該自動計測器の換算式(以下届出換算式という)のそれぞれと差の検定を行い、届出換算式の妥当性調査の資料とした。

また、当該試料を指定計測法COD値の分析とは別に、研究室用TOC計(東レWQA-800)及びUV計(日立150-20)により、有機体炭素(TOC)濃度及び紫外線吸光度の測定を行い、それぞれの測定値を指定計測法COD値と比較検討し、当該調査場所の適正機種選定の参考資料と

した。

2.3 調査機関

試料採取及び届出換算式の検証：環境保全局公害部 水質課

試料の分析及び適正機種の評価：川崎市公害研究所水質研究担当

3 調査結果

3.1 届出換算式の検証結果

3.1.1 検証方法

工場・事業場から届出されている自動計測器の換算式と当該調査場所の回帰式〔指定計測法のCOD値(y)対自動計測器の指示値(x)〕の両者間の回帰係数、切片及び等分散について、差の検定(危険率5%)を行うとともに、届出換算式の上・下95%信頼限界上に当該調査場所データを散布させて、その分布状態及びCOD平均値を比較した。

調査結果並びに届出換算式の妥当性評価を表1(その1及び2)の中・右欄に示した。

3.1.2 適合状況

調査結果における回帰式の相関係数をみると、相互間のデータに相関関係(危険率1%; $r=0.515$ 以上)がみられた自動計測器は20台あった。

しかし、相互間のデータに相関関係がみられなかったとあって、自動計測器の指示値が指定計測法のCOD値に追従性がなく、当該調査場所の機種選定が不適當であったとは一概にいえない。

それは、短時間で収集したデータの均質性(団子状態)は、排水処理施設の能力・運転等が良好な状態であったことを考えなければならない。

一方、相関関係がみられた調査場所の特定排水の特性については、製造関連施設の稼働に日変動がみられることや生活雑排水が比較的多く合流していることも配慮しておく必要がある。

このように排水処理施設の状況等を考慮して届出換算式の妥当性を評価する場合、回帰式による差の検定結果だけで評価することは好ましくないので、検証方法で述べたように、届出換算式の95%信頼限界上に当該調査データを散布させて、その分布状態を検討するとともに、両者のCOD値

に関する平均値の比較検討結果も加えて評価することとした。

届出換算式の回帰係数、切片及び等分散の3項目について、本調査結果と差の検定(危険率5%)を行なったところ、3項目すべてに両者の間に有意の差がなく、届出換算式に妥当性が認められた調査場所は5か所であった。

また、届出換算式に対する本調査データの分布状態及びCOD平均値に関する比較検討(データ間の比較)は、表1の欄外に示した基準にしたがって評価したとおり、両項目とも満足していた調査場所は27か所あった。

本調査データの分布状態及びCOD平均値を届出換算式と比較検討することによって、両者の差の検定では有意性を認められなかった30か所の届出換算式の妥当性について、そのうち更に22か所分についても一応評価できるものとなったが、3.2で述べる使用機器の機種適性など検討も併せて評価することが必要と思われる。

3.1.3 見直し指導

届出換算式が本調査による回帰式の差の検定及び両者データの比較検討に、いずれも適合性のみられなかった調査場所8か所(7工場)については、COD換算式に関して見直し及び管理強化するよう指導した。

図1-(1)、(2)に届出換算式に妥当性がみられず、換算式を見直した例を示し、図2-(1)、(2)には届出換算式に妥当性があつた例を示した。

3.2 自動計測器の機種適性調査について

3.2.1 適性機種の調査方法

汚濁負荷量を精度良く測定するには、測定場所の特定排水の性状・特性等を十分に把握し、指定計測法COD値を高い信頼性のもとに評価できる機種を選定することが重要である。

そこで、調査方法2.2でのべたように、採水した試料を研究室用UV計及びTOC計でも測定し、それぞれの測定値と指定計測法COD値を比較検討し、当該調査場所の適性機種について検討するとともに、今後の自動計測器更新時の参考資料とした。

表-1 換算式の適合性に係る調査結果及び評価 (その1)

事業場概要				調査結果		換算式の適合性					
業種	調査場所	機種	特定排出水の量 (m^3 /日)	排水処理方法	指定計測法COD値 (mg/l) 最小~最大	回帰式 COD値対自動計測値 (相関係数)	差の検定 ($\alpha = 5\%$) *1)			データ間の比較 *2)	
							回帰係数	切片	等分散	分布状態	平均値比較 *3)
化学工業	1-A	UV計	12,000	油水分離	14 ~ 21	$y = -0.81x + 17.3$ (0.008)	×	×	×	○	○
	1-B	UV計	500	湿式酸化	95 ~ 130	$y = 1.34x + 100$ (0.147)	×	×	×	×	○
	2	UV計	5,000	加圧浮上, 活性汚泥 三次処理	40 ~ 69	$y = 3.38x - 7.8$ (0.923)	×	×	○	○	○
	3-A	UV計	300	中和	3.9 ~ 7.5	$y = 0.344x + 3.8$ (0.721)	○	×	○	○	○
	3-B	UV計	6,000	湿式酸化, 活性炭 活性汚泥	313 ~ 517	$y = 4.32x + 183$ (0.235)	×	×	×	○	○
	4	UV計	3,000	活性汚泥	98 ~ 166	$y = 6.69x - 35.1$ (0.990)	○	×	○	○	○
	5	COD計	3,500	焼却, 酸化	480 ~ 910	$y = 1.288x + 134.6$ (0.760)	○	○	○	○	○
	6-A	TOC計	4,500	焼却, 酸化	6.8 ~ 21	$y = 0.306x + 5.0$ (0.878)	×	○	×	○	○
	6-B	TOC計	6,500	中和	6.3 ~ 27	$y = 0.006x + 9.7$ (0.005)	×	○	×	○	○
	7	COD計	2,000	沈降分離, 酸化	15 ~ 26	$y = 0.177x + 9.2$ (0.241)	○	○	×	○	○
	8	UV計	6,000	油水分離	4.8 ~ 6.3	$y = -0.475x + 9.4$ (-0.475)	×	×	×	×	○
	9-A	COD計	20,000	沈降分離, 活性汚泥	43 ~ 54	$y = 0.087x - 54.8$ (-0.097)	×	×	×	○	×
	9-B	COD計	4,000	中和, 油水分離	1.4 ~ 4.4	$y = 0.304x + 1.4$ (0.398)	×	×	×	×	×
	10	TOD計	1,000	活性汚泥, 浄化槽	22 ~ 51	$y = 0.163x + 7.4$ (0.696)	×	○	○	○	○
11	UV計	500	油水分離	8.2 ~ 13	$y = 15.1x + 8.2$ (0.233)	×	×	×	×	×	
12	UV計	1,500	油水分離	9.0 ~ 16	$y = 0.606x - 5.8$ (0.613)	○	○	○	○	○	
13	UV計	1,100	砂ろ過	7.6 ~ 10	$y = 0.186x + 45$ (0.576)	×	×	×	×	×	
14	TOC計	920	凝集沈殿	12 ~ 46	$y = 1.114x + 2.9$ (0.662)	○	○	×	○	×	

*1) 届出換算式の内帰係数, 切片及び等分散が, 調査結果と危険率5%で有意が○, 有意でなければ×とした。

*2) 調査データの分布状態が, 届出換算式の上・下限95%信頼限界内に3分の2以上が分布している場合は○, それ以外は×とした。

*3) 調査データの指定計測COD平均値が, 届出換算式データの同平均値に対して, 0.75~2.5倍以内なら○, それ以外を×とした。

表1 換算式の適合性に係る調査結果及び評価 (その2)

事業場概要					調査結果		換算式の適合性					
業種	調査場所	機種	特定排出水の量 ($\text{m}^3/\text{日}$)	排水処理方法	指定計測法COD値 (mg/l) 最小 ~ 最大	回帰式 COD値対自動計測値 (相関係数)	差の検定 ($\alpha = 5\%$) ^{*1)}			データ間の比較 ^{*2)}		^{*3)} 平均値比較
							回帰係数	切片	等分散	分布状態	平均値比較	
化学工業	15	TOD計	1,100	活性汚泥	43 ~ 48	$y = 0.0031x + 42.5$ (0.131)	×	×	×	○	○	
	16	UV計	1,100	加圧浮上	24 ~ 43	$y = 0.721x + 2.7$ (0.810)	×	×	○	○	○	
	17	UV計	3,500	油水分離	2.5 ~ 4.0	$y = 26.1x + 1.3$ (0.710)	×	×	○	○	○	
	18	TOC計	800	加圧浮上	14 ~ 20	$y = 0.182x + 1.1$ (0.379)	×	○	×	○	○	
石油製品製造業	19	UV計	9,000	油水分離, 砂ろ過	7.7 ~ 9.5	$y = 118x + 3.3$ (0.711)	○	○	×	○	○	
	20	UV計	10,000	油水分離, 加圧浮上, 三次高度処理	5.3 ~ 7.3	$y = 0.123x + 7.1$ (-0.231)	×	○	×	○	○	
	21-A	COD計	4,800	油水分離, 加圧浮上, 砂ろ過	11 ~ 41	$y = 0.078x + 12.4$ (0.305)	×	○	×	×	○	
	21-B	COD計	3,600	油水分離, 加圧浮上, 活性汚泥, 砂ろ過	48 ~ 71	$y = 0.849x + 20.4$ (0.779)	○	○	○	○	○	
	22-A	UV計	2,500	油水分離, 加圧浮上	10 ~ 22	$y = 101.3x - 0.3$ (0.837)	○	○	○	○	○	
	22-B	UV計	1,000	油水分離, 加圧浮上	5.1 ~ 8.3	$y = 28.5x + 2.6$ (0.709)	×	×	×	○	○	
鉄鋼業	23	UV計	6,000	油水分離, 加圧浮上	5.3 ~ 11	$y = 0.37x + 10.5$ (-0.379)	×	○	○	○	○	
	24	UV計	14,000	凝集沈殿, 砂ろ過 活性汚泥	4.3 ~ 9.0	$y = 25.1x + 1.8$ (0.801)	×	×	×	○	○	
	25	COD計	29,000	凝集沈殿, 浮上分離	4.1 ~ 8.6	$y = 0.73x + 1.4$ (0.982)	○	○	×	○	○	
その他の業種	26	TOC計	1,200	メッキ処理, 浄化槽	3.4 ~ 19	$y = 0.59x + 2.3$ (0.920)	×	×	○	○	○	
	27	UV計	10,000	活性汚泥, 三次処理	14 ~ 17	$y = 0.27x + 7.8$ (0.814)	○	×	×	○	○	
	28	UV計	850	凝集沈殿	14 ~ 21	$y = 69.2x + 6.5$ (0.706)	○	○	○	○	○	
	29	UV計	120,000	活性汚泥	8.6 ~ 10	$y = 1.81x + 8.9$ (0.101)	×	○	×	○	○	

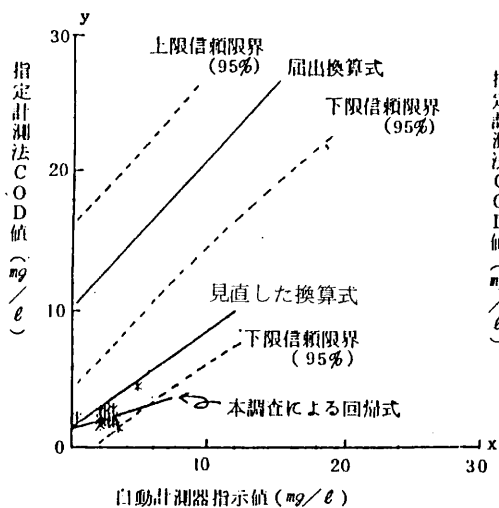


図1-(1) 調査場所9-B (COD計)

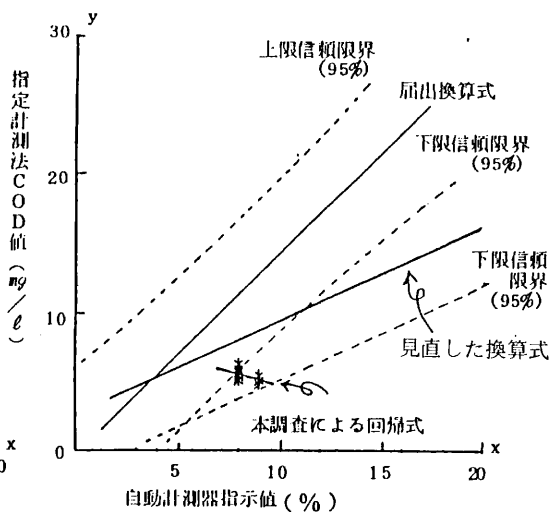


図1-(2) 調査場所8 (UV計)

換算式に適合性がみられず、見直した事例

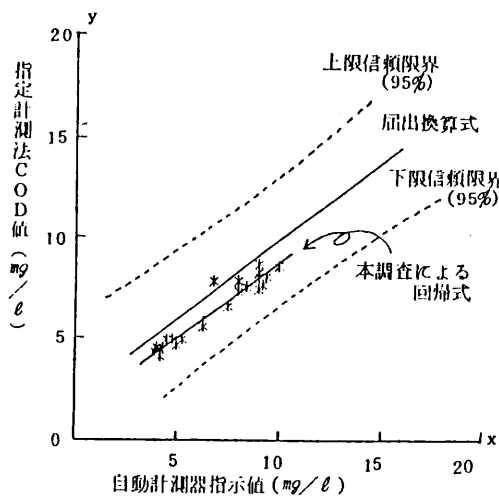


図2-(1) 調査場所25 (COD計)

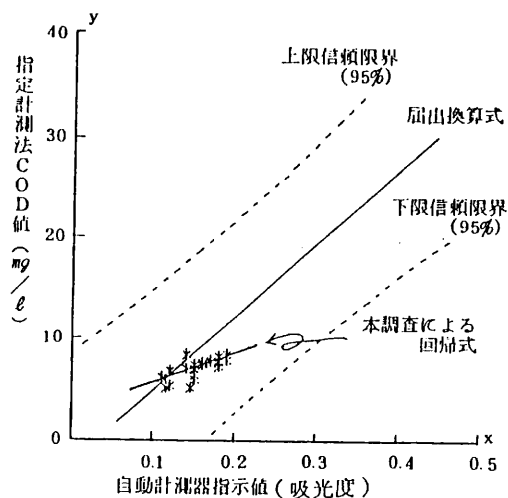


図2-(2) 調査場所22-B (UV計)

換算式に適合性みられた事例

検討方法は、それぞれの計測器（調査場所の自動計測器、研究室用UV計及びTOC計）の指示値を指定計測法COD値に対し、相関係数の有意性及び回帰分析により検討した。検討結果を表2に示した。

表-2 適性機種に関する検討結果

業種 (中分類)	調査場所	機種	指定計測法との関係 *1)			使用中 機器の 適性状況	備考 (適性機種)
			UV計	TOC計	自動計測器		
化学工業業	1-A	UV計	×	×	×	○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	COD計を含め再検討 換算式の見直し (TOC, COD) 換算式の見直し 換算式の見直し(TOC) COD計を含め再検討 換算式の見直し 換算式の見直し, (TOC) (TOC, COD) 換算式の見直し 換算式の見直し COD計を含め再検討
	1-B	UV計	○	○	×		
	2	UV計	◎	◎	◎		
	3-A	UV計	◎	×	◎		
	3-B	UV計	×	◎	×		
	4	UV計	◎	◎	◎		
	5	COD計	×	◎	◎		
	6-A	TOC計	◎	◎	◎		
	6-B	TOC計	◎	◎	×		
	7	COD計	×	◎	×		
	8	UV計	×	×	×		
	9-A	COD計	×	○	○		
	9-B	COD計	×	◎	×		
	10	TOD計	◎	◎	◎		
	11	UV計	×	◎	×		
	12	UV計	○	○	◎		
	13	UV計	○	×	×		
	14	TOC計	◎	◎	×		
15	TOD計	×	×	×			
16	UV計	◎	◎	◎			
17	UV計	◎	◎	◎			
18	TOC計	◎	◎	◎			
石油製品製造業	19	UV計	◎	×	◎	○ ○ ○ ○ ○ ○	(COD, TOC) 換算式の見直し, (TOC) COD計を含め再検討
	20	UV計	×	○	×		
	21-A	COD計	○	◎	×		
	21-B	COD計	◎	◎	◎		
	22-A	UV計	◎	○	◎		
	22-B	UV計	◎	◎	◎		
23	UV計	×	×	×			
鉄業鋼	24	UV計	◎	◎	◎	○ ○	
	25	COD計	×	×	◎		
そ業の他種	26	TOC計	◎	◎	◎	○ ○ ○ ○	
	27	UV計	◎	×	◎		
	28	UV計	◎	×	◎		
	29	UV計	◎	○	◎		

*1) 評価基準は次のとおり； ◎は、相関検定及び回帰分析で1%でともに有意な場合
○は、" 5% "
×は、" 5%で有意でない場合

3.2.2 使用機種の適性状況

適性機種を評価する調査が短期間のデータではあるが、各調査場所で使用中の自動計測器に機種適性が評価できる調査場所は23か所あった。

機種適性が評価できなかった12か所については、当面の措置として、まず的確な換算式に変更するとともに、その換算式に係る管理の充実を図ること、さらに、再度適性機種について検討し、当該特定排出水の性状等を考慮しながら、機種の変更を積極的に推進するよう指導した。

4 まとめ

4.1 調査結果について

昭和57年度からテレメータ監視工場を含む特定排出水量 1,000 m³/日以上 of 工場・事業場について、水質自動計測器に係る換算式の妥当性及び適性機種を、35 調査場所について調査した結果次のことがわかった。

- (1) 本調査による自動計測器指示値の指定計測 COD 値に対する回帰係数、切片及び分散比を、届出換算式のそれぞれと差の検定を行なった結果、5 調査場所について届出換算式の妥当性が評価された。
- (2) 各調査場所における自動計測器指示値及び指定計測法 COD 値の散布データについて、届出換算式の 95%信頼限界上における分布状態及び COD 平均値を比較検討した結果、前出 5 か所を含め 27 調査場所について、届出換算式の妥当性を評価した。
- (3) 届出換算式に妥当性のみられなかった 8 調査場所（7 工場）については、換算式の見直し及び管理強化について指導した。
- (4) 水質自動計測器の機種選定が適正であった場所は 23 か所あった。
適正のみられなかった 12 か所については、適正機種の積極的再選定及び換算式の管理の充実について指導した。
- (5) 業種別に届出換算式の妥当性をみると、化学工業が比較的悪く、調査場所 22 か所中 7 か所について認められなかった。
- (6) ほとんどの調査場所における自動計測器指示値は、届出換算式とその下限 95%信頼限界の範囲内に分布しており、指定計測法 COD

値に換算すると、実際に排出されている COD 値はやや低めであった。

4.2 換算式の見直し管理について

水質自動計測器の指示値を指定計測法 COD 値に評価替えする換算式は、単一固定的なものではなく、対象とする特定排出水の特性（発生源の水質や水量の時間変動、排水処理施設の種類や能力及び計測におよぼす妨害物質の存在等）について十分把握し、次に示す特性・性状に変化が生じた場合は、換算式の見直しを検討することが不可決である。

また、特定排出水の特性に大きな変化がなくても精度のよい排出負荷量を計測するため、換算式の妥当性の確認を少なくとも年 1 回は実施するよう事業者を指導している。

- (1) 工程や原材料の変更等により、特定排出水の性状・特性に変化が生じた場合
- (2) 排水系統を変更した場合
- (3) 排水処理方法を変更した場合
- (4) 季節により特定排出水の特性または排水の処理状態が変化する場合
- (5) 水質自動計測器の変更（同一計測方法も含む）または計測部品を交換した場合

参考文献

- 1) 日本環境技術協会：水質総量規制制度における換算式修正マニュアル（1986）
- 2) 川崎市：水質総量規制の手引き（昭和64年度目標年度にむけて）、38～45（1988）