

19. 公共用水域の $\frac{1}{100}$ N過マンガン酸カリウム分解 によるCOD測定

前川 勉 田川 専照 伊藤希一郎

I 緒 言

水質の環境基準の設定と水質汚濁防止法の施行以来、公共用水域のCODの分析は、工場排水の場合と同じく $\frac{1}{40}$ N過マンガン酸カリウム分解法（酸性、高温法）で行われている。一方、海域の環境基準のうち、ノリ養殖と工業用水の場合にはアルカリ性 $\frac{1}{100}$ N過マンガン酸カリウム分解法（高温法）が用いられ、環境庁の日本近海海洋汚染実態調査では¹⁾、酸性 $\frac{1}{100}$ N過マンガン酸カリウム分解法（高温法）が用いられている。

当所では、環境基準の設定以来、公共用水域のCODの測定は、従来からのデータとの連続性および、 $\frac{1}{40}$ N過マンガン酸カリウム分解法では、低濃度サンプルで値が大きくなる可能性があることから²⁾、 $\frac{1}{100}$ N過マンガン酸カリウム分解法（酸性、高温法）を採用して来た。

本報告では、低COD濃度の公共用水域のCOD分析に $\frac{1}{100}$ N過マンガン酸カリウム分解法を用いる方法について、九頭竜川水系の水質で検討し、若干の知見が得られたので報告する。

II 実験方法

CODの測定方法は、 $\frac{1}{40}$ N過マンガン酸カリウム分解法については、工場排水試験方法¹⁾の100℃酸性過マンガン酸カリウム法に準じて行なった。 $\frac{1}{100}$ N過マンガン酸カリウム法は、工場排水試験方法のうち、過マンガン酸カリウムとシュウ酸ナトリウムの濃度がそれぞれ $\frac{1}{100}$ N濃度であること以外は、 $\frac{1}{40}$ N濃度の方法と同じである。

適当な濃度の水質を調整するために、福井市の下水処理場の排水が放流され、又、農業排水も多く流入する底喰川の河川水を代表サンプルとして、適宜希釈して用いた。

III 結果と考察

1. 過マンガン酸カリウム消費率とCOD

底喰川の河川水を適宜希釈して、種々の濃度の模擬試料を作り、これを $\frac{1}{40}$ N KMnO_4 と $\frac{1}{100}$ N KMnO_4 でそれぞれ分解して、原水のCODを求め、これを、 KMnO_4 消費率との関係として図-1に示した。

$\frac{1}{40}$ N、 $\frac{1}{100}$ Nのいずれの場合も、過マンガン酸カリウム消費率が大きくなる（試料の希釈率が小さくなる）に従ってCOD値は低下する。その変化の程度は $\frac{1}{100}$ N濃度の方が小さい。

工場排水試験方法の定義から、 $\frac{1}{40}$ N KMnO_4 法の50%消費の値を真のCOD値とすると、原水のCOD値は、グラフでは19.7ppmである。この値は $\frac{1}{100}$ N KMnO_4 法の50%消費の時の値（グラフより）19.1ppmよりわずかに高い値であった。

当所では、COD分析の自主管理範囲を、 KMnO_4

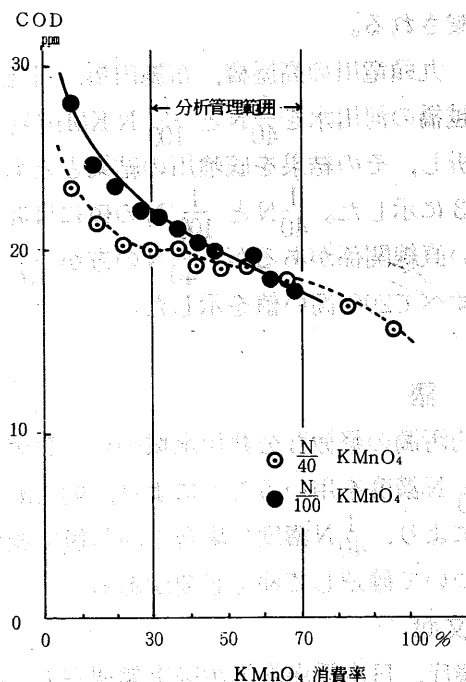


図-1 KMnO_4 消費率COD値への影響

消費率30~70%としているので、この範囲内の分析値を比較し、平均値の差のt検定を行なった。表-1から、差0.41ppm、平均値の差の標本標準偏差 $S = 0.639$ $t_0 = 0.642 \ll t(12, 0.05) = 2.18$ となり、 $\frac{1}{40}N$ と $\frac{1}{100}N$ の間には有意差はみられなかった。

表-1 COD分析の自主管理範囲内のCOD値の比較

	分析値 (ppm)	平均	S.D _{n-1}
$\frac{N}{40}KMnO_4$	21.8, 21.1, 20.4, 19.8, 19.5, 18.2, 17.6	19.77	1.50
$\frac{N}{100}KMnO_4$	20.2, 20.1, 20.1, 19.1, 18.9, 18.9, 18.2	19.36	0.78

2. 低濃度水質におけるCOD値について
 $KMnO_4$ 消費率50%の $\frac{1}{40}N KMnO_4$ 法の値を理論値とした場合、この希釈検体の計算上のCOD(理論COD)と実験値との差を図-2に示した。 $\frac{1}{40}N KMnO_4$ 法では、CODが低いほど、理論値から離れて大きくなる。すなわち、工場排水は $KMnO_4$ 消費率50%付近で分析されるが、これが公共用水域で希釈された場合、過大に評価されることになり、COD 4ppmで20%、COD 1ppmで40%にも達する。一方、 $\frac{1}{100}N KMnO_4$ 法では、0.5ppmレベルでは約20%過大評価されるが、1ppm以上では10%以内の誤差にとどまることが認められる。この模擬サンプルが、都市の処理下水性のものであることから、公共用水域の汚濁物として代表的であるので、この結果は一般の公共用水域のCOD値の性質を示す可能性が示唆される。

更に、九頭竜川の高屋橋、布施田橋、日光橋、水越橋の河川水を $\frac{1}{40}N$ と $\frac{1}{100}N KMnO_4$ 法で分析し、その結果を底喰川の結果とともに図-3に示した。 $\frac{1}{40}N$ と $\frac{1}{100}N$ の値には非常によい直線関係があるが、 $\frac{1}{40}N$ の方が $\frac{1}{100}N$ よりすべて20%高い値を示した。

IV 結 語

比較的汚濁の軽微な公共用水域のCOD値は、現行の $\frac{1}{40}N$ 過マンガン酸カリウム法では、過大評価をする。 $\frac{1}{100}N$ 濃度を用いることにより、約1ppmまで精度よく測定でき、高濃度試料についても、適宜希釈することにより、 $\frac{1}{40}N$ 濃度の場合と同じ値で測定できる。今後、特に負荷量の整合性の必要な湖沼や海洋の有機について確認してゆく必要がある。

参考文献

- 1) 環境庁、日本近海海洋汚染実態調査のための水質等試験方法、環境と測定技術6(1) 1979
- 2) 前川勉他 本報 vol 4, 167, (1974)

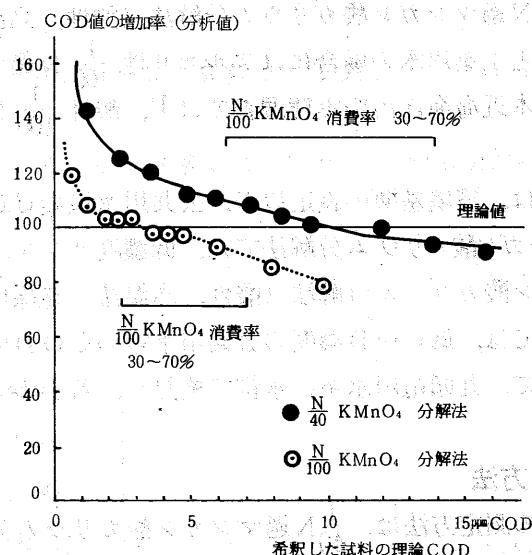


図-2 低濃度水質のCOD値の過大評価について

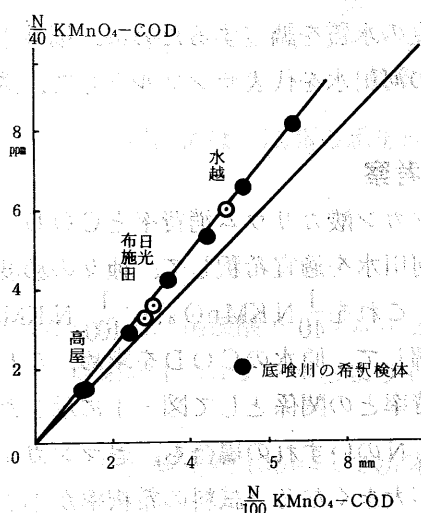


図-3 九頭竜川のCOD分析結果