<ノート>

COD_{Cr}測定および利用に関する2,3の知見

—COD_{Cr}とTOCとの関係およびCOD_{Cr}自動測定法について—

Some of the information on measurement and utilization of COD_{Cr}
—the relationship between COD_{Cr} and TOC, and the performance of COD_{Cr} analyzer—

藤井 滋穂*
Shigeo FUJII

宗宮 功*
Isao SOMIYA

1. はじめに

CODは水質汚濁の指標としてとりあげられ、環境管理の面で広く用いられている重要な指標である。日本では過マンガン酸カリウムを用いる方法(COD_{Mn})が広く使われているが、有機物の収支を正確に把握する上では、分解度合が高い重クロム酸カリウムによる方法(COD_{Cr})の方が適切と考えられ、諸外国でも同方法が一般的である。一方、有機物指標に関しては、すでに有害な試薬を使用する必要のないTOCが環境計測などの分野でかなり用いられている。しかし、水処理、とりわけ生物処理の分野ではCODによる評価の方が依然一般的であり、またCOD_{Cr}にはBODとの関係を考慮して系内の総酸素要求量の収支解析に利用できるというTOCにない長所も有している。

このように両指標では有機物指標の意義が異なるが、文献値との比較など実用上では両者の量的関係を把握することが必要である。またその情報はデータ解析などの応用面でも有益となる。そこで、両者の関連を有機物の化学組成や実際の測定結果より調べ、量的な関係を求めた。また同時に、このCOD_{Cr}測定に伴う有害廃液の減量化と分析の簡易化の点より今後増加が予想されるCOD_{Cr}自動測定法について、測定精度を検討したので併せて報告する。なおCOD_{Cr}の分析方法はStandard Methods¹⁾、その意義・問題点については山田ら²⁾あるいは徳平ら³⁾の報告がある。

2. COD_{Cr}とTOCとの比較

COD_{Cr}は、重クロム酸カリウムで消費される水中の有機物量を酸素当量で表した指標である。その有機物

分解率は高く、多くの物質で90%以上の値が得られている²⁾ため、COD_{Cr}はTODやThOD(理論的酸素要求量)とほぼ同等の数値として扱うことが可能と考えられる。TODの値との関係では、下水やその処理水でCOD_{Cr}/TOD比は0.99-1.03となり、両者の値はほぼ等しいとの報告⁴⁾がある。一方、TOCは有機物量をその含有する炭素(有機態炭素)量で表記した指標である。よってCOD_{Cr}とTOCとはその注目点が異なり、理論的に厳密な比例関係はない。

そこで多くの純粋物質や試料について、COD_{Cr}とTOCとの関係を調べてみた。結果をFig. 1~4に示す。Fig. 1は純粋物質のCOD_{Cr}とTOCとの関係を示し、各々の値はその化学組成より完全酸化(C→CO₂, H→H₂O, N→NH₃, P→P₂O₅)を仮定して算出した。Fig. 2は、生物体について研究者の提案する化学組成式^{5)~10)}や元素組成の実測値^{10),11)}をもとに算出したCOD_{Cr}値とTOC値の関係を示したものである。さらにFig. 3, 4は、それぞれ下水¹²⁾と汚泥¹³⁾について実測されたCOD_{Cr}値とTOC値との関係の例である。なお、Fig. 1, 2では実測のCOD_{Cr}値ではなく、酸化率100%として計算した値だが、前述のように特殊な物質以外ではその高分解率のため妥当な値と考えることができる。

Fig. 1に示すように純粋物質のCOD_{Cr}/TOC比(O₂g/Cg)は、蟻酸の1.5からメタンの8まで物質によってかなり変化する。しかし実際にわれわれの対象とする水では、多くの有機物が混在しているため、この比は平均化され、生物体(Fig. 2)、下水(Fig. 3)、汚泥(Fig. 4)とも各データはCOD_{Cr}/TOC比3.0のま

* 京都大学工学部衛生工学科 〒606 京都市左京区吉田本町, Department of environmental and sanitary engineering, Faculty of engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606, Japan

Fig. 1 COD_{cr}/C ratio in chemicals

1. formic acid	12. humic acid
2. acetic acid	13. alkane
3. propionic acid	14. methane
4. stearic acid	15. acetone
5. methanol	16. ether
6. ethanol	17. benzene
7. butanol	18. phenol
8. glucose	19. aniline
9. cellulose	20. carbon
10. glycine	21. glycerol
11. glutamic acid	

Fig. 2 COD_{cr}/C ratio in organisms

Bacteria	9. <i>Eglena</i> ⁽¹⁰⁾
1. $C_5H_7O_2N^{(4)}$	10. <i>Dinophyceae</i> ⁽⁹⁾
2. $C_{118}H_{170}O_{51}N_{17}P^{(4)}$	
Phytoplankton	Zooplankton ⁽⁹⁾
3. $C_{7.6}H_{8.1}O_{2.5}N^{(6)}$	11. <i>Pteropoda</i>
4. $C_{5.7}H_{9.8}O_{2.3}N^{(5)}$	12. <i>Copepoda</i>
5. $C_{106}H_{180}O_{46}N_{16}P^{(8)}$	13. <i>Gammaridea</i>
6. $C_{106}H_{180}O_{45}N_{16}P^{(7)}$	14. <i>Mysidacea</i>
7. $C_{106}H_{157}O_{110}N_{16}P^{(9)}$	15. <i>Euphausiacea</i>
8. <i>Chlorella</i> ⁽¹⁰⁾	16. <i>Decapoda</i>
	17. <i>Chaetomatha</i>
	18. <i>Pisces</i>

Fig. 3 COD_{cr}/C ratio of wastewater and secondary effluent⁽¹¹⁾

わりに分布している。その変動幅は Fig. 2~4 より 2.7~3.3 と、±10% の範囲に入っていることがわかる。また、両者が同時に測定されている文献より $COD_{cr}/$

Fig. 4 COD_{cr}/C ratio of sludge⁽¹²⁾

TOC 比を求めると下水では 2.76~3.15⁽⁴⁾、あるいは 3.07⁽¹⁴⁾ などである。以上より、湖沼や河川などの環境水あるいは下水・廃水・汚泥処理での各プロセス水では、

TOC と COD_{Cr} との比は 1 : 3 程度であり、高々 ± 10% 程度の分散範囲内にあることがわかる。このため COD_{Cr} と TOC が単に換算比較できるだけでなく、この数値を用いることにより、TOC で COD_{Cr} を、あるいは COD_{Cr} で TOC を予測・推定・把握できると考えられる。これは通常の TOC 計で測定困難な懸濁物質を含む試料水中の炭素量を把握する上でとりわけ有効なところ。

3. オートアナライザーによる自動測定法

COD_{Cr} 法による有機物分解度は高く、その指標としての価値は大きい。分析の過程で有毒な Hg を含む廃液を多量に生じる。そこで、研究室ではその廃液量の減量化（約 20 分の 1）と分析の迅速化を兼ねて、通常の手分析による COD_{Cr}（以後手分析 COD_{Cr} と呼ぶ）から Technicon 社製のオートアナライザー（II）による COD_{Cr} へと分析手段を変えた。そのフローダイアグラムを Fig. 5 に示すが、この機器は通常の方法を自動分析化したものである。機械の性能上の理由等により、その COD_{Cr}（以後自動測定 COD_{Cr} と呼ぶ）は Table 1 に示すごとく分解条件が手分析 COD_{Cr} と異なっている。すなわち硫酸濃度は高いが温度や反応時間は低減されており、手分析 COD_{Cr} で得られる 90~100% の高分解率が得られるかどうか検討しておく必要がある。なお、自動測定 COD_{Cr} では TOC 同様フタル酸カリウムを標準液とし、検量線を得た。

Fig. 5 Diagram of COD_{Cr} analysis by Autoanalyzer (II)

Table 1 Reaction conditions of two methods for COD_{Cr} measurement

	Manual	Automatic
temperature	170°C	145°C
reaction time	120min	30min
H ₂ SO ₄ Conc.	50%	70%
K ₂ Cr ₂ O ₇ Conc.	200mg/l	120mg/l

Table 2 Decomposition efficiencies of COD_{Cr}, COD_{Mn} and BOD₅

(%)

	COD _{Cr}	COD _{Mn}	BOD ₅
glucose	94.7	61.1	48.0
glycerol	94.4	42.4	49.8
citric acid	91.9	74.5	0.2
starch	78.1	34.4	42.0
CMC	77.1	39.4	0.51
pepton	76.3	17.4	63.7
agar	75.1	46.0	0.80
PVA	71.5	33.2	0.19
phenol	64.9	74.3	56.1
albumin	52.9	14.9	62.4
lignin	47.7	34.9	1.99
ethanol	42.3	11.3	71.2
glutamic acid	35.2	1.5	48.3
humic acid	33.0	27.5	0.46
acetic acid	32.4	1.0	54.6

4. 自動測定 COD_{Cr} 値の精度

まず市販の薬品を用いてその分解性を調べた結果を、Table 2 に示す。表では同時に実施した COD_{Mn} (JIS 酸性法)、BOD₅ の分解率を付記した。なお、分解率 100% は前述の式で算出した。単一物質ではないがリグニンやフミン酸、あるいは重合度等により組成が変化するカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC) ではその各元素の含有率の範囲¹⁵⁾ から平均組成を求め、算定した。表中のほとんどの物質は手分析 COD_{Cr} で 90% 以上の高分解率が得られる²⁾ が、自動測定 COD_{Cr} では多くの物質で分解反応が完了していない。実験した 15 種では分解率が 30~50% のものが 5 物質、50~70% のものが 2 物質、70~90% のものが 5 物質、90~100% のものが 3 物質と、分解率は物質により 30~100% も変化する。ただし COD_{Mn} に比べると調査した 15 物質とも自動測定 COD_{Cr} のほうが分解率は明らかに大きい。とくに COD_{Mn} ではグルタミン酸や酢酸のようにほとんど分解しないものもある。一方、BOD₅ では分解率が 40~80% と高い易分解のものと、1% 前後の極めて難分解なものと明確に分離された。これらの結果より、自動分析 COD_{Cr} は BOD₅ や COD_{Mn} に比べると有機物分解性は安定して高く、総有機物量の指標としての意義が大きいことがわかる。ただし、今回の実験ですら物質により分解率は 3 倍も異なっており、定量的な解析では対象試料分解性をあらかじめ調べる必要がある。

そこで実試料を対象として手分析 COD_{Cr} と自動分析 COD_{Cr} とを比較してみた。結果の例を Fig. 6 (a)

Fig. 6 Relationship between two COD_{Cr} concentrations measured by different methods

(b)に示す。Fig. 6(a)で用いた試料は湖沼水をもとに、動・植物プランクトンを増殖させた実験で得たものである。一方、(b)の試料は接触酸化法で下水処理をした実験の流入水(家庭下水)およびその処理水(沈殿前)から得たものである¹⁶⁾。純粋物質は、Table 2のように物質により分解率は大きく変化した、多くの物質が混在するサンプルでは分解率はかなり平均化されるようで、(a)の湖沼水試料では手分析 COD_{Cr} の約72%、(b)の下廃水では約55%であった。手分析 COD_{Cr} と自動測定 COD_{Cr} との相関係数を個々のグラフで求めると、Fig. 6(a)(b)でそれぞれ0.984, 0.935と両者とも高い。若干のばらつきはあるが、それは手分析法自体の分析誤差と考えられる。また経験的にみて、自動分析によるデータの再現性は手分析よりも高かった。このように同じ性質の試料では、相関性は極めて高いので、換算係数を用いることにより、自動測定による COD_{Cr} 値を、ほぼ TOD あるいは ThOD と同等に扱いうる手分析 COD_{Cr} に換算できると考えられる。

5. おわりに

本ノートでは、COD_{Cr} について得た若干の知見を報告した。その1つは COD_{Cr} と TOC との関係である。純粋物質では COD_{Cr}/TOC 比が1.5から8.0まで大きく変化するが、実際の環境水や下廃水・汚泥処理のプロセス水ではほとんどの試料が2.7~3.3の範囲に存在し、COD_{Cr} 値を3で割るだけで TOC 値を類推しうることを示した。他の1つは、オートアナライザー(II)による COD_{Cr} 測定法についてであり、同方法は純粋物質では30~100%と分解率が異なるが、通常の環境水あるいは下廃水・処理水で同じ性質の水では手分析による COD_{Cr} ときわめてよい相関がある。そのため換算係数を用いることにより、自動測定による COD_{Cr} 値を、ほぼ TOD あるいは ThOD と同等に扱いうる手分析 COD_{Cr} に換算できることがわかった。

(原稿受理 昭和62年7月18日)

参考文献

- 1) APHA・AWWA・WPCF (1985) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Edition, 532-538.
- 2) 山田春美, 河村清史, 河野哲郎 (1973) 重クロム酸カリウムによる COD について, 水処理技術, 14, 1229-1251.
- 3) 徳平淳, 近藤準子他 (1970) 衛生工学者のための水質学 (11), 用水と廃水, 12, 90-99.
- 4) 秋山高 (1970) 水質汚濁の指標とその応用, 水処理技術, 14, 361-378.
- 5) 合田健編 (1976) 水質工学 (応用編), p. 84, 丸善.
- 6) Goldman, J. C. et al (1972) The Effect of Carbon on Algal Growth-Its Relationship to Eutrophication, Water Research, 6, 647-679.
- 7) Oswald, W. J. (1963) Fundamental Factors in Stabilization Pond, Advances in Biological Waste Treatment, edited by Eckenfelder, W. W. Jr. and McCabe B. J., 357-393, Oxford Press.
- 8) Gloyna, E. F. (1968) Basis for Waste Stabilization Pond Designs, Advances in Water Quality Improvement, edited by Gloyna, E. F. and Eckenfelder, W. W. Jr., p. 400, Univ. of Texas.
- 9) オダム (1974) 生態学の基礎 (上), 三島次郎訳, p. 71, 培風館.
- 10) 宝月欣二 (1974) 水界生態系, p. 94, 共立出版.
- 11) 津田松苗 (1964) 汚水生物学, p. 230, 北隆館.
- 12) 合田健, 宗宮功, 河村清 (1974) 都市下水のエネルギー評価と有機物指標, 下水道協会誌, No.127, 1-11.
- 13) 小西克彦 (1978) 下水汚泥の嫌気性消化における窒素・磷の溶出挙動, 京都大学工学部修士論文.
- 14) 円尾仁 (1972) TOC の測定について, 産業公害, 8, 146-150.
- 15) 化学大辞典編集委員会編 (1963) 化学大辞典, 共立出版.
- 16) 未発表 (小野芳朗氏・飯田裕一氏による分析結果).

小水路維持用水としての下水処理水の利用—野火止用水水質の評価—

川原 浩* 岡田 光正** 福嶋 悟*** 武藤 敦彦****

* 東京都環境科学研究所 ** 東京農工大学工学部 *** 横浜市公害研究所

**** (財)日本環境衛生センター

〈水質汚濁研究 Vol.10 No.10 (1987) pp.624~630〉

水辺環境の復活のため、砂ろ過した下水の2次処理水のみを大量に流下させた野火止用水を対象として、放流開始時より2年半にわたって河川環境の変化を調査し、水路維持用水としての下水処理水の評価を試みた。水路の底質、河岸がむき出しの土壌であったため、その侵食により、流下にとまなうSS濃度の顕著な増加が認められた。また、時折であったが、わずかな下水臭や発泡が観察された。ただし、長期的な変動傾向は認められなかった。流下時間が3-6時間と短いため、顕著な自浄作用が認められなかった。しかし、下水の水温が高いため、冬期でも水路内での硝化が認められた。なお、雨天時には侵食にとまなう急激なSSの増加が認められたが、他の汚濁物質の流入による水質悪化はほとんど認められなかった。ふん便性大腸菌数の測定結果による限り、放流した下水処理水ならびに水路の水は、親水機能の範囲では衛生学的な危険性は少ないと考えられた。

COD_{Cr}測定および利用に関する2, 3の知見—COD_{Cr}とTOCとの関係およびCOD_{Cr}自動測定法について—

藤井 滋穂* 宗宮 功*

* 京都大学工学部衛生工学科

〈水質汚濁研究 Vol.10 No.10 (1987) pp.631~634〉

有機物の分解度合が高く、より正確な物質収支が得られやすい重クロム酸カリウムを用いたCOD法(COD_{Cr})について、長年実際に分析する過程で得た若干の知見を報告した。その1つはCOD_{Cr}とTOCとの関係である。純物質ではCOD_{Cr}/TOC比が1.5から8.0まで大きく変化するが、実際の環境水や下廃水・汚泥処理のプロセス水ではほとんどの試料が2.7~3.3の範囲に存在し、3で割るだけでCOD_{Cr}値からTOC値を類推しうることを示した。もう1つの点は、オートアナライザー(II)によるCOD_{Cr}自動分析法についてであり、同方法は純粋物質では30~100%と分解率が異なるが、通常の環境水あるいは下廃水・処理水で同じ性質の水では手分析によるCOD_{Cr}ときわめてよい相関がある。そのため換算係数を用いることにより、自動分析によるCOD_{Cr}値を、ほぼTODあるいはThODと同等に扱いうる手分析COD_{Cr}に換算できることを示した。