U 676.013 : 628.3.4 : 53.087.4

紙パルプ排水の水質自動計測器による COD 測定の実地テスト結果について

日本製紙連合会環境保全委員会
水質総量規制検討小委員会

Results of the Field Tests on COD in Pulp and Paper Mill Effluent by the Use of Automatic Water Quality Measuring Apparatus

*Environmental Protection Committee,
Japan Paper Association*

The measurement of COD was settled on using automatic water quality measuring apparatus in principle, when the regulation of total emission for keeping water quality at a closed water area was applied in July, 1981.

In order to give facilities for the selection of the type of apparatus to the mills falling under the regulation, Environmental Protection Committee, Japan Paper Association, carried out the field tests at five mills having set up COD meter and at mills of the same number having set up UV meter from July to November, 1981.

Results are as follows :

- (1) At non-integrated mills of two companies, the values obtained with COD or UV meter showed high correlations to those according to JIS, and conversion formulas could be established.
- (2) At integrated mills, when used COD meter, high correlation was obtained at two mills, while low or no correlation was obtained at the other two mills.

It is not clear whether this difference originates in the maintenance management, the difference with the apparatus, or the quality of effluent.

When used UV meter, however, high correlation was obtained at all four mills and conversion formula was established, The quality of effluent seems to be matchable with UV meter at each mill.

- (3) It will be required for the use of COD or UV meter to lower the amount of suspended solids in the water receiving and discharging course in the case of pulp and paper effluent.
- (4) It is necessary to make the maintenance management delicately when using COD meter.

はじめに

日本製紙連合会環境保全委員会水質総量規制検討小委員会では、昭和56年7月の閉鎖性水域での水質総量規制適用にあたり、CODに係る汚濁負荷量の測定は、原則として水質自動計測器によることとなったことにかんがみ、紙パルプ排水の特性にあった機種を選

定と保守管理の参考とするため、COD計、UV計について、COD測定の実地テストを、8社9工場において、昭和55年7月～11月にかけて行った。その結果をまとめて、報告する。

1. 水質総量規制と水質自動計測器について

東京湾、伊勢湾及び瀬戸内海等の広域的な閉鎖性水

表 1 水質自動計測器の設置状況

機 種	設置理由 狀況	年												合 計		
		47	48	49		50	51		52	53		54	55			
		自理 主管	行導 政協 指定	自理 主管	行導 政協 指定	自理 主管	自理 主管	行導 政協 指定	自理 主管	自理 主管	行導 政協 指定	自理 主管	自理 主管			行導 政協 指定
COD計	使用中	1	2		2	4	1	3	2		1	1			17	22
	使用中 止		3	1	1										5	
TOD計	使用中						1			1			1		3	4
	使用中 止				1										1	
U V 計	使用中						2			1			2	1	6	6
	使用中 止														0	
合 計	使用中	1	2		2	4	8		2	3		1	4		26	32
	使用中 止	0	3		3	0	0		0	0		0	0		6	

域では、水質総量規制が昭和 54 年 6 月より施行され、その指定地域内の既設事業場 にあっては、昭和 56 年 6 月より適用されることになっており、汚濁負荷量の測定及び記録を行うことが義務づけられることになった。

汚濁負荷量の測定については、54 年 5 月環境庁告示第 20 号「化学的酸素要求量に係る 汚濁負荷量の測定方法」同年 11 月水質保全局長通達第 173 号「化学的酸素要求量に係る汚濁負荷量の測定手法について」によると、大略以下の通りである。なお、化学的酸素要求量は、以下 COD という。

1.1 日平均排水量 400 m³ 以上である事業場

原則として、水質自動計測器（自動的に有機性物質に関する汚染状態を計測し、自動的に計測結果を記録する機器）による計測値と JIS K 0102 の 13（手分析で、以下指定計測法という）による測定値との関係から求めた換算式を用いて、COD を計算し、COD に関する汚染状態を計測する。

1.2 水質自動計測器の種類

COD 自動計測器、TOC 自動計測器、TOD 自動計測器、紫外線吸光度自動計測器（以下それぞれ、COD 計、TOC 計、TOD 計、UV 計という）その他適用性が実証されたもの。

1.3 機器の選定

あらかじめ特定排出水の水質の特性（組成及び濃度の変動、妨害物質の存在等）に適すると考えられる水質自動計測器による計測値と指定計測法による測定値との関係を求めた換算式の検討により行う。

1.4 換算式について

特定施設の使用の方法、汚水等の処理の方法等の変更に対応して、特定排水の特性が変化する場合は、計測精度の確保を図るため、見直しを行って換算式の適合性を再検討し、必要に応じて、修正を行う。

なお、水質自動計測器に関する技術資料、技術指針としては、

- 1) 水質自動計測器等に関する技術資料
環境庁水質保全局水質規制課（55 年 6 月）
- 2) 水質総量規制に係る自動分析機器の選定に関する技術指針
産業と環境の会（55 年 9 月）
- 3) 水質汚濁負荷量の測定方法
日本環境技術協会（55 年 9 月）
- 4) 総量規制基準と計測方法等について
東京都公害局（55 年 6 月）
- 5) 神奈川県告示第 163 号（55 年 2 月）
神奈川県指導指針

などがあり、本報告の実地テスト等に参考にさせていただいた。

紙パルプ業界では、総量規制の指定地域内にある事業場は、大小あわせて約 260 社・270 余工場と推定されているが、ほとんどが日平均排水量 400 m³ 以上と思われるので、水質自動計測器の設置の検討が必要となる。各工場にあっては、既に環境庁や地方自治体の告示、通達、指導等に準じて、機種を選定に対する検討は、現時点では終了していると思われる。

2. 紙パルプ業界の水質自動計測器の設置及び使用状況について（表1）

55年10月、製紙連合会環境保全委員会のメンバー会社に対し、水質自動計測器について、アンケート調査を行い、14社30工場32台の回答が得られた。

2.1 設置状況

表1の通りで、

- 1) 54年までは、設置した機種はCOD計が約79%で多かったが、55年ではCOD計がなく、UV計が多くなっている。
- 2) 地方自治体との協定、行政指導等により設置したものが、約44%を占めており、特に50年までには、約60%に上っている。

2.2 メーカー（台数順）

COD 計：日立堀場、柳本、東亜電波、シャープ、東洋電機

TOD 計：湯浅アイオニクス

UV 計：日立堀場、自社製、電気化学

2.3 使用状況

50年以前に設置したものは、指定計測法と関連がない、故障が多く保守管理に手間がかかる等で、更新を考慮しているもの、使用を中止しているものが、約40%にも上っている。しかし、極く一部には、こまめに保守管理を行い、比較的良好な状態にあるものもある。

使用実績に基づく問題点をまとめると、次の3点となる。

2.3.1 指定計測法との相関がない場合が多い

指定計測法と自動計測器の計測値間に、相関性が低い場合が多く、データがかなりの幅でバラツキ、また相関がある場合でも、回帰直線が経時変化することがある。このことが、最も大きな問題で、指定計測法による手分析を並行して実施している原因である。

これは、操業及び排水処理等の微妙な変化による排水の特性変化も原因であろうが、自動計測器の再現性にも、問題があると考えられている。

2.3.2 機器構成部品の故障が多い

COD 計では、ヒーターの断線、電気回路の故障、タイマーの作動不良。

UV 計では、光源ランプ切れ、ベローズポンプの故障等が多く報告されている。

2.3.3 SS、スライムによる詰り、汚れにより保守管理に手間がかかる

紙パルプ工場の排水は、繊維質のSS及びスライムの発生によるSSなどを含むため、各部の詰り、汚れが発生し、その掃除等の保守管理に手間がかかる。

排水路から計測器までの、サンプリング配管及び試料調整槽の汚れ、詰りは、各水質計測器とも共通の問題であり、各工場とも掃除の容易なように、工夫をこらしている。大体1日に1回程度掃除を行っている。

計測器内の汚れ、詰りは、

1) COD 計では、電極の汚れ、電磁弁の詰り、反応槽のスケール付着等である。UV 計では、セルの汚れ。

2) TOD 計では、スライダバルブ、テフロンチューブの詰り等があり、これらの掃除に手間がかかり、例えばTOD計のサンプル注入装置は、1日4回と最も多く掃除をしており、その他も、ほぼ1日1回は、掃除を行っている。

3) UV 計は、セルは自動洗浄（1～2時間に1回）になっている。

3. 水質自動計測器による実地テストについて

製紙連合会環境保全委員会水質総量規制検討小委員会では、指定地域内にある事業場の水質自動計測器の機種選定及び保守管理の参考にすべく、既に設置稼働している水質自動計測器による計測値と指定計測法による測定値との関係を検討する実地テストを行った。

3.1 対象機種（表2）

環境保全委員会メンバー会社から、

COD 計 5工場（パルプ・紙一貫4、非一貫1）

UV 計 5工場（ " " 4, " 1）

の9工場を選定した（1工場は、両者を実施）。

9工場のパルプ・紙生産品目、自動計測器のメーカー、型番、全日盛長、購入年月を表2に示した。

なお、TOD 計は、保守管理に手間がかかり、且つ紙パルプ業界では、普及台数が少ないので除外した。

3.2 実験方法

水質自動計測器と指定計測法の各計測値間の関係を検討する場合、計測回数は20回以上が望ましいとされており、且つ週及び月変動を把握するため、

$$3 \text{ 回/日} \times 2 \text{ 日/週} \times 4 \text{ 週} = 24 \text{ 回}$$

を2回行うこととした。

なお、操業や日数との関係で、期間を短縮したり、日常のデータによった工場もある。

3.3 実地テスト中の保守管理

環境庁水質規制課発行「水質自動計測器等に関する技術資料」または、計測器メーカーの「取扱説明書」による保守管理を行うこととした。原則として、最短週1回である。

しかし、紙パルプ排水の特性を考慮し、排水路から調整槽までのサンプリング配管の洗浄、掃除、調整槽

表 2 テスト会社の生産品目と水質自動計測器

機種	テスト会社	生産品目		自動計測器			
		パルプ	紙	メーカー	型番	全目盛長	購入年月
C O D 計	A社K工場	—	上級紙	I 社	COD-MS	0~50 ppm	51—12
	B社K工場	U・BKP,CGP, TMP, GP	新聞, 中・下級紙	J 社	CODA-12	0~200	49—1
	C社S工場	U・BKP,CGP, RGP, GP	新聞, 中・下級紙, 上級紙, 包装紙, ライナー, 白板	I 社	COD-MS-OE	0~200	51—9
	D社M工場	U・BKP,SCP, TMP,RGP,GP	新聞, 中・下級紙, 上級紙, 包装紙, ライナー	I 社	COD-MS-OW	0~100	55—9 メーカーより借用
	E社K工場	U・BKP,CGP, TMP	新聞, 中・下級紙, ライナー	I 社	COD-MS-OE	0~200	55—3
U V 計	F社T工場	—	薄葉紙, 上級紙	K 社	OPM-22	0~100 吸光度 0~1.0 0~0.5	52—1
	B社Y工場	BKP, CGP, GP	新聞, 中・下級紙, 上級紙	自社製		0~200	53—3
	D社M工場	前 述	前 述	L 社	UVM-401	0~1.0	55—9 メーカーより借用
	G社K工場	U・BKP	上級紙, 家庭紙, 包装紙	M 社	UVOC-1 型		55—7
	H社S工場	DSP(化成品)	—	K 社	OPM-22		55—7

表 3 水質自動計測器と指定計測法とによる計測値間の関係について

機種	テスト会社	テスト 期 間	換 算 式	n	$\bar{x}$ ppm	$\bar{y}$ (手分析) ppm	相関係数 r	変動係数		相対誤差 $\frac{A(x)}{\bar{y}}$	SS ppm	Cl' ppm
								x	y			
C O D 計	A社K工場	55年 9/ 2~10/ 2 11/ 2~11/18	$y = 0.628x + 4.3$ $y = 0.437x + 7.8$	24 24	12.8 13.6	12.3 13.8	0.829** 0.783**	0.278 0.333	0.219 0.184	0.27 0.25	8.9	5
	B社K工場	8/11~ 8/24 9/ 9~10/ 2	$y = 1.007x$ $y = 1.022x$	24 24	96.1 93.0	96.8 95.0	0.359 -0.001	0.057 0.070	0.081 0.063	— —	28 32	42 50
	C社S工場	7/29~ 8/23 8/ 6~ 9/30	$y = 0.577x + 45.2$ $y = 1.057x$	24 24	106.2 101.2	106.5 107.0	0.420* 0.367	0.066 0.052	0.091 0.120	0.18 —	27 26	159 168
	D社M工場	9/19~ 9/24	$y = 1.328x - 9.7$	30	63.4	74.5	0.768**	0.041	0.060	0.08	11	
	E社K工場	9/13~ 9/24	$y = 0.784x + 27.0$	48	104.7	109.1	0.811**	0.105	0.097	0.12		
U V 計	F社T工場	7/ 2~ 7/26 8/13~ 9/ 5	$y = 0.949x + 4.0$ $y = 0.921x + 4.1$	24 24	6.73 6.98	10.35 10.55	0.919** 0.907**	0.275 0.254	0.185 0.170	0.15 0.15	5.2 8.0	
	B社Y工場	7/31~ 8/21 8/27~ 9/18	$y = 0.992x - 24.8$ $y = 0.762x + 6.7$	24 24	107.5 108.7	81.9 89.6	0.797** 0.717**	0.110 0.147	0.179 0.190	0.23 0.29	46 39	
	D社M工場	9/19~ 9/23	$y = 60.4x + 22.4$	24	0.864	74.6	0.627**	0.054	0.060	0.10	11	
	G社K工場		$y = 0.655x + 12.4$	101	47.6	43.6	0.882**	0.277	0.225	0.21		
	S社H工場	10/22~11/10	$y = 0.856x + 6.9$	48	99.6	92.2	0.926**	0.072	0.072	0.06		

注 相関係数 r 有無でない
 r^* 5%有意水準で有意
 r^{**} 1% ”

のストレーナーの掃除は、従来通り 1 回/日 程度行うこととした。

3.4 換算式の検討 (表 3)

産業と環境の会編「水質総量規制に係る自動分析機器の選定に関する技術指針」によった。すなわち

手順 1 散布図を描く

異常値をチェックする

手順 2 無相関検定を行う

相関係数 r を求め、 r 検定 (有意水準 5%) を行う。

手順 3 有意の場合、回帰式を求める

$y = a + bx$ 但し $b > 0$

手順 4 回帰式の検定を行う

分散分析により、F 検定 (有意水準 5%) を行い、回帰直線を定めることに意味あるかどうかを判断する。

手順 5 回帰式に対する 95% 信頼区間を求める

手順 6 $\bar{x}$ における相対誤差を求める

x が $\bar{x}$ のとき、 y の 95% 信頼限界値と回帰式上の $\bar{y}$ との差 (A) を $\bar{y}$ で除した値 ($A/\bar{y}$: $\bar{x}$ における相対誤差) を求め、この相対誤差が 0.3 以下の場合には「換算式が定まる」とする。

手順 2 で無相関検定を行い、「有意でない」場合、以下の手順 7 を行う。

手順 7 変動係数を求める

x 及び y の変動係数を求め、両者とも 0.15 以下の場合には、換算式を定める。換算式として、 $y = bx$ 但し $b > 0$ とする。

以上の手順に基づいて、換算式を求めたのが表 3 である。なお表にはないが、相関係数が有意の場合には、分散分析により F 検定を行ったが、すべて有意であり、回帰直線を定めることは意味があることになった。また相対誤差は、すべて 0.3 以下で換算式が定まったことになる。

相関係数が有意でない場合の変動係数は、いずれも 0.15 以下で換算式を $y = bx$ により定めた。

以上の結果を図示したのが、図 1~10 である。この結果を考察する前に、COD 計及び UV 計による計測値と指定計測法による測定値との関係が、排水の性質によって、どうなるのか一般的な事項をまとめてみた。

3.5 排水の性質と COD 計、UV 計による計測値との関係

3.5.1 COD 計 (酸性法)

COD 計の計測原理は、指定計測法に最も近い方法であり、手分析を自動化したものであるため、構造が

UV 計よりは、複雑で保守管理に手間がかかる。

1) COD 濃度の変動の大きい排水については、COD 濃度の変動に応じて、試料の採取量をその都度調整できないため、ハーフスケール近辺で測定を行うことが、困難となり、原理上指定計測法による測定値との誤差が大きくなる。

2) COD 濃度変動が小さい排水については、相関が得られにくい。

3) 排水の組成変動が大きい排水については、酸化条件の違い等によって指定計測法による測定値との相関が得られない場合がある。

4) COD 濃度の低い排水については、計測値の信頼性に問題がある。

5) SS 分の多い排水については、配管の詰り、電極の汚染、パルプの作動不良等のトラブルがあり、また付着した SS の剥離により、異常値を与えることがあり、SS 対策に特に留意する必要がある。

3.5.2 UV 計

COD 計のように、有機物の酸化分解工程を含まず、また試料水の採取に計量器を必要としないので、装置の構造が簡単で保守が容易である。

1) 排水中に紫外光に対して、吸光特性をもつ有機物の組成が平均化していないと、指定計測法による測定値と良い相関が得られない。

有機物と紫外線吸光度との関係は、

①芳香族化合物のような不飽和炭化水素、特に共役二重結合のある物質は、この領域に大きな吸光帯をもっている。紙パルプ関係では、リグニン化合物がこれにあたる。

②芳香環をもたない鎖状化合物や飽和有機物は、ほとんど吸収がない。紙パルプ関係では、セルロース系の物質、脂肪酸などである。

2) 排水中に、SS が存在すると、光が分散されて計測値に影響を与え、その濃度、性状によっては、指定計測法による測定値との相関が良好でない場合があるので、SS 対策に留意する必要がある。

3.6 実地テスト結果の考察

3.6.1 COD 計 (図 1~5)

A 社 K 工場は、非一貫工場で COD 値が 20 以下と低いにもかかわらず、相関が高く、換算式が定まっている。非一貫工場の場合には、COD、SS が低く、従ってスライム等の発生も少なく、採水排水系配管、計測器内部も詰り、汚れが比較的少なく、保守管理が一貫工場よりは容易で、且つ排水の組成変動も小さいと考えられる。これが、相関が高く、信頼性の高い原因であろう。

図 1 A社K工場 (COD計)

図 2 B社K工場 (COD計)

B社K工場の場合は、期間(1)(2)とも相関がなく、点がかんりの範囲に、団子状に散布している。換算式は定ったものの、計器としては、いかにも信頼性に欠けると言わざるを得ない。

C社S工場の場合は、期間(1)は相関が低く(2)は相関がない。換算式は、定ったが(1)と(2)で差があり、COD計による計測値には問題がある。

E社K工場は、B、C社と同様一貫工場、且つ

COD値も100前後と高く、バラツキもかなりあるにもかかわらず、相関関係が高く、換算式が定っていることは、注目に値する。

B、C社とE社の差は、何に原因するかは不明であるが、原因としては、E社の保守管理が良好なこと、排水の組成変動が小さいことが考えられる。

なお、実地テスト期間は製紙業界不況のため、一部抄紙機の休転などがあり、COD値が低い方にバラツ

図 3 C社S工場 (COD計)

図 4 D社M工場 (COD計)

図 5 E社K工場 (COD計)

キが大きくなっている。また、これが排水の組成変動に影響を与えていることも考えられる。

D社については、計器メーカーからの借用品で、テスト期間も短かいので、信頼性等は更にテストして確

認の必要はあるが、比較的良好な結果である。

3.6.2 UV 計 (図 6~10)

非一貫工場のF社T工場の場合は、COD が 15 以下と低く且つバラツキも小さい状態で相関関係も極めて

図 6 F社T工場 (UV計)

図 7 B社Y工場 (UV計)

高く、期間(1)、(2)の差も少く良好である。非一貫であるから SS も少なく、排水中に含まれる有機物の組成がほぼ一定しているためと推定されるが、紫外線吸光度が高いリグニン化合物は含まないはずであるから、

その他の吸光度の高い有機性物質等をほぼ一定の割合で含んでいると考えられる。

F社以外は一貫工場であるが、H社S工場の場合は、COD が 100 前後と高いが極めて相関関係が高く、換

$$9/19 \sim 9/23 \quad y = 60.4x + 22.4 \\ r = 0.627^{**}$$

図 8 D社M工場 (UV計)

算式が定っている。バラツキがかなりあっても相関が高いのは、有機性物質の組成が一定しているためであろう。

G社K工場も、ほぼ同様の結果となっている。

B社及びD社の場合は、前記3社に比し若干相関関係も低く、B社は、期間(1)、(2)間で多少の差があり、信頼性が少し劣る。

3.6.3 まとめ

非一貫工場の場合は、COD 計及び UV 計とも問題が少なく、換算式が充分信頼性が高い状態で定まるようである。

一貫工場の場合は、特に COD 計では、工場間の差が大きく、信頼性の高い換算式を得るには充分な保守管理が必要である。信頼性の低い換算式を得ている工場の保守管理が充分ではないという判断は、本調査のみでは出来ないが、排水の組成変動と保守管理に問題ありということであろう。

UV 計の場合は、COD 計よりも総じて高い相関係で、高い信頼性の換算式が得られている。本テストの工場は、UV 計に適した排水であるということが出来る。

4. 保守管理について (表 4)

環境庁水質規制課発行「水質自動計測器等に関する技術資料」または計測器メーカーの「取扱説明書」にくわしく述べられているので省略するが、前述のよう

$$y = 0.655x + 12.4 \\ r = 0.882^{**}$$

図 9 G社K工場 (UV計)

$$10/22 \sim 11/10 \quad y = 0.856x + 6.9 \\ r = 0.926^{**}$$

図 10 H社S工場 (UV計)

に紙パルプ排水の特性もあるので、本テストの工場で行っている主要な保守管理を紹介する。

表 4 の通りで、環境庁案とはかなり違っており、特に採水排水径路及び調整槽の洗浄は、毎日行っている。これが、紙パルプ排水の大きな特徴であろう。

その他については、特に COD 計は、工場によって差があり、どの工場もきめ細かく保守管理を行っているようであるが、現実には、同じ一貫工場でも、COD 値も 100 前後と同じで、COD 計による計測値が、E社K工場のように信頼性のおける場合とB社K工場、C社S工場のように、あまり信頼性のおけない場合とがある。この差は、

表 4 水質自動計測器の主な保守管理状況

計 器	会社・工場	A・K	B・K	C・S	E・K	(環境庁)
	保守点検事項					
C O D 計	採水・排水経路洗浄	1/日	1/週	1/週	1/日	1/週
	調整槽洗浄	1/日	1/日	1/日	1/日	1/週
	試料計量槽洗浄	1/日	1/2 週	1/日		1/週
	反応槽洗浄	1/月	1/週	1/月	1/2月	1/週
	電極洗浄	1/月	1/週	1/日	1/週	1/週
	ゼロ校正	1/月	1/週	1/月		1/週
	スパン校正	1/月	1/週	1/月		1/週
U V 計	備考	作動箇所 パイロット ランプ表示 毎日目視点 検		各所詰り多 い	点検は、毎 日行う	
	会社・工場	F・T	B・Y	H・S		(環境庁)
	保守点検事項					
	採水排水経路洗浄 試料調整槽	1/日	1/日	1/日		1/週
	試料セル自動洗浄	1/2h	1/2h	1/2h		*1/週
計	ゼロ点検	1/週	自 動	1/2日		1/週
	スパン点検	1/月		1/週		1/週

(注) * 機能・動作の点検

(1) 保守管理による
(2) 排水の性質による
(3) COD 計の機差による
が考えられるが、解明したい問題である。
いずれにせよ、水質総量規制対象工場は、原則として COD は、水質自動計測器で計測することになった以上、自社の排水に適した機種を選定し、正常に作動するよう保守管理を行うことが肝要である。

5. ま と め

5.1 非一貫工場

2社とも、それぞれ COD 計、UV 計が、指定計測法による測定値と高い相関関係があり換算式が定った。排水中の SS が低く、組成変動が小さいことによると考えられる。

5.2 一貫工場

COD 計では、高い相関関係が2工場、低いか無いのが2工場である。この差は、保守管理の差によるのか、機差によるのか、排水の性質によるのかは、不明である。

UV 計は、4工場とも相関が得られ、換算式が定まった。いずれの工場も、UV 計に適した排水と考えられる。

5.3 紙バルブ排水の対策と保守管理

COD 計、UV 計とも、採水排水経路に、SS 対策が必要である。

保守管理については、特に COD 計がきめ細く行う必要がある。

おわりに、アンケート及び実地テストにご協力願った環保委メンバー各社の担当者に、深く感謝致します。

(十条製紙・佐々木銀一)