

[資料]

ウィンクラー法と隔膜電極法の比較 一般廃棄物最終処分場浸出水等の溶存酸素測定において

長谷隆仁

1 はじめに

水中の溶存酸素測定法の代表的な方法としてウィンクラー法と隔膜電極法(以下それぞれ滴定法と電極法と略す)がある。河川水及び工場排水を対象とした検討では電極法と滴定法の相関は非常に良いという報告¹⁾があるが、電極法は滴定法と異なり亜硝酸イオンなどの酸化還元性物質による妨害を受けにくいものの、塩分等により誤差が生じる。田中²⁾によれば、塩分による誤差は補正換算式により補正できるが、塩分濃度が高濃度になれば補正しきれない事もある。一般廃棄物最終処分場浸出水等についてBOD測定を行った際、溶存酸素を滴定法と電極法の両方で測定した。本報では、これらの測定結果を用いて両分析法の比較を行い、両分析法による溶存酸素値の相関を検討した。さらに両分析法による溶存酸素値において差が著しいものについて、誤差要因との関係から各試料の特徴把握を行った。

2 実験方法

一般廃棄物最終処分場浸出水(37検体)、浸出水を処理した後の放流水(27検体)、処分場周辺の地下水(45検体)の計109検体についてBOD測定を行った。いずれも、試料の溶存酸素を電極法で測定後、滴定法でも測定した。各検体に「あ1」のような検体名を与えた。平仮名は処分場に割り当てた記号で、数字は、1が浸出水、2が(滅菌前)放流水を意味している。溶存酸素はJIS K 0102の溶存酸素測定法に準じ、滴定法及び電極法で測定した。滴定法においてはアジ化ナトリウムを使用していない。また、電極法では塩分の影響を受けることから、溶存酸素測定計(東亜電波、DO-20A、酸素電極OE-2111)で測定後、次の塩分の補正換算式により補正した。

$$\log s_s = 0.43msC_s + \log s_o$$

ここで、

s_s 、 s_o = 塩分を含有した場合と含有しない場合の溶存酸素濃度測定値

C_s = 塩分濃度(g/L)

ms = 定数

塩分はイオンクロマトグラフィ(YOKOGAWA、Excelpak ICS-A23、ICS-C25)によって測定したCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺イオンの和とした。

3 結果と考察

3.1 全試料

BOD測定時の培養前及び培養後の希釈試料について、滴定法と電極法による溶存酸素値として386データセットを得た。まず全試料について、滴定法による溶存酸素濃度値(以下DO_iと略す)と電極法による溶存酸素濃度値(以下DO_eと略す)の相関を図1に示した。DO_iとDO_eでは高い相関があるが、試料によって全く値が異なるものがある。以下、地下水、浸出水、浸出水を処理した放流水など試料種類毎にDO_eとDO_iの相関を見る。一般的に地下水は低い有機物・塩分濃度、浸出水は高い有機物・塩分濃度、放流水は高い塩分濃

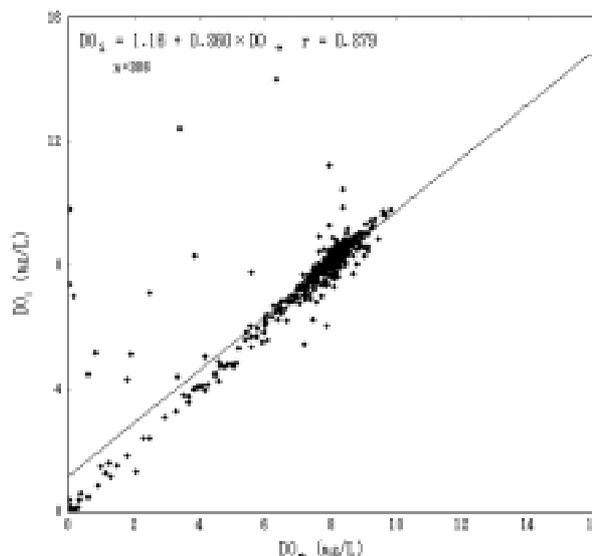


図1 DO_iとDO_eの相関(全試料)

度と低い有機物濃度という特徴を持っているので、滴定法及び電極法で溶存酸素を測定した場合DOe/DOi(%)にそれぞれ特徴が認められる事が期待される。

それぞれの試料の検討にあたっては、異常値と考えられるものについて異常値検定³⁾を行い、異常値を除いた後、平均値と標準偏差を求めた。さらにDOe/DOi(%)の正規性検定⁴⁾を行い、正規性が棄却されなかった場合はDOe/DOi(%)区間推定を行った。

3.2 BOD培養前地下水試料

DOiとDOeで誤差を生じる要因としては塩分や酸化還元性物質があるが、地下水は一般に清浄で塩分も少ないので、今回得たデータセット中では誤差が小さい条件での相関を見る事ができると考えられる。滴定法の妨害物質の一つである亜硝酸イオンについてはイオンクロマトグラフィによって値が得られているので、BOD培養前の地下水試料中亜硝酸イオンが1mg/L以下となる試料を選択してDOiとDOeの相関を見た。

DOe/DOi(%)値が約106のデータについて異常値検定を行い、有意確率1%で廃棄した。DOe/DOi(%)の平均値は99.0、標準偏差1.55であった。残ったデータについて図2にDOiとDOeの相関を示す。DOiとDOeは高い相関をもっている。

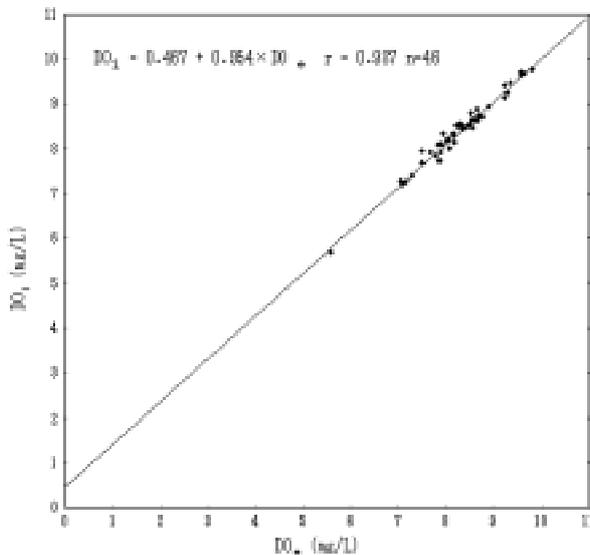


図2 DO_iとDO_eの相関(地下水培養前)

DOe/DOi(%)につき、正規性検定のため図3に正規確率プロットを示す。異常値として除いたものは白抜きの四角で図示してある。異常値除去後のデータは良い正規性を示している事がわかる。歪度、尖度によりDOe/DOi(%)の正規性を検定したところ、有意水準5%では正規性の仮説は棄却されなかったため、区間推定を行った。DOe/DOi(%)の99%が

$$94.8 < \text{DOe/DOi} < 103.2$$

に収まる事が推定される。今回の地下水培養前の試料については、異常値を除くと100%がこの範囲に収まっている。

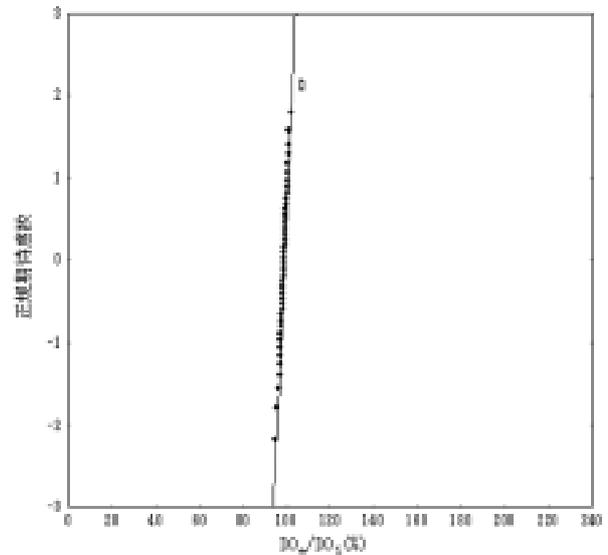


図3 DO_e/DO_i(%)の正規確率プロット(地下水培養前)

3.3 地下水全試料

本項では3.2で対象とした試料も含めた地下水全体について相関をみる。DOe/DOi(%)値が18.2、132.1について異常値検定を行い、有意確率1%で廃棄した。平均値は99.0、標準偏差は4.30であった。残ったデータについて図4にDOiとDOeの相関を示す。DOiとDOeは高い相関を示している。

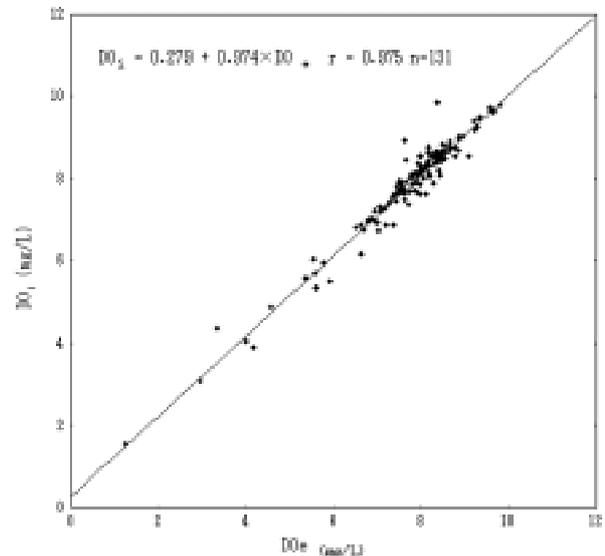


図4 DO_iとDO_eの相関(地下水試料)

DOe/DOi(%)につき、正規性検定のため図5に正規確率プロットを示す。異常値除去後のデータについて、歪度、尖度によって、DOe/DOi(%)の正規性を検定したところ、有意水準5%では正規性の仮説が棄却された。ただし、今回の地下水試料については95%が次の範囲に収まっている。

$$86.7 < \text{DOe/DOi} < 111.3$$

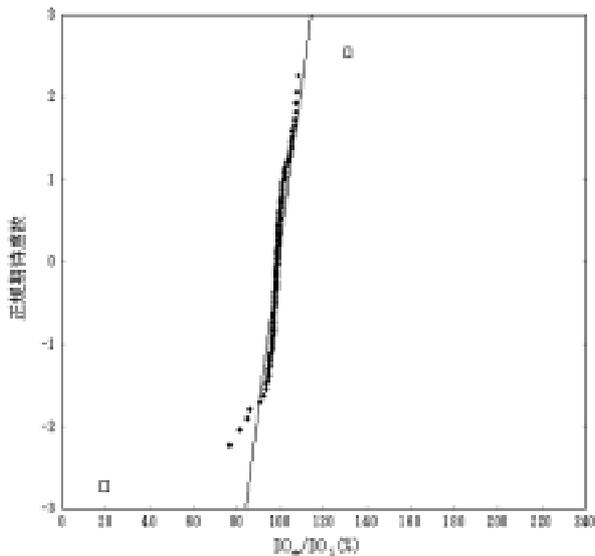


図5 DO_e/DO_i (%)の正規確率プロット(地下水試料)

廃棄データを除くと96%がこの範囲に収まっている。

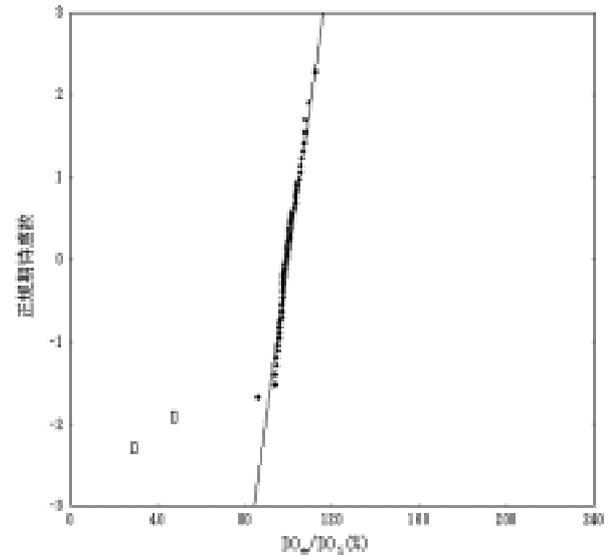


図7 DO_e/DO_i (%)の正規確率プロット(放流水試料)

3.4 放流水試料

DO_e/DO_i (%)値が約28、45について異常値検定を行い有意確率1%で廃棄した。平均値は100.2、標準偏差は4.63であった。残ったデータについて図6にDO_iとDO_eの相関を示す。DO_iとDO_eは高い相関を示している。

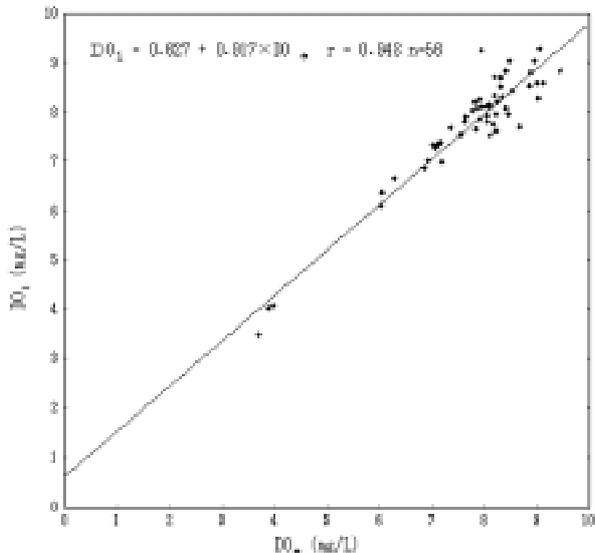


図6 DO_iとDO_eの相関(放流水試料)

放流水は、通常有機物量が少なく塩分濃度が高い。BODを測定する場合、希釈倍率は低いので塩分濃度がかなり高い。今回の試料でも塩分濃度が20g/Lになるものも存在した。電極法では塩分補正をしても塩分濃度に応じて滴定法と差が生じるので、放流水DO_e/DO_iの標準偏差がBOD培養前地下水試料に対し大きい原因として塩分濃度を考えた。図8に塩分濃度に対してDO_e/DO_i (%)をプロットした。相関係数は0.634であり、塩分濃度がある程度の寄与をしている事が示唆された。

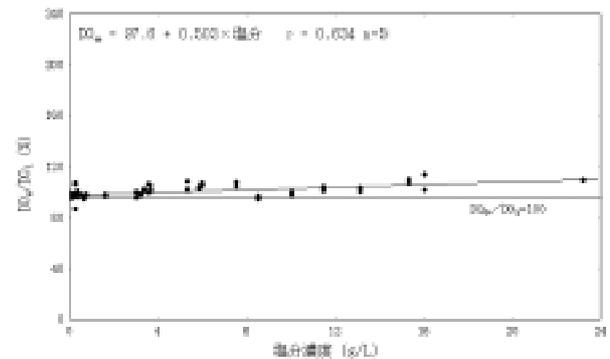


図8 塩分濃度に対するDO_e/DO_iプロット(放流水)

DO_e/DO_i (%)につき、正規性検定のため図7に正規確率プロットを示す。異常値として除いたものは白抜きの四角で図示してある。異常値除去後のデータは良い正規性を示している事がわかる。歪度、尖度によりDO_e/DO_i (%)の正規性検定をしたところ、有意水準5%では正規性の仮説は棄却されなかったため、区間推定を行った。DO_e/DO_i (%)の99%が

$$87.8 < DO_e / DO_i < 112.6$$

に収まる事が推定される。今回の放流水試料については、

3.5 浸出水試料

放流水試料についてDO_e/DO_i (%)の99%は100.2 ± 12.4%に収まるという推定を参考にし、浸出水データの異常性を判断した。浸出水試料についてこの範囲外にあるものの内容を表1に示す。

「い1」「え1」「お1」「か1」「き1」「て1」については、DO_iがDO_eに対してかなり高い。一方、「さ1」「ひ1」はDO_iがDO_eに対してかなり低い。希釈率は異なっても同一の検体については同じ傾向が見られる。塩分濃度の影響も考えられるが、図8

における相関関係から大きいものとはいえ、酸化還元性物質による妨害が強いのではないかと考えられる。これらを除いたものについて、DOiとDOeの相関を図9に示す。低濃度

表1 データの異常性が疑われるもの(浸出水)

検体	希釈率	DOi	DOe	DOe/DOi	検体	希釈率	DOi	DOe	DOe/DOi
お1	4	7.35	0.05	0.68	ち1	100	0.11	0.09	82.0
お1	2	9.78	0.07	0.71	き1	4	4.99	4.17	83.5
て1	3	6.94	0.19	2.73	さ1	6	6.75	7.60	113
き1	2	4.44	0.65	14.6	そ1	5	1.11	1.32	119
い1	1	5.10	0.85	16.7	ひ1	10	6.19	7.48	121
い1	2	7.08	2.52	35.6	さ1	3	5.40	7.21	134
お1	8	5.07	1.92	37.8	ち1	120	0.47	0.64	136
え1	6	0.15	0.06	38.9	ひ1	10	1.27	2.10	165
て1	6	4.27	1.81	42.3	る1	40	0.09	0.15	171
か1	2	8.29	3.90	47.0	ち1	60	0.13	0.27	205
せ1	20	0.16	0.08	48.6	ち1	30	0.13	0.31	235
て1	3	15.0	8.49	56.8	さ1	3	0.00	0.09	-
よ1	80	1.44	1.00	69.6	さ1	6	0.00	0.08	-
お1	2	11.2	7.97	71.0	ぬ1	30	0.00	0.10	-
え1	12	0.58	0.42	72.1	よ1	40	0.00	0.08	-
か1	4	7.70	5.59	72.6	る1	10	0.00	0.24	-
て1	6	10.4	8.41	80.7	る1	20	0.00	0.19	-

範囲について別に図10に示す。これらより、低濃度域まで良い相関性がみられるが、DOe/DOi (%)で評価すると図11のように、溶存酸素濃度が0.5mg/L程度より低い範囲ではDOe/DOi (%)が100から離れる傾向があった。「せ1」「ち1」「る1」「ぬ1」と希釈率40の「よ1」はこのケースにあたる。希釈率80の「よ1」と「そ1」についてはデータが100から大きく離れた原

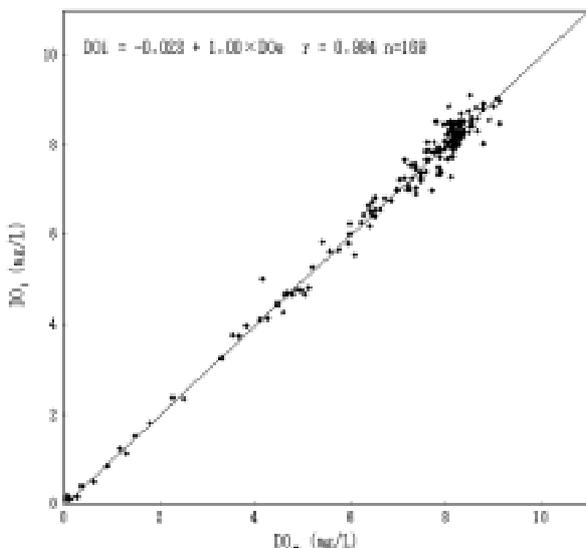


図9 DOiとDOeの相関(浸出水)

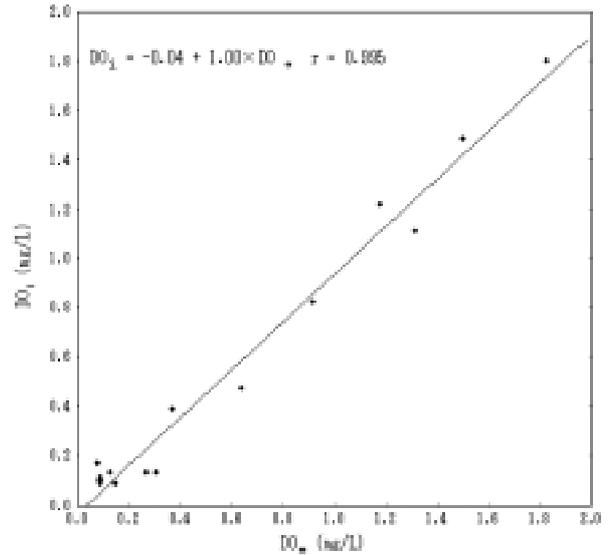


図10 低濃度溶存酸素におけるDO1とDO2の相関(浸出水)

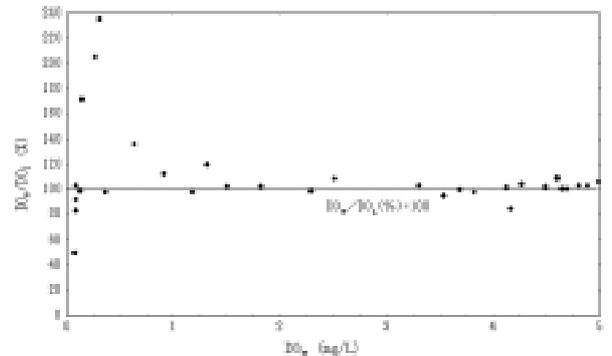


図11 溶存酸素濃度に対するDO2/DO1のプロット(浸出水)

因が推定できなかったため、このデータは残し、その他表1に掲げたデータを除いたものについて以下検討した。DOe/DOi (%)の平均値は100.2、標準偏差は4.63であった。

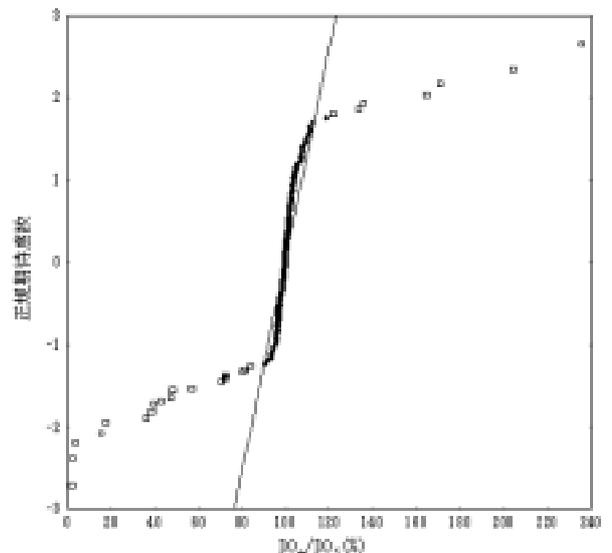


図12 DO2/DO1 (%)の正規確率プロット(浸出水試料)

DOe/DOi (%)につき、正規性検定のため図12に正規確率プロットを示す。平均値等を計算する上で、あらかじめ除去したデータは白抜きの四角で図示してある。異常と思われるデータを除いた場合であっても、歪度、尖度によって、DOe/DOi (%)の正規性を検定したところ、有意水準5%では正規性の仮説が棄却された。

4 まとめ

一般廃棄物最終処分場とその周辺で得られ、種々のレベルの有機物濃度と塩分濃度の組合せを持つ試料を対象として滴定法と電極法による溶存酸素濃度測定値について比較検討した。その結果

BOD培養前地下水試料について、亜硝酸イオン濃度が1 mg/L以下の場合、DOe/DOi (%)の標準偏差は約1.6であり、DOe/DOi (%)の99%のデータが平均値に対して約±5内に入る事が推定された。地下水全試料については標準偏差は1.3であったが、正規性は棄却された。

放流水試料では標準偏差が4.6とBOD培養前地下水試料のそれに対して有意に大きくなり、DOe/DOi (%)の99%データが入る範囲は平均値に対して約±10となる事が推定さ

れた。放流水試料の標準偏差がBOD培養前地下水試料のそれに対して大きくなった原因の一つとして塩分を考え、塩分濃度に対しDOe/DOi (%)をプロットした所、相関があり、塩分濃度が高くなると補正が十分でない事が確認された。

浸出水試料について、溶存酸素濃度が約0.5mg/L以下のもの、酸化還元性物質が含まれると推測されるものは、DOeとDOiが大きく異なったが、特に酸化還元性物質の混入の疑いがあるものが多く、浸出水検体の21.6%がこれに該当した。DOe/DOi (%)は、異常と思われるデータを除外しても正規性は棄却された。浸出水について滴定法は信頼性の低い方法となりうるため、電極法で測定する事が望ましいと考えられる。

参考文献

- 1)川島月夫,大塚正明,稲本信隆,目原克彦(1984)隔膜電極法によるBOD測定について,鹿児島県環境センター所報,1,182-183
- 2)田中秀穂(1985)DOメーターをBODに使用する際の問題点の検討,大阪府公害監視センター所報,8,139-150
- 3)藤森利美(1995)分析技術者のための統計的方法,丸善,71-107
- 4)岸根卓郎(1975)統計学,養賢堂,350