

はじめに

昭和 53 年に水質汚濁が著しい広域的な三閉鎖性海域（東京湾、伊勢湾、瀬戸内海）に対して、COD に係る水質総量規制制度が導入され、1 日あたりの排水量が 50m³以上の事業場では汚濁負荷量の測定、記録が義務付けられた。400m³以上の事業場では、COD に係る自動計測器（COD、UV、TOC、TOD 自動計測器）を設置し、また 400m³未満の事業場においては簡易計測器を用いて汚濁負荷量を監視することになった。この規制内容は、5 年ごとに見直され、強化されてきた。

この規制により、COD の負荷量は大きく改善されたが、COD の規制だけでは、それ以上の大幅な水質改善は望めず、このため富栄養化の原因物質である窒素、りんを、水質総量規制の対象に入れることが必要であると判断され、平成 13 年度には従来の COD 規制と同様に、窒素、りんの規制が加えられた。

この COD 及び TN、TP の計測器を用いて汚濁負荷量を正確に測定するには、計測器の測定精度を常に確保しつつ、長期間安定に稼働させることが必要となる。

社団法人日本環境技術協会は、昭和 54 年設立以来、水質総量規制に携わってきた。この経験をもとに、「水質自動計測器におけるサンプリングの手引き」、「水質総量規制制度における換算式修正マニュアル」、「総量規制用計測器維持管理のためのマニュアル」等を発刊し、汚濁負荷量測定の実務に携わる方々の、お役に立つべく活動をしてきた。

平成 16 年 3 月 18 付けで環境省告示が改正され、1 日あたりの排水量が 400m³未満の事業場においては TN、TP の計測について、簡易な計測法が認められたことに伴い、本マニュアルの関連事項の見直しが行なわれた。

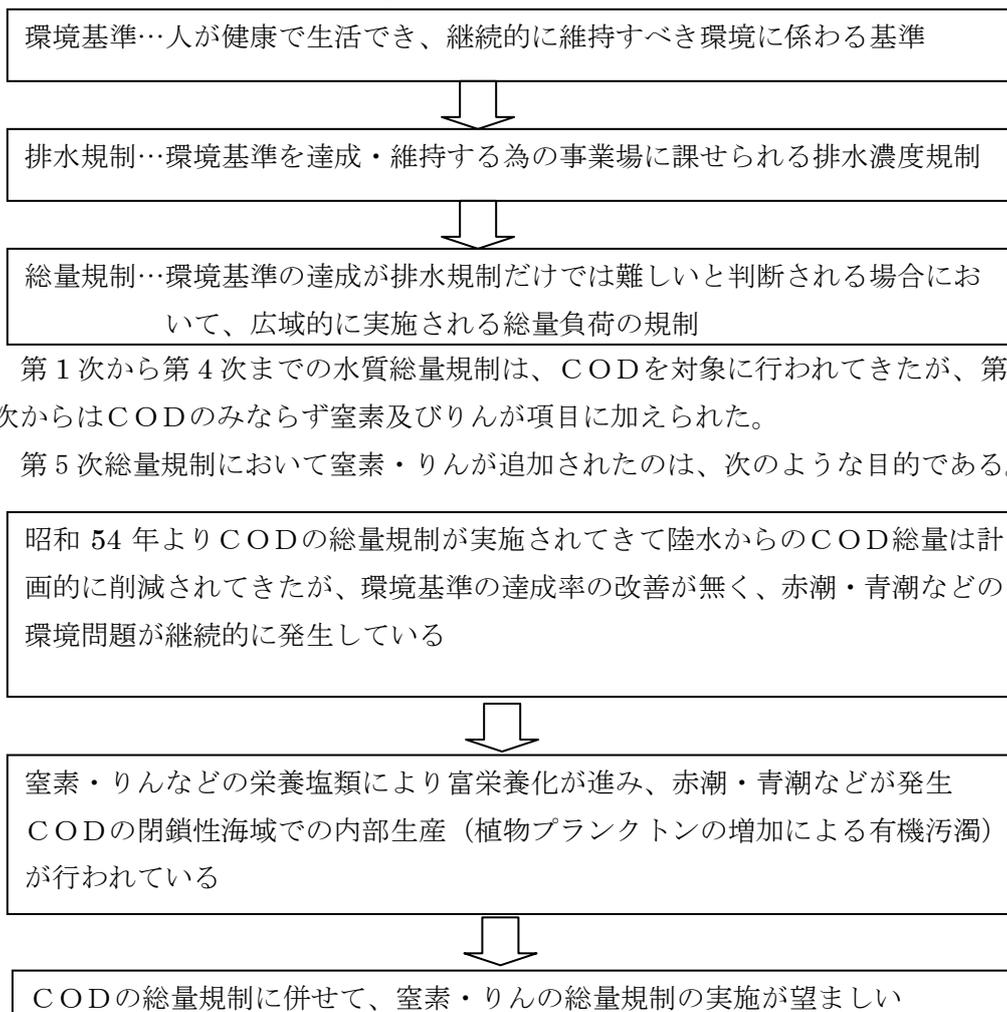
平成 19 年 8 月、環境省から「窒素・りん自動計測器による水質汚濁負荷量測定方法マニュアル」（改訂版）が発行され、本書はこの改訂内容を取り入れ、初心者の方にも活用いただける様、平易な手引書として取りまとめられている。

本書が日常業務における測定の精度管理や、計測器の維持管理技術の向上につながれば幸いである。

1. 総量規制制度とは

総量規制は国が発表している環境基準の達成が排水規制だけでは困難な状況な場合、広域の閉鎖性海域に対して実施されるものである。

昭和 53 年に「水質汚濁防止法」及び「瀬戸内海環境保全特別措置法」の改正により、水質総量規制制度が導入された。



このように陸水からの汚濁負荷量を削減しても閉鎖性海域の環境基準の達成率が向上しないことから、栄養塩類の窒素・りんも併せて削減する事になった。

1.1 総量規制制度における COD、窒素及びりんの汚濁負荷量の測定方法

東京湾、伊勢湾、瀬戸内海の 3 海域を対象にこれまで 4 次にわたり実施されてきた化学的酸素要求量（COD）の総量規制に加え、第 5 次総量規制からは、窒素及びりんの総量規制が導入され、その汚濁負荷量の測定方法が環境省より示された（表 1-1）。汚濁負荷量の測定に当たっては、日平均排水量 400m³以上である指定地域内事業場で

4. COD総量規制の換算式について

4.1 総量規制制度における換算式とその届出について

昭和53年6月に水質汚濁防止法の一部が改正され、化学的酸素要求量（COD）を指標とする水質総量規制の制度化が行われた。その後昭和54年には、総量規制基準及び排出水の汚濁負荷量の測定・記録関係の総理府令及び環境庁告示の制定、内閣総理大臣による総量削減基本方針の策定が行われ、昭和55年には都府県知事による総量削減計画、具体的な総量規制基準、水質汚濁負荷量の測定・記録義務に関する例外規定の知事告示等が行われた。また昭和55年7月からは、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海の関係20都府県の指定地域内の新設・増設工場に対して、さらに昭和56年7月からは既設事業場に対して水質総量規制基準の遵守及び汚濁負荷量の測定・記録が義務付けられたことは周知のところである。ここでいう汚濁負荷量とは、特定排出水のCODに関するもので、次の式で求める。

$$L = C \times Q \times 10^{-3}$$

ただし L：汚濁負荷量（kg／日）

C：CODの値（mg／L）

Q：排水量（m³／日）

汚濁負荷量を求めるには、CODの値及び排水量を計測しなければならないが、排水量の計測に関しては換算式と直接関係がないので省略し、CODの計測と換算式の関係について以下に説明する。

CODを計測する方法として、環境庁告示に示されている方法をまとめると表4-1のようになる。

汚濁負荷量を算出する場合に必要なCODの値は、指定計測法（JIS K 0102 工場排水試験方法）により計測した値を基本としているが、実際には表4-1に示されるように、自動計測器、又は簡易な計測器を用いた計測方法も規定されている。表4-1における計測方法(1)又は(4)での自動計測器又は簡易な計測器により計測する場合は、これらの方法による計測値と、指定計測法による計測値との関係より求めた換算式により、COD値を算出しなければならない。また、この場合は必要に応じ換算式の検証を行わなければならないことになっている。

COD値を求めるために使用する換算式は、適切なものであるか否かによって、COD値の精度を左右する極めて重要な役割をもっている。水質計測器がいかにか良好な稼働状態で最良の計測を行っていても、換算式が適切でないと汚濁負荷量の値は正しくないものになる。

このように、換算式は、総量規制制度における水質計測において重要な地位を占め

ていることから、計測を開始する前に計測方法（計測器の種類）とともに都府県知事への届出を行わなければならないことになっている。なお、特定施設の使用の方法等の変更によることなく換算式を修正した場合にあっては、測定記録表備考欄にその旨を記載することで足りるとされている。

表 4-2 に換算式の届出又は記録が必要な場合をまとめた。

表4-1 測定制度の概要

計測方法・頻度		運用条件	日平均排水量 400m ³ /日以上	日平均排水量 400m ³ /日未満	その他 (差し引き方式)
計測方法	(1) 自動計測器 COD計, TOC計 TOD計, UV計		○	○	○
	(2) コンボジットサンプラー 及び 指定計測法		(1)によることが技術的に適当でない場合、その他(1)により難しいと認められる場合に可能	○	(1)によることが技術的に適当でない場合、その他(1)により難しいと認められる場合に可能
	(3) 指定計測法 1日3回以上試料を採取		都道府県知事が定める場合に可能	○	都道府県知事が定める場合に可能
	(4) 簡易な計測器 1日3回以上試料を採取		同上	○	同上
測定頻度			毎日	200~400m ³ /日・1回/7日 100~200m ³ /日・1回/14日 50~100m ³ /日・1回/30日	
		都道府県知事が定める場合には、削減可能			

表4-2 換算式の届出および記録の一覧

計測方法	都府県知事への届出	測定記録表備考欄への記録	都府県知事への変更の届出
自動計測器 簡易COD計等	測定手法の届出の際に行う	季節変動等に伴って換算式を修正する場合、特定施設の使用方法等の変更によることなく換算式を修正する場合	特定施設の使用方法等の変更によって換算式を修正する場合
用水の量の計測	同上	換算式を修正する場合	

4.2 換算式とは

自動計測器や簡易な計測器により得られた計測値（原データ）は、そのままCODの値として用いることはできない。これらの計測値を、あらかじめ、それぞれの測定場所の特定排水の指定計測法によるCOD値との関係について求められた換算式に代入して得られた値が、指定計測法によるCOD値として扱われる。

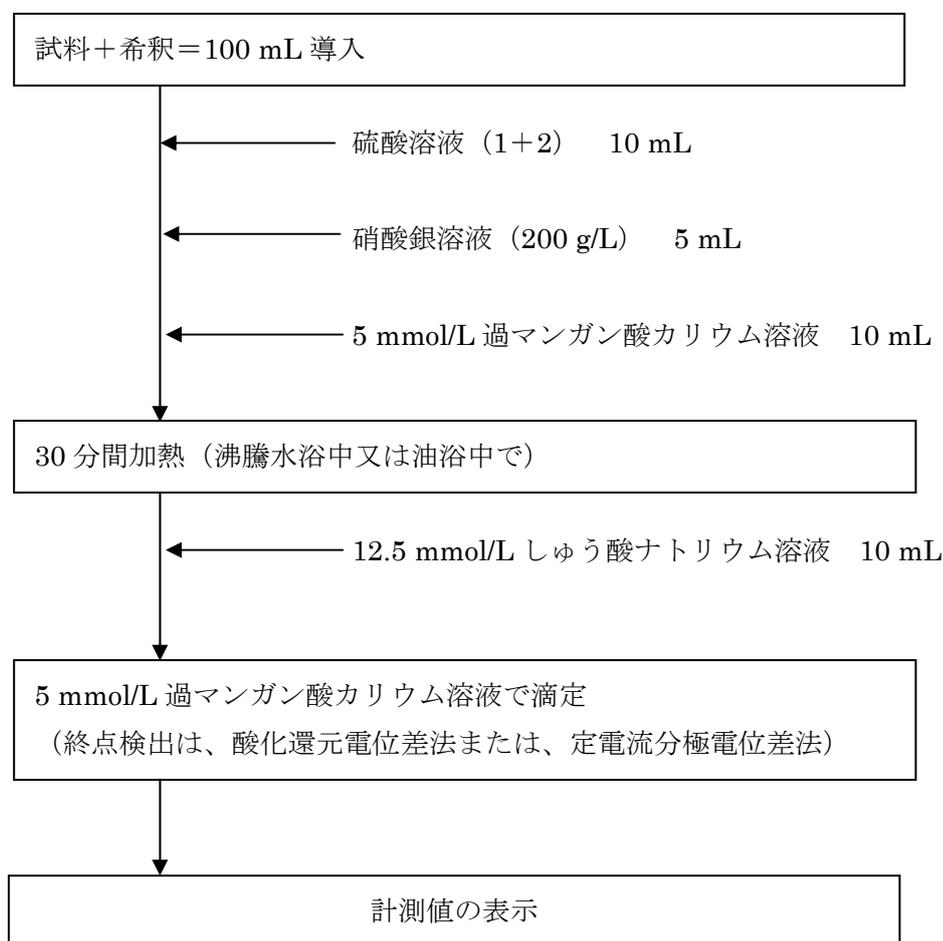
すなわち、換算式とは自動計測器や簡易な計測器の計測値を、指定計測法によるCODの値に換算するためのものであり、一般に、 $y = a + b x$ （ x ：自動計測器ある

5. COD自動計測器

5.1 計測原理

指定計測法に準拠した方法を自動化した計測器で、試料に硝酸銀及び硫酸を加え、塩化物イオンを沈殿（隠蔽）させた後、酸化剤として過マンガン酸カリウムを加え沸騰水浴又は油浴で30分間加熱を行い、その時消費した過マンガン酸カリウムの量を求め、相当する酸素量をmgO/Lで表すものである。計測動作例を図5-1に示す。

COD自動計測器には、酸性法とアルカリ性法があり、アルカリ性法COD自動計測器は、COD_{Mn}による計測方法をアルカリ性の条件のもとで酸化が行われるようにしたものでJIS K 0102 19で定めるCOD_{OH}による測定方法とは異なる。計測動作例を図5-2に示す。



※ 試料に塩化物イオンが含まれる場合は、硝酸銀溶液（200 g/L）5 mL 以外に塩化物イオンに相当する量の硝酸銀溶液を添加する。

図 5-1 酸性法COD自動計測器の計測動作例

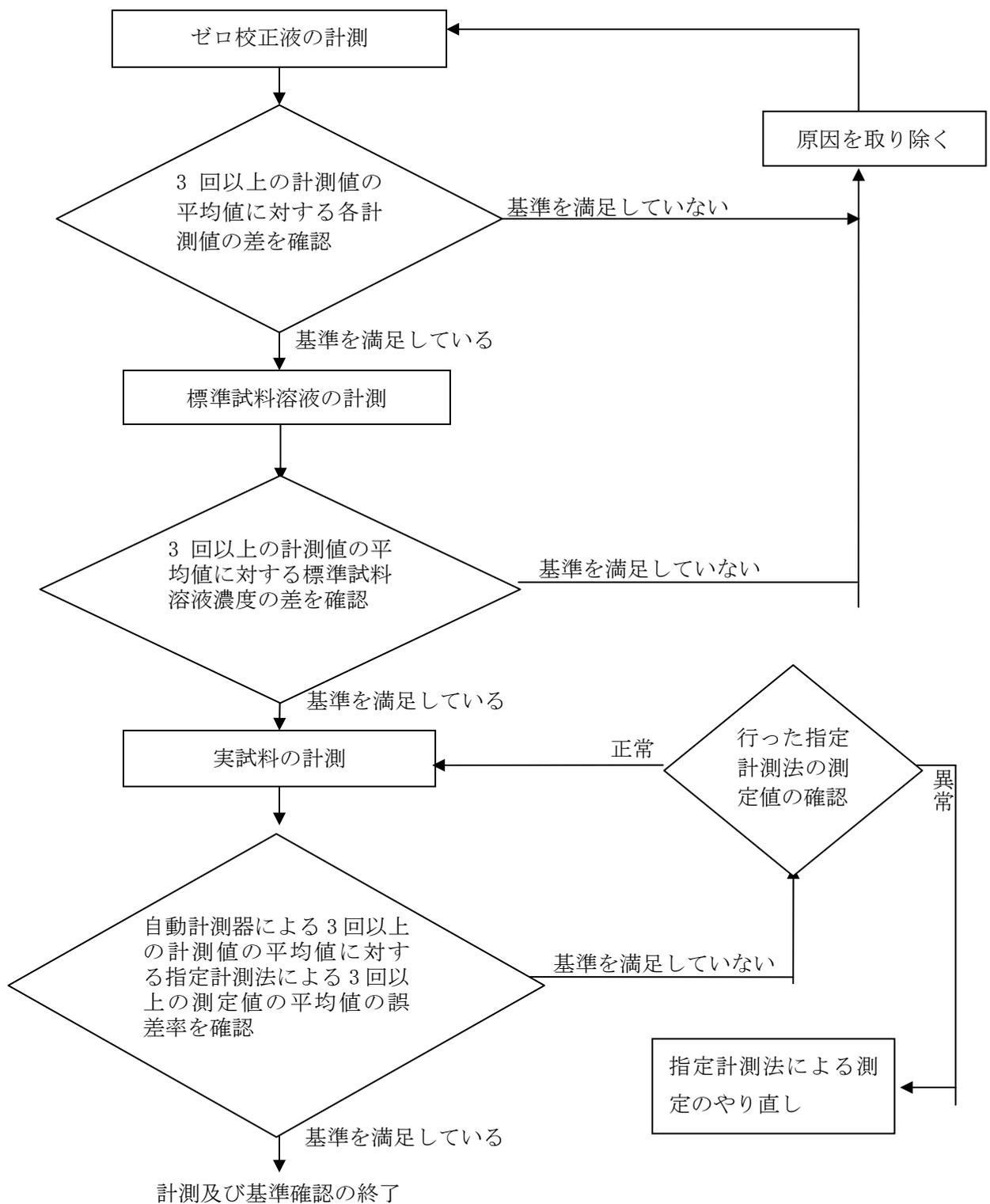


図3-2 性能基準試験及び管理基準試験の手順（例）

事業場において実際に発生したトラブルの事例を示す。

事例 1	TN 計測値が手分析と合致しない
現象	管理基準試験（実試料）の分析を外部の分析機関へ委託している 手分析との誤差が許容値内に入らないケースが頻発した（計測値＞分析値）
原因	自動計測器による計測は試料採取直後に行ったが、分析機関で約 1 週間室温で 保存後に分析が行われていた 試料中に存在する細菌の代謝により、窒素濃度が変化したためであった
解決策	1. 分析は試料採取後、速やかに行う 2. やむを得ず試料を保存する場合は冷蔵保存し試料の変質を予防する

事例 2	TN 計測値が手分析と合致しない
現象	実試料の管理基準試験を実施した際、手分析との誤差が許容値を満足しない結 果となった（計測値＜分析値）
原因	試験の手順を確認した結果、オフライン測定時に計測器の自動洗浄機能をオフ にしなかったため、洗浄水（純水）が試料ボトルに逆流して試料が希釈されて いた
解決策	計測器に試料計量ラインの自動洗浄機能がある場合は、計測器の取扱説明書に 従って、オフライン測定時には洗浄機能をオフに切り替える

事例 3	TN 計測値が変動する
現象	試料の採取部から TN 計への試料導入配管内に汚れが付着して流量が低下する ため、定期的に薬液洗浄を行っている 試料導入ラインを洗浄した後しばらく TN 計測値が変動し徐々に回復するとい う現象があった。計測器を点検しても異常はなかった
原因	試料導入ラインの薬液洗浄に過酸化水素水が使われていた 過酸化水素水は紫外吸収があるため、中間槽で洗浄液が置換するまでの間、TN 計測値が影響を受ける現象となっていた
解決策	計測器へ導入するまでの導入配管の洗浄時に薬液を使用するときは、TN オン ライン計測を中断し、試料が十分に置換された後、計測を再開するようにした

事例 4	試薬交換後に TN 計測値が振り切れた
現象	窒素の通常測定濃度は 2mg/L 付近で安定している 計測器の試薬交換後に計測を再開した直後から数時間に渡り、TN 計測値が振 り切れた。その後何もせずに通常濃度へ低下した 計測値が振り切れた際の排水を手分析したが、排水に異常はなかった
原因	試薬交換時の試薬置換操作を行わずに計測を再開したため、塩酸が注入され なかった TN 計の吸光度測定時に塩酸が注入されないと、pH調整ができずに吸光度測 定時の吸光度が高くなったためである
解決策	試薬交換作業後の操作は、計測器の取扱説明書に従って確実に行う 作業者が代わっても操作の手順に間違いが生じないように、試薬交換作業手 順を計測器に備え付けた