

11. 紫外吸光度による河川水中の有機汚濁物の測定と濾過処理の影響（第2報）

Measurement of Organic Polluting Matters in River Water by Ultraviolet Absorption and Effect of Sample Filtration on its Measurement (Part 2)

横田 秀幸 佐藤 泰昌

Hideyuki Yokota and Yasumasa Sato

1 緒言

紫外吸光度法による河川水中の有機汚濁物量を測定する場合、紫外吸光度は懸濁物による光散乱の影響を受けるため、¹⁾²⁾ 濾液についての吸光度を測定する方法や、濾過せずに原液のままその可視部の吸光を用いて懸濁物の補正を行う方法³⁾⁴⁾⁵⁾がとられている。

我々は前報⁶⁾で市内の河川水（29例）の紫外吸光度の測定に際し、濾過（東洋濾紙GA-200）の有無による各波長間の吸光度の違いをそれらの相関係数の差の有意検定から求め、長波長側に近いほど、その懸濁物の影響の大きいことが認められた。しかしながら水質特性値と紫外吸光度との相関は原液と濾液との間で有意差が認められなかった。今回の報告では前報の昭和51年度（12月～1月）の測定値（29件）と昭和52年度（2月～3月）の測定値（37件）を合せ、計68件のデータについて同様な相関分析を行ない、濾過処理が種々の相関関係に与える影響を検討し、紫外吸光による有機汚濁物量の測定法について検討したので報告する。

2 実験方法

主として前報の方法に従った。

BOD：工場排水試験法（JIS K0102）によった。
COD：直火5分加熱、 $\frac{1}{40}$ N KMnO₄ 酸性法によ

った。濾液のCOD（以下COD（ロ）と示す）は原液を東洋濾紙GA-200で濾過した液により原液のCOD（以下COD（原）と示す）と同時に測定した。懸濁物質量（SS）：工場排水試験法のGFP法によった。濾紙は東洋濾紙GA-200を使用した。硝酸態窒素（NO₃-N）：上水試験法のプルシンスルファニル酸法により日立分光光度計101型で吸光度を測定した。

UVA（紫外吸光度）：124型日立ダブルビーム分光光度計により紫外部（300 nm～200 nm）の測定を行った。

3 実験結果と考察

前報と同様、河川水の原液及び濾液について紫外吸光度のE₃₀₀、E₂₅₀、E₂₄₀、E₂₃₀、E₂₂₀、E₂₁₀及びCOD（原）、COD（ロ）、BOD、NO₃-N、SSの計17項目について相関係数を計算し（表1）、その結果にもとづいて種々の検討を行った。

3.1 紫外吸光の波長相互間の相関とその差の検定（類似性の検討）

原液及び濾液の紫外吸光度Eについて、波長相互間の相関係数は表1に示したようにいずれも高度に有意となった。これより波長相互間の吸光相関係数が波長によってどのような変動を示すかを表したのが図1、2である。次にこれらの相関係

数の差の検定より、波長による相関の類似関係を検討し、前報とほぼ同様な結果が得られた。即ち、300 nm ~ 240 nm 又は 230 nm の範囲 A と 220 nm ~ 210 nm の範囲 B 間に相関係数の違いが認められた。

◎濾液の紫外吸光について

(1) 長波長側の 300 nm, 250 nm, 240 nm については 220 nm 及び 210 nm に対する相関の間に有意差が認められなかった。300 nm の場合は 250 nm 及び 240 nm との相関の間に有意差が認められなかった。

(2) 短波長側の 220 nm については 300 nm, 250 nm, 240 nm に対してそれらの相関の間に有意差は認められず、又 210 nm では 300 nm, 250 nm, 240 nm, 230 nm に対してそれらの間に有意差は認められなかった。

(3) 中間型と考えられる 230 nm については、300 nm, 250 nm, 240 nm に対して、それらの間に相関の有意差は認められなかった。しかし 220 nm と 210 nm に対してはその間に有意の差が認められた。これより 230 nm は長波長側に属するものとみてよい。

◎原液の紫外吸光については濾液の場合と異り、濾過による懸濁物の影響が除かれなため、光散乱による相関係数の減少が予想された。全体的にみると濾液の場合と類似の関係も示したが、部分的には異った相関々係を示している。

3.2 紫外吸光に対する水質特性値の相関とその類似性

紫外吸光に対する水質特性値の相関を波長による変動として図 3 に示した。

3.2.1 COD, BOD, NO₃-N, SS と

紫外吸光との相関と波長による類似の範囲
これらの相関係数の相互の差の検定により波長による類似の範囲を求め、原液と濾液の場合を比較した。その結果、前報と同様な傾向を示した。

濾液の場合は COD について波長範囲 A (300 ~ 240 nm) では波長間の相関はいずれも高度に有

意を示したが、その間の相関に有意の差はなく、又範囲 B (220 ~ 210 nm) についても同様な結果を示した。範囲 A, B 間の相関については明らかに有意の差が認められた。NO₃-N の場合は COD のそれと同様な結果が得られた。なお、高度の有意を示したのは範囲 B で、範囲 A については範囲 B に比し低く、かつ 300 nm, 125 nm については相関は有意とならなかった。BOD, SS の場合はどの波長についても相関は高いが、波長による差は有意とならなかった。

原液については濾液の場合に比し、明確な関係はみられなかったが、濾液の場合と同様な傾向が認められた。これも懸濁物の影響によるものと考えられる。これより水質特性値の推定のための適切な波長は範囲 A と範囲 B からそれぞれ選択出来ることを示している。

3.2.2 紫外吸光に対する COD の相関について、COD (原) と COD (口) との差
紫外吸光度 E の COD (原) に対する相関 $r_{\text{COD(原), E}}$ と E の COD (口) に対する相関 $r_{\text{COD(口), E}}$ は共に有意に高いが、両者の相関係数の間の有意差は各波長について認められなかった。とくに、濾液の紫外吸光の場合、紫外吸光と COD との相関係数は範囲 A ではすべて 0.93 以上の値を示し、 $r_{\text{COD(原), E}}$ は $r_{\text{COD(口), E}}$ よりもほとんど低い値とならなかった。これは、COD (原) と COD (口) との相関係数 $r_{\text{COD(原), COD(口)}}$ が 0.9841 で非常に高い値を示していることによると思われる。

3.2.3 COD, BOD, NO₃-N, SS と紫外吸光との相関の濾過の有無による差

水質特性値と紫外吸光との各波長間による相関を原液の場合と濾液の場合とで比較すると、COD と BOD については波長 300 nm ~ 230 nm までは濾液の場合の方が高めで、220 nm ~ 210 nm では逆に原液の方が高くなる傾向を示した。しかし、原液の場合と濾液の場合との間で水質特性と

紫外吸光との相関係数の差検定で有意となったのはCODのみで、その有意の波長範囲はAであった。即ち、COD(原)では300 nm, 250 nm, 240 nm, 230 nm について濾液の方が有意に高かった。これよりCODでは濾過処理の有無が影響を受ける範囲はAであることが示された。NO₃-N, SSについては共に原液と濾液の間に相関の差は認められなかった。

3.2.4 懸濁物の光散乱による吸光

原液は濾液に懸濁物を添加したものと考えられるから、懸濁物による光散乱の吸光度を原液の吸光度E(原)と濾液の吸光度E(ロ)との差E(原)-E(ロ)で表すとすれば、原液の吸光度E(原)は濾液の吸光度E(ロ)と懸濁物による吸光度で表わされる。今、COD(原)をy, E(原)をx, E(ロ)をx₁, E(原)-E(ロ)をx₂で表わすと、これより、COD(原)とE(原)との相関係数をr_{yx}, COD(原)とE(ロ)との相関係数をr_{yx₁}, E(原)-E(ロ)とCOD(原)との相関係数をr_{yx₂}とすれば、前報⁴⁾のr_{yx}の算出式、

$$r_{yx} = \frac{r_{yx_1} + r_{yx_2} \frac{\sqrt{S_{x_2 x_2}}}{\sqrt{S_{x_1 x_1}}}}{\sqrt{1 + \frac{S_{x_2 x_2}}{S_{x_1 x_1}} + 2r_{x_1 x_2} \frac{\sqrt{S_{x_2 x_2}}}{\sqrt{S_{x_1 x_1}}}}} \quad (1)$$

(S_{x₁x₂}, S_{x₂x₂} は偏差平方和)

によりr_{yx}が求められる。

COD(原)とE(ロ)との相関が懸濁物の光散乱による効果によりCOD(原)とE(原)の相関が低められることをr_{yx} ≤ r_{yx₁}で表わせば、この関係式が成立するために(1)式より(3)式を導いた。

(1)式を

$$r_{yx} = r_{yx_1} \times \left[\frac{1 + \frac{r_{yx_2}}{r_{yx_1}} \frac{\sqrt{S_{x_2 x_2}}}{\sqrt{S_{x_1 x_1}}}}{\sqrt{1 + \frac{S_{x_2 x_2}}{S_{x_1 x_1}} + 2r_{x_1 x_2} \frac{\sqrt{S_{x_2 x_2}}}{\sqrt{S_{x_1 x_1}}}}} \right]$$

とし〔 〕内をkとおけば、kは

$$k = \frac{1 + \frac{r_{yx_2}}{r_{yx_1}} \frac{\sqrt{S_{x_2 x_2}}}{\sqrt{S_{x_1 x_1}}}}{\sqrt{1 + \frac{S_{x_2 x_2}}{S_{x_1 x_1}} + 2r_{x_1 x_2} \frac{\sqrt{S_{x_2 x_2}}}{\sqrt{S_{x_1 x_1}}}}} \quad (2)式$$

この場合r_{yx₁}, r_{yx₂}, r_{x₁x₂} > 0 であるので、0 < k ≤ 1 ならば、r_{yx₁} ≥ r_{yx} となる。ゆえに上式より

$$\frac{\sqrt{S_{x_2 x_2}}}{\sqrt{S_{x_1 x_1}}} + 2r_{x_1 x_2} \frac{r_{yx_2}}{r_{yx_1}} \geq 0 \quad (3)式$$

が成立することが条件となる。

3.2.5 懸濁物の紫外吸光度とCOD, SSとの関係

すでに述べたように、原液と濾液の場合を比較したときに、原液中の懸濁物の存在が紫外吸光度相互の相関、又は吸光度と汚濁物量との相関を攪乱し、低めている要因になっていることが予測された。紫外吸光度相互の関係については、単純に懸濁物の光散乱による攪乱だけの問題にすればよいが、これに水質汚濁物質が関係すると、懸濁物と汚濁物質との相関(例えばCOD)があるために攪乱の程度も複雑となる。

(1) 懸濁物の光散乱による紫外吸光：各波長についてE(原)とE(ロ)との差(E(原)-E(ロ)=E(懸))の有意性をみるために、E(原)とE(ロ)について対応のある平均値の差の検定を行ったところ、全ての波長について高度に有意となった(有意水準0.1%)。これにより河川水中の懸濁物の光散乱による吸光度の有意なことが確かめられた。

(2) 懸濁物のCOD値：COD(原)とCOD(ロ)の値の差(COD(原)-COD(ロ)=COD(懸))の有意性をみるために、COD(原)の平均値7.07 ppmとCOD(ロ)の平均値5.55 ppmについて対応のある平均値の差の検定を行ったところ、高度に有意となった(有意水準0.1%)。これより懸濁物が原液のCOD値が濾液のCOD

値よりも高い要因となっていること、即ち懸濁物それ自身がCOD値を示すものと考えてよいと思われる。

(3) 懸濁物のCOD値(COD(懸))と紫外吸光度E(懸)との相関:各波長についてCOD(懸)とE(懸)との相関係数 $r_{\text{COD(懸), E(懸)}}$ はいずれも有意で高く、その範囲は0.6785~0.6510であった。しかし、COD(口)と濾液の場合の吸光度E(口)との相関係数 $r_{\text{COD(口), E(口)}}$ の0.9309~0.9477(範囲A)よりもかなり低く、その差も有意であった。

(4) SSと懸濁物の吸光度E(懸)との相関:SSとE(懸)との相関係数 $r_{\text{SS, E(懸)}}$ は各波長について0.6006~0.5155の範囲にあり、いずれも有意に高かった。しかし、 $r_{\text{SS, E(懸)}}$ と $r_{\text{COD, E(懸)}}$ との差は有意とならなかった。

(5) SSと懸濁物のCODとの相関:SSとCOD(懸)との相関係数 $r_{\text{SS, COD(懸)}}$ は0.7555で高く有意であったが、0.9以上を示すほどのものではなかった。

3.2.6 原液における紫外吸光度とCODとの相関係数の推定

すでに懸濁物に関して検討した結果より、再び3.2.3で述べた $r_{\text{COD, E(原)}}$ と $r_{\text{COD, E(口)}}$ との差について次のような関係式を導くことが出来る。

$$\text{COD}(\text{原}) = \text{COD}(\text{口}) + \text{COD}(\text{懸}) \quad \dots\dots(4)\text{式}$$

$$\text{E}(\text{原}) = \text{E}(\text{口}) + \text{E}(\text{懸}) \quad \dots\dots(5)\text{式}$$

これより、原液のCOD(COD(懸))と原液の吸光度(E(原))との相関係数 $r_{\text{COD(原), E(原)}}$ を求める式は次のようになる。

$$r_{yx} = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{yy} \cdot S_{xx}}} = \frac{S_{x_1+x_2, y_1+y_2}}{\sqrt{S_{y_1+y_2, y_1+y_2} \cdot S_{x_1+x_2, x_1+x_2}}} = \frac{S_{x_1y_1} + S_{x_1y_2} + S_{x_2y_1} + S_{x_2y_2}}{\sqrt{(S_{y_1y_1} + S_{y_2y_2} + 2S_{y_1y_2}) \times (S_{x_1x_1} + S_{x_2x_2} + 2S_{x_1x_2})}} \quad \dots\dots(6)\text{式}$$

この(6)式をさらに変形し、 r_{yx} に対する $r_{y_1x_1}$ や $r_{y_2x_2}$ の効果を説明出来るようにしなければならないのであるが、今後検討するつもりである。

一般に原液におけるCOD(原)と紫外吸光度E(原)との相関係数 r_{yx} が濾液における $r_{y_1x_1}$ よりも有意に低いことは3.2.5の(3)で触れたように $r_{y_2x_2}$ が $r_{y_1x_1}$ に比してかなり低いことに原因するのではないかと想像される。これは懸濁物による光散乱の一部分しかCOD(懸)値に寄与せず、他の部分は単に検液の紫外吸光を攪乱するだけのものと考えられるからである。

3.3 紫外吸光度による有機汚濁物量の推定式

(1) 原液のCODの推定式:COD(原)の推定式で最も適切な波長の組合せは3.2で示したが、懸濁物の影響を除いた濾液における紫外吸光度E240(口)が最も適当と考えられる。ゆえに、E240(口)による推定式は

$$\text{相関係数: } r_{\text{COD(原), E240(口)}} = 0.9459$$

$$\text{回帰式: } \text{COD}(\text{原})\text{ppm} = 42.95 \text{E}240(\text{口}) - 0.03$$

測定の前平均値の予測の95%信頼区間の幅:

$$\text{Dx}_1 = \pm 4.37 \text{ ppm}$$

であった。

これに対して原液の吸光度E240(原)を採用すると、懸濁物による攪乱の影響が残るが、この場合のE240(原)による推定式は

$$\text{相関係数: } r_{\text{COD(原), E240(原)}} = 0.8859$$

$$\text{回帰式: } \text{COD}(\text{原})\text{ppm} = 27.76 \text{E}240(\text{原}) - 0.16$$

$$\text{信頼区間の幅: } \text{Dx}_2 = \pm 6.25 \text{ ppm}$$

であった。しかし、このE240(原)にさらに第二の変数として懸濁物の吸光度に相当するE240(懸)を加えると、その推定式の重相関係数

は $r_{\text{COD(原), E240(懸)}$ であり、回帰式は
 回帰式は $\text{COD(原)}_{\text{ppm}} = 42.33 \text{ E 240(懸)} - 0.05$ で、信頼区間の幅
 $D\bar{x}_1, \bar{x}_2$ は 4.41 ppm と減少し、濾液の場合の
 E 240(口) のみによる推定とほぼ一致した。

(2) BODの推定式: COD(原)の推定の場合と同様で、濾液における紫外吸光度 E 240(口) が最も適当である。ゆえに、 E 240(口) による推定式は

相関係数: $r_{\text{BOD, E240(口)}} = 0.8145$

回帰式: $\text{BOD}_{\text{ppm}} = 25.37 \text{ E 240(口)} + 1.51$

信頼区間の幅: $D\bar{x}_1 = \pm 5.36 \text{ ppm}$

となった。

この報告で懸濁物というのは 0.8μ 以上の懸濁物をいう(東洋濾紙の GA-200 の平均孔径が 0.8μ のため)。

4 まとめ

(1) CODと紫外吸光度との相関関係を原液と濾液で比較したところ、有意の差を示した波長の範囲は原液のCODの場合 $300 \text{ nm} \sim 240 \text{ nm}$ で、濾液のCODの場合 $300 \text{ nm} \sim 230 \text{ nm}$ であった。

(2) 河川水中の懸濁物は単に紫外外部光束を散乱させて吸光度を増加させるだけではなく、水中の有機汚濁物量(とくにCOD値)との直接的な関連が大きい。例えば、原液のCODと濾液のCODの値の差が有意であったことから、懸濁物それ自体が検水中のCODを増加させる要素を有しているといえる。又懸濁物の光散乱による紫外吸光は同時にCODとの相関が有意なことから、検水のCOD値についても寄与しているといえるが、濾液のCODと濾液の紫外吸光との相関関係と比較するとかなり低いので、紫外吸光(光散乱)の一部分しかCODに寄与していないものと推定される。

(3) 原液のCODの推定には濾液の紫外吸光度

E 240(口) が最も適当である。その推定式は

相関係数: $r_{\text{COD(原), E240(口)}} = 0.9459$

回帰式: $\widehat{\text{COD}}(\text{原})_{\text{ppm}} = 42.95 \text{ E 240(口)} - 0.03$

測定値の平均の予測の95%信頼区間の幅:

$D\bar{x}_1 = \pm 4.37 \text{ ppm}$

である。

原液のCODの推定に原液の吸光度 E 240(原) の他に懸濁物の吸光度 E 240(懸) を加えた場合上式と同程度に推定出来る。その推定式は

重相関係数: $r_{\text{COD(原) \cdot E 240(原), E 240(懸)}}$

$= 0.9461$

回帰式: $\widehat{\text{COD}}(\text{原})_{\text{ppm}} = 42.79 \text{ E 240(原)} -$

$42.33 \text{ E 240(懸)} - 0.05$

信頼区間の幅: $D\bar{x}_1, \bar{x}_2 = \pm 4.41 \text{ ppm}$

である。

BODの推定に濾液の紫外吸光度 E 240(口) が適当である。その推定式は

相関係数: $r_{\text{BOD, E240(口)}} = 0.8145$

回帰式: $\widehat{\text{BOD}}_{\text{ppm}} = 25.37 \text{ E 240(口)} + 1.51$

信頼区間の幅: $Dx_1 = \pm 5.36 \text{ ppm}$

である。

5 文献

- 1) 小倉紀雄: 日化, 90, 7, 601, (1969)
- 2) 上田彬博ほか: 京都府衛公研年報, 第22号, 75, (1977)
- 3) 佐々木俊俊行ほか: 第4回公害防止研究発表会講演集, 67, (1977)
- 4) 上養義則ほか: 水処理技術, 20, 5, 1 (1979)
- 5) 大関正春ほか: 新潟公害研報告3, 72, (1978)
- 6) 横田秀幸ほか: 札幌市衛生研究所報, 4, 114, (1976)

表1 紫外吸光度Eと水質汚濁物量の相関係数(1)

n = 68		原液						濾液						原液	濾液	原液				平均値	標準偏差 σn		
		300	250	240	230	220	210	300	250	240	230	220	210	COD	COD	BOD	NO ₃	SS					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
原液	300	1																		0.1766	0.1454		
	250	2	0.9954																		0.2343	0.1923	
	240	3	0.9920	0.9991																	0.2586	0.2122	
	230	4	0.9676	0.9825	0.9888																0.3480	0.2621	
	220	5	0.8506	0.8734	0.8892	0.9452															0.5585	0.3601	
	210	6	0.7203	0.7461	0.7666	0.8486	0.9723														0.8436	0.5030	
濾液	300	7	0.8955	0.9206	0.9303	0.9394	0.8641	0.7562													0.0961	0.0883	
	250	8	0.8974	0.9262	0.9364	0.9481	0.8751	0.7689	0.9969												0.1435	0.1289	
	240	9	0.8934	0.9233	0.9345	0.9508	0.8873	0.7862	0.9955	0.9993											0.1641	0.1465	
	230	10	0.8595	0.8937	0.9097	0.9497	0.9402	0.8722	0.9713	0.9787	0.9847											0.2471	0.1955
	220	11	0.7131	0.7499	0.7737	0.8572	0.9653	0.9744	0.8314	0.8417	0.8578	0.9321										0.4539	0.3018
	210	12	0.5941	0.6293	0.6556	0.7575	0.9233	0.9789	0.7051	0.7165	0.7367	0.8390	0.9771									0.7342	0.4568
原液	COD	13	0.8428	0.8724	0.8859	0.9081	0.8536	0.7644	0.9330	0.9426	0.9459	0.9408	0.8249	0.7168							7.0171	6.6499	
濾液	COD	14	0.7963	0.8351	0.8519	0.8849	0.8457	0.7649	0.9309	0.9417	0.9464	0.9477	0.8419	0.7361	0.9841						5.5456	5.5828	
原液	BOD	15	0.7275	0.7612	0.7776	0.8196	0.8132	0.7627	0.7821	0.8041	0.8145	0.8418	0.7880	0.7194	0.8917	0.8840					5.6721	4.5612	
	NO ₃	16	0.1745	0.1919	0.2139	0.3277	0.5902	0.7319	0.1821	0.1939	0.2207	0.3631	0.6492	0.7697	0.2168	0.2219	0.3610				0.7985	0.5555	
	SS	17	0.5281	0.4895	0.4805	0.4483	0.3787	0.3156	0.3452	0.3476	0.3473	0.3285	0.2628	0.2248	0.4402	0.3184	0.4232	0.1450			18.4412	17.8773	
		18																					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			

相関係数の有意水準 α = 0.05 0.2395 *
 0.01 0.3101 **
 0.001 0.3918 ***

表 2 紫外吸光度 E と水質汚濁物量の相関係数 (2)

n = 68

		原液 (E)		濾液 (E)		原液-濾液 (E)		原液	濾液	原液	原液-濾液	S S	
		(波長)	240	210	240	210	240	210	COD	COD	BOD		COD
			1	2	3	4	5	6	7	8	9		10
原液 (E)	240	1	1										
	210	2	0.7666	1									
濾液 (E)	240	3	0.9345	0.7862	1								
	210	4	0.6556	0.9789	0.7367	1							
原液-濾液 (E)	240	5	0.8224	0.5188	0.5661	0.3408	1						
	210	6	0.7924	0.5136	0.5424	0.3276	0.9685	1					
原液	COD	7	0.8859	0.7644	0.9459	0.7168	0.5397	0.5249	1				
濾液	COD	8	0.8519	0.7649	0.9464	0.7361	0.4603	0.4464	0.9841	1			
原液	BOD	9	0.7776	0.7627	0.8145	0.7194	0.4990	0.5061	0.8917	0.8840	1		
原液-濾液	COD	10					0.6699	0.6561	0.7594	0.6319	0.6537	1	
	S S	11	0.4805	0.3156	0.3473	0.2248	0.5577	0.5155	0.4402	0.3184	0.4232	0.7555	1
	平均値		0.2586	0.8436	0.1641	0.7342	0.0945	0.1093	7.017	5.545	5.672	1.472	18.44

〔原液〕

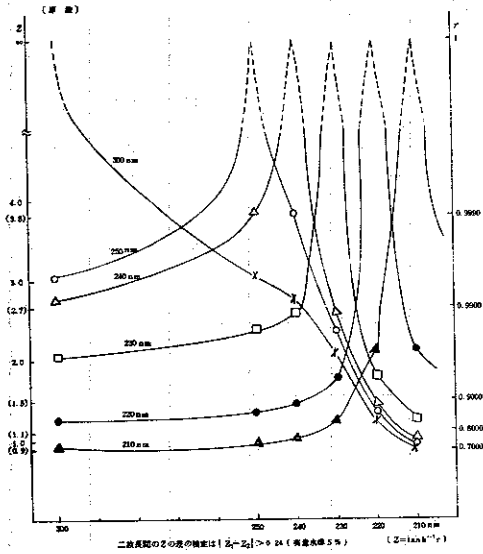


図1 各波長における紫外吸光度相互間の相関係数(r)及びその変換値(Z)

〔濾液〕

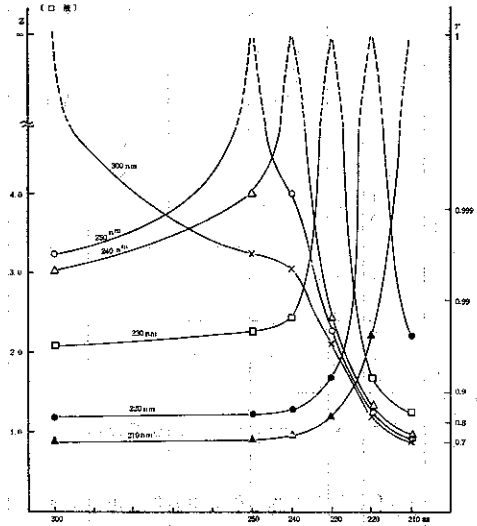


図2 各波長における紫外吸光度相互間の相関係数(r)及びその変換値(Z)

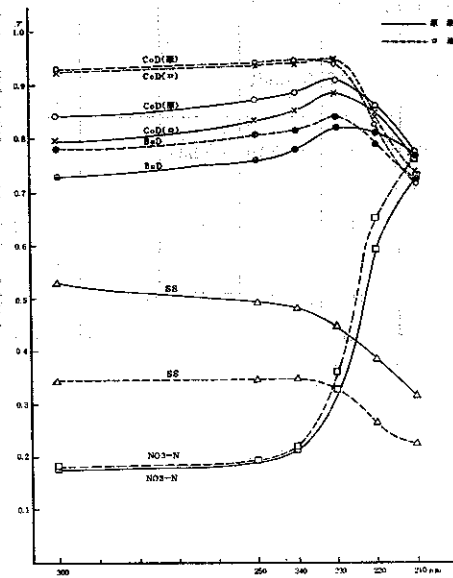


図3 紫外吸光度に対する水質汚濁物量の相関係数の波長による変動