

COD_{Mn}測定方法の変更に伴う測定値への影響に関する調査

松田 貴志, 山瀬 敬治, 佐藤 寿信^{*1}, 阿部 奈望, 朝見 将太

Examination of the effect of changes in measurement method for COD_{Mn}

Takashi Matsuda, Keiji Yamase, Toshinobu Sato, Nami Abe, Shota Asami

Key Words : 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量COD_{Mn}, 日本産業規格JIS, ウィルコクソンの符号順位検定Wilcoxon signed rank test

要 旨

100°Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (COD_{Mn}) の測定について、試料を希釈する場合における試料の適量の判断基準を従来の基準から九州の多くの自治体で採用されている別の基準に変更した場合に測定値に与える影響を検証した。

過去5年分の測定データを使用して、判断基準を変更した場合の測定値への影響の有無とその大きさを評価した。

解析の結果、COD_{Mn}の測定値は統計的に有意に上昇し、また、その影響の程度は、数%~20%程度の上昇となることが予測された。

はじめに

本県では、「JISK0102:2016工場排水試験方法 17 100°Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (COD_{Mn})」¹⁾ (以下「JIS法」という。)に基づき事業場等のCODを測定している。JIS法では、試料を希釈する場合における試料の適量の判断基準として、「30分間加熱した後の5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の残留量が4.5~6.5mLとなる量」と規定されているが、当所では「残存量が4.5~5.5mLとなる量」で運用してきた。よって、JIS法よりも適量の試料と判断される希釈倍率の許容範囲が狭く、過マンガン酸カリウム溶液の残存量が4.5~5.5mLの範囲に入らなかった場合は、JIS法で規定される5.5~6.5mLの範囲に入っていたとしても、再分析を実施していた。

一方で、令和5年度に開催された第49回九州衛生環境技術協議会で各自治体の測定方法を照会したところ、JIS法どおりの「試料の適量の判断基準」を採用しているところがほとんどであった。

こうした背景から、今後の当所におけるCOD_{Mn}の測定に係る試料の適量の判断基準をJIS法のとおりとし、分析業務を効率的に進めるため、判断基準を変更した場合に測定値にどの程度影響が出るかを過去の測定データを用いて検証したので報告する。

方 法

1 使用データ

平成30年度から令和4年度までに、県の監視計画に基づいて当所に搬入された特定事業場排水及び産業廃棄物最終処分場の浸透水に係るCOD_{Mn}測定値を対象とした。表1に各年度の解析対象検体数を示す。

2 測定値に係る影響の検証

2.1 5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の残留量に応じた測定値の分類

1つの検体に対し、JIS法どおりの残存量をもとに算出したCOD_{Mn}の測定値をCOD_{Mn_2}、当所で運用してきた残存量をもとに算出したCOD_{Mn}の測定値をCOD_{Mn_1}とした。

2.2 残存量の違いによる測定値への影響の大きさ

各検体について、COD_{Mn_1}に対するCOD_{Mn_2}の比を比較した。また、両測定値の因果関係を単回帰分析による回帰式を用いて評価した。

2.3 残存量の違いによる測定値への影響の有無

すべての検体 (n=227) に係るCOD_{Mn_1}の標本を群1、COD_{Mn_2}の標本を群2とした。

2.3.1 データの正規性の検定

R²⁾を使用して各群のデータをシャピロ・ウィルク検定で検定した (有意水準5%)。

2.3.2 対応のある群間の代表値の比較

正規分布せず、対応のあるデータに適応できるウィルコクソンの符号順位検定を用いて、各群の代

※1 南部保健所

表値の比較検定を行った（有意水準5％）。正規性の検定と同様に解析にはRを使用した。

結果

1 残存量の違いによる測定値への影響の大きさ

図1にCOD_{Mn_1}に対するCOD_{Mn_2}の比の箱ひげ図を示す。箱ひげ図の箱は、75％値から25％値までを示し、ひげは正負方向に箱の長さの1.5倍までの区間を示す。また、表2にCOD_{Mn_1}に対するCOD_{Mn_2}の比の平均値、最大値、最小値及び中央値を示す。COD_{Mn_1}に対するCOD_{Mn_2}の比は、平均値が1.06、中央値が1.05と5％程度高い値となった。一方で、最大値は1.23と20％程度高く、箱ひげ図に係るひげの上端を超えるデータが3個発生した。COD_{Mn_1}に対するCOD_{Mn_2}の測定値を散布図として図2に示す。COD_{Mn_1}の測定値を説明変数としてCOD_{Mn_2}の測定値を推定する回帰式を最小2乗法により求めたところ、回帰式の回帰係数は1.13、決定係数(R²)は0.994となった。データが正規分布に従うと仮定し、回帰係数のt検定を行ったところ、5％の有意水準で有意となった。よって、解析対象とした全データからは、COD_{Mn_2}がCOD_{Mn_1}よりも10％程度高い値となると予測される。

2 データの正規性の検定

シャピロ・ウィルク検定の結果、p値が有意水準5％を下回ったためデータの分布が正規分布に従わないと判断した。

3 対応のある群間の代表値の比較

ウィルコクソンの符号順位検定の結果、2群間の代表値（中央値）に差がないという帰無仮説は棄却されたため、2群間の代表値には有意な差があると判断した。

考察

COD_{Mn}測定方法を当所での従来からの方法からJIS法どおりに変更した場合、COD_{Mn}の測定値は統計的に有意に上昇し、また、その影響の程度は、数％～20％程度の上昇となることが予測される。

これに関して、JIS法に基づき試料を希釈した場合は反応量が少なくなり、反応途中に残存する過マンガン酸イオンの濃度が高くなることから、有機物等の酸化率が幾分か大きくなる³⁾ためと考えられる。

参考文献

- 1) 一般財団法人日本規格協会. “JISハンドブック53環境測定II水質2023”. 一般財団法人日本規格協会, 2023, p. 645
- 2) R Core Team (2022). R: A language and environment for statistical computing.
- 3) 一般財団法人日本規格協会. “JIS使い方シリーズ 詳解 工場排水試験方法 [JIS K 0102: 2019] 改訂6版. 一般財団法人日本規格協会, 2019, p102

表1 各年度の解析対象検体数

年度	調査検体数
R4	51
R3	51
R2	34
R1	51
H30	40
合計	227

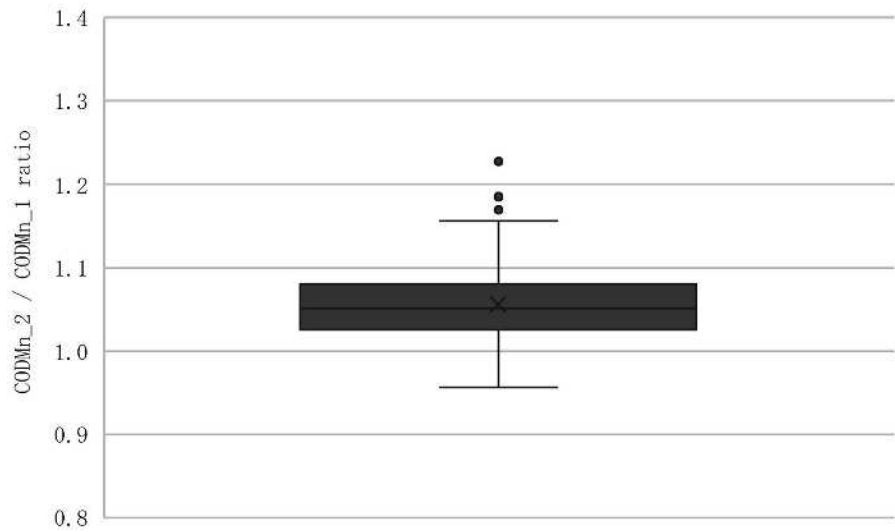


図1 COD_{Mn}_1に対するCOD_{Mn}_2の比の箱ひげ図

表2 COD_{Mn}_1に対するCOD_{Mn}_2の比の平均値, 最大値, 最小値及び中央値

平均値	1.06
最大値	1.23
最小値	0.96
中央値	1.05

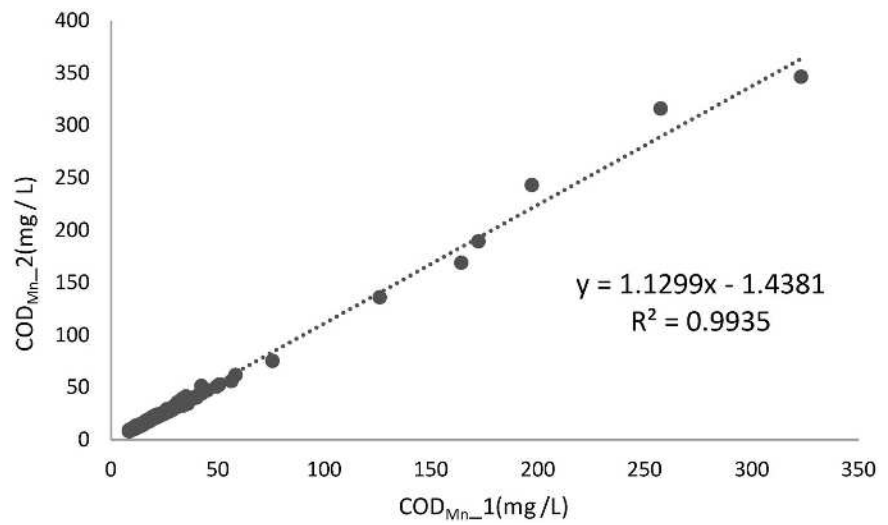


図2 COD_{Mn}_1に対するCOD_{Mn}_2の散布図と回帰式

