



Be Right™

HACH BioTector (バイオテクター)

# BOD、COD、TOC 及び UV計の相関



株式会社 ハック・ウルトラ (HACH JAPAN Office)

TEL 03-5232-1621 FAX 03-5232-0555

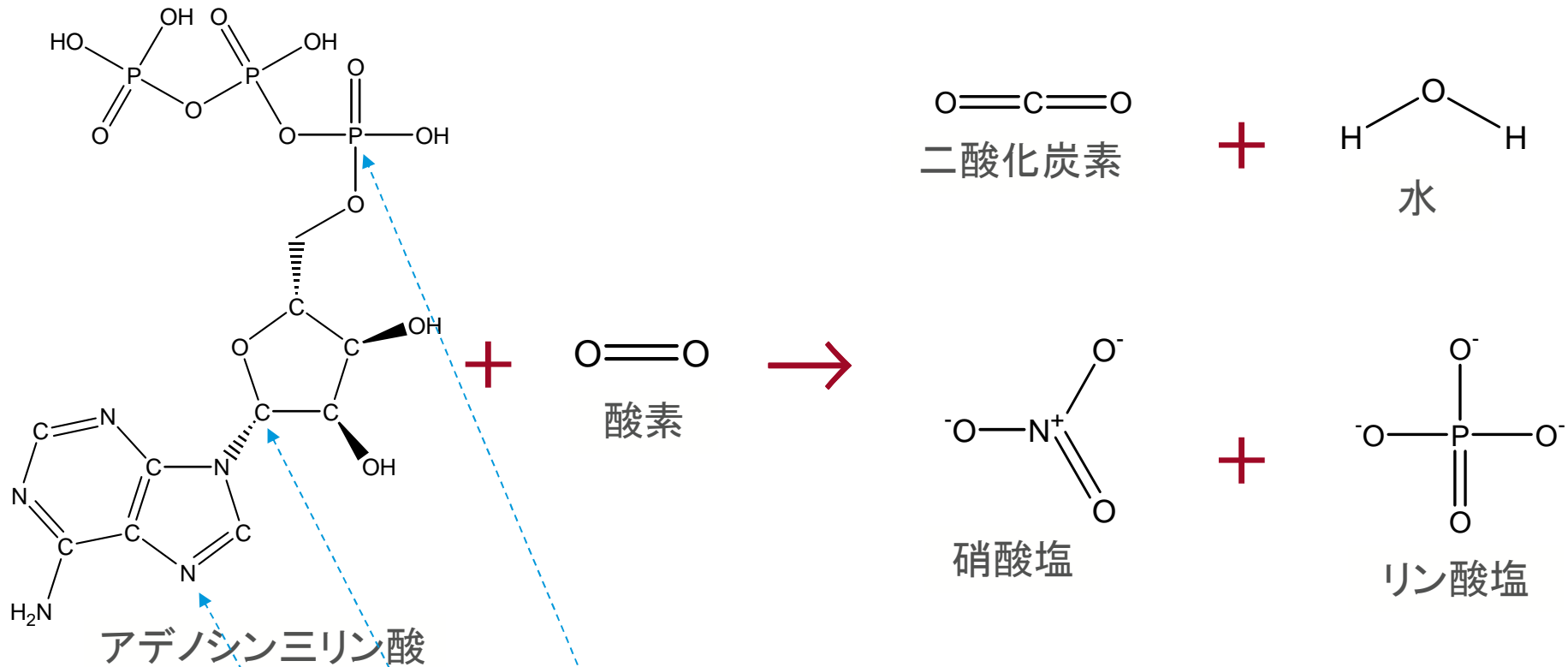
<http://www.hachultra.jp>

# 複雑な水質分析



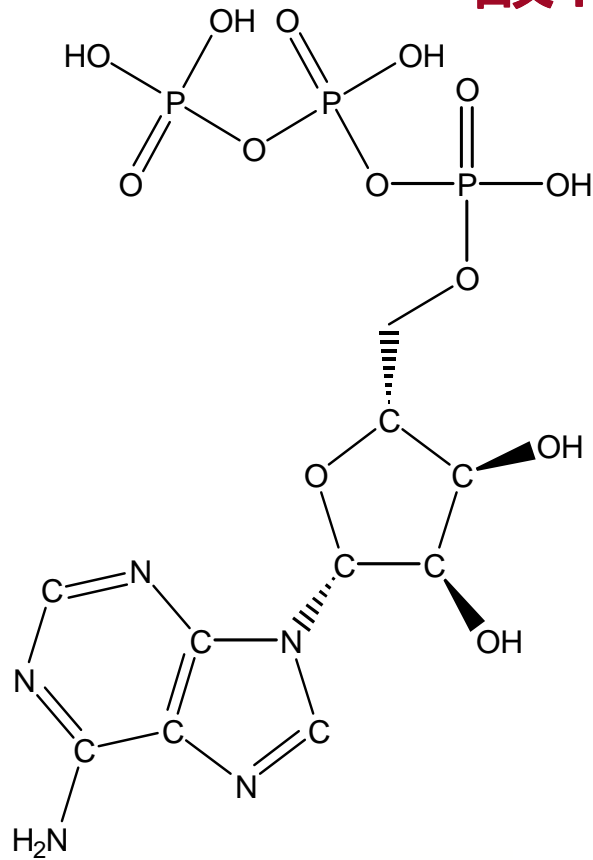
# 酸化分解とは？

炭素、窒素、リン化合物の酸化分解：



窒素、炭素 及び リン化合物 が  $\text{NO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{PO}_4$  と  $\text{H}_2\text{O}$  へ酸化分解される

# 酸化分解とは?



アデノシン三リン酸

$C_{10}H_{10}N_5O_{13}P_3$   
Exact Mass: 500.95  
Mol. Wt.: 501.13

C, 23.97; H, 2.01; N, 13.98; O, 41.50; P, 18.54

## 酸化過程

$CO_2 = 10$  モル

20の酸素原子と結合

$H_2O = 5$  モル

5の酸素原子と結合

$NO_3 = 15$  モル

15の酸素原子と結合

$PO_4 = 12$  モル

12の酸素原子と結合

酸素必要数の合計 = 52の酸素原子

13の酸素原子が既に含まれています

したがって39の酸素原子を周囲から供給します

TOC = 240 mgC/L

COD = 1245 mgO/L

# BOD、COD 及び TOCの定義

## 生化学的酸素要求量(BOD):

BODとは河川や港湾から採取された水に含まれる有機物を、生物分解する間に消費される酸素量をさします。BODは有機物の含有量の間接的な測定法として用いられています。

BODの測定には実験室レベルの分析で5～7日間を要します。

## 化学的酸素要求量(COD):

CODは強力な酸化剤を用いて有機物を酸化分解する為に必要とされる酸素量です。それはBODと似通っています。

CODの測定には通常1～2時間を要します。

## 全有機炭素(TOC):

TOCとはサンプル中に含まれる有機炭素の全体量です。有機物による汚濁を判断する基準として用いられます

TOCの測定にはオンライン測定で数分で結果が出ます。

# BOD, COD 及び TOCの比較

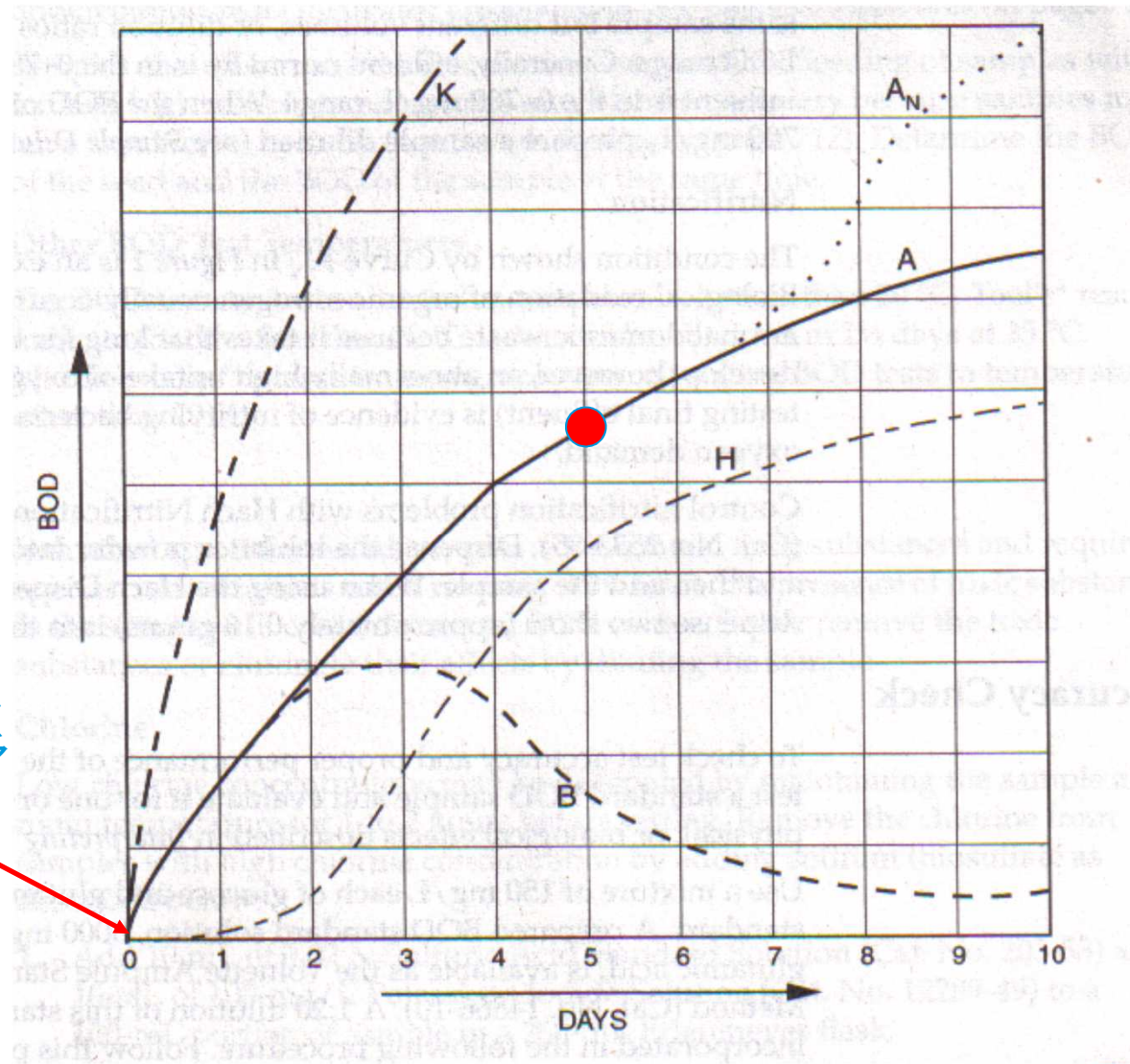
測定項目	1測定のコスト	干渉物質	酸化電位 (ボルト)	精度 / 再現性	測定時間	有害廃棄物の発生
BOD5	45円	亜硝酸塩、硫化物、塩化物、鉄、酸	N/A 生化学反応	± 15%	5日間	無し
CODcr	45円	Nitrite, Sulfide, Chlorides, Iron, Acids	1.33	± 8%	2 時間	有り (クロム、酸、水銀、銀等の化合物)
CODmn	45円	Nitrite, Sulfide, Chlorides, Ammonia*, Iron, Acids	1.49	不明 代表値として 有機化合物の 酸化力は80%以下	1 時間	有り (酸、水銀、銀等の化合物)
TOC	2.3円	Inorganic Carbon	2.8 (ヒドロキシル・ラジカルの例)	± 3%	7 分以下	無し

出典: Instrumentation Testing Association (ITA) [www.instrument.org](http://www.instrument.org)

# BOD測定の問題点

- BODの測定には一般的に5～7日間を要します。  
現在の技術では、オンライン測定に利用できる測定間隔にはなりません。
- 幾つかのメーカーは、オンラインでの利用が可能な高速処理チャンバーを用いたBOD計を提供できると言っています。  
それらの装置は、10分程度の反応で、5～7日間後の生物反応を推測しています。次ページのグラフを見ていただければ、利用する微生物の種類や量、サンプルの流量に大きく依存しており、推測が極めて難しい事をご理解いただけるかと思えます。
- それらのタイプのオンライン測定器は、主に有毒物の検知を目的として作られています。
- これらの分析器で使用する微生物を維持管理する為のコストは極めて高価です。適切な排水や空気、電源の供給が喪失すれば微生物は簡単に死滅してしまいます。  
再度、適切な測定が行われる状態まで、微生物を培養し回復するまでには長い時間を必要とします。

# BOD値の経過時間の相関グラフ



最初の10分間の反応  
から5日後の結果を予  
測する



# COD測定の問題点

- CODの測定には一般的に1~2時間を要します。  
現在の技術では、オンライン測定に利用できる測定間隔にはなりません。
- 既存の市場にある“オンラインCOD計”は、部分的な酸化反応から相関値としてCODを推測することで、分析時間を短縮しています。
- 分析室レベルのCOD計でも一般的には±10% ~ ±15%の精度となります。  
ですから、部分酸化反応からCODを推測するオンライン計測の精度は、疑わしいと言わざるを得ません。
- 一部の化合物が含まれる場合(例:亜硝酸塩)、COD値にプラス方向の影響を及ぼします。
- また、反対に一部の化合物は(例:塩化物)、COD値にマイナス方向の影響を及ぼします。
- COD<sub>CR</sub> (ニクロム酸カリウム)法を用いた分析の場合、酸化力は強いが有害物質が排出される為、日本ではほとんど用いられていない。
- COD<sub>MN</sub> (過マンガン酸カリウム)法は広く日本で用いられてますが、酸化力が弱くCOD<sub>CR</sub>法に比べて
- COD測定は、塩分や油、脂肪、グリス等が含まれているサンプルの測定には適していません。

## 代表的な酸化剤の酸化力(酸化電位)

酸化剤	電位 (V)
フッ素	2.87
ヒドロキシルラジカル	2.8
酸素ラジカル	2.42
オゾン	2.07
硫酸ラジカル	2.01
過酸化水素	1.78
過マンガン酸塩	1.49
塩素	1.36
重クロム酸塩	1.33
酸素	1.23
次亜塩素酸塩	0.9
水素	0

COD<sub>CR</sub>法では重クロム酸塩が、COD<sub>MN</sub>法では過マンガン塩が主に使用されます。

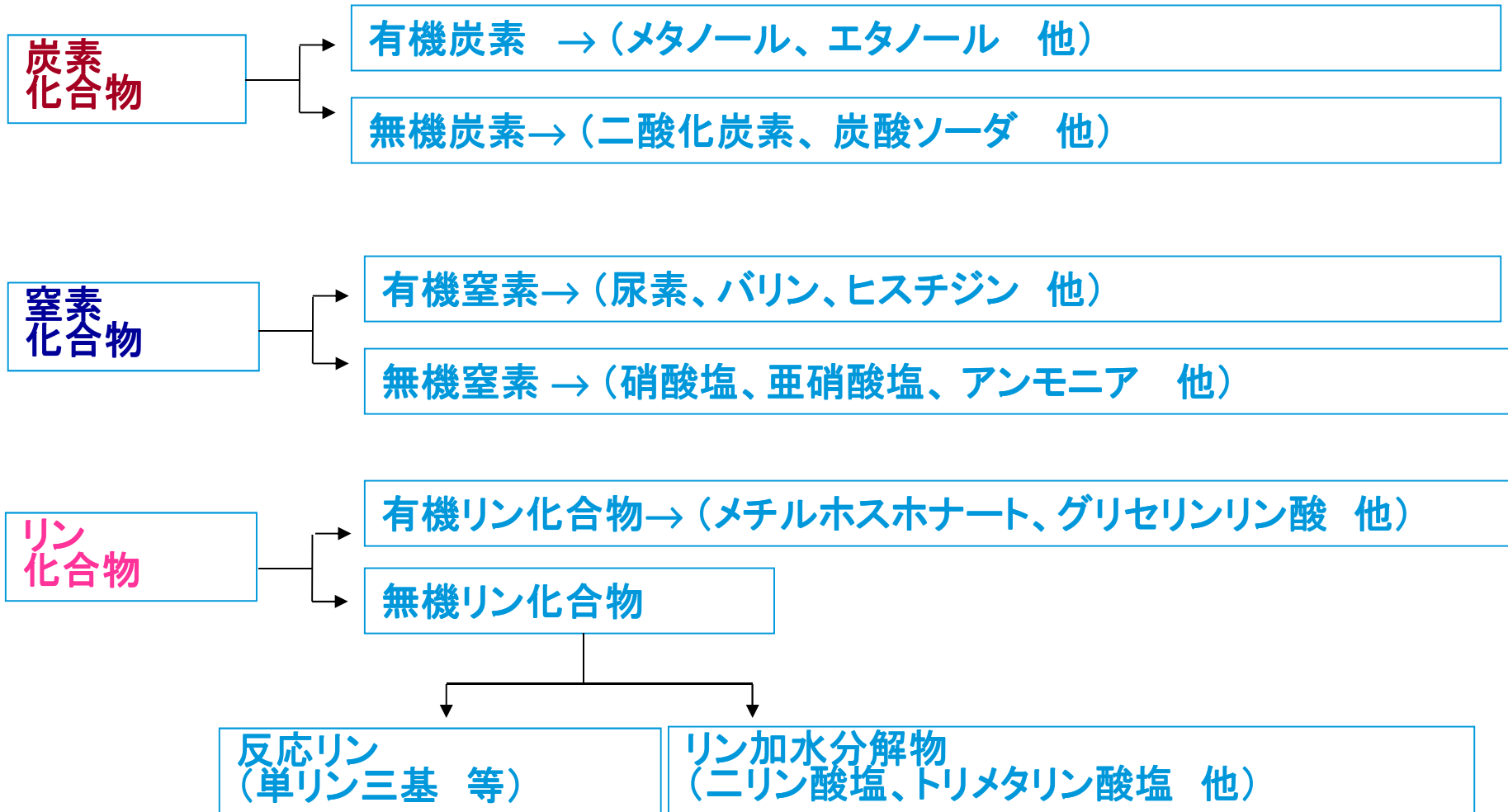
# TOC測定の特徴

- 事前にCOD値との相関係数を調べておくことで、オンラインTOC計はサンプルを完全酸化し、COD測定に置き換える事が出来ます。
- BioTector TOC計は、安定して信頼のおける（読み値の±3% の精度）測定が行えます。
- BioTectorは、SS分や塩分、脂肪、グリシ等の油分を含んだサンプルでもオンラインTOC測定が行えるように設計されています。
- BioTectorは通常は半年毎（約43,000回の測定）のメンテナンスしか必要としません。
- Biotectorを用いれば COD換算値を最短6分程度で測定出来ます。
- BioTectorは粒径2mmまでの固形分はフィルターを介さずに測定できます。よって固形分を含んだ全ての有機物を測定しますので、COD値との相関係数を求める際には、無濾過で固形分も粉碎、均質化した状態でのCOD測定値を用います。
- BioTectorは既定のTOC標準液を用いて校正や精度確認を行う事が出来ます。
- TN(全窒素)/TP(全リン)測定モジュールを追加すれば、COD値と富栄養化のリアルな相関を得る事も出来ます。

## TOC と COD の相関表

NAME	TOC, TN & COD Result for 1000mg/l Solvent			Ratios	
	TOC (mgC/l)	TN (mgN/l)	COD (mgO/l)	TN:TOC	COD:TOC
Acetamide	407	237	2305	0.58	5.66
Acetic Acid	400		1067		2.67
Acetone	621		2206		3.55
Acetonitrile	585	341	3317	0.58	5.67
Alanine	405	157	1888	0.39	4.66
Benzene	923		3077		3.33
Butanol	649		2595		4.00
Butyric Acid	545		1818		3.34
Cellulose	444		1185		2.67
2-Chloroethanol	300		1100		3.67
Dichloromethane	141		565		4.01
Diethyl ether	649		2595		4.00
Dimethylformamide	493	192	2521	0.39	5.11
Epichlorhydrin	389	96	1297	0.25	3.33
Ethanol	522		2087		4.00
Ethyl Acetate	545		1818		3.34
Ethylenediamine	400	467	3733	1.17	9.33
EDTA	411	96	1425	0.23	3.47
Formic Acid	261		348		1.33
Glucose	400		1067		2.67
Glutamic Acid	408	95	1470	0.23	3.60
Glycerol	391		1217		3.11
Glycidol	487		1514		3.11
Glycol	387		1290		3.33
Hexane	837		3535		4.22
Hexanoic Acid	621		2207		3.55
Hexanol	706		2824		4.00
Humic Acid	396	6	1010	0.02	2.55
Methyl Acetate	486		1514		3.12
Methanol	375		1500		4.00
N-Methyl-2-Pyrrolidone	606	141	2667	0.23	4.40
1,10-Phenanthroline	800	155	3019	0.19	3.77
Phenol	766		2383		3.11
Potassium Hydrogen Phthalate	471		1136		2.41
Propylene Glycol	473		1684		3.56
Propan-2-ol	600		2400		4.00
Propylene Oxide	621		2207		3.55
Pyridine	760	177	3139	0.23	4.13
Sodium Oxalate	267		178		0.67
Starch	444		1185		2.67
Stearic Acid	761		2930		3.85
Styrene	923		3077		3.33
Tartaric Acid	320		533		1.67
Tetrahydrofuran	667		2444		3.66
Toluene	913		3130		3.43
Urea	200	467	2400	2.34	12.00

# 全有機&無機化合物の例

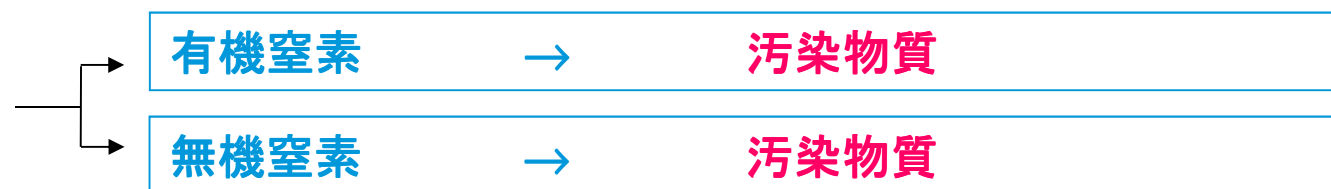


# 全有機&無機化合物の例

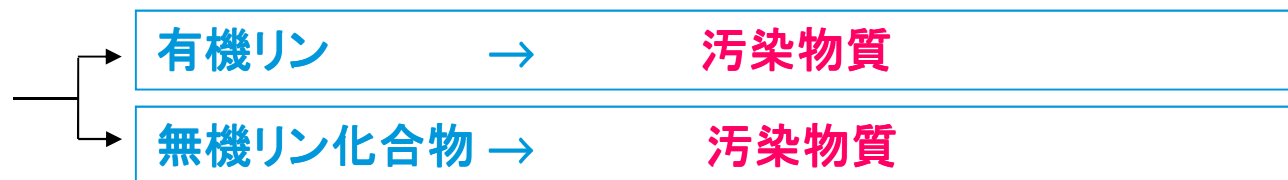
炭素化合物



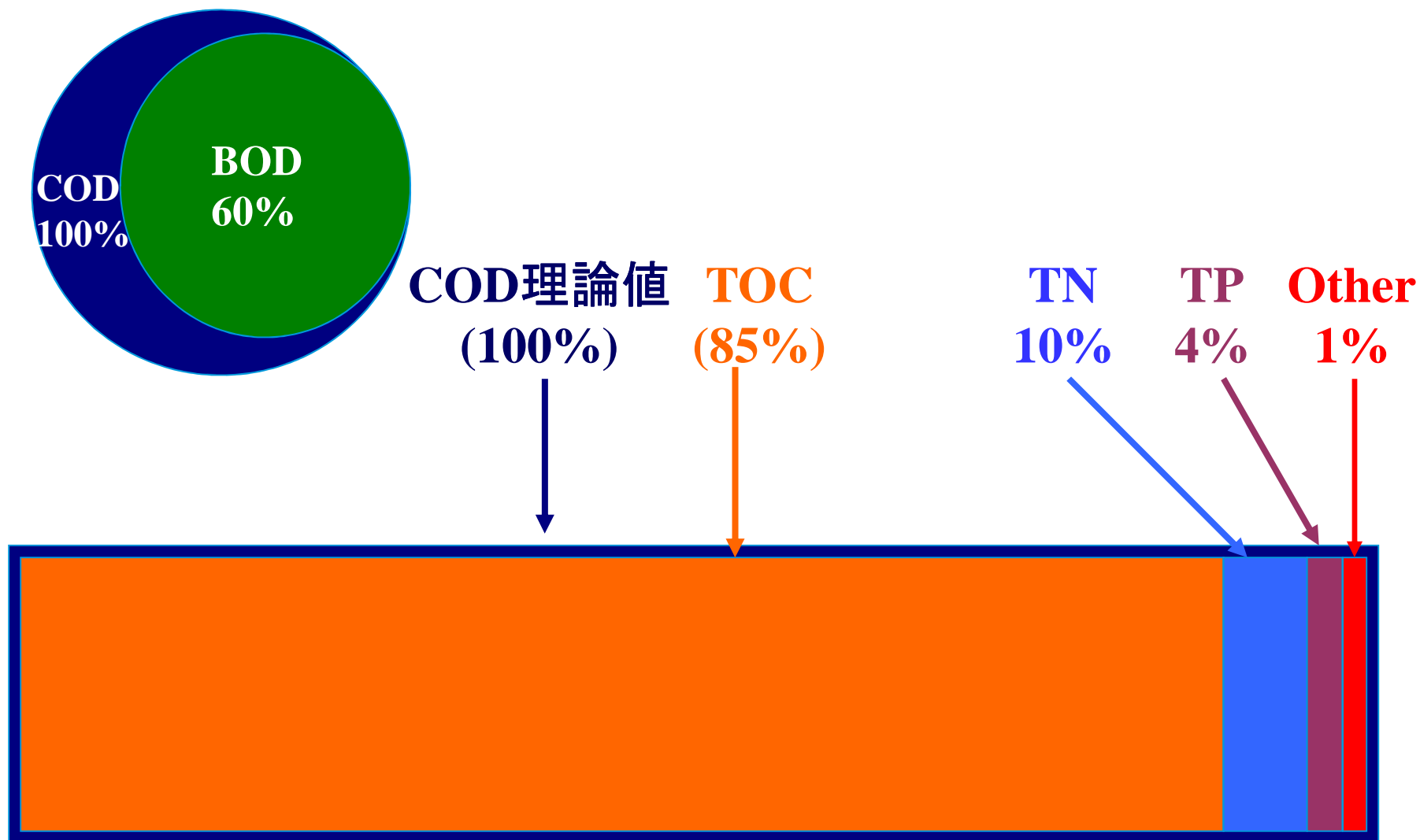
窒素化合物



リン化合物



# COD, BOD と TOC TN TP との相関関係



# COD と BioTectorによる TOC TN TP 値との相関関係

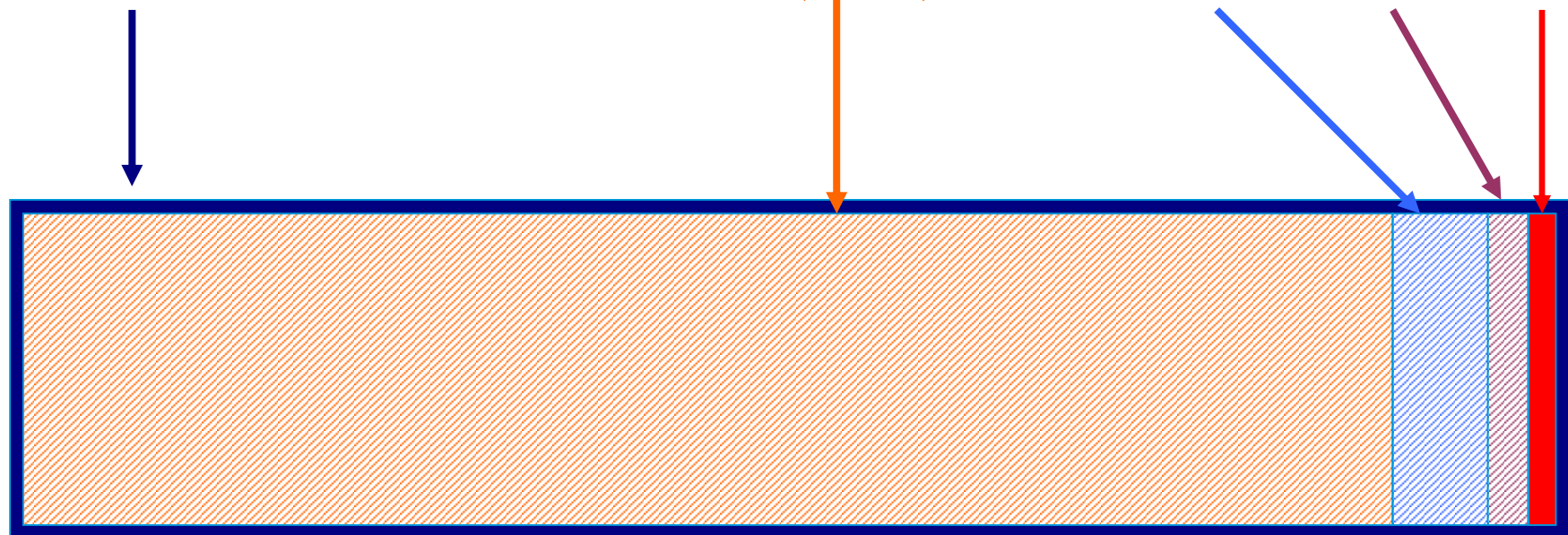
COD理論値  
(100%)

TOC  
(85%)

TN  
10%

TP  
4%

Other  
1%



BioTectorによる COD値 (TOC+TN+TP) (99%)

COD理論値 (100%)

$$\text{COD}_{\text{BioTector}} = ((\text{TOC} \times C_{\text{系数}}) + (\text{TN} \times N_{\text{系数}}) + (\text{TP} \times P_{\text{系数}})) \times \text{相関係数}$$



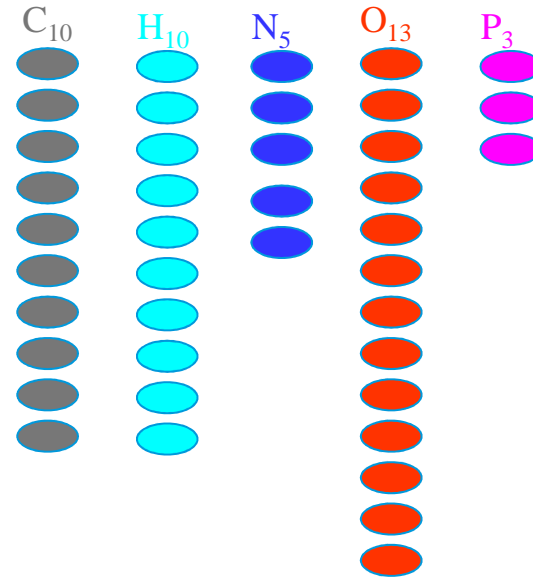
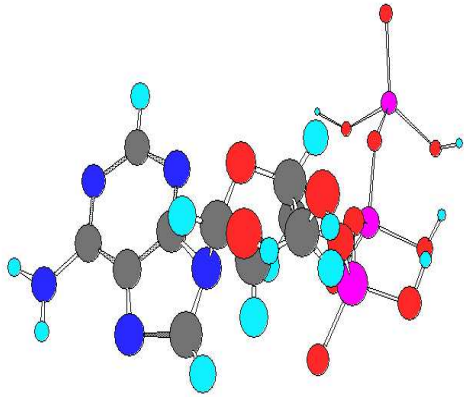
# 乳製品工場での排水例

NAME	TOC, COD & BOD Result for Sample			Ratios		COD in 5ml Sample (~1 tablespoon)
	TOC (mgC/l)	COD (mgO/l)	BOD (mg/l)	COD:TOC	BOD:TOC	
Cream, 40%	235,000	800,000	540,000	3.4	2.3	4000
Whole Milk	60,000	180,000	121,000	3.0	2.0	900
Skim Milk	41,000	120,000	80,000	2.9	1.9	600
Butter Milk	36,000	100,000	67,000	2.8	1.9	500
Whey	30,000	80,000	54,000	2.7	1.8	400

# UV計の問題点

- この計測方法は、サンプルを直接測定しますが、それには一切の酸化過程は含まれません。
- UV計が用いる紫外線吸収法では、サンプルに含まれる個々の化学物質の濃度の測定には適していません。UVを吸収する能力の有る有機物の合計の濃度を推測するだけです。  
(水及び排水の測定の為の標準手法 5910 A、5910 B、第20版、1998)
- UV計は化学構造に共有二重結合を含む物質のみ測定出来ます。
- UV計は、無機炭素を含む有機物以外の化学物質の干渉を受ける場合があります。また、測定結果はpH値の変化によっても影響を受けます。

# 典型的な問題点



ビー玉を詰め込んだ袋のような  
分子構造

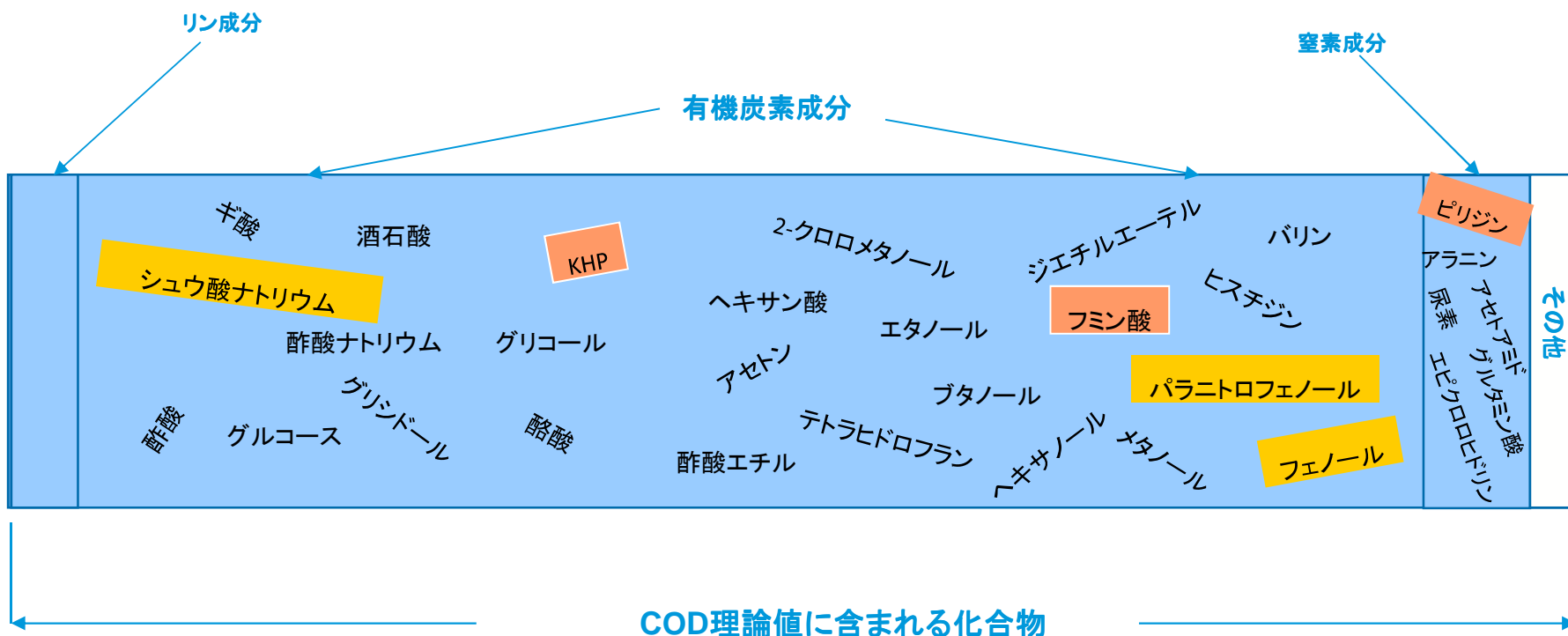
BioTectorは有機物を酸化分解した後で  
各々の数値を計測します

- 次のスライドの表をご覧ください。UV計では測定出来ない有機物質が数多く存在していることが確認できます。
- また、吸収できる物質においても、その吸収度合いは様々です。
- 含まれる成分が割合が変化すれば、濃度の変化に関わらず測定値は大きく変動します。

# 紫外線吸収法によるTOC測定値の例

物質名	TOC測定結果 mgC/L	UV 254nm 測定結果 mg C/L
1,10-フェナントロリン	1000	4300
アミノアンチピリン	1000	2600
フミン酸	1000	2170
ピリジン	1000	1625
フタル酸水素カリウム	1000	1000
パラニトロフェノール	1000	720
フェノール	1000	163
シュウ酸ナトリウム	1000	65
アセトン	1000	14
蟻酸	1000	0
酒石酸	1000	0
酢酸	1000	0
グルコース	1000	0
グリシドール	1000	0
グルタミン酸	1000	0
エタノール	1000	0
ブタノール	1000	0
メタノール	1000	0
アラニン	1000	0
エチレンジアミン	1000	0
尿素	1000	0
酢酸ナトリウム	1000	0

# COD理論値とUV計による測定の間関



- UVを多く吸収する化合物
- UVを僅かに吸収する化合物
- UVを全く吸収しない化合物

# Thanks



"HELPING TO PROTECT OUR WORLD"

**BioTector**  
ANALYTICAL SYSTEMS LIMITED

