

# COD, BOD 分析における精度及び 誤差要因等に関する若干の知見

## Quality Assurance and Some Considerations of Errors on Measurement of COD and BOD

古 廣 英 世	Hideyo	KOSHIO
林 久 緒	Hisao	HAYASHI
畑 憲 治	Kenji	HATA
桜 木 進	Susumu	SAKURAGI

### 1 はじめに

環境水のCOD(100℃におけるCOD<sub>Mn</sub>)およびBOD(20℃5日間におけるBOD)分析において、当研究所で実際の分析に当たり直面したいいくつかの課題のうち、分析精度および誤差要因等に関与と思われる下記の7項目について検討したので報告する。

なお、これらの検討はJIS化される際に既に行われていると考えられたが、解説にも十分に記載されていない部分もあった。そこで、今後の分析のポイントとして確認を行っておくことも考え、検討を行った。

- 1) COD測定値のバラツキ
- 2) BOD測定値のバラツキ
- 3) COD及びBOD濃度に及ぼす試料保存温度及び保存期間の影響
- 4) COD濃度と試料採取量及び過マンガン酸カリウム滴定量の関係
- 5) BOD濃度と試料採取量及び酸素消費率の関係
- 6) COD分析における硫酸銀添加量と空試験液の過マンガン酸カリウム滴定量の関係
- 7) 希釈水に何等かの要因で有機物が混入した場合のBOD値の算出方法

なお、上記の1)～6)までと7)は項を分けおのおの2., 3. で述べる。

### 2 COD, BOD測定におけるバラツキ, 試料保存, 酸素消費率等についての検討

#### 2.1 実験方法

##### 2.1.1 COD測定値のバラツキ

同一の分析者が同一の試料について3～6回繰り返し分析を行ない、COD値のバラツキを調べた。

COD分析方法は、JIS-K0102, 17(1986)100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量により実施した。

なお、試料は1987年11月に採取した市内の河川水および川崎港の海水を用いた。

##### 2.1.2 BOD測定値のバラツキ

同一分析者が同一試料について5回づつ同時分析を行い、BOD値のバラツキを調べた。

BOD分析方法は、JIS-K0102, 21(1986)生物化学的酸素要求量により実施した。

なお、試料は1989年10月に採取した川崎市内を流れる汚濁程度の異なる河川水、三種類(2.2～21mg/l)を用いた。

##### 2.1.3 COD及びBOD濃度に及ぼす試料保存温度及び保存期間の影響

JISによれば、BOD測定にあたり、ただち

に分析をおこなえない場合には、試料を0～10℃の暗所に保存し、できるだけすみやかに分析することとなっている。<sup>1)</sup>

以前、当研究所の試料保存庫が故障のため一時的ではあるが、10℃以下にならないことがあった。そこで、試料の保存温度によってCOD、BOD値が、経時的にどの程度影響を受けるのか調べた。設定温度は12℃及び比較のため30℃についても行い、経時変化は採取直後から4日間における変化を見た。なお、試料は5 lのポリタンクにいった状態で保存した。

試料は、家庭雑排水と製紙関係の排水がほぼ等量混入している川崎市内の環境水を用い、1988年9月に実験を行った。

#### 2.1.4 COD濃度と試料採取量及び1/40N-過マンガン酸カリウム滴定量の関係

COD分析において正しい値を得るための1/40N-過マンガン酸カリウム滴定量は、渡辺ら<sup>2)</sup>によれば4.5～6ml、宇野ら<sup>3)</sup>によれば4～6mlの範囲が適切とされているが、この範囲であった場合、實際上、COD値がどのように変化するかを見るため、実験を行った。実験は、採水量を10mlから90mlに段階的に増加させ、そのときのCOD値及び滴定量を検討した。

試料は、1987年8月に採取した環境水（二ヶ領用水末端、平間付近）を用いた。

#### 2.1.5 BOD濃度と試料採取量及び酸素消費率の関係

BOD分析において正しい値を得るための酸素消費率は40～70%の範囲が適切とされている。しかし、BODの場合は最適範囲に消費率がいらなかったとって、やりなおしはできない。そこで、この範囲外であった場合、BOD値がどの程度利用可能か調べる目的で実験をおこなった。

実験は、採水量を50mlから500ml（メスアップ容量800ml）に段階的に増加させ、そのときのBOD値及び消費率を検討した。試料は2.1.4項と同じである。

#### 2.1.6 COD分析における硫酸銀添加量と空試験液の過マンガン酸カリウム滴定量の関係

蒸留水にメーカーの異なる硫酸銀を1～20g加えた時の1/40N-過マンガン酸カリウム滴定量をもとめ、空試験について検討した。実験は1988年9～10月に行った。

## 2.2 実験結果及び考察

### 2.2.1 COD測定値のバラツキ

表1に示したように、分析値のバラツキを変動

表1 COD測定値のバラツキ

地点*1	COD mg/l			平均 mg/l	変動係数 %
多摩川河口 (海水)	4.1	3.5	3.5	3.8	8.9
浮島沖 (海水)	2.7	3.3	2.7	2.9	12
千鳥町沖 (海水)	2.1	2.1	2.5	2.2	10
川崎航路 (海水)	2.3	2.5	2.5	2.4	4.7
京浜千鳥 (海水)	2.1	2.1	2.3	2.2	13
防波堤沖 (海水)	2.3	2.1	2.3	2.2	5.1
京浜扇町 (海水)	2.5	2.7	2.9	2.7	7.4
扇町沖 (海水)	3.1	2.1	1.8	2.3	20
ガス橋 (多摩川)	5.9	5.9	5.7	5.6	5.9
一の橋 (三沢川)	14.4	14.6	14.8	14.0	4.8
平瀬橋 (平瀬川)	11.3	11.3	11.1	10.6	7.0
一本橋 (矢上川)	22.5	22.6	23.0	22.0	4.4

\*1; 採水年月, 1987. 11

係数 (%) でみると、濃度範囲が 5.6~22 mg/l の河川水では 5.9~7.0% であり、2.2~3.8 mg/l の海水では 4.7~20% であった。また、長尾ら<sup>4)</sup>の実験結果によれば、COD 値のバラツキは、排水の種類によって、必ずしも一定しないが、実験結果からみて 15~30 mg/l の場合、1/40 N-過マンガン酸カリウム消費量が 3.5~6.5 ml の範囲では、COD 値の変動係数は、約 10% であったと示されている。

濃度の低い海水でも、変動係数が 20% と他の地点に比べ大きかった扇町を除けば、4.7~13% と、比較的良好な結果が得られた。

バラツキの原因としては三角フラスコからの汚染、試料の均一性の問題等があるのでこれらに注意をはらい分析を行う必要があると思われる。

### 2.2.2 BOD測定値のバラツキ

表 2 に示したように、バラツキを変動係数 (%) でみると、1.2~2.8% であった。なお、五月橋のデータのうち 14.7 mg/l は、他のデータと著しく異なっていると思われたので DIXON の方法により棄却検定の結果、有意水準 0.01% で異常値と判断し除くこととした。

この結果から、市内河川水を対象に行っている BOD 分析値は、かなり精度のよいことがうかがえるが、実験の回数も乏しいため、詳細にはさらに検討を加える必要があると考えられる。

表 2 BOD測定値のバラツキ

地点 <sup>*1</sup>	BOD mg/l		平均 mg/l	変動係数 %
ガス橋 (多摩川)	2.2	2.3	2.2	1.2
	2.3	2.2		
諏訪排水路 末端	19.4	20.9	20.8	2.8
	20.9	21.5		
五月橋 (有馬川)	20.4	20.4	19.4	13
	20.4	20.9		

\* 1 ; 採水年月, 1987.7.27

\* 2 ; ( ) 内は DIXON 法による棄却検定の結果 14.7 を異常値と判断し除いて算出した値

### 2.2.3 COD 及び BOD 濃度に及ぼす試料保存温度及び保存期間の影響

COD の初期濃度が 41 mg/l, BOD が 37 mg/l の河川水は、図 1 に示した通り、経時的に著しく減少している。

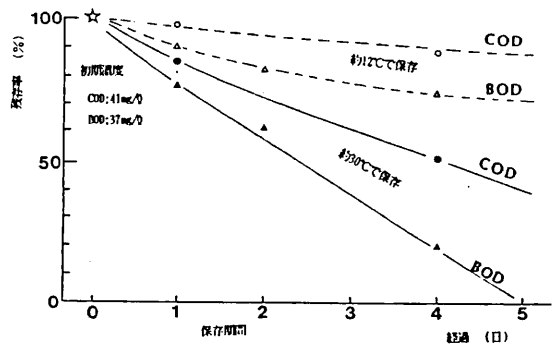


図 1 試料保存温度及び保存期間と COD 及び BOD 濃度の関係

(試料; 家庭雑排水と製紙関係の排水がほぼ等量混入している川崎市内の環境水, 1988.9)

初期濃度に対する割合 (残存率) で見ると、約 12°C で 24 時間保存した場合、COD では 98% と変化は少なかったが BOD では、すでに 11% も減少し、89% となっていた。約 30°C で 24 時間保存した場合の残存率は、COD が 85%、BOD が 76% とさらに減少していた。また、4 日間の変化を見ると、COD よりも BOD の減少が顕著であった。

このように、試料を比較的高い温度雰囲気中に長時間置くことは好ましくないことがわかる。これは、保存中に生物活動が活発に行なわれていることが示唆している。したがって、試料は JIS にある様に低温保存し、かつすみやかに分析することが肝要である。

### 2.2.4 COD 濃度と試料採取量及び 1/40 N-過マンガン酸カリウム滴定量の関係

図 2 から明らかとなり、採水量を 10 ml から 90 ml に増加させるに伴い 1/40 N-過マンガン酸カリウム滴定量は 1.1~7.7 ml と変化した。

この結果から COD 濃度を求めると、22~17 mg/l となる。

すなわち、1/40 N-過マンガン酸カリウムの最

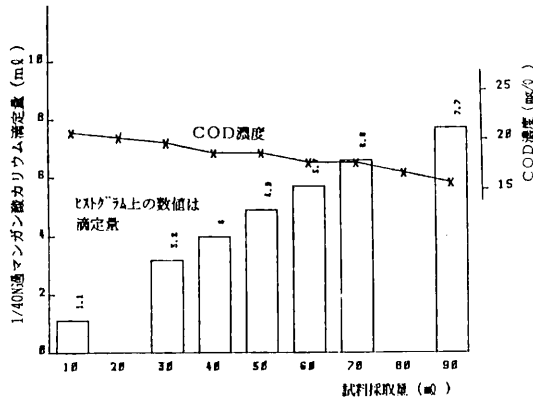


図2 試料採取量及び1/40N-過マンガン酸カリウム滴定量とCOD濃度の関係  
(試料; 二ヶ領用水末端, 平間付近で採取した環境水, 1987.8)

適滴定量(図2では4.9ml)から算出されるCOD濃度19mg/lを基準にすると, 滴定量が少なくなると, 測定値は高くなり, 逆に多くなれば低くなる結果が得られた。また, この結果は, 渡辺らが報告<sup>2)</sup>している試料量と滴定量及びCOD値の関係についての結果と一致していた。

従って, COD分析は1/40N-過マンガン酸カリウム消費量4~6mlの値を採用するという条件分析であるので, 消費量の適正範囲を守ることは重要と考えられる。

### 2.2.5 BOD濃度と試料採取量及び酸素消費率の関係

図3から明らかとなり, 採水量を50mlから500mlに増加させるに伴い酸素消費率は14→98%へと変化した。

この結果からBOD濃度を求めると, 20→12mg/lとなった。BOD値の算出において適切とされる酸素消費率40~70%の範囲より消費率が少ない場合のBOD濃度は, 明かに高くなるが, 消費率が多い場合には, 適正消費率の時の値13mg/l(図3では58%)に比べ12mg/l(消費率98%)と差が少ない。この傾向は, 通常の河川水の分析においてもしばしば経験しており, 適正消費率の範囲から得られたBOD値とあまり変わらないことが多い。一例を図4に示す。

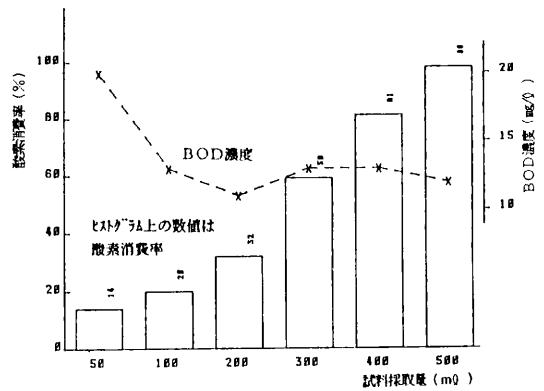


図3 試料採取量及び酸素消費率とBOD濃度の関係  
(試料; 二ヶ領用水末端, 平間付近で採取した環境水, 1987.8)

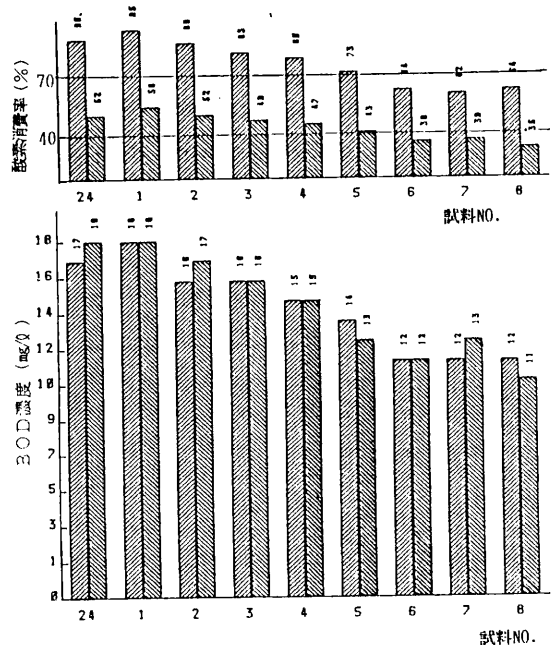


図4 川崎市内河川におけるBOD分析値と酸素消費率の関係  
(斜線のヒストグラムに示す2個のデータは, BOD分析時の試料採取量を各々変えて同一試料から得られた値, 上段 酸素消費率, 下段 BOD濃度, 三沢川水質調査, 1987.10)

これらの実験結果は、都市河川の一例であって、全てに普遍化できるものではないが、予想と異なり酸素消費率が70%以上となってしまった時など、その値を評価する際、参考になると考えられる。

### 2.2.6 COD分析における硫酸銀添加量と空試験溶液の過マンガン酸カリウム滴定量の関係

図5に実験結果の一例を示したが、硫酸銀の添加量を増加させるに従い1/40N-過マンガン酸カリウム滴定量が増加していくことが確認された。

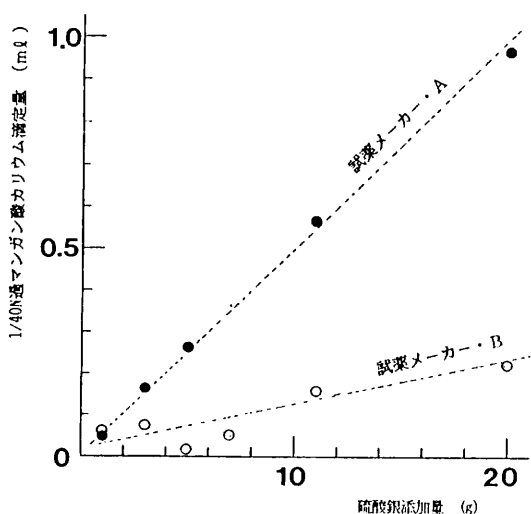


図5 COD分析における硫酸銀添加量と空試験溶液の1/40N-過マンガン酸カリウム滴定量の関係(1987年7月)

この増加量は試薬メーカーによって異なり、A社製品に比べB社製品の方が低かった。すなわち、硫酸銀10g(海水分析時に相当)添加したブランク溶液の1/40N-過マンガン酸カリウム滴定量は、A社製品の場合何度か実験を行った結果0.3~0.5mlでB社製品の場合は0.1ml程度であった。(なお、B社は、鏡製造用の銀化合物を製造している専門メーカーである。)

したがって、塩分濃度が高く、有機物濃度の低いような試料、すなわち、海水のような場合(通常のCOD値が2~3mg/l程度)には、試料を100ml採取した時、0.3mlのブランク滴定量に

相当すCOD値は、0.6mg/lとなり、かなりの割合を占めることになるので、ブランク値の管理が重要となってくる。

### 3 希釈水に何等かの要因で有機物が混入した場合のBOD値の算出方法

#### 3.1 経緯

以前、当研究所で河川水のBOD分析を行ったとき、希釈水中に有機物が混入していたため、通常の方法ではBOD値が算出できなかったことがあった。そのときの結果の一部を表3に示す。

また、この結果の異常点をあげると以下のようであった。

- ① あらかじめ分析したCOD値に比べ、その値から予測したBOD値が高すぎる。
- ② 希釈率の異なるBOD値が互いに著しく異なる。
- ③ 希釈率の高い試料ほどその相違が著しい。

このときは、ブランクのBOD値は通常の値であったが、試薬や操作などの全ての分析条件を吟味したところ、希釈水に問題のありそうなることがわかった。

BOD測定はやりなおしが効かない。そこで、得られた結果を算術的に処理して、正しいと思われるBOD値を求めるため、その算出方法を検討したところ良い結果が得られたので、以下に示す。

#### 3.2 希釈水に異常がある場合のBOD値算出方法とその事例の検討結果

##### 3.2.1 BOD値算出方法

COD値から求められる予測BOD値との比較等から、BOD分析値の異常を発見し、その原因が、希釈水であることが誰定される場合には、次に示す、連立方程式により正しいと思われるBOD値算出が可能であることがわかった。

すなわち、BOD分析における酸素消費量を絶対値(mg)で表すと次のようになる。

$$\text{希釈水中のBOD (mg)} + \text{試料中のBOD (mg)} = \text{分析のBOD (mg)} \cdots \cdots \text{A式}$$

であるから、次の式が成り立つ。

表3 希釈水中に何等かの有機物が混入した場合のBOD計算事例 (1987.11, 矢上川)

試料名	COD mg/l	CODからの推定採水量 l	採水量 <sup>*1</sup> l	溶存酸素濃度 D1 mg/l	溶存酸素濃度 D5 mg/l	D1-D5 D mg/l	酸素消費率 %	BOD値 JIS法 mg/l	BOD値法 本 Y/ mg/l	希釈水中 BOD X mg/l	希釈水中平均 BOD X' mg/l
BL-1	—	0.8	0.8	8.52	8.18	0.34	4	0.34	—	—	3.53
Na 1	12.1	0.25	0.25 0.15	7.99 8.22	1.70 2.73	6.29 5.49	78 67	20 29	12 14	4.32	
Na 2	12.5	0.24	0.24 0.14	8.38 8.05	1.01 2.54	7.37 5.51	88 68	24 32	16 15	2.92	
Na 3	16.5	0.18	0.18 0.11	7.78 8.36	0.96 2.37	6.82 5.99	87 72	30 44	18 21	4.66	
Na 4	16.9	0.18	0.18 0.11	7.82 7.94	1.16 2.39	6.66 5.55	85 70	30 40	17 18	3.81	
Na 5	15.9	0.19	0.19 0.11	7.89 8.04	1.39 2.91	6.50 5.13	82 64	27 37	16 15	3.25	
Na 6	20.6	0.15	0.15 0.09	8.01 7.91	0.28 1.88	7.73 6.03	96 76	41 53	26 26	—*2	
Na 7	19.4	0.16	0.16 0.09	7.98 7.90	0.97 2.33	7.01 5.57	88 70	35 49	21 22	3.73	
⋮											
Na 17	15.5	0.20	0.20 0.12	7.91 7.91	0.62 2.38	7.29 5.53	92 70	29 37	19 17	2.89	

\*1: 希釈水量+試料採取量=0.8 l  
\*2: 酸素消費率が96%以上であるので、個別計算を行わなかった。

希釈水量 (l) × 希釈水の BOD 濃度 (mg/l) + 採取試料液量 (l) × 試料中の BOD 濃度 (mg/l) = { 希釈水量 (l) + 試料液量 (l) } × 分析値の BOD (mg/l) --- B 式

ここで

$$\text{希釈水の BOD 濃度 (mg/l)} = X$$

$$\text{試料の BOD 濃度 (mg/l)} = Y$$

また、分析値の BOD (mg/l) は D1 - D5 で既知である。

この式に BOD 分析において得られている、希釈率を変えた 2 本取りの結果を代入し、連立方程式を解くことにより、X と Y を求めることができる。計算の目的は、試料の BOD 濃度である Y を求めることにあるが、希釈水の BOD 濃度 X が正

確に解らないと Y を算出することができない。従って以下に示す計算の課程は、X を算出することに主眼がおかれている。

### 3.2.2 BOD 算出の具体的事例

表 1 の Na. 1 の事例についてみると、BOD 濃度は、JIS 法に従い計算したところ 29mg/l (消費率 67% の値, 78% では 20mg/l) となり、一方で COD 濃度が 12mg/l であること等から、この結果の妥当性を 3.1 のように検討した結果、採用すべきでない判断された。そこで、3.2.1 の B 式により再計算を行ったものを以下に示す。

Na. 1 のデータを表 3 から抜き出すと次のようになる。

	試料液量 ( <i>l</i> )	希釈水量 ( <i>l</i> )	分析値のBOD ( $\text{mg}/l$ )
			D1-D5
1本目	0.25	0.55	6.29
2本目	0.15	0.65	5.49

各変数をB式に代入すると、次の連立方程式が成り立つ。

$$\begin{cases} 0.55X + 0.25Y = (0.55 + 0.25) \times 6.29 \\ 0.65X + 0.15Y = (0.65 + 0.15) \times 5.49 \end{cases}$$

これを解くと、

$$X = 4.32 \quad Y = 10.5$$

従って、試料のBOD濃度は $Y = 10.5 \text{mg}/l$ となる。表にはYの値は次に示す理由により省いてある。このようにして得られたXは、希釈水のBOD濃度であるから、実験結果が複数あった場合でも、本来同じ濃度でなければならない。しかし、実際の分析結果では、分析上のバラツキ等によって影響をうけ若干変動する。

そこで、Xの精度を高めるため、同時に行った他の試料の全てについて、連立方程式を解き、その平均値をX'とする。次にこのX'をもう一度B式に代入してY'を算出し、BOD濃度としたほうがより正しいBOD値が算出され则认为られる。

なお、X'算出に用いたデータは、希釈水に含まれていた有機物のため、予想に反し最適消費率の40~70%の範囲を大幅に越えていたが、2.2.5に示す実験結果があるので、ここでは、消費率95%以下のものを用い一連の計算をおこなった。

このようにして計算されたX'は、表3.53 $\text{mg}/l$ となったのでY'は以下ようになる。

$$\begin{aligned} 1 \text{本目} \quad & 0.55 \times 3.53 + 0.25 \times Y' = 0.8 \times 6.29 \\ & Y' = 12.4 \text{mg}/l \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 \text{本目} \quad & 0.65 \times 3.53 + 0.15 \times Y' = 0.8 \times 5.49 \\ & Y' = 14.0 \text{mg}/l \end{aligned}$$

この2個のデータから、この地点における過去のCOD及びBOD値の関係、このときの消費率等を考慮して、最終的なBOD値は、 $14 \text{mg}/l$ となる。

すなわち、当初希釈水に含まれた有機物の妨害によって $29 \text{mg}/l$ と計算されたBOD値は、上

記の再計算によって $14 \text{mg}/l$ となり、COD ( $12 \text{mg}/l$ )の値から見ても、妥当性のある数値となった。しかしながら、このようにして得られたBOD値は、JIS法とは異なる計算方法によるので、その利用範囲は限定されよう。

希釈水の汚染の原因を考察したところその当時は究明できなかったが、渡辺<sup>2)</sup>が指摘する様に、希釈水のばっ気操作時の室内空気からの汚染も考えられるが、COD及びBODブランク値がそれほど高くないことなどもあり、真の原因は究明するに至っていない。

#### 4 まとめ

環境水のCOD、BOD分析において、分析精度および誤差要因等に関与すると思われる実際の課題について検討した。以下にまとめた結果は、COD及びBODの分析時及び得られた数値を評価する上で重要であると考えられる。

- 1) COD測定値のバラツキを変動係数(%)で見ると、河川水では5.9~7.0%で、海水では、7~13%であった。
- 2) BOD測定値のバラツキを変動係数で見ると、1.2~2.8%であった。
- 3) 試料保存温度及び時間によってCOD及びBOD分析値がどのような影響を受けるか関係を見たところ、BODの減少が顕著で、12℃の場合24時間後の残存率が89%であり、CODは98%であった。
- 4) COD濃度と1/40N-過マンガン酸カリウム滴定量の関係を調べたところ、最適滴定量を基準にして考えると、滴定量がこれより少ないときには、COD測定値は高くなり、逆に多くなると低くなる傾向があった。
- 5) BOD濃度と酸素率の関係を調べた。酸素消費率が適正範囲より少ないときは、BOD値が高くなる傾向があったが、最適消費率40~70%の範囲を大幅に越えても、最適範囲から得られたBOD値と変わらない値が、河川水において数多く見られた。
- 6) COD分析において、市販の硫酸銀添加量を1から20gへと増加させるにしたがい空試験液の1/40N-過マンガン酸カリウム消費量も増え、10g添加のとき、A社製のものは、約0.3~0.5ml、B社製のものは約0.1mlであった。

- 7) 希釈水に有機物が存在し、通常の方法では異常値になってしまう場合のBOD値算出を試みた。その結果、算出法がJIS法と異なるため、数値の利用範囲は限定されるが、希釈水量、試量液量、分析値のBOD(D1-D5)が分かっているならば、希釈水のBOD濃度をX、試料のBOD濃度をYとする2元連立方程式を解くことにより、BOD濃度の算出は可能と考えられた。

## 文 献

- 1) 並木博他：詳解工場排水試験方法，日本規格協会，6，96（1986）
- 2) 渡辺欣愛他：環境分析技術手法，日本環境測定分析協会，232～243（1987）
- 3) 宇野源太他：水質環境の概説，環境技術研究協会，106～107（1989）
- 4) 長尾万治，吉村広，近藤基一：COD値の相違に関する若干の検討，工業用水，178号，27～30（1973）