

ノート

工場および事業場排水におけるBODの簡便な推定法の開発

坂口貴啓, 柘植 亮*, 佐来栄治

Development of Simple Estimation Method of BOD in Factory and Workplace Drainage

Takahiro SAKAGUCHI, Ryo TSUGE and Eiji SARAI

BOD測定に際し、5日間の溶存酸素の消費率が40~70%の規定範囲内に収まるように、試料の希釈倍率を簡便に決定できる方法を検討した。排水中の糖濃度、タンパク質濃度、糖濃度+タンパク質濃度、CODそれぞれとBODとの相関を調べた。食品製造業系排水および生活系排水については、排水中の糖濃度+タンパク質濃度とCODの2つの指標を用いることで、簡便で精度よくBODを推定でき、希釈率を決定できることがわかった。工業製品製造業系排水については従来のCODからの推定が適していた。

キーワード：工場排水，事業場排水，BOD，COD，糖，タンパク質

はじめに

BODとは、水中の有機物量の指標であり、試料を20℃で5日間培養したとき、好気性微生物によって消費される溶存酸素量で表される。BODの高い水を河川等に排出した場合、河川水質の悪化を招く危険性があるため、工場および事業場排水(以下、工場等排水)には水質汚濁防止法に基づき、BODの排水基準値が定められている。

当研究所では、工場等排水の行政検査を行っており、BODは最も測定頻度の高い項目の一つである。BODの測定は、その前処理操作過程において、好気性微生物による5日間の溶存酸素の消費率が40~70%の範囲内に収まるように試料を希釈しなければならないため、COD等の値を参考にしてBODを推定し、希釈倍率を決定している。しかし、CODから推定することが困難な試料も多いため、5日後の酸素消費率を確実に規定範囲内に入れるために、これまでは多段階の希釈試料を調製してきた。このことから、BOD測定は手間と時間を要しており、効率良くBOD測定を行うためには、BODを簡便かつ精度良く推定する方法が必要となる。

BODは微生物が有機物を分解するときの酸素消費量であることから、微生物によって分解されやすい有機物(易分解性有機物)と関連が深いと考えられる。しかし、工場等排水において易分解性有機物の濃度とBODとの関連性を調査した報告はわずかしかない¹⁾。そこで、試料中の易分解性有機物の濃度からBODを推定し、5日後の酸素消費率が規定範囲内となる希釈倍率を的確に決定する方法の開発を目的として研究を行った。得られた結果を以下に報告する。

方法

1. 調査対象とする易分解性有機物

有機物を含む工場等排水は、おもに活性汚泥法等の生物処理によって処理される。このとき、ほとんどの易分解性有機物は分解されると考えられるが、糖やタンパク質についてはかなりの割合で処理水中に残存することが報告されている²⁾。したがって、試料中のおもなBOD源は糖とタンパク質であると考えられる。このことから、試料中の糖およびタンパク質の濃度を測定し、BODとの相関性を調査して、換算式の作成を行った。糖や

*三重県環境生活部大気・水環境課

タンパク質含量と比較して、BOD が著しく高い場合などは、有機酸と油分の定量も行い、その影響について検討を行った。

2. 試料

平成 27 年度～28 年度に当所へ搬入された工場等排水の検体を用いた。

3. 測定方法

3.1 BOD

JIS K0102 21 に基づき実施した。

3.2 COD

JIS K0102 17 に基づき実施した。

3.3 糖（フェノール硫酸法）

a) 試薬

1) 5%フェノール溶液

フェノール（和光純薬工業(株), 特級）5 g を蒸留水 95 mL に溶解した。

2) グルコース標準液（1000 mg/L）

D(+)-グルコース（和光純薬工業(株), 特級）100 mg を蒸留水 100 mL に溶解した。

b) 検量線

グルコース標準液 0.25 mL～2.5 mL を段階的にとり、蒸留水で全量を 25 mL とした。

c) 操作

1) 試料 1 mL を比色管に分取した。

2) 5%フェノール溶液を 1 mL 添加した。

3) 硫酸（和光純薬工業(株), 特級）を 5 mL 添加し、攪拌した。

4) 10 分放置後、490 nm の吸光度を測定した。

3.4 タンパク質（Bradford 法）

a) 試薬

1) CBB 溶液

CBB G-250（和光純薬工業(株), 電気泳動用）50 mg を 95%エタノール（関東化学(株), 特級）25 mL に溶解した。リン酸（和光純薬工業(株), 特級）80 mL を加えた後、蒸留水を加えて 500 mL とした。約 1 時間攪拌した後、ろ過（アドバンテック C04A047A）した。

2) タンパク質標準液（1000 mg/L）

Bio-Rad Protein Assay Standard I に蒸留水 20 mL を加えて、溶解させた。これを 1 mL 分取し、1000 mg/L となるように蒸留水を適量加えた。

b) 検量線

タンパク質標準液 25 μL～500 μL を段階的にとり、蒸留水で全量を 25 mL とした。

c) 操作

1) 試料 4 mL を樹脂製スピッツ管に分取した。

2) CBB 溶液を 4 mL 添加し、攪拌した。

3) 2 分放置後、595 nm の吸光度を測定した。

3.5 有機酸（EDC 法）

a) 試薬

1) 2-NPH 溶液

2-ニトロフェニルヒドラジン塩酸塩（東京化成工業(株), 特級）0.19 g を蒸留水 96.58 mL に溶解し、塩酸（和光純薬工業(株), 特級）を 3.42 mL 加えた。

2) EDC 溶液

1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩（(株)同人化学研究所）2.88 g をエタノール（関東化学(株), 特級）96 mL に溶解し、ピリジン（和光純薬工業(株), 特級）を 4 mL 加えた。

3) 1.5 N 水酸化ナトリウム水溶液

水酸化ナトリウム（和光純薬工業(株), 特級）6 g を蒸留水に溶解し、全量を 100 mL とした。

4) 有機酸標準液（1000 mg/L）

プロピオン酸ナトリウム（和光純薬工業(株), 一級）1.315 g を蒸留水 1000 mL に溶解した。

b) 検量線

有機酸標準液 0.5 mL～5 mL を段階的にとり、蒸留水で全量を 100 mL とした。

c) 操作

1) 試料 1 mL を比色管に分取した。

2) 2-NPH 溶液を 1 mL 添加した。

3) EDC 溶液を 1 mL 添加し、攪拌した。

4) 40 °C の水浴中に 4 分間放置した。

5) 1.5 N 水酸化ナトリウム水溶液を 1 mL 添加し、攪拌した。

6) 96 °C の水浴中に 6 分間放置した。

7) 560 nm の吸光度を測定した。

3.6 油分

油分測定試薬セット（共立理化学研究所）で分析した。

結果および考察

1. 易分解性有機物濃度および COD と BOD の相関

糖濃度、タンパク質濃度、糖濃度+タンパク質濃度、COD と BOD の相関関数を求め、その相関関数を BOD の換算式とした。それぞれの結果を図 1, 図 2, 図 3, 図 4 に示す。換算式はそれぞれ、 $y = 1.1748x + 3.1265$, $y = 2.0595x + 6.6672$, $y =$

1.1262 x + 0.0779, y = 1.1111 x - 5.1282 が得られた。糖濃度およびタンパク質濃度と BOD の相関はそれぞれ、 $R^2 = 0.5086$, $R^2 = 0.4059$ となり、高くなかった。糖濃度+タンパク質濃度と BOD の相関は $R^2 = 0.7095$ であり、糖あるいはタンパク質単独の場合よりも高かった。COD と BOD の相関は、 $R^2 = 0.6268$ であった。

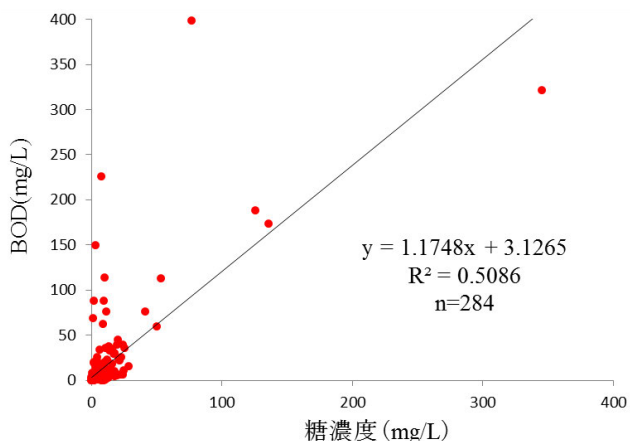


図1 工場等排水における排水中の糖濃度と BOD の相関

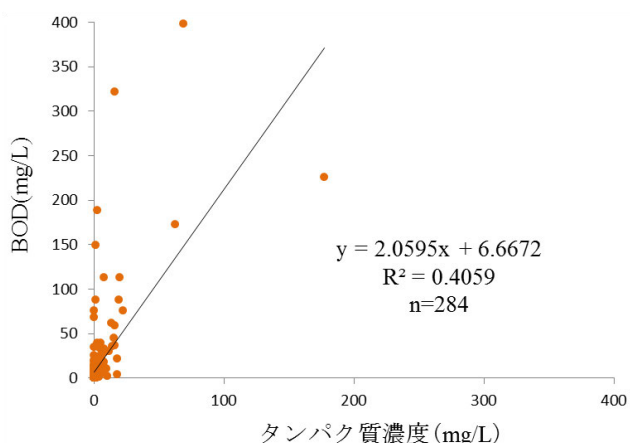


図2 工場等排水におけるタンパク質濃度と BOD の相関

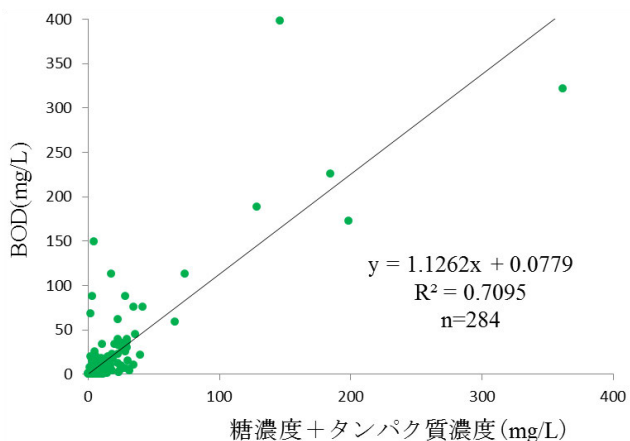


図3 工場等排水における糖濃度+タンパク質濃度と BOD の相関

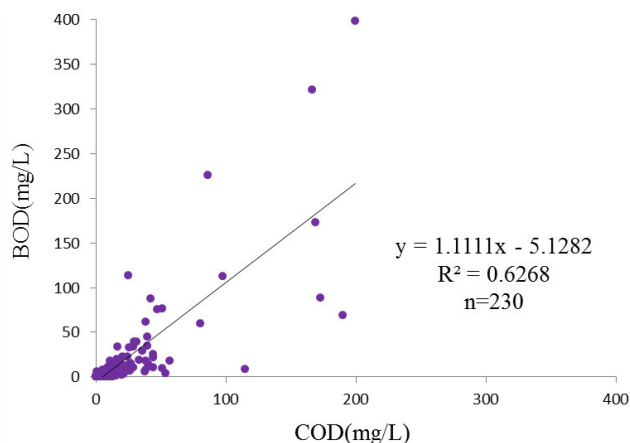


図4 工場等排水における COD と BOD の相関

これらの結果より、糖濃度+タンパク質濃度と BOD の相関関数を BOD の換算式とすることで、COD よりも精度よく BOD が推定できる可能性があることが示唆されたことから、糖濃度+タンパク質濃度に着目して解析を進めることとした。

2. 業種別の解析

排水を業種別に分けて解析した場合の相関を調査した。

1) 食品製造業系および生活系排水

食品製造業系排水と生活系排水は水質が似ていると思われたため、両排水を合一して解析を行った。

合一した排水中の糖濃度+タンパク質濃度から BOD の換算式および COD から BOD の換算式を作成した結果を図 5、図 6 に示す。換算式はそれぞれ $y = 1.1455 x - 1.1634$, $y = 1.6468 x - 13.476$ となった。それぞれの相関は $R^2 = 0.7918$ と $R^2 = 0.8554$ であったため、同程度の相関があると認められた。

ここで、図 5、図 6 で示した、糖濃度+タンパク質濃度と BOD の相関のグラフおよび COD と BOD の相関のグラフにおける外れ値をわかりやすくするため、得られた換算式で、酸素消費量が 55%(40~70%の中間)になるよう希釈したと仮定した場合の酸素消費量 40~70%の範囲を図 7、図 8 に示す。

従来の BOD 測定では、COD から行った推定より BOD が高いため、想定した希釈倍率では不十分なことがしばしばあった。図 8 の①の検体は実際の BOD が 220 であるにもかかわらず、COD から BOD の換算式($y = 1.6468 x - 13.476$)からの BOD 推定値が約 128 となり、大きく異なってい

ることから、希釈不十分となる可能性がある。しかし、この検体は図7では②で示した点となっており、糖濃度+タンパク質濃度からBODの換算式($y = 1.1455x - 1.1634$)からのBOD推定値は210となるので、実際のBODの220と近い推定値を示していた。したがって、希釈倍率に問題はなかったことになる。一方、図7において、③の検体は実際のBODが390であるにもかかわらず、糖濃度+タンパク質濃度からBODの換算式($y = 1.1455x - 1.1634$)からのBOD推定値が約166となる。しかし、この検体は図8では④で示した点となっており、CODからBODの換算式($y = 1.6468x - 13.476$)からのBOD推定値は315であり、実際のBODの390と近い推定値を示している。

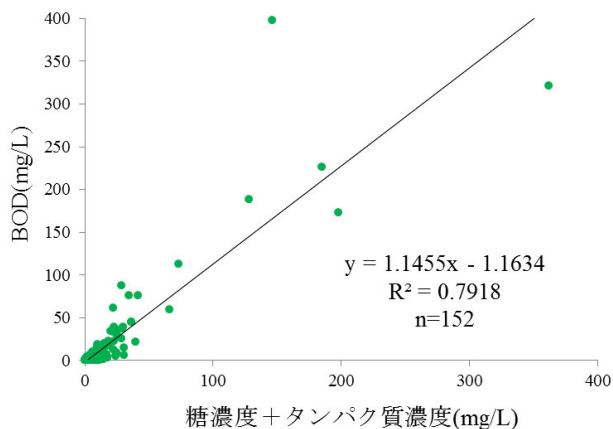


図5 食品製造業系および生活系の合一排水における糖濃度+タンパク質濃度とBODの相関

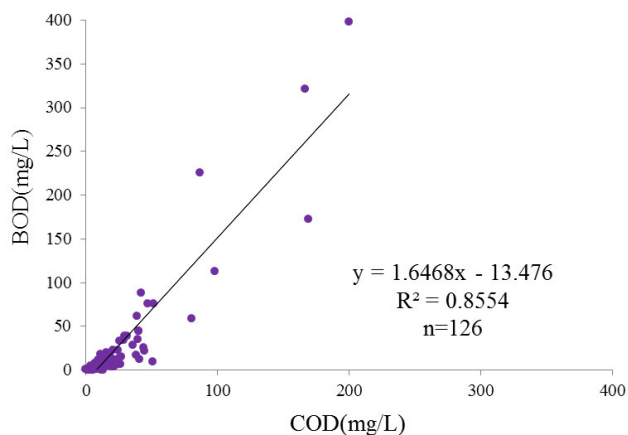


図6 食品製造業系および生活系の合一排水におけるCODとBODの相関

このように、糖濃度+タンパク質濃度からBODの換算式とCODからBODの換算式からそれぞれ導き出されたBODの推定値が大きく異なっていた場合、より高値を採用することにより、推定値の信頼性は高くなる。このように、糖濃度+タン

パク質濃度とCODをBODの指標として用いることで、より精度よくBODを推定することが出来るようになった。

換算式からのBOD推定値と実際のBODが大きく異なっていた検体について原因を調査したところ、これらの検体には有機酸や油分が多く含まれていた(データ省略)。これらの物質がBOD源となることでBODが高くなり、換算式の不適合を引き起こしたと考えられた。

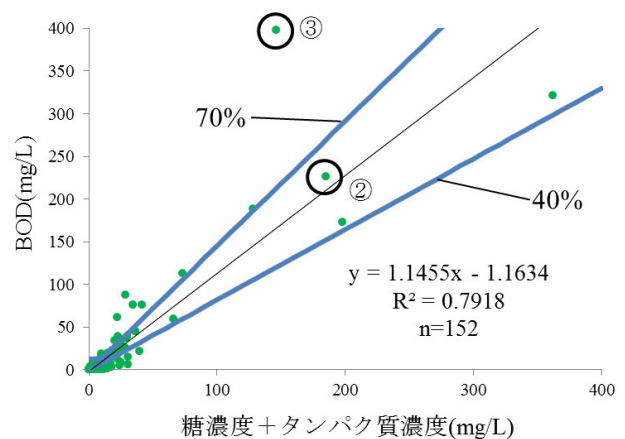


図7 食品製造業系および生活系の合一排水における糖濃度+タンパク質濃度とBODの相関(酸素消費量40~70%の範囲)

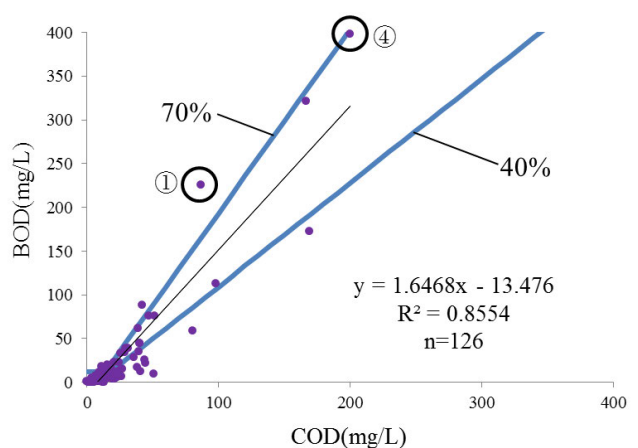


図8 食品製造業系および生活系の合一排水におけるCODとBODの相関(酸素消費量40~70%の範囲)

また、糖定量の妨害物質として様々な無機塩類が報告されている³⁾。通常、フェノール硫酸法で糖を発色させた場合、褐色になるが、本研究の検体において、黄色に発色するものがいくつか存在した。これらは、無機塩類の妨害が考えられ、調査の結果、多量に含まれている硝酸イオンが黄色

に発色したと思われた。さらに、硝酸イオンが 10 mg/L 含まれていると、糖の定量値に対して約 1 mg/L の正の誤差を生むことがわかった。このように、硝酸イオンも BOD 推定に影響を与えるため、注意が必要である。

2) 工業製品製造業系排水

工業製品製造業系排水について、糖濃度+タンパク質濃度からBODの換算式およびCODからBODの換算式を作成した結果を図9、図10に示す。換算式はそれぞれ $y = 0.3668x + 5.4827$, $y = 0.3539x + 0.6288$ となった。糖濃度+タンパク質濃度とBODの相関は $R^2 = 0.0126$ と低かった。これは、ゴム製品製造業や機械機器製造業などの工業製品製造業の排水には糖やタンパク質以外に様々な易分解性有機物が含まれ、それがBOD源となっていることが原因であると考えられる。一方、CODとBODでは $R^2 = 0.7994$ と高い相関が得られた。

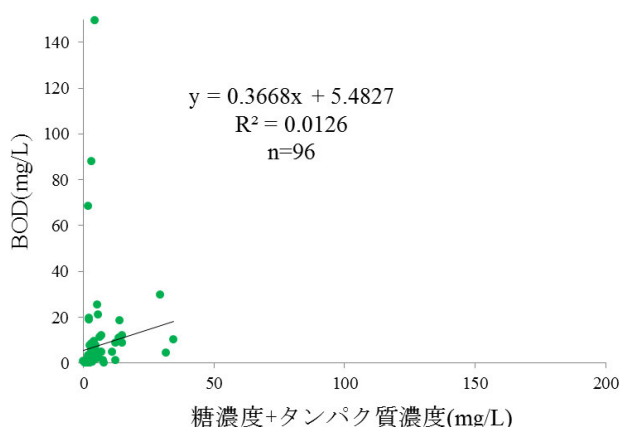


図9 工業製品製造業系排水における糖濃度+タンパク質濃度と BOD の相関

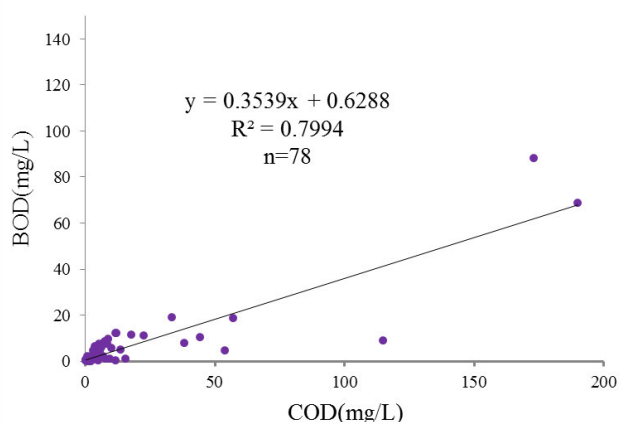


図10 工業製品製造業系排水におけるCODとBODの相関

まとめ

食品製造業系および生活系排水では、糖濃度+タンパク質濃度と BOD には高い相関があった。このことから、糖濃度+タンパク質濃度と COD の2つの指標を用いると、BOD をより正確に推定できることがわかった。本法を用いることで、適切な希釈倍率下で試料を測定でき、BOD が欠測となるリスクも減少させることができる。また、不必要に多数の希釈試料を作成する必要もなくなるため、作業時間と手間の軽減が可能である。

一方、工業製品製造業については、試料中の成分組成が複雑であるため、本法で BOD を適切に推定することは困難であることが分かったが、COD との相関が高いことから、従来の COD を用いる推定方法で、一定の精度は確保されているものと考えられる。

文献

- 1) 米本 豊, 福田好史: 下水中の有機酸による BOD について, 下水道講演発表会講演集, **43**, 878~880(2006).
- 2) 立本英機, 安部郁夫, 藤代光雄, 原 史郎, 石橋美幸: 下水中の溶解性有機物の組成, 日本化学会誌, **1986(9)**, 1257~1259(1986).
- 3) 富士川龍郎, 塩見道夫, 向井 直, 和田正太: フェノール・硫酸法による糖定量法の検討, おもに夾雑物の影響について, 日本農芸化学会誌, **48(9)**, 483~491(1974).