

高 BOD 排水分析の効率化

株式会社イーエス総合研究所 ○須貝洋海、佐藤研、木川えり子

1. はじめに

水質汚濁防止法では、公共用水域及び地下水の水質の汚濁を防止し、人の健康保護、生活環境を保全することを目的として、有害物質及び生活環境項目について排水基準が定められている。また、下水道法でも、公共用水域の水質の保全に資することを目的として、特定事業場から終末処理場を有する下水道へ排出される水に対して基準が定められている。

生活環境を保全するための指標のひとつとして有機汚濁があるが、その中でも生物化学的酸素要求量(以下、BOD)は有機汚濁を評価する代表的な指標である。BOD とは水中に含まれている有機物質に対して好気性微生物が消費する溶存酸素の量が減少することを利用し、5 日後に残っている溶存酸素の量を測定し、一定時間内に消費された溶存酸素の量を汚濁の指標とする方法である。BOD の分析では、有機物が多く含まれている場合は希釈が必要となるが、希釈倍数の予測は、採取状況や試料の臭気、外観による経験的な判断によるところが多く、しばしば予測通りにならないことがある。また、BOD は試料保存時に経時変化により低下することが指摘されており(図 1)、予測した希釈倍数で測定できずに 5 日後に再測定となった場合、本来よりも低値となる懸念がある。そのため、予備を含め多段階の希釈倍数で測定を行うことになり、高い BOD が予想されるほど、作業時間や手間が多くなることが課題である。

筆者らは、2018 年～2019 年に北海道内約 90 か所の弁当製造業に供する厨房施設から出る排水の BOD を測定した。厨房施設からの排水には食品由来の有機物が多く含まれているため希釈が必要となり、多くの時間がかかることが予想された。このような背景から、厨房施設からの排水試料の BOD を簡易に予測することで希釈段階を最小限にすることができないか検討を進めた。BOD 予測方法として表 1 に示す 4 種類の方法を選定し、①BOD 公定法との相関の有無、②予測に要する分析時間、の 2 点で評価を行った。

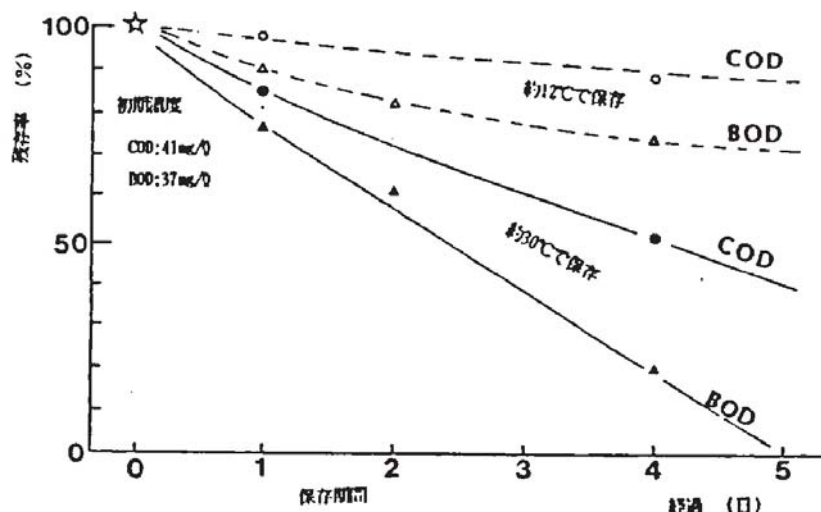


図 1 試料保存温度及び保存期間と COD 及び BOD 濃度の関係 (川崎市公害研究所年報 第 16 号, 1989)

筆者らは、2018 年～2019 年に北海道内約 90 か所の弁当製造業に供する厨房施設から出る排水の BOD を測定した。厨房施設からの排水には食品由来の有機物が多く含まれているため希釈が必要となり、多くの時間がかかることが予想された。このような背景から、厨房施設からの排水試料の BOD を簡易に予測することで希釈段階を最小限にすることができないか検討を進めた。BOD 予測方法として表 1 に示す 4 種類の方法を選定し、①BOD 公定法との相関の有無、②予測に要する分析時間、の 2 点で評価を行った。

表 1 検討結果一覧

検討方法	概要	BOD公定法(JIS K 0102)との相関	予測にかかる目安時間
BOD簡易試験キット (BOD-BART)	・好気性バクテリアの活性を利用 ・有機物量が少ないほど推定に時間がかかる	×	△ (10試料/1~17時間)
COD公定法 (JIS K 0102-1 17.2)	・事業場排水のBODはCODと相関がある (鹿児島県環境保健センター所報第12号,2011年)	○	×
COD/バックテスト (共立理化学研究所)	・常温アルカリ性過マンガン酸カリウム酸化法	×	○ (1試料/5分)
COD簡易法 (水環境学会誌 第22巻 第4号301-307,1999)	・COD公定法と反応条件を変えずに小スケール化	○	○ (20試料/1時間)

BOD 簡易試験キットは、対象試料において BOD 公定法との相関はみられなく、有機物量が少ないほど推定に時間がかかる。COD 公定法は、BOD 公定法との相関があることが文献に示されており(鹿児島県環境保健センター所報第 12 号, 2011 年)予測は可能と考えられるが、分析時間は使用するウォーターバスの大きさに左右され多試料実施する場合は予測に要する分析時間が長くなる。COD パッケージは、対象試料では BOD 公定法との相関はみられないが、予測に要する分析時間は短い。その中で、COD 簡易法は、BOD との相関が確認でき、予測に要する分析時間も比較的短く最も有効な方法であった。そこで、COD 簡易法を用いて検討した内容の詳細について紹介する。

2. 検討方法

COD 簡易法が BOD の予測に適用可能か確認するため、厨房施設からの排水 118 試料について、COD 簡易法と BOD の測定を実施した。

2.1. COD 簡易法(水環境学会誌 第 22 巻第 4 号 pp. 301-307, 1999)

COD 簡易法の測定方法を図 2 に示す。この方法は、公定法ではないが COD_{Mn} 公定法と反応条件を変えず、容器に共栓試験管を用い、液量をすべて 20 分の 1、沸騰水浴をヒートブロックに変え、滴定を吸光度測定に変えることで、測定操作を大幅に効率化した測定方法である。酸化剤の過マンガン酸カリウムが、試料中の有機物によって消費された量を吸光度から求めて COD 簡易法を以下のように算出した。

$$\text{COD (mg/L)} = 12.0 \times (A_B - A) / A_0$$

A_B : ブランク吸光度

A: サンプル吸光度

A_0 : 0.40 mmol/L KMnO_4 溶液の吸光度

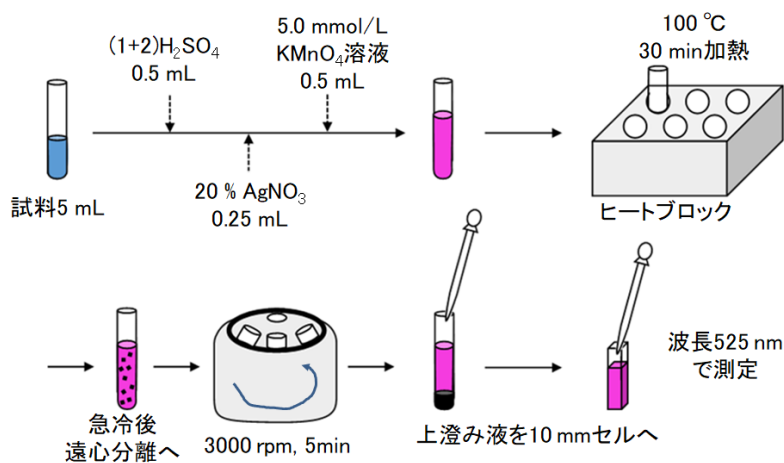


図 2 COD 簡易法の測定方法

2.2. BOD (JIS K 0102-1 18 及び 21.2 または 21.4)

BOD は JIS K 0102-1 18 に従い、試料を 100 mL 培養瓶に入れ、温度を 20 ± 1 °C の恒温で 5 日間培養し、溶存酸素を測定した。希釈を行う場合は、栄養塩類等を加えた希釈水に、市販の BOD 植種菌製剤 (BI-CHEM™ BOD シード, ノボザイム ズバイオロジカル社) が同じ濃度となるように調製した植種希釈水を使用した。

溶存酸素の測定は、JIS K 0102-1 21.2 のよう素滴定法、または、21.4 の隔膜電極法に従った。また、溶存酸素計は D-55, HORIBA、DO 電極は 9520-10D, HORIBA を使用した。

3. 検討結果及び考察

3.1. COD 簡易法と BOD 公定法との相関について

COD 簡易法と BOD の分布を図 3 に示す。試料は COD が 3.0～555 mg/L、BOD が 2.8～950 mg/L (n=118) を対象とした。数値の範囲が広いため、両対数グラフで示し、近似式は便宜上、線形近似で表す。相関係数 r は 0.8045 となり、COD 簡易法と BOD には相関がみられた。

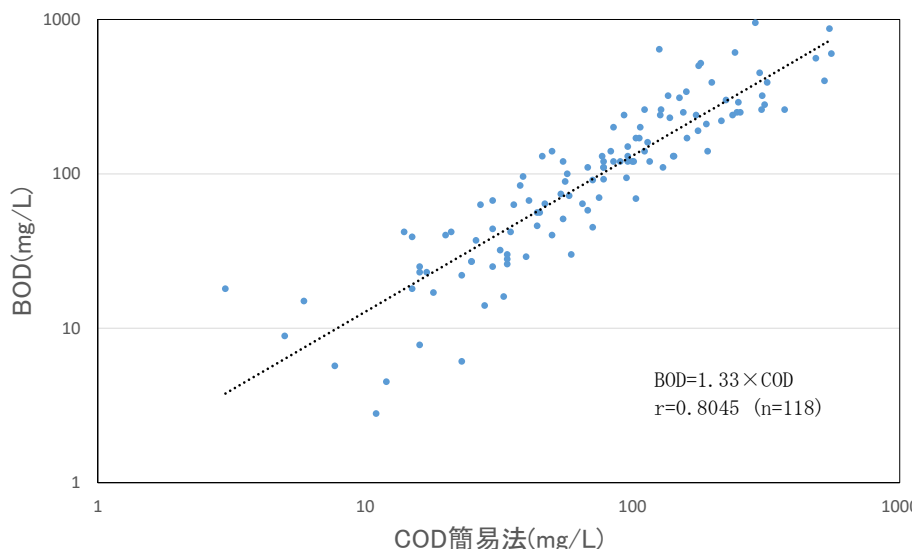


図 3 COD 簡易法・BOD の分布

3.2. 予測に関する分析時間

COD 簡易法の分析は、COD 公定法と比べて液量が 20 分の 1 でもあり、かつ滴定も必要ないため操作性がよく、1 時間に 20 試料の分析が可能であることから、BOD を簡易に予測する方法として有効であると判断した。

3.3. COD 簡易法を用いた BOD の希釈倍数の予測とその妥当性について

COD 簡易法により BOD の予測が可能と考えられたため、BOD の希釈倍数の予測とその妥当性について検証を行った。

COD 簡易法により予測される希釈倍数の評価方法を表 2 に示す。なお、COD 簡易法により予測した BOD の希釈倍数を予測希釈倍数、実際に測定した時の希釈倍数を実測希釈倍数と表す。予測希釈倍数の評価は、予測希釈倍数通りなら○、予測希釈倍数の前後 1 段階であれば△、それ以外を×として判定した。

表 2 COD 簡易法により予測される希釈倍数の評価方法

COD簡易法 (mg/L)	予測BOD (mg/L)	○ 予測希釈倍数 (倍)	△ 予測希釈倍数の 前後1段階(倍)
0.6～3.0	0.8～4.0	1	2
3.0～6.0	4.0～8.0	2	1, 4
6.0～12	8.0～16	4	2, 8
12～24	16～32	8	4, 16
24～48	32～64	16	8, 32
48～96	64～128	32	16, 64
96～192	128～255	64	32, 128
192～384	255～511	128	64, 256
384～769	511～1023	256	128, 512

予測希釈倍数の評価は、予測希釈倍数通りなら○、予測希釈倍数の前後 1 段階であれば△、それ以外を×として判定した。

判定結果(抜粋)を表 3 に示す。判定の結果、実測希釈倍数が予測希釈倍数と同じもの(=○)は 58%(69/118 検体)、予測希釈倍数と同じかその前後 1 段階のもの(=○+△)は 97%(114/118 検体)であった。

COD 簡易法と実測希釈倍数の評価を図 4 に示す。横軸は COD 簡易法で、縦軸は実測希釈倍数で示し、便宜上、実測希釈倍数を片対数グラフとして表す。縦軸方向の破線で囲まれた予測希釈範囲は、表 2 で示した予測希釈倍数に相当する COD 簡易法の範囲を表す。COD 簡易法の結果が高いほど、予測通りの希釈倍数で測定できた。また、予測希釈範囲の両端に近いほど BOD の予測が外れやすく、×と判定されたデータは COD 簡易法の結果が低い時に多い傾向がみられた。

次に、予測が外れた×のデータについて検討したところ、COD 簡易法の結果が低いときに予測 BOD > 実測 BOD となる傾向がみられた。したがって、COD 簡易法の結果が低いときは、予測希釈倍数とその前後 1 段階に加えてもう 1 つ下の希釈段階を仕込む(=計 4 段階)ことで 100%定量範囲内にあることが確認された。

予測 BOD > 実測 BOD となった要因としては、酸化剤(過マンガン酸カリウム)では酸化されるが、微生物では消費されない有機物が含まれていたため、実測 BOD が低くなった可能性が考えられる。

4. まとめ

検討結果を以下にまとめる。

- ・ COD 簡易法は、BOD と相関関係がみられた。
- ・ BOD は、予測希釈倍数+その前後 1 段階(=計 3 段階)で 97%定量範囲内であった。
- ・ COD 簡易法の結果が低いときは、予測希釈倍数+その前後 1 段階+1 つ下の希釈段階(=計 4 段階)で 100%定量範囲内であった。

以上より、COD 簡易法を用いることで、BOD の希釈倍数を予測し希釈段階を減らすことで分析時間の短縮を図ることができた。今回の検討は厨房施設からの排水試料を対象にしたものであったが、厨房施設以外の事業場排水の BOD も、COD 公定法との相関があることが文献に示されていることから、他の高 BOD 排水試料においても、COD 簡易法を利用することで分析を効率化できる可能性が考えられる。他の高 BOD 排水試料でも検証することで BOD 分析の効率化を図ることを今後の課題としたい。

表 3 判定結果(抜粋)

COD簡易法 (mg/L)	予測希釈倍数 (倍)	実測希釈倍数 (倍)	判定
3.0	2	4	△
5.0	2	2	○
5.9	2	4	△
7.7	4	1	×
11	4	1	×
~~~~~			
319	128	128	○
371	128	128	○
485	256	256	○
523	256	256	○
546	256	256	○
555	256	256	○

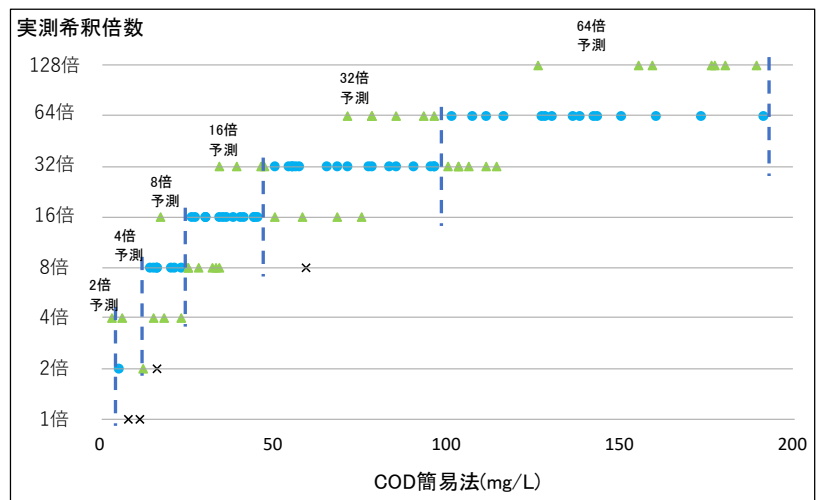


図 4 COD 簡易法と実測希釈倍数の評価