徳保環セ年報 No.18 57－60 (2000)

生物化学的酸素要求量についての考察

徳島県保健環境センター
岩佐　智佳・有澤　隆文・大垣　光治

Studies on the BOD (biochemical oxygen demand)

Chika IWASA, Takahumi ARISAWA and Mitsuharu Ohgaki

Tokushima Prefectural center of Public Health and Environmental Sciences

Abstracts

BOD means the dissolved oxygen which will be consumed by aerobic microorganisms in water. BOD for rivers is taken as index of organic pollution. The BOD standards have been selected mainly considering the self－purification aspect of the rivers. For the conservation of environment, DO should be kept more than 0 mg/l to prevent anaerobic conditions that causes bad odors.

We studied active biochemical reaction which is progressing in culture bottles.

Key words：生物化学的酸素要求量 BOD，好気性微生物 aerobic microorganisms，自浄能力 self-purification 反応速度 reaction rate

Ⅰ　はじめに

酸素が豊富な河川水中に，生活排水などの有機物が流入すると，この有機物は水中の微生物によって，酸化分解されて，二酸化炭素，水，硝酸，硫酸，リン酸などになる。この場合に，有機物の量が多いほど，微生物が消費する溶存酸素量も多くなる。多量の有機物が流入し，水中の酸素消費量が増えると，最後には水中の酸素が不足して嫌気性の分解が始まる。その反応においては，メタン，アンモニア，硫化水素，メルカプタンなどが出来，悪臭を発するようになる。

たとえば，グルコースが分解すると，

(好気性)

$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_6 \Rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O + \triangle E$

(嫌気性)

$C_6H_{12}O_6 \Rightarrow 3\,CH_4 + 3\,CO_2 + \triangle E$

水中に含まれる有機物の量に対応して，微生物が消費する酸素量が増加することを利用して，ある期間内に消費された酸素の量を汚濁の指標とする方法が，イギリスのテームズ川の研究において開発された。通常は20℃，5日間で消費される酸素の量を測っている。これが，生物化学的酸素要求量（BOD）である。

Ⅱ　BOD 測定用フラン瓶中の水質変化

1　BOD の減衰

汚水中のBOD成分は，多くの有機物が混合しており，微生物に分解されやすいものと，そうでないものがある。

① 炭素系有機物で，好気性の細菌によって分解されるもの

② 窒素化合物で，ニトロバクターなどの硝化性細菌によって分解されるもの

一般に最初に分解するのは，①に属する有機物で，温度20℃の場合，12～14日程度で，約90%が分解する。この第一段階の分解が終了後，第二段階として，②に属する有機物の分解が始まる。

第一段階の分解反応は，一次反応式に従うことが知られており，次の Phelps の式が提案されている。[1)]

$$dL/dt = -kL \qquad (1)$$

L：残留 BOD 濃度　(mg/l)
k：自浄係数　(1/day)
t：反応時間　(day)

(1)を積分すると，

$$L = L_0 e^{-kt} \qquad (2)$$

L^0：BODの初期濃度（mg/l）

(2)はBODの初期濃度（L_0）に対する，t日後に残っているBOD濃度(L)の比であるBODの残存率は，時間の経過とともに指数減衰することを現わしている。

そこで，BOD測定用のフラン瓶中の水質変化をDOだけでなく，CODなどの水質項目についても追跡を行い，その反応速度の検討を行った。

2 実験方法

(1) 実験対象試料

JIS K 0102 21 BOD 備考3．試料操作の確認の方法に規定するグルコース－グルタミンソーダ混合標準液を希釈水で希釈して実験対象試料を調整した。

なお，今回は希釈検水に対する植種は行っていない。

(2) 検査項目

100mlのBOD測定用フラン瓶に試料を入れ，20℃で培養した。毎日定時に，フラン瓶を3本づつ取り出し，それぞれをDO測定用，COD測定用，その他の項目(pH, F, Cl, PO_4, SO_4, Na, NH_4, K, Mg, Ca）測定用とした。

3 実験結果とその考察

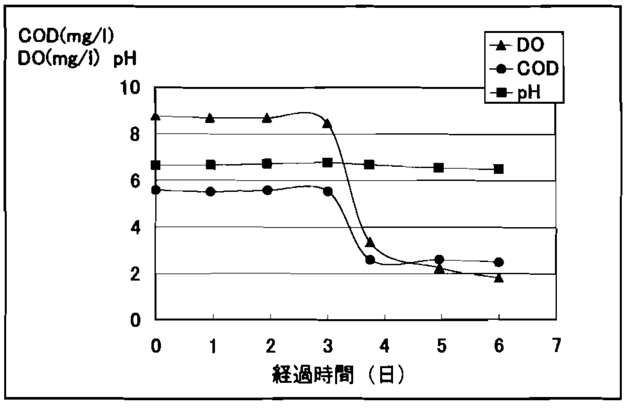
(1) 水質項目の時間変化の検討

pH，DO，CODの実験開始後6日間の時間変化を図－1に示している。

① pHについて

もし，試料水に緩衝性がない場合には，反応が進行すると，水中のCO_2が増え酸性になることが，予想される。しかし，BOD測定においては，希釈水にpH＝7.2が保持されるように，リン酸等による緩衝液が入っている。

実験開始時は6.7であったpHは，6日後は6.5で大きな変動はなかった。



図－1 DO, COD, pHの変化

(2) DO, CODについて

実験開始後3日間は，溶存酸素あるいは，CODに変化が起きていない。この3日間は，好気性細菌が馴化するのに必要な時間で，今回は植種をしていないので，通常いわれている半日程度より，時間がかかっている。

しかし，反応開始後は約1日程度で，溶存酸素は最初の濃度の40%，CODは50%まで減少している。すなわち，この1日間で第1段階の反応は大部分終了していると思われる。

(2) 自浄係数の検討

式(2)は，反応が始まると，DOやCODの濃度は，指数関数的に減衰することを現している。今回の実験では約3日間反応開始が遅れたので，この遅れを補正するため，式(2)を次式のように変形した。

$$L = L_0 \exp.(-k(t - t_0)) \qquad (3)$$

t_0：反応開始までの時間（3日）

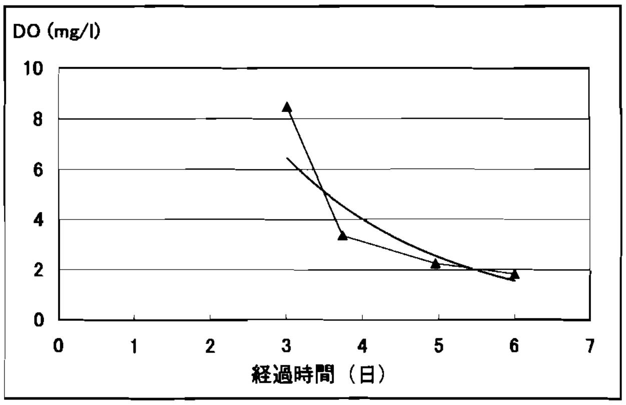
最小自乗法により，今回の実験データの近似式を求めると，

DOの濃度変化は （図－2）

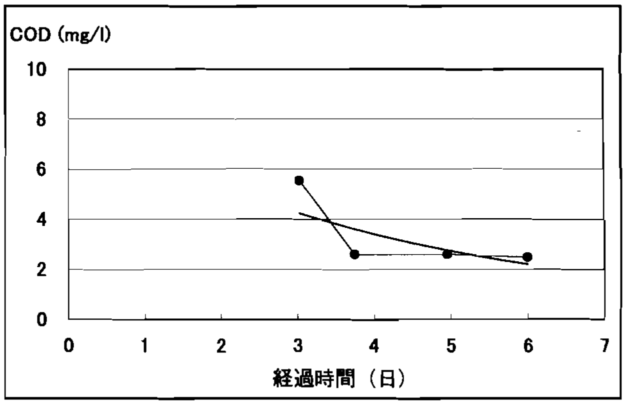
$$C = 6.45\exp.(-0.48(t-3)) \qquad (4)$$

CODの濃度変化は （図－3）

$$C = 4.23\exp.(-0.22(t-3)) \qquad (5)$$



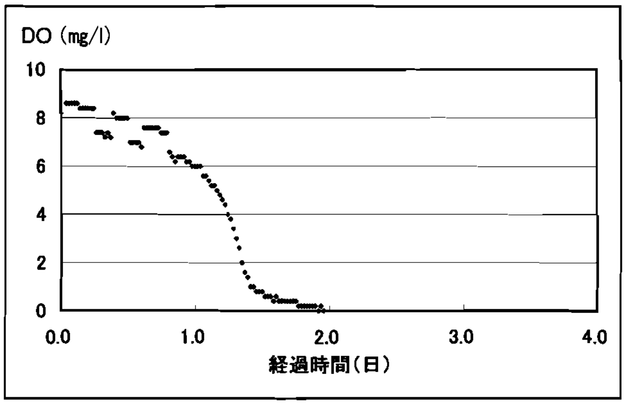
図－2 DOの濃度変化



図－3 CODの濃度変化

式(4)と式(5)の一致係数（R^2）はそれぞれ0.85，0.56であった。CODを現す式(5)の近似はあまり良くない。式(2)は，もともと水中のDOの挙動を現すために求められた式であり，CODの場合には，一次反応では説明できないのかもしれない。もう少し詳しい実験が必要と思われる。

DOから求めたkは0.48（1／day），CODの場合には0.22で，DOの方が約2倍強大きい値であった。この実験では，1日に一度の間隔でDOやCODの測定を行った結果である。Δtが大きすぎるため，求めたkの絶対値について，詳しく検討してもあまり意味がないが，流水を模擬した実験装置を用いて，Passverの人工下水の自浄係数を求めた報告[2]によると，DOから求めた値は3.07，CODからの値としては1.43が報告されている。絶対値は違うが，この場合にも，DOの方がCODよりも2倍強高い値になっている。



図－4　DOメーターによるDOの濃度変化

参考のため，同一の試料について，DOメータ（ポータブルディジタル溶存酸素計Model　ND-10 長島商事㈱）による連続測定も併せて実施した。この場合については詳しい解析は行っていないが，フラン瓶による反応よりも，反応の開始は速く，また反応後の反応速度も速かった。DOメータの場合には，フラン瓶の中にピースを入れて常時スターラーによる攪拌を行っていることによる影響と考えられる。（図－4）

Ⅲ　BOD測定用フラン瓶中のDOに関する詳細な検討

反応開始後のDOは，約1日程度で急激に減衰することが解ったので，この濃度変化を詳しく追跡するため，Δを1～数時間に短縮して，DO濃度の挙動についての観測を行った。

先に行った実験の場合，反応が開始するまでに約3日かかっていることから，今回は河川水を植種した希釈液を用いて，実験を行った。

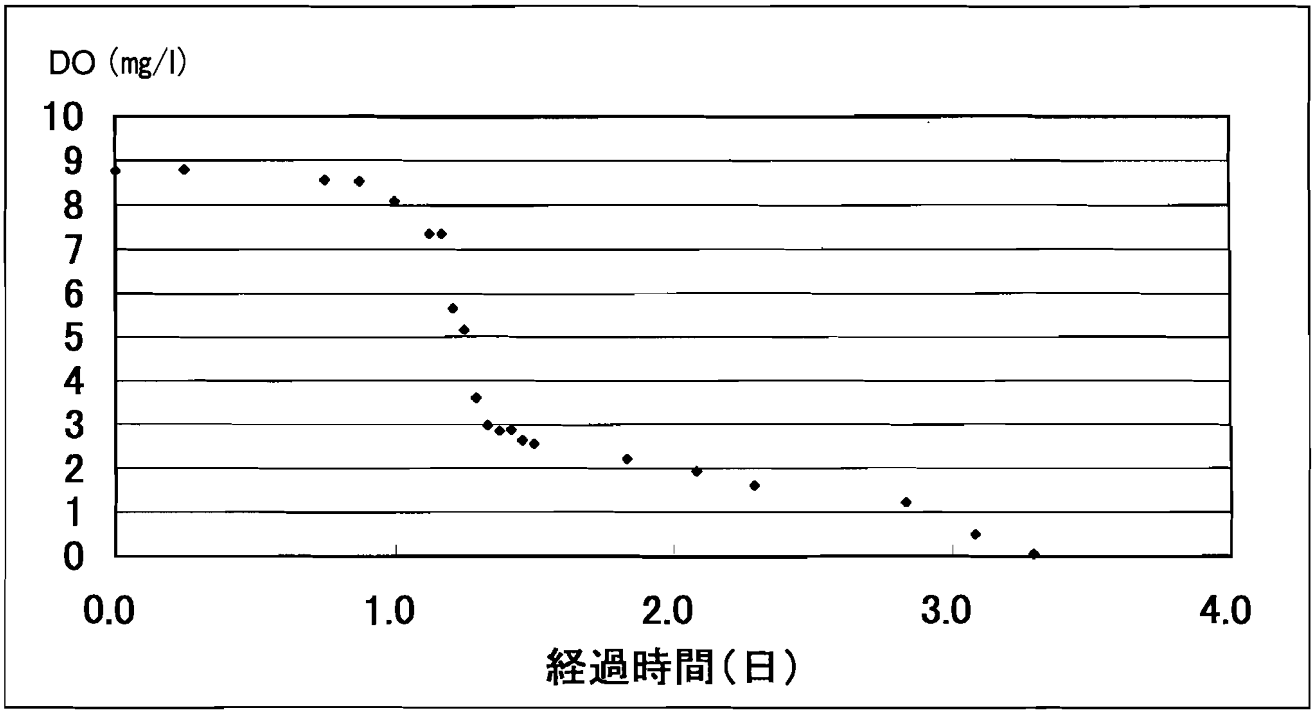
1　実験方法

(1)　実験対象試料

Ⅱ－2－(1)で使用したグルコース－グルタミンソーダ混合標準液を，河川水（BOD10.96mg/l）を4％加えて調整した希釈液を用いて希釈して実験を行った。

(2)　実験結果とその考察

今回は植種を行って実験をしたので，反応は約半日程度で開始した。反応開始前は，水温20℃の飽和酸素量である8.84mg/lに近い酸素量であったが，反応が開始すると，前回の実験と同様に急激にDOが減少し，約1日



図－5　フラン瓶中のDOの濃度変化

で2 mg/l になった。その後は反応速度は遅くなったが，約3.3日で0 mg/l になるまで反応は続いた。

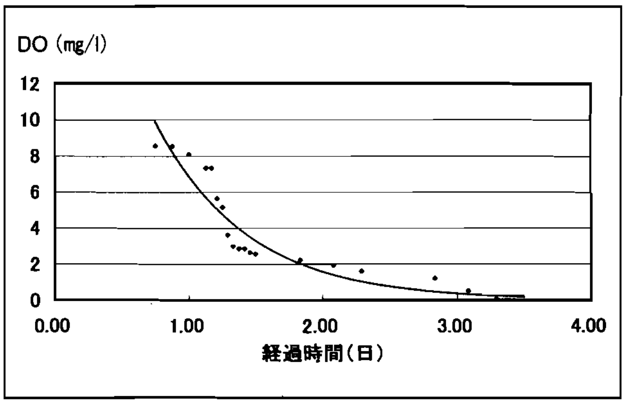
横軸に実験を開始してからの経過時間，縦軸に DO 濃度を取ると，フラン瓶を20℃の恒温槽に入れてから5日間の間に，反応が開始するまでの約半日から1日間の予備段階，逆S時カーブを描き約1日で急激に反応する第1段階の反応，なだらかな反応が続く第2段階と3段階の反応が起きていることが良く解る。(図－5)

そこで，今回の実験結果に対しても，先程述べたのと同様に，最初の反応の遅れを補正した式(3)を当てを行った。反応の開始までの遅れ時間を18時間（0.75日）とすると，DO の濃度変化は

$$C=29.67\exp.(-1.464\ (t-0.75)) \tag{6}$$

式（(6)の一致係数（R2）は0.84であった。(図－6)

以上から自乗係数についてまとめると，植種をしない場合の自乗係数は0.48，植種をした場合には1.46，流水を模擬した実験装置の場合には3.07となっている。



図－6　フラン瓶中の DO 濃度の変化

Ⅳ　まとめ

グルコースーグルタミン酸ソーダ混合標準液を使って，BOD 測定用フラン瓶の中で起こっている反応についての解析を行った。

1　DO と COD についての濃度変化を追跡したところ，DO の減少速度が，COD の減少速度よりも約2倍速い。

2　DO の減少速度は，植種をしていないフラン瓶中の反応が最も遅く，続いて植種したフラン瓶中の反応で，流水中の反応が最も速かった。

3　今後は，実河川水中での反応速度を比較して，河川環境の違いによる自浄作用に及ぼす影響などについて検討していきたい。

BOD の測定は，河川環境における自浄作用を，フラン瓶中に再現するシミュレーションであり，今後とも環境調査においては最も重要な測定項目であることに変わりないと考えられる。

文　献

1）通商産業省環境立地局監修：公害防止の技術と法規　水質編，61～

2）大垣光治：流水中の溶存酸素平衡，徳島県公害センター年報，No 4（1978)

3）日本規格協会：JIS K 0102工場排水試験方法（1998)