水質汚濁とBOD

Water Pollution and BOD

萩原耕一*

Koichi HAGIWARA

まえがき

BOD については、今日まで拙著「BOD 試験法解説」¹⁾を始めとして、あちこちに主としてBODの測定を行うにあたり必要な予備知識に関する解説を書いてきた^{2) 3) 4)}。

それらの内容は筆者がまだ駆け出しの頃に経験したBODという水質試験項目の特異性について認識と理解を深めて貰うことに主眼がおかれた。

筆者にとってBODに関する知識の入門書は柴田三郎著「下水試験法解説」であったが、この著者も化学専攻の人で微生物に関する解説に曖昧なところがあり、筆者も分析化学を専攻して微生物に関する知識や理解力が殆んどないために上記の解説をいくら読んでも納得できず解説書が解体してしまうほど繰り返し読んだことを憶えている。この時点において、筆者がどうしても納得できなかった事柄をあげると、

1) 「下水の生物化学的酸化反応の様式は単分子反応のそれに従う」と唱えた Phelps の仮説の根拠は果して十分な実験により裏付けされたものであるのか。

2) 柴田の解説によれば Phelps のBOD反応の一次式($L_t/L = 10^{-kt}$)の反応速度定数(k)の値は通例0.100と書かれているが、通例とはどういう意味か。

3) BOD試験の標準法の測定期間が5日間と定められているが、分析化学技術者にとっては異常な長さであること。さらに、一番問題とする点はBOD反応の一次式の k の値が真実定数(constant)であるならば5日間という長い測定期間であっても是とするが、そうでない場合には試験の意義または価値は半減してしまう。

BOD測定法に関する研究の文献の数は実に多いのであるが、過去における多くの研究者もそのへんの真実を確かめなかったのだと推察される。

取り敢えず、筆者にとって確かめるべきことは各種の試料についてBOD反応の一次式の k 値が一定であるかどうかということであった。その結果は否定的なもので

あった。

このことをいい代えるならば、標準法による5日間BOD値は全BOD値(この場合、第1段階BOD)に対して一定の比率を示さないことになる。この時点で筆者はPhelpsの説に矛盾と疑念をもち始めた。そして、BODのメカニズムに探究の目が向けられることになる。

BOD反応の速度定数(本当は定数と呼ぶべきでないと思われるが)については別紙⁵⁾に論じてある。

1953年に、Hooverら^{6) 7)}は酪農廃液を用いた活性汚泥に関する画期的研究を行ない一連の報告を発表した。彼らは酪農廃液および活性汚泥処理により生成した細胞組織の炭素、水素、窒素および酸素の元素分析を行い、廃液の生物学的処理により生成した細胞の化学組成の実験式($C_5H_7NO_2$)を明らかにした。

さらに、従来は活性汚泥の研究とBOD試験法に関する研究は切り離された状態で行われた傾向があったのであるが、彼らは活性汚泥によるミルク廃液の好氣的酸化の状態とBODふらんびん(以下培養びんと書く)中で生じている生物化学反応の状態の類似性を究明した。

彼らはBOD試験について、培養びん中の生物化学反応は二つの段階に分けられることを明らかにした。

(1) 細胞中への有効な栄養物質の急速な同化——細胞の急速な増殖。この1st stepは24時間以内に達成されるが、実際には試料がBOD培養びん中に注入される前に終わっていることがある。

(2) 2nd stepは試験期間の殆んど部分を通じて起っている反応で、内生呼吸と呼ばれる反応である。そして、いわゆる一次反応式で表示できる。

* 国立公衆衛生院衛生工学部水質研究室長 ㊦108 東京都港区白金台4-6-1

Dept. of Sanitary Engineering Institute of Public Health, 4-6-1, Shiroganedai Minato-ku, Tokyo, Japan

筆者の場合には、経済的、労力の制約のために彼らと同じような実験はできなかったけれども、数多くの BOD 曲線に関する資料の検討、活性汚泥に関する実験結果などから Hoover らと同じ結論を得ている。さらに、別の目的で行われたメチレンブルー脱色試験に関する研究の過程において Phelps 説の誤びゅうの原因を突き止めることができた⁹⁾。

すなわち、Phelps はメチレンブルーテストに基づく資料から一次式を導き出した。ところがメチレンブルーは培養びん中の溶存酸素が完全に消失しても直ちに脱色せず、酸素が消失してからメチレンブルーが脱色する時間の間隔は培養びん中の BOD 値の大小によって変動するのである。

以上述べてきた内容は BOD についてどちらかというとき狭い視角から評価、検討してきたものである。

さて、このたび改めて筆を取るに当たり、再度 BOD 研究の先駆者であるイギリスの Adney⁹⁾およびアメリカの Streeter^{10) 11) 12)}の著書と論文を読み返してみても、彼らの業績の偉大さに感服すると同時に彼らの水質汚濁防止に対する姿勢や業績の内容を適切に要約して読者諸氏に紹介できないもどかしさを感じている。

一方、日本においても古くは杉戸¹³⁾が河川の清浄度に関する研究を、第二次大戦後には岩井、合田、南部ら^{14) 15) 16)}が河川の自浄作用に関する精力的な研究を行っている。

BOD を COD、TOC、TOD と同類のたんなる汚濁指標として捉えると他の項目に比べて短所ばかりが目立つのであるが、いったん視角を広げて5日間 BOD を河川中における生物化学反応系の一截片として捉えるとき「河川の自浄作用」と呼ばれているダイナミックな自然現象と直接つながりがあることに気がつく。すなわち、河川、湖沼、海洋などの地表水は大気と接触していて「酸素平衡 (Oxygen Balance)」という現象により水中において溶存酸素の生物化学的消費 (BOD) が起きた場合に大気から酸素が補給 (reaeration) される。

この現象は有史以前からあったものであるが、水質汚濁が問題になる以前には水中の酸素消費 (汚濁負荷) よりも大気からの酸素の補給の割合が大きかったために河川その他の水は清浄に保たれていた。

ところが、人類の文明の発展に伴って局所的に人口が集中し都市が生れることにより、そこから排泄される汚物や下水などの河川その他に対する汚濁負荷量がある限界をこえて大気からの酸素の補給量を上回る結果となり酸素欠乏状態が発生し、魚類を始めとする水生生物は死滅し、そこでは嫌氣的酵酵という現象が活発となり硫化水素などの還元性物質が発生する忌むべき状態となる。

世界の水質汚濁の歴史の上では18世紀の中頃から19世紀にかけて勃興した産業革命に伴いイギリスのロンドンにおいて人口集中現象を招き結果としてテムズ河の汚濁が起った。そして、Adeney らにより河川汚濁防止、水の自浄作用に関する研究が始められたわけである。

まず、河川の清浄度の grade は主として生態学的な因子に基づいて分けられ、これらの河川水の水質試験 (5日間 BOD、溶存酸素、懸濁物質、アンモニア性窒素) が行われた。これらの調査結果の資料は日本の環境基準の参考になっているはずである。この他に Adeney はいろいろな方法で室内実験を行っており、その一部は別のところに紹介済みであるが、彼の研究によって BOD のメカニズムの基礎的な部分 (酸素が消費されて当量の二酸化炭素が生成することとか、生物学的酸化は炭素系有機物の酸化段階と窒素化合物の酸化段階に分かれて進行する等) が究明された。

20世紀に入って河川汚濁防止に関する研究は海を越えてアメリカに渡り、Streeter および Phelps による大規模な研究が展開した。

この頃は、アメリカにおいても、たとえばオハイオ河に約 600 万人の下水や工場廃液が未処理の状態で放流されていたという。

そして、1914—1916年に互って Public Health Service によりオハイオ河の水質汚濁について脱酸素 (BOD) の現象と大気からの酸素補給 (reaeration) の関係に重点をおいた調査が行われた。

この調査研究の資料から Streeter および Phelps は河川の自浄作用に関する学理を公式化した後、1921—1922年に互って Public Health Service により行われたイリノイ河の調査結果に先の学理の適用を試みた。さらに、イリノイ河の調査は1927—1930年の4年間を通じて実際の河川で起っている BOD の反応速度と実験室における培養びん中での BOD の反応速度が一致したことを強調している。

このようにして Adeney の BOD の研究は、Streeter および Phelps により河川汚濁における自浄作用や酸素平衡に関する学理の確立に導かれたわけである。今日の知識では Streeter の論文中に間違った解釈をしている点もあるが、彼の確立した学理は河川の自浄作用や河川の自浄容量などを測定する場合の基本となっている。

1. 溶存酸素の Sag Curve

清浄な河川に下水などの汚水が流入すると、その汚濁負荷量に応じて生物化学的酸素消費 (BOD) が進行する。そして、河川中の溶存酸素 (水中の溶存酸素の飽和

Fig. 1 DO and BOD₅ profiles of raw sewage during incubation at 20°C.

量は20°Cにおいて8.84mg/lの程度である)はたちまち涸渇状態になるが、実際には Streeter の言葉を借りると有難いことに天恵によって大気から酸素が補給される。

Streeter-Phelps の研究による大気からの酸素の補給 (reaeration) の速度は河川水中の溶存酸素の飽和不足量に比例し、つぎの式によりその関係が示された。

$$D_t = D_a \times 10^{-k_2 t} \quad (1)$$

D_a : 最初の溶存酸素不足量 (飽和量に対する)

D_t : t 時後の溶存酸素不足量 (同上)

k_2 : 再びつ気係数

さらに、 k_2 の値は河川の水深や流速など密接な関係があり、つぎの式で表示された。

$$k_2 = \frac{cV^n}{H^2} \quad (2)$$

H : 水深 (feet)

V : 流速 (feet per second)

c および n : 係数

(1)式、(2)式および Phelps の BOD に関する一次式を用いることにより、ある河川における溶存酸素の sag curve を作成することができる。sag curve 作成のための式はつぎの式で表示された。

$$D = \frac{k_1 L_a}{k_2 - k_1} (10^{-k_1 t} - 10^{-k_2 t}) + D_a \cdot 10^{-k_2 t} \quad (3)$$

L_a : 最初の BOD (第1段階 BOD)

D_a : 最初の溶存酸素不足量 (飽和量に対する)

D : t 時における溶存酸素不足量

k_1 : BOD の反応速度定数

k_2 : 再びつ気係数

筆者は昔 Streeter の論文および Phelps の著書を読んだ時点から河川の自浄作用というダイナミックな現象に

Table 1 DO and BOD₅ profiles of raw sewage and diluted sewage during incubation at 20°C (1954 July)

Incubation periods	Raw sewage		Two times diluted sewage	
	DO mg/l	BOD mg/l	DO mg/l	BOD mg/l
0	6.15	55.3	8.35	22.7
1	1.90	28.3	4.25	15.6
2	2.57	24.5	4.54	8.25
4	7.03	18.9	7.18	3.12
6	6.89	15.9	8.94	—
9	7.33	12.6	8.79	2.65

非常に興味を抱いたのであるが、実際の河川について測定を行うためには労力の点で不可能なためにピーカーテストによる実験を試みたことがある。

まず、必要な数のピーカー (1l) を用意し、東京都芝浦下水処理場の流入下水 (昭和29年7月16日) を予め十分な溶存酸素を与える目的でエアレーションを行ったのち、各ピーカーに1lずつ分注し20°Cの恒温そう内に (覆いとしてシャーレをかぶせ) 放置しておき溶存酸素、5日間 BOD、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素の量の経日変化を測定した。検水の採取方法は予めガラス棒を用いピーカー中の試料をゆるやかにかけ混ぜ均一な状態にした後採取した。

別に、同じ下水を BOD 希釈水で2倍に希釈したものを作成し、下水そのままのものと同じ様に操作、測定を行った。これらの測定結果のうち溶存酸素および BOD₅ についてのみ Fig. 1 および Table 1 に示してある。

Fig. 1 には下水そのままの溶存酸素量 (左側縦軸) と

Fig. 2 Semi-log plots of BOD₅ of raw sewage and diluted sewage.

BOD₅ 値 (右側縦軸) の経日変化 (日数は横軸) のみをプロットしてある。溶存酸素の測定はミラー変法に従っている。

この実験結果の考察であるが、試料を入れた容器が1lのビーカーであるために個々のビーカーのあいだに多少の径の違いがあったとしても試料の水深、静置状態という物理的条件が同じであるために、典型的な溶存酸素の sag curve 現象をみることができた。

Table 1 の流入下水そのままの場合最初の24時間における溶存酸素量の減少が最も顕著であるが、反面大気から補給された酸素量も最高で約 23mg/l を示している。**Table 1** の資料からきめの細かい解析はできないけれども汚水が大気と接している場合に大気から補給される酸素量が意外に大きいことが分った。同時に、下水そのままの場合と2倍希釈液の場合の結果を比較して分ることは、大気からの酸素の補給を有効に利用して自浄作用を促進するには汚濁負荷量のある限界以下におさえる必要があることである。

いま、**Table 1** の資料から流入下水そのままと同じ下水の2倍希釈液の5日間 BOD の経日変化を片対数図 (BOD₅ を対数軸) にプロットしたところ **Fig. 2** に示すように両者のあいだに顕著な違いを示した。すなわち、下水そのままの場合は最初の24時間のあいだに急激な BOD₅ の減少を示しているが、その後はゆるやかな勾配の直線に従って BOD₅ の減少を示している。これは多分、ビーカーの下層部において酸素欠乏状態が起り生物学的酸化が抑制されたことを推察させる。

これに反し、同じ下水の2倍希釈液の場合には最初から終りまで好氣的酸化の状態であったために直線的に日にちの BOD₅ 値が減少している。ただし、9日目の BOD₅ 値が高いのは硝化作用によるものである (亜硝酸性窒素、約 0.5mg/l および硝酸性窒素、微量が検出されている)。

Phelps の研究からも河川における BOD の減少の経時的变化を片対数図にプロットするとき日にちの BOD 値は直線上に載ることが分っている。

しかし、実際の河川の自浄作用やその河川の自浄容量を求めるための調査研究は容易な仕事ではない。

Churchill (1954)¹⁷⁾ は Streeter-Phelps の公式を実際の河川の調査に適用するためには、

(a) 溶存酸素の sag curve に沿って各サンプリング station のあいだの流れの時間を測定することは困難であり、経費がかかる。

(b) 必要な期間中に莫大な数のサンプルを集め、さらにそれらの分析をしなければならないため非常に数多くの検査機関および技術職員の動員を必要とする。

(c) いわゆる、定数 k_1 および k_2 は真の意味の定数ではないため、河川およびそれに流入する排水などについて確かめなければならない。

主として、上記の理由から合理的な調査方法を考え実行に移し興味のある結果を報告している。

彼は2つの支流を含めた河川 (上流に工場があり、この工場からの汚濁負荷と河川の自浄容量の関係を調べるのが主目的である) について全部で9か所の試料採取 (サンプリング) の station を定め、各 station において1年間のうち水温が17°C以上の期間を選び全部で30回サンプリングを行い、それらの試料について温度、pH、DO、BOD、流量 (c.f.s.) の測定を行っている。

そして、それらの測定結果から各 station における溶存酸素の飽和量に対する不足量と BOD 負荷量 (pounds/day/c.f.s.) の相関関係を調べたところ最も下流の station を除いて高い相関係数が得られた。ただし、相関係数の値は上流より下流にいく程低くなる傾向を示し、この現象は二次的影響によると説明している。

彼の方法では BOD の反応速度定数、再ばつ気係数、沈降した有機物の BOD、河底に蓄積した汚泥の影響などの因子について考慮することなく、一定の station における溶存酸素不足量および BOD 負荷量の二者の中に上記の諸因子の影響が含まれることになる。

そして、河川の上流における BOD 負荷量の変動に応じて複数の sag curve が作成されており、これらの sag curve からこの河川の汚濁限界よりも清浄に保つためには、上流の工場からの BOD 負荷量をどの程度におさえたらよいかの割合が求められる。

2. BOD 測定に関する実験

希釈法による BOD 測定の標準法の原理は実際の河川において起きている現象の再現であると解釈できる。

しかし、厳密に実際の河川において流動状態にある水中の生物化学反応と試験室の恒温そう内に静置状態に放置された培養びん中の生物化学反応が全く同じであるかどうかと問われた場合に自信をもって同じであるといい切れない点がある。

Fig. 3 Swirling apparatus of BOD bottles.

Table 2 Effect of swirling movement of BOD bottles on BOD value. Polluted river water (1971, May-June)

Run No.	Incubation periods	BOD mg/l		Difference
		Stand	Swirling	
1	1	17.6	21.8	+ 4.2
	3	50.6	54.6	+ 4.0
	5	60.0	73.0	+13.0
2	2	30.2	29.8	- 0.2
	4	34.6	50.4	+15.8
	5	41.8	54.6	+12.8
3	3	58.0	66.8	+ 8.8
	5	68.6	84.2	+15.6

Activated sludge (1971, June-July)

Run No.	Incubation periods	BODmg/l		Difference
		Stand	Swirling	
1	1	1,370	1,230	- 140
	3	2,840	3,040	+ 200
	5	3,120	3,730	+ 610
2	2	2,150	2,140	- 10
	3	3,030	3,430	+ 400
	5	3,410	3,950	+ 540
3	1	1,350	1,340	- 10
	3	3,150	3,220	+ 70
	5	2,940	3,320	+ 380

多分、多くの人が第一に両者の違いについて取り上げる問題は、河川における流動状態と培養びん中の静置状態の差異であろう。

流動状態の場合には水の攪乱に基づく微生物と基質の接触の促進が考えられるが、静置状態の場合には微生物も含めて懸濁物質が培養びんの底に沈んでいるためにびん中の BOD 反応が前者に比べて遅れるのではないか。

そこで、8 年前 (昭, 46 年) に Fig. 3 に示してあるような培養びんの回転装置をつくり、同じ希釈検水に必要な本数の培養びんに分注したのち、それらの半数 (6 本) の培養びんを前記の回転装置に取り付けおよそ 2~3 回/分の速度で回転させた。残りの培養びんは回転装置と同じ場所に静置の状態で放置して両者の BOD の経日変化を測定し、それらの結果を比較した。この実験は 20°C の恒温そう内では無理なので室温で行われた。

試料には東京都内の目黒川の汚濁水と東京都芝浦下水処理場の活性汚泥を用いた。

実験結果は Table 2 に示してある。

Table 2 目黒川汚濁水、および芝浦下水処理場活性汚泥の最右欄を見て分るように共通して回転状態にして測定した BOD 値の方が静置状態 (標準法) で測定した BOD 値よりもかなり高い数値を示している。

実験の内容、実験回数が少ないなどから断定的な結論は下せないけれども、やはり回転状態の方が微生物と基質の反応、酸素の補給などが十分に行われるのではないかと考えられる (ただし、回転培養びん中の水温と静置状態の培養びん中の水温が全く同じであったかについては確かめなかった)。

ところが、アメリカの文献に相反する実験結果を示している報告がある。

すなわち、Prokesova (1962)¹⁸⁾ は約 1 l のびんの中に水 10 ml に相当する気泡を残すことにより、びんの回転にともなって air-bubble するように工夫した装置を用い、気泡の入っていないびんとの比較実験をしている。

試料には人工下水 (グルコースおよびバクトペプトン) を用いている (植種として寒天培地からの下水細菌および原生動物を加えている、しかし量的なことその他詳細なことは書かれていない)。

他の実験では unaerated (気泡を含まない) と aerated との比較ということになっている。

そして、その比較の結果は unaerated の方が aerated よりも高い BOD 値を示している。その理由として aerated の場合にはガラス壁に細菌が粘着するのを妨げられるためであろうと述べているが、筆者には実験方法を始めとして実験結果の考察に釈然としない点がある。

McGhee, Walsch (1974)¹⁹⁾ は BOD 培養びん (300 ml) を用い、一方のびんには回転子を入れておき 12 時間ごとに 1 分間スターラによりびん中の希釈検水を攪拌しながら BOD の経日変化を測定し、回転子を入れない対照の標準法による BOD の経日変化との比較を行っている。

試料にはグルコース・グルタミン酸溶液、沈でん、スクリーンにかけた家庭下水、家庭下水と大豆プロセス廃液の混合液、コーヒープロセス排水などを用いている。

彼の場合は個々の検体について得られた資料から Thomas' slope 法により k 値を算出している。そして、各種の試料について行った断続的攪拌により対照の標準法 BOD に比べて BOD 値も k 値も約 6~7% 増加したことを明らかにしている。

以上、筆者の方法と Prokesova の方法と McGhee らの方法とそれぞれのあいだに違いがあり、実験結果についても筆者と McGhee らの場合は攪拌した方が静置状態よりも高い値を得ているのに反し、Prokesova の実験では全く逆の結果を得ている。

筆者が行った実験も内容的には試料の種類や実験回数その他検討が足りないの、前にも述べたような断定的な結論を下せない難点があるため静置状態で測定する標準法は従来通り慣習的に続けられるとして、これとは別に河川の自浄作用や自浄容量などの測定と関連させる意味で BOD 培養びん中の検水（または希釈検水）の攪拌状態と静置状態の比較の検討がもっと盛んに研究されることも必要であるように思われる。

3. BOD 測定のクロスチェック

今から約10年程前まで BOD の測定結果は非常にばらつきが大きいものと一般に考えられていた。

事実、筆者も駆け出しの頃そのことで大変悩まされた経験をもっている。しかし、もう一步深く追求してばらつきの原因はなんであろうかと BOD 値に影響する諸因子を一つ一つ追跡していくに従い、またばらつきの失敗を覚悟のうえで辛抱強く BOD 測定の操作の改善について試行錯誤を繰り返すうちに他の分析技術にも当てはまることであるが（これが熟練ということであろうか）、どうしてあんなにばらついたのであるかと思うほど世間でいわれているようなばらつきの現象はみられなくなるから妙である。

近年、全国のあちこちで BOD や COD などの水質試験項目に関する測定のクロスチェックが盛んに行われるようになった。

試験や分析の精度は1人の技術者が何回も繰り返し行ったときの結果が最も良好で、同一の試料について別々の検査機関で測定されたときに得られるばらつきは前者の何層倍かの大きさになることは良く知られている。

たとえば、10年以上前にある県の衛生研究所の人に都市下水処理場の流入下水についてガラスフィルター（G2）によりろ過したものと下水そのままの BOD 測定比較をして貰ったことがあるが、フィルターによる懸濁物質の測定値に及ぼす影響はみられず、しかも20回繰り返しの変動係数は約3%であった。

Table 3 Composition of standard samples

Sample No. 10 (300 ml vial)

Composition	Grade	Modified concentration
L-Glutamic acid	Guarantee reagent	150mg/l
Glucose	Guarantee reagent	150mg/l
Distilled water		

Sample No. 11 (300 ml vial)

Composition	Grade	Modified concentration
L-Glutamic acid	Guarantee reagent	75mg/l
Glucose	Guarantee reagent	75mg/l
NaCl	Guarantee reagent	8.25 g/l
Distilled water		

Sample No. 12 (300 ml vial)

Composition	Grade	Modified concentration
Peptone	Difco-bactopeptone	240mg/l
Meat extract	Wako-meat extract Ehrlich's	160mg/l
Urea	Guarantee reagent	40mg/l
NaCl	do.	16.5 g/l
Sodium phosphate dibasic	do.	40mg/l
KCl	do.	6mg/l
CaCl ₂ , anhydrous	do.	6mg/l
MgSO ₄ , anhydrous	do.	4mg/l
Distilled water		

筆者は昭和53年10月、日本環境測定分析協会から要請を受けて BOD および COD に関する共同実験に参加した。

ここでは民間企業の9社が協同して BOD および COD 測定に関する検討を目的に研究を計画実行したわけである。

まず、試料の調整、保存など厳密に検討されたのち、同じ試料が各社の試験室に配布され、予め JIS K 0102

Table 4 Results of interlaboratory cross checks

Sample	10		11		12	
Data	Whole data	No. of data within desired precision	Whole data	No. of data within desired precision	Whole data	No. of data within desired precision
No. data	24	17	24	17	24	17
BOD, $\bar{x}$ ppm	226.6	221.8	113.5	111.4	277.5	271.9
σ	13.4	9.3	7.6	5.4	28.3	20.8
CV%	5.9	4.2	6.7	4.9	10.2	7.7

(Reports of Japan Environmental Measurement & Chemical Analysis Association)

に記載されている注意事項についても検討が加えられ、さらに細かい操作上の協定を設けて各試験室で測定が行われた。

たとえば、筆者はかねがね BOD 希釈水が 5 日後において JIS K 0102 に記載されている「0.2mg/l」という限界を遙かに超える場合が多いことを耳にしていたので、これは明らかに希釈水の汚染によるものであると考えられ数年前に約 1 年間の歳月をかけて研究した結果から現場における実用的、合理的手段として BOD 希釈水を調製したものを 1 週間放置することを提案し、この共同実験では「JIS K 0102—16 の希釈水の項に拘束されずに、蒸留—脱イオン水に、試薬 A, B, C, D 液を加えた後、室温で 7 日以上放置したのち pH7.2、液温 20°C に調整したものを希釈水として使用する」ことにしたのである。なお、Table 3 に共同実験に用いた試料の組成を示してある。

つぎに、今回の共同実験の報告書²⁰⁾から実験結果の部分の文章および Table 4 を引用しておく。

BOD の測定結果について〔環境測定 分析技術研究調査報告書より〕

結果を試料別に集計した Table 4 をみると、試料 No. 10, No.11 の変動係数は夫々 5.9%, 6.7% と 10% 以下であり、No.12 は 10.2% となった。

測定条件をチェックし、JIS K 0102—16 に規定されている次の 3 条件のいずれかを満足しないものを条件不適合として除外して集計すると Table 4 に対比して示したようにさらに変動係数は小さくなった。

条件 A: 希釈水の 5 日間の DO の差が 0.2ppm 以下であること。

条件 B: 植種希釈水の 5 日間の DO 消費率が 0.6ppm 以上であること。

条件 C: 希釈水の DO 消費率が 40~70% で、希釈倍率によって差がないこと。

(最大値—最小値)/平均値が 10% 以下になるものを適合とした。

本年度は条件適合率が 70% で、昨年の 10% より大巾に向上した。これは本年度の主目的とした希釈水の調製法が適切であったものと解する。以上。

報告書の文章の最後に書いてあるとおり、BOD 希釈水について改善されたことにより前年度の共同実験結果に比べて遙かに良好な結果が得られている。

測定法のクロスチェックを行うと検査機関のあいだに情報交換ができることにより従来気の付かなかった誤りを発見でき、また測定値のばらつきの原因であろうと思われる因子に関する共同実験が可能になり、ひいては測定精度を向上させる結果となる。

Fig. 4 BOD₅ variations of dilution water standing periods.

Fig. 5 Cumulative frequency of BOD₅ of dilution water.

今回の共同実験に役立った BOD 希釈水に関する研究²¹⁾の一部を紹介すると、前にも述べたように希釈水の 5 日間の酸素消費量が 0.2mg/l 以上の高い数値を示すということは、希釈水の調製に必要な試薬の純度が高いものを用いた場合蒸留水あるいは蒸留—脱イオン水が明らかに汚染されていることを意味する。その汚染源はイオン交換樹脂層と試験室内の有機溶媒、試験室の清掃不十分のための粉塵、空中落下細菌などが考えられる。

そこで、最初に行った実験は約 1 年間に亘って日常行っている状態と同じく BOD 希釈水を調製してから BOD 測定に用いるまでの期間（日数）を無作為（この場合無作為といっても調製した日付は記録されてある）にした場合に BOD 希釈水の保存（放置）日数と希釈水の 5 日間の溶存酸素消費量とのあいだにどのような相関がみられるかを調べたところ、Fig. 4 および Fig. 5 に示す結果を得た。この結果から BOD 希釈水を調製してから 7~10 日（あるいはもっと長くても良い）保存することにより酸素消費量を 0.2mg 以下にすることができると明らかにになった（使用前にもう一度 pH を確かめる）。

別の実験では BOD 希釈水を長期間保存することによ

り硝化作用が起こるのではないかと心配されたために21日迄のBODを測定（同時にアンモニア性窒素、亜硝酸性窒素および硝酸性窒素の定量も行った）したが、硝化作用による影響はみられなかった。

また、蒸留—脱イオン水に高濃度のアルカリ性過マンガス酸カリウムを加えて再蒸留した水で調製したBOD希釈水の5日間酸素消費量は零であった。

しかし、現実の問題としてBODの測定に再蒸留水を用いることは非能率的であり、不可能な場合もあると思われる。

4. 短時間BODに関する研究

従来のBODに関する研究は日にち単位の測定によるものが多かったのであるが、前にも述べたように筆者がPhelpsの説に疑問を持ち始めてからBOD測定開始時点から24時間以内の部分に注目したのである。

Table 5 BOD profiles of treated sewage by activated sludge process during incubation

Incubation periods	*BOD mg/l	Incubation periods	**BOD mg/l
0.1	1.65	1	10.4
0.2	3.00	2	19.8
0.3	4.05	3	26.9
0.4	4.85	4	33.7
0.5	5.75	5	40.0
0.6	6.75	6	50.1
0.7	7.60		
1	10.3		

* Samples are diluted 5 times of original.
** Samples are diluted 10 times of original.

× Diluted 5 times of originals ○ Diluted 10 times of original

$\log y = 0.85 \log X + 1.024$ ($r=1.00$, $n=12$)

Fig. 6 BOD profiles of treated sewage by activated sludge process during incubation.

そして、試料には都市下水、住宅団地下水、東京都内の汚濁河川水を用い、これらの試料について適当と思われる希釈率の希釈検水を調製し、1回の測定に3～4本の検体を用い、それらの測定結果の平均値を採用した。

上記の試料のうち住宅団地からの流入下水の短時間BODの測定において興味ある現象を呈する場合があった。

すなわち、住宅団地下水は各家庭と処理施設の距離が非常に短いためにBODの経時変化をグラフにプロットした場合に約8～10時間のlagののちに急激なBODの零次反応的な増加を（数時間のあいだ）示した後通常のBOD曲線に従った。

これに反して、都市下水（流入下水）の場合にはいつでも安定したBOD曲線が得られ、Phelpsの一次式に基づくk値を求めても0.06～0.14という数値が得られ、いわゆる内生呼吸期の状態にあると思われる結果を得ることが多かった。その1例をTable 5およびFig. 6に示してある。Fig. 6はTable 5の各数値を両対数グラフにプロットしたものである。

各種試料のBODの経日変化の数値を両対数グラフにプロットすると各点が一直線に載る場合と2本の直線（屈折した直線）に載る場合があることを以前から経験していた。

Phelps説の根拠に誤びゅうを発見してのち、彼の公式にとらわれることがなくなりFig. 6に示された両対数グラフ上でBODの経日数値が一直線に載る現象に着目し、短時間のBOD測定結果から5日間BOD値を求める方法を研究した^{22) 23) 24)}。

この方法の発想のヒントは活性汚泥処理の原理から得た。すなわち、活性汚泥処理におけるばっ気そう内では、流入下水に対して大過剰の活性汚泥と混合して数時間の短時間で基質は活性汚泥に同化されてしまう。

したがって、BOD測定において従来の方法では植種しなくて良い試料に対して過剰量の活性汚泥を加えることにより、培養びん中のBODを可能な範囲でより短時間内に内生呼吸期の状態に移行させる。そして、BODの経時（および経日）変化を両対数グラフ上で一直線に載る状態にするわけである。この直線はつぎの回帰式で表わされる。

$$\log y = b \log X + a \quad (4)$$

X: 日数 y: BOD mg/l aおよびb: 常数項

(4)式から5日間BODを求めるためにはaおよびbの値を算出する必要があるから2点のBOD値を実測すれば良い。

筆者らの研究では0.1日と1日のBODを測定したのであるが、実際の各種試料（ $n=42$ ）について実測5日

間 BOD を 100 とした場合に(4)式によって算出した 5 日間 BOD の平均は 102, 標準偏差は 9.5 であった。

より実測値に近い値を得るためには 最初の測定を 0.1 日より 0.2 日 (4.8hrs.) の方が良いと思われる。

これまでの実験では流入下水, 畜舎廃水, 汚濁河川水などについて測定したのであるが, 生物学的処理水を扱っていないので処理水に対して調べてみたいと思っている。処理水の場合には植種を必要としないかも知れない。

お わ り に

日本の水質汚濁の歴史は第二次大戦後に始まったといっている。良いだろう。

まず, 第二次大戦前においてはし尿が農業のための貴重な肥料として田畑(土壌)に還元されていたのであるが, 戦後になって化学肥料が用いられるようになり, し尿は農民から敬遠されてしまった。

つぎに, 伝染病予防などの目的から便所の水洗化が叫ばれ水洗便所が普及しているが, 下水道の遅れのために浄化機能の悪い(維持管理の悪さも大きな原因となっている)し尿浄化そうが水質汚濁の大きな原因になっている。

さらに, 昭和 25 年に始まった朝鮮動乱を契機として日本の工業が飛躍的な発展を遂げた反面, それらの各工場からの廃液が水質汚濁を促進した。

このように第二次大戦後の社会現象の変転があまりにも急激であったために水質汚濁を始めとする公害現象に対応できる学識経験者が少なかった。

水質汚濁関係においても昭和 45 年に水質汚濁防止法が制定されて以後徐々に廃液処理, 水質測定を専門とする人材が増えつつある現状であるが, まだ絶体数の点で不足している。

今回は過去約 1 世紀に亘って水質汚濁の最も合理的な指標として研究されてきた BOD と水質汚濁とのかかわりについて筆者なりに熟慮して稿を草した積りである。内容的には海洋の水質汚濁に関する部分を省略させていただいた。

(原稿受理: 昭和 54 年 7 月 16 日)

— 引 用 文 献 —

- 1) 萩原耕一 (1977) 新版 BOD 試験法解説, 積文堂, 東京,
- 2) 萩原耕一 (1960) BOD の実際, 水処理技術, Vol. 1, No.3, pp.8~13.
- 3) 萩原耕一, 平本和夫 (1963) BOD について (その I~Ⅶ) 用水と廃水, Vol.5, No.2, pp.49~55, No.3 pp.51~57, No.4, pp.57~62, No.6, pp.71~79, No.8, pp.75~82, No.9, pp.75~80, No.12, pp.47~58
- 4) 萩原耕一 (1968) BOD に関する知識 (I~Ⅲ). 公害と対策, Vol.4, No.9, pp.37~40, No.10, pp.47~50, No.12, pp.39~42.
- 5) 萩原耕一 (1976) BOD の反応速度について, 水処理技術, Vol.17, No.7, pp.1~8
- 6) Hoover, S.R. & Porges, N. (1952) Assimilation of Dairy Wastes by Activated Sludge. Sew. & Ind. W., Vol.24, No.3, pp.306~312.
- 7) Hoover, S.R., Jasewicz, J. & Porges, N. (1953) An Interpretation of the BOD Test in Terms of Endogenous Respiration of Bacteria. Sew. & Ind. W., Vol.25, No.10, pp.1163~1173.
- 8) 萩原耕一 (1973) 相対安定度試験の意義, 水処理技術, Vol.14, No.10, pp.9~13.
- 9) Adeney, W.E. (1928) The Principles and Practice of the Dilution Method of Sewage Disposal. Cambridge University Press, London.
- 10) Phelps, E. B. (1944) Stream Sanitation. John Wiley & Sons, New York.
- 11) Streeter, H.W. (1931) The Effect of Sewage Discharges on Streams. S.W.J., Vol.3, No.4, pp.713~723.
- 12) Streeter, H.W. (1935) A Measures of Natural Oxidation in Polluted Streams I. The Oxygen Demand Factor. S.W.J., Vol.7, No.2, pp.251~279
- 13) 杉戸 清 (1941) 濃度算式, 河川浄化の程度並に浄化対策に就て (上), 水道協会誌, 101号, 10月号, pp.1~20.
- 14) 岩井重久, 合田 健, 筒井天尊, 南部祥一 (1957) 汚水を放流された河川の水質について, 水道協会誌 278号, pp.58~62.
- 15) 岩井重久, 合田 健, 南部祥一, 松永一成 (1960) 汚濁河川における汚染度分布の解析, 水道協会誌, 304号, pp.29~37.
- 16) 岩井重久, 南部祥一 (1961) 流水中の溶存酸素平衡に関する基礎的研究, 土木学会論文集, 72号 pp.9~14
- 17) Churchill, M.A. (1954) Analysis of a Stream's Capacity for Assimilating Pollution. Sew. & Ind. W., Vol.26, No.7, pp.887~904.
- 18) Prokesova, V. (1962) Influence of Aeration on BOD. J. WPCF, Vol.34, No.12, pp.1268~1275.
- 19) McGhee, T.J. & Walsch, R.D. (1974) The Effect of Mixing on the BOD Determination. Water & Sew. W., Vol.121, No.3, pp.46~48.
- 20) 日本環境測定分析協会 (1978) 環境測定分析技術研究調査報告書, pp.65, pp.85~89.
- 21) 永山敏広, 萩原耕一 (1979) BOD 測定のための希釈水の純度に関する研究, 水処理技術, Vol.20, No.4 pp.23~28.
- 22) 萩原耕一, 岡本宗久, 増山 亨, 吉田則雄 (1976) 短時間 BOD に関する研究(第 2 報), 用水と廃水, Vol.18, No.11, pp.59~63.
- 23) 萩原耕一, 加藤秀夫, 増山 亨, 岡本宗久 (1978) 短時間 BOD に関する研究(第 3 報), 用水と廃水, Vol.20, No.8, 22~25.
- 24) 萩原耕一, 与那覇政憲, 伊藤英美子, 坂上米次, 鷲見保幸 (1979) 短時間 BOD に関する研究, 衛生化学, Vol.25, No.1, pp.44~47.