

(57) 硝化反応のBODに及ぼす影響の実験による評価検討

Evaluation of Nitrification Effects on BOD by Batch Experiments

藤井 滋穂*、松澤正貴**、永禮英明*、清水芳久*

Shigeo FUJII*, Masaki Matsuzawa**, Hideaki Nagare* and Yoshihisa Shimizu*

Abstract; Effects of nitrification on BOD were evaluated with two kinds of batch experiments, and the problems caused by N-BOD were discussed with descriptions of test manuals, experimental data and literature review. The main results drawn in this study are as follows: (1) most of water analysis manuals do not clearly describe nitrification on BOD test is an interference nor the matter to be measured, (2) ammonium nitrogen in dilution water causes a positive error in BOD test, and can overestimate N-BOD values more than two times, (3) BOD values measured with present methods can not express the pollution level because of N-BOD appearance during the purification development. As a conclusion, it is recommended that oxygen consumption by nitrification should be eliminated from the contents of BOD, and the test procedure should adapt an inhibition process for nitrification in BOD measurement.

Key words; BOD, nitrification, organic pollution, batch experiments, analytical errors, water quality index

1. はじめに

BOD は、元来、生物分解可能な有機物量の指標を意図したものであったが、近年、硝化に伴う酸素消費がかなりの割合で見いだされ、様々な影響を及ぼしている。たとえば、硝化反応を伴う生物処理では、生物分解性有機物指標として、通常の BOD に代えて ATU (アリルチオ尿素) を加え硝化反応を抑制した BOD を用いることは、研究のみならず実下水処理場での管理でも一般的である。また、下水処理場での塩素消毒は、放流水中の大腸菌群数を基準(下水道法:3,000 個/mL)以下とする目的はあるものの、硝化菌を殺菌し、N-BOD を発現させなくする意味もある。一方、環境水では近年 BOD に占める N-BOD の寄与が大きく¹⁻⁵⁾、感覚的な汚濁レベルと一致しないなどのケースが指摘されている。このような BOD における硝化問題は、20 年ほど前より指摘⁶⁻⁸⁾されているが、多くは断片的事実や科学的推論の提示にとどまっており、科学的事実として明示する研究は少ない。本研究では、N-BOD の BOD に及ぼす影響を実験的に実証し、水質値としての再現性および汚濁指標としての意義の観点から BOD を見直すことを目的とした。以下、まず BOD の定義について各種試験法での記述等から検討する。次に、N-BOD に起因する問題点を実証する実験について方法・結果を示し、この実験結果等より N-BOD を含む BOD の問題点等を考察する。

2. BODの意味と定義

BOD は 19 世紀末から研究され、現行の“20℃で 5 日間”は 1936 年に米国標準試験法として採用されたものが基本となっている⁶⁾。当初、5 日の培養期間では硝化反応 (N-BOD) は有意な量とはならず、BOD のほとんどは微生物の有機物分解にともなう DO 消費量 (C-BOD) で占められると考えられていた。

*京都大学大学院工学研究科環境質制御研究センター

(Research Center for Environmental Quality Control, Graduate School of Engineering, Kyoto University)

**ブラクストン株式会社 (Braxton Co.)

BOD の意味・定義を、主要な試験法⁹⁻¹³⁾における記述から検討すると、①有機物の好気生物分解、②硝化作用、③還元性無機物、④pH や毒物による微生物影響、⑤ 試料微生物量不足、の5点が重要と見いだせる。これらの内、①～③はBOD 値を上昇させる要因であり、④、⑤は減少させる要因である。BOD に①を含ませることと④を排除することは各試験方法で共通するが、③については意見が異なる。N-BOD の記述 (②) はもっとも曖昧で、BOD 定義で明確に含めないものは USEPA¹³⁾だけで、他の試験はそれをも含むうる曖昧な表現である。ただし上水試験法¹⁰⁾以外は培養5日でも硝化反応のBOD 寄与可能性を示唆している。Standard Methods¹²⁾は、硝化を抑制したBOD をC-BOD₅と表記して報告できると述べ、JIS K0102⁹⁾も硝化抑制した生物化学的酸素消費量の測定方法を記している。下水試験法¹¹⁾ではBOD とC-BOD の両者を測定し、BOD の内訳を明確にすることも重要と述べている。一方、対象水中に有機物を分解する微生物がいない場合に、植種による微生物補給は各試験法共通である。有機物分解は微生物が多少とも存在すれば5日以内にほぼ終了するので、これは有機物分解では反応が進行するだけの菌量を与え、⑤を生じさせないことを意味する。しかし、硝化菌では試料水や植種水中での量についての記述が一切なく、基質(NH₄-N)が十分分解(硝化)されるまで生物量を加える発想はない。

以上より、ほとんどの試験方法は、硝化反応によるDO消費を、BODの妨害因子とも測定内容とも明言せず、その意味・判断を不明のままに置いていると結論できる。

3. 硝化反応のBOD影響把握回分実験

本研究では、N-BODのBOD影響に関し2種類の実験を実施した。1つは希釈水中に含まれるNH₄-Nの影響を検討するもので、希釈率を変化させ、硝化により消費されるDOを調べるものである。もう一方は、清澄な河川に下水が流入し、その後再曝気等により流下方向に水質が改善する「自浄過程」を想定し、下水と河川水を混合・曝気させ、その後の水質変化を調べる実験である。以下、その方法を説明する。

(1) 希釈影響把握実験(希釈実験)

BOD試験では、最初存在した溶存酸素の40～70%を5日間で消費されるようにするため、必要に応じて希釈操作が行なわれる⁹⁻¹³⁾。この希釈には、微生物の増殖に必要なミネラルを含む希釈水が用いられるが、その中にはNH₄-Nが0.44mg/L含まれる。BOD測定中にこのNH₄-Nがすべて硝化されると、化学量論的には2.0(=0.44・2・32/14) mg/LのDOが消費され、結果としてBOD値が上昇する。本実験はその影響を検討するものである。

このため、グルコース、NH₄Cl 各々20.0、38.2 mg/L (=10mg/L) 含む水溶液を模擬試料として用意した。グルコースは完全酸化すると21.3 mg/L、一方NH₄-Nは45.7 mg/Lの酸素を消費する。この水溶液および、それを2、4、8、16倍に希釈したものを各2系列作成し、一方はATU添加(2 mg/L)、他方は無添加とした。同時に植種液と植種希釈液についても、ATU有無の各2系列、合計4系列用意した。これらの試料(合計14系列)を各18本のBOD瓶(容量51 mL)に分取・密閉した。

培養は20℃暗条件で34日間行い、その間、0、1、3、…と34日後までBOD瓶を回収して、1本はDO測定専用、他の1本はTOC、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N濃度の測定に用いた。分析方法は基本的にJIS K 0102に準拠した。なお34日以前でもDOが0となった系列は培養を中止した。

表1 植種水用濃縮培養培地

	成分	g/L
培地 I	EDTA-Fe	3
	CaCO ₃	1
	石英砂	少量
培地 II	(NH ₄) ₂ SO ₄	9
	KH ₂ PO ₄	30
	MgSO ₄ ・7H ₂ O	15
	CaCl ₂ ・2H ₂ O	6
	NaHCO ₃	60

表2 植種水培養水中の水質変化

時間	NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N
0日	5.6	1.0	0.1
1日	4.6	2.5	0.0
3日	2.9	5.0	0.4
4日*	0.7	7.4	0.0
4日*	6.5	9.9	0.0
5日	3.7	10.0	0.1
7日	0.0	14.0	0.0

*: 培地添加直前(上)と直後(下)、(mg/L)

実験の再現性を確保するため、植種液用の微生物は下記の手順で用意した。まず自然河川（鴨川）より試料を採取し、それを3 L ビーカー中で20℃曝気・暗条件下で半回分培養した。培養サイクルは1週間であり、まず3 Lの培養液に表1の濃縮培地Ⅰ6 mL、培地Ⅱ10 mLを添加し、曝気・培養した^{16, 23)}。そして4日後に同量の培地を添加した。7日後に培養液をよく攪拌した後、9/10を廃棄し、その分の水を添加して元の3 Lとした。その後は、同様の操作を繰り返した。この培養を半年以上継続し、生物量がほぼ一定となった培養液を2%（原則、培地を添加する直前の培養液）希釈液に添加したものを、植種希釈液とした。表2に培養1サイクルでの水質変化（培養開始から11ヶ月経過後）を示すが、アンモニア酸化菌は十分増殖している。

（2）浄化過程における汚濁指標変化把握実験（浄化実験）

汚水として滋賀県湖南中部処理場の初沈流出水、有機物を含む廃水が流入する河川として滋賀県野洲川（幸浜大橋地点）を想定し、ともに2002年12月4日に採水した。この河川水20 Lに初沈流出水50 Lを加え、ADVANTEC 社ろ紙 No.2 でマクロサイズの浮遊物を除去した後、直径50cmのステンレス製円筒容器で培養した。実際の河川に比べ、一度に流入する下水の割合が非常に多いが、これは水質変化を把握しやすくするためである。実験期間中、水温は $20 \pm 0.3^\circ\text{C}$ の範囲に保ち、エヤーポンプにより混合・浮遊・好気状態とした。送気量は2 L/minであり、この風量での曝気による総括酸素移動係数($k_L a$)は5.6 1/hであった（亜硫酸還元法で計測）。なお、同培養器はステンレス製のふたで覆い、暗条件とした。

この回分浄化実験は21日間行い、その間に十数回採水して、水温、pH、DO、BOD、SS、VSS、TOC、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を測定分析した。一回の採水量は約2 Lであり、採水ごとに液量は減少したが、実験終了時でも初期の半分以上（36 L）を残存させた。曝気による蒸散水量は、サンプリング時に同量の蒸留水で補給した。

BODはATU添加／ATU無添加の2つの方法で測定するとともに、通常の5日培養に加え、2日および35日培養も実施した。さらにDO消費率40～70%のデータを常を得るため、4～5段階希釈を実施した。本実験では、もともとバクテリアが存在する試料を使用したため、希釈水には植種を行っていない。なお5日培養ではDOに加え窒素各成分（ $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ ）も測定した。

4. 実験結果

（1）希釈実験

図1にATU添加の有無・希釈率の違いによる模擬試料の水質挙動の差を示す。全般的傾向として、希釈の影響は明確で、2倍・4倍・8倍・16希釈・植種希釈水（＝無限倍希釈）の順に変化するパターンとなっている。無希釈試料では意図的な微生物添加（植種）がないため、他と挙動が異なり、DO、TOCで若干の低下傾向が見られるが、原則的にはほとんど変化（無反応）がない。ATU無添加15日目など一部特異的な変化は、使用BOD瓶中たまたまコンタミレベルで存在した細菌の培養中での増殖によると考えられる。以下、無希釈以外の系列について注目する。

DOはATU添加、添加両者とも、各系列、経時的に減少すること、その減少は希釈の高い系列ほど小さいことが明瞭に示されている。ATU無添加の場合、5日目以降も高希釈で減少が継続するが、添加の場合は5日目までにほぼ減少が終了し、10日目以降はほぼ一定の値を示した。TOCは、ATU添加の有無にかかわらず5日目までにほぼ0になり、易分解性有機物（グルコース）は摂取・分解されていた。 $\text{NH}_4\text{-N}$ はATU添加系列では変化しないが、無添加では4倍希釈以上は3日目以降減少し始め、7日目にほぼ0となった。それに対応し $\text{NO}_2\text{-N}$ が3日目以降増加している。アンモニアから亜硝酸への変化は3日目から7日目の間に生じたと考えられる。希釈率2倍の場合はDOが0になり、硝化は進行しなかった。ATU添加系列では窒素成分に大きな変化はなく、少なくとも13日間はATUの効果がみられた。

図2には参考のため、植種希釈水作成に用いた植種液の水質変化を示す。DOはATUの有無にかかわらず

減少した。TOC も同じ変化を示し、生物の自己分解による酸素消費の進行が予想された。 $\text{NH}_4\text{-N}$ は、元々低濃度であったため、ほとんど変化していない。

上記の DO 変化に基づき、各希釈系列（除無希釈）の BOD 値を計算した。算出式は、JIS ほか主要な実験方法⁹⁻¹³⁾で提案されるもので、植種水の影響をその BOD 測定時における値と当該試料中の植種水の水量比

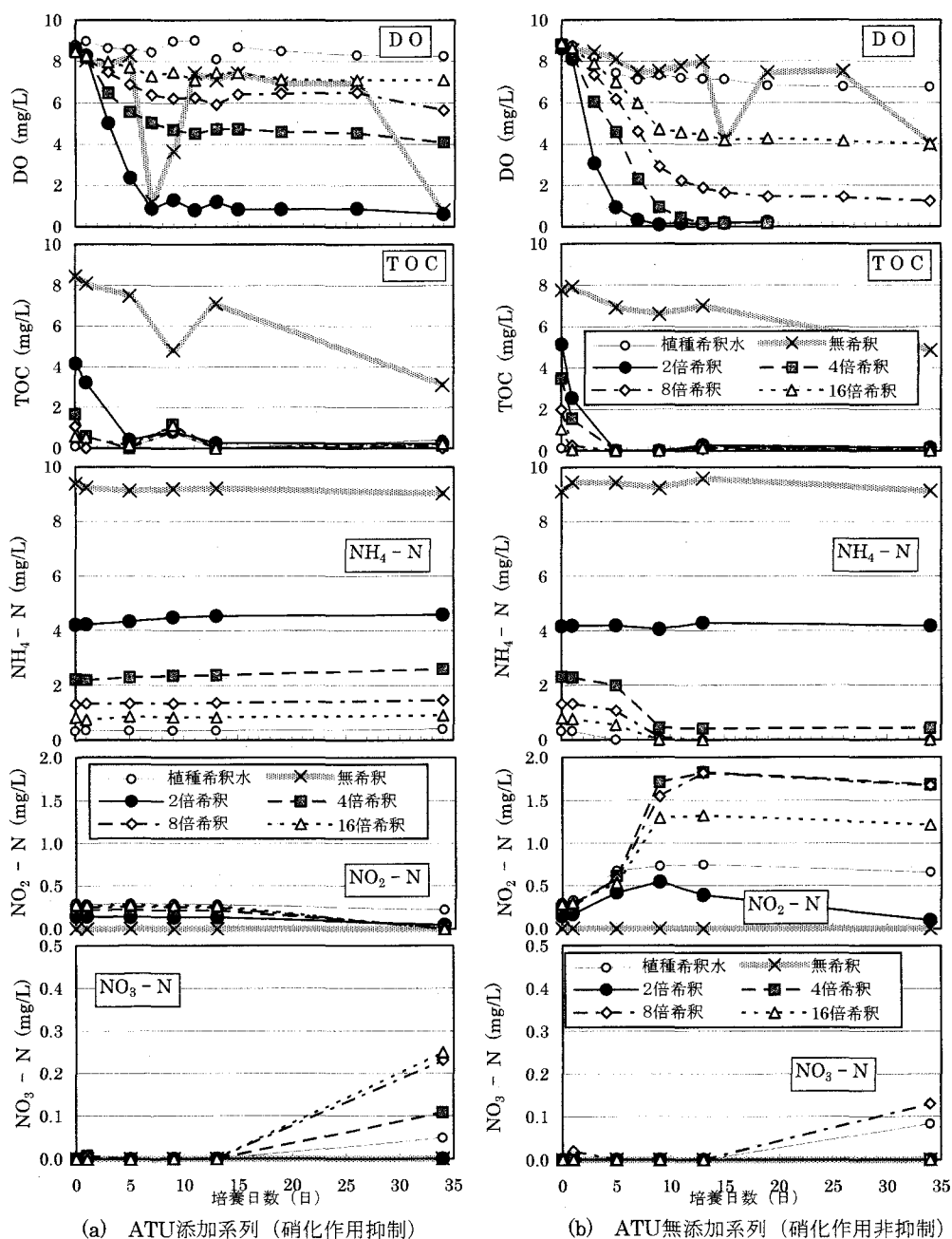


図1 希釈率およびATU有無の違いによる水質挙動の差違

から補正する式である。結果を図3に示す。図ではBOD採用範囲のDO消費率40~70%以外のデータも記号を区別して示している。

ATU添加系列ではBODの値(以下ATU-BODで略記)は希釈率によらずほぼ同じ変化をし、7日目以降は15~20 mg/L付近でほぼ一定値をとった。DO消費が少ない場合(消費率15%前後)にやや高めとなっている。一方、ATU無添加系(以下単にBOD)では希釈率の影響が大きく表れた。その違いは3日目以降に顕著となり、希釈率が大きいほどBOD値も大きくなった。たとえば16倍希釈は2倍希釈に比べ、5日目で約2倍、最終的には4倍の差となった。なお高めとなった場合も、DO消費率が40~70%を満足している点は注意すべきである。

次にATU無添加とATU添加との差をN-BOD(=BOD)-(ATU-BOD))と考え、その変化について検討した。結果を図4に示す。なお、黒丸で示したデータは、DO消費率40~70%となったBODおよびATU-BODから計算したN-BOD値(BODとATU-BODとで希釈率が必ずしも同じではない)で

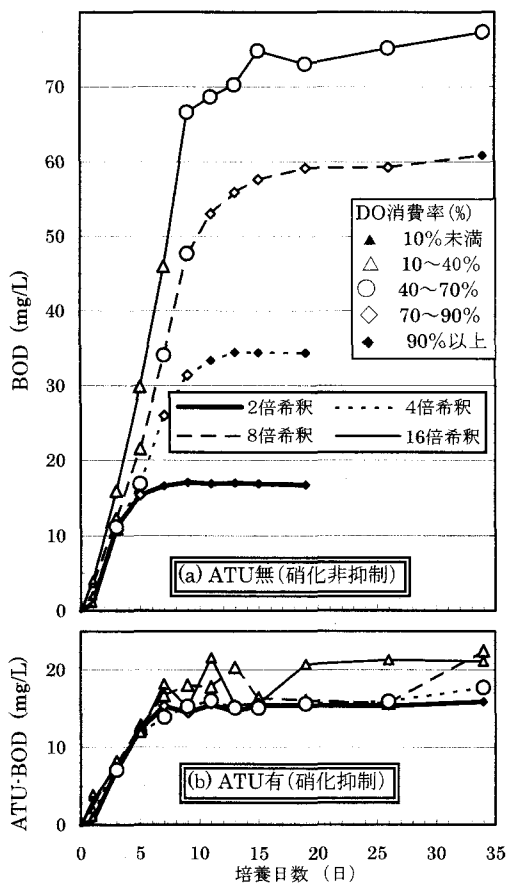


図3 希釈率の違いによるBOD値への影響

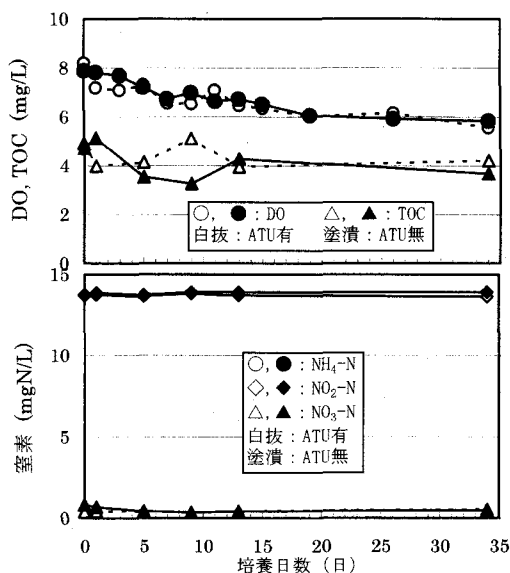


図2 植種水の水質変化

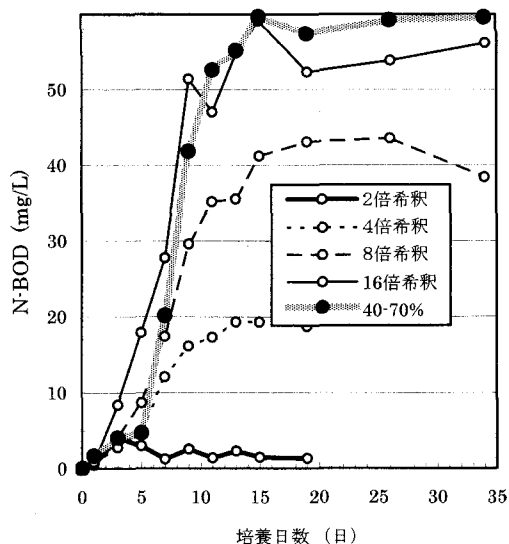


図4 N-BOD値の経時変化
(黒丸はDO消費率40~70%での計算値)

あり、実際に採用すべき値である。先の図からも予想されるように、N-BOD 値は希釈倍数に大きく影響され、倍数が大きいほど明確に大きくなり、最終的に2、4、8、16 倍希釈で順に2、20、40、60 mg/L となっている。DO 消費率40~70%の範囲は、培養日数5 日以内では低希釈倍率で、その後は高希釈倍率で生じた。結局、本試料 N-BOD 値は、5 日培養で5 mg/L、7 日で20 mg/L、14 日以上が60 mg/L となり、元試料のNH₄-N から計算される N-BOD 値45.7 mg/L を越えるケースが示された。

最後に、N-BOD (ATU の有無の差) が硝化反応によるものであるか検証してみる。そこで、各希釈段階で、ATU 無添加、添加両系列での DO 減少量の差と、下記の式で計算される硝化反応による DO 消費量とを比較した。

$$(\text{硝化による DO 消費量, mg/L}) = (48/14) \cdot (\text{NH}_4\text{-N 減少量, mg/L}) + (32/14) \cdot (\text{NO}_3\text{-N 増加量, mg/L})$$

結果を図5 に示す。なお、プロットではATU 無添加試料で DO 消費率が20~85%の範囲を用いるとともに、次の浄化実験の結果も示した。計算値はほぼ実測値と一致している。ATU 有無による DO 消費の差は硝化反応の有無により生じていること、およびその DO 消費の差は、BOD ビン内の窒素濃度の測定でも算定できることが明らかとなった。

(2) 浄化実験

浄化実験における反応槽内の水質変化を図6 に示す。水温は20℃にはほぼ保たれ、DO は実験期間中8 mg/L 以上存在し、好気条件を維持していた。pH は9 日後まで上昇し8.5 となった後、14 日目までに7.8 まで低下した。実験装置は光を遮断しているため、藻類増殖など

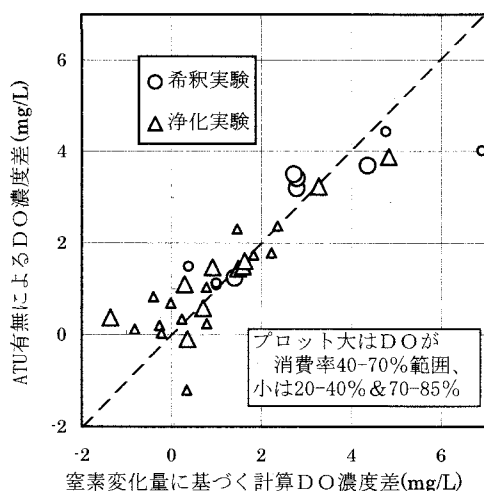


図5 ATU有無によるDO変化要因検証

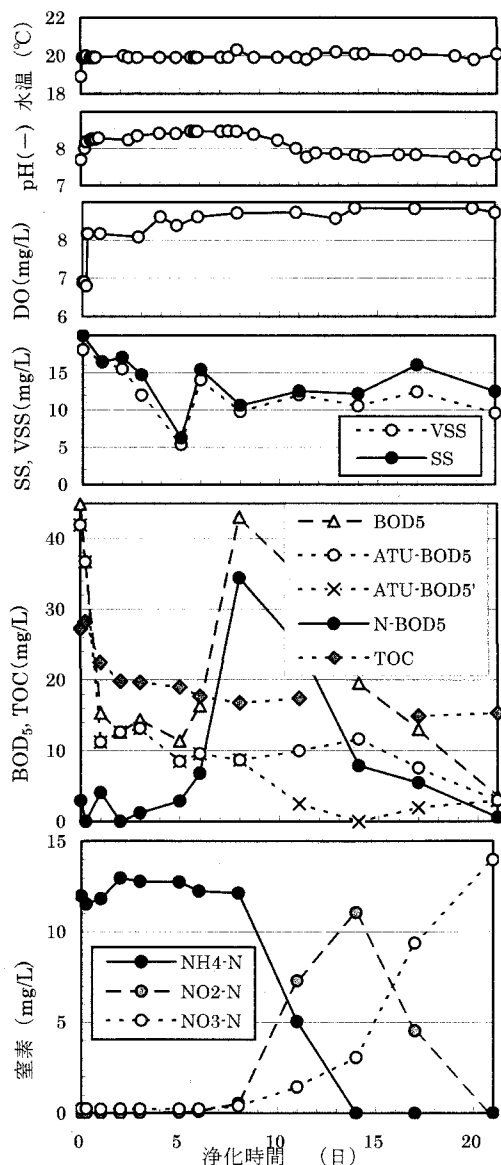


図6 水質浄化過程追跡回分実験
(ATU-BOD5' : ATU-BOD5からNO₂-NのNO₃-N変化を補正)

の影響は考えられず、11日目からのpH低下は硝化作用によるものと考えられる。

SSは実験初期に20 mg/L程度存在し、その後10 mg/L強まで低下した後、大きな変化はない。その9割ほどはVSSであり、浮遊物のほとんどが有機物であった。ただし、培養後半でやや無機の割合が増大する傾向が見られる。TOCは初期2日までに10 mg/L程度の比較的急激な減少（除去率で約30%）があり、その後も徐々に低下し、最終的には開始時の56%、17 mg/Lとなった。

無機態窒素は、浄化実験前半期間までは98%が $\text{NH}_4\text{-N}$ のままでほとんど変化がなかった。しかし8日目から $\text{NH}_4\text{-N}$ が減少する一方で、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が順次増加を開始し、 $\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$ への硝化反応進行が観察された。なお、これらの総和である無機態窒素は全期間を通じほぼ13 mg/Lで一定であった。

このような過程において、 BOD_5 （ATU無添加5日培養）は3日目まで急速に減少した後、急激な上昇に転じた。8日目に最大となった後、着実に減少し、実験最終日の21日目には10 mg/L以下となった。8日目の最大値は43 mg/Lで、初期値とほぼ等しい。 ATU-BOD_5 は、培養日数5日までは BOD_5 とほとんど同一、17日以降は BOD_5 よりやや小さめでほぼ同等濃度であったが、8～17日の間は BOD_5 と大きくパターンが異なった。 ATU-BOD_5 自体の変化はTOCと類似し、違いは初期数日間の変化（低下）が大きい（TOCが約30%に対し、 ATU-BOD_5 は約60%）ことである。この結果から、① ATU-BOD_5 がC-BODを表現していること、② BOD_5 はN-BODの影響が大きくなる浄化日数8～17日の間で特異的な挙動を示し、汚濁指標として機能していないこと、③培養日数5日のN-BODが発現する条件は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が試料中にあることに加え、硝化菌がある程度の数まで増加することが必要で、後者の条件が満たされるようになるのが回分実験8日後、前者の条件が満たされなくなるのが17日以降であること、などが示された。なお ATU-BOD でも、浄化期間11～17日の試料では、亜硝酸酸化の影響で炭素系DO消費以外も含まれている。これについては後述する。

5日培養BODでは、ATU添加・無添加とも各態窒素の変化を測定した。図7に、その変化を初期値、ATU添加5日後、ATU無添加5日後について示す。窒素濃度測定はBOD測定の各希釈段階で実施したが、図では（ATU無添加）BOD値採用の希釈段階（DO消費率40～70%の希釈率）の結果（3者とも）のみを示した。このため、BODとは整合性が得られているが、 ATU-BOD とは必ずしもとれていない。さらに、BODビン内の窒素濃度は希釈倍率で変わるが、図は比較を容易とするため、実測値にその希釈倍率を掛けた濃度で示した。

結果をみると、3日目までは $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の生成はATU無添加の場合も含めほとんどなく、5日の培養時間内では、有意な硝化が生じるほどアンモニア酸化菌は増殖していない。しかし、5～8日の試料では、ATU無添加では5日培養後に $\text{NO}_2\text{-N}$ の増加がみられ、アンモニア酸化菌増殖の影響が確認される。一方、ATU

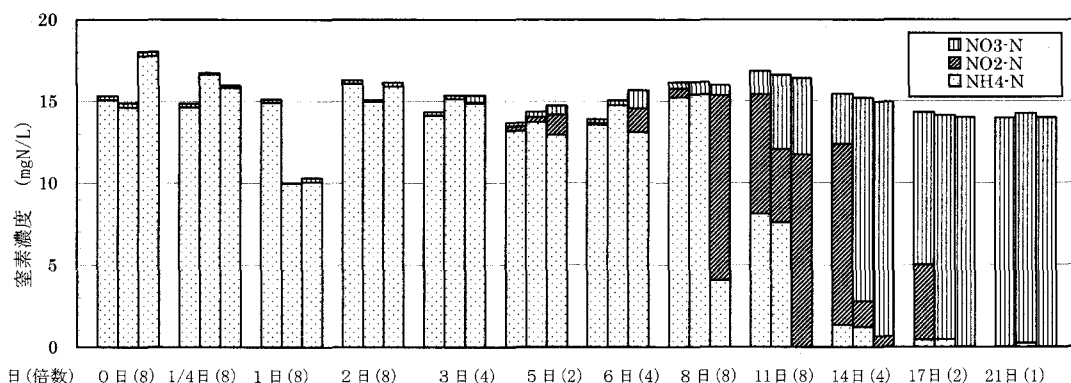


図7 BOD測定時の窒素濃度の変化（5日培養BODで、棒は左端より初期値、ATU有5日後、ATU無5日後）

注1）初期値、ATU有も含め、ATU無添加系列でDO消費率40～70%の希釈倍率の試料での窒素濃度。

注2）図の濃度は、実測値に希釈倍率を掛けたもの。日数の後の（）内の数値は希釈倍率。

添加系ではほぼ初期値と同じであり、アンモニア酸化菌の活動がほぼ完全に阻害されていた。

初期 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度が明確に高くなる浄化日数 11, 14, 17 日の試料では、ATU 無添加系の場合、残存 $\text{NH}_4\text{-N}$ はほぼ 100% $\text{NO}_2\text{-N}$ へ酸化され、 $\text{NO}_3\text{-N}$ への酸化も認められる。一方、同試料の ATU 添加系の場合、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度に変化はないが、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は $\text{NO}_3\text{-N}$ へ酸化されている。ATU (アリルチオ尿素) はアンモニア酸化菌の活性のみを阻害し、亜硝酸酸化菌の活性を阻害しないと文献報告^{18, 19)}があるが、この結果はそれを裏付けている。このことは ATU-BOD でも N-BOD の影響を一部含むことを示す。しかし、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 1 mg/L が $\text{NO}_3\text{-N}$ までの酸化する酸素消費が 4.57 mg/L であるのに対し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 1 mg/L が $\text{NO}_3\text{-N}$ まで酸化するのに要する量はその 1/4 にすぎない。さらに通常的环境水では $\text{NO}_2\text{-N}$ は $\text{NH}_4\text{-N}$ に比べ低濃度であることを考慮すると、その影響が大きいと考えられる。なお図 6 の ATU-BOD₃ には亜硝酸酸化の影響を取り除いた値 (ATU-BOD₃') も図示した。亜硝酸酸化の影響は浄化期間 11~17 日間に表れ、その影響を取り除いた濃度は 11 日まででほぼ消失した。

最後に、BOD の培養期間 5 日間の意味を検討してみる。図 8 は、培養期間 2、5、35 日について、BOD、ATU-BOD、N-BOD の違いを比較したものである。ATU-BOD においては、培養日数間の DO 消費パターンが、浄化期間の違いによらず比較的一定しており、35 日までの消費 DO を 100% とした場合、2 日が 10~25%、5 日が 25~50% である。一方、両者の差の N-BOD について同様の計算をすると、浄化期間 0~5 日は、2 日 5 日ともほぼ 0%、6~11 日は、2 日で 0.5~13%、5 日は 2~28%、さらに 17 日以降は、2、5、35 日とも変わらない。試料中の初期硝化菌数が大きく異なりその影響が表れたものと考えられる。なお、試料中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度 (最大 13 mg/L) から計算される N-BOD は最大で 60 mg/L であるが、N-BOD₃₅ は一部を除きその倍の値を示した。これは希釈実験でも示したように、希釈水からの持ち込み $\text{NH}_4\text{-N}$ の影響と考えられる。

5. 考察

硝化反応の BOD の影響すなわち N-BOD の水質指標としての意味を検討する上では、水質測定値としての再現性 (精度) の点と、汚濁指標としての意義の両点から検討する必要がある。ここでは本実験結果と既存報告をもとに議論する。

(1) N-BOD の測定上の問題点

前記のように多くの試験方法は、硝化に伴う酸素消費を排除していない。この観点より、BOD を微生物によるすべての酸素消費ポテンシャル値と考え、有機物由来の BOD (C-BOD) と硝化由来の BOD (N-BOD) との合計したもののみならず考え方があり。しかし、この点については測定上でも以下の 2 つの点が問題点として生じる。

まず第 1 点は、硝化反応が有機物の好気分解反応に比べ遅いため、5 日の培養日数では条件によって反応の進行度合いが大きく異なる点である。本浄化実験で

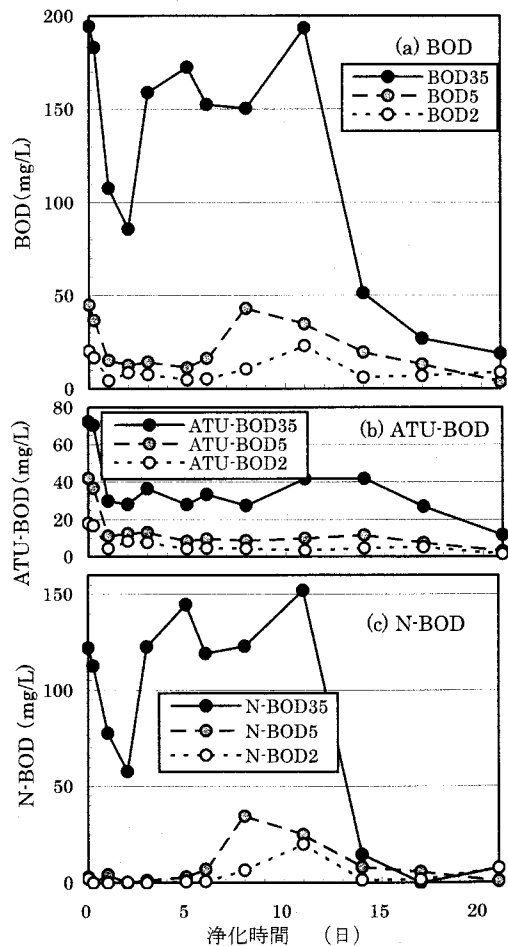


図 8 BOD 成分の内容変化

も、浄化期間 10 日以内の試料では N-BOD は 5 日以内ではほとんど生じなかった (図 8) が、それ以降の試料では 5 日以内でも生じた。この原因としては、初期硝化菌数が大きく影響していたことが予想される。藤井ら¹⁴⁾は、初期菌数の影響をシミュレーションモデルで検討し、有機物分解では初期菌数の影響はほとんどないが、硝化反応では大きく影響することを示している。成富⁸⁾は、試料中の硝化菌数で時間的なズレが生じるため、N-BOD を基質量の指標とすることは困難であると結論付けている。林ら¹⁵⁾は *Nitrosomonas* 数、 X (個/L) と N-BOD 値、 Y (mg/L) との間に回帰式を示した。一方、服部ら¹⁶⁾は *Nitrosomonas* 数、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度および炭素源濃度から硝化寄与率を推定している。これらは、N-BOD 値が基質の $\text{NH}_4\text{-N}$ 以外にアンモニア酸化菌(*Nitrosomonas*)数に依存することを示し、現況の BOD 5 日培養では汚濁指標の条件である「汚濁物と強い線形関係」が菌数の多寡により満たされていないことを示している。対処法として、培養日数を延ばすことも考えられるが、図 8 で示されるように、35 日培養でも試料 (浄化時間 3-5 日) によっては硝化反応が完了しない。硝化による DO 消費量は、N-BOD 測定より試料の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度測定の方が簡単でかつ正確である。

もう 1 点は、希釈水中に含まれる $\text{NH}_4\text{-N}$ が N-BOD 値として寄与する点であり、希釈実験・浄化実験とも BOD 培養日数が長期の場合で見いだされた。今仮に $\text{NH}_4\text{-N}$ を 70 mg/L 含む試料があるとする。これを 200 倍に植種希釈水で希釈すると、その $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は 0.79 mg/L となる。もし硝化菌が植種希釈水中に多量に存在し、BOD 培養期間内に $\text{NH}_4\text{-N}$ を $\text{NO}_3\text{-N}$ まで完全酸化するとしたら、3.6mg/L の酸素を消費する。初期 DO が 9mg/L の飽和値レベルの場合、この消費は DO 消費率 40% であり、BOD 採用条件を満たす。結果、この試料の BOD は $720(=3.6 \times 200)\text{mg/L}$ となるが、これは $\text{NH}_4\text{-N}$ 70 mg/L から計算される $320(=4.57 \times 70)\text{mg/L}$ の 2 倍以上となる。すなわち、N-BOD では、DO 消費率 40-70% の条件にデータを限定しても、理論値の 2 倍以上となる誤差を含む可能性を有している。なお希釈水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度(0.44 mg/L)は、有機物分解の栄養塩濃度条件 (BOD:N:P=100:5:1) から計算すると、8.8mg/L の C-BOD 分解するのに必要な濃度であり決して過剰な量ではない。成富⁸⁾も BOD 測定時の硝化作用に及ぼす希釈の問題点として $\text{NH}_4\text{-N}$ の影響を指摘している。

(2) 水質指標としての問題点

N-BOD を含む BOD では水質指標としての再現性に加え、汚濁指標としての問題点も含む。

BOD は元来、水域で DO 消費を引き起こす物質を測定することを目的としてきた。その意味では、その値が大きいくほど DO が枯渇しやすいことが指標として望まれる。藤井ら¹⁷⁾は、淀川宮前橋の水質データ (1963 ~ 1999 年) を用いて、DO 不飽和濃度 (DO 飽和値との差) と、C-BOD、N-BOD との関係を検討し、DO 不飽和濃度には主に C-BOD が影響し、N-BOD はほとんど水中 DO 低下に関係しないと述べている。

BOD が水域での汚濁強度を示すかどうかにも重要な点である。藤井ら¹⁴⁾は、下水中の汚濁物が好気性分解により減少する過程を数理モデルによるシミュレーションで検討し、図 9 を得ている。時間経過とともに浄化が進行する様子は、易分解性有機物、従属栄養性菌、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の減少から認められる。この間、C-BOD は単調減少しているものの、BOD は一旦低下した後、アンモニアの硝化が進行する頃急激に増加するパターンを示している。最終的に BOD は低下するものの、このように N-BOD の影響で BOD は浄化の進行を反映した形とならず、汚濁指標としての問題点を彼らは予見した。本研究で実施した浄化実験は河川水に下水が流入

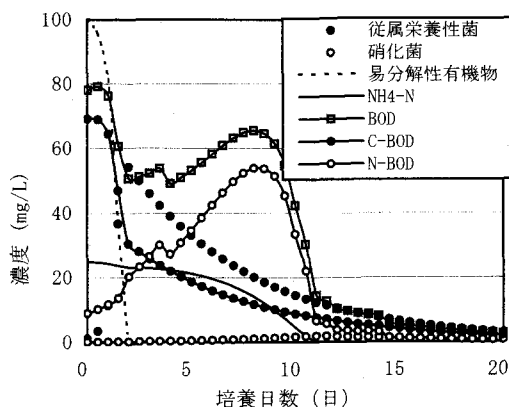


図 9 下水の曝気による浄化過程と水質変化 (シミュレーションによる予測計算)

する点で若干、想定条件は異なるが、BOD の挙動は、まさに同一のパターンを示しており、先の予想が実験により裏付けられる結果となっている。すなわち、現在の BOD では浄化の程度を表すのに不適切なケースが存在する。

6. 結論

本研究は BOD における硝化作用の影響を定量的に検討し、それを踏まえて、BOD の水質指標としての意義・意味を再評価することを目的とした。このため、希釈実験・回分実験を通じてその問題点を実証するとともに、各種試験方法、既存の報告を含めて議論した。その成果は下記のように要約できる。

- ① 現時点で主要な水質試験法における BOD への硝化影響記述は不明確であり、硝化反応を完全に排除するものでも、完全に取り込むものでもない。
- ② N-BOD の発現が及ぼす測定法上の問題点として、N-BOD の発現が中途半端に生じるため、再現性に欠くこと、および希釈水の $\text{NH}_4\text{-N}$ が DO 消費を過大とさせることを実証した。すなわち、現在の測定条件では、N-BOD として窒素系の酸素消費量を再現性・精度の面から正確に測定することはできない。
- ③ N-BOD の指標としての問題点として、C-BOD とは異なり環境の DO 不足の原因とはなりにくいこと、また浄化過程で濃度低減する汚濁物指標となっていないことを文献調査および実験により実証した。このため、これを含む BOD も同じ問題点を含むことを示した。

このような問題点がある以上、有機汚濁指標として現在の BOD を用いることは問題が多く、硝化反応を抑制した C-BOD を BOD として環境管理等の指標に利用することを提案する。このため、各種の試験方法・基準等を見直すべきと考える。最後に、本研究は一部、河川整備基金「栄養塩類濃度が河川水質に及ぼす影響に関する研究」（河川環境管理財団）の援助を受けて実施されたことを記し、関係各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) 大沼孝一、田中庸史、伊藤正幸 (1985) BOD 測定における硝化作用の寄与、愛知県公害調査センター所報, 13, 93-99.
- 2) 柴田政郎、東義仁 (1982) 水質における BOD 構成成分に関する研究 I 硝化抑制方法の検討、大阪府公害監視センター所報, 5, 77-85.
- 3) 飯田才一、芳倉太郎、福永勲 (1983) 大阪市内河川の N-BOD と硝化寄与率、硝化細菌の計測、大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報, 45, 1-9.
- 4) 津久井公昭 (1994) 都内河川の N-BOD について、用水と廃水, 36(2), 115-119.
- 5) 森本康夫、原田義久、岡田邦夫 (1981) 淀川原水の N-BOD について、大阪市水道局工務部水質環境調査報告ならびに試験成績, 33.
- 6) 福永勲 (1980) BOD に関する問題点と最近の研究動向(その 1)、用水と廃水, 22(11), 1245-1251.
- 7) 秋山高 (1985) BOD5 テストと Nitrification、水処理技術, 26(4), 223-227.
- 8) 成富武治 (1989) 硝化性酸素消費を含む BOD の測定上の問題点、用水と廃水, 31(7), 602-607.
- 9) 日本工業規格 (1993) JIS K 0102.
- 10) 日本水道協会 (1993) 上水試験法
- 11) 日本下水道協会 (1997) 下水試験法
- 12) APHA/AWWA/WWF (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition.
- 13) USEPA (2000) Standard Operating Procedure for the Analysis of Biochemical Oxygen Demand in Water.
- 14) 藤井滋穂、松澤正貴 (2002) 窒素酸化的 BOD 測定に及ぼす影響の文献・モデルによる検討、環境衛生工学研究, 16(3), 143-148.
- 15) 林契彦、中川公子、野村隆夫 (1983) 生物処理水の BOD 試験における硝化菌の影響、下水道協会誌, 20, 492-494.
- 16) 服部幸和、望月京司、大川和伸、島田重行、野中和代、加茂智子、柴田次郎、東義仁、中本雅雄 (1992) 事業場排水の硝化寄与率に及ぼす各種因子の影響、用水と排水, 34(6), 485-488.
- 17) 藤井滋穂、松澤正貴、永礼英明、清水芳久 (2003) 桂川下流水質汚濁状態の変遷解析、環境技術研究協会研究発表会, 3, 165-168.
- 18) 柴田政郎、東義仁 (1982) 水質における BOD 構成成分に関する研究 I 硝化抑制方法の検討、大阪府公害監視センター所報, 5, 77-85.
- 19) 大川和伸、田中秀穂、中本雅雄 (1984) BOD の硝化抑制剤としての ATU、用水と廃水, 26(2), 147-154.