

資料

事業場排水のCODとBODの関係性について

永井里央 貴島 宏 尾辻裕一
宮ノ原陽子¹ 坂元克行 長井一文

1 はじめに

鹿児島県では、水質汚濁防止法及び県公害防止条例に基づき、県内の事業場排水の監視を行っている。このうちBOD（生物化学的酸素要求量）が規制対象となる事業場排水については、COD（化学的酸素要求量）を測定し、その値からBODを予測して分析している。具体的には試料のBOD/CODを1と仮定した場合に、JIS K 0102に規定されている溶存酸素消費率40～70%の中央値である55%となる分取量を算出し、その前後の希釈系列を2～6段階とってBODを測定している。

CODとBODは共に試料中に含まれる有機物等を酸素消費量を指標として表したものである。しかし、酸化剤を用いた分解による酸素消費量と微生物分解による酸素消費量という違いがあるため、必ずしも近い値にはならない。そのため、BODがCODと大きく異なる値となり、溶存酸素消費率が40～70%に入らず、再測定を行うこともある。CODは数時間で結果が出るのに対して、BODは測定結果が出るまで5日間と時間がかかる上、希釈系列の調製など作業も複雑である。従って、CODの値からBODを予測する精度が上がれば、作業時間や測定結果が出るまでの期間を短縮することができると考えられる。また、経験的にCODよりBODが低くなることが多く、BOD/CODを1と仮定することに疑問が持たれた。

そこで本報では、CODとBODの関係性を把握し、BOD/CODの仮定について見直すため、これまでの測定結果について解析を行ったので報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象

過去5年間（2006～2010年度）に分析を行った事業場排水の測定結果を対象とした。このうち、BODが規制対象になっている事業場の排水1135検体のデータを用い

た。

2.2 分析方法

CODはJIS K 0102 17「100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量」にて測定した。BODはJIS K 0102 21に基づいて分析し、植種液として河川水を用いた。溶存酸素はJIS K 0102 32.1「よう素滴定法」にて測定した。また、COD及びBODの報告下限値である0.5mg/L未満の場合は0.5mg/Lとしている。

3 結果及び考察

3.1 事業場排水の水質の概要

事業場排水のCOD・BODの分布を図1に示す。CODが0.5～4500mg/L、BODが0.5～6500mg/Lと数値の範囲が広いので、横軸をCOD、縦軸をBODとした両対数グラフで示し、近似式を対数で表す。相関係数は0.803とCOD

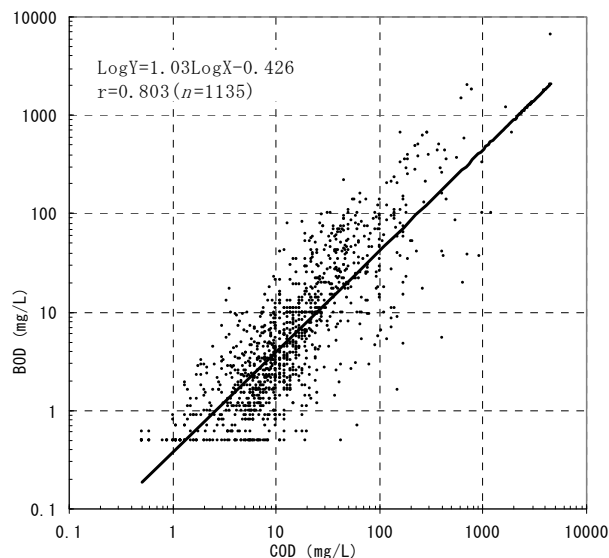


図1 事業場排水のCOD・BODの分布

¹ 鹿児島県食の安全推進課

表1 業種別の事業場排水のCOD・BOD及びBOD/CODの統計量

	業種	畜産(農 業(豚 房施 設))	畜産食 料品製 造業	と畜場	水産食 料品製 造業	野菜・ 果実を とす る保 存食 品業	飲料 製造業	動物系 飼料・ 有機肥 料製 造業	砂糖 製造業	冷凍調 理食品 製造業	その他 食品製 造業	鉱業	紡績 業、織 維製品 の製 造業	金属製 品・機 械製 造業	発酵 工業	旅館・ 厨房施 設	洗濯業	産業廃 棄物処 理施設	し尿処 理場	下水道 終末処 理施設
	検体数	95	105	44	43	74	126	18	117	27	49	12	11	74	11	51	18	18	183	59
COD	平均(mg/L)	210	17	32	34	130	24	62	61	18	20	1.5	39	5.6	17	8.5	42	43	12	13
	最大値(mg/L)	1900	74	170	260	4500	290	410	790	160	220	2.2	60	23	44	39	280	140	57	94
	最小値(mg/L)	0.6	1.4	3.8	0.6	0.9	0.5	1.3	0.6	0.5	1.2	1.1	21	0.5	1.3	0.5	6.0	1.6	1.1	3.4
	標準偏差	330	12	36	44	530	43	120	102	30	34	0.4	14	3.8	17	8.7	65	45	8.3	16
BOD	平均(mg/L)	68	13	28	29	180	26	44	74	19	16	1.2	22	3.9	18	4.2	35	25	5.5	7.6
	最大値(mg/L)	1200	140	200	610	6500	660	500	1800	330	280	2.9	46	17	42	23	210	230	140	80
	最小値(mg/L)	0.5	0.5	0.7	0.5	0.5	0.5	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5	1.4	0.5	0.7	0.5	0.9	0.5	0.5	0.5
	標準偏差	160	21	45	93	790	87	120	220	64	42	1.0	15	3.4	17	4.8	59	53	14	14
相関係数		0.779	0.823	0.945	0.594	0.939	0.856	0.825	0.858	0.743	0.726	0.865	0.792	0.650	0.958	0.799	0.919	0.718	0.717	0.732
BOD/COD	平均	0.36	0.62	0.60	0.66	0.65	0.68	0.70	0.97	0.58	0.75	0.73	0.52	0.79	0.97	0.61	0.52	0.55	0.34	0.57
	最大	2.6	2.9	2.1	3.6	4.1	2.5	1.9	4.9	4.6	2.6	1.6	1.0	4.7	2.1	2.3	2.0	2.2	3.3	6.2
	最小	0.01	0.06	0.11	0.01	0.06	0.05	0.07	0.05	0.06	0.04	0.33	0.07	0.14	0.29	0.08	0.08	0.03	0.03	0.08
	標準偏差	0.42	0.61	0.49	0.75	0.68	0.60	0.52	0.74	0.91	0.61	0.42	0.29	0.73	0.55	0.44	0.59	0.66	0.38	0.92
	中央値	0.22	0.40	0.40	0.38	0.38	0.48	0.56	0.75	0.30	0.57	0.48	0.42	0.56	0.93	0.50	0.18	0.29	0.24	0.32
	最頻値	0.10	0.30	0.40	—	0.56	1.00	—	0.67	0.07	0.85	0.45	0.40	0.50	—	1.00	0.19	—	0.08	0.25

とBODには高い相関があることが分かる。

また、BOD/CODに着目すると、検体のBOD/COD=1と仮定した場合、CODとBODの関係は原点を通る傾き1の直線で表される。実際の近似式の傾きは1.03と1に近いが、切片は-0.426と原点より下にずれており、検体の多くがBOD/CODが1以下の領域に分布している。このことからCODよりBODが低くなる傾向があることが分かる。BOD、CODの測定値は、含まれる有機物の種類や無機物質等の共存物質に影響されるため、排水の性状によってBOD/CODは異なると考えられる。そこで排水の性状が類似していると考えられる業種別に分けて解析した。

3. 2 業種別の事業場排水の概要

業種別の排水のCODとBOD及びBOD/CODの統計量を表1に示す。工業系の排水のように、性質上原水に含まれる有機物が少ないと推定される排水は、COD、BODはあまり上がらず、平均値や最大値も比較的低い値となっている。計算上、BODが12mg/L以下の場合には2段階、25mg/L以下の場合には3段階希釈系列を取れば概ね溶存酸素消費率が70%以下に収まるため、COD、BODがこの範囲内に分布する業種はBODの測定においてほとんど問題にならないと考えられる。鉱業、金属製品・機械製造業の2業種については、排水のCOD、BOD共に最大値が25mg/L以内であり、希釈系列を2～3段階取れば予測の範囲内に収まると推察される。一方、全体の約60%を占める畜産、農業等の食料品関連の事業場は、野菜、肉、魚等を原料として用いており、処理前の原水に有機物を多量に含むと考えられる。そのため、処理が不十分な場

合にBODが非常に高くなることもあり、平均値や最大値も高い値となっている。このような排水のCODやBODの分布範囲が広い業種では、BODの測定において、CODからの予測の精度が重要であると考えられる。これらについて詳細な解析を行うため、表1の鉱業、金属製品・機械製造業以外の業種から検体数が多い業種を抜粋し、COD・BODの分布を両対数グラフで図2-1～10に示す。CODとBODの相関に関しては、ほとんどの業種が相関係数は0.7～1.0の範囲内であり、高い相関が見られた。しかし、図2-4に示す水産食料品製造業は相関係数が0.594と相関が低かった。

また、近似式や分布からBOD/CODについて考察すると、近似式の傾きは0.768～1.60と業種によって差があり、切片は-1.13～-0.155と原点よりも下に位置する。そのため、大部分の業種において全体の解析結果と同様に近似式はBOD/COD=1と仮定した場合の直線から下にずれており、BOD/CODが1にはならない場合が多いことが示唆される。さらに、業種によってCOD・BODの分布が異なり、特徴的な傾向が見られた。

3. 3 業種別の排水の特徴

表1及び図2から業種別の排水の特徴について解析を行った。図2-1～3に示す畜産関係の事業場のうち、図2-1の畜産農業(豚房施設)の排水は、COD・BODの近似式の傾きが0.879と1よりもやや低くなっている。また、大部分の検体が全体の傾向と同様に、BOD/CODが1未満の領域に分布しており、BOD/CODも平均値が0.36、最頻値が0.1と他の業種と比較しても著しく低くなっている。

畜産農業(豚房施設)の排水のCODは、平均値が210mg/L、最大値が1900mg/Lと比較的高いが、この解析結果からBOD/CODを1と仮定すると予測から外れる可能性が高いことが分かる。

畜産食料品製造業(図2-2)及びと畜場(図2-3)の排水は、近似式の傾きが1.36及び1.60であり、CODが高い検体ほどBOD/CODが高くなる傾向が見られる。またBOD/CODの平均値や最頻値も類似していることから、この2業種の排水は性状が似ていると考えられる。

同様の傾向は、図2-5に示す野菜・果実を原料とする保存食品業の排水にも見られる。近似式の傾きは1.23であり、CODが100mg/L以上の検体においてBOD/CODが1以上の検体が多く分布している。また、他の事業場と比較すると、表1に示すCOD、BODの平均値や最大値が非常

に高値である。この業種は漬物製造業が大部分を占め、製造工程に糖類が用いられることがある。糖類は微生物に分解されやすいため、BODが著しく高くなる場合は処理が不十分であり、排水に糖類が含まれている可能性が考えられる。

図2-4に示す水産食料品製造業の排水は、前述のようにCODとBODの相関が低く、BOD/CODが低い検体が多く存在する一方で、BODがCODの3倍以上になる検体も存在する。従ってBOD/CODの範囲が広いため、CODからBODを推測するのが困難であると推察された。

図2-6に示す飲料品製造業は酒造業が主であり、分布を見るとBOD/CODが1未満の検体が多いが、1を越える検体も2割程度存在する。排水のBODの平均値はCODと同程度の値であり、BOD/CODの最頻値は1となっている

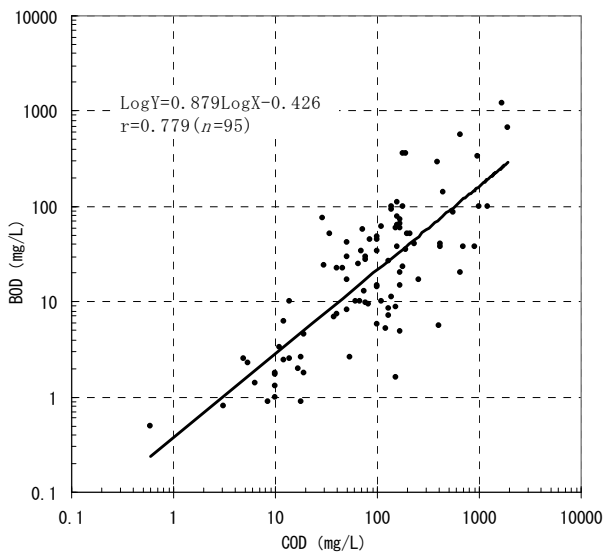


図2-1 畜産農業(豚房施設)

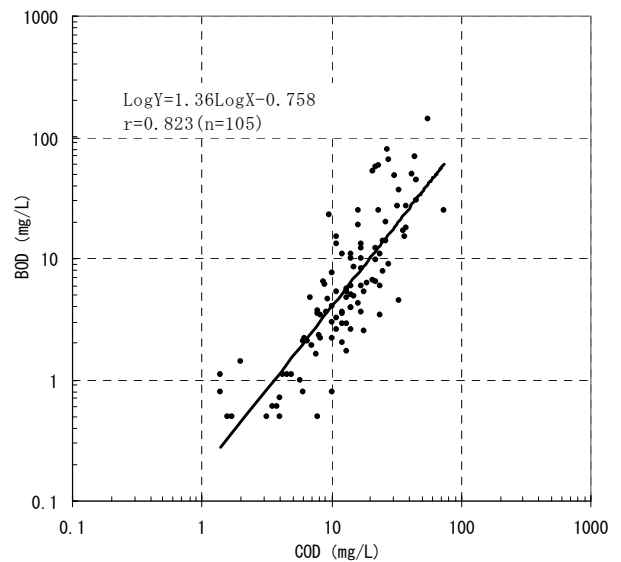


図2-2 畜産食料品製造業

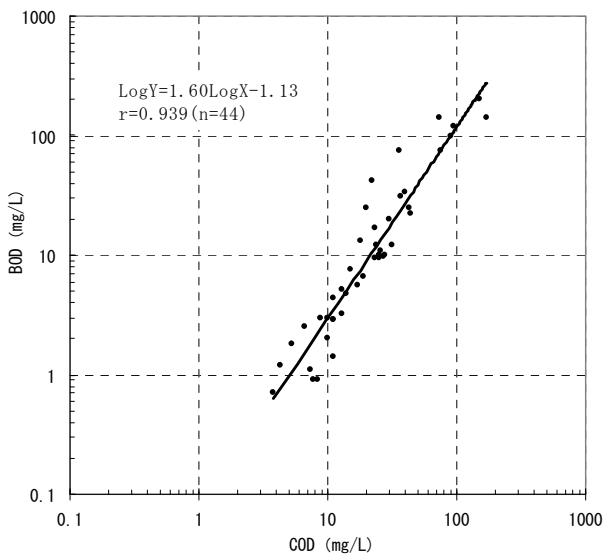


図2-3 と畜場



図2-4 水産食料品製造業

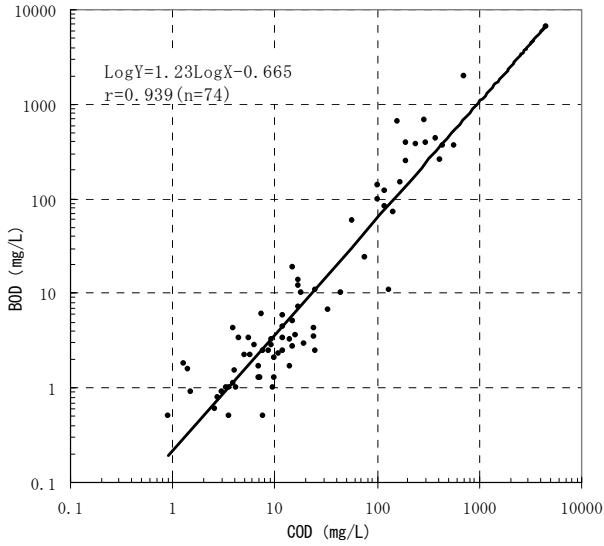


図2-5 野菜・果実を原料とする保存食品業

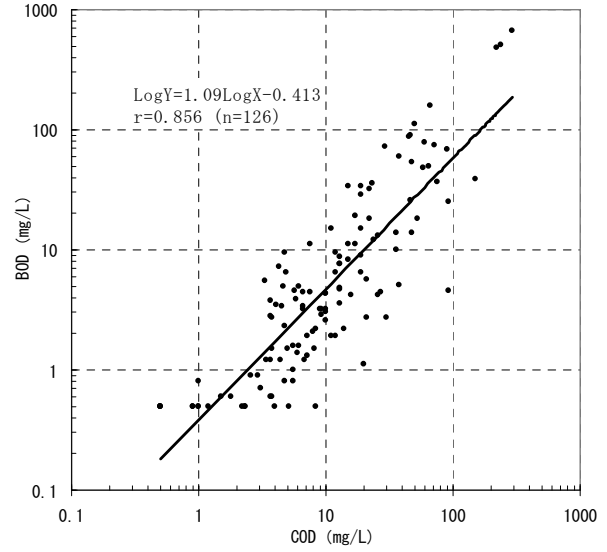


図2-6 飲料品製造業

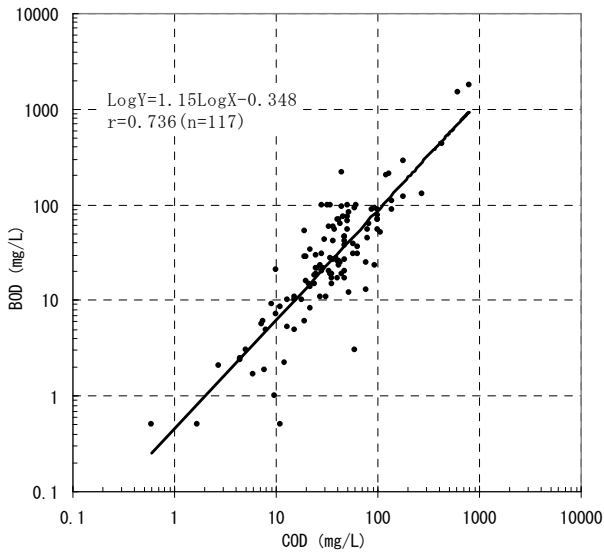


図2-7 砂糖製造業

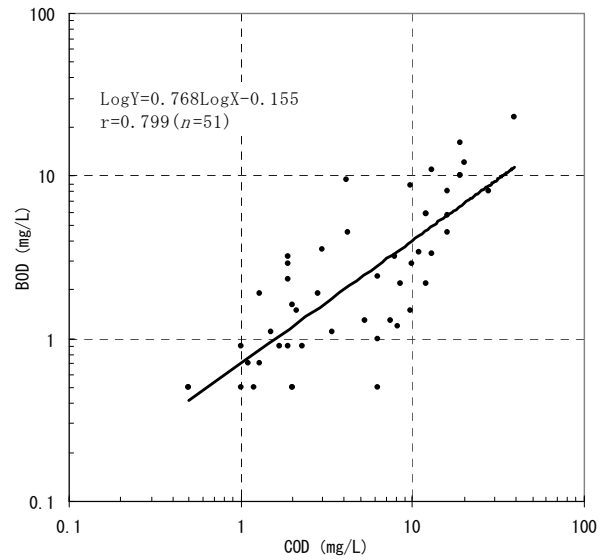


図2-8 旅館・厨房施設

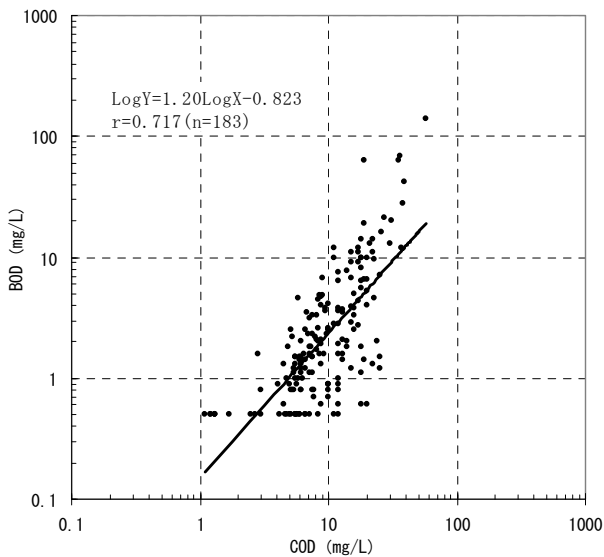


図2-9 し尿処理場

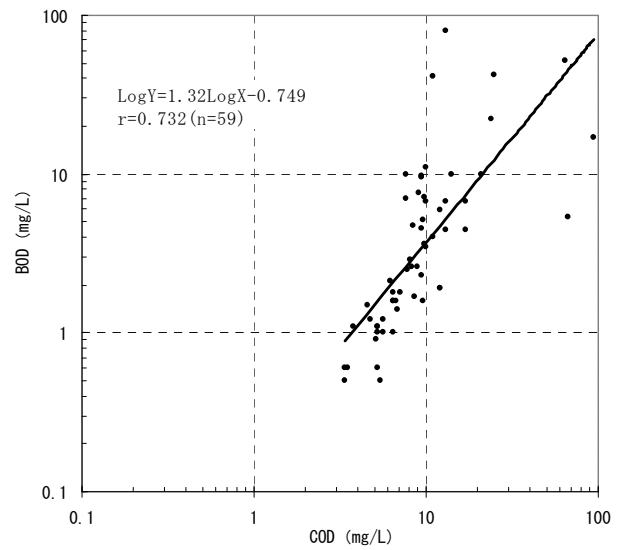


図2-10 下水道終末処理施設

が、近似式の直線はBOD/COD=1と仮定した場合の直線よりもやや低く位置している。

図2-7に示す砂糖製造業の排水は、平均値がCODは61mg/L, BODは74mg/Lと比較的高値である。BOD/CODの平均値は0.97と1に近く、近似式からもBOD/CODを1とした予測に近くなると考えられる。

図2-8～10に示す製造業以外の排水については、平均値がCODが8.5～13mg/L, BODが4.2～7.6mg/Lと比較的低かった。しかし、旅館・厨房施設の排水以外は、CODの最大値が57～94mg/L, BODの最大値が80～140mg/Lと高い検体もあった。し尿処理場の排水はBOD/CODの平均値が0.34, 最頻値が0.08と畜産農業（豚房施設）と類似した値であり、比較的低かった。しかし、CODが20mg/L以上の検体においてBOD/CODが1以上となるものも見られ、この傾向は下水道終末処理施設の排水にも見られた。

3. 4 COD・BODに影響を与える要因について

COD・BODに影響を与える要因について各業種の解析結果から考察すると、有機物の分解性が一つの要因として考えられる。

通常、有機物を多く含む事業場排水は、活性汚泥法等の生物処理が行われる。畜産食料品製造業、と畜場及び野菜・果実を原料とする保存食品業のようなCOD・BODの近似式の傾きが大きい業種では、生物分解を受けやすい有機物が多く含まれると考えられる。すなわち、生物処理が十分に行われていればCODよりもBODが減少する割合が大きくなり、BOD/CODは小さくなるが、生物処理が不十分な場合はBODが高くなり、BOD/CODも大きくなると考えられる。

一方、畜産農業（豚房施設）の排水においてはCODが高値であってもBOD/CODが1を越える検体は少なく、近似式の傾きが小さいため、生物分解性の低い有機物が含まれている可能性が考えられる。また、この業種については前項で述べたようにBOD/CODが著しく低くなる検体が多く見られ、このような検体においては共存物質の影響についても考える必要がある。

畜産排水のCODに影響を与える物質としては、亜硝酸イオンが考えられる。事業場排水のBODを測定する際に、試料中に亜硝酸イオンが多く含まれると、よう素滴定の滴定値に影響を及ぼすため、簡易テストで濃度を確認しているが、畜産排水は亜硝酸イオンの濃度が高い場合が多い。亜硝酸イオンのような被酸化性の物質は酸化剤である過マンガン酸カリウムを消費し、CODの値を上げると考えられる。また、BODは試料中に微生物の増殖を阻害する物質が存在すれば低くなるため、何ら

かの阻害物質が存在することも考えられる。その他に、好気性微生物を付与するために加えている植種液が試料に適していない可能性もある。微生物の増殖を阻害する物質が存在する場合の対策としては阻害物質に馴化した植種を用いる方法があり、場合によっては放流口下流の河川水の採取や植種の馴化培養を試す必要がある。

4 まとめ

これまで事業場排水のBODを測定する際に、CODから予測し、BOD/CODを1と仮定して計算し分取量を決めていた。しかし、過去のデータを解析した結果、BOD/CODが1より低くなる場合が多いことが分かった。その中でも事業場の業種によって違いが見られ、特に畜産事業場やし尿処理場の排水は、BOD/CODが低い傾向が顕著に見られた。

一方、畜産食料品製造業、と畜場及び野菜・果実を原料とする保存食品業の排水は、CODが高い検体においてBOD/CODが高くなる傾向があった。また、砂糖製造業の排水は、BOD/CODを1とした予測に近くなると考えられた。CODとBODの相関については、水産食料品製造業以外の業種では概ね高い相関があった。

この解析結果から、事業場排水のBODを測定する際は、業種やCOD値に応じて、計算式に用いるBOD/CODの数値や希釈段階の取り方を変えると予測精度も向上するのではないかと考えられた。しかしながらBOD/CODの値は類似した業種でも変動がかなり大きいため、大きくずれることもありBODを予測するのは非常に難しい。よって、CODだけでなく、臭気や外観等の採水時のデータや残留塩素及び亜硝酸イオンの簡易テストの測定値、過去の測定結果等を参考に予測する必要がある。これらのデータに何らかの異常が見られる場合は、希釈段階を多く取るなどの対策が必要であると考えられる。現在行っているよう素滴定法では、酸化性や還元性の物質の妨害により、溶存酸素が正確に測定できないこともあるため、そのような場合は隔膜電極法による測定も検討する必要もある。

今後は、こうした異常値を示すような検体に関して原因を追及していきたいと考えている。

参考文献

- 1) 笠井信善, 佐野敦, 岩田隆; COD簡易分析法の実用性に関する研究 (第2報), 富山県環境科学センター一年報, 27 (2), 35～38 (1999)