BOD測定用植種液としての河川水の有用性

藤原康博

Usefulness of river water as inoculum for BOD measurement

FUJIWARA Yasuhiro

Abstract

Biochemical oxygen demand (BOD) measurements of samples with known composition using river water in Osaka City as the inoculum solution showed good results overall. However, in some cases, the river water in areas affected by sewage effluent showed slightly low BOD values, so it was thought that such areas should be avoided as inoculum for BOD measurement. As the survey was conducted in winter in this study, it is necessary to confirm whether good results can be obtained in other seasons.

Key words: BOD, river water, inoculum, glucose glutamic acid mixture

I はじめに

生物化学的酸素要求量 (biochemical oxygen demand (BOD)) は、水の有機汚濁の程度を表す代表的な指標である。好気性微生物が水中の有機物を分解したときに消費する酸素量のことであり、20℃の暗所で5日間静置したとき減少した溶存酸素の量から算出する。河川水や海水等の環境水では水中に存在する微生物が有機物を分解するが、微生物が存在していない試料あるいはその数が不足している試料では、好気性微生物を加える植種が必要であり、下水、河川水、土壌抽出液などが植種液として用いられる。栄養塩類の添加とpH調整の役割をもつ希釈水へ植種液を加えて植種希釈水を調製する際、微生物が正常な活動をするために、植種希釈水のBODが0.6~1 mg/Lになるように植種液を適量加えることとされている[1]。

植種液の活性を評価する方法として、工場排水試験方法 (JIS K 0102) では、グルコース-グルタミン酸混合標準液 (以下、GG標準液) のBODを測定することが推奨されている。また、環境省主催の環境測定統一精度管理調査 (以下、精度管理調査) では過去に4回、BODが調査項目となっており、試料の組成や結果が公表されているため、植種液の活性を評価するのに参

考となる。

当研究センターでは、自施設から下水道へ放流している排水を植種液として使用してきた。ただし、水質の変動が大きく、植種希釈水のBODが0.6~1 mg/Lの範囲に入らないこともあり、これを防ぐため複数濃度の植種希釈水を調製すると、その後の作業が倍増してしまう。河川水は比較的水質の変動が小さく、化学的酸素要求量 (chemical oxygen demand (COD)) を測定すればBODを予測し、植種希釈水の調製がしやすい利点がある。このため河川水を植種液としたBOD測定の検討例が報告されている[2-3]。

そこで、本調査では大阪市内2カ所の河川水を植種液として、GG標準液および精度管理調査を参考として調製した試料についてBODを測定し、大阪市内の河川水を植種液として用いることが可能であるか予備的な検討を行った。

II 調査方法

1) 植種用河川水およびBOD測定試料

植種用の河川水は、比較的汚濁の進んだ第二寝屋川 (下城見橋) で4回、比較的清浄な大川 (桜宮橋) で2回採取した。第二寝屋川の1~3回目と大川の1回目

表 1 BOD 測定試料の組成

試料名	成分	濃度(mg/L)
GG 混合液	グルコース	150
	グルタミン酸	150
試料 A	グルコース	320
	グリシン	54
試料 B	ラクトースー水和物	250
	グリシン	50
	亜硝酸ナトリウム	4.9
	塩化アンモニウム	46

は採取日当日および前日に降雨はなかった。第二寝屋川の 4 回目と大川の 2 回目(いずれも 2023 年 12 月 15 日)は、採取日前日と当日未明に計 4 mm の降雨が観測された。BOD 測定試料は、①GG 標準液、②平成 29 年度精度管理調査[4]の試料を参考に調製したもの(以下、試料 A)、③令和 3 年度精度管理調査[5]の試料を参考に調製したもの(以下、試料 B)の 3 種類とした。②および③では、有機化合物と無機窒素化合物の組成は精度管理調査の試料と同じとし、それ以外の無機化合物は BOD の測定結果には影響しないと考えられるので添加しなかった。それぞれの BOD 測定試料の組成は表 1 の通りである。

2) 測定手順

BOD の測定は、工場排水試験方法にしたがって行った。20±1℃に調節し、曝気して溶存酸素を飽和させた蒸留水 1 L に対して A 液(緩衝液)、B 液(硫酸マグネシウム溶液)、C 液(塩化カルシウム溶液)、D 液(塩化鉄(Ⅲ)溶液)をそれぞれ 1 mL 加えたものを希釈水とした。次に、希釈水と河川水(植種液)を表 2 に示す割合で混合し、20±1℃に調節しながら曝気し、植種希釈水を調製した。

次に、各 500 mL メスフラスコに、各 BOD 測定試料を適量取り(GG 混合液:10 mL、試料 A:8 mL、試料 B:10 mL)、植種希釈水を標線まで加えた。試料 B では植種希釈水を加える前に N-アシルチオ尿素溶液(1 mg/mL)を 1 mL 添加した希釈試料も調製し、硝化作用

表 2 植種液の採取日およびと希釈水との混合割合

植種液	採取年月日	植種液:希釈水
第二寝屋川①	2021年12月15日	1:2
第二寝屋川②	2022年 1月 7日	1:2
第二寝屋川③	2023年 2月16日	1:4
第二寝屋川④	2023年12月15日	1:3
大川①	2023年 2月16日	1:1
大川②	2023年12月15日	1:1

を抑制して測定した有機物の酸化のみによる BOD (C-BOD)を測定した。これらの希釈試料をフラン瓶 3 本に分取し、20±1℃の恒温器で 5 日間培養した。希釈試料の調製は河川水の採取当日に行った。培養前および 5 日間培養後の溶存酸素は、隔膜電極法により測定した。

III 結果および考察

1) 植種液および植種希釈水の BOD

植種液および植種希釈水の BOD を表 3 に示す。植種希釈水の BOD は、植種液の BOD と表 1 に示した希釈水との混合比率から計算した値である。植種希釈水の BOD は 0.6~1 mg/L が目安とされている。この値が小さいと、微生物の数が不足して試料の測定値が小さくなる恐れがある。一方、植種希釈水の BOD が大きいと、試料由来の溶存酸素消費量の割合が相対的に小さくなり、測定値の誤差が大きくなる懸念される。表 3 より、第二寝屋川の 4 例はすべて 0.6~1 mg/L の範囲に入っていた。大川は 2 例とも 0.6 mg/L を下回った。

表 3 植種液および植種希釈水の BOD

植種液	植種液の BOD	植種希釈水の BOD
第二寝屋川①	2.0	0.67
第二寝屋川②	2.2	0.73
第二寝屋川③	3.0	0.60
第二寝屋川④	3.5	0.88
大川①	1.1	0.55
大川②	0.88	0.44

2) GG 標準液の測定結果

GG 標準液の BOD 測定結果を表 4 に示す。GG 標準液の BOD の目安は 220±10 mg/L であり、この範囲から著しく外れる場合には植種液の活性度に問題があるとされている[1]。上記の範囲に入ったのは第二寝屋

表 4 GG 標準液の BOD 測定結果

植種液	平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
第二寝屋川①	223	10	4
第二寝屋川②	190	1	1
第二寝屋川③	217	1	1
第二寝屋川④	192	4	2
大川①	231	11	5
大川②	205	5	2

図1 植種希釈水 BOD と GG 標準液 BOD の関係

図2 植種希釈水 BOD と試料 A の BOD の関係

川の 2 例であり、大川の 2 例はこの範囲からわずかに外れた。一方、第二寝屋川②と第二寝屋川④は、200 mg/L 未満となった。図 1 に植種希釈水の BOD と GG 標準液の BOD 測定結果の関係を示す。大川の 2 例では、植種希釈水の BOD が小さかったが、GG 標準液の BOD は目安の範囲から大きく外れることはなかった。第二寝屋川の 2 例は、植種希釈水の BOD が他の 4 例よりも高いにも関わらず、GG 標準液の BOD は低い結果となった。第二寝屋川の河川水を取った下城見橋のすぐ上流に下水処理場があり、その放流水に含まれる残留塩素の影響を受けて河川水中の微生物の活性が低かった可能性がある。

3) 試料 A の測定結果

試料 A の BOD 測定結果を表 5 に示す。3 回併行測定の実験の平均値は 236~272 mg/L であった。平成 29 年度精度管理調査では、外れ値を除いた 383 機関の平均値は 239 mg/L であり、室間精度は標準偏差(σ)が

表 5 試料 A の BOD 測定結果 (n=3)

植種液	平均 (mg/L)	標準偏差 (mg/L)	変動係数 (%)
第二寝屋川①	261	4	1
第二寝屋川②	240	6	2
第二寝屋川③	272	17	6
第二寝屋川④	242	1	0.2
大川①	252	7	3
大川②	236	9	4
精度管理調査	239 (全機関の平均値) 230 (市販品使用機関の平均値) 248 (市販品以外使用機関の平均値)		

36.1 mg/L、変動係数(CV)が 15.1%であった。市販品(植種菌製剤)のみを用いた機関の平均値 230 mg/L (CV:15.5%)に比べて、市販品以外(河川水、下水など)を用いた機関の平均値は 248 mg/L (CV:14.0%)と大きい値であった[4]。表 5 の測定結果は、6 例とも全機関平均値 ± σ (203~275 mg/L) の範囲に入っており、市販品以外の平均値 248 mg/L との差はすべて 10%以内であった。図 2 に植種希釈水の BOD と試料 A の BOD 測定結果の関係を示す。GG 標準液の測定で低い値となった第二寝屋川②と第二寝屋川④は、試料 A でも低めの値となったが、他の 4 例との差は GG 標準液より小さく、市販品以外を用いた機関の平均値 248 mg/L と同レベルであった。以上より、試料 A については、河川水を植種液とした測定で、良好な結果が得られたと言える。

4) 試料 B の測定結果

試料 B の BOD および C-BOD の測定結果を表 6 に示す。BOD から C-BOD を差し引いて求めた N-BOD

表 6 試料 B の BOD および C-BOD 測定結果(n=3)

植種液	BOD (mg/L)	C-BOD (mg/L)
第二寝屋川③	211	202
第二寝屋川④	184	178
大川①	203	195
大川②	183	174
精度管理調査 (全機関の平均値)	171	165

第二寝屋川①と第二寝屋川②は実施していない

(アンモニア性窒素および亜硝酸性窒素の酸化による酸素消費量)は6~9 mg/Lとなった。令和3年度精度管理調査では、外れ値を除いた全体の平均値はBODが171 mg/L、C-BODが165 mg/Lであり、その差(N-BOD)は6 mg/Lであった[5]。今回の測定結果から求められたN-BODは、精度管理調査の結果と同レベルであり、植種液とした用いた河川水に無機窒素化合物を酸化する活性があることが分かった。

IV おわりに

大阪市内2カ所の河川水を植種液として組成が既知の試料についてBODを測定した結果、調査事例数は少ないものの概ね良好な結果が得られた。大川の水を植種液として用いた場合、植種希釈水のBODが目安の範囲(0.6~1 mg/L)をやや下回っていたものBOD測定試料の結果は良好であった。一方、下水放流水の影響を受ける地点の河川水では、BOD測定試料の測定値がやや低くなる場合もあったため、植種液の採取地点の選定には留意する必要があることが分かった。今回の調査は冬季に集中していたため、水温の影響で微生物の活性が異なると考えられる他の季節でも良好な結果が得られるか確認する必要がある。河川水の

水質は、晴天時は比較的安定しているが、雨天時には急激に変化するため、晴天時に採取したものを保存しておく方が希釈水との混合比率を決めやすい。どの程度の日数保存可能かについても今後調査する予定である。

参考文献

- 1) 工場排水試験方法 JIS K 0102. 日本規格協会.
- 2) 生物化学的酸素要求量の分析に係る植種液の活性に関する研究、平山大輔、佐々木貞幸、斎藤康司. 栃木県保健環境センター年報. 2019. 24. 67-69
- 3) 事業場排水のBOD測定における植種液の検討. 山崎文雄、山形 卓、小田泰史、今村 修、幸健、久保 清、熊本県保健環境科学研究所報、2000. 30. 89-91
- 4) 環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室. 平成29年度環境測定分析統一精度管理調査結果. 2018
- 5) 環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室. 令和3年度環境測定分析統一精度管理調査結果. 2022