

# 消毒剤による BOD の影響について

○橋本みつき<sup>1</sup>、田中稔一<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>株式会社 再春館安心安全研究所

## 1. はじめに

BOD（生物化学的酸素消費量）は水中の好気性微生物により消費される溶存酸素の量を示し、古くから有機汚濁の代表的な指標として取り上げられている。当社が実施した過去の BOD 分析において、5 日後の溶存酸素量が上昇するという測定異常値が認められた。今回、その原因究明と検討を行い、分析阻害の原因と考えられる物質の知見が得られたので報告する。

## 2. 背景

A 工場からの原排水の到着時の測定値は、pH 7.60、COD 190 mg/L であり BOD は 100~300 mg/L になることが予想された。残留塩素を確認するために、DPD 指示薬を添加したが反応は見られなかった。しかし、外観は無色透明で浮遊物が見られず、わずかにエタノール臭がした。これより、1~160 倍(8 段階)と広い希釈倍率で培養を行った。その測定結果を表-1 に示す。1~10 倍においては 5 日後の溶存酸素量（以下：D05）が測定開始日の溶存酸素量（以下：D00）より上昇していた。また、20 倍以上の測定値は到着時の COD 値から想定する値より低いと判断した。原因として酸化性物質の可能性が考えられたため、JIS K 0102 21. C) 2) 酸化性物質を含む試料の処理により 12.5 mol/L 亜硫酸ナトリウム溶液で還元し、再検査を行ったところ、BOD 110 mg/L の測定値が得られた。

表-1 A 工場 BOD 測定結果

希釈倍率	D00 (°C)	D05 (°C)	消費率(%)	BOD(mg/L)
BL	8.70 (20.6)	8.66 (20.0)	—	0.04
1	9.55 (20.7)	20.00~ (19.6)	—	—
2.5	8.90 (20.5)	10.06 (19.7)	—	—
5	8.79 (20.6)	9.88 (19.7)	—	—
10	8.77 (20.2)	9.15 (20.7)	—	—
20	8.77 (20.1)	8.41 (20.4)	4.104	7.20
40	8.77 (20.1)	8.20 (20.4)	6.499	22.8
80	8.77 (20.0)	8.45 (20.2)	3.648	25.6
160	8.78 (19.9)	8.49 (20.2)	3.302	46.4

## 3. 原因物質の特定

原因物質を特定するために、以下の試験を行った。

### 3.1 原因物質の選定

A 工場の原排水の外観は無色透明で浮遊物がなく、わずかにエタノール臭が確認されたことから、原因物質は消毒剤であることが推測された。そこで、原因物質として次の 3 つの消毒剤を選定した。①塩素系漂白剤(消毒剤として一般的に使用されている)、②エタノール(試料にエタノール臭がある)、③過酸化水素 (A 工場は洗浄に過酸化水素を使用している可能性がある)。

これらの消毒剤のうち原因物質は、DPD 指示薬の反応がなく、酸化性物質処理が有効であり、D05 が上昇するものであると考えられる。

### 3.2 検討

#### 3.2.1 DPD 指示薬および酸化性物質処理反応

湖沼水に3つの消毒剤をそれぞれ表-2に示す濃度になるように添加し、DPD 指示薬と酸化性物質処理の反応を確認した(以下：試料(1))。結果を表-2に示す。過酸化水素のみ DPD 指示薬が反応せず、酸化性物質処理が有効であった。

表-2 DPD 指示薬および酸化性物質処理反応の比較

試料(1)	濃度 (%)	DPD 指示薬	酸化性物質処理
塩素系漂白剤	0.003%	○	○
消毒用エタノール	0.04%	×	×
過酸化水素	0.03%	×	○

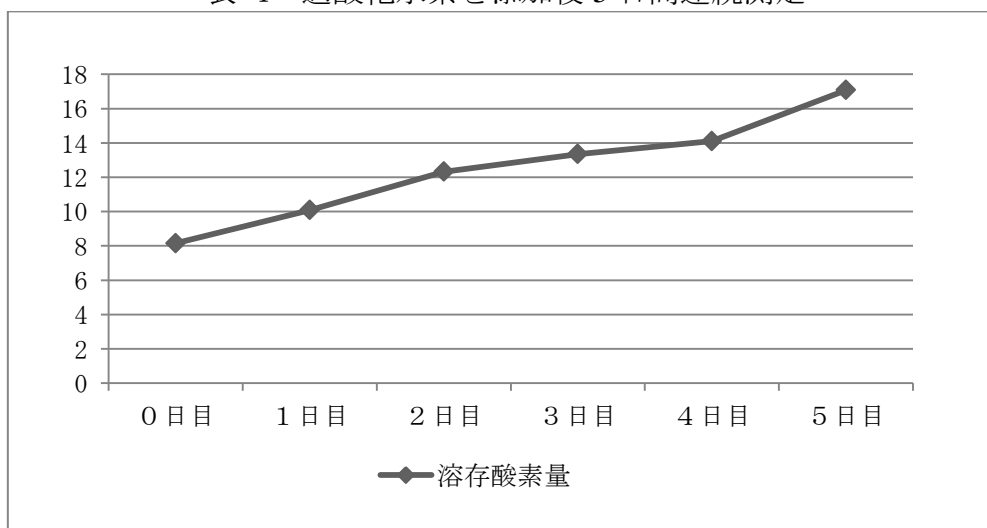
#### 3.2.2 D05 が上昇する消毒剤

D05 が上昇する消毒剤を特定するために、3.2.1と同様の試料を用いて、20℃で5日間培養し、D0 値の変化を確認した。3.2.1と3.2.2より、原因物質は過酸化水素であると推測された。また、過酸化水素を添加し5日間連続測定を行ったところ、5日間かけて徐々に溶存酸素量が上昇した。結果を表-4に示す。

表-3 消毒剤添加による D05 の比較

試料(2)	D00 (°C)	D05 (°C)	消費率 (%)	BOD (mg/L)
塩素系漂白剤	8.93 (20.2)	8.89 (19.9)	0.448	0.5 未満
消毒用エタノール	8.53 (21.5)	3.18 (19.8)	62.719	428
過酸化水素	8.15 (20.5)	17.08 (20.3)	—	—

表-4 過酸化水素を添加後5日間連続測定



D00 (°C)	D01 (°C)	D02 (°C)	D03 (°C)	D04 (°C)	D05 (°C)
8.15 (20.5)	10.08 (20.2)	12.32 (20.0)	13.35 (19.9)	14.10 (20.3)	17.08 (20.3)

#### 4. 過酸化水素が BOD に与える影響

##### 4.1 過酸化水素混合試験

過酸化水素が BOD に影響を与える濃度を特定するために、以下の試験を行った。

##### 4.1.1 試験条件

湖沼水に過酸化水素の濃度が 0.03% となるように添加し、段階希釈を行ったものの D05 を求め、過酸化水素濃度による影響を検証した。

##### 4.1.2 結果

結果を表-5 に示す。過酸化水素の濃度が 0.03% となるよう調製した湖沼水を 1000 倍まで希釈すると D05 が上昇する現象は確認されなかった。この結果より、過酸化水素は 0.00003% より濃度が高いと BOD の測定に影響を及ぼすことが明らかとなった。

表-5 過酸化水素混合試験

希釈倍率	D00 (°C)	D05 (°C)	消費率 (%)	BOD (mg/L)
50	8.64 (20.8)	9.51 (20.0)	-	-
100	8.64 (20.7)	9.42 (19.8)	-	-
200	8.65 (20.7)	9.14 (19.8)	-	-
500	8.70 (20.8)	8.80 (19.6)	-	-
1000	8.71 (20.6)	8.69 (19.6)	0.230	20.00

##### 4.2 排水混合試験

##### 4.2.1 試験条件

下水道流入水、食品工場 B 排水に過酸化水素を濃度が 0.03% となるよう添加し、酸化性物質処理は行わず、BOD への影響を確認した(以下：試料(3))。

##### 4.2.2 結果

結果を表-6 に示す。下水道流入水と食品工場 B 排水の両方とも、過酸化水素を混合すると COD 値が高くなるのに対し、BOD 値は 1/2 程度になった。

表-6 排水混合試験

試料(3) 項目	下水道	流入水	食品加工場 B 排水	
	混合なし	過酸化水素 混合	混合なし	過酸化水素 混合
COD (mg/L)	67	170	390	500
BOD (mg/L)	70	49	450	230

#### 5. 過酸化水素混合の有無についての識別

##### 5.1 過酸化水素による DPD 指示薬阻害

過酸化水素の DPD 指示薬に対する影響を確認するために、以下の試験を行った。

##### 5.1.1 試験条件

3.2.1 と同様の条件で試料を調製し(以下：試料(4))、複数の消毒剤が共存する場合の反応を確認した。

### 5.1.2 結果

塩素系漂白剤のみ混合した試料では DPD 指示薬、酸化性物質処理の両方の反応が確認されたが、過酸化水素を混合すると DPD 指示反応は確認されなかった。結果を表-7 に示す。

表-7 過酸化水素による DPD 指示薬阻害

試料(4)	DPD 指示薬	酸化性物質処理
過酸化水素+消毒用エタノール	×	○
塩素系漂白剤+消毒用エタノール	○	○
過酸化水素+塩素系漂白剤	×	○
過酸化水素+消毒用エタノール+塩素系漂白剤	×	○

### 5.2 識別法

過酸化水素が混入した試料を識別する方法を検討した。

#### 5.2.1 試験条件

過酸化水素を超純水に混合した試料と COD 値が高い試料（今回使用した試料は 400mg/L）それぞれに 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液(COD に使用する濃度)を 1 滴添加し反応を確認した。

#### 5.2.2 結果

過酸化水素を超純水に混合した試料は添加後、瞬時に色が消失した。COD 値が高い試料は添加後に色が消失するまで数分かかった。これらの結果より、5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液を添加することにより、過酸化水素が混入した試料との識別が可能であることが分かった。

## 6. 総括

D05 が D00 より高くなった原因物質は過酸化水素であることが特定され、5 日間かけて徐々に溶存酸素量が上昇することが確認された。

過酸化水素が BOD に影響を与える濃度について検証するため、湖沼水に過酸化水素が 0.03% となるように添加し D05 が上昇しない濃度まで希釈を行った。結果として、過酸化水素が 0.00003% より高い濃度であると BOD に影響を及ぼすことが確認された。

次に、下水道流入水と工場排水に過酸化水素を混合し COD と BOD を測定したところ、COD 値 は高くなり BOD 値 は 1/2 程度になることが確認された。これらのことから、試料の状態に関わらず過酸化水素が BOD の測定に影響を与えることが示唆された。

また、過酸化水素を添加した試料に 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液を 1 滴添加すると瞬時に色が消失するため、過酸化水素が混入した試料を識別することができた。

過酸化水素は無色透明で pH 等に影響がなく、DPD 指示薬や残留塩素を測定する試験だけでは識別することができないため、混入が予想される試料には 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の添加が有効であることが判明した。

## 7. 今後の展開

BOD は測定結果が判明するまでに 5 日間必要となるため、検査開始時に阻害物質を見出すことが検査を正確に行うためにも重要である。今後、工場の消毒において新しい消毒剤が使用され、BOD を阻害する物質が排水に混入する可能性が十分ある。BOD を阻害する消毒剤が登場した場合にはその対策を考え、正確な測定を行うことが出来る環境を整えていきたい。