

木 材 資 料

亜硫酸パルプ廃液と BOD について

木材化学第1研究室 小 林 穆

(昭和34年5月31日受理)

Kiyoshi KOBAYASHI: Biochemical Oxygen Demand of the Sulfite Spent Liquor

人口の増加と工業の発達は河川の汚濁を来し、水棲生物の生存をあやうくするばかりでなく飲料水、農業用水、工業用水の危機さへも称へられるようになった。

特に昨夏の本州製紙の江戸川工場の問題から河川汚濁防止の研究が盛となり、昨年末「水域保全法」「工場廃水規制法¹⁾」が、本年4月「下水道法施行令²⁾」が公布されるに至った。

産業廃水による水産漁業に対する被害は年々増加の傾向にあるが、昭和32年度の状況は第1表に示す如く³⁾、パルプ工業、化学工業、農村工業の代表ともいふべき澱粉工業、鋳業、

第1表 水質汚濁による魚業被害状況 (1958)

| | 数量 (貫) | 金額 (千円) | 漁民 (人) |
|---------|-----------|---------|--------|
| パルプ及紙 | 2,122,357 | 294,021 | 39,457 |
| 香川 県 | 413,185 | 68,363 | 1,454 |
| 静岡 県 | 80,000 | 41,940 | 1,298 |
| 広島 県 | 89,639 | 34,393 | 680 |
| 山口 県 | 351,884 | 24,405 | 1,454 |
| 富山 県 | 133,400 | 20,150 | 550 |
| 京都 府 | 1,700 | 1,675 | 399 |
| その他の都府県 | 1,052,558 | 102,087 | 33,407 |
| 化 学 | 441,075 | 309,209 | 11,297 |
| 紡 織 | 1,069,337 | 142,429 | 11,985 |
| 金 属 | 231,324 | 64,106 | 7,840 |
| で ん 粉 | 652,920 | 50,234 | 13,817 |
| 鋳 山 | 256,927 | 97,994 | 18,015 |
| 石 炭 | 200,502 | 55,343 | 2,195 |
| 石炭以外 | 56,425 | 42,601 | 15,820 |

金属工業等がその対象となつている。パルプ工業にあつては、香川、静岡、広島、山口、富山の五県でその被害数量は半を占めている。

昭和33年度のパルプ生産量は、溶解パルプ(DP)約30万 ton、製紙用パルプ(PP)約240万 tonであつて⁴⁾、このうち廃水問題の対象となるのは、亜硫酸パルプ、(SP)、クラフトパルプ(KP)、セミケミカルパルプ(SCP)の三者である。

これら三者のうち、KP 廃液は原則として

薬液の回収を行い、SCP は高収量を目標とするものであるから廃水中の諸成分は比較的少い。従つて廃液利用の面から或は廃水問題として最も論究の対象となるのは SP 廃液なのであ

る。

SP 廃液 (Spent Sulfite Liqnor, SSL) は木材成分の 45~60% と蒸解液の諸成分を含有しておるが、普遍的な適切な利用方法が確立されていないために、一般に河川に放流されている現状である。

これら廃水が河川に放流される時は河川の溶存酸素 (DO) を消費し、水棲生物の生存を碍やうし、又有機物の沈積は、嫌気性酸酵即ち腐敗の原因となり益々河川を汚濁するに至るのである。

水質汚濁防止上パルプ紙関係の廃水を放流するに当つての処理基準として要望されているの

第2表 パルプ生産量

| | 1958 トン | 前年比% |
|-----|------------|------|
| DP | 296,576 | 73 |
| PP | 2,074,655 | 100 |
| SP | 430,148 | 86 |
| KP | 726,446 | 117 |
| SCP | 118,495 | 119 |
| GP | 722,725 | 94 |
| その他 | 76,841 | 110 |
| 計 | 2,371,231 | 96 |

第3表 パルプ及紙廃水処理基準

| | PH | BOD ppm | 浮遊物 ppm | 石油エー テル抽出 物 ppm | 硫化物 ppm |
|-----|---------|------------|------------|-----------------------|------------|
| SP | 6.8~8.5 | 150 | 100 | 20 | 10 |
| KP | 〃 | 80 | 〃 | 〃 | 2 |
| AP | 〃 | 80 | 〃 | 〃 | |
| SCP | 〃 | 150 | 〃 | — | — |
| GP | 〃 | — | 〃 | — | — |
| 紙 | 〃 | 100 | 〃 | — | — |
| 板紙 | 〃 | 100 | 150 | — | — |

は第3表に示す如く、生物化学的酸素要求量 (Biochemical Oxygen Demand BOD) は SP, SCP, では 150ppm 以下, KP, AP では 80ppm 以下であり、浮遊物質, 100ppm 以下である。

一方、廃水が放流される所謂公共水域は、その水質に応じて用途の適否が決定されるのであつて、その一例を示すと、第4表の如くである。

即ち上水道水源としては BOD 3.0ppm 以下 DO 6.5ppm 以上であることが望ましい。(淀川の大阪市上水道取入れ口の柴島に於て、昭和31年1月 BOD 9.03ppm 大腸菌群3,500以上に達している)⁵⁾

第4表 放流先水域の分類

| | BOD ppm | DO ppm | 大腸菌群 lcc (平均) | 備 考 |
|---|------------|-----------|------------------|--|
| A | 1.5 以下 | | 0~ 1 | 浄化し易し, 上水道, 水浴, |
| B | 1.5~ 3.0 | 6.5 | 1~ 50 | 普通の浄化法でよい, 上水道, 水浴, |
| C | 3.0~ 5.0 | 5.5 | 50~250 | 浄化に補助操作が必要, 上水道, 水産に疑問, 工業用水としても限定される. |
| D | 5.0~10.0 | | 250 以上 | 汚染著しい, 舟運, |
| E | 10 以上 | | 〃 | 利用価値少し, |

総べての河川が A, B, 級であることは望ましいが、都市下水、産業廃水が放流される水域であつても C 級に止むべきであろうが、現在既に D, E, 級になつている河川を C 級になすには相当な困難が伴ふことと考へられる。

表中 BOD は細菌や微生物によつて完全に浄化されるに必要な酸素 1l 中の mg 数であつて、この数値の大小は主として有機的な汚染の大小を示すものであり。DO は水の腐敗の難易、自然浄化作用の程度を示すものであり、大腸菌群は人間尿尿の混合の程度を示すものである。

BOD 10ppm 以上では魚類は生存せず、鮎、鱒の如き游弋する魚類は DO 6~10ppm、底魚も 4ppm 以上でなければならぬ⁶⁾。

B O D

最近までは産業廃水による害毒は有毒物質によるものであると考へられていたが、水中酸素の欠乏が水棲生物に及ぼす影響が大であることが判り、廃水中の分解され得る物質が好気性の生物化学的な作用によつて分解される間に必要とする DO を mg/l で表はし、廃水を河川に放流した時河川中の酸素を消費する程度を知る方法とした。

普通は酸素を飽和させ適度に細菌の栄養素を含有させた水で廃水を適度に稀釈した後、直後と適当日数（普通は 5 日間）の後とに DO を測定し、決定する。完全に分解し尽すのには、20°C で 100 日を要するがそれでは長すぎるので特殊な研究以外の試験測定には不適當なため標準法として 5 日間を定めている。

BOD の測定は好気性細菌を利用して行ふものであるから酸性物質、アルカリ性物質、有毒物、遊離の塩素、塩素化合物、硫黄化合物等を含有しているときは先づこれらに対する対策を講じておくべきは勿論であるが、BOD が 2ppm 以上のときは稀釈水で稀釈しなければならない。この稀釈すべき水量の概数は第 5 表に示すようである。

第 5 表 廃水の BOD と採るべき検水量の概数

| BOD ppm | 試料 ml | BOD ppm | 試料 ml | BOD ppm | 試料 ml |
|---------|---------|---------|-------|---------|-------|
| 2 | 800 | 150 | 25 | 10,000 | 0.3 |
| 5 | 700 | 200 | 15 | 20,000 | 0.1 |
| 10 | 300 | 500 | 7 | 30,000 | 0.08 |
| 15 | 200~250 | 800 | 5 | 50,000 | 0.05 |
| 20 | 150~200 | 1,000 | 3 | 100,000 | 0.02 |
| 30 | 120~150 | 2,000 | 1.5 | | |
| 50 | 60~70 | 5,000 | 0.7 | | |
| 100 | 35~40 | 8,000 | 0.5 | | |

即ち SSL の場合は稀釈水 1l 中に 0.1ml. 以下を、SP 廃水の場合、BOD 380ppm として 10ml 前後を添加すべきである。

溶存酸素の定量は純水或はそれに近い水質の場合は Winkler 法⁸⁾によつて行ふ。

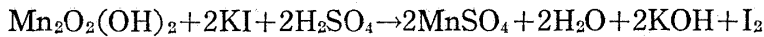
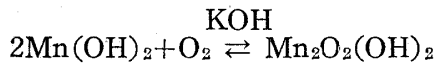
この方法は硫酸第 1 マンガンとアルカリ性ヨウ化カリウムとから生ずる水酸化第 1 マンガン

を水中の酸素に作用せしめ、亜マンガ酸となし、更に濃硫酸を加へて反応に与つた酸素に匹敵するヨウ素を遊離せしめてこれをチオ硫酸ソーダで滴定する方法である。

この方法は諸種の妨害物質によつて結果が不正確になるので次の如き変法が行はれている。

Rideal-Stewart (Permanganate) 法⁹⁾

この方法は単に第1鉄イオンのみが存在するとき用いるべきである。予め硫酸及過マンガ酸カリ溶液で処理し、過マンガ酸カリの色を蓚酸カリで消して後 Winkler 法を以て溶存酸素を定量する。



Alkaline-Hypochlorite 法¹⁰⁾

亜硫酸塩類、チオ硫酸塩類、ある程度の遊離塩素、次亜塩素酸塩等を含むしているときに用いる。即ち含有されている酸化物質を、予めアルカリ性次亜塩素酸塩、ヨウ化カリウム、亜硫酸ソーダで処理した後、Winkler 法により溶存酸素を定量する。

Alsterberg (Azide) 法¹¹⁾

亜硝酸態窒素 0.1mg/l 以上、第1鉄塩 1mg/l 以下を含むしているが他の酸化或は還元物質を含むしていない時はこの方法を用いる。この場合は Winkler 法のアルカリ性ヨウ化カリウム溶液に NaN_3 (アジ化ナトリウム) を添加し用いる方法である。

Alum Flocculation 法¹²⁾

浮遊物の多いときは、酸性溶液とした時遊離の汚度を吸着し誤差を生ぜしめるから、ミョウバンを加えて予め浮遊物を除去した後、Winkler 法で定量する。

尙この他の方法がそれぞれ提案されているが、これら変法のうち SP 廃水中の DO 或は SSL の BOD 測定に当つて考慮しなければならない方法は、アルカリ性次亜塩素酸塩法と、過マンガ酸カリ法であると考えらる。

これらの方法により測定した、SSL の稀釈液中の溶存酸素の損失は第6表に示す如く、

第6表 SSL 添加量と DO の損失

| | S S L の 添 加 量 | | | | | |
|--------------|---------------|------------|-----------|-----------|-----------|---------|
| | 1 : 30,000 | 1 : 10,000 | 1 : 3,000 | 1 : 1,500 | 1 : 1,000 | 1 : 150 |
| | D O の 損 失 (%) | | | | | |
| 過マンガ酸カリウム法 | 0.12 | 0.45 | 1.68 | 2.78 | 3.58 | — |
| Winkler 法 | 0.15 | 0.30 | 0.54 | 1.17 | 1.74 | 7.22 |
| アルカリ性次亜塩素酸塩法 | 0.00 | 0.07 | 0.06 | 0.10 | 0.16 | 1.10 |

1 : 30.000までは、三者さしたる差はないが、それ以上では Winkler 法、過マンガン酸カリ法は溶存酸素量の損失が認められる。

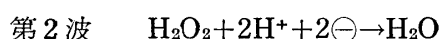
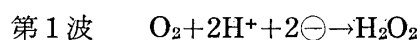
SSL の BOD 測定に当つての稀釈程度では、過マンガン酸カリ法では誤差が大きすぎるが、Winkler 法かアルカリ性次亜塩素酸塩法によるべきであると考ええる。

Polarograph 法¹³⁾

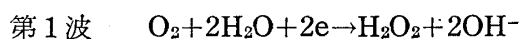
Polorograph 法による溶存酸素の定量は、血液中等の微量酸素の定量，醗酵液中の生物共存中の酸素の定量，ポリ塩化ビニル等高分子化合物製造用溶液中の微量酸素の定量，SSL 等の BOD 測定の際の DO の定量等が行はれている。

酸素還元波は特徴のある二段波の Polarogram を示す。

酸性溶液中では



塩基性溶液中では



で示される。

即ち第 1 波は過酸化水素に起因するものであつて溶液中の酸素を測定するには極大波を適当な極大抑制剤で抑制して後第 1 波によつて定量するのである。附加電解質としての塩化カリウムと酸素の極大波との関係については鈴木氏の詳細な報告がある¹³⁾。一般に酸素の定量には附

第 7 表 DO の測定法

| 方 法 | 応 用 範 囲 | 薬 品 |
|---------------------|--|--|
| Winkler 法 | 純水及びこれに近き水 | 1. $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 400g/1H ₂ O 2. NaOH 500g + KI, 150g/1H ₂ O or KOH, 700g + NaI, 135g/1H ₂ O 3. Conc. H ₂ SO ₄ 4. 0.025N Na ₂ S ₂ O ₃ , 6.205g/1H ₂ O |
| Rideal-Stewart 法 | 第 1 鉄イオン | 1. KMnO ₄ 6.3g/1H ₂ O 2. K ₂ C ₂ O ₄ · H ₂ O 2g/1H ₂ O 3. Winkler 試薬 |
| アルカリ性次亜塩素酸塩法 | 亜硫酸塩類 チオ硫酸塩類 多チオネート類 ある程度の遊離塩素 次亜塩素酸塩類 | 1. 1N NaO Cl 2. 1N KI 17g/100mlH ₂ O 或は 1N NaI 15g/100mlH ₂ O 3. 0.1N Na ₂ SO ₃ 6.3g/100mlH ₂ O 4. Winkler 試薬 |
| Alsterberg 法 | 0.1mg/1 以上の 亜硝酸態窒素 1mg/1 以下の 第一鉄イオン | 1. NaN ₃ 10g/40mlH ₂ O をアルカリ性ヨウ化カリウム溶液 950ml に加う 2. KF · 2H ₂ O 40g/100mlH ₂ O 3. Winkler 試薬 |
| Alum flocculation 法 | 浮遊物多きとき | 1. AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O 10g/100mlH ₂ O 2. Conc. NH ₄ OH |
| Polarograph 法 | | 1. 0.01MKCl 0.75g/1H ₂ O 2. Methyl red 100mg/7.4ml 0.05N NaOH/100ml H ₂ O 3. Nitrogen gas |

加電解質として 0.001MKCl 溶液を極大抑制剤として、メチルオレンジの如き物質を添加して行っているのであるが、BOD 測定液には塩化カリウム 0.03M 濃度添加すれば極大波は消滅する。これは BOD 液は細菌栄養剤として諸種の塩類を加え又緩衝剤を加えて pH を規正しているのでこれら塩類も亦極大抑制剤として働いているためと考へられる。

Polarograph 法による BOD 液中の DO 測定の際は、供試液は 5—10ml で十分であり操作回数を少くし、空气中酸素による誤差の生ずる機会を少くするよう考慮すれば迅速正確に定量することが出来る。

以上の測定方法を要約すると第7表の如くである。

DO 及 BOD の算出

Winkler 法に於ては 1ml の 0.025N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準液は 0.2mg の酸素に相当する、従つて供試液を 200ml 採れば滴定に要した 0.025N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の ml 数は直ちに DO の mg/l を表はす。

更に BOD については

$$\text{ppm BOD} = \left\{ (\text{DO}_1 - \text{DO}_2) - (\text{DO}_3 - \text{DO}_4) \times \frac{\text{稀積水の ml}}{1000} \right\} \times \frac{1000}{\text{検水の ml}}$$

DO₁ : 稀積検水の定温器に入れる前の DO

DO₂ : 稀積検水の定温器中 5 日後の DO

DO₃ : 稀積水そのものの定温器に入れる前の DO

DO₄ : 稀積水そのものの定温器中 5 日後の DO

稀積水の ml : 一定量の検水に加えて 1l とした時の ml

検水の ml : 1l の稀積検水を調製した際加えた試料の ml。

BOD が大であつて検水の 5ml 以下を 1l に稀積する場合は

$$\text{ppm BOD} = (\text{DO}_4 - \text{DO}_2) \times \frac{1000}{\text{検水の ml}}$$

で表はされる。

SSL の処理について

SSL 或は SP 廃水を処理するに当つて問題となるのは、主としてその含有する糖類による非常に高い BOD と、主としてリグニン物質による強い色調とである。

SSL の処理法としては、生石灰による沈澱法、或は濃縮燃焼法等があり、SP 廃水処理法としては、撒布汙床による曝気法、活性汚泥による生物化学的処理法等が考へられる。

現在汚水処理場を有している都市は、東京、京都、大阪、名古屋、豊橋、岐阜の六都市のみである（京都製紙所の KP 廃水の一部が京都市下水処理場で処理されている）。化学工場はその廃水の性質、放流水域の現状を考慮し次第に廃水処理

第8表 放流水の水質

| | BOD ppm | 浮遊物 ppm | 大腸菌群 lcc | pH |
|---------|------------|------------|-------------|---------|
| 1. 無処理 | 80 | 100 | 3,000 | 5.8~8.6 |
| 2. 簡易処理 | 120 | 150 | 〃 | 〃 |
| 3. 中級処理 | 60 | 120 | 〃 | 〃 |
| 4. 高級処理 | 20 | 70 | 〃 | 〃 |

の設備を設置しつつある¹⁵⁾。

放流水処理に関し下水道法施行令の指示する規準²⁾ は第 8 表の如くである。

高級処理を行つている東京三河島污水处理場の放流水は工業用水として 2, 3 の工場が使用している。

パルプ廃液の場合、適当な処理によつて BOD はある程度低下させることは出来るが、色調の除去はむづかしい¹⁶⁾。

次に BOD 150ppm 或は 80ppm の SP 廃水を河川に放流したときの BOD の変化について考察してみる。

水質汚濁防止の観点から調査を進められているのは、淀川、桂川、木津川、宇治川、隅田川、江戸川、利根川、石狩川、木曾川、信濃川等 23 河川であるが、これらのうち 2, 3 の河川の流量は、第 9 表の如くである¹⁷⁾。

第 9 表 河川の流量

| | 最低流量 m ³ /sec | 低流量 m ³ /sec | 平均流量 m ³ /sec | 最高流量 m ³ /sec | 流速 m/sec |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------|
| 利根川(栗橋) ¹⁾ | 155 | 181 | 250 | 13,000 ²⁾ | |
| 江戸川(関宿) ¹⁾ | 54 | 70 | 95 | 3,100 ²⁾ | |
| 富士川 | 3.0 | 4 | 5.4 | | |
| 鴨川 | 2.1 | 2.8 | 3.8 | | 2.5 |
| 淀川 ³⁾ | | | 150 | | |

1) 1948.

2) 1947 Sept.

3) 400m³/sec 1959. 2.20

一方パルプ工場の排水量は生産パルプ 1ton 当り 320m³ とし、日産 25ton 及 100 ton の SP 工場が、排水としてそれぞれ BOD 80ppm 及び 150ppm の廃水をを加茂川級、江戸川級の川に排出すると仮定してこの排水が、河川に流入した時の BOD, DO の変化を計算すると、第 10 表の如くなる。

即ち加茂川級の河川にあつては日産 25ton, BOD 80ppm の排水が河川に流入して総合 DO は、4.7ppm, 総合 BOD は 4.5ppm となり、先づその限界点に達するものと考へられる。然し江戸川級の流量であれば、日産 100ton, BOD 150ppm でも尙余裕はあるものと考へられる。

唯工場廃水が流入した時は沿岸他工場の廃水成分等の間とも重大な関係がある

第 10 表

| | 鴨川 | 江戸川 |
|------------------------|-------------------|-------------------|
| 流量 m ³ /sec | 3.8 | 95 ¹⁾ |
| DO ppm | 4.8 ²⁾ | 8.0 ³⁾ |
| BOD ppm | 2.4 ²⁾ | |

SP 廃水

| | 25 | 100 | 25 | 100 |
|-------------------------|-------------------|------|-----|------|
| SP 生産量 ton/day | | | | |
| 廃水量 m ³ /sec | 0.1 ⁴⁾ | 0.37 | 0.1 | 0.37 |
| BOD ppm | 80 | 150 | 80 | 150 |

SP 廃水を河川に放流したときの DO, BOD の変化

| | | | | |
|---------|------|------|-----|-----|
| DO ppm | 4.68 | 4.3 | 7.6 | 7.6 |
| BOD ppm | 4.51 | 13.4 | 2.1 | 2.8 |

1) 関宿, 2) 陶化橋, 3) 篠崎,

4) 廃水量 320m³/ton/day

からこの点も十分考慮しなければならない。

何れにしても水量豊富な自然浄化作用の強い河川に放流されるときは SP 廃水もさして問題とはならないものと考へられる。

参 考 文 献

- 1) 官報 1958, 12, 25.
- 2) 官報 1959, 4, 22.
- 3) 清浦雷作 用水と廃水 **1**, No. 1, 12 (1959)
- 4) 紙パ技協誌 **13**, 211 (1959).
- 5) 大阪毎日新聞 1956, 4, 9.
- 6) 小林穆 木材研究 **16**, 27 (1956).
- 7) 柴田三郎 “産業廃水試験法” 23頁. 勇喜社, 東京, (1950).
- 8) Winkler, L. W., Ber. **21**, 2843 (1888).
- 9) Standard Methods for the Examination of Water, Sewage, and Industrial Wastes. 256 (1955).
- 10) Theriault, E. J., and McName, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **4**, No.1, 59 (1932).
- 11) Alsterberg, G., Biochem. Z., **159**, 36 (1925).
- 12) 9) の258頁
- 13) 館勇 “ポラログラフイー” 丸善 (1954). 永田美之介, “ポラログラフイー” **6**, 1 (1958). Seaman, W., and Allen, W., Sewage and Ind. Wastes., **22**, No.7, 912 (1950).
- 14) 鈴木信 電化誌 **11**, 168 (1943).
- 15) 柴田三郎, 山陽ニュース **10**, No. 6, 16 (1958). 化学工業廃水シンポジウム工化, **62**, No. 3, 305. (1959)
- 16) 小林穆 日本農芸化学会大会講演要旨, 昭和33年. (1958). 三輪次武 紙パ技協誌 **12**, No. 87, 375 (1958).
- 17) 佐々木正久, 土木学会誌 **35**, No. 3, 18 (1950).