

化合物の構造とBOD、CODとの関連

稲村 江里

1 はじめに

現在、BODやCODは、河川水および産業排水などの有機汚濁指標として広く用いられており、排水の総量規制における汚濁負荷量もCODによって行われている。しかし、BODとCODは不完全な生物反応や化学反応を利用しているため、測定される内容の物質が極めてあいまいであり、測定温度、時間及び測定操作などからみて再現性もあまりよくない。BODやCODは、長い間環境汚濁の指標として定着している反面、その持っているあいまいさのために、それらに替わるものについてもいろいろと検討されてきている。その中にTOCやTODがあるが、それらを測定する場合、分析機器が非常に高価なうえ、浮遊物質の多い試料では誤差が非常に大きく、再現性の高い分析をするためには、ろ過をして浮遊物質を除去しなければならないなどの、測定上の問題点がある。

また、汚染水の流れ込む河川水の自浄能力を見るといった点からは、生物の働きを利用した指標であるBODの方がより自然の状態に近いと、BOD測定を一概に否定することは出来ない。

他方、これらの指標は、汚染された水の総体的な特性を示すものとして位置づけられており、その試料がどのような物質を含んでいるのかといったことが全くわからないため、何を測定しているのか分からないといったあいまいさが、分析者を不安にしている。

ここでは、BODやCODの持つ化学性について検討するための第一段階として、化合物の特性を示す、標準生成エンタルピー (ΔH_{fo})、分子結合性指標 (1X , $^1X'$)、及び位相幾何学的指標(CIC)を選び、低分子化合物について、化合物の持つそれらの特性とBODあるいはCODとの関連について検討した。ここでは、 ΔH_{fo} は分子の熱力学的特性、つまり化合物が原子の組合せによって生成する際の熱容量を示しており、 $^1X'$ とCICは分子の立体的パラメーター、 1X は分子の電気的パラメーターを示している。

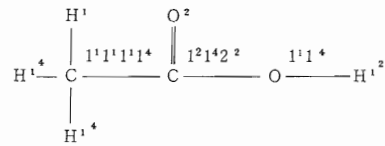
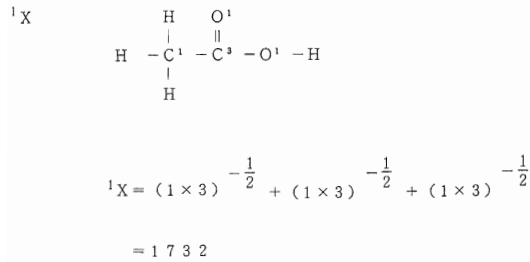
2 それぞれの化合物におけるBOD、COD及び化合物の構造を示す4つの指標

低分子化合物として、アルコール類、カルボン酸、糖及び芳香族化合物など64種類を選び、それぞれの化合物について、BODとCODの値を文献¹⁻³⁾より抜粋した。また、 ΔH_{fo} は化学便覧⁶⁾により、 1X 、 $^1X'$ 及びCIC⁸⁾は計算して求めた。

1X 、 $^1X'$ 及びCICとは、化学物質の生態毒性に関する定量構造活性相関(Quantitative Structure Activity Relationships;QSAR)の研究の分野で取り入れられてきた指標であり、化学物質の構造から算出されるものである。生態毒性に関するQSARでは、これらの指標とオクタノール/水分配係数(K_{ow})との組合せにより、毒性の強さとの関連が非常に良く説明されている⁷⁻⁹⁾。

1X と $^1X'$ は、化合物の水素原子を除いた構成原子に対する結合数または価電子数から求められる結合の数をもとにしている指標であり、結合軌道によって占められる空間の広がり性を示している。 1X と $^1X'$ の間のちがいは、 1X の場合、原子の種類を問わず、また、各原子に結合している二重結合も三重結合もひとつの結合とみなしているのに対し、 $^1X'$ は原子のもつ価電子数をもとにしている点で、原子の種類、たとえば、炭素、酸素、あるいは窒素といったものをある程度区別するとともに、結合の種類についても区別している点に特徴がある。 1X と $^1X'$ についての計算例を図1に示す。図1の炭素原子と酸素原子の右肩の数字は、 1X の場合、水素原子以外の原子何個と結合しているかを示しており、 $^1X'$ の場合は、価電子数から水素との結合数を引いた数である。

他方、CICは分子を構成するすべての原子がどのような形で他の原子と結合しているのか、その分子が対称性をもっているのか、異なる原子がどれくらい含まれているのかといったことを確率的に数式化したもの



元素の結合とその結合している元素の結合手数	元素数 (計8個)	確率
1^4	3	$3/8$
$1^1 1^1 1^1 1^4$	1	$1/8$
$1^2 2^1 1^4$	1	$1/8$
2^4	1	$1/8$
$1^1 1^4$	1	$1/8$
1^2	1	$1/8$

$$CIC = 3/8 \log_2 3 + 5 \times 1/8 \log_2 1 = 0.594$$

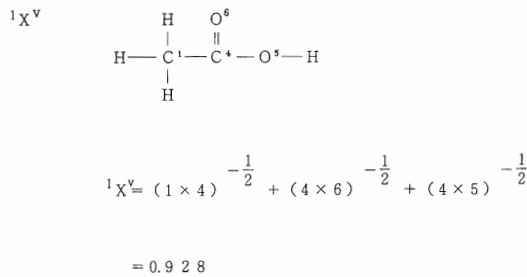


図1 1X 及び ${}^1X^V$ の計算例

図2 CICの計算例

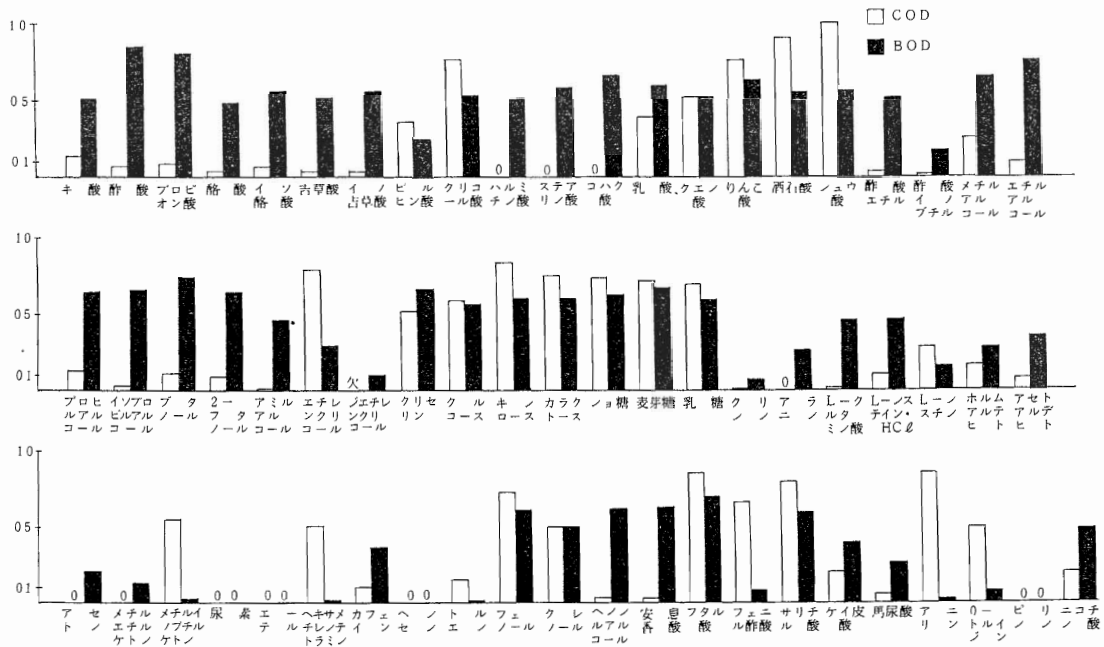


図3 理論的酸素要求量に対するCODとBODの割合

であり、分子の立体的な形そのものを示す指標と考えられる。その計算例を図2に示す。これは、同じ環境にある原子の割合を和として表したもので、原子の右肩の数字は、計算の便宜上、記号化したものであり、その原子の結合の手と、結合している相手原子の原子価を示している。

3 結果および考察

それぞれの化合物について、理論的酸素要求量(Th.OD)を1とした時のCODとBODの値を図3に示した。

図3から、低分子化合物のBODは、通常の生体内代謝経路へのはいりこみ易さ、すなわち、生体内にすでに代謝経路(TCA回路など；図4)がある物質、たとえば、脂肪酸やアルコール、糖類のような物質が高くなっている反面、尿素やエーテル、ベンゼン、及びピリジンのBODはゼロであり、メチルイソブチルケトン、ヘキサメチレンテトラミン、トルエン、アニリンのBODはほとんどゼロであり、生物がそれらの物質を分解できないか、あるいは生物毒性があることを示している。

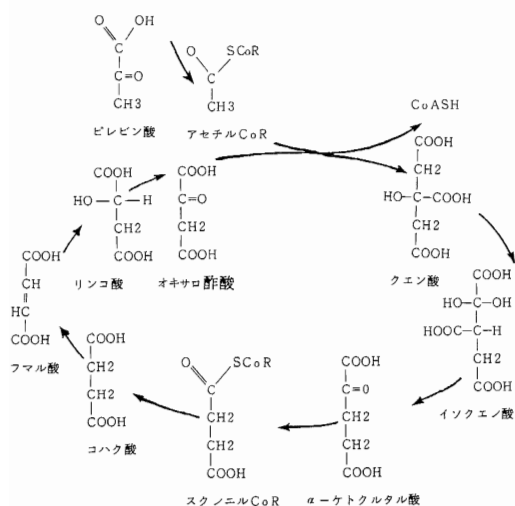


図4 TCA cycle

他方、CODの場合、分子の中の隣接する炭素に両方とも酸素原子が結合しているもの（たとえばエチレングリコールなど）や、フェノール、アニリンのように電子供与基を持つものは過マンガン酸イオンによる酸化を受け易いため、高い値を示している。しかしながら、BODが高い値を示す脂肪酸や一価のアルコール類、アミノ酸、ケトン類などのCODはゼロか、ゼロに非常に近く、過マンガン酸イオンの攻撃を受けにくいことが分かる。

これらのことを数的に示すため、BODやCODと4つの化学特性について相関を求めてみた。それぞれの相関係数を表1に示し、さらに、数値の標準化を行うため、BODとCODをTh.ODで割ったものと、 ΔHfo 、 1X 、 $^1X'$ 及びCICを分子量(MW)で割ったものの相関係数を表2に、BODとCODはTh.ODで割り、その他は ΔHfo のみをMWで割ったものの相関係数を表3にそれぞれ示した。

さらに、それぞれの場合について、重回帰式を求めて、それを表4から6に示す。

表1から、標準化を行わない場合のBOD・CODと4つの指標との相関係数は絶対値で0.044から0.231の間にあり、ほとんど相関はない。

しかしながら、標準化の操作を行った場合（表2・3）、COD/Th.ODは1%有意水準でCIC/MWと、5%有意水準で 1X とそれぞれ相関係数-0.331、0.317で、相関があった。他方、BOD/Th.ODの場合、 ΔHfo /MWとの相関係数は-0.558となっており、1%有意水準で相関が認められ、 1X /MW、CIC/MWとそれぞれ相関係数-0.283、-0.261で、5%有意水準による相関があった。

これらのことから、COD/Th.ODの場合は、分子の形の指標であるCIC/MWと良い相関をもち、構成原子の結合数による指標である 1X とやや相関があることが分かった。これは、直鎖脂肪酸の場合、鎖の長さが増すと同じ環境にあるメチレン基が増加し、それに伴ってCIC/MWの値が増し、COD/Th.ODの値が小さくなることや、脂肪酸のメチレン基に水酸基置換のあるもの、つまり、環境の異なる原子が増加すると、CIC/MW値は減少し、それに伴って、COD/Th.OD値が高くなることから予測できる。すなわち、CODは分子の形と広がり依存していることが分かった。

他方、BODの場合は分子の生成エネルギーと密接に関連した ΔHfo /MWと非常によく相関があり、分

表1 COD, BOD 及び4つの化学特性間の相関係数

	COD	BOD	$\Delta H f^\circ$	1X	$^1X^V$
B O D	-0.159				
$\Delta H f^\circ$	0.132	-0.044			
1X	0.180	0.107	-0.638*		
$^1X^V$	0.114	0.231	-0.490*	0.958*	
C I C	0.146	0.213	-0.129	0.664*	0.793*

* : 1%有意水準で、相関関係があるといえるもの。

表2 COD, BODをTh. OD^aで割り、他の4つの化学特性をMW^bで割った場合の相関係数

	COD/ Th. OD	BOD/ Th. OD	$\Delta H f^\circ$ / MW	1X / MW	$^1X^V$ / MW
BOD/Th. OD	0.151				
$\Delta H f^\circ$ /MW	-0.162	-0.558*			
1X /MW	-0.024	-0.283**	0.622*		
$^1X^V$ /MW	-0.249	-0.175	0.555*	0.640*	
C I C/MW	-0.331*	-0.261**	0.392*	0.323**	0.590*

^a : 理論的酸素要求量

^b : 分子量

* : 1%有意水準で相関関係があるといえるもの。

** : 5%有意水準で相関関係があるといえるもの。

表3. COD, BODをTh. OD^aで割り、他の4つの化学特性のうち、 $\Delta H f^\circ$ のみをMW^bで割った場合の相関関係

	COD/ Th. OD	BOD/ Th. OD	$\Delta H f^\circ$ / MW	1X	$^1X^V$
BOD/Th. OD	0.151				
$\Delta H f^\circ$ /MW	-0.162	-0.558*			
1X	0.317**	0.138	0.032		
$^1X^V$	0.172	0.111	0.107	0.958*	
C I C	0.040	-0.076	0.336*	0.664*	0.793*

^a :
^b :
 * :
 ** :

} 表2と同じ

表4 COD, BOD及び4つの化学特性間の重回帰分析

	重 回 帰 式	r
COD (A)	$A = -0.023 - 0.048B + 0.001C + 0.493D - 0.531E + 0.213F$	0.518
	$A = -0.065 + 0.001C + 0.511D - 0.559E + 0.221F$	0.517
	$A = 0.160 + 0.001C + 0.446D - 0.384F$	0.492
	$A = 0.266 + 0.001C + 0.127D$	0.367
BOD (B)	$B = 0.881 - 0.046A - 0.0002C - 0.363D + 0.550E - 0.146F$	0.442
	$B = 0.884 - 0.0002C - 0.386D + 0.576E - 0.157F$	0.440
	$B = 0.907 - 0.331D + 0.550E - 0.189F$	0.425
	$B = 0.714 - 0.256D + 0.386E$	0.399

A : COD
 B : BOD
 C : ΔH_{fo}
 D : 1X
 E : $^1X^V$
 F : CIC

子の広がりや形を示す $^1X/MW$ 、 CIC/MW とやや相関があることが分かった。すなわち、BODは分子が生成する際の熱容量に大きく依存しており、このことは、 ΔH_{fo} 値の大きな芳香族化合物のBODは低く、逆に、 ΔH_{fo} の小さい糖類のBODが高いことからよく分かる。

また、実際の排水ではCODとBODとの間に高い相関がみられることが多いが、これらの低分子化合物では相関が全くみられず、このことは、実際の排水では互いに別々のものを測定しながら、見かけ上高い相関を得ている可能性が十分考えられる。

表4の重回帰分析をみると、標準化を行っていない場合、CODと他の5つの項との重回帰式における相関係数は0.518、BODを除いた場合は0.517と、単相関と比べるとはるかに相関がみられるようになる。また、 ΔH_{fo} 、 1X 、CICとの重相関係数も0.492と高く、低分子化合物のCODは3つの指標による重回帰式で予測できることが分かった。他方BODではCODに比べるとやや相関係数が小さいが、CODと同様、単相関に比べるとはるかに相関がみられるようになり、BODの場合は、 1X と $^1X^V$ の重回帰式（重相関係数0.399）によって予測できることが分かった。

COD、BODをTh.ODで割り、他の項をMWで割っ

た場合の重回帰分析（表5）をみると、COD/Th.ODと他の項との相関係数は0.389であり、単相関において最も相関係数の高いCOD/Th.ODとCIC/MWとの単相関係数-0.331と比べてそれほど高くはない。これはCOD/Th.ODの重相関に対してCIC/MWが大きく寄与しているためであると思われる。同様に、BOD/Th.ODでは他の5つの項との相関係数は0.602であり、BOD/Th.ODと $\Delta H_{fo}/MW$ との単相関係数-0.558より少し高いだけであり、やはりBODの場合、 $\Delta H_{fo}/MW$ が大きく寄与しているものと思われる。

また、表6の、COD、BODをTh.ODで割り、他は ΔH_{fo} のみをMWで割った場合の重回帰分析をみると、CODの場合、他の項との重相関係数は0.590となり、BOD/Th.ODでは、0.592となった。さらに、CODの場合、 1X と $^1X^V$ による重相関係数は0.554と非常に高く、COD/Th.ODは 1X と $^1X^V$ の重回帰式によって予測できることが分かった。同様に、BOD/Th.ODは、 $\Delta H_{fo}/MW$ との単回帰式（相関係数0.558）によって予測できる。

以上のことから、低分子化合物のCODやBODは、化合物のもつ4つの特性のどれかでかなり予測できることが分かった。すなわち、理論的酸素要求量に対するCODの割合は、分子の形を示す指標CIC/MWや分

表5 COD, BODをTh・OD^aで割り, 他の4つの化学特性をMW^bで割った場合の重回帰分析

	重回帰式	r
COD (A)	A=-0.047+0.123B-0.006C+0.224D-0.145E-0.093F	0.389
	A=0.033+0.149B+0.210D-0.153E-0.094F	0.388
	A=0.190+0.179D-0.140E-0.106F	0.372
	A=0.278+0.081D-0.144F	0.343
	A=0.518-0.132F	0.331
BOD (B)	B=-0.032+0.055A-0.061C-0.022D+0.150E-0.050F	0.602
	B=-0.092+0.051A-0.062C+0.142E-0.049F	0.601
	B=-0.063-0.062C+0.139E-0.055F	0.598
	B=-0.065-0.064C+0.093E	0.581
	B=0.177-0.054C	0.558

^a 表2と同じ

^b

A: COD/Th, OD

B: BOD/Th, OD

C: ΔH_f⁰/MW

D: ¹X/MW

E: ¹X^v/MW

F: CIC/MW

子の空間的広がりを示す指標¹Xに依存し、さらに、価電子数をも含めた分子の広がり指標¹X^vも加えた重回帰式によって、重相関係数0.554で予測できることが分かった。

他方、BODの場合は、理論的酸素要求量に対するBODの割合は、分子が生成する際の熱容量である標準エンタルピーを分子量で割ったものに大きく依存し、その単回帰式によって相関係数0.558で予測できることが分かった。

4 まとめ

BODとCODの化学性をみるために、低分子化合物についてBODやCODと標準エンタルピー(ΔH_f⁰)、分子結合性指標(¹X、¹X^v)及び位相幾何学的指標(CIC)との関連について検討した。その結果、低分子化合物のCODは、4つの特性のうち、分子の形や広がりを表すもの、すなわち、化学的な構造に依存しており、BODでは、分子が生成する際の熱容量(生成

エネルギー)に依存していることが分かった。理論的酸素要求量に対するCODの割合は、分子の空間的な広がりを示す指標¹Xと、価電子数の要素(分子の電気的な意味あいをもたせた指標)を加えた¹X^vの重回帰式;

$$\text{COD/Th.OD} = 0.067 + 0.243^1X - 0.279^1X^v$$

(重相関係数0.554)

で示されることが分かった。また、BODは、熱力学的な指標である標準生成エンタルピーを分子量で割ったものとの回帰式;

$$\text{BOD/Th.OD} = 0.117 - 0.054\Delta H_f^0/\text{MW}$$

(単相関係数0.558)

で示されることが分かった。

他方、低分子化合物のCODとBODは全く相関が見られなかったが、実際の排水などでは、CODとBODは高い相関を示すことが多く¹⁰⁾、これは、排水中の成分が極めて複雑であるため、CODとBODが互いに別々のものを測定しているにもかかわらず、見かけ上、高い相関を示しているからではないかと思われる。ま

表6 COD, BODをTh, OD^aで割り, 他の4つの化学特性のうち△H_f^oのみをMW^bで割った場合の重回帰分析

	重 回 帰 式	r
COD (A)	$A = -0.183 + 0.109B - 0.010C + 0.291D - 0.399E + 0.159F$	0.589
	$A = -0.143 + 0.160B + 0.293D - 0.399E + 0.146F$	0.586
	$A = -0.058 + 0.289D - 0.382E + 0.120F$	0.574
	$A = 0.067 + 0.243D - 0.279E$	0.554
	$A = 0.136 + 0.042D$	0.317
BOD (B)	$B = 0.179 + 0.064A - 0.053C - 0.044D + 0.097E - 0.054F$	0.592
	$B = 0.169 - 0.054C - 0.026D + 0.072E - 0.044F$	0.588
	$B = 0.136 - 0.053C + 0.032E - 0.023F$	0.585
	$B = 0.108 - 0.055C + 0.024E$	0.584
	$B = 0.177 - 0.054C$	0.558

^a } 表2と同じ
^b }

A: COD/Th, OD

B: BOD/Th, OD

C: △H_f^o/MW

D: ¹X

E: ¹X^v

F: C I C

た、実際の排水では、生物活動を抑制する因子が入り込むことにより、本来化合物のもつべきBODからは考えられない低いBODを与えることがある。この場合、単独の化合物による実験ではBODがゼロのものが、実際の排水中に含まれた場合、生物活動を阻害することによって、負の影響を与えることも考えられるため、実際のサンプルによる分析は非常に複雑なものになっていると思われる。その上、複雑な妨害物質は除去が難しく実際の測定では、その低いBODに甘んじなければならぬことも多い。今後、こういったことを考えながら、種々の分析指標について検討するとともに、排水中の複雑な成分分析についても検討したい。

文 献

- 1) 大森正男: 水質汚濁指標の現状とその動向 (I), 染料と薬品, **24**, 217-226, 1979.
- 2) 大森正男: 水質汚濁指標の現状とその動向 (II), 染料と薬品, **24**, 240-248, 1979.
- 3) 矢木博ら: COD, 用水と廃水, **18**, 1269-1281, 1976.
- 4) 大森正男: COD測定に関する2,3の考察, 環境技術, **8**, 589-602, 1979.
- 5) 芳倉太郎ら: 有機汚濁指標の現状と動向, 水処理技術, **20**, 3-21, 1979.
- 6) 日本化学会: 化学便覧 基礎編, II-313-319, 1984.
- 7) L.B.Kier and L.H.Hall: Derivation and Significance of Valence Molecular Connectivity, J.Pharm.Sci., **70**, 583-589, 1981.
- 8) S.C.Basak et.al.: A Quantitative Correlation of the LC₅₀ Values of Esters in *Pimephales promelas* Using Physicochemical and Topological Parameters, Environ. toxicol. Chem., **3**, 191-199, 1984.
- 9) 吉岡義正・小瀬洋喜: 化学物質の生態毒性, 水処理技術, **28**, 137-143, 1987.
- 10) 吉野常夫: BOD以外の水質項目と性能, 用水と廃水, **23**, 53-59, 1981.