



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	環境分析の省力を目指したBOD・COD・SS同時測定システム
Author(s)	荒川, 豊; 北田, 茂; 小野, 崇
Description	第3回衛生工学シンポジウム (平成7年11月9日 (木) -10日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 2 測定・評価 . 2-1
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 3, 89-94
Issue Date	1995-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7889
Type	departmental bulletin paper
File Information	3-2-1_p89-94.pdf



2-1

環境分析の省力を目指したBOD・COD・SS 同時測定システム

荒川 豊, 北田 茂, 小野 崇 (セントラル科学株式会社)

1. はじめに

おいしい水, きれいな水, 安全な水に対する関心が高まる今日, 各種水処理現場における水質管理は, 日々重要性を増しつつある。

とりわけ, 有機汚濁物質については, 富栄養化問題のみならず, 発ガン性を有する有機ハロゲン化合物の発生源の一つとしてその管理が重要視されている¹⁾。

現在, この有機汚濁物質の指標としては, BOD (生物化学的酸素要求量), COD (化学的酸素要求量) が一般的であるが, この両者を公定法である JIS-K-0102²⁾ によりモニターすると, BODに対しては5日間という長い時間を要すること, CODについては, 測定操作が煩雑で熟練を要することなどから, 現場における連続的モニタリングは, 極めて難しい状況にある。

本測定装置は, このような状況を踏まえ, さらに水処理効果を知る上で重要なSS (懸濁物質) も同時測定できるようにシステム化されたものである。

BOD, COD, SSの自動測定, 迅速測定を通じ, 処理水の管理における省力化を目指した本測定装置のシステム概要, 及び特徴について報告する。

2. システム概要

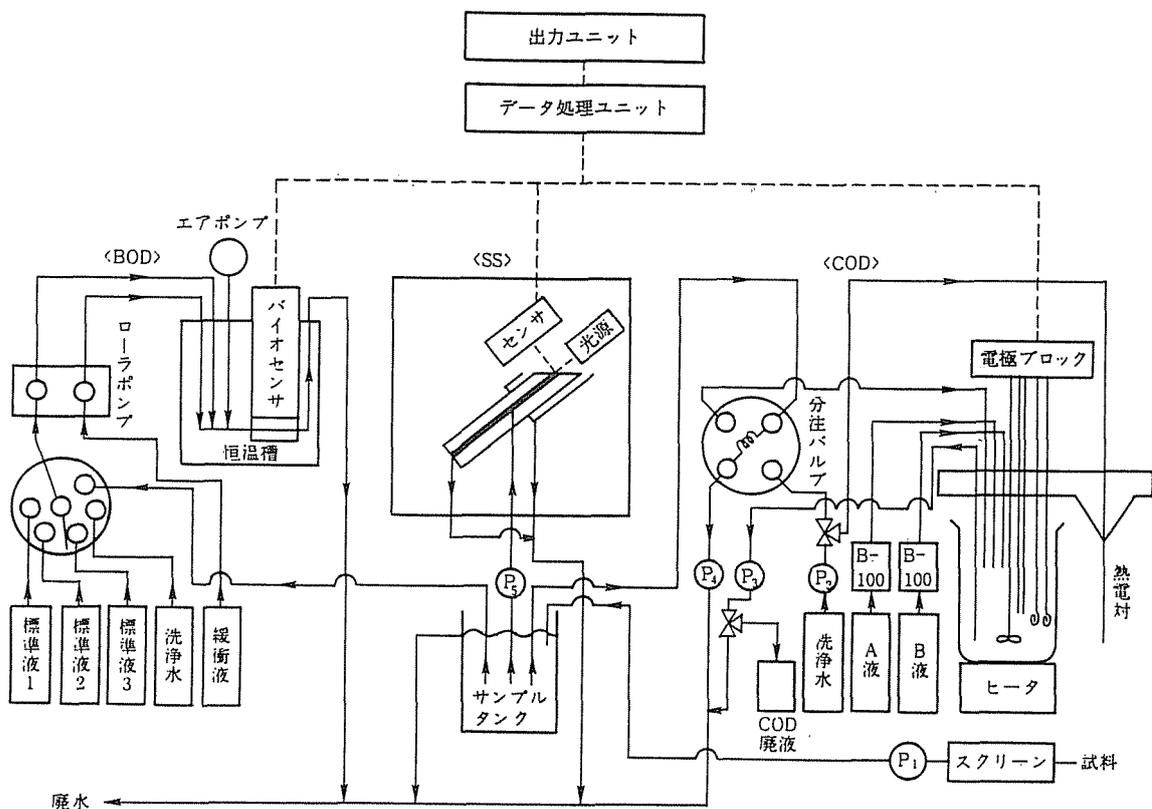


図1 測定装置 (HC-246) フローシステム図

本測定装置は、BOD、COD、SSの各測定部を1台にシステム化し、同一サンプルに対しこれら3項目を同時に、かつ連続的に測定する装置である。BOD測定部においては、近年、日新電機㈱が世界で初めて製品化に成功したバイオセンサ法³⁾、COD測定部においては、弊社独自開発の迅速型電量滴定法^{4・5)}、SS測定部においては、米国HACH社が開発した表面乱反射式濁度計⁶⁾が導入されている。本装置のフローシステム図を図1に示し、以下各測定部を順に紹介する。

2-1 BOD測定部

a 原理

BOD測定部においては、1990年に制定されたJIS-K-3602「微生物電極による生物化学的酸素要求量」⁷⁾に準拠している。すなわち、その原理はBODの主成分である有機物の存在に伴う微生物の呼吸活性の変化を酸素センサで測定するというものである。図2に本法で用いているバイオセンサ（微生物電極）の概念図を示す。

このセンサは、ガルバニックスセル方式の酸素電極の先端部に微生物膜を装着したもので、セルはフロースルー方式になっている。微生物膜は、2枚のメンブランフィルタの間に酵母菌をサンドイッチした形になっている（図3）。

試料としてBOD成分を含まない溶液の場合は、微生物膜を通過する酸素の量はほとんど変化しない（図4-a）が、BOD成分を含む場合は、微生物はそのBOD成分を摂取するため、呼吸が活発となり多量の酸素を消費する（図4-b）。この酸素量の変化を測定することにより試料中のBOD成分の定量が可能になるというものである。

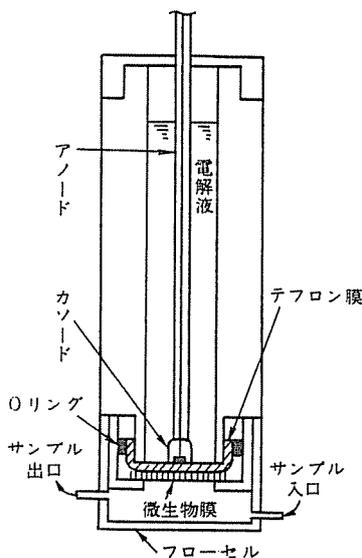


図2 微生物電極の構造

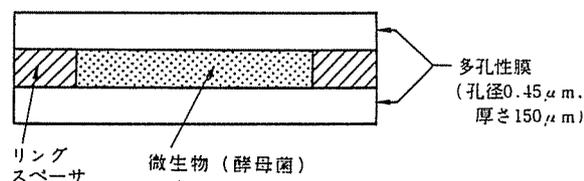


図3 微生物膜

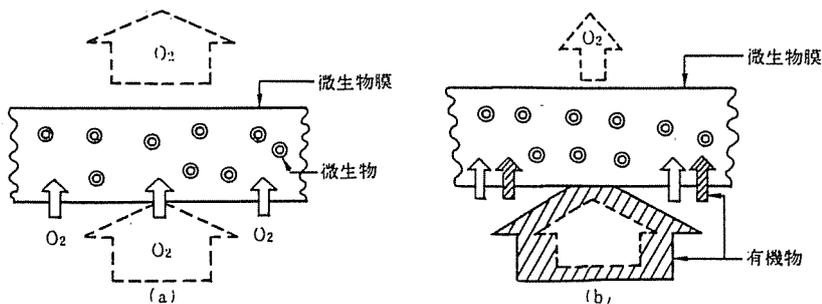


図4 微生物膜の状態

b システム

BOD測定部のシステムは図1の左側の部分に示される。用いる試薬は、標準液としてBOD値が25, 50, 100mg/lに調製されたグルコース・グルタミン酸混合溶液、セル内をpH7に保つための0.01mol リン酸塩緩衝溶液および洗浄水として水道水である。検水、及びこれらの溶液は測定者により、予め設定されたプログラムによりバイオセンサに導かれ、BOD値がカウントされてゆき、測定廃液は他の測定部における廃液とともに排出される。

なお、使用している微生物（酵母菌）は、30～35℃の温度で最もその呼吸活性が高まることから、バイオセンサは32℃に調温された恒温槽中に設置されている⁹⁾。

2-2 COD測定部

a 原理

CODの測定方法は、使用する試薬の濃度、種類、さらに酸化分解時間、方法などの違いにより、約14種類あると言われている⁹⁾が、我国においては100℃における酸性過マンガン酸法が公定法（JIS法）として一般的に用いられている。この方法は、100℃の水浴中で検水中の被酸化性物質（主に有機物）と酸化剤（1/40N 過マンガン酸カリウム）とを30分間作用させ、消費された過マンガン酸イオンの量を酸化還元滴定法により定量し、COD値へ換算するというものである。

このように、CODの測定操作は大きく2段階に分かれており、第1段階として酸化分解操作が、第2段階として酸化還元滴定操作が行なわれる。本法は、この両操作をともに迅速化し、さらに自動化している。すなわち、第1段階の水浴中における30分間の酸化分解操作を直火を用いることにより5分間とし、第2段階においては熟練度によってはかなりの時間を要する酸化滴定操作を電気化学的手法を用いた電量滴定法により約1分間で終了させるというものである。

b システム

COD測定部のシステムは、図1の右側の部位に示される。

用いる試薬はA液そしてB液の2種類である。A液とは、1/40N 過マンガン酸カリウム水溶液であり、これはCOD成分の酸化分解剤である。B液とは硫酸と硫酸第二鉄アンモニウムとの混合溶液である。硫酸は酸化分解操作を酸性状態で行なわせるためのものであり、硫酸第二鉄アンモニウムは電量滴定の際に用いるFe³⁺の供給源である。

まず、100ml容量のトルビーカーに検水、B液、A液が各々一定量注入される。次にそのビーカー内に熱電対が挿入され、ヒータが作動する。この熱電対は、ビーカー内の溶液の温度を刻々とモニターし、沸騰状態を認知する。沸騰認知後5分間の酸化分解反応が行なわれる。5分後熱電対はビーカー外に移動し、代わって電極ブロックが挿入され、電量滴定が開始する。この電量滴定に要する時間は約1分間であり、COD値がディスプレイされ、測定が終了する。

測定後ビーカー内の測定廃液は、1次廃液と2次廃液に区別され排出される。一連の測定操作に要する時間は、約18分間であり、1検体あたり1時間程度要する公定法に比べ、一段と迅速化が成されている。なお、BOD測定部における最短測定時間は30分間であるので、COD値はBOD測定終了後、同時に出力される。

2-3 SS測定部

a 原理

JIS法におけるSSの測定法は、典型的な重量分析法であり、1検体あたりの測定におよそ5時間を要する。このため、現場における連続的モニタリングは困難である。このことから本

装置においては、SS測定部として光学的濁度測定法を用いている。

ここでSSと濁度の両者においては原理上の相関関係は無い。SS測定は、重量分析法を用いた絶対値測定法であるのに対し、光学的濁度測定法においては、標準液を用いて検量線から値を導き出すといういわゆる相対的計測法であるからである。しかしながら、図5に示されるように、経験的には実用上十分なだけの相関関係を有する試料が存在している¹⁰⁾。このような場合、SSを濁度としてモニターする方が、簡便かつ連続測定が可能となる点から有利である。従って、本法はSS値（JIS法による手分析値）との相関が経験的に認められる試料に対して、自動でかつ連続的モニターが可能である。

b システム

SS測定部は図1の中央部に示される。これをさらに詳しく図6に示す。

光学的濁度測定法には、透過光方式、散乱光方式、積分球方式等数種類の方法があり、それぞれ一長一短を有しているが、唯一光学窓のメンテナンスが不要な方式として表面乱反射方式がある¹¹⁾。本装置においては近年米国HACH社が開発した表面乱反射式濁度計が導入されている。

試料は、サンプル注入口より1~2ℓ/minの割合で濁度計ボディに取り込まれ、ボディ上側先端からオーバーフローし水平な面を形成する。この面に540nmの光線を照射し、90°散乱光をフォトセルでキャッチする。予めホルマジン標準液を用い、校正をしておくことにより、濁度が連続的にモニターされる。

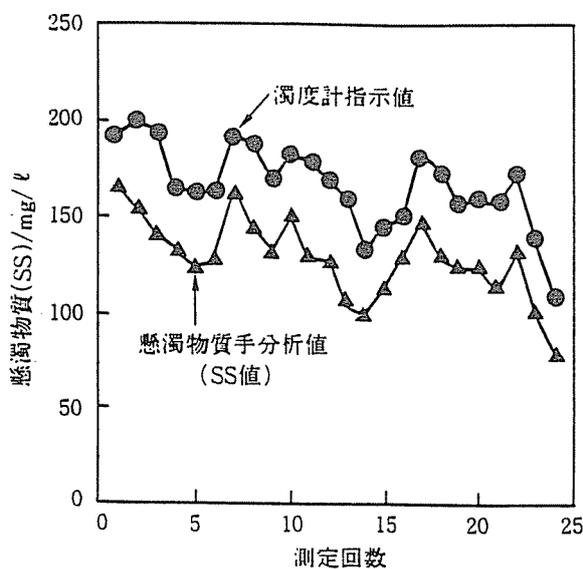


図5 濁度計指示値と懸濁物質(SS)との関係¹⁰⁾
(白ちり紙工場排水)

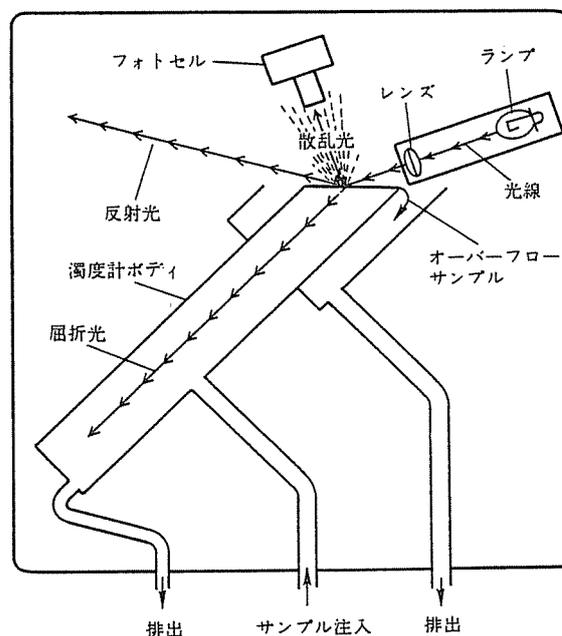


図6 表面乱反射式濁度計(HACH社6型)

3. 活用の展望

現在、我国においては、有機物による水質汚濁の指標としてBODまたはCODが用いられている。この中でBODは河川に排出する排水に限定して適用され、CODは海域及び湖沼に排出される排水に限定して適用されている¹²⁾。このように、BODとCODは適用水域が異なっているので、各事業所においては、対応するどちらか一方のみを測定（管理）すればよいように思われる。

しかし、実際にはBODとCODとの両測定を行なわなければならない事業所が多数存在している。これは、第1に近年導入された水質総量規制¹³⁾により、かつてはBOD規制のみであった事業所に、新たにCOD規制も加わり、両測定が必要になったこと。第2には、従来COD規制を受けている事業所においても、その排水処理方法に微生物処理法を用いているところが多く、その処理効果の評価にあたっては、BODの測定が必要となっていることなどが主な理由である。

とはいうものの現場におけるBOD、及びCODの測定は、どちらか一方でさえ煩わしいのが現実であり、さらに事業所によってはSS測定が加わり、これら3項目をJIS法により同時に管理するとなると、多大な労力が必要となる。公定法によるこれら3項目の同時管理には、多くの時間と熟練、さらには測定者として十分なだけの分析化学的知識を有する人材が必要であるからである。

本測定装置は、こうした現実を念頭に開発されたものであり、今後多くの事業所排水、または下水、さらには上水源の水質管理へと大いなる活用が期待される。

さらにまた、BOD・COD・SS3項目の連続的モニタリングデータは、排水特性を知る上で重要な手がかりとなり、これは今日その開発、及び普及が強く望まれている排水処理法の高度化を図る開発研究に対し、基礎的情報となり得るものと思われる。よって日常の排水管理のみならず、衛生工学における基礎的研究分野に対しても役立つものと思われる。

4. おわりに

本測定装置の分析性能を表1にまとめる。

本装置の特徴は、何と云ってもその迅速性にある。とりわけ、従来5日間を要するBOD測定が、最短30分間で可能となるという画期的な迅速性は、近年におけるバイオセンシングテクノロジー¹⁴⁾の恩恵を多大に受けている。

さらに、COD測定においても、直火5分間法により酸性過マンガン酸法を用いた自動測定法の中では、最も迅速な方法となり、SS測定においては、連続測定が可能となった。

この迅速性と、自動化されたシステムにより、従来の方法では、得ることが難しかった水質変動データが豊富に収集され、より効果的な水質管理が期待される。

表1 分析性能

	BOD	COD	SS
測定原理	微生物電極法	電量滴定法	表面乱反射法
測定範囲	0~100 mg/ℓ	0~2000 mg/ℓ	0~9999 mg/ℓ
測定周期	最短30分	最短30分	リアルタイム測定 30分毎印字
再現性	±3%	±2%	±1%
分解能	0.1 mg/ℓ	0.1 mg/ℓ (測定範囲0~100 mg/ℓにおいて)	0.1 mg/ℓ
サンプル量	2 ml/分	可変式 (出荷時固定)	1~2ℓ/分

5. 謝辞

本論文を作成するにあたり，終始御指導を賜った元平沼産業株式会社技師長三宅信午先生，及びセントラル科学株式会社貝塚俊雄社長に深く感謝申し上げます。

<参考文献>

- 1) 笹井晋一：下水道協会誌，Vol.28，No.329，40（1991）。
- 2) JIS-K-0102，工場排水試験方法（1993）。
- 3) 長塩尚之：環境技術，Vol.19，No.9，573（1990）。
- 4) 荒川豊，北田茂，酒井仁志：第6回日本分析化学会関東支部新潟地区部会研究発表会講演要旨集，1（1992）。
- 5) 荒川豊，北田茂：第二回北海道大学衛生工学シンポジウム論文集，31（1994）。
- 6) セントラル科学株式会社：HACH 6型濁度計取扱説明書。
- 7) JIS-K-3602，微生物電極による生物化学的酸素消費量（BOD_s）計測器（1990）。
- 8) 長塩尚之，張田健一郎：日新電機技報，Vol.35，No.14，78（1990）。
- 9) 鈴木登，伊藤守男，中井義夫，永井武：衛生化学，Vol.12，339（1966）。
- 10) 計量管理協会編：公害計測技術指導書，569（1979），（コロナ社）。
- 11) 同上 563（1979）。
- 12) 環境庁環境法令研究会編：環境六法（平成元年度版）357（1989），（中央法規）。
- 13) 齊藤孝夫：水質総量規制の測定実務ハンドブック，（1981），（環境公害新聞社）。
- 14) 軽部征夫：計装，Vol.36，No.12，12（1993）。