

BOD 自動測定方法の研究

矢部 禎昭 古井戸良雄 生田 慎二
西野 二郎* 小島 貞夫*

On the Method of Automatic Measurement of BOD.

Sadaaki Yabe, Yoshio Koido, Shinji Ikuta
Jirō Nishino and Sadao Kojima

1. はしがき

BODは水質測定において総合的な汚濁指標として、広く採用されている。

このBODを自動的に連続測定する機器の開発を行ない、河川水質測定に活用する目的で、厚生省公害課の委託により、水質汚濁研究会（会長宮脇俊夫氏）において研究したものである。

BODは標準法として、20°C 5日間培養し、その間に消費された溶存酸素量を測定する方法が定められている。この方法を、そのまま自動機器化するためには問題が多い。例えば自動機器化は自動測定も目的の一つであるが、その他に重要な目的として迅速に連続したデータが得られることがある。この点からBODを測定するために標準法により5日間も要しては、自動機器化の目的は一部分を達したに過ぎなく、水処理施設運営等に自動機器化の効果はなんら生じない。

このことからBODを自動測定により求める方法としては標準法によることなく、精度は若干低下しても実用上活用出来るデータを得られる方法について検討した。

2. BOD 測定方法

BODの自動機器測定の方法は、標準法と同様に生物による反応を利用し、溶存酸素の消費量を測定する。但し測定条件は若干異なる。測定条件の第一は培養温度である。BODに対する培養温度はPhelpsやStreeterによる下記の式で示される影響を有する°

$$\frac{K_1}{K_2} = 1.047^{(T_1 - T_2)}$$

T_1, T_2 は培養温度

K_1, K_2 は反応恒数,

1.047 温度恒数

この式は培養温度を10°C増加せしめるとBODは58%増加することを示している。多摩川丸子地先より取水している玉川浄水場の原水について6時間培養時の20°Cと30°C BODでは後者が60%増加を示し、温度恒数は1.048と算出された。このことから自動測定機の培養温度は30°Cと標準法より10°C高めた。

培養時間は一応24時間を目標とした。

溶存酸素の測定は市販されている溶存酸素計で安定性精度の点を検討して定めた。この計測結果を常時記録し、溶存酸素の減少を測定する。

3. 基礎実験

基礎実験は多摩川丸子地先で取水している玉川浄水管理事務所原水を主として試料とした。

(1) 30°C 24hr BODと標準BOD

培養温度を30°C、培養時間を24時間としたBODと標準BODとの比較を多摩川本流ならびに多摩川より取水する農業用水延検145体について比較を行なった。なお溶存酸素の測定法はウイネンクラー法のナトリウムザイド変法を用いた。この実験結果より標準BODに対する30°C 24時間BODの比率を求め、その頻度分布を5%単位で図-1に示した。

* 水道局玉川浄水管理事務所

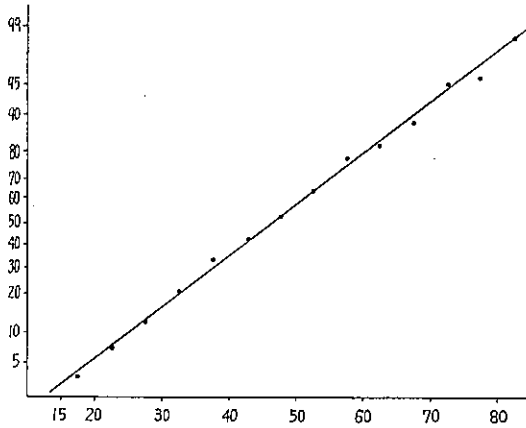


図 1 平分析 $\frac{BOD_{24h}^{30}}{BOD_5} \times 100$ 確率表

この頻度分布は図一に示したごとく正規分布をしている。平均値は46%, 標準偏差は14%, である。なお標準BODと, 30°C24時間 BODの相関係数は0.76である。

これらの結果はBODと温度培養時間について報告されている結果と一致している所が多く, この方法を用いてBODを推定することは玉川のみならず, 一般河川についても可能と考える。

またこの方法は推定BOD値の許容誤差によっては, 24時間より短縮出来るものと考ええる。

(2) 溶存酸素計の選定

溶存酸素計を用いて溶存酸素の連続測定を行なう場合, 第一に安定性の良いこと, 第二に指示精度の高いことが要求される。

現在国内で販売されている溶存酸素計は原理的にポーラログラフ法とガニバニ法とに分けられる。この両者を各一種機種を選んで, ウインクラーク法ナトリウムアザイド変法による手分析結果と比較した。実験結果は表一に示す通りである。

この結果精度ではガルバニ法のものが手分析結果に近い値を示している。ポーラロ法では全体的に手分析結果より少ない値が得られた。

計測機器の安定性はガニバニ法のもの悪く, 試料測定毎に調整を行なう必要があった。ポーラロ法のものも実験開始前に一度調整を行なったのみであった。

表 1 溶存酸素比較実験 (飽和蒸留水 10.65ppm に調整)

	ウインクラーク	ガルバニ法	ポーラロ法		ウインクラーク	ガニバニ法	ポーラロ法	
	1	5.68	5.75		5.80	19	10.98	10.95
2	5.65	5.73	5.78	20	11.30	10.80	10.80	
3	5.78	6.00	6.25	21	11.50	11.70	10.90	
4	5.92	6.40	6.70	22	溶解無水亜硫酸ナトリウムを試料に	1	1.60	1.35
5	5.92	5.70	5.50	23		2	1.80	1.60
6	5.92	6.50	6.10	24		3	2.60	2.50
7	6.06	6.35	6.50	25		4	2.70	2.55
8	6.22	6.20	5.75	26		5	3.40	3.20
9	6.62	6.65	6.75	27	11.50	11.70	10.90	
10	7.10	7.00	7.20	28	11.70	11.85	10.95	
11	7.55	7.80	7.25	29	11.70	11.85	10.95	
12	8.40	7.85	8.00	30	10.95	10.95	10.80	
13	8.59	8.80	8.00	31	10.50	10.30	10.45	
14	9.51	9.85	9.00	32	4.25	4.50	4.65	
15	9.76	10.50	9.40	33	4.25	4.50	4.65	
16	9.76	10.00	9.30	34	4.75	4.80	4.85	
17	10.20	10.00	9.90	35	5.60	5.60	5.70	
18	10.35	10.15	10.40	36	10.61	9.80	9.65	

以上の結果から, 調整後の指示値の安定しているポーラログラフ法による溶存酸素計を自動測定に用いることに決した。

(3) 培養中の試料攪拌によるBOD

培養中の試料溶存酸素を常時測定するために溶存酸素検出部に常に一定の流速を与える必要がある。このため, 標準試験法が静置するのに対して常に攪拌されている。

表 2 培養試水攪拌による BOD の変化

	温度	溶存酸素 ppm			溶存酸素減少量 ppm		
		静置	高速回転	低速回転	静置	高速回転	低速回転
44.2.11	30°C	5.92	4.95	5.19	2.93	3.90	3.66
	室温	6.64	5.03	5.51	2.71	3.82	33.4
44.2.12	30°C	7.02	4.89	5.71	3.88	6.01	5.19
	室温	7.17	5.71	6.53	3.73	5.19	4.37
44.2.13	30°C	5.26	3.32	4.19	2.27	4.21	3.34
	室温	6.83	5.26	5.36	0.70	2.37	2.27

るので検出されるBODに変化の有無を調査した。

実験は培養中の孵卵瓶中に攪拌子を入れてマグネチックスターラーにより孵卵瓶中の試水を攪拌した。回転速度は高速回転、低速回転、回転なしの三種とし、培養温度は20°Cならびに30°Cについて、6時間培養した。

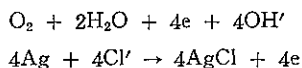
この結果を表一2に示した。

この結果、培養時に試供水を静置した場合と回転した場合とでは後者にBODの増加がみられた。またこの傾向は回転数の高いもの程顕著である。

このことからBODを自動測定するために孵卵瓶中の攪拌子回転数は常時同一回転数を保ち得る装置を作る必要が生ずる。

(4) 溶存酸素計による酸素消費量

ポーラログラフ法の溶存酸素計の酸素検出原理は次の反応式に基づいている。



この電解電流を測定することにより、溶存酸素を検出している。本実験に使用した検出器には、極間電圧0.8V、電流は0.8μA程度といわれる。このことから24時間に反応する酸素量を求めてみると0.11mgとなる。

孵卵瓶の容量を500mlと仮定すると、24時間に検出器によって消費される溶存酸素は0.22ppmになる。蒸留水を用いて内容積約500mlの同一形式の孵卵瓶で30°C、24時間培養の場合の実際の消費量を測定したところ表一3のごとき結果を得た。

表 3 測定条件とDOとの関係

培養瓶 No.	センサ 条件	攪 拌 条 件	第 1 回		第 2 回	
			DO ppm	DO 24hr	DO ppm	DO 24hr
1	通 電	無	12.00	11.74	8.70	8.10
2	非通電	〃	12.00	11.94	8.70	8.40
3	通 電	有	12.00	11.74	8.70	8.10
4	非通電	〃	12.00	11.84	8.70	8.40

この結果検出器による消費量は0.2ppmとなり、理論値とほぼ一致した値が得られた。

この値は計器ならびに分析における誤差範囲内と考えられる。また攪拌の有無は蒸留水場合には溶存酸素消費量に殆ど影響がないことも認められた。

(5) 基礎実験のまとめ

基礎実験の結果より、BOD自動測定器を作製する場合に必要な条件は次の通りである。

a. BOD測定方法は30°C、24時間BODを求めて、BOD₅を推定可能である。

b. 試供水の培養時における攪拌は溶存酸素測定上の必要条件であり、これはBODを増加させる。また攪拌速度によりよりBODは変化するため、均一な攪拌速度を保たせることが必要である。

c. 溶存酸素計はポーラログラフ式のもの比較的安定性が良かった。また溶存酸素計による酸素消費量は無視出来る程度と考えられた。

d. 本方法でBODを測定する場合に希釈を行なわないとすると、BOD₅が5~15ppmの水に適合する。

以上のことを利用して、BOD自動測定器を試作した。

BOD自動測定器の機構

この測定器は脱胞恒温水槽、タイマー、センサーセレクター、溶存酸素計、培養部（培養瓶6ヶ収納）記録計等より成立する。

河川から採水された試料はタイマーにより作動する電磁弁により、脱胞恒温水槽に入る。水槽内を充分洗滌した後に試料として約35ℓが貯水される。これを30°Cに加温し、エアレイションを行ない酸素を飽和状態にする。この後培養瓶に注入する。このとき培養瓶を充分洗滌した後密封する。密封後の溶存酸素の変化を溶存酸素計により検出する。培養時間は30°C24時間とし、その間は溶存酸素を連続的に測定し、記録する。

本器のブロックダイアグラムは次の図一2通りである。

BOD測定機運転結果

BOD自動測定機を試運転する場所としては測定機の性質上BOD15ppm以下の試供水の得られる場所が望ましい。そこで各種条件を考慮した結果、東京都水道局玉川浄水管理事務所に設置した。

試供水は浄水場着水井より約300mの送水管により取水を行なった。

運転期間は昭和44年2月5日より3月5日迄とした。運転条件は1日に2時間おきに6回取水し、その後30°C、24時間培養を行なう。培養期間中に2分間に1

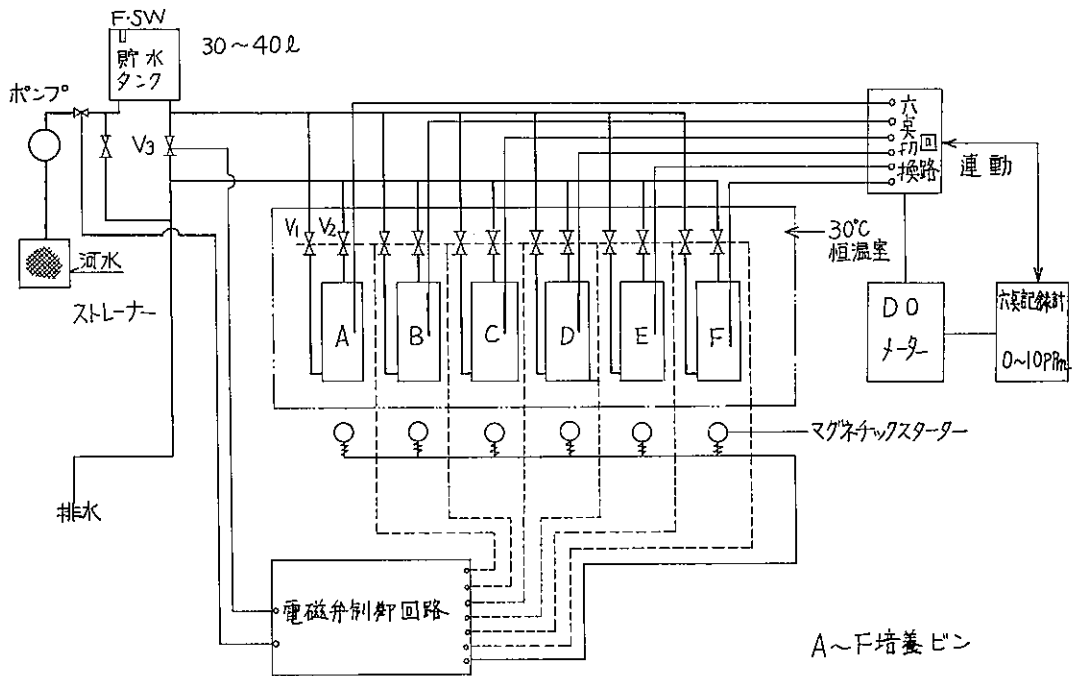


図 2 DO 測定ブロックダイヤグラム

表 4 水 質 測 定 結 果 表

採水年月日	採水時間	水温	pH	濁度	電導度	KMnO ₄ 消費量	NH ₄ -N	A B S	自動計測 DO				自動測定 BOD			手分析 24hr BOD	手分析 5日間 BOD
									0 hr	6 hr	12hr	24hr	6 hr	12hr	24hr		
44. 2. 25	13. 30	15. 1	6. 9	30	307	14. 2	3. 81	0. 94	—	—	—	—	—	—	—	1. 46	3. 77
	15. 30	15. 1	6. 8	19	307	12. 7	4. 01	0. 98	—	—	—	—	—	—	—	2. 23	6. 10
2. 26	9. 00	12. 2	6. 9	31	364	18. 3	4. 84	0. 98	6. 80	3. 95	3. 25	2. 20	2. 85	3. 55	4. 60	5. 84	10. 6
	11. 00	12. 0	6. 9	28	369	13. 3	4. 84	1. 25	6. 70	6. 10	5. 20	4. 00	0. 60	1. 50	2. 70	3. 20	9. 80
	13. 00	12. 1	6. 9	28	356	15. 2	4. 84	1. 14	6. 80	5. 08	4. 41	3. 50	1. 72	2. 39	3. 30	5. 45	12. 6
2. 27	15. 00	12. 1	6. 9	41	322	19. 3	4. 73	1. 16	7. 30	4. 50	3. 80	2. 40	2. 80	3. 50	4. 90	5. 48	10. 1
	17. 00	13. 0	6. 9	27	373	13. 3	4. 78	1. 16	7. 60	5. 30	3. 75	2. 40	2. 30	3. 85	5. 20	4. 68	12. 9
	10. 00	12. 0	6. 8	56	282	15. 0	3. 72	0. 51	7. 56	2. 90	0. 20	—	4. 66	7. 30	—	10. 92	15. 3
	11. 00	12. 0	6. 8	33	272	16. 1	3. 50	0. 48	7. 56	6. 45	5. 20	2. 80	1. 11	2. 36	4. 76	2. 67	7. 80
2. 28	13. 00	12. 5	6. 8	19	250	15. 5	3. 08	0. 38	7. 70	6. 60	5. 20	2. 50	1. 10	2. 50	5. 20	6. 33	10. 1
	14. 00	12. 6	6. 8	34	245	15. 2	3. 15	0. 41	7. 61	6. 10	5. 00	2. 40	1. 51	2. 61	5. 21	6. 77	11. 00
	15. 00	12. 8	6. 8	48	250	22. 4	3. 15	0. 43	7. 85	5. 68	4. 20	2. 30	2. 17	3. 65	5. 35	8. 28	11. 50
	10. 00	10. 9	6. 9	310	177	46. 5	1. 26	0. 11	7. 70	6. 30	5. 10	3. 20	1. 40	2. 60	4. 50	9. 89	28. 00
	11. 00	11. 5	6. 9	196	178	29. 4	2. 18	0. 13	7. 80	6. 35	5. 05	3. 20	1. 45	2. 75	4. 60	6. 80	12. 4
2. 28	13. 00	12. 5	6. 9	120	177	19. 0	1. 90	0. 15	7. 60	6. 35	5. 60	4. 60	1. 25	2. 00	3. 00	5. 30	8. 60
	14. 00	12. 9	6. 9	90	188	23. 4	1. 90	0. 17	6. 60	6. 30	6. 10	5. 20	0. 30	0. 50	1. 40	3. 00	3. 30
	15. 00	12. 8	6. 9	82	184	14. 8	1. 80	0. 32	7. 60	6. 10	4. 50	2. 60	1. 50	3. 10	5. 00	3. 10	4. 00

回溶存酸素量を記録する。

BOD自動測定と併用して、河川水の水質変動を知るため、水温、pH、溶存酸素、BOD、COD、ABS、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、濁度、電導度等の分析を行なった。この結果

表 5 結果 総括 表

	相関係数	週 帰 直 線
6時間BOD	0.73	$Y=0.18X+0.19$
12時間BOD	0.74	$Y=0.32X+0.17$
24時間BOD	0.62	$Y=0.37X+1.11$

$$Y = \text{BOD}_6; \quad X = \text{BOD}_4$$

の一部を表—4に示す。

BOD自動測定機の測定した6時間BOD、12時間BOD、24時間BOD等と手分析による BOD_5 に対する相関係数等を求めた結果は次の表—5の通りであった。

BOD自動測定機の今後の問題点

本器の測定方法は通常のBOD測定方法に近似しているため、器具、機構が複雑になっており保守管理に多くの問題を有している。

これらを今後単純化を中心として今後の改良に専心するものである。