

# BOD, COD 自動測定方法の研究

矢部 禎昭 大村 収\* 生田 慎二

(\* 日本大学)

## 1 はじめに

BOD, COD は水質の総括的な汚濁指標として、今日広く採用されている。

BOD の測定値を得るためには5日間測定に要するため、水質汚濁の変動を迅速にはあくする目的にはほとんど利用できない。このためBOD の大きな変化が短時間で検出できる方法について研究を行なった。この結果、BOD の自動測定には30℃24時間培養における生物による酸素消費量を測定し、BOD を推定することが良好とされた。この基礎実験をもとに1969年にBOD 自動測定器を試作した。この試作器を実用計器として活用できる機器とするための実用化研究を行なった。なお実験場所は東京都公害研究所玉川水質自動測定室である。

COD については一般に過マンガン酸カリウムによる酸素消費量が用いられている。このCOD 試験方法は試薬注入、加熱、滴定など多くの時間と複雑な操作を必要とする。このことから自動測定に適應できるCOD 推定方法の検討を行なった。

## 2 BOD 測定方法

BOD 自動測定器の測定方法は標準法と同様に、生物酸化による溶存酸素消費量を測定する。BOD における反応恒数と培養温度には次式の関係があるといわれている。 $K_1/K_2 = 1.047^{T_1 - T_2}$   $K_1, K_2$  は反応恒数、 $T_1, T_2$  は培養温度、この式によると培養温度20℃より10℃増加せしめると、BOD は58%増加する。今回の実験においては、約60%の増加を示した。このことを利用し単位培養時間の溶存酸素消費量の増大化を計るため、培養温度は標準より10℃高い30℃とした。培養時間は24時間とした。溶存酸素測定は市販のを用いて常時溶存酸素の減少を記録する。このことにより培養時間の短縮についての検討を可能とする。試料は河川水とし、培養瓶には培養温度における酸素飽和状態で流入する。

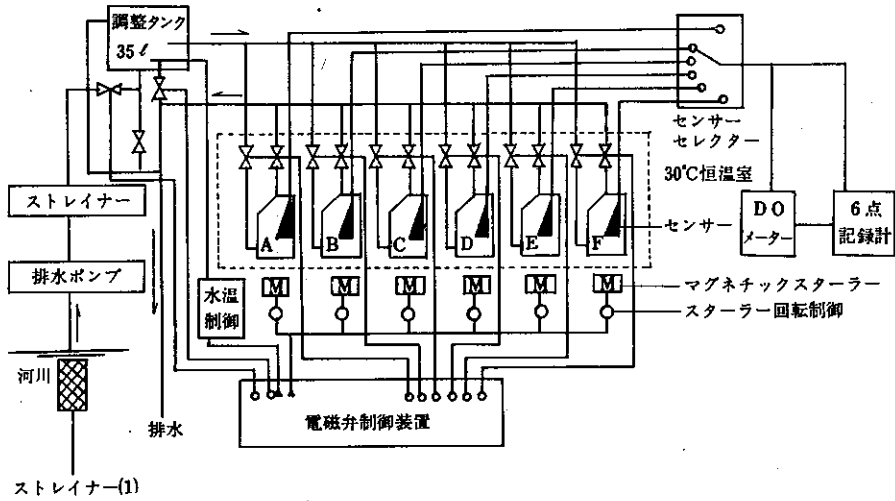
以上の条件による溶存酸素の培養中における酸素消費量を測定し、BOD を推定するものである。

## 3 BOD 測定器の機構

測定器は脱泡恒温水槽、タイマー、センサーセレクター、溶存酸素計、培養瓶、記録計などから成立する。河川からポンプアップされた試料は、タイマーに連動する電磁弁により調整水槽に導入される。調整水槽を試料で十分洗浄した後に、試供水として約35 l 貯留される。この試供水を30℃に加温し、次に曝気を行ない溶存酸素を飽和状態にする。次にこの試供水を培養瓶に導入し密封する。培養瓶に設置してある溶存酸素計センサーにより検出する。この溶存酸素測定は培養時間中24時間連続に行ない記録する。本器のブロックダイアグラムは図1のとおりである。この計測器は、昭和43年に試作したものであるが、この時における運転ではあまり良い成果は得られず、今回内部的な改良を行なったものであり改良後のBOD 測定プログラムは次のとおりである。

- ① 調整水槽排水弁全開20分
- ② 調整水槽流入弁全開①開始後10分後より20分間
- ③ 調整水槽流入弁全開、同時に水槽内ヒーター入り、60分間
- ④ ③と同時にエアーポンプ運転、30分間調整内曝気
- ⑤ ④終了後30分間攪拌、酸素の過飽和と溶存防止ならびに試供水の均一化を計る。
- ⑥ ③⑤終了直前、培養瓶排水弁全開
- ⑦ ⑥終了後培養瓶排水弁全開90分
- ⑧ 培養瓶流入弁全開と同時に次回用と調整水槽流出弁全開
- ⑨ 培養瓶流入弁全開後、10分後に培養瓶の流出弁は全開し溶存酸素測定を開始する。
- ⑩ 培養条件は24時間30℃である。
- ⑪ 溶存酸素量の変化は連続的に測定され、この測定

図1 BOD測定器ブロックダイヤグラム



値は常時記録計に打点される。

#### 4 測定機器改良による測定値への影響調査

今回の測定器改良により、試供水が測定器に入る直前にストレイナーを設置した。この設置の目的は、給排水制御に用いている電磁弁に浮遊物が入り、作動不良を起こすことを防止するためである。水中の浮遊物は水の汚染が大きくなるにつれて、BODに与える影響は大きいと考えられる。このため試供水をストレイナーを用いて浄過を行なった場合のBOD変化が問題になる。この影響を調査するためストレイナーにより分離された物質のBOD等を測定した。試験は昭和44年7月25日より10日間の測定器通常運転時におけるストレイナーにより分離されたものについて行なった。この期間における試供水の濁度は10~20度程度で玉川測定水質としては比較的安定していた。試験はストレイナーよりの分離浮遊物の30分間静置体積、浮遊物のBOD、浮遊物の種類等を調査した。この結果は次のとおりである。

(1) ストレイナーを蒸留水200mlにて洗浄した液の30分間静置における沈降体積は5mlであった。

(2) 上記のものをBOD稀釈水を加えて600mlとし、30℃24時間BODならびに20℃5日間BODを測定したところ、30℃BODは4.55ppm、20℃BODは11.0ppm

であった。これは全試料の酸素消費量が30℃の場合2.73mg、20℃の場合が6.60mgであることを示している。ストレイナーを原水が通過する時間は2時間毎に20分間ずつ6回と、12時間連続通過が1回、1日に延14時間となる。今回は10日間試料について調査を行なったものであるから試供水通過時間は計140時間である。このうち直接採水に関係する時間は20時間である。よって1回採水時に除去される酸素消費量は次のとおりである。

$$6.60\text{mg} \times 60 / 140 \times 1 / 10 \times 1 / 6 = 0.0157\text{mg}$$

1回採水時における採水量は最低時でも約40ℓあり除去されたBODは $0.0004\text{mg}/\ell$ となり、この値はBODの算出上無視できる値と考えられる。

(3) ストレイナーに附着した浮遊物質を検鏡したところケイ藻類、厚生動物、糸状菌、野菜、木材の腐食したもの等が検出された。本測定器運転中に電磁弁の作動不良を起こしたものは主として木材の腐食したもの、細い繊維、毛髪等である。これらのものは電磁弁のメインジェット、メインバルブ、フランジャー、バイパス等の各部にみられた。これらの浮遊物は今回設置したストレイナーによりほぼ完全に除去できバルブ作動に起因する測定不良は大幅に減少した。

表1 水質試験結果表

採水時間	時刻	水温 (℃)	PH	濁度	電導度 ( $\mu\text{V}/\text{cm}$ )	KMnO4 (ppm)	NH3-N (ppm)	ABS (ppm)	自動測定器DO				自動測定器BOD			実測 24hrBOD	実測 5dayBOD	備考		
									0 hr	5 hr	9 hr	24 hr	5 hr	9 hr	24 hr					
44.7.22	7:00																			
	9:00	25.2	6.9	14	310	12	2.0	0.47	7.60	7.00	6.90	5.00	0.60	0.70	2.50	0.78	8.00			
	11:00	26.3	6.9	18	307	12	1.9	0.38	7.70	7.10	6.40	3.90	0.50	1.30	3.80	1.70	7.65			
	13:00	26.9	6.9	9.2	300	10	1.8	0.35	7.60	6.40	5.95	4.50	1.20	1.65	3.10	4.10	5.15			
	15:00	28.0	6.9	16	303	13	1.5	0.29	7.50	6.40	5.90	3.80	1.10	1.60	3.70	2.80	5.95			
44.7.23	9:00	26.5	6.9	15	300	14	2.2	0.78	7.80	5.70	4.65	2.50	2.10	3.15	5.30	3.28	8.50			
	11:00	26.2	6.9	20	305	11	2.0	0.54	7.60	5.30	4.60	1.80	2.30	3.00	5.80	3.40	5.20			
	13:00	26.1	6.9	17	311	11	1.8	0.39	7.10	5.30	4.00	0	1.80	3.10	—	4.16	11.95			
44.7.24	11:00	26.5	6.9	16	293	13	1.7	0.62	7.00	5.00	4.00	1.10	2.00	3.00	5.90	4.22	12.96			
	13:00	26.8	6.9	15	298	11	1.9	0.48	6.40	4.25	2.50	0	2.15	3.90	—	2.58	5.48			
	15:00	26.5	6.9	10	294	10	1.9	0.28	6.60	4.00	1.80	0	2.60	4.80	—	6.60	7.48			
44.7.25	9:00	26.2	6.9	18	310	14	2.0	0.65	7.60	5.50	4.30	0.70	2.10	3.30	6.90	2.76	2.08			
	11:00	26.4	6.9	11	310	11	2.1	0.62	8.00	5.80	4.00	0.0	2.20	4.00	8.00	2.58	5.28			
	13:00	27.4	6.9	13	310	12	1.9	0.48	7.30	5.40	4.00	-0.20	1.90	3.30	7.11	2.58	7.48			
	15:00	28.5	6.9	9.0	312	9.0	2.0	0.49	6.00	3.20	0.80	0.30	2.80	5.20	5.70	1.40	2.16			
44.7.29	9:00	27.2	6.9	13	340	14	2.7	1.10	6.00	5.30	4.70	2.40	0.70	1.30	3.60	—	4.88			
	11:00	27.2	6.9	10	334	12	2.3	0.64	7.50	7.40	7.10	5.10	0.10	0.40	2.40	5.48	7.66			ビン洗浄 ゲル補充
	13:00	27.9	6.9	12	339	12	2.6	0.52	7.50	7.00	6.45	4.65	0.50	1.05	2.85	5.00	6.84			
	15:00	28.3	6.9	13	344	12	2.3	0.46	7.00	6.50	5.95	3.90	0.50	1.05	3.10	3.20	4.04			ビン洗浄 ゲル補充
44.7.30	7:00	26.9	6.9	11	348	12	2.6	1.00	7.80	4.00	0	0	3.80	—	—	4.02	13.52			
	9:00	27.2	6.9	20	343	13	2.0	0.91	7.50	6.80	5.65	3.50	0.70	1.85	4.00	3.86	11.24			
	11:00	27.6	6.9	12	337	12	2.2	0.85	7.60	6.10	3.90	0.60	1.50	3.70	7.00	5.62	9.88			
	13:00	29.7	6.9	12	331	12	2.7	0.83	6.90	6.30	5.50	4.00	0.60	1.40	9.90	2.50	8.80			
	15:00	29.9	6.9	11	328	11	2.1	0.67	6.90	5.70	4.80	2.50	1.20	2.10	4.40	3.56	10.76			
44.7.31	7:00	25.2	6.9	10	333	15	2.4	0.88	8.50	3.40	0	0	5.10	—	—	5.58	6.44			
	9:00	25.6	6.9	11	340	14	2.4	0.71	7.50	6.50	5.30	2.80	1.00	2.20	4.70	4.12	6.72			
	11:00	26.8	6.9	10	332	12	2.2	0.64	6.90	6.30	5.70	4.20	0.60	1.20	2.70	2.12	8.28			
	13:00	27.4	6.9	12	323	11	2.4	0.59	6.00	5.15	4.40	2.50	0.85	1.60	3.50	1.68	6.48			
	15:00	28.2	6.9	13	324	11	2.1	0.57	7.00	5.80	4.85	1.70	1.20	2.15	5.30	1.84	7.68			
44.8.2	11:00	25.5	6.9	11	331	22	2.6	0.54	6.00	5.50	5.05	2.60	0.50	0.95	3.40	8.34	9.92			
44.8.3	7:00	26.0	6.8	74	203	12	0.75	0.35	7.50	3.20	0	0	4.30	—	—	3.08	6.50			
	9:00	26.3	6.8	55	211	14	0.70	0.24	7.60	7.20	6.70	5.30	0.40	0.90	2.30	0.84	3.28			ビン洗浄 センサー
	11:10	27.4	6.8	36	220	9.4	0.55	0.22	7.55	5.80	4.10	0.30	1.75	3.45	7.25	2.34	4.40			
	13:20	27.6	6.8	35	225	8.8	0.65	0.22	7.55	7.30	7.05	6.15	0.25	0.50	1.40	1.84	3.13			ビン洗浄 センサー
	15:30	27.9	6.8	22	223	9.1	1.4	0.16	7.75	7.50	7.25	6.50	0.25	0.50	1.25	1.16	1.33			〃
44.8.4	7:15	26.0	6.9	14	246	9.7	1.4	0.30	7.70	3.00	0.20	0	4.70	7.50	—	2.44	7.15			
	9:15	26.6	6.9	21	249	11	1.2	0.23	7.70	6.60	6.30	4.95	1.10	1.40	2.75	3.46	3.16			
	11:15	26.8	6.9	18	254	10	1.1	0.23	7.40	4.05	1.90	0	3.35	5.50	—	2.10	4.10			
	13:15	26.9	6.9	15	255	8.4	1.2	0.22	7.10	5.50	5.15	3.70	1.60	1.95	3.40	0.86	3.90			
	15:15	27.4	6.9	13	259	9.1	1.4	0.26	7.20	6.65	6.20	4.80	0.55	1.00	2.40	1.80	4.55			

表2 培養瓶無洗浄試験結果表

	洗日 浄 後 数	年月日	BOD	BOD	BOD	BOD /BOD
洗浄なし	1	69 7.22.	0.60	2.60	8.00	32.6
	2	7.23.	2.10	5.30	8.50	62.3
	3	7.24.	1.80	7.50+	9.24	81.0+
	4	7.25.	2.10	6.90	2.08	334
	5	7.26.	—	7.50+	4.32	174+
	6	7.27.	2.50	々	8.03	94+
	7	7.28.	6.30	々	6.36	118+
洗浄 (隔日)	1	7.22.	0.60	3.80	7.65	49.6
	2	7.23.	2.30	5.80	5.20	111.5
	1	7.24.	2.00	5.90	12.96	45.5
	2	7.25.	2.20	8.00	5.28	151

5 BOD自動測定器運転結果

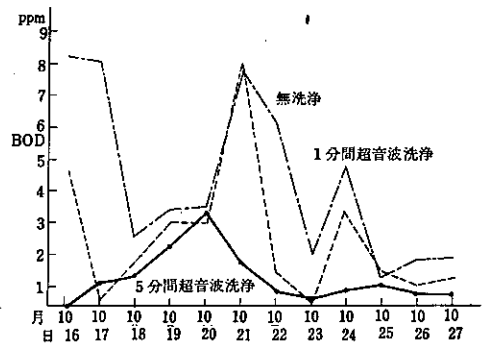
昭和43年度に試作したBOD自動測定機器を前記のごとく改良したものをを用いて行なった。運転場所は東京都公害研究所玉川自動水質測定室において、多摩川丸子堰上より取水する玉川浄水管理事務所原水を用いた。運転期間は次のとおりである。第1回、1969年7月22日より8月9日まで18日間、第2回、1969年10月14日より10月29日まで15日間。自動測定値の整度調査のために自動測定器が自動取水行なうと同時に手分析用の試料採水を行ない、この試料について30℃24時間酸素消費を調査した。なおBOD測定と平行して原水の水質変動を知るために若干の水質項目について分析を行なった。分析項目は水温、PH、溶存酸素、BOD、過マンガン酸カリウム消費量、アンモニア性窒素、ABS、濁度、導電率である。測定方法は常法により行なった。これらの結果の一部を表1に示した。今回の試運転においては、全体のデータ取得率は57%と前年度試運転の32%を大幅に増加した。また培養瓶の汚染によるBOD値の変化を調査するため培養瓶の1ケを運転開始後無洗浄のまま運転した。この結果の1例を表2に示した。この結果であきらかなごとく運転開始後次第にBOD指示値は試供水に比較し増大してしまうことがあきらかである。

6 今後の改良への基礎実験

今回の試運転時にデータの取得率が向上したと言っても、ロスデータが43%生じている。この原因としては次のことが考えられる。

① 培養瓶に附着した生物等が、本器の試供水入れ替え時に除去されない状態であった。

図2 超音波照射によるBOD除去効果



② 試運転中に高濁度の原水を取水したため、ストレイナーがつまり作動不能になったこと。

③ 前処理用タイマーや電磁弁の作動不良によるものがストレイナーを設置してから若干みられた。

これらの原因のうち②、③については、ストレイナーの改良ならびに手洗浄により、ある程度解決できると考える。①については、基本的問題であるためこれを解決するために次の実験を行なった。

実験1 培養瓶洗浄方法の基礎研究

培養瓶の連続使用により、培養瓶の側壁等に附着した汚染物によりBODが増加してしまうことが、前年度実験であきらかであった。本年度実験においても先に示したように、同様の事が認められた。また手分析による培養瓶の汚染したものについても同様の結果が得られた。これは培養瓶の洗浄が現況のままでは不十分なことを示し、洗浄方法の検討が必要となった。洗浄方法としては、ブラッシングと超音波洗浄によるものと考えられる。洗浄の機構から考えて、ブラッシングの場合は、機器が複雑になり、超音波利用の場合は簡単である。このため超音波洗浄の効果を実験した。試料は100ml酸素瓶を玉川自動測定室試供水の流水中に24時間浸漬し汚染させたものを試料とした。次にこれを超音波洗浄したものと、ブラッシング洗浄を完全に行なったもののBOD値を比較した。使用した超音波洗浄器は出力50w、28KHZのものを使用した。この結果は図2に示したとおりである。この結果表であきらかなごとく、1分間照射は洗浄不可であり、5分間照射、15分間照射で洗浄が十分に行なわれることもあるが、そのバラツキは大きい。このことは超

音波洗浄のみで行なうのはBOD測定誤差原因となる。このため培養瓶を洗浄するには、超音波洗浄のみでなく、より有力な方法、たとえばブラッシング等の使用が必要である事が判明した。

### 7 BOD測定器の考察

BOD<sub>5</sub>を30°C 24時間培養の溶存酸素減少量により連続的に測定することが可能となった。BOD<sub>1</sub><sup>30</sup>自動測定値のBOD<sub>5</sub>に対する比率は、平均47%、標準偏差は19%となっている。この値は表3でも明らかなごとく手分析値より自動測定値が、約4%高い値が得られている。また図3に示したごとく30°C培養時間を変化させた場合に、培養時間6時間から24時間の間では、培養時間を長くするにつれてBOD<sub>5</sub><sup>20</sup>測定の精度が向上することが示されている。BOD<sub>1</sub><sup>30</sup>からBOD<sub>5</sub><sup>20</sup>推定する係数ならびにその範囲を求めて図3に示した。BOD<sub>5</sub><sup>20</sup>をこの方法により求めた場合に、その推定値がBODに対して150%以内にするには、培養時間は少なくとも24時間は必要である。この原因として考えられることは、酸素消費係数の違いも考えられるが、この他に自動測定における培養瓶の洗浄不完全の問題がある。このことから本器の自動測定器としての確立のためには、培養瓶に試供水を流入させる毎に完全に洗浄することが必要である。この洗浄を完全に行ない得るように洗浄機構の改良を行えば、BOD自動連続測定は24時間で推定可能と考える。このように短時間でBODを推定できることは、河川水質汚濁連続調査や排水処理等において有意義なものとする。

### 8 COD自動測定方法

CODの自動測定方法としては河川水について過マンガン酸カリウムCODを基準としてこれに220~260 $\mu$ 紫外吸光度、COD比色法、酸化還元電位測定法などとの比較を行なった。

河川水の採水場所は多摩川で国鉄八高線鉄橋と水道局調布取水所、隅田川小台橋、新河岸川伊呂波橋である。

試料数は多摩川40試料、その他40試料、合計80試料である。

実験結果によると紫外吸光度と酸化還元電位法は相関係数が0.4~0.7と比較的低い値であった。COD比色法は図4に示したように相関係数0.75程度であり、今回行

表 3

試料	培養時間	BOD <sub>1</sub> <sup>30</sup> の BOD <sub>5</sub> <sup>20</sup> 百分率	標準偏差
玉川原水56検体 農業用水89検体	5時間	19	+21 -10
	9	27	15
	24	44	16
玉川全手分析	24	44	14
玉川全自動分析	24	48	17
今回玉川手分析	24	43	20
今回玉川自動分析	24	47	19

図3 培養時間とそのBODからBOD<sub>5</sub>を求める係数とその範囲表

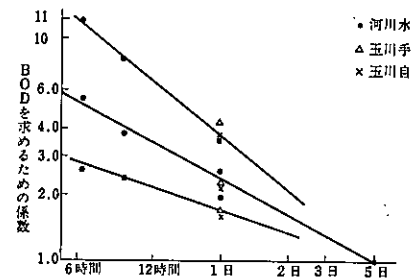
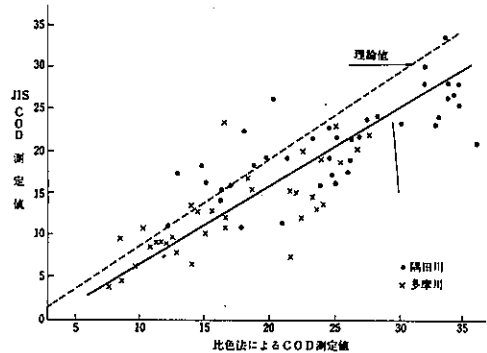


図4 JIS CODと比色法COD相関図



なった実験のうちでは最良の結果が得られた。

このことからCOD測定は薬品処理を行なった後に比色する方法について自動機器開発を検討する。

### 9 摘要

BOD自動測定器の試作改良を行ない、実用機器問題点が提起された。この結果今後の問題点は培養瓶の洗浄であり、この問題の基礎研究で洗浄方法が決定したので

洗浄器の完備した実用器の試作を行なう予定である。

CODについては比色法が良い結果が得られたので、比色法による自動連続測定器を今後活用する予定である。

#### 参 考 資 料

- 1 水質汚濁研究会 水質汚濁の常時監視に関する研究報告書 (1970)
- 2 BOD, COD測定法の研究 日本大学農獣医学部化学研究室 (1970)