

# 微生物電極を用いたBOD迅速測定システム

日新電機 大谷 芳享 ○張田 健一郎  
味の素 安田 武夫 引馬 基彦

## 1. まえがき

BOD (Biochemical Oxygen Demand) は、水質汚濁の重要な指標の一つであり、下・廃水中の有機汚濁物質を浄化する場合の浄化性能を示す基準として広く用いられている<sup>1)</sup>。しかし、測定に5日間と長時間を要することからプロセス管理にそのまま適用することは困難であり短時間でBODを推定する計器が求められてきた。

我々は東京工業大学の鈴木教授、軽部助教教授によって開発された微生物電極によるBOD測定法<sup>2)</sup>を実用化することを試み、微生物を固定化した微生物膜と隔膜式酸素電極を組み合わせた微生物電極によりBODを短時間で推定できるBOD迅速測定システムを完成した。

本稿では、微生物電極の構造、応答特性、この電極を組み込んだBOD迅速測定システムの概要、フィールドテストの結果について述べる。

## 2. BOD迅速測定システムの概要

### 2.1. BODの測定方法

広く各種の有機化合物を資化して酸素を消費する微生物、*Trichosporon cutaneum* を、2枚の多孔性アセチルセルース膜の間に封入し、これを隔膜式酸素電極のテフロン膜に図1に示すように密着させたものがBOD測定用微生物電極である。

この微生物電極に、図1に示すようなフローセルを装着し、恒温水槽内に浸漬して一定温度に保つ。

フローセル中に空気を飽和させたリン酸緩衝液を一定流量で流通させると溶存酸素が固定化微生物層を通して酸素電極へ拡散し、図2に示すような一定の電流値(図中の時間軸0以前の値)を示す。この時、固定化微生物は有機化合物を与えられていないので、ほとんど酸素を消費しない状態(内生呼吸)にある。

次にフローセル中にBOD標準液(グルコース、グルタミン酸おのこの150 mg/lを含む溶液のBODを220 mg/lとし、これを適宜希釈して用いる。)を一定流量で注入すると、有機化合物が固定化微生物層に拡散して固定化微生物に資化される。これにより呼吸が活発化して、酸素が固定化微生物によって盛んに消費されるので屑内の溶存酸素は減少し、酸素電極の電流値は急激に減少し始める。

すなわち、図2に示すように電流値が減少し、約18分後には、標準液のBOD値に対応する一定値に達した。この時の酸素電極の出力電流の減少値と、標準液のBOD値との間には、図3に示すように、BOD 60 mg/lまで直線関係が得られた。

(検量線)

標準液の注入をやめると、出力電流は図2に示すように注入前の値に回復した。

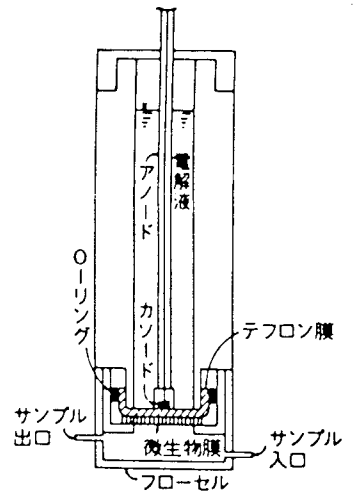


図1 微生物電極の構造

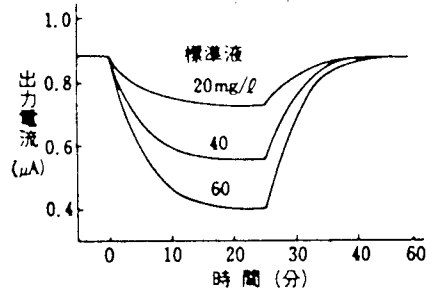


図2 微生物電極の応答

標準液の代わりに、BOD未知の検水を注入して出力電流の減少値を求めれば、この値から図3を用いて検水のBOD値を読みとることができる。

これまで述べたように検水注入後に出力電流が一定になるのを待って測定する方法は時間がかかるので、検水の注入時間を5分程度に短縮して、その時の出力電流の減少値の最大値（ピーク高さ）に着目して測定することもできる。この場合は、1時間に2検体程度の測定が可能となる。

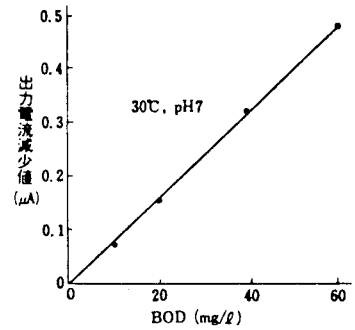


図3 BOD測定電極の検量線

## 2.2. 微生物電極の応答特性<sup>5)</sup>

### (1) pHと温度の影響

微生物の呼吸活性に影響を及ぼす重要因子であるpHと温度についての特性試験結果を図4、図5に示す。

試験はBOD 30mg/lの標準液を用いて行つた。

pHについては、pH6と8の間に微生物電極の出力電流の減少値の最大値が存在することがわかる。したがってリン酸緩衝液のpHは7が適当である。

また温度については、30℃付近が適当であることがわかる。

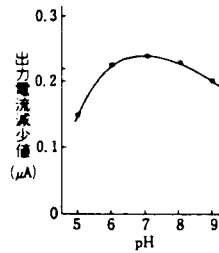


図4 pHの影響

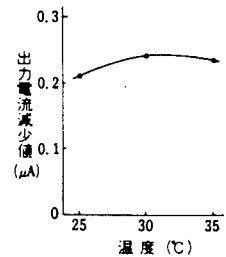


図5 温度の影響

### (2) JIS法と微生物電極法との関係

代表的な純物質に対するJIS法BOD値と微生物電極法BOD値との比較を表1に示す。

ラクトース、可溶性澱粉にはJIS法より低めの値、酢酸、エタノールには高めの値を示したが、多くの有機化合物には、JIS法の測定値に近い値を示した。

### (3) 安定性

図6に微生物電極の長期安定性を示す。

BOD値 20mg/lの標準液に対する応答は17日間（測定回数400回以上）にわたって安定であり、出力電流とベースライン電流の変動は、それぞれ±20%と±15%以内であった。

## 2.3. BOD迅速測定システム<sup>4)</sup>

2.1.で述べた測定手順を自動的に行うようにしたのが、BOD迅速測定システムである。このシステムは図7に示すように4つのユニットから構成されており、それぞれのユニットの機能は以下のようにになっている。

### (1) 検水切換ユニット

あらかじめ定められたタイムスケジュールに従い、バルブ切換によって測定対象廃水、BOD標準液、洗浄水（水道水）をセンサユニットに供給する。

測定のサイクルタイムは通常30分とし、5～10分間測定対象廃水またはBOD標準液を注入し、残りの20～

表 1 有機化合物のBOD測定結果

有機化合物の種類	BOD		
	微生物法	JIS法	(データ数)
	(g/g)	(g/g)	
グルコース	0.72	0.50-0.78	(12)
フラクトース	0.54	0.71	(1)
サッカロース	0.36	0.49-0.76	(6)
ラクトース	0.06	0.45-0.72	(5)
可溶性澱粉	0.07	0.22-0.71	(9)
グリシン	0.45	0.52-0.55	(2)
グルタミン酸	0.70	0.64	(1)
ヒステジン	0.35	0.55	(1)
酢酸	1.77	0.34-0.88	(9)
酪酸	0.72	0.63-0.88	(3)
クエン酸	0.17	0.40	(1)
エタノール	2.90	0.93-1.67	(14)
グリセロール	0.51	0.62-0.83	(7)

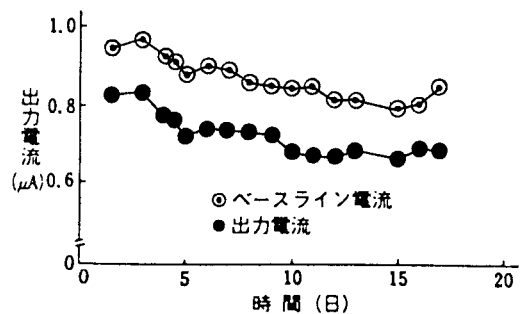


図6 微生物電極の安定性

25分間は洗浄水を測定系に流し流路を洗って次の測定に備える。

(2) センサユニット

フローセルに装着した微生物電極が、恒温水槽内に浸漬され、一定温度(30℃)に保たれている。フローセル中にリン酸緩衝液(0.01M, pH

7)をしごき式のフィードポンプで一定流量(たとえば、1ml/m)で送り、同時に空気を吹込んでフローセル内の液を空気飽和させ、また流動させて固定化微生物膜への酸素、測定対象成分の拡散を一定化させる。

このような状態のもとで、検水切換ユニットからの検水をフローセルにフィードポンプで一定流量(たとえば1ml/m)で導き測定を行う。

(3) レコーダユニット

レコーダユニットは、微生物電極の出力電流を記録する。測定結果を読み取ることもできるが、ここでは微生物電極が正常に作動していることを確認するモニタとして使用する。

(4) データ処理ユニット

データ処理ユニットはマイクロコンピュータを内蔵しており、次のような役割を果たす。

① 自動校正と結果の算出

BOD標準液を注入した時の出力電流の変化を読みとって、微生物電極の検量線を作成してメモリしておく。次に廃水を注入した時の出力電流の変化から、そのBOD値を検量線を用いて求める。

② 汚濁負荷量の算出

廃水流量計を設置してその出力信号(4~20mA)を入力すると、廃水のBOD値と流量から汚濁負荷量(kg/h)を計算することができる。

③ 結果の印字

サンプル番号、日付、採水時刻、BOD値(mg/l)、廃水流量(m<sup>3</sup>/h)、汚濁負荷量(kg/h)が測定ごとにプリンタで印字される。また、日報として日付、廃水BODの平均値(mg/l)、廃水流量の平均値(m<sup>3</sup>/h)、1日の汚濁負荷量(kg/d)、測定回数が日に一度印字される。

3. フィールドテストの結果

本システムを電子部品製造工場の排水(工程廃液と生活雑排水の混合)溝に設置して連続測定を行った。その結果表2に示すメンテナンスを行うことにより安定した測定が可能であることがわかった。また、この排水について本システムによるBOD値(以下、微生物電極法BOD値と記す)とJIS法BOD値を比較したところ図8に示すように良好な相関関係が得られた。そのほか、下水処理場曝気槽流入水、醸酵工場廃液についても同様の試験

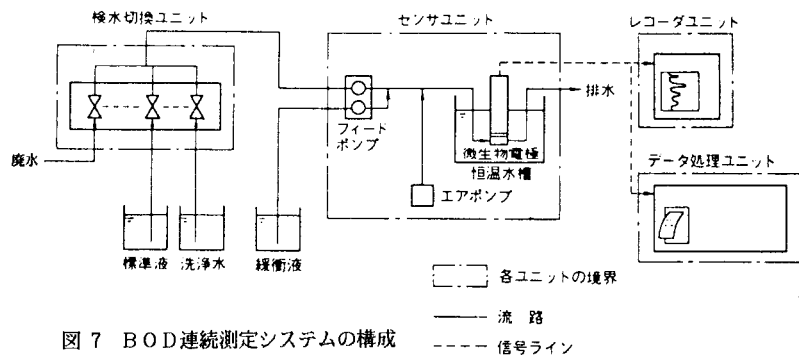


図7 BOD連続測定システムの構成

表2 メンテナンス例

項目	作業時間	作業頻度
フローセル 微生物膜の洗浄	5分	1回/3~4日
BOD標準液 洗浄水 緩衝液の交換	20分	1~2回/月
配管チューブの一部交換	20分	
微生物膜の交換	10分	
レコーダ用紙の交換	5分	
プリンタ用紙の交換	5分	1回/月

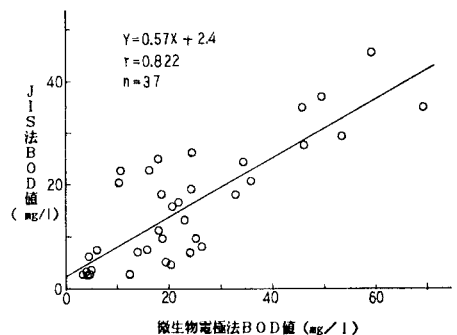


図8 BOD測定値の比較 (電子部品製造工場排水)

を行ったところ、図9、図10に示すように、いずれも微生物電極法BOD値とJIS法BOD値との間に良好な相関関係が得られた。

また、B下水処理場曝気槽流入水を対象に行ったBODの時間変動を調査する24時間連続測定においては図11に示すようにJIS法BOD値によく追従する結果が得られた。

一方これらのフィールドテストを通じて得られた課題と対策を次に示す。

課題1. 配管系内にスライムが発生しやすい。  
対策 スライム抑制剤を用いスライム発生速度を遅らせるようにした。

課題2. 検量線を更新するために標準液(2~3点)を注入、測定している時間帯(60~90分)のデータが欠測する。

対策 標準液を引きつづいて注入することは避け廃水と交互に測定することにより、長時間にわたり欠測なしに測定が行えるようにした。

課題3. 本システムをBODの検出端としてプロセス制御を行おうとした場合、規準化されたBOD出力が必要である。

対策 データ処理装置から、演算されたBOD値に対応するアナログ信号(4~20mA)を出力できるようにした。

#### 4. あとがき

フィールドテストを通じ本システムの実用上の性能を確認し課題を明らかにするとともにその対策を行った。今後は、プロセス制御への適用を検討していく予定である。最後に本装置の性能をまとめて表3に示す。

(参考文献)

- 1) 日本工業規格, 工場排水試験方法, JIS K 0 1 0 2 p 4 1 ~ 4 5 ( 1 9 8 1 )
- 2) 鈴木周一, 軽部征夫: 醸酵工学, 58, 4, 2 0 9 ( 1 9 8 0 )
- 3) M. Hikuma, H. Suzuki, T. Yasuda, I. Karube, S. Suzuki : Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 8, 2 8 9 ( 1 9 7 9 )
- 4) 大谷芳亨, 張田健一郎: 第19回下水道研究発表会講演集, p. 4 3 1 ~ 4 3 3 ( 1 9 8 2 )

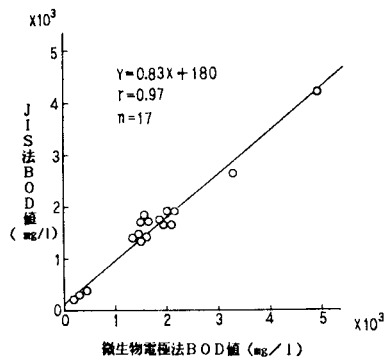


図10 BOD測定値の比較  
(醸酵工場廃液)

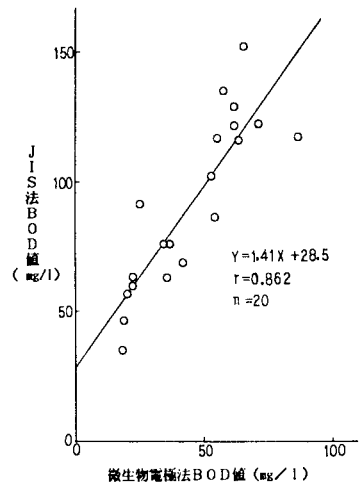


図9 BOD測定値の比較  
(A下水処理場曝気槽流入水)

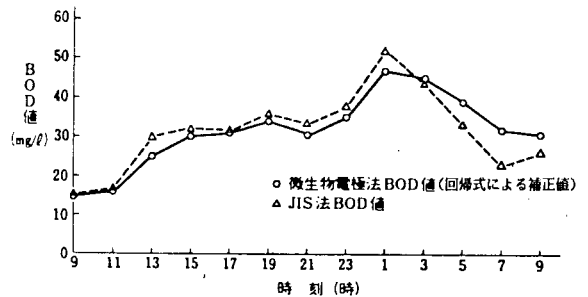


図11 BOD値の経時変化  
(B下水処理場曝気槽流入水)

表3 BOD迅速測定システムの仕様

項目	記 事
測定時間(測定周期)	20~40分
測定濃度範囲	0~50mg/lから0~500mg/l まで連続可変
再現性	± 3% フルスケール
固定化微生物膜の寿命	約1ヵ月
周囲温度	5~35℃
外形寸法	700(W)×500(D)×1650(H)
重量	約150kg
電源	AC 100V 15A