

自動計測用BODセンサーの前処理法に関する研究

豊田 忠宏*、田中 宏明*、南山 瑞彦*

*建設省土木研究所下水道部水質研究室

概要

下水道施設においては、施設の維持管理のため様々な水質のモニターが行われていが、有効な水質測定の方法として、近年様々な自動計測器が開発されてきている。土木研究所でも、自動計測装置の1つとしてモニタリング用のBODバイオセンサーの開発を行ってきた。しかし、実際の処理場での稼働試験を重ねた結果、自動計測装置を開発する際の問題として、検出装置としての性能面での問題とともに、維持管理面での問題も多いことが分かった。このような問題点を低減するための方法について検討を行った。

キーワード

下水処理場、自動計測、維持管理、前処理

1. はじめに

土木研究所では、下水処理水等の生物化学的酸素要求量(BOD)の迅速モニター用としてBODバイオセンサー³⁾⁴⁾⁵⁾(以下BODセンサーと記述する)の開発を行ってきた。BODとは、水中の有機物の生物化学的酸化において、消費する溶存酸素量(DO)を測定するものであり¹⁾、水質測定項目の中で重要な位置を占めるものである。しかし、通常測定に5日を要するため²⁾、短期間での測定を求める要望の高い項目である。これまでも分析室内で使用するラボ用のBODバイオセンサーについて開発を行ってきており⁴⁾⁵⁾、さらにモニター型のセンサーを試作し、下水処理場での設置実験を行う段階までに至っている。しかし、その際にいくつかの問題点が明らかになった³⁾。それらの問題点の多くは、バイオセンサーの理論や原理的なものよりも、試料の前処理や輸送等の段階で発生している。これらは、実験室内での実験では生じなかったものであるが、実際に下水処理場等での自動計測を行う際には、解決しなくてはならない問題である。また、これらの問題を明らかにし、改良を行うことは、BOD以外のモニター型のバイオセンサーを開発するに当たっても役立つと思われる。本稿では、BODセンサーを用いた処理場での稼働試験の中で、得られた知見を報告する。

2. BODセンサーの構成と課題

2.1 BODセンサーの概要

バイオセンサーとは、物質を識別する検出部であるリセプターに生体材料を使用しているセンサーである。BODセンサーでは、リセプターに水中のBODの有機物成分を代謝できる好気性微生物を膜状に成形したものをを用いている。この微生物がBOD成分を基質⁹⁾として利用する際に消費されるDO量は、基質濃度とある領域までは比例することが経験的、理論的に分かっている。そこで、あらかじめBOD標準液(以下、標準液)を用いてDO消費量と標準液の濃度についての検量線を作成し、試料を測定した時のDO消費量をBOD濃度に変換するものである。このBODセンサーに、下水処理場処理水等での自動計測が行えるように採水装置、制御装置を取り付けたものがモニター型BODセンサー(以下BODモニターと記述する)である。

2.2 BODモニターの構成

BODモニターの概要を以下に説明する。BODモニターは、図-1に示すように、センサー部、制御部、採水部で構成されている。センサー部は、リセプターとDO電極を組み合わせたBODセンサーと、センサーが試料を測定するフローセル、及びフローセル内を30℃に維持するためのヒーターからなる。フローセルは、試料水の拡

散速度をあげるためにマグネチックスターラーを有している。またリセプターとして、下水処理場放流先の水路から分離された有用細菌を合成樹脂であるポリビニルアルコール(PVA)で固定化した生物膜等を使用し、DO電極でDOの消費量を検出している。制御部は、3台のセンサー部を同時に制御できるようになっており、パーソナルコンピューターと出力機器から構成されている。採水部は処理場の最終沈殿池越流水を20l/minで、ポンプにより20lの検水槽に投入するようになっている。また検水槽内のDO制御のために、簡単なエアレーション装置を持っている。試料の採取とエアレーションはタイマーを用いて制御されている。

2.3 BODモニターの問題点

上記のBODモニターを使用して、実際に下水処理場での稼働試験を重ねた結果、いくつかの問題が発生した。それらの問題点を整理して以下に示す。

1) 試料のDO変動による影響

DO電極を用いるバイオセンサーでは、微生物膜内での酸素消費を測定することになるので、試料のDOがpHの緩衝液や標準液のDOと一致していることが必要である。試料のDOや温度が大きく変動する場合、フローセルの中のDOが一定しない可能性がある。JIS K3602⁶⁾で規定されたBODセンサーのDO制御

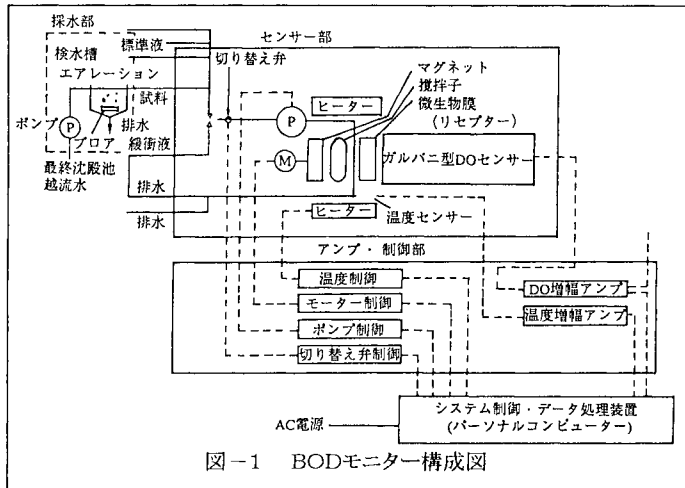


図-1 BODモニター構成図

方法は、試料と緩衝液を混合しエアを混入した後恒温状態とし、流路内でDOを飽和させて一定濃度とさせる。しかしフローセル内で気泡の生成・消滅が不規則に起こるため、DO電極を高感度化させた場合出力が不安定となり、低濃度のBODの測定は不可能になる。そのためBODモニターでは、試料を移送するラインに酸素を供給するようになっておらず、DO濃度を飽和にする工程として、検水槽において曝気を行っていた。しかし実際にセンサー部に移送される下水処理水のDOは、3~7mg/l、水温についても5~25℃の大きな変動があった。そのためセンサーに移送されるDOは非常に不安定であり、BODセンサーの出力の変化がリセプターの微生物の活性によるものか、水温等の影響による試料のDO変化によるものか判定できなかった。

2) 移送チューブ内の微生物増殖による妨害

センサーへの移送流路内での微生物系スライムの発生が見られ、検水槽で飽和させた試料のDOを減少させる原因となっていた。また、管を閉そくするので、試料の移送速度に対しても影響を与えたと考えられた。スライム発生の原因としては、BODモニターではセンサー部に試料を送るときに電磁弁の切り替えにより試料や標準液等の交換を行うため、電磁弁の閉められた状態では移送流路内に試料、緩衝液、標準液が停滞し、流路内に混入した微生物が増殖しやすい環境となること。その他、移送チューブ内の掃流力が小さいこと、チューブ内に洗浄工程がないこと、試料の停滞時間が長いこと等が原因として考えられた。この微生物系スライムの発生によって、チューブ内で試料、緩衝液、標準液がそれぞれ停滞している間にDOの低下が起こり、それらが供給開始された直後には、DOの低下の影響を強く受ける等と言った問題が発生した。

3) 標準液の劣化

BODの計測では、標準液に対するBODセンサーの出力より求めた検量線によって試料のBOD濃度を計算する。そのため、標準液の品質の変化が、BODの計測値に

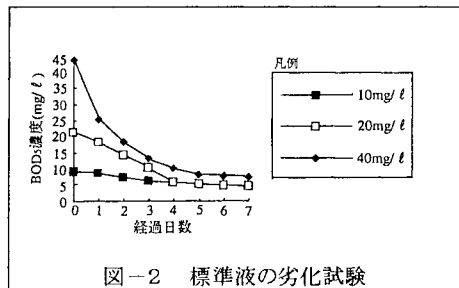


図-2 標準液の劣化試験

大きな影響を与える。稼働試験においては、週1回の交換で標準液の劣化が見られたため、どの程度の速さで劣化するかを検討した。図-2に示したようにグルコース・グルタミン酸を標準液とした場合、20℃での保存では、約3日間で大幅な濃度の低下を起した。そのため、劣化を防ぐ検討の必要があることが分かった。

2.4 BODモニターの改良

2.3の結果をもとに、BODモニターに対して改良を加える検討を行った。BODモニターの、最も大きな改良点は、前処理部を新たに設けたことである。前処理部の構成を示したものが図-3である。前処理部の設置の主な目的は、試料のDOと水温のコントロールである。前処理部では、1lの調整槽の中にエアポンプとDO計を連動させたDO制御部と、ヒーターと水温計を連動させた水温制御部を持ち、採水部によって一旦検水槽に採水された試料を2次的にダイヤフラムポンプによって調整槽へ連続注水し、DO・水温の調整を行う。これらの制御は緩衝液についても同様であり、標準液については、貯留槽そのものが調整槽となっている。この結果、水温は常温～80℃、DOは5～15mg/lの間でそれぞれ±0.1℃、±0.1mg/lの任意の指示値でコントロールすることが可能となった。

また微生物の繁殖抑制のために、それぞれの調整槽の中で紫外線(UV)ランプを点灯し、殺菌を行うこととした。また、移送流路内での微生物系スライムの発生抑制対策として、流路内に試料が停滞しないような流路構造をつくった。この新たにつくった流路構造によって、基本的に流路で試料、標準液、緩衝液が停滞することはなくなった。また、このバイパスとして使用する流路は洗浄効果を上げるため、通常の測定時に使うローラーポンプでの流量(4ml/min)の約10倍(50ml/min)で通水を行い、付着するスライムが剥がれ易い構造とした。

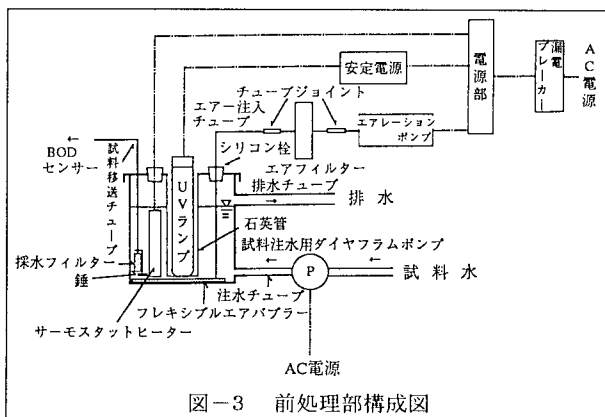


図-3 前処理部構成図

3. 改良したBODモニターでの実験と結果

この新たに改良したBODモニターで、再度処理場での稼働調査を行い機能の実験を行った。その結果を以下に述べる。

3.1 試料のDOの制御

前処理部により水温を28℃、DO7.5mg/lに制御し、数カ月のモニタリングを行った。水温については、緩衝液、標準液で設定温度に制御できたが、下水処理水を試料とした場合、調整槽内での滞留時間を短く取っていたため、試料の水温が10℃以下になった場合には、18℃までしか水温が上がらず、設定温度まで制御されない場合があった。DOについても試料では3～7mg/lの間で変動しており特にDOの低いときには確実に制御できない場合があった。そのため適切な制御効率を得るための検討を行った。

(1) 水温制御検討

あらかじめ水温の異なる検水を調整し、調整槽におけるヒータの加温状況を測定しながら、水温が定常状態になるまでに必要な滞留時間の測定を行った。検討結果を表-1に示した。この結果から、5℃程度の低温水を28℃に制御するためには、約3分の滞留時間が必要であることが分かった。

表-1 水温が定常になるために必要な滞留時間

注水DO (mg/l)	2.3	3.5	4.1	5.5	6.2	7.3	8.5
定常DO (mg/l)	7.8	7.8	7.9	7.8	7.9	7.9	8.0
曝気時間	3'15"	2'50"	2'32"	2'11"	1'47"	1'02"	0'34"

(2) DO制御検討

DOを異なる濃度に調整した検水を用いて調整槽内でDOが定常になるまでに必要な曝気時間測定した。検討結果を表-2に示す。この表から前処理槽内でDOが定常になるためには最低でも5分間必要であるこ

とが分かった。

表-2 DOが定常になるまでの曝気時間

注水DO (mg/l)	2.3	3.5	4.1	5.5	6.2	7.3	8.5	9.4
定常DO (mg/l)	7.8	7.8	7.9	7.8	7.9	7.9	8.0	7.9
曝気時間	4'22"	4'20"	4'05"	3'52"	3'15"	2'51"	2'40"	3'10"

水温:28℃ 曝気:連続曝気

(1), (2)の結果を併せて考えると、この装置で調整槽内の滞留時間を5分間とれば、前処理部で十分な水温・DOの制御を行うことが出来るということが分かった。この条件を用いて、前処理部によって制御した結果、試料のDO変動が測定値に与える影響は解決された。

3.2 移送流路内の微生物系スライムの抑制

処理場での実験の結果では、バイパス流路を使用した改良により、流路内での微生物の発生が抑止され、微生物によるDO濃度の低下現象は見られなくなった。改良前後の移送チューブの状態も、改良後のチューブでは汚れが少なく、微生物の繁殖が抑えられていることが分かった。この結果から、従来は2週間に1度行っていた移送チューブの交換頻度を1か月に1度にすることができるようになった。

3.3 標準液の劣化の低減

対策としては、現在毎日行っているBODの検量線の作成を、週1回の標準液の交換時のみ行う方法を検討した。この方法では、BODセンサーの出力が1週間安定していることが必要であるが、BODセンサーの検量線が毎日変化するため、適用できないことが分かった。このため、標準液の濃度を1週間低下させずに安定させる対策として、UV照射による微生物の繁殖抑制法を検討した。この方法によって行われた標準液の劣化試験の結果を図-4に示した。この図に示した通り、UVの照射により標準液の急激な劣化は抑えられた。この結果により、試料、標準液、緩衝液の各調整槽にUVランプをそれぞれ設置することが劣化防止に有効であった。しかし、標準液の若干の濃度低下は避けられなかった。そのため、あらかじめ標準液の一次反応的⁹⁾な劣化の反応係数を算定し、経過時間を考慮して標準液濃度の変化を考慮した更正を自動的に行うこと等が対策として考えられる。

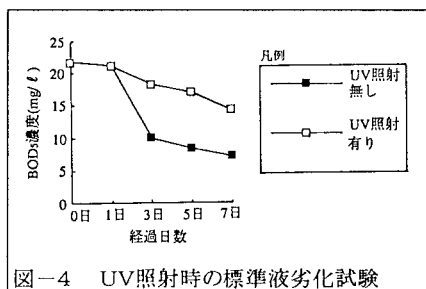


図-4 UV照射時の標準液劣化試験

4. まとめ

BODモニターの現地設置調査によって得られた知見に基づいて、新たにBODセンサーを改良し、前処理部を開発した。この改良により、UVランプによる標準液の劣化防止、DO・水温を制御する前処理部の新設、試料、標準液、緩衝液の流路構造の変更による移送流路内の微生物スライムの抑制対策等を行った。その結果、DO・水温制御、標準液の劣化対策、移送部の微生物対策について良好な効果がみられた。

実験室内での装置をモニター化する場合には、様々な問題が発生するということが分かった。また、これらを解決するためのいくつかの方法を示した。しかし、これらの他にも長期でモニターを行う場合にはさらに課題が発生することが考えられる。今後も実用化のための対応策について、より有効な方法の検討を行っていく。

5. 謝辞

最後に、調査にご協力頂いた札幌市下水道局の担当者の方々に感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 松尾, 大垣, 浅野, 宗宮, 丹保, 村上: 水質環境工学, 技報堂出版, 1993
- 2) 日本工業標準調査会: 工業排水試験方法 JIS K 0102, 日本規格協会, 1986
- 3) 田中, 中村, 南山, 豊田: モニター型BODバイオセンサーの開発(第1報), 土木技術資料35-12, 建設省木研究所, 1993
- 4) 建設省: バイオセンサーに関する研究, バイオテクノロジーを活用した新排水処理システムの開発報告書, 建設省, 1991
- 5) 中村, 田中: BOD測定用バイオセンサーに関する研究, 下水道協会誌論文集, 第28巻, 324号, 1991
- 6) 日本工業標準調査会: 微生物電極による生物化学的酸素消費量(BOD₅)計測器 JIS K 3602, 日本規格協会, 1991