

事業所排水の生物化学的酸素要求量 (BOD) 検査における 光学式センサ法の特性評価

和田理誠

Characterization of the Optical Dissolved Oxygen (DO) Sensor Method
for Biochemical Oxygen Demand (BOD) in Industrial Wastewater

Risei WADA

事業所排水試料を対象とした BOD 分析の DO 測定方法について、公定法の中で最も新しい手法である光学式センサ法が、これまで採用してきたよう素滴定法の代替法として活用できるか評価することを目的として、模擬排水と実排水試料による比較試験を行った。水質の異なる模擬排水を用いた試験により、光学式センサ法は、よう素滴定法と同等の結果が得られるとともに、作業効率に優れることが確認された。また、実排水試料をよう素滴定法と光学式センサ法により測定し、得られた BOD 値を比較した結果、ほぼ同値で高い相関が確認された。これらの結果から、当センターの事業所排水分析において、光学式センサ法は、よう素滴定法を代替できる方法であると評価できた。

1. はじめに

生物化学的酸素要求量 (BOD) とは、水中の有機汚濁の指標であり、水試料を 20°C で 5 日間暗所保存したときに好気性微生物によって消費される溶存酸素量 (DO) から算出される水質項目である。BOD については、水質汚濁防止法をはじめ、下水道法や浄化槽法でも排水基準が規定されており、我が国では有機物の代表的な指標項目とされている。当センターでは、水質汚濁防止法に基づく、県内の事業所排水の監視を行っており、BOD が規制対象となる事業所排水は多く、測定頻度が特に高い項目である。

BOD 測定の公定法は、日本産業規格 JIS K 0102 で定められるよう素滴定法 (以下「滴定法」という)、ミラー変法、隔膜電極法および光学式センサ法 (以下「光学式」という) といった 4 種類の方法が規定されている¹⁾。環境省が実施した令和 3 年度統一精度管理調査結果によると、それぞれの方法の利用機関数は、滴定法が 45 機関、隔膜電極法が 260 機関、光学式が 38 機関であった²⁾。当センターでは、これまで滴定法により BOD を測定していたが、この方法は、旧来からある分析法で高額な機器が不要であり、試料中の塩分の影響を受けない等の利点がある反面、手分析の作業が煩雑であることや、滴定操作による誤差が生じやすいこと、試薬に毒劇物を用いること等が課題とされてきた。このため、測定操作が比較的簡便な隔膜電極法が公定法に採用されると、この方法を用いる分析機関が増加したが、電極部がデリケートであり、良好な状態の維持に大変な手間がかかる問題があった。例えば、測定中に隔膜に接している部分では酸素が消費されるため、電極に接する試料水に一定の流速が必要となることや、電極の隔膜が油分による汚れの影響を受けやすく、内部液とともに定期的に交換が必要であること等、測定およびメンテナンスに細心の注意と労力が必要である。

一方、近年公定法に追加された光学式は、測定操作が

簡単で、毒劇物を使用する必要がない。測定時に酸素を消費せず、機器のメンテナンスもセンサーキャップを 1 ~ 1.5 年間隔で交換するだけで良好な状態に維持できる。

ただし、滴定法³⁻⁷⁾や隔膜電極法⁸⁻¹²⁾では、BOD 分析に関する様々な評価が行われているものの、光学式は比較的新しい手法であることから、詳細な文献情報がない。

以上から、本研究では当センターにおける事業所排水を対象とした BOD 分析における光学式の信頼性を評価するため、様々な水質条件で調製した模擬排水を用いて光学式の特性評価を行うとともに、実際の事業所排水試料の BOD 分析について、滴定法と光学式の比較評価を行った。

2. 光学式センサの原理

光学式の DO 測定は、基本的にセンサ内における蛍光強度の変化を利用する方法である。センサ内の蛍光物質は、励起光を受けると励起状態となり、その後基底状態に戻る際に蛍光を発生する。蛍光物質近傍に酸素分子が存在すると、励起状態の蛍光物質に酸素分子が衝突することで、励起エネルギーが酸素分子に奪われ、蛍光の発光強度が弱くなる。この関係は次の Stern-Volmer の式で示される。

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV}[O_2]$$

I_0 : 参照 (無酸素) 蛍光強度

I : 測定された蛍光強度

τ_0 : 参照 (無酸素) 蛍光寿命

τ : 測定された蛍光寿命

K_{SV} : 蛍光物質の特性である蛍光消光定数

$[O_2]$: 酸素濃度

つまり、蛍光強度は酸素分子の濃度に反比例するため、蛍光強度の低下から DO が計測できる。

また、蛍光を利用する光学式には、蛍光強度を計測する方式の他に、新たな方式としてパルス発光による蛍光の位相のずれを利用する方法がある¹³⁾。これは Stern-Volmer の式より蛍光の減衰時間が酸素濃度に反比例することを用いるもので、蛍光の減衰時間を位相のずれにより測定し、DO を求めることができる。

3. 実験方法

3. 1 模擬排水を用いた試験

3. 1. 1 実験条件

光学式センサ法の特性を評価するため、DO、水温、塩分、色相および濁度の異なる模擬排水を調製し、滴定法と光学式で DO を比較した。

各模擬排水の調製には、JIS K 0102 21「生物化学的酸素要求量 (BOD)」¹⁾に準じて、空気を曝気して DO を飽和させた希釈水 (以下「飽和水」という) を用いた。

光学式センサは、4010-1W IDS ProOBOD (YSI 製) を用いた。この光学式センサはパルス方式であり、センサ先端に付属したスターラーで測定時に一定の速度で試料水を攪拌できる。また、測定前に水飽和した空気により校正を行い、DO (mg/L) を測定した。

なお、測定は各模擬排水について 2 回ずつ行い、それらの平均値で評価した。DO の測定方法は JIS K 0102 32.1「よう素滴定法」¹⁾および JIS K 0102 32.4「光学式センサ法」¹⁾に準拠した。

3. 1. 2 中低 DO での応答性について

DO の異なる模擬排水として、飽和水、飽和水に室温 (20℃) で 5 分間窒素ガスを曝気した水 (以下「中 DO 水」という) および飽和水に室温で 10 分間窒素ガスを曝気した水 (以下「低 DO 水」という) を用いた。飽和水の DO を 100% として、中 DO 水および低 DO 水中の DO の応答性を比較した。

3. 1. 3 温度の影響について

BOD 測定において、5 日目の DO 測定は 20℃ で保管した試料を対象とするため、検体の温度は約 20℃ である。また、低温の検体を 20℃ で保管すると過飽和になるため、0 日目の DO 測定時にも約 20℃ にしておくことが一般的である。しかしながら、本試験では測定法の温度による影響を確認するため、温度の異なる模擬排水の DO を測定し、比較した。模擬排水は、室温で調製した飽和水を開放系のビーカーに入れ、冷蔵庫内で静置し 10℃ まで冷却したものと、温水浴内で静置し、35℃ まで加温したものをを用いた。それらを室温で放置したフラン瓶に移し入れた後に、直ちに DO を測定した。20℃ の飽和水の DO を 100% として、模擬排水の DO の割合を比較した。

3. 1. 4 塩分の影響について

塩分の異なる模擬排水として、質量体積パーセント濃度が 1% および 3% となるよう飽和水に NaCl を溶解し、室温で 30 分間空気を再曝気した。飽和水 (塩分 0%) の DO を 100% として、塩分変更後の DO の割合を算出した。

なお、光学式では、水中の酸素分圧から得られる DO の飽和度%が mg/L 濃度に変換されるが、飽和 DO 値 (mg/L) が変化すると正しい DO 値 (mg/L) に変換されない。塩分は飽和 DO 値に影響するため、測定前に装置に塩分を手動入力し、飽和 DO 値の補正を行った。

3. 1. 5 色相の影響について

色相の異なる模擬排水として、体積パーセント濃度 0.1% 食用色素水溶液 (東京化成工業株式会社製) の赤 104 号、緑 3 号および黄 4 号をそれぞれ体積パーセント濃度が 0.0001% となるよう別々の飽和水に添加し、室温で 30 分間空気を再曝気し、3 種の色相の飽和水を調製した。飽和水の DO を 100% として、色相変更後の DO の割合を比較した。

3. 1. 6 濁度の影響について

濁度の異なる模擬排水として、ポリスチレン濁度標準液 (100 度) (関東化学株式会社製) を、1L メスフラスコに 100mL 添加し、飽和水でメスアップ後、室温で 30 分間空気を再曝気し、換算濁度 10 度としたもの (以下「低濁水」という) と、カオリン濁度標準液 (1000 度) (関東化学株式会社製) を、1L メスフラスコに 50mL 添加し、飽和水でメスアップ後、室温で 30 分間空気を再曝気し、換算濁度 50 度としたもの (以下「高濁水」という) を調製した。飽和水の DO を 100% として、模擬排水の DO の割合を比較した。

また、これらの模擬排水の浮遊物質質量 (SS) を JIS K 0102 14¹⁾に準じて 3 回測定し、平均値を算出した。

3. 2 事業所排水を用いた試験

福井県内の業種の異なる様々な事業所排水 39 検体について、BOD を滴定法と光学式で測定し、得られたそれぞれの値の相関を評価した。BOD は JIS K 0102 21¹⁾に準拠して分析し、植種は BI-CHEM™ BOD Seed (Novozymes Biologicals, Inc. 製) を用いた。

4. 結果および考察

4. 1 模擬排水を用いた試験

4. 1. 1 中低 DO での応答性について

DO の異なる模擬排水について、滴定法および光学式で DO を測定した結果を図 1 に示した。両測定法で、飽和水、中 DO 水、低 DO 水の窒素の曝気時間順で DO が低下し、中 DO 水と低 DO 水の低下の度合いは測定法による大きな差異は見られなかった。このことから、DO の高低にかかわらず、光学式でも問題なく測定可能であると評価できた。

また、滴定法では、試薬の添加や転倒混合の操作、沈殿の沈降を待つ時間が必要であるため、1 試料あたりの測定時間はおよそ 30 分間かかるのに対し、光学式ではそのような前処理が不要であるため、数分で測定ができ、作業効率に優れていると評価できた。

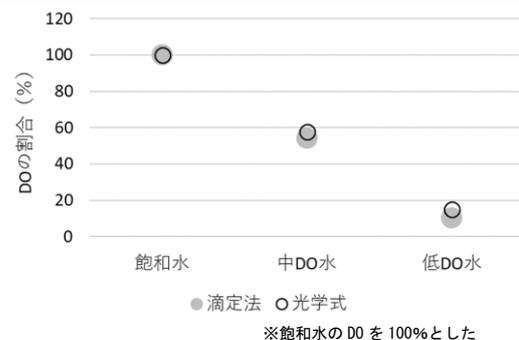


図 1 中低溶存酸素量での測定法による差異

4. 1. 2 温度の影響について

温度の異なる模擬排水について、滴定法および光学式で DO を測定した結果を図 2 に示した。20℃の飽和水に対して、10℃の模擬排水では両測定法で DO が上昇しており、35℃では DO が低下していた。この傾向は、水温が低いと酸素が水中に溶解しやすく、逆に高いと水中に溶解しにくいという基本的な性質によるものであり、水温変化による飽和 DO の変化が原因と考えられる。つまり、10℃の模擬排水は飽和 DO の増加に伴い温度調整中に大気から酸素が溶解し、一方、35℃の模擬排水は飽和 DO の減少に伴い水中の溶存酸素の一部が気化したことが原因と推察される。

両測定法による測定値の違いに着目すると、35℃の飽和水の DO について、滴定法が光学式よりも 5%程度高い値を示した。この原因としては、滴定法では 35℃の模擬排水をフラン瓶に入れた際に模擬排水の熱がフラン瓶に奪われて水温が下がり、その後の試薬添加等で大気中の酸素が検水中に溶解することで、正の誤差が生じた可能性が推察された。一方で光学式では模擬排水をフラン瓶に移し替えた後、直ちに密栓され、DO 測定時も電極で検水を密封しながら測定するため、大気からの酸素の溶解が少なく、滴定法に比べて 35℃の模擬排水の DO を正確に測定できたと考えられた。したがって、測定操作中の水温変化に対しては滴定法よりも光学式の方が優位であることが示唆された。

なお、35℃と 20℃の飽和水 DO の差は 10%程度と大きいことに注視すべきである。つまり、測定作業中における水温変化は DO 測定値に及ぼす影響が大きい。同一検体の 0 日目と 5 日目の DO の消費量を計測する BOD 測定では、水温変化による DO 値の変化が BOD の測定誤差につながるため、いずれの測定方法を用いたとしても 20℃に近い水温で測定することが重要である。

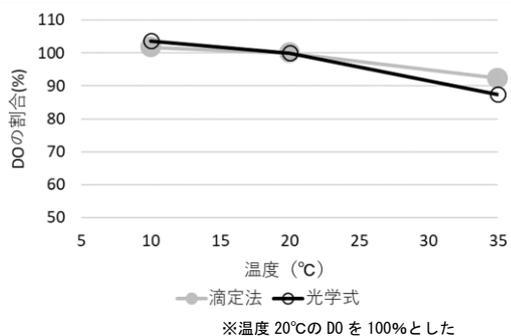


図 2 温度の違いによる DO の変化

4. 1. 3 塩分の影響について

塩分の異なる模擬排水について、滴定法および光学式で DO を測定した結果を図 3 に示した。また、JIS K 0102 表 32.1¹⁾で示されている塩分と飽和 DO との関係により算出した理論値も図 3 に併せて示した。DO は塩分の増加に伴い減少しているが、これは、ヘンリーの法則により、塩分が増加すると飽和 DO が減少することによるものである。

両測定法とも塩分の増加に伴う DO 減少に应答できていたが、光学式の方が理論値に近く、優位性があると評価できた。

4. 1. 4 色相の影響について

色相の異なる模擬排水について、滴定法および光学式

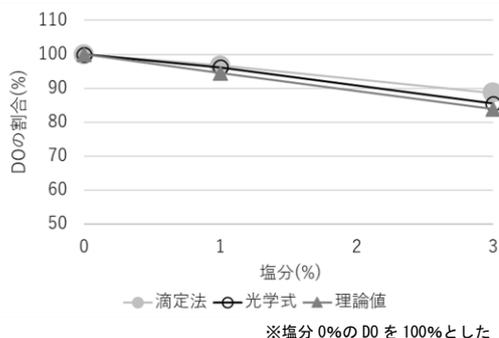


図 3 塩分の違いによる DO の変化

で DO を測定した結果を図 4 に示した。いずれの食用色素を用いた場合でも、両測定法で DO の差異は小さく、色相による影響はほとんどなかった。ただし、黄 4 号を用いた際に、滴定法の DO が僅かに高値を示した。これは、色相の変化が滴定の終点の目視判断に影響した可能性が高い。このことは、滴定法が、染色系事業所からの排水にみられる着色排水で滴定誤差が大きくなる懸念があることを示唆している。福井県では地場産業として繊維産業が盛んであり、染色整理業の事業所が多いことから光学式が優位であると評価できる。

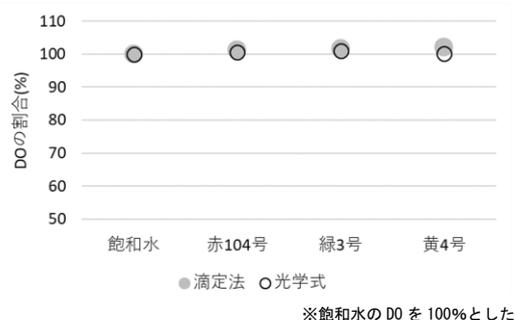


図 4 色相の違いによる DO の変化

4. 1. 5 濁度の影響について

濁度の異なる模擬排水について、SS の結果を表 1 に示した。飽和水と低濁水は 1 mg/L 未満、高濁水は 14 mg/L であった。

飽和水および低濁水について、滴定法および光学式で DO を測定した結果を図 5 に示した。換算濁度 10 mg/L の低濁水については、両測定法の DO の差はほとんど見られず、濁度による影響はないことが確認できた。

次に、高濁水について、滴定法および光学式で DO を測定した結果を図 6 に示した。換算濁度 50 mg/L の高濁水についても光学式の DO は飽和水とほぼ同値を示

表 1 模擬排水の SS

試料	SS (mg/L)
飽和水	<1
低濁水	<1
高濁水	14

した。この結果により、濁度やSSは光学式のDO測定に影響を及ぼさないことが示された。

一方、滴定法においては、高濁水のDOは飽和水に比べて低値を示した。これは、高濁水の調製で用いたカオリン濁度標準液中に、ホルムアルデヒドが含まれており、滴定法で使用する試薬のよう素が還元され³⁾、その分の滴定量が減ることでDOの測定値が真値よりも低く計測されたためと考えられた。還元性物質を含む試料のDOを滴定法で測定する場合、JIS K 0102では、試薬の変更や補正が必要であり⁴⁾、分析操作は煩雑となる。また、本試験のようにDO測定時に還元性物質の混入に気付かない場合には、正しいDO測定が行われず、誤ったBODを計測する危険性がある。一方で、光学式では原理的に酸化剤および還元剤の影響を受けないため、この点においても優位性が示された。

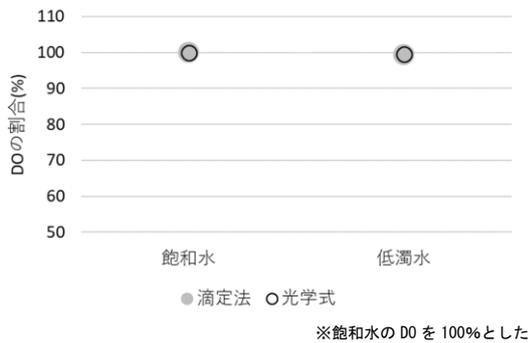


図5 濁度の違いによるDOの変化（低濁度）



図6 濁度の違いによるDOの変化（高濁度）

4. 2 事業所排水を用いた試験

県内の事業所排水39検体分について、滴定法と光学式でBOD測定を行い、その関係を図7に示した。原点を通る直線で近似したところ、傾きはほぼ1となり、かつ、相関係数は0.99となり非常に良い相関を示した。また、業種による偏りや特異性は確認されなかった。

このことから、光学式によるBOD値は、滴定法によるBOD値とほぼ同値が得られることが確認できた。

5. まとめ

模擬排水および事業所排水を用いて、光学式センサ法の特性の把握および滴定法による測定値と比較評価を行った。

その結果、下記のことが確認できたことから、光学式センサ法は、当センターにおける事業所排水を対象とした

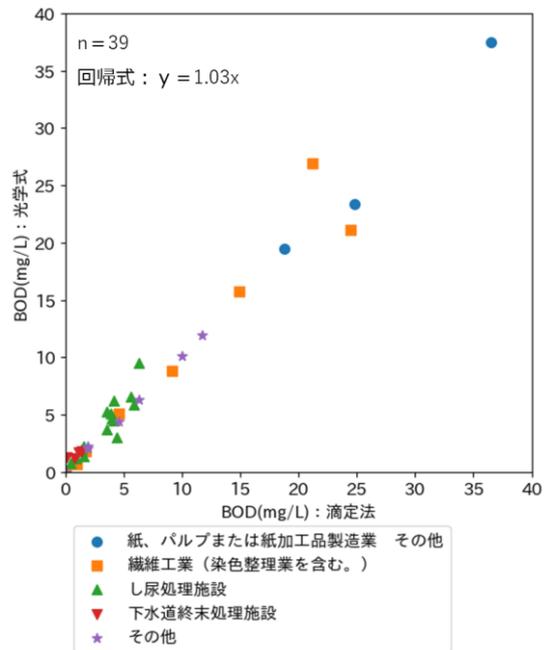


図7 滴定法と光学式によるBOD値の相関

BOD分析において、よう素滴定法を代替できる方法であると評価された。

- DO、塩分、色相および濁度の異なる模擬排水の試験から、光学式センサ法はよう素滴定法と比較して劣る点はみられず、作業効率に優れることが確認された。
- 様々な業種の実際の事業所排水を用いた試験から、光学式センサ法を用いたBOD値は、よう素滴定法の値とほぼ同値で高い相関があり、業種による偏りや特異性がないことが確認された。

参考文献

- 1) 日本規格協会：工場排水試験方法，JIS K 0102，(2016)
- 2) 環境省：令和3年度環境測定分析統一精度管理調査結果，(2022)
- 3) 三木和夫：BOD測定法に関する2,3の検討，島根女子短期大学紀要，8, 37-39(1970)
- 4) 早川亮太，伊藤啓子：ウィンクラー法における溶存酸素固定沈殿物の安定性について，日本環境衛生センター所報，1, 34-37(1974)
- 5) 三沢静雄，加藤繁雄：BOD測定法の検討，環境技術，10(2), 143-148 (1981)
- 6) 古塩英世，林久緒，畑憲治，桜木進：COD, BOD分析における精度及び誤差要因等に関する若干の知見，川崎市公害研究所年報，16, 27-34(1989)
- 7) 永井里央，貴島宏，尾辻裕一，宮ノ原陽子，坂元克行，長井一文：事業所排水のCODとBODの関係性について，鹿児島県環境保健センター所報，12, 100-104(2011)
- 8) 山下悟，鈴木寿一，横田秀幸，市川修三：滴定法と溶存酸素計によるBOD試験の比較検討，札幌市衛生研究所年報，7, 141-144(1980)
- 9) 田中秀穂：DOメータをBOD測定に使用する際の

問題点の検討, 大阪府公害監視センター所報, **8**, 139-150(1987)

10) 川島月夫, 赤塚正明, 稲本信隆, 目原克彦: 隔膜電極法による BOD 測定について, 鹿児島県環境センター所報, **1**, 182-183(1984)

11) 高見勝重, 小田國雄: 生物化学的酸素消費量の測

定に関する共同実験結果, 分析化学, **38**(1), T9-T14 (1989)

12) 長谷隆仁: ウィンクラー法と隔膜電極法の比較, 埼玉県環境科学国際センター報, **1**, 1-5 (2000)

13) 株式会社ティ・アンド・シー・テクニカル: 溶存酸素測定技術解説, 1-16(2022)