<ノー卜>

活性汚泥を用いる迅速 BOD の測定法

宮 脇 美由貴*

古 川 正 道*

鎌 田 栄二郎*

Rapid BOD Measurement Using Activated Sludge

Miyuki MIYAWAKI*, Masamichi FURUKAWA* and Eijiro KAMATA*

* Government Industrial Research Institute, Nagoya, 1-1 Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya, Aichi 462 Japan

Abstract

A rapid and simple method for estimating BOD in waters was investigated by using a DO (Dissolved Oxygen) electrode and activated sludge acclimated to substrates. When the substrate was not added to the ML (Mixed Liquor) saturated with DO, a negative straight line for the DO decrease was obtained against the time signifying endogenous respiration of the activated sludge. On the other hand, when sodium sulfite or organic compounds was added as the substrate to the ML after a few minutes, the negative straight line with the similar slope to that obtained initially was obtained again, after a steep decrease in DO concentration due to the biological oxidation of the substrate with the DO. The difference in DO concentration between two negative straight lines obtained before and after the addition of the substrate is directly proportional to the concentration of added substrate. This DO consumption is applied to determine the rapid BOD (BOD_r). The time required to measure the BOD_r is about 10 min. The present method was applied to the estimation of the BOD_r for some typical organic substrates such as ethanol, phenol, and glucose-glutamic acid with satisfactory results.

Key words: rapid BOD measurement, acclimated activated sludge, DO electrode, biological wastewater treatment

1. はじめに

活性汚泥法による排水処理工程において、流入排水中に含まれる生物学的に分解可能な有機物量を迅速に把握し、適正な排水処理工程の維持管理を行うことが求められている。そのためには、排水中の BOD の迅速な測定法の確立が必要とされる。Karube et al.¹⁾、鈴木ら²⁾は固定化微生物膜電極を用いる迅速 BOD 測定装置を開発した。Siepmann³⁾は外気を遮断したバイオリアクター中で活性汚泥懸濁液と検水を混合、循環させ、反応前後の溶存酸素(DO)濃度の差から迅速 BOD を求める測定装置を開発した。また、石原ら^{4),5)}も活性汚泥を用いる迅速 BOD 測定装置を開発した。石原

ら^{4),5)}の方法では、活性汚泥の内生呼吸により、活性汚泥懸濁液中の DO が消費され、DO 濃度がゼロの状態では検水を添加し、直ちに一定条件でばっ気して、反応終了後急激に DO 濃度が増加を開始するまでの時間を自動計測し、予め作成された BOD 量と生物学的酸化所要時間との関係から BOD 濃度を求めている。

本研究は、DO を飽和した活性汚泥懸濁液中でばっ気することなく、簡易、迅速に BOD (迅速 BOD: BOD_r) を測定する方法に関するものである。

本法においては、検水中の基質によく馴致された活性汚泥懸濁液を、均一に攪拌しながらばっ気して DO を飽和した後、DO 電極を用いて DO 濃度を連続的に計測する。このとき DO 濃度は活性汚泥の内生呼吸作

* 名古屋工業技術試験所 〒462 名古屋市北区平手町一丁目1番地

用により直線的に減少するが、基質を添加するとその生物学的酸化反応の進行の結果、DO 濃度は急激に減少した後に安定化し、再び直線的な減少曲線を示す。その際、基質添加前と安定化後における DO 濃度の減少曲線の勾配が等しくなり、ここで成立する平行線の間の DO の濃度差が基質の添加量に比例する。本法はこの現象を利用して短時間に BOD を求める方法である。

2. 実験方法

2.1 活性汚泥

活性汚泥は、都市下水処理の返送汚泥をばっ気槽に分取し、基質としてグルコース・グルタミン酸、フェノール・酢酸、メタノール・エタノールの等量混合物に、それぞれ十分馴致されたものを実験に用いた。

2.2 測定機器

2.2.1 BOD 反応槽

ばっ気装置、攪拌機、温度および pH 自動調整装置付きの角形の透明塩化ビニル製（容量 6 l）を用いた。

2.2.2 DO メーター

エーブル製 M1032型を用いた。

2.2.3 記録計

CHINO 製 EB22005型を用いた。

3. 迅速 BOD の測定方法

BOD 反応槽中に、MLSS 濃度が $3,000 \sim 4,000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ となるように活性汚泥懸濁液を 5 l とり、温度 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 7 \pm 0.2$ に調整し、攪拌、ばっ気しながら DO を飽和する。MLSS 濃度は JIS K 0102 の懸濁物質の測定方法に基づき、重量分析法により測定する。活性汚泥懸濁液は DO を飽和した後、ばっ気を停止し、DO 濃度の減少曲線を連続的に計測する。3～4 分間経過後、基質を含む検水を添加すると、生物学的酸化反応の進行の結果、DO 濃度が急激に減少した後、再び安定化し、直線的な減少曲線を示す。検水添加前の DO 濃度の減少曲線の勾配と検水添加後の DO 濃度の減少曲線の勾配が等しいとき、両者の濃度の差から消費 DO 濃度を求め、その値を 5 倍（活性汚泥懸濁液容量：5 l）したものが BODr の測定値となる。BODr の測定値は、 $\text{gO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$ （基質添加の場合）または $\text{gO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ （検水添加の場合）として表示する。検水添加量は 100 ml までとする。測定時間は通常約 10 分である。ただし、反応の遅い場合には、基質添加後 DO 濃度が再び直線的な減少勾配を示すのに 15～20 分を要することがある。

4. 実験結果および考察

4.1 基礎的条件の検討

4.1.1 亜硫酸ナトリウムによる検討

検水添加の前後における活性汚泥懸濁液中の DO 濃度の減少曲線の勾配の平行性と、その平行線の間の DO 濃度の差から求められる DO 消費量の定量性を確認するために、ばっ気槽中の酸素移動速度測定に用いられている亜硫酸ナトリウム酸化法により検討した。亜硫酸イオンの酸化触媒として、硫酸コバルト ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を $0.24 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (Co として $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) 添加した後、10% 亜硫酸ナトリウム溶液を調製後直ちに添加する。なお亜硫酸ナトリウムの力価はヨウ素滴定法により標定した。活性汚泥懸濁液中に一定量の亜硫酸ナトリウムを添加した場合の DO 濃度の減少曲線を Fig. 1 に示した。亜硫酸ナトリウムとして 200 mg (力価 0.96) 添加、すなわち DO 消費量として $24.38 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($4.88 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) まで DO は定量的に消費された。この範囲では、DO 濃度の減少曲線はブランク（検水添加前）の DO 濃度の減少曲線に平行な直線を引くことができる。

本法は、外気と接触した状態で測定を行うため、液

Fig. 1 Profile of DO decreased by addition of sulfite ion. Amounts of Na_2SO_3 added (mg): 1=50, 2=100, 3=150, 4=200, 5=250. The range represented by ΔO_2-1 , ΔO_2-2 , ΔO_2-3 , ΔO_2-4 or ΔO_2-5 shows the DO consumption by sulfite ion.

面から酸素の溶け込みの影響があり、酸化反応終了時点の DO 濃度が低くなると、Fig. 1 の 5 のように反応終了後の DO 減少曲線がブランクのそれと平行にならない場合がある。このようなときには、消費 DO 量の測定誤差が大きくなるが、反応終了後にわずかも平行な部分が見られる場合は、測定誤差はそれほど問題にならない。液面からの酸素供給による測定誤差を低減するためには、基質による DO 消費が検水添加時の DO 濃度の 40~50% までになるような条件下で測定を行うとよい結果が得られたので、汚泥濃度、基質添加量を検討し、このような条件下で測定を行うことが必要である。

4.1.2 活性汚泥濃度の影響

基質に対する活性汚泥による DO 消費量と活性汚泥濃度との関係を調べるため、活性汚泥懸濁液の MLSS 濃度 2,000~6,000mg・l⁻¹ の範囲で、基質を一定量 (10 mg) 添加した場合の DO 消費量 (ΔO_2) を測定した (Fig. 2)。その結果、MLSS 濃度 3,000~5,000mg・l⁻¹ の範囲でその DO 消費量 (ΔO_2) は一定であった。しかし、その勾配は後述の Fig. 3 に示したように活性汚泥の濃度等により異なるから、その勾配を確認できる程度に DO 濃度の減少を計測した後、検水を添加する。

4.1.3 検水添加量の影響

検水添加量の測定値への影響を調べるために、基質の一定量を添加すると同時に蒸留水を 50~200ml 加えた場合の DO 消費量の測定結果を Table 1 に示した。検水添加容量が 100ml で -3%, 150ml で -7% の誤差となるから、検水添加容量は 100ml 以内が望ましい。

4.2 迅速 BOD の測定

グルコース・グルタミン酸馴養汚泥とその基質による DO 消費量、すなわち BOD_r の測定例を Fig. 3 に示した。ブランクの DO 濃度減少曲線と平行関係を有する基質添加後の DO 濃度減少曲線が得られる範囲内に

Fig. 2 Effect of the MLSS concentration on DO consumption (ΔO_2). Amount of substrate (glucose-glutamic acid) added: 10 mg

においては、基質添加量と消費 DO 濃度は比例性がある。それぞれの馴養基質によって馴養された活性汚泥による各基質の濃度と DO 消費量の間の関係 (検量線) を Fig. 4 に示した。各基質ともよい直線性を示している。

4.3 各種基質の迅速 BOD の測定

本研究で取り扱った三種の活性汚泥による馴養基質および非馴養基質の測定結果を Table 2 に示した。

Fig. 3 Profile of DO decreased by addition of BOD-substrate (glucose-glutamic acid). Amounts of substrate added (mg): 1=10, 2=20, 3=30, 4=50. MLSS concentration (mg・l⁻¹): 1=2,500, 2-4=3,050. The range represented by ΔO_2-1 , ΔO_2-2 , ΔO_2-3 or ΔO_2-4 shows the DO consumed by the substrates added.

Table 1 Effect of the sample volume on the DO concentration

Sample volume* (ml)	MLSS concentration (mg・l ⁻¹)	DO concentration (mgO ₂ ・l ⁻¹)
2	3,900	0.30
50	3,860	0.30
100	3,800	0.29
150	3,780	0.28
200	3,750	0.27

* Mixture solution containing equal amounts of glucose and glutamic acid (10 mg glucose-glutamic acid)

Table 2 Estimation of BOD_r for various substrates using acclimated or non-acclimated sludge

Substrate	JIS-BOD (gO ₂ ·g ⁻¹)	BOD _r (gO ₂ ·g ⁻¹)		
		Substrates for acclimation of activated sludge		
		Glucose- glutamic acid	Phenol- acetic acid	Ethanol- methanol
Glucose- glutamic acid*	0.70	0.15	0.20	0.14
Glucose	0.76	0.16	0.21	0.14
Glutamic acid	0.68	0.12	0.26	0.13
Phenol	2.10	0	0.98	0.82
Acetic acid	0.86	0.27	0.59	0.50
Ethanol	1.63	0.57	1.05	0.77
Methanol	1.20	0	0.09	1.00

* Mixture solution containing equal amounts of glucose and glutamic acid

Fig. 4 Typical calibration curves of various substrates

処理における DO 消費量, すなわち BOD_r を測定し, その基質の JIS 法による BOD 値と比較することにより, 活性汚泥の基質に対する生物処理能力を推定することができる。

5. ま と め

DO を飽和した活性汚泥懸濁液において, 検水添加前後の DO 濃度減少曲線の勾配が同じになった時点での DO 濃度の差が, 添加した基質濃度に比例することを利用して, 簡易, 迅速に BOD_r を求める方法を開発した。

本法は, 外気と接触した状態 (DO が供給される状態) で測定を行うため, 基質添加後の DO の減少曲線が平行にならない場合もあるが, わずかでも平行な部分が得られれば測定は可能である。液面からの酸素供給による測定誤差を低減するためには, 基質による DO 消費が検水添加時の DO 濃度の 40~50% までになるような条件下で最もよい結果が得られたので, 汚泥濃度, 基質添加量を検討し, このような条件下で測定を行うことが必要である。

本法では, 活性汚泥懸濁液の MLSS 濃度が 3,000~5,000mg·l⁻¹ の範囲で, その濃度の影響を受けなかった。また, 検水添加量は測定誤差への影響を考慮して 100ml までとする。測定時間は通常約 10 分であった。

本法は, DO で飽和した状態で, ばっ気することなく活性汚泥懸濁液による基質の生物学的酸化反応過程を測定しているので, ばっ気による大量の酸素供給を行う場合では測定不可能な, 基質の生物学的酸化反応が遅い場合でも十分適用可能であり, 活性汚泥の基質に対する生物処理の可能性についての目安を与えるものである。今回は蒸留水と標準試薬を用いて調整した基質の測定のみしか行わなかったが, 活性汚泥処理工程

Table 2 においては, 比較のために JIS 法による BOD の測定値を示した。メタノールや酢酸は, それぞれの基質によって馴養された活性汚泥による測定では, JIS 法に近い測定値が得られた。しかし, その他の基質については JIS 法による BOD 値と比較して低い測定結果が得られているが, これらの結果は基質濃度に対して比例性がある (**Fig. 4**) ことから, 補正することによって JIS 法に近似した測定値を求めることができる。JIS 法による BOD 測定の所要時間が 5 日間であることを考えると, 活性汚泥は短時間ではこの程度しか生物学的酸化反応を進行させないと考えられる。また, メタノールなど炭素数の少ない基質の測定値がより大きいことから, その生物学的酸化反応の過程を反映していると考えられる。

フェノール・酢酸馴養汚泥は, グルコースやグルタミン酸に対してもより大きな測定値を示しているが, これは, McKinney et al.⁷⁾によって示されたように, フェノール馴養汚泥は炭水化物, アミノ酸, 脂肪酸などを容易に物質代謝できる能力を有することによると思われる。また, 三種の汚泥のいずれも酢酸に対してはより大きな測定値を示している。これは, 基質の中間代謝物として酢酸が生成されることが多いことによると思われる。しかし, グルコース・グルタミン酸馴養汚泥は, フェノールやメタノールに対しては BOD_r がゼロを示すように, これらの非馴養基質が生物学的酸化反応を受けにくいことを示している。このように本法により, 活性汚泥による基質の生物学的酸化反応

水等の実験試料においても、還元性の無機物質に対する考慮を加えれば、この方法は十分適用可能であると考えられる。また、本法は活性汚泥濃度を厳密に測定する必要がなく、計測された DO 濃度のデータを、コンピュータにより演算処理することができるから、容易に装置化することが可能である。

(原稿受付 1991年3月22日)

(原稿受理 1991年8月6日)

引用文献

- 1) Karube, I., Mitsuda, S., Matsunaga, T., and Suzuki, S. (1977) A rapid method for estimation of BOD by using immobilized microbial cells, *Ferment. Technol.*, **55**, 243-248.
- 2) 鈴木周一, 軽部征夫, 安田武夫, 引間基彦, 大矢芳彦, 引田健一郎, 中井康二 (1982) 微生物センサを用いた BOD 連続測定システム, *日新電機技報*, **27**, 62-66.
- 3) Siepmann, F.W. (1985) Die kontinuierliche kurzzeit-BSB-Messung (BSB-3), *Gewasser-schutz, Wasser, Abwasser*, **77**, 233-256.
- 4) 石原豊, 田中一彦 (1984) 活性汚泥を用いる BOD 迅速測定法, *水処理技術*, **25**, 487-493.
- 5) 石原豊, 田中一彦, 中嶋邦雄, 中島良三 (1985) 活性汚泥を用いる短時間 BOD 測定装置の試作, *水処理技術*, **26**, 29-33.
- 6) Suschika, J. and Ferreira, E. (1986) Activated sludge respirometric measurements, *Wat. Res.*, **20**, 137-144.
- 7) McKinney, R.E., Tomlinson, H.D. and Wilcox, R.L. (1956) Metabolism of aromatic compounds by activated sludge, *S. & I. W.*, **26**, 547-557.

を平成元年の5月と11月に調査した。調査対象井戸は36井である。その結果、検出率は、トリクロロエチレン42%、テトラクロロエチレン25~31%、1,1,1-トリクロロエタン22~33%で、四塩化炭素はどの井戸からも検出されなかった。水道水の暫定水質基準を超えたものは、トリクロロエチレン4地点、テトラクロロエチレン2地点であった。

また、菅地区における1,1,1-トリクロロエタンの汚染源追跡調査の結果、汚染物質の検出が地下水位に関係していることから汚染物質の埋設が考えられたが確定には至っていない。

活性汚泥を用いる迅速 BOD の測定法

宮脇 美由貴* 古川 正道* 鎌田 栄二郎*

* 名古屋工業技術試験所

〈水質汚濁研究 Vol.14 No.12 (1991) pp.883~887〉

DO (溶存酸素) で飽和した活性汚泥懸濁液の液面が外気と接触した状態で、ばっ気することなく懸濁液中の DO 濃度の減少を連続的に計測した場合、DO 濃度は直線的に減少する。検水 (基質または有機汚濁物を含む) を添加すると急激に減少した後、安定し再び直線的な減少勾配を示す。DO 濃度の減少勾配が検水添加前と同じになった時点で成立する平行線の間の DO 濃度の差が添加した基質濃度に比例することから、簡易、迅速に BOD (迅速 BOD) を求める方法である。検水採取量は100ml/ までとする。本法の測定時間は約10分である。本法では、活性汚泥濃度は MLSS として3,000~5,000mg・l⁻¹の範囲で、検水の迅速 BOD 測定に影響を与えない。