

自動計測用BODセンサーの下水道施設への適用に関する研究

豊田忠宏*, 田中宏明**, 南山瑞彦***

*建設省土木研究所下水道部下水道研究室

**建設省土木研究所下水道部水質研究室

***環境庁企画調整局環境計画課

概要

下水道施設においては、施設の維持管理のために様々な水質のモニターが行われており、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。土木研究所においても、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。

本研究では、実際の下水道施設において、モニターを適用させるための、装置改良、試料処理等について検討を行った。それらの検討により得られた知見を報告する。

キーワード

BOD, バイオセンサー, 下水処理場, 自動計測

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⁾(以下BODセンサーと記述)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、通常は測定に5日を要するため²⁾、短時間測定の要望が高い項目でもある。これまでも、分析室内で使用するラボ要求のBODバイオセンサーについて開発を行ってきており⁴⁾、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っている。しかし、この稼働試験を行うことにより、BODモニターを処理場で適用させる際の、いくつかの問題点が明らかになった。本稿では、それらの問題点と対処法として、得られた知見について報告する。

2. BODセンサーの構成

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に生体材料を使用している装置である。BODセンサーでは、検出用リセプターとして、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成分を基質として⁴⁾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、試料を測定したときの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)である。

2.2 BODモニターの構成

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、前処理部から構成されている。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、試料を測定するフローセル、及びフローセル内を30℃の一定温度に維持するためのヒーターから構成される。フローセル内には、試料水の拡散速度を上げるために、マグネチックスターラーを有する。またリセプターとして、下水処理場等から分離された有用細菌を固定化した

生物膜を使用し、DO電極で微生物によるDO消費量を検出する。

制御部は、同時に3台までのBODセンサーを制御することができ、パーソナルコンピュータ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で採水し、20Lの検水槽に投入するようになっている。また検水槽内でのDO制御のために、簡単なエアレーション装置を持つ。試料の採取エアレーションについてはタイマーにより制御される。

前処理部は、試料DOと水温のコントロールを目的として設置した。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つ。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内に注水し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に行い、標準液については調整槽が貯留槽となっている。水温については常温～80℃、DOは5～15mg/lの間でそれぞれ $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 、 $\pm 0.1\text{mg/l}$ でのコントロールが可能となっている。また調整槽内には紫外線ランプが設置されており、それぞれの槽内で殺菌を行っている。

3. BODモニターの問題点

上記のモニター装置を用いて、室内試験及び、処理場での設置試験を実施した。その際に得られたいくつかの問題点について整理し、以下に記す。

3.1 DO変動に関する問題

BODセンサーは、その測定原理上微生物膜内での酸素消費を測定することになるので、試料と緩衝液、標準液等の各測定試料中のDO濃度が一致している必要がある。JIS K3602⁶⁾で規定されているBODセンサーのDO制御方法は、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する。しかし、フローセル内で気泡の生成・消滅が起るためDO電極の出力が不安定となり低濃度のDO測定が困難になる。特に下水処理場の処理水の様な試料を対象とする場合には、生物処理工程を経ているため、試料中のBOD濃度が低く難分解の物質が残留する水質となっている。そのため、BODセンサーにおいても非常に生物活性が起りにくく、起った場合でも非常に活性が低い。そのため、DOが不安定である場合、微少なDO変動が測定に対して影響を与え、試料によるDOの変化がリセプターの微生物活性によるものか、水温等の影響によるDO変化によるものか判定できなかった。

3.2 微生物増殖に関する問題

モニターとして長期間の使用を行った際に、移送チューブ等の流路内で微生物系スライムの発生が見られた。原因としては、流路内で試料水が低流速あるいは滞水状態になったときに、微生物が増殖しやすい環境となるためと考えられる。これは流路閉塞の原因になるだけでなく、これら微生物が増殖する際に、試料水中のBOD成分を資化し、それに伴って流路内のDOを減少させる現象が発生する。これによってDOの変動、BODの減少が発生し、測定に対して影響を与えたと考えられた。

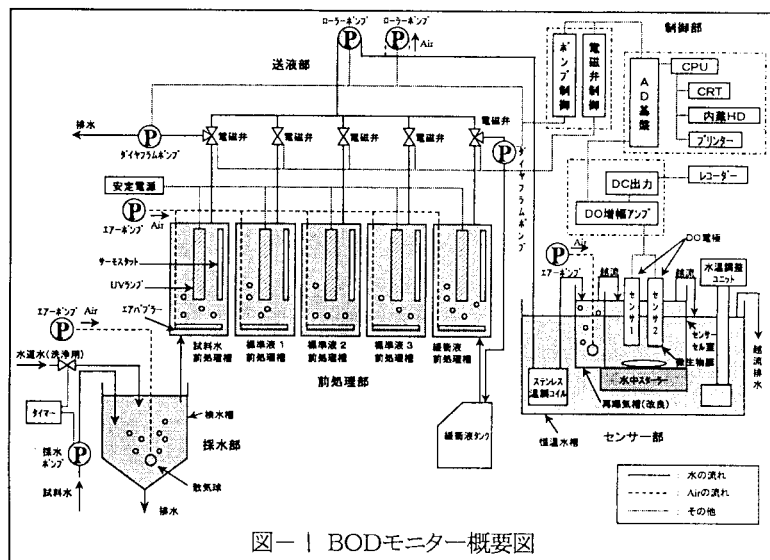


図1 BODモニター概要図

3.3 微生物種の保存に関する問題

バイオセンサーは微生物を用いた装置であるため、使用する微生物については、継体的に培養を行っていく必要がある。この微生物を培養する際に問題となるのが、継体培養による微生物種の変化である。BODセンサーで用いている微生物は、処理場放流水等より分離した、二次処理水に対して活性の高い微生物であるが、培養の継続により徐々に二次処理水に対する活性が低下していく現象が見られた。これは、継体培養時に使用する培地が、通常の下水試料と異なるため、微生物の活性がより資化し易いものに対して反応するように変化しているか、あるいは微生物種自体が変化している等の可能性が考えられる。そのため、継体培養を行うに伴い微生物活性が低下し、センサーの出力が低下する現象が見られた。

4. 問題点の改善

上記の問題点に対し対策方法の検討を行い、以下の知見を得た。

4.1 DO変動に対する検討

センサー内のDO変動を抑えるために、数種の検討を行ったそれぞれによって得られた結果を以下に記す。

① 前処理装置による制御

BODセンサーは、当初検水槽でのみ曝気を行いDOの制御を行っていたが、検水槽のみでは水温の変化が激しい場合、試料のDOが3~7mg/l程度の範囲で変動し、確実な制御は行えなかった。そのため、前処理槽を設置し水温、DOの制御を行うこととした。その際、前処理槽による適切な制御効率を得るために検討を行った。

(1) 水温制御試験

水温の異なる検水を調整し、調整槽におけるヒーター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に示す。この結果から、5℃程度の低温水では、28℃の定常状態にするために、約3分の滞留時間が必要であるという結果が得られた。

表-1 水温が定常になるまでの滞留時間

注水水温(°C)	5.0	7.1	10.3	13.2	15.5	20.2	25.3
定常水温(°C)	27.9	28.0	28.0	28.0	27.9	28.0	28.1
滞留時間	3'15"	2'50"	2'32"	2'11"	1'47"	1'02"	0'34"

(2) DO制御試験

DOを異なる濃度に調整した検水を用いて、調整槽内でDOが定常状態になるために必要な曝気時間を測定した。検討結果を表-2に示す。この結果から前処理槽内で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る。

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:28.0℃ 曝気:連続曝気

(1)(2)の結果をあわせて考えると、前処理槽で十分な水温、DOの制御を行うには、滞留時間が5分必要であるという結果が得られた。

② 再曝気による効果

前処理部以降の流路で、流路内微生物等の影響によってDOが変動する可能性があるため、センサー手前で再曝気を行い、DOを再び飽和値に戻す手法について検討を行った。

試験は、図-2の装置を用いて行った。まず、試料に対して曝気槽1で予め曝気を行い、測定部①においてDOの初期値の測定を行う。次

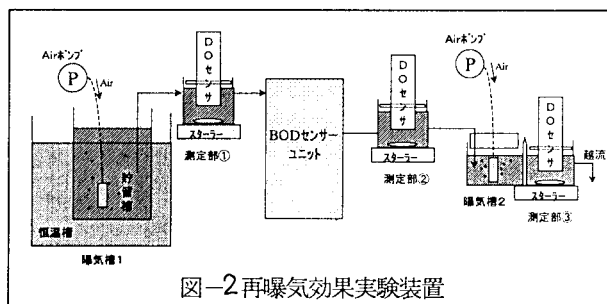


図-2 再曝気効果実験装置

に1週間程度の稼働である程度汚れの付着したBODセンサー内を通水し、測定部②においてDOの減少量を測定する。最後に再曝気を行い、センサーセル内測定部③においてDOの測定を行いDOの回復効果を調査した。

再曝気を行ったものと、行わなかったもので比較した結果を図-3に示す。結果から測定部②においては、全般的にDOの低下が見られるが、再曝気槽で曝気を行うことにより、ある程度のDOの回復が見られることが分かった。

4.2 微生物増殖に関する検討

下水処理場などで長期間の稼働を行った場合、流路内で微生物の増殖が発生する。この微生物増殖に対しては、紫外線照射による殺菌を行っていたが、十分な殺菌効果を得ることができなかった。特に温調コイル内での微生物の増殖が激しいと考えられたため、数種の前処理方による微生物除去の検討を行った。前処理の手法としては、ろ過、電気殺菌、銅による殺菌の三種類をについて検討を行った。試験装置の概要を図-4に示す。濾材は、観賞魚用に一般的に使用

されるフィルター、ろ過孔径を2~0.48 μm としたろ過フィルター及び、孔径0.2 μm 以下のろ過フィルターの3連で構成した。DOの調整には2つの曝気槽を使用し、未ろ過の処理水用曝気槽では直接試料水を流入し曝気を行い、ろ過処理水用曝気槽は、処理水を上記の濾材によりろ過した後、曝気槽に送液し曝気を行った。曝気槽で使用する曝気用のエアは、ポアサイズ0.2 μm の滅菌用フィルターを通過後、曝気槽に送られた。曝気槽内は密閉式とし、流入水及び排気エアは逆流止め弁を通過し、排水、排気することでコンタミを防止した。また、日光による藻類の増殖等の影響を避けるため、装置全体に覆いを施した。

この実験装置を用いて、処理水を常時各コイルに通水した。期間中約1週間毎に処理水及び標準液10ppm通水時のコイル前後のDO変動を測定した。それぞれのコイルの条件を以下のように設定した。

- (1) 濾過処理水(フィルター孔径:0.2 μm)とステンレスコイルの組み合わせ
- (2) 銅コイルのみ
- (3) ステンレスコイルのみ
- (4) ステンレスコイルに12Vの電圧印加

試験結果を図-3に示す。図から全ての試験系で経過日数と共に、流路の一部である温調コイル前後でのDO差が拡大していった。しかし、実験条件によるDO変動への影響は、ろ過を行ったものが最も小さく、処理水で0.07~0.25mg/l、10ppmBOD標準液で0.05~0.47mg/lであった。ステンレスコイルに12Vの電圧を印加したものでは、電気化学的殺菌の効果が見られず、電圧を印加しないステンレスコイルとほぼ同様の傾向を示した。未ろ過のものでは、処理水で0.49~0.93mg/l、標準液で0.64~1.13mg/lのDO変動を示した。これは、ろ過処理水の結果と比

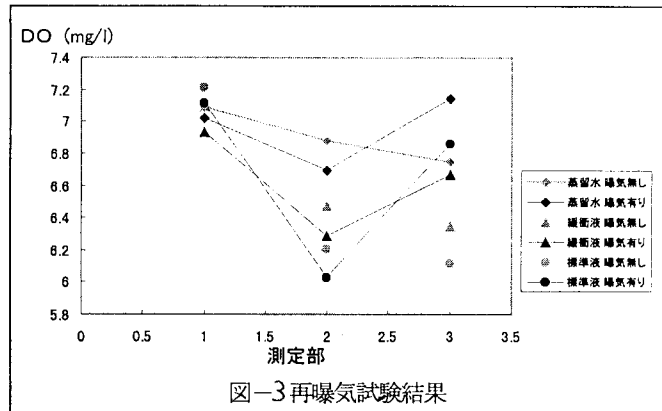


図-3 再曝気試験結果

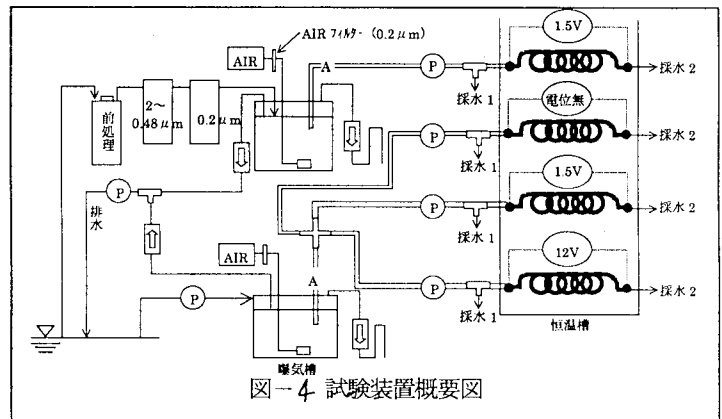


図-4 試験装置概要図

較して、2~4 倍の差であった。また、試料をろ過することで、試料通水チューブ内での微生物繁殖を低減させる効果が見られた。

また、銅コイルを用いた場合については、2週間経過後、DOの変動が減少し始めた。これは、銅イオンの流出が徐々に始まり、チューブ及びコイル内での殺菌効果を示し始めたためと考えられる。

上記の結果から、処理場用モニター装置にろ過装置を設置した状態で稼働試験を行い、細菌数の測定を実施した。実験装置の概要を図-5に示す。測定は、予め前処理槽の殺菌、濾材の交換を行ったBODモニターで、流路内の数カ所におけるDOの測定及び、初日及び3日、5日後の細菌数を測定した。細菌の測定箇所は表-3に示した。

表-3 DO, 細菌数測定箇所

No.	測定箇所	No.	測定箇所
1	検水槽	6	BOD測定槽(処理水、Buffer、標準液1, 2, 3)
2	処理水曝気槽	7	標準液1曝気槽
3	Bufferタンク	8	標準液2曝気槽
4	Buffer曝気槽	9	標準液3曝気槽
5	Buffer循環水		

る細菌数に相当した。調整後の試料水には約 200 個/ml の細菌が存在していた。さらに検水槽では、1300 個/ml の細菌が測定されたが、濾材によって 30%程度低下し、920 個/ml となった。但し、検水槽で確認される細菌数は 1300~7000 と大きく差がある。検水槽において調査した処理水と曝気槽において調査した処理水は全く同一ではなく、濾材による濾過能力は、もう少し高いと考えられる。3日後の測定においては、処理水、緩衝液及び標準液の各曝気槽は、細菌数が平均 15 個/ml まで減少した。これは、前処理槽における紫外線滅菌の効果によるものと考えられる。一方、測定槽及び緩衝液タンクでの細菌数は、処理水並の細菌数へ増殖していた。これは、緩衝液の消費が激しいために、緩衝液を循環利用しているため、緩衝液タンクが細菌の培養槽となっている可能性が考えられる。5日後では、測定槽での細菌数が 10^4 オーダーまで増殖し、緩衝液循環水も日時経過と共に細菌数が増殖した。

これらの細菌数の増殖は、図-7に示したDO変動量に対して高い相関性を示した。この相関係数は、処理水で 0.9981、Buffer で 0.9994 そして標準液においては 0.9828 であった。

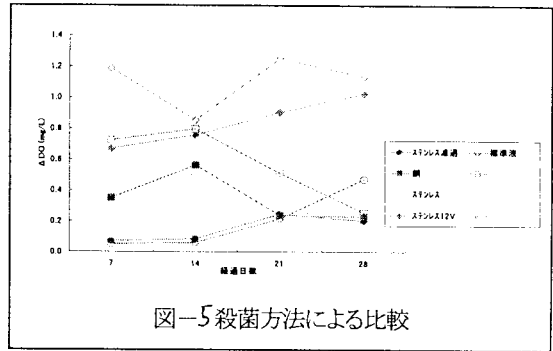


図-5 殺菌方法による比較

DOを測定した結果、前処理槽から測定槽に至るまでの経路におけるDO変動量は、試料の種類に関わらず経過日数毎に大きくなった。また、細菌数の測定結果を図-6に示す。実験初日の細菌数は、調整した緩衝液及び標準液中に含まれ

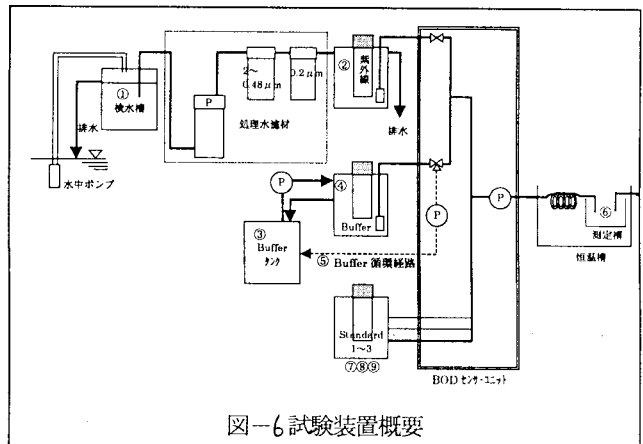


図-6 試験装置概要

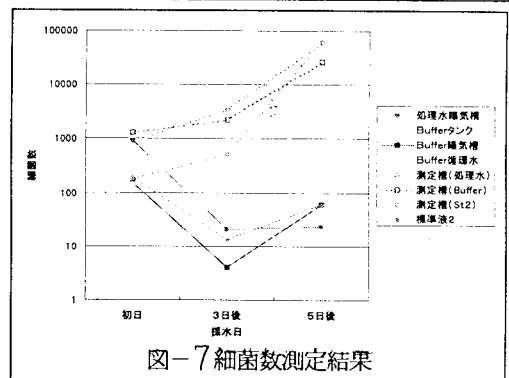


図-7 細菌数測定結果

4.3 微生物に関する検討

バイオセンサーの反応素子として使用する微生物としては、下水処理水という低濃度で難分解な試料を対象とするため、そういった試料に対して高い活性を示す菌を使用した方が、高い反応を得ることができる。そのため、現在までも数種の微生物を処理場放流先河川等から検索し使用してきた。しかし、それらの微生物のほとんどが、継体培養を行っていく内に、処理水に対する活性を徐々に低下させて行くという傾向を示した。そのため、微生物種を保存する有効な保存法を検討する必要があると考えられた。

(1) 微生物の検索

現在使用している微生物は、4カ所の下水処理場の二次処理水、付着生物、砂ろ過逆流水等からを対象とし検索を行ったものである。これらの水から分離した菌について、処理水を利用した培地を用い培養を行ったところ、22種の微生物が良好な増殖を示した。これらの微生物に対して二次処理水活性、温度特性、pH特性の検討を行った。処理水に対する活性調査としては、フラン瓶を用いた試験を行った。試験方法としては、対数増殖期における供試微生物を吸光度 $OD_{600}=200$ に調整し、調整した懸濁液0.5mLを容量100mLのフラン瓶に入れ、曝気飽和した緩衝液、合成二次下水10mg/Lもしくは下水二次処理水を充填し、密栓状態で上部にDOセンサーをセットし、経時的にDOを測定した。V0は、菌体の内生呼吸量とし、V1を有機物に対する活性、V2を処理水に対する活性としたとき、有機物分解活性として $(V1-V0)/V0$ 、処理水分解活性として $(V2-V0)/V0$ を評価すると、下水二次処理水に対する活性の高い単離微生物として $(V1-V0)/V0$ 及び $(V2-V0)/V0$ が大きい3種の菌株がえられた。さらに、汎用性を考慮し、有機物分解活性 $(V1-V0)/V0$ の高い菌、を1種、有機物消費量(V_1)及び処理水消費量(V_2)の大きいものを1種選定した。

(2) 微生物保存法

保存法については、現在凍結法、乾燥法、凍結乾燥法等の数種の保存法を選定することどまっている。現在これらの保存法について、有効性を検討している。

5. 謝辞

最後に、調査にご協力いただいた、札幌市下水道局の担当者の方々に感謝の意を表します。

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, 建設省土木研究所, 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(BODs)計測器 JIS K 3602, 日本規格協会, 1991