

## 紫外蛍光法による無試薬・非接触式 BODモニタリング装置

浦田 美由貴

東亜ディーケーケー株式会社 製造技術課

**概要：**JIS法によるBOD（生物化学的酸素消費量）の測定は、希釈や培養、溶存酸素の分析といった操作を必要とし、結果が出るまでに5日間を要する。そのため省力化・自動化のさまざまな工夫がなされ、測定時間が短縮されたり、一部が自動化された製品が開発された。しかし、試薬の添加や装置のコンディショニング等は欠かせず、連続測定に至ったものもない。

この度開発した「BODモニタ BWF-100型」は紫外蛍光法を採用。紫外線を試料水に照射し、発光した蛍光の強度を測定してBOD濃度に換算する、無試薬・非接触式の連続モニタリングを実現した。

**キーワード：**BOD（生物化学的酸素消費量）、紫外蛍光法、連続測定、河川水・湖沼水

### 1. はじめに

BOD（生物化学的酸素消費量）の測定方法はJISや上水試験方法、下水試験方法などで定められており、一般に好気性微生物の活動によって20℃5日間で消費される水中の溶存酸素量を指す。還元性物質が共存する試料水の場合の15分間酸素消費量（Immediate Dissolved Oxygen Demand：IDOD）と区別するためにBOD5ともいう。

BOD5の測定には、溶存酸素の分析・20℃5日間の培養・試料水に適応した植種（微生物）の選択・適切な希釈倍率の選定などの操作が必要であり、それらに失敗すると再度サンプリングからやり直しとなり5日間を棒に振ることとなる。そのためBOD5測定に関して、測定時間の短縮・操作の簡略化・自動化のためさまざまな工夫がなされている。バイオセンサーを用いたBOD自動測定装置（JIS K3602：BODs）等が製品化され、BOD5を予測する方式で測定時間はかなり短縮されたがセンサーのコンディショニング・試薬の供給等保守に工数が必要である。

今回開発したBODモニタは紫外蛍光法を採用、検出部が試料水に直接触れない非接触式および測定に試薬を一切使用しない無試薬式でBODの連続モニタリングを実現した。

### 2. 紫外蛍光法とBOD

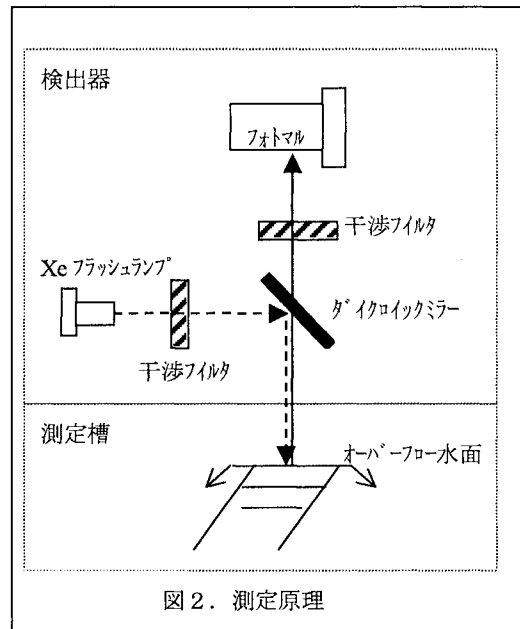
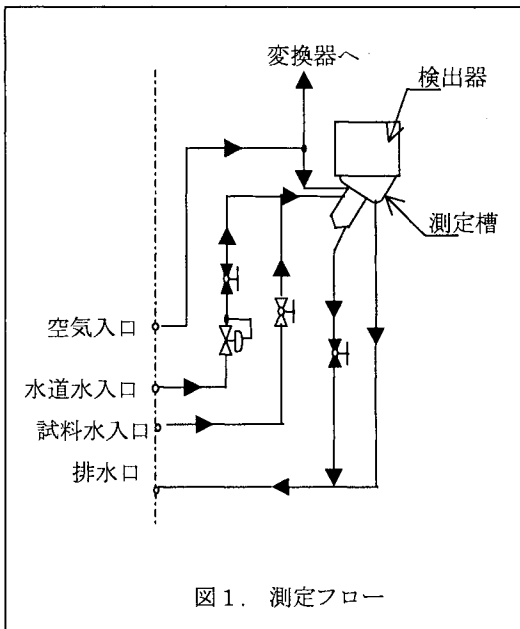
紫外蛍光法とは、紫外線によって励起された物質がエネルギー準位の低い基底状態に戻ろうとする時に発する蛍光の強度を測定するものである。

開発したBODモニタは波長320nmの紫外線を試料水に照射して励起、その結果発光した波長

440 nmの蛍光強度を検知し、あらかじめ採取したBOD5との相関を検量線としてBODの値を求めている。

蛍光とBOD5の間に相関関係が成立することは以前から報告されている<sup>5)</sup>が、蛍光は試料水に含まれる成分によって発光スペクトルが異り、ある特定の波長で成分の異なる試料水の蛍光強度を測定することはむずかしく、連続測定装置として実用化された例はない。

開発したBODモニタは測定対象を河川水・湖沼水・環境中への最終放流水に絞りこみ、各地の河川水・湖沼水を採取しBOD5を測定したうえで、BOD5と相関のとれる励起波長・蛍光波長を選択した。



### 3. BODのモニタリング

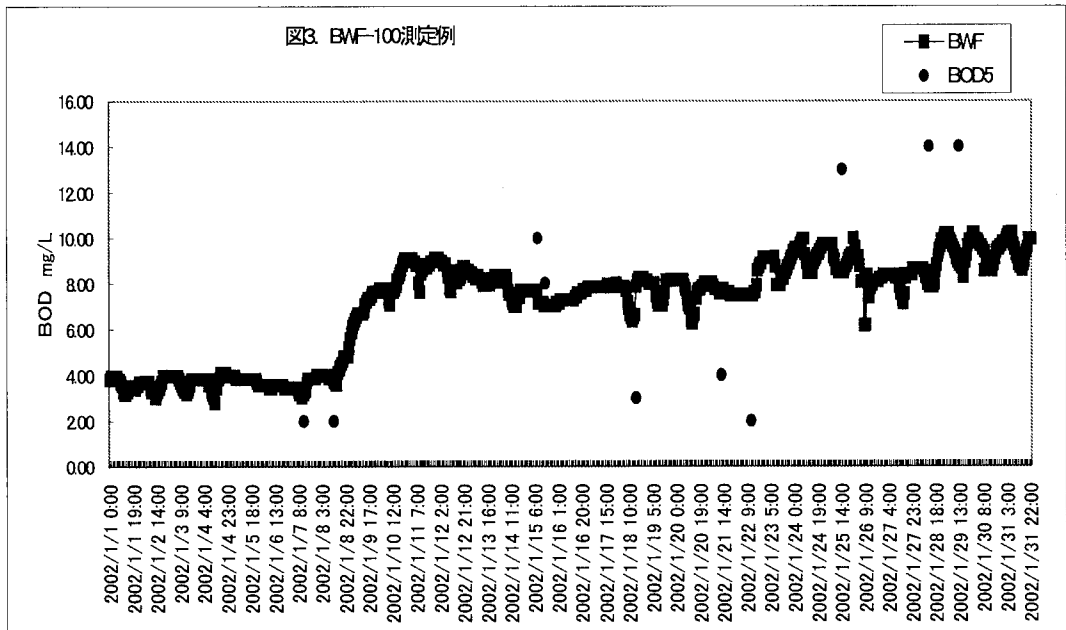
図1. に示すようにBODモニタの測定フローはシンプルで、測定槽に導入された試料水はそのままオーバーフローして排水口から排水される。測定槽でオーバーフローしている試料水の水面に検出器から紫外線が照射され、発光した蛍光強度を検知する(図2)。このように測定の過程で試料水は検出器に接触しない非接触式で、汚れによる影響をほとんど受けない。また一切試薬を使用しないので、オーバーフローした排水はそのまま放流することができる。

河川への最終放流水のBODをモニタリングした例を図3に示す。

図3はおよそ1ヶ月分のBODモニタの測定データで、適時測定したBOD5の測定値をプロットしてある。

2002年1月9日頃からBODモニタの測定値がそれまでの4 mg/L前後の値から約9 mg/Lと高くなり、試料水が変化したことを示唆している。しかしBOD5は2002年1月15日に採取した試料水の測定値が10 mg/L、8 mg/Lと高い値を示しているが、その後の18日、22日、23日に採取した試料水の測定値はそれぞれ3 mg/L、4 mg/L、2 mg/Lと低い値に

なっている。BOD5の測定値だけを見ていると高い値を示した15日採取分の分析精度を疑ってしまうところだが、この場合25日、28日、29日に採取した試料水のBOD5の測定値が13mg/L、14mg/L、14mg/Lと再び高くなったため試料水の調査を行ったところ、実際には1月9日頃から通常とは異なる排水が流入していたことが判明した。BOD5の測定だけでは異常を検知するまでに約20日間かかったが、BODモニタは異常が発生したと思われるその当日から異常を検知していたことがわかる。



BOD5の測定は5日間かかることからその変化を24時間測定した例はあまりなく、多くの現場では1~2回/週、2~3回/月等定期的にBOD5の測定を行っていると思われる。水質の管理という意味からは、試料水を採取している時に異常が発生していても、それが結果として現れるのはBOD5では5日後であり、対策はすでに後手に回ってしまい決して十分ではない。BODモニタは連続測定を行うので試料水の変化を24時間リアルタイムで検知でき、定期的を実施されるBOD5の測定と測定の間を補うのに適しているといえる。

#### 4. BODモニタの検量線

BODモニタでは紫外蛍光法を利用してBOD5と相関のあるデータが得られ、連続測定を行うのでリアルタイムに試料水の変化をモニターできる。

しかし、BOD5とは20℃5日間における酸素の消費量のことで、BODモニタで測定しているのは蛍光の発光強度であり酸素の消費量ではない。また先に述べたように蛍光の発光スペクトルがBODモニタで採用しているものと違う試料水もあり、ある試料水で作成した検量線がそのまま違う試料水を測定する時にも検量線として使用できるとは限らない。

そこでBODモニタを使用する際には、必ず実試料水でBOD5との相関をとり、検量線を作成して使用する必要がある。

例えば紫外吸光度はCOD（化学的酸素消費量）との相関関係から、CODの値を予測するのに用いられている。同様にBODモニタは消費された酸素量を測定しているのではなく、紫外蛍光法との相関からBOD5をいわば予測しているという点に留意すべきである。

また、紫外蛍光法でBODを測定する方法は公定法ではないことにも注意を要する。

#### 5. 妨害成分

BODモニタの測定に影響を与える妨害成分としては、濁度・色度がある。

また、BODモニタの測定波長帯に発光のピークを持つ物質も妨害成分となる。

妨害成分が定常的に試料水の中に存在する場合、BODモニタの測定値は妨害成分の濃度変化に追従して影響を受ける。

#### 6. まとめ

BODモニタは紫外蛍光法の採用によりBODの連続モニタリングを行う。

連続してモニタリングすることによって、BOD5よりも早くリアルタイムで水質の異常を検知することが可能となった。

試料水毎に検量線を作成する必要があるが、定期的に行われるBOD5測定の間隙をBODモニタでモニタリングすることは、異常値の早期発見・解決に有用な手段となる。

またBODモニタでの測定値はBOD5測定の際に希釈率決定の指標ともなりうる。

今後は河川・湖沼水だけでなく、浄化槽の流入水等BOD値の高い試料水のモニタリングが望まれており、高濃度測定の検討を行う予定である。

#### 参考文献

- 1) 萩原耕一、新版B. O. D試験法解説、1975
- 2) 木下一彦、御橋廣眞、蛍光測定 生物化学への応用、1983
- 3) J I S K 0 1 0 2
- 4) J I S K 3 6 0 2
- 5) D. M. Reynolds, R. A. Fenner, A. Iles, S. R. Ahmad, and M. Tominaga, Noninvasive optical sensing: the potential for real-time, continuous monitoring of water and waste water quality, International ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY、26~28