

令和 2年度精度管理解析結果 (BOD)

埼玉県環境科学国際センター
水環境担当

試料採取とBOD測定の流れ

試料採取

採取

↓
保存・運搬

↓
試料の前処理

- 分取する場合、均質な試料採取
- 冷蔵保存・運搬
- 速やかな分析対応

BOD測定

↓
希釈水の調整

↓
試料の希釈

↓
DO測定 (0日目)

↓
培養

↓
DO測定 (5日目)

↓
BOD値の計算

- pHを中性付近に調整
- 酸化性、毒性物質等の処理
- (植種) 希釈水の準備
- 20°Cで調整
- 希釈水 : DO減少 < 0.2mg/L
- 植種希釈水の理想 : BOD 0.6~1.0mg/L
- BOD値の予測 (TOC, COD, 外見, 臭気等)
- 希釈倍率の選定
- 隔膜電極法, 滴定法等
- 20°CでDO計校正およびDO測定
- 20°C、5日間
- DO飽和値 (mg/L) : 9.09 (20°C), 9.47 (18°C), 8.74 (22°C)
- 隔膜電極法, 滴定法等
- 20°CでDO計校正及びDO測定
- 40~70%のDO消費率
- 植種によるDO消費分を補正

BODの計算方法

- 植種を行わない場合

$$BOD = \frac{(D_1 - D_2)}{P}$$

- 植種を行う場合

$$BOD = \frac{(D_1 - D_2) - (B_1 - B_2) \times f}{P}$$

D1: 希釈試料の0日目のDO

D2: // 5日目のDO

P: 希釈試料中の試料の割合

B1: 植種液BOD測定の際の希釈植種液の0日目のDO

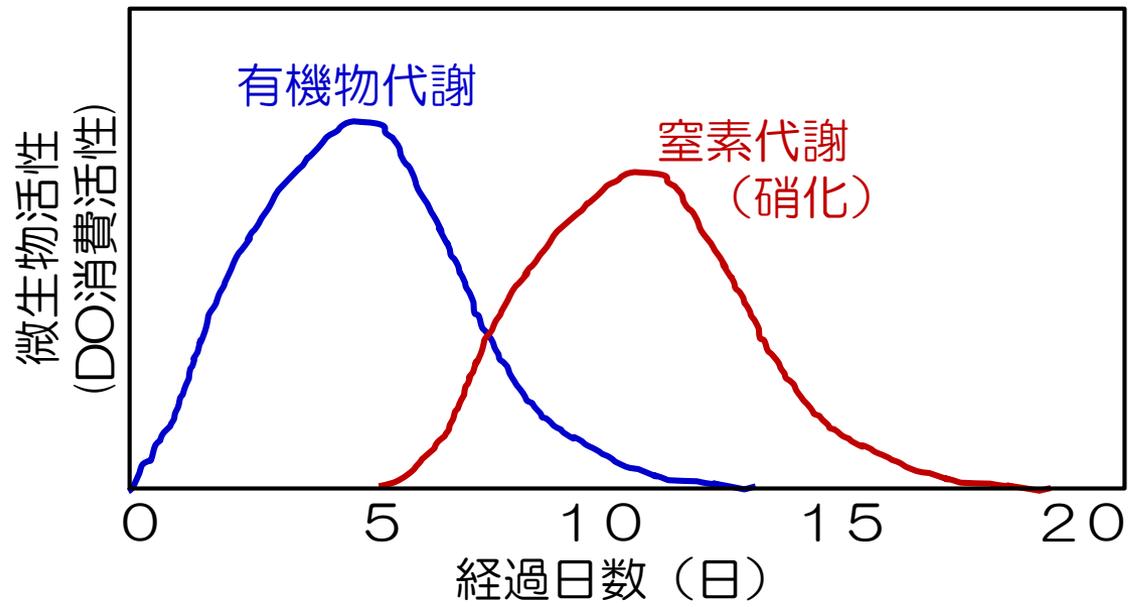
B2: // 5日目のDO

f: x/y

x: 試料BOD測定の際の希釈試料中の植種液(%)

y: 植種液BOD測定の際の希釈植種液中の植種液(%)

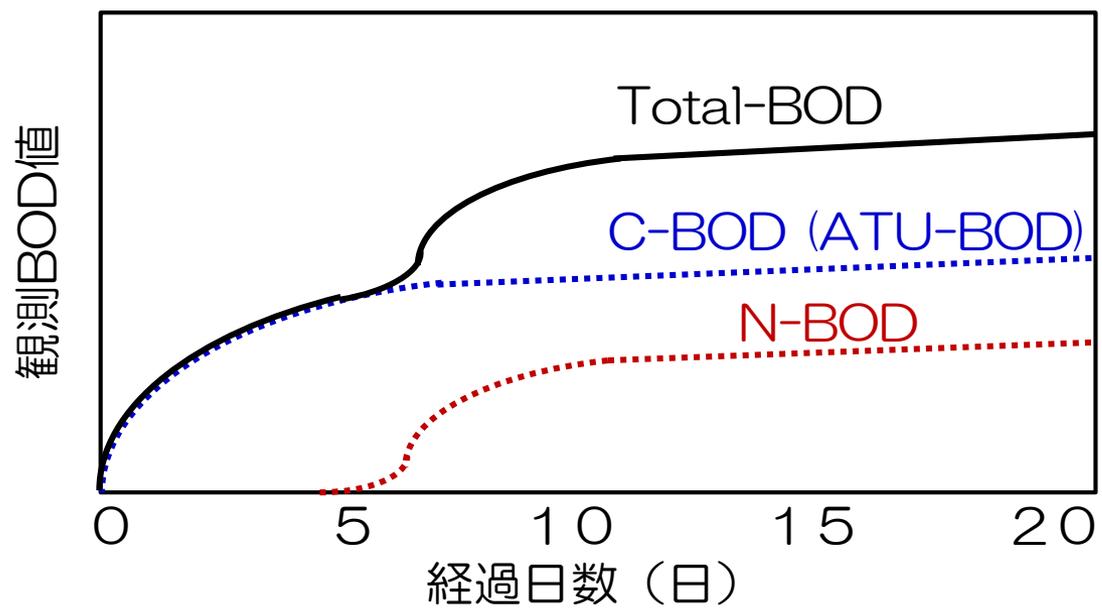
時間経過とDO消費活性（上）、観測BOD値の関係（下）



一般論として

- 1) 有機物代謝 (分解)
- 2) 窒素代謝 (硝化)

やや遅れて
の順番に反応は進行

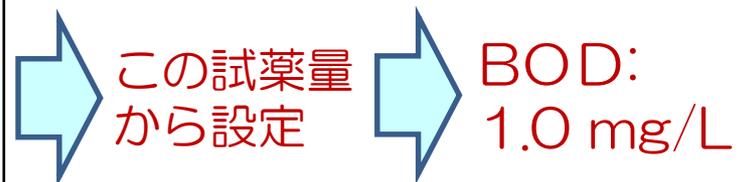


- 有機物に比較してアンモニア態窒素多い
- 試料や植種源に硝化細菌多いなどの場合

硝化由来のDO消費が
BODに反映される可能性大

試薬組成とBOD設定値

試薬名	化学式	調製濃度
D(+)-グルコース	$C_6H_{12}O_6$	0.8 mg/L
L-グルタミン酸	$C_5H_9NO_4$	0.7 mg/L



各試薬1gあたりの
酸素要求量理論値(g)と分解率(%)

D(+)-グルコース: 1.07g、60% *
L-グルタミン酸: 0.98g、77% *

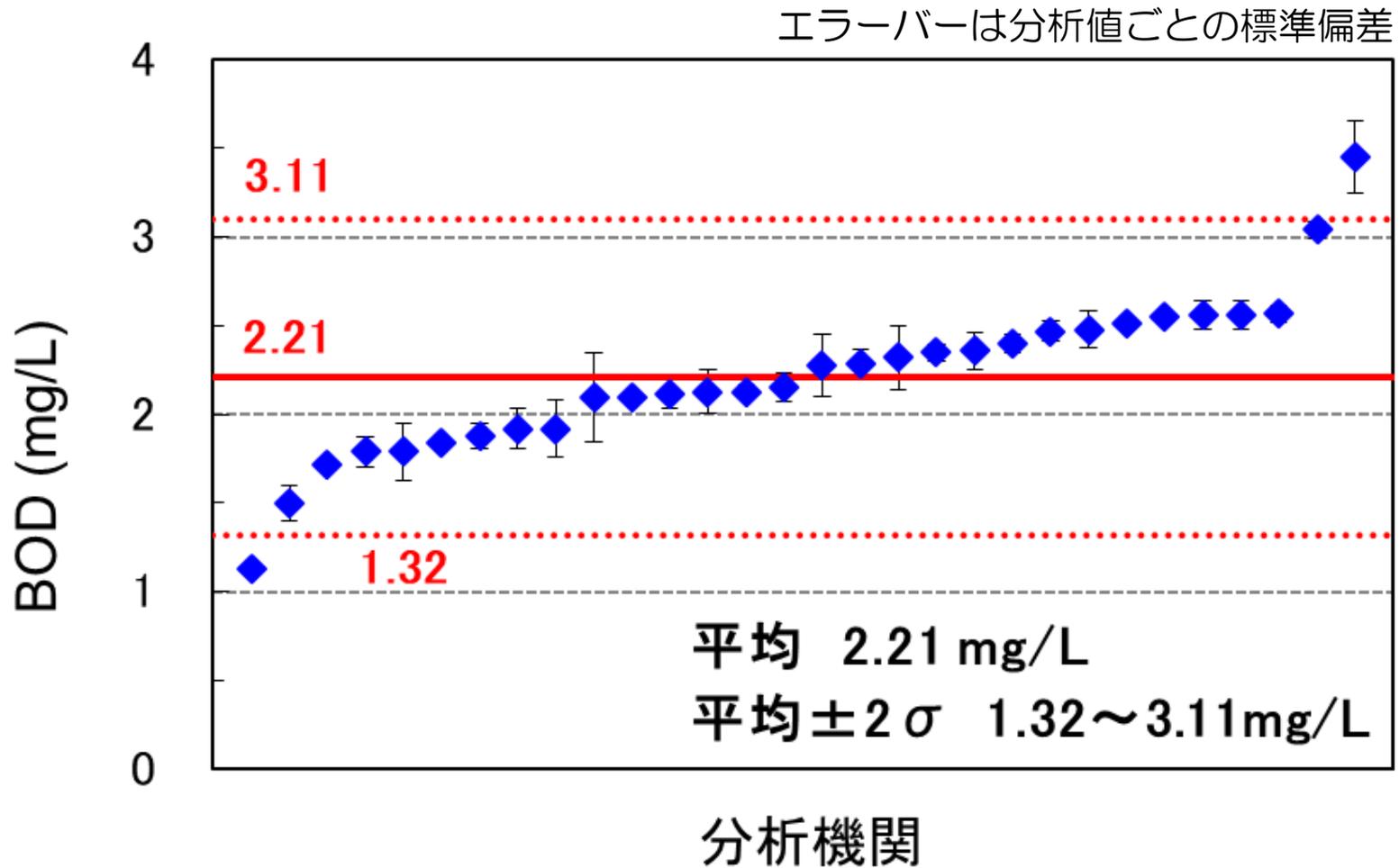
*用水と廃水、vol.18 (10), p.1277, 1976 から

各試薬のBOD想定値

- D(+)-グルコース 300mg/L: 約220mg/L
- L-グルタミン酸 300mg/L: 約220mg/L
- 上記各150mg/L混合液: 約220mg/L (JIS混合標準液)

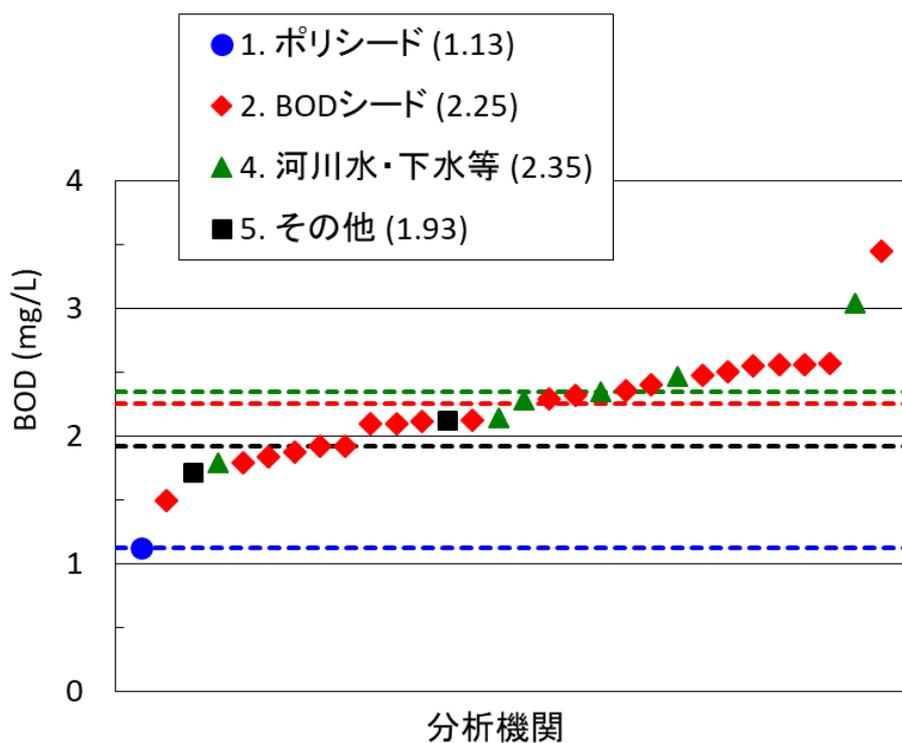
今回の着目点

- 良好な処理水等を想定した場合の分析精度を確保する
- 希釈水, 植種源, 植種希釈水のBODが、低BOD検体の分析に及ぼす影響を見る
- よくある報告下限値 0.5mg/L、希釈水BOD許容値 0.2mg/L、植種希釈水のBOD理想値0.6~1.0mg/L等も考慮した

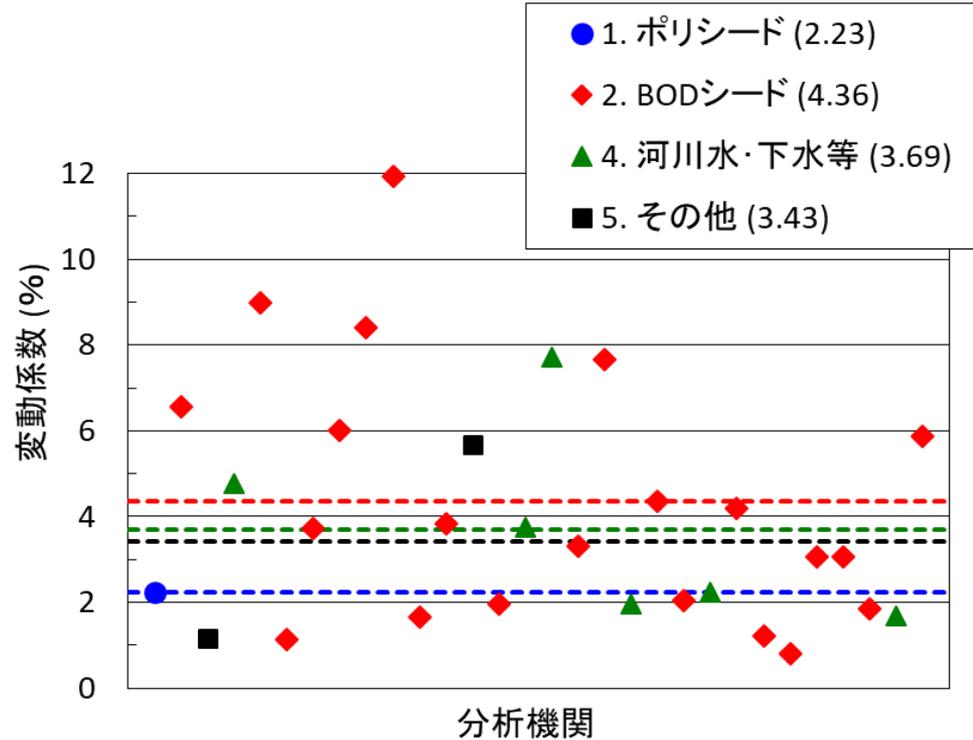


過去の調査と比較して、設定値との乖離が大きい
2機関を除き、平均値±2σの範囲内

植種源の種類からの考察



植種源の種類とBOD値



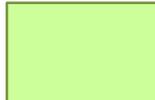
植種源の種類と変動係数

機関数： ポリシード(1), BODシード(21), 河川水・下水等(6), その他(2)
 → BODシードを使用した機関が7割

植種源とBOD平均値（過去からの結果）

	H22	H23	H24	H25	H27	H28	H29	H30	R01	R02
設定値 BOD [mg/L]	27.9	27.9	19.6 19.6	5.6	16.6	44.7	5.6	5.6	5.6	1.0
設定値 NH ₄ -N [mg/L]	26.2	-	26.2 26.2	-	20.0	-	-	20.0	20.0	-
全体 [mg/L]	27.4	26.8	19.7 20.9	5.8	17.2	41.0	5.16	5.28	5.43	2.21
ポリット [mg/L]	26.6	29.6	20.4 22.1	5.6	16.6	36.8	4.86	5.14	5.34	1.13
BODット [mg/L]	26.5	25.4	19.1 20.2	5.8	16.9	41.1	5.51	5.31	5.24	2.25
河川水等 [mg/L]	28.3	28.9	21.6 23.9	6.1	18.7	44.6	5.33	5.50	6.09	2.35

 最も値が高かった植種源

 最も値が低かった植種源 8

BODの設定値と平均分析値の比較（過去からの結果）

	H22	H23	H24	H25	H27	H28	H29	H30	R01	R02
設定値 BOD [mg/L]	27.9	27.9	19.6 19.6	5.6	16.6	44.7	5.6	5.6	5.6	1.0
平均分析 値(全体) [mg/L]	27.4	26.8	19.7 20.9	5.8	17.2	41.0	5.16	5.28	5.43	2.21
設定値と 分析値の ずれ[%]	-1.8	-3.9	+0.5 +6.6	+3.6	+3.6	-8.3	-7.9	-5.7	-3.0	+120

R02年度は、過去の実施結果と比較して設定値と分析値との乖離が大きい

R02年度のBOD設定値と分析値の乖離の原因の考察

●低濃度のため生分解率が高まった？

BOD設定値の計算では

BOD値

- BOD酸化率をグルコース 60%、グルタミン酸 77%と設定 → 1.0mg/L
- // グルコース, グルタミン酸ともに100%と設定 → 1.5mg/L

●希釈水のA液のNH₄Cl由来のDO消費 (=硝化) が生じた？

- A液(原液) : NH₄Clを1.7g/L (1,700mg/L)で含有
- NH₄Cl = 53.50、NH₄ = 14.01 + 4 * 1.01 = 18.05
- NH₄ 1mgがNO₃ に酸化されるのに必要な酸素量 : 4.57mg

希釈水調整時 のNH ₄	DO消費量 理論値	×1.2希釈時 DO消費量	×1.5希釈時 DO消費量	×2.0希釈時 DO消費量
mg/L	mgO/L	mgO/L	mgO/L	mgO/L
0.57	2.62	0.44	0.87	1.31

BOD源 (有機物) が少ないために、最大でさらにこのDO消費が上乗せされる可能性?¹⁰

BOD分析精度のこれまでの推移

	H23	H24	H25	H27	H28	H29	H30	R01	R02
設定値 BOD [mg/L]	27.9	19.6 19.6	5.6	16.6	44.7	5.6	5.6	5.6	1.0
設定値 NH ₄ -N [mg/L]	-	26.2 26.2	-	20.0	-	-	20.0	20.0	-
参加 機関数 [機関] *	35 (36)	33 (34) 34 (34)	34 (35)	37 (36) 28 (28)	36 (37)	38 (39)	30 (32)	33 (35)	30 (-)
室内 変動係数 [%] **	2.5 (2.6)	2.27 (2.39) 2.56 (2.56)	3.03 (2.97)	2.98 (3.00) 2.59 (2.59)	2.20 (2.24)	3.99 (4.40)	3.64 (3.52)	3.06 (3.08)	4.09 (-)
空間 変動係数 [%] **	14.7 (16.8)	12.7 (16.1) 14.1 (14.1)	14.0 (19.0)	14.1 (12.1) 12.2 (12.2)	13.8 (15.4)	19.9 (24.8)	13.8 (19.9)	14.3 (23.7)	20.2 (-)

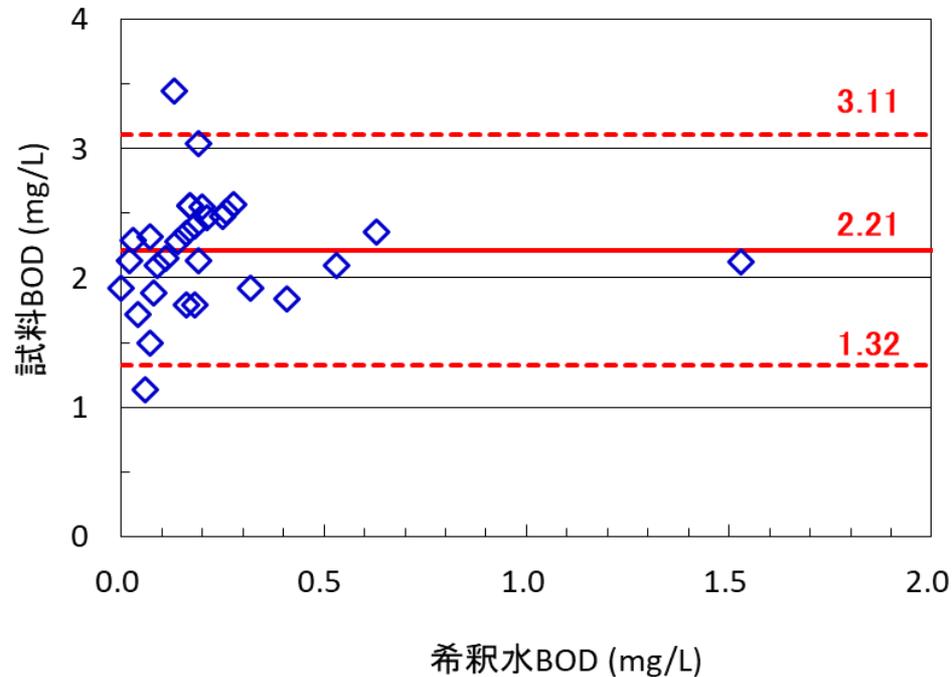
* () の数値は、外れ値報告を含む全機関数

** () の数値は、外れ値があった場合にそれを含んだ値

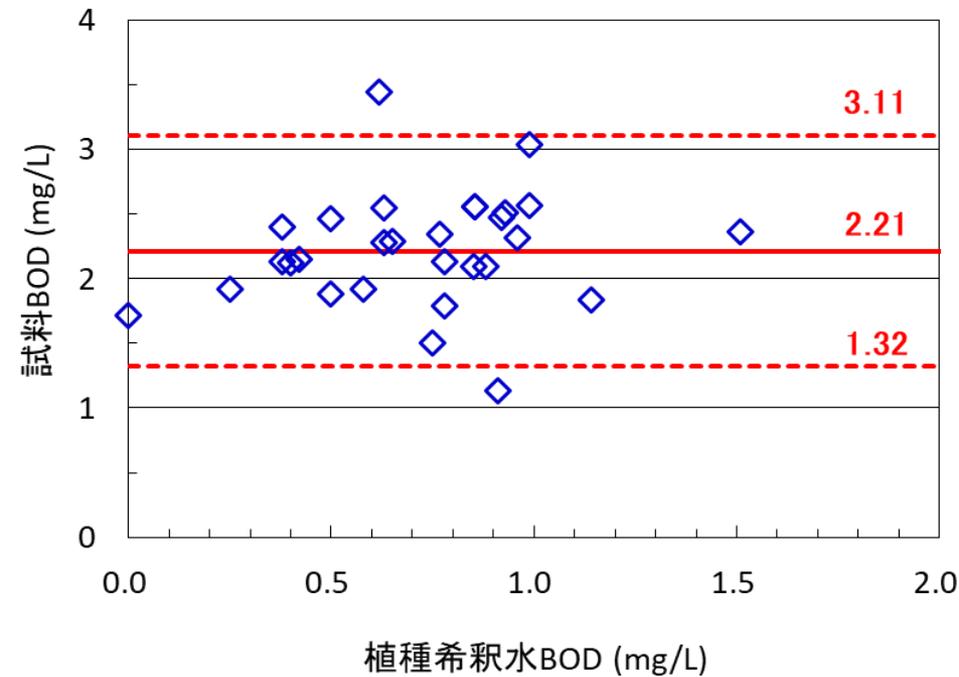
希釈水・植種希釈水と試料のBOD分析値の比較（全体）

BOD設定値: 1.0 mg/L

希釈水との関係



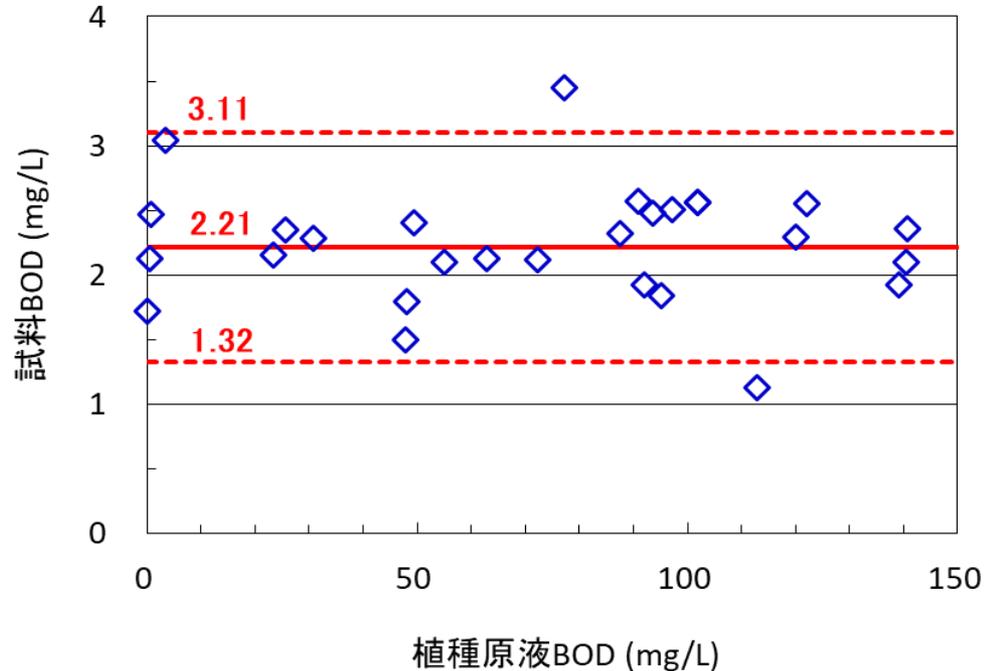
植種希釈水との関係



希釈水あるいは植種希釈水の値と試料の分析値の間に相関はなさそう

植種原液と試料のBOD分析値の比較（全体）

BOD設定値: 1.0 mg/L



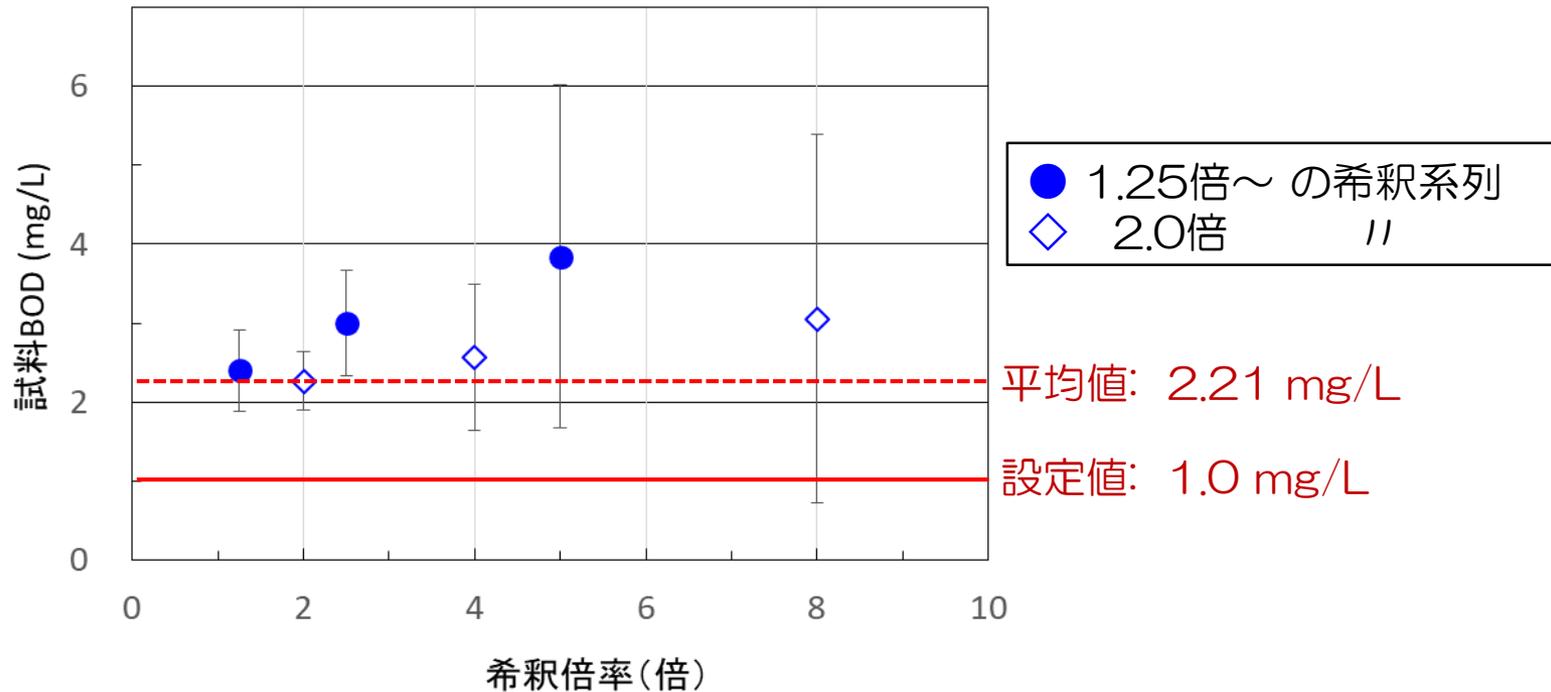
植種原液の値と試料の分析値の間に相関はなさそう



今回、設定値との乖離はともかくとして、(植種)希釈水や植種原液の分析値に関わらず、試料の分析値は均一にばらついていました

希釈倍率と試料のBOD分析値の比較

※エラーバーは分析値ごとの標準偏差



1.25倍、2.0倍から2倍刻みで設定した機関が多かったため（前者:10、後者:7）、それぞれの希釈倍率で分析値の平均値を算出してみた

希釈倍率が高まるのに伴い分析値も増大

希釈誤差に加えて、(植種)希釈水の割合が高まる(=BOD源の減少)ためA液の NH_4Cl 由来のDO消費が顕在化？

BODが低いと想定される試料への対応状況

●試料の性状把握に基づくBODの予想

- 透視度（濁り）、臭気、固形物（沈殿物）等を観察する
- 簡易検査を含めて、CODやNH₄-N等を測定する

●試料の希釈倍率の設定

- 希釈倍率を低倍率（1.1倍等）から設定する
- ※いずれの場合も、DO消費率が40から70%に入らないときは、倍率の低い結果を採用する

●試料の予備調製など

- 試料のばっ気とその際の温度管理を念入りに行う
- 状況によりアシルチオ尿素溶液を添加し結果を比較する

加えて・・・

低BOD試料の分析では、希釈水のA液のNH₄Cl由来のDO消費が顕在化する可能性も？

BOD測定時の留意事項

- 試料採取後、速やかにBODの測定を開始
- BOD値予測においては業種情報はかなり重要
- 酸化性物質、毒性物質、pH等の適切な前処理
- 必要に応じた適切な植種源の使用
- DO計の校正やメンテナンス
- 20℃での温度管理
- 適正なDO消費率の範囲（40～70%）
- 植種液のDO消費の補正（植種源使用時）
- 経験を積む・・・分析経験と伝承の重要性