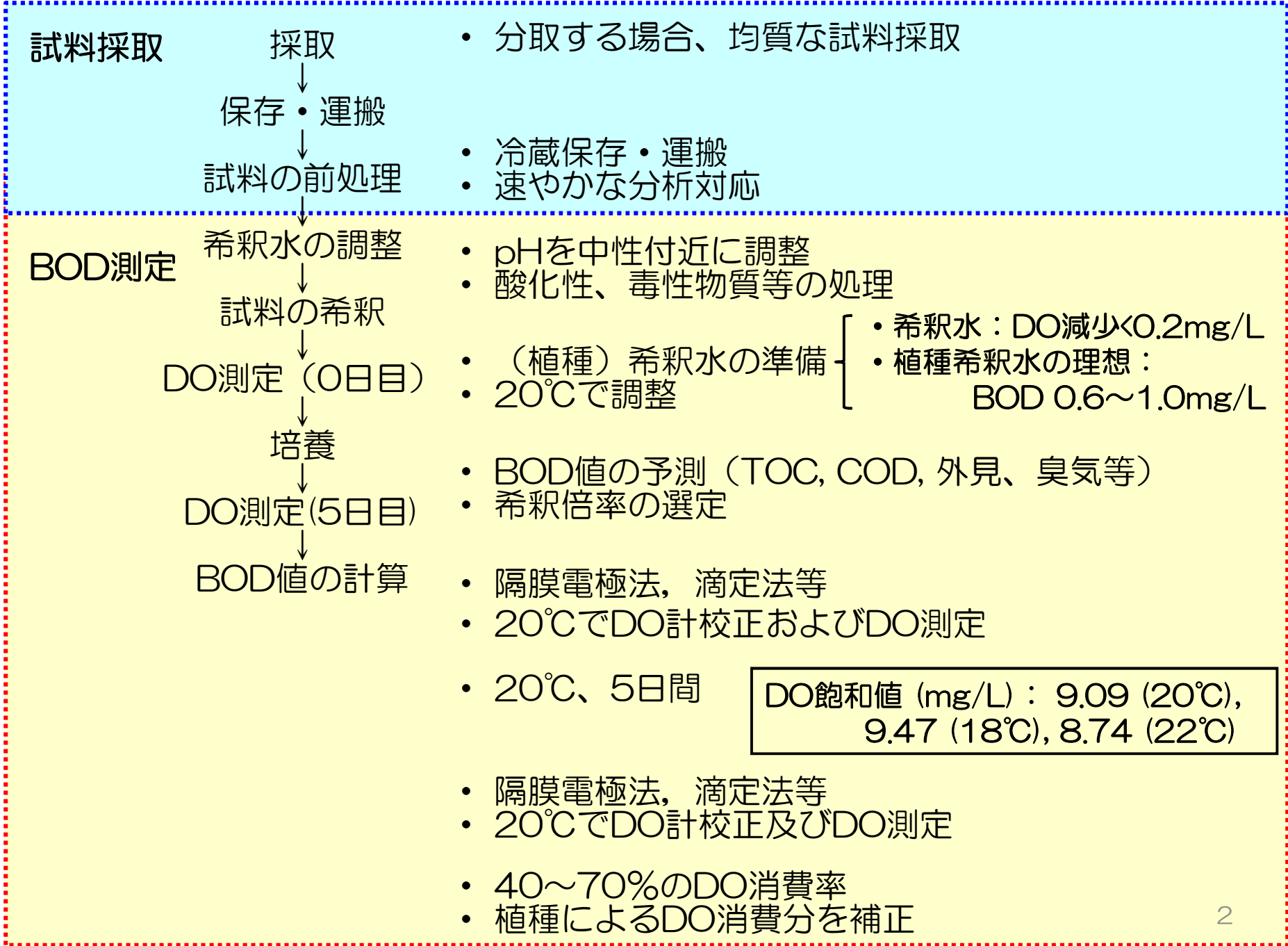


令和 4年11月 1日  
埼玉県水質分析精度管理調査報告会

# 令和 4年度水質分析 精度管理調査解析結果 (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



## 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

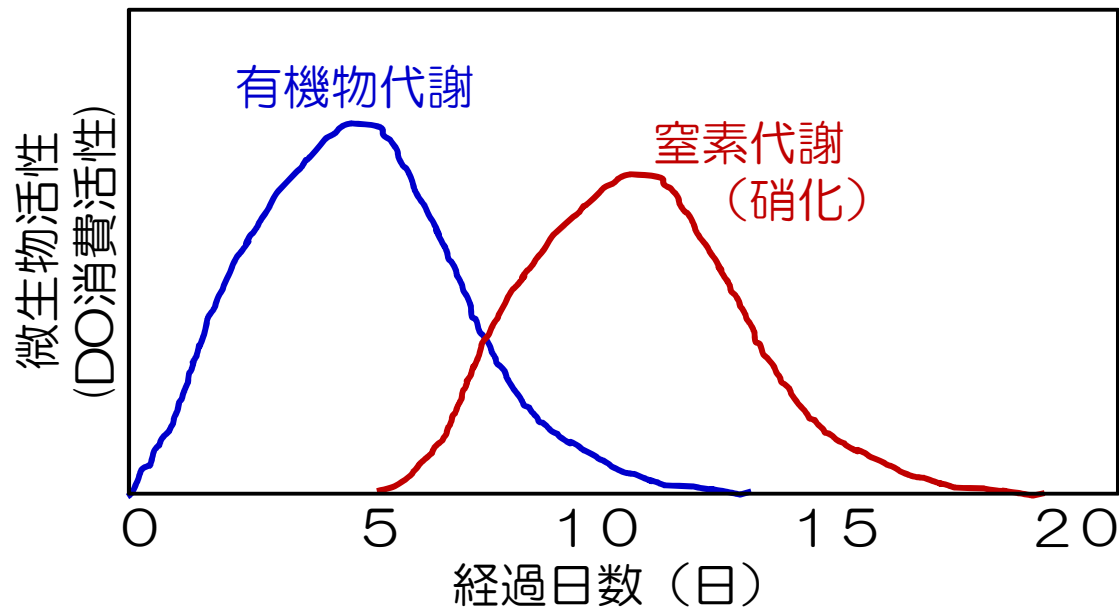
B2: // 5日目のDO

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）



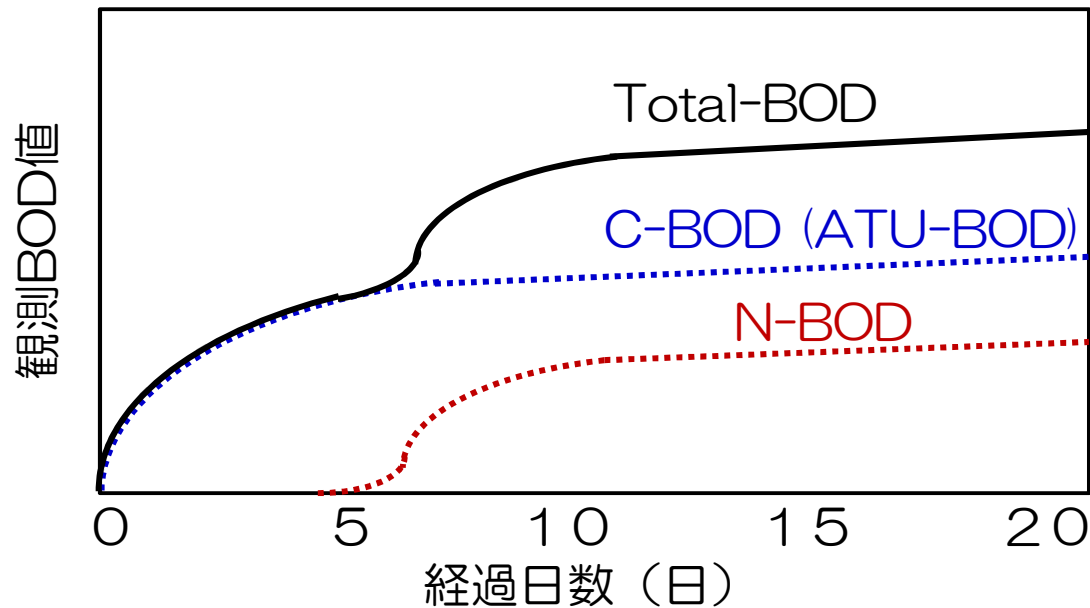
一般論として

1) 有機物代謝 (分解)

やや遅れて

2) 窒素代謝 (硝化)

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	$C_6H_{12}O_6$	43.0 mg/L
L-グルタミン酸	$C_5H_9NO_4$	43.0 mg/L

この試薬量から設定 → BOD: 60.1 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)

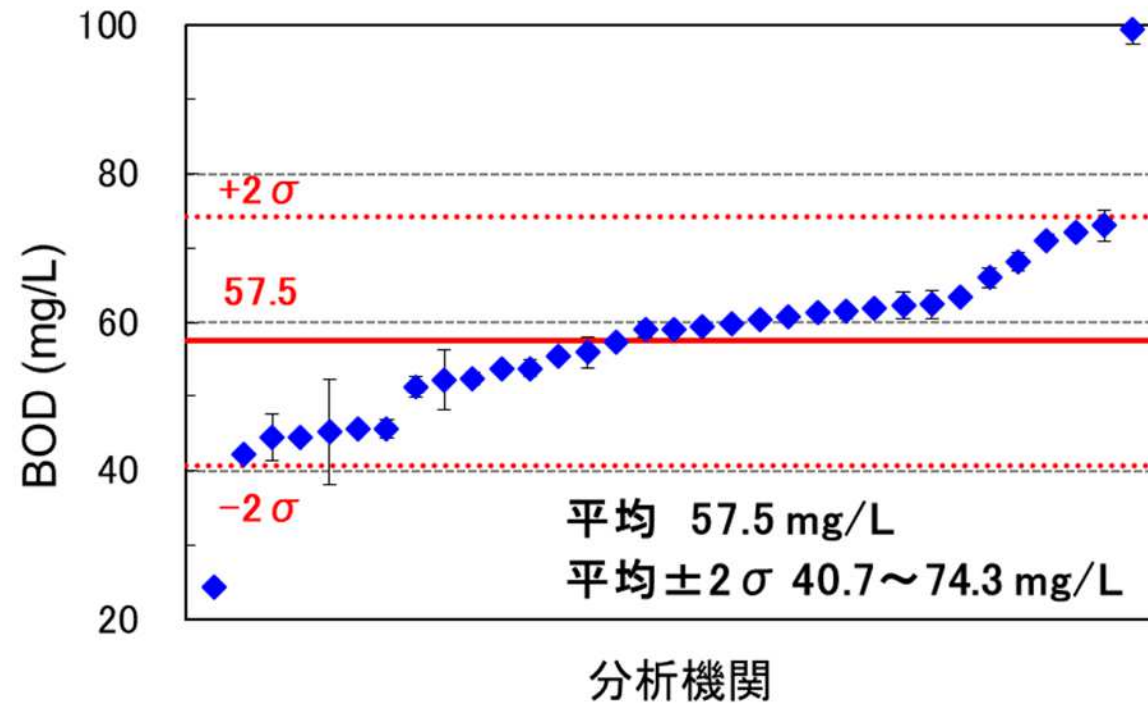
今回の着目点

- 暫く実施してこなかった、ある程度高濃度の標準試料の分析
- 想定例: 放流水質BOD 60mg/Lの浄化槽

## 各分析機関の結果\_全体概要

BOD設定値: 60.1 mg/L

エラーバーは分析値ごとの標準偏差

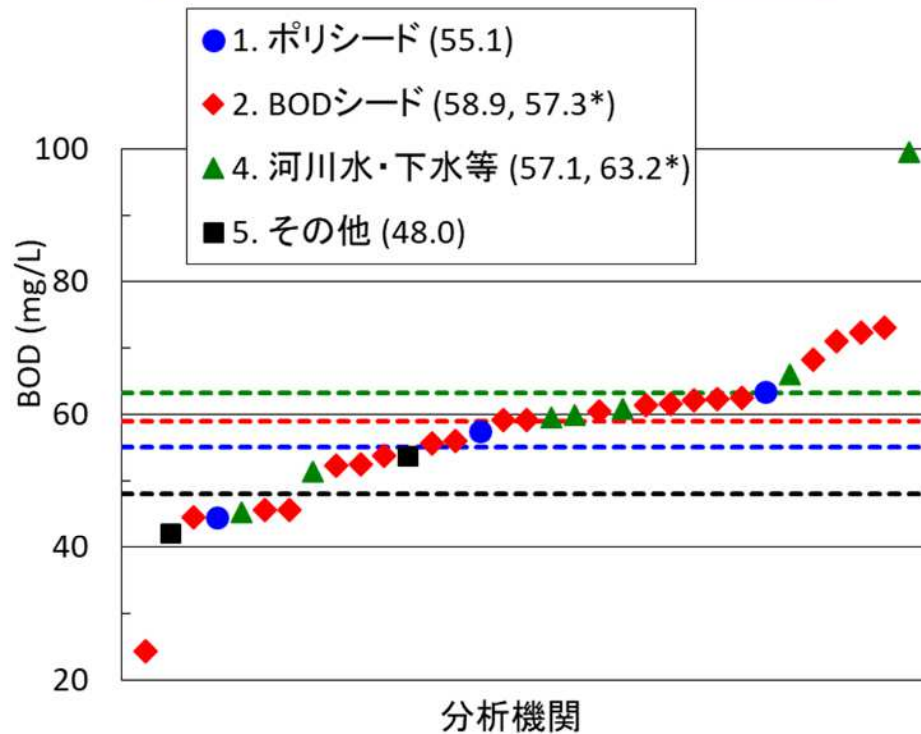


- 参加機関数は33であり、Grubbs棄却検定により2機関が除外された。
- 平均値は、全体：57.8mg/L、棄却後：57.5mg/Lであった。
- 棄却後の「平均値±2σ」の範囲は、40.7~74.3mg/Lであった。

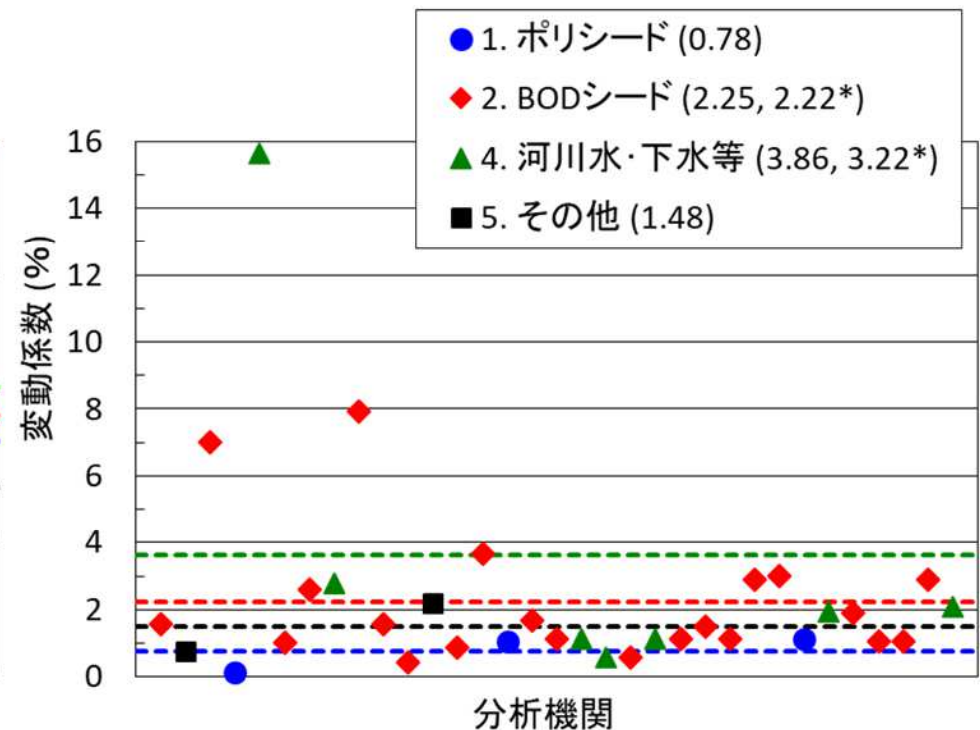
# 植種源の種類からの考察

BOD設定値: 60.1 mg/L

植種源の種類と試料BOD値



植種源の種類と変動係数



X軸は、2つのグラフで共通 (BOD分析値の昇順)  
( )内の数値は平均値、\*の数値は棄却機関込みの値

- 植種毎の機関数はポリシード：3、BODシード：21、河川水・下水等：7、その他：2であった。
- BOD分析平均値(棄却後)と設定値に対する比率は、ポリシード：91.7%、BODシード：98.0%、河川水・下水等：95.1%、その他：79.8%であった。

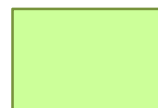
# 植種源とBOD平均値の状況

※データは、外れ値棄却後の値

	H24	H25	H27	H28	H29	H30	R01	R02	R03	R04
設定値 BOD [mg/L]	19.6 19.6	5.6	16.6	44.7	5.6	5.6	5.6	1.0	25.1	60.1
設定値 NH <sub>4</sub> -N [mg/L]	26.2 26.2	-	20.0	-	-	20.0	20.0	-	-	-
全体 [mg/L]	19.7 20.9	5.8	17.2	41.0	5.16	5.28	5.43	2.21	24.5	57.5
ポリトド [mg/L]	20.4 22.1	5.6	16.6	36.8	4.86	5.14	5.34	1.13	使用なし	55.1
BODトド [mg/L]	19.1 20.2	5.8	16.9	41.1	5.51	5.31	5.24	2.25	24.3	58.9
河川水等 [mg/L]	21.6 23.9	6.1	18.7	44.6	5.33	5.50	6.09	2.35	25.2	57.1



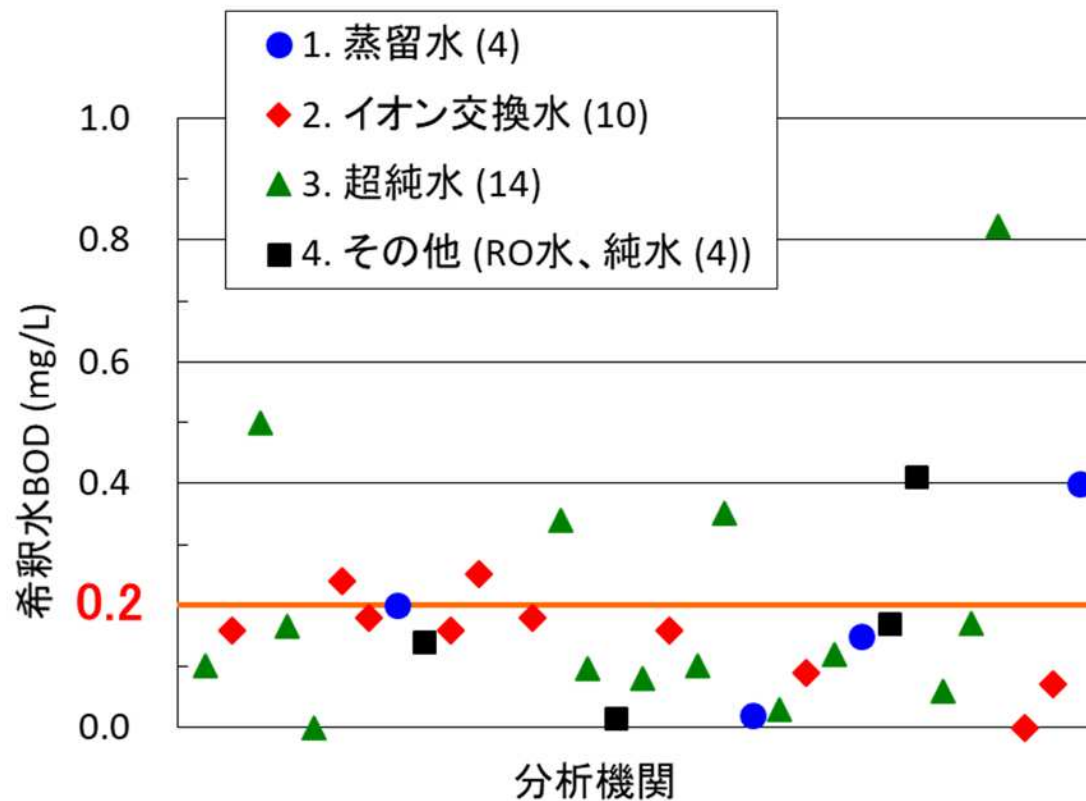
最も値が高かった植種源



最も値が低かった植種源 8



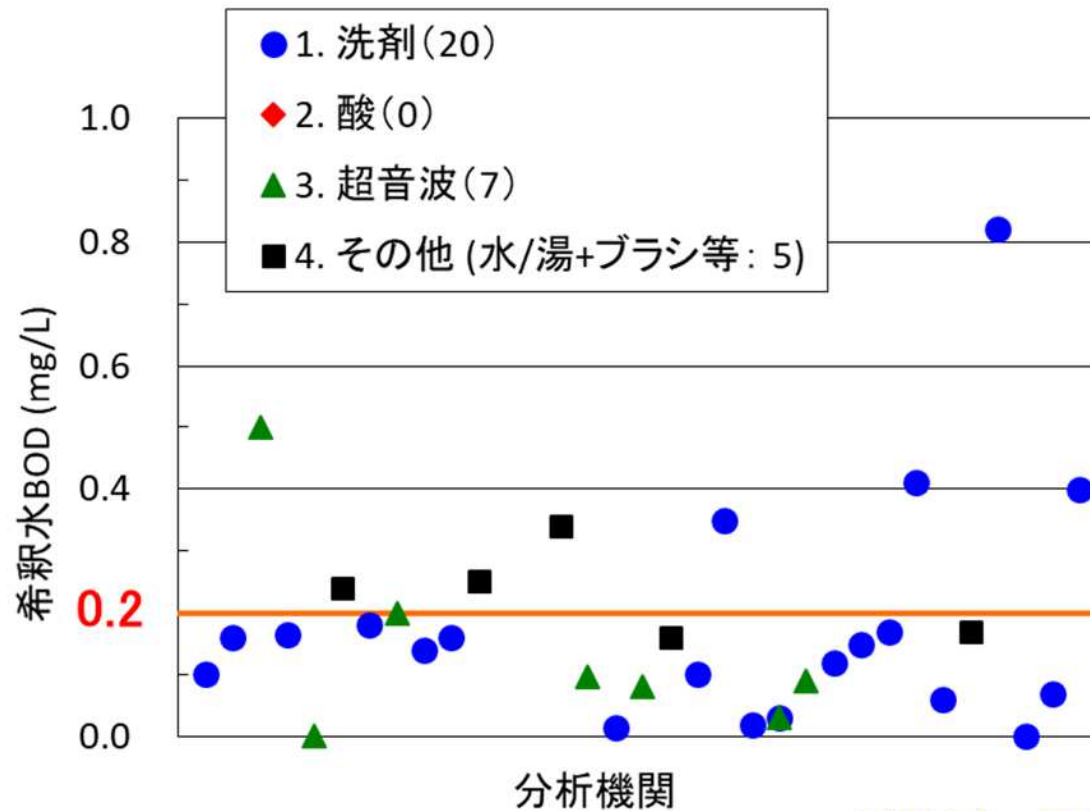
## 使用した水の種類と希釈水のBOD分析値の比較（全体）



X軸は、BOD分析値の昇順  
( )内の数値は機関数

- イオン交換水で、0.2mg/L以下を満足する傾向があるか。
- 一方、超純水は、ばらつきが大きいのか。

## ふらんびん洗浄方法と希釈水のBOD分析値の比較（全体）



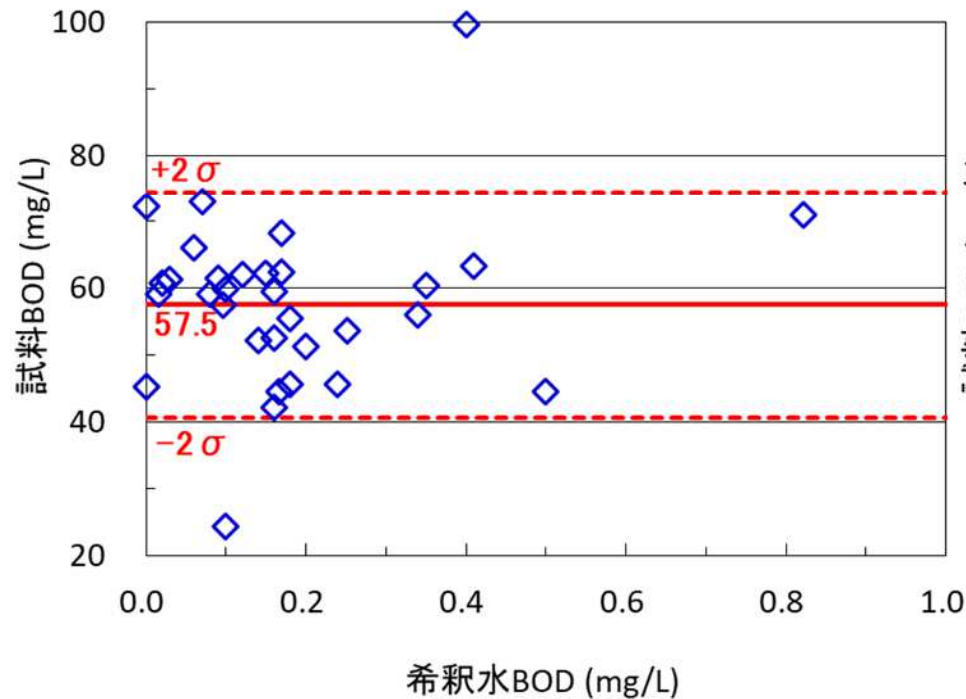
X軸は、BOD分析値の昇順  
( )内の数値は機関数

- 洗剤使用の機関が多い。
- 洗剤＋超音波の併用機関もある。

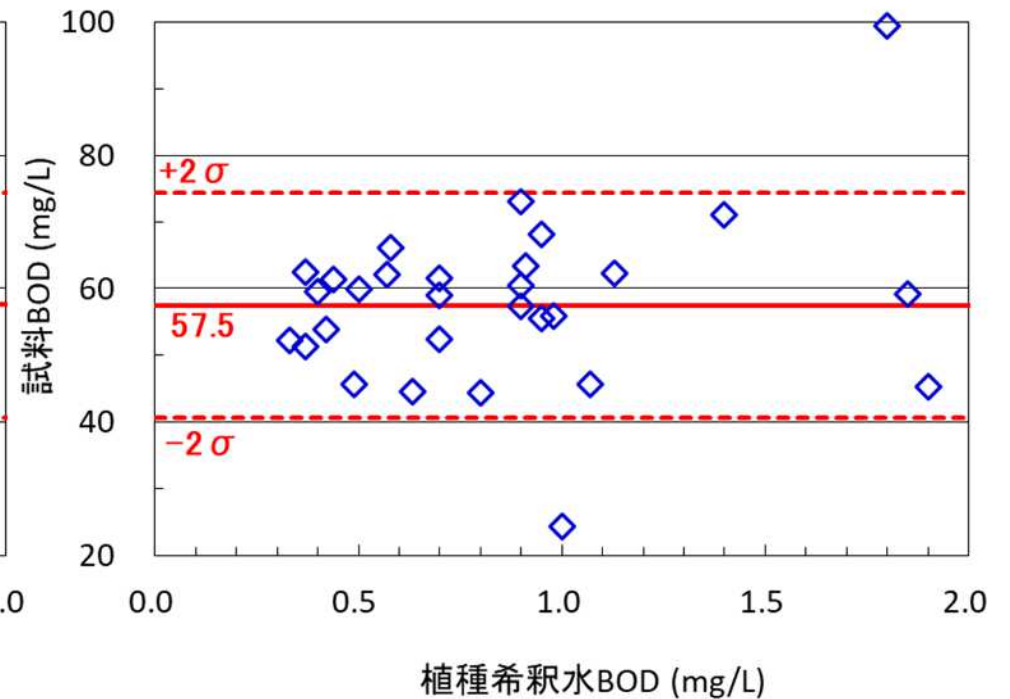
# 希釈水・植種希釈水と試料のBOD分析値の比較（全体）

BOD設定値: 60.1 mg/L

希釈水と試料のBOD値



植種希釈水と試料のBOD値

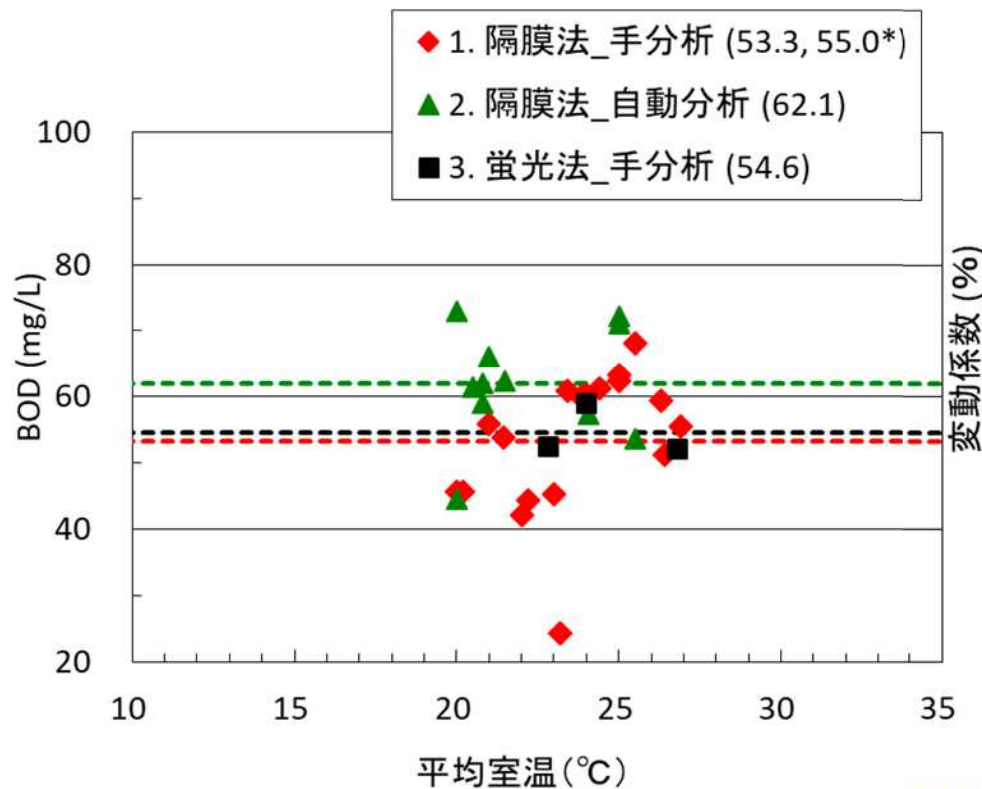


- 希釈水／植種希釈水の性状と試料の分析値の間に相関はなさそうである。

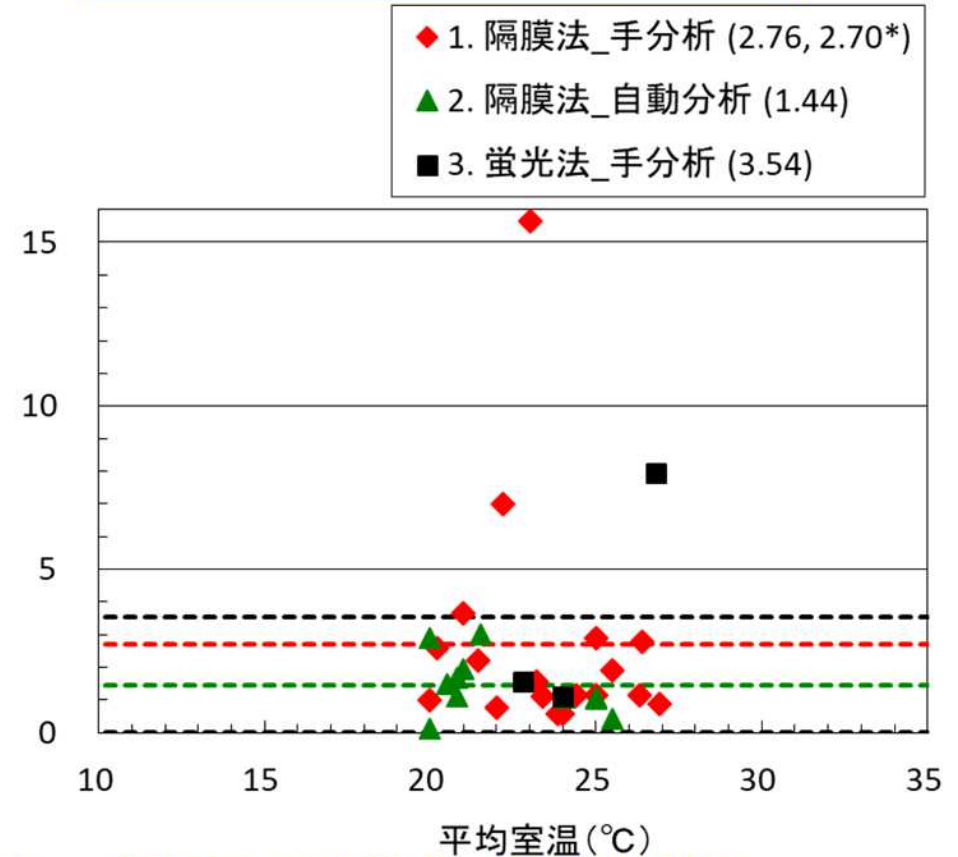
# 使用機器や分析室温との関係 (全体)

BOD設定値: 60.1 mg/L

## BOD分析値との関係



## 変動係数との関係

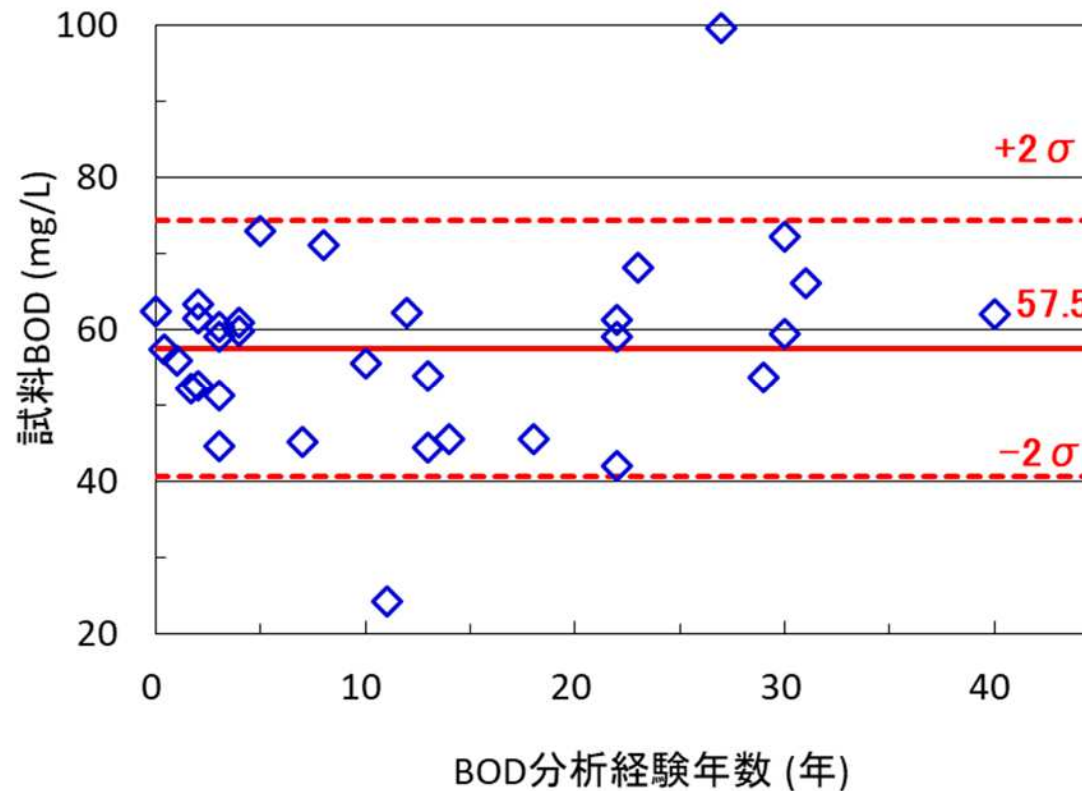


「5. 滴定法」を採用の機関は、室温計測なし  
 ( )内の数値は平均値、\*の数値は棄却機関込みの値

- 手法毎の機関数は、隔膜電極法(手分析)：18、隔膜電極法(自動分析)：11、蛍光電極法(手分析)：3、滴定：1であった。
- 自動分析装置で、室内変動係数が小さい傾向があった。

## BOD分析経験年数と試料のBOD分析値の比較（全体）

BOD設定値: 60.1 mg/L



- BOD分析の経験年数と試料の分析値との間に相関はなかった。  
（技術をしっかりと修得すれば、分析精度に問題はない）

## BOD分析精度のこれまでの推移

	H24	H25	H27	H28	H29	H30	R01	R02	R03	R04
設定値 BOD [mg/L]	19.6 19.6	5.6	16.6	44.7	5.6	5.6	5.6	1.0	25.1	60.1
設定値 NH <sub>4</sub> -N [mg/L]	26.2 26.2	-	20.0	-	-	20.0	20.0	-	-	-
参加 機関数 [機関]*	33 (34) 34 (34)	34 (35)	37 (36) 28 (28)	36 (37)	38 (39)	30 (32)	33 (35)	30 (-)	31 (-)	31 (33)
室内 変動係数 [%]**	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 (-)	2.70 (-)	2.37 (2.34)
空間 変動係数 [%]**	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 (-)	13.2 (-)	14.6 (21.6)

\* ( ) 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

## 【BOD値の予想の方法（共通）】

- TOC値、COD値（簡易検査含む）を参考にする
- 透視度、臭気、粘性、SS（見た目含む）を参考にする  
→特に、高濃度が予想される場合に有効？
- 当該試料の過去の分析値、業種情報等を参考にする  
→生分解性（二酸素消費可能性）を考慮する上で、業種情報は重要

## 【BOD低濃度が予想される場合の対応例】

- 初期希釈倍率を1倍に近いものにする（例：1.2倍）
- 初期希釈倍率を複数設定で行う（例：3連）

## 【BOD高濃度が予想される場合の対応例】

- 初期希釈倍率を高め、希釈段数を多めに設定する。

## ご質問と考察（1）

Q：今回、希釈植種水の数値が高く、それに伴いグルコースグルタミン酸の値も高くなりました。原因として考えられることを教えてください。雰囲気中からのコンタミもあり得ますでしょうか。

A：スライドNo.11から、希釈水／植種希釈水のBOD値と試料の分析値の間に相関はなさそうです。故に、雰囲気中からのコンタミのリスクも含めて、個々の分析環境での原因が考えられるかもしれません。今後の方向性として、使用水やふらんびん洗浄方法等の情報（スライドNo.9, 10）もご参考ください。

Q：BODシードを希釈水に混合する時及び植種自体のBODを測定する時、植種を分取する際は上澄みを取った方がいいでしょうか、あるいは植種を良く混合しBODシードが均一の状態を取った方がよいでしょうか。

A：市販植種製剤は、着床材ごと希釈水に投入、調整する場合があります。調整後、BODシードは着床材ごと使用可能、ポリシードはろ過してから使用、と記載しています。当センターでは、ろ過後に使用しています、ご参考まで。

Q：植種を作製した後、室温に放置する時間の目安はありますか、またBODシード使用時の注意する点はありますか。

A：1点目のご質問は、植種製剤の取り扱いについてでしょうか。2点目のご質問も含めて、基本的には、各製剤のマニュアルを目安にいただければ良いと考えます。



## ご質問と考察（2）

Q：残留塩素が無いことを確認した、見た目にBOD値が低いと思われる試料でBOD1よりもBOD5の方がDO値が高いことがある。考えられる原因と対策はありますか。

A：当センターでの分析業務でも、ごく稀に5日目のDO値が高くなったケースがありました。BODの測定は有機物存在条件下でDOの減少を測定することですから、ご質問は極めてBODが低い試料の測定で生じた現象と推察いたします。まずは、希釈水のDOの変化と併せて一連の測定を検討されてはどうでしょうか。「BODという方法を用いたところ、マイナスの値が得られた」という事実ですから「 $<0.5\text{mg/L}$ 」という報告になると考えます。

Q：希釈水のBOD値が $0.2\text{mg/L}$ を超えることがあります。考えられる原因と対策はありますか。また、希釈水の攪拌はどの様にしたらよいでしょうか。（当社ではポリタンクに入れたものを振り混ぜています。

A：そもそも、希釈水のBOD値が $0.2\text{mg/L}$ を超えたかどうかは、5日目にならないとわかりません。一方で、スライドNo.11から、希釈水／植種希釈水のBOD値と試料の分析値の間に相関はなさそうです。対策としては、使用水やふらんびん洗浄方法等の改善が考えられます（スライドNo.9, 10）。エアレーションの空気由来の汚染にも注意が必要です。なお、当センターでは、希釈水BODは3連で分析しています。また、（植種）希釈水の混合攪拌は、 $20^{\circ}\text{C}$ インキュベータ内でエアレーションで行っています。

# 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