

令和6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

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 < 0.2 mg/L
- 植種希釈水の理想 : BOD 0.6 ~ 1.0 mg/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

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

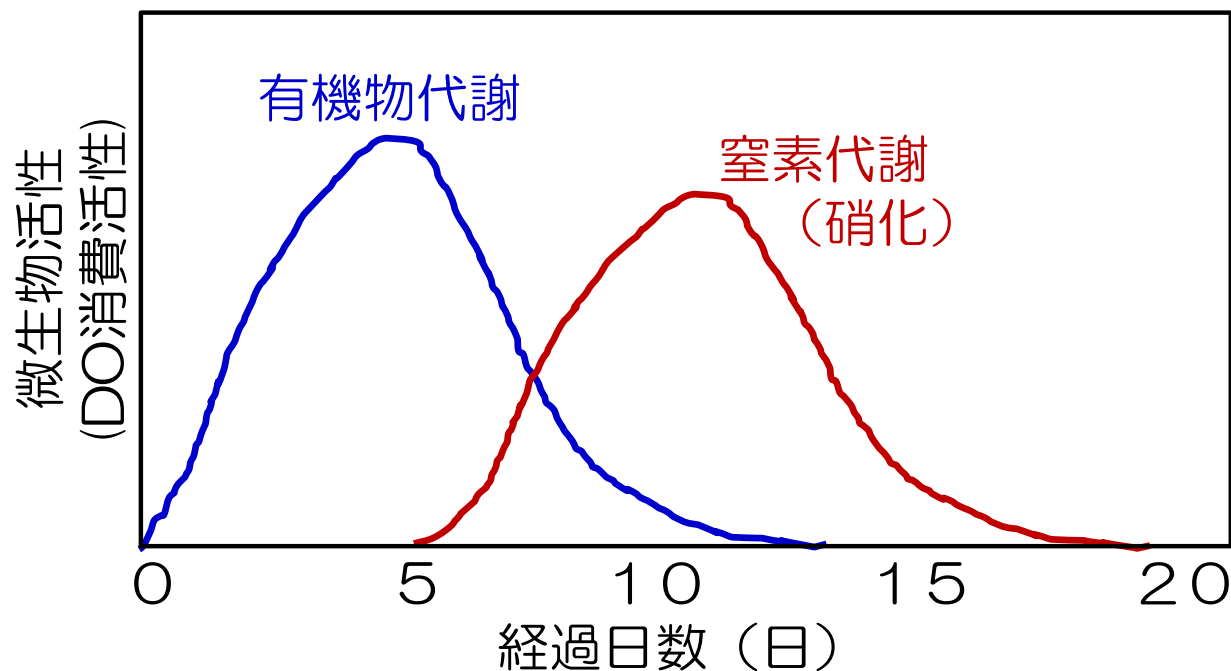
- 植種を行う場合

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

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）



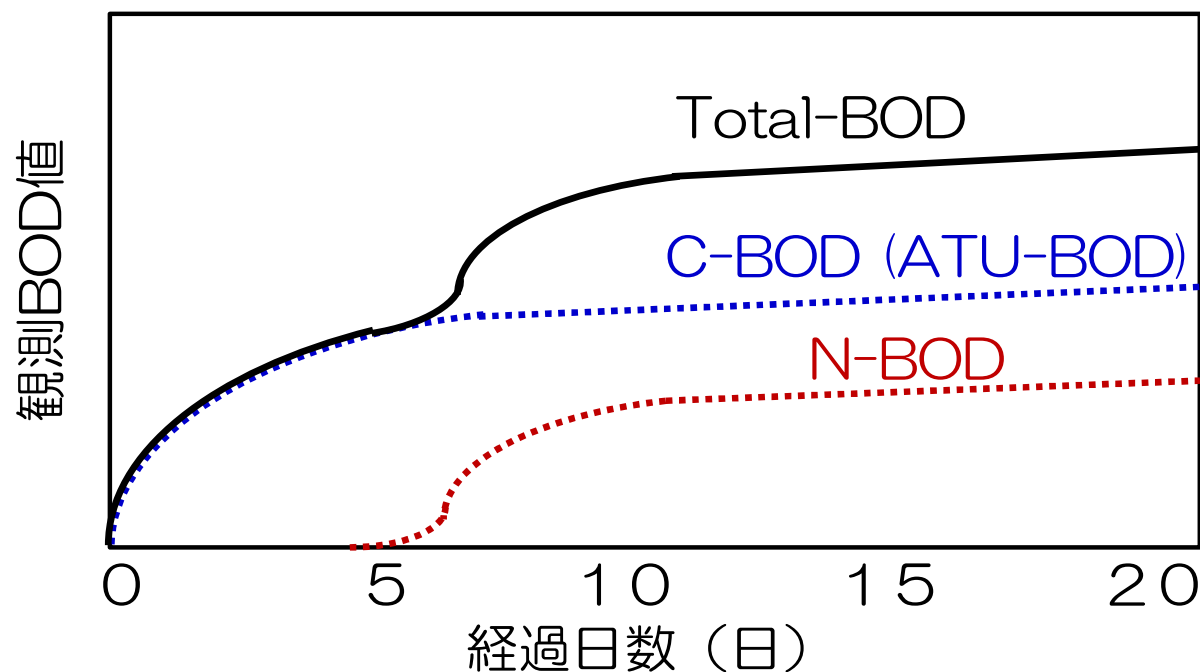
一般論として

1) 有機物代謝 (分解)

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

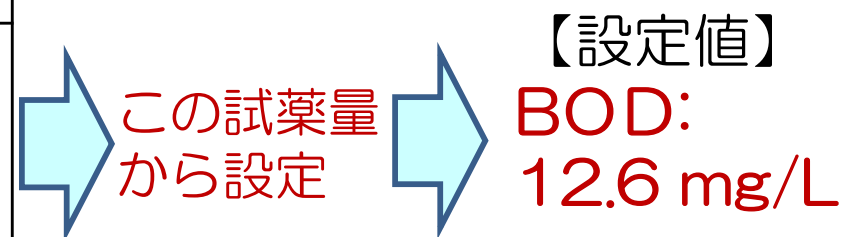
• 試料や植種源に硝化細菌多いなどの場合

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	$C_6H_{12}O_6$	9 mg/L
L-グルタミン酸	$C_5H_9NO_4$	9 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

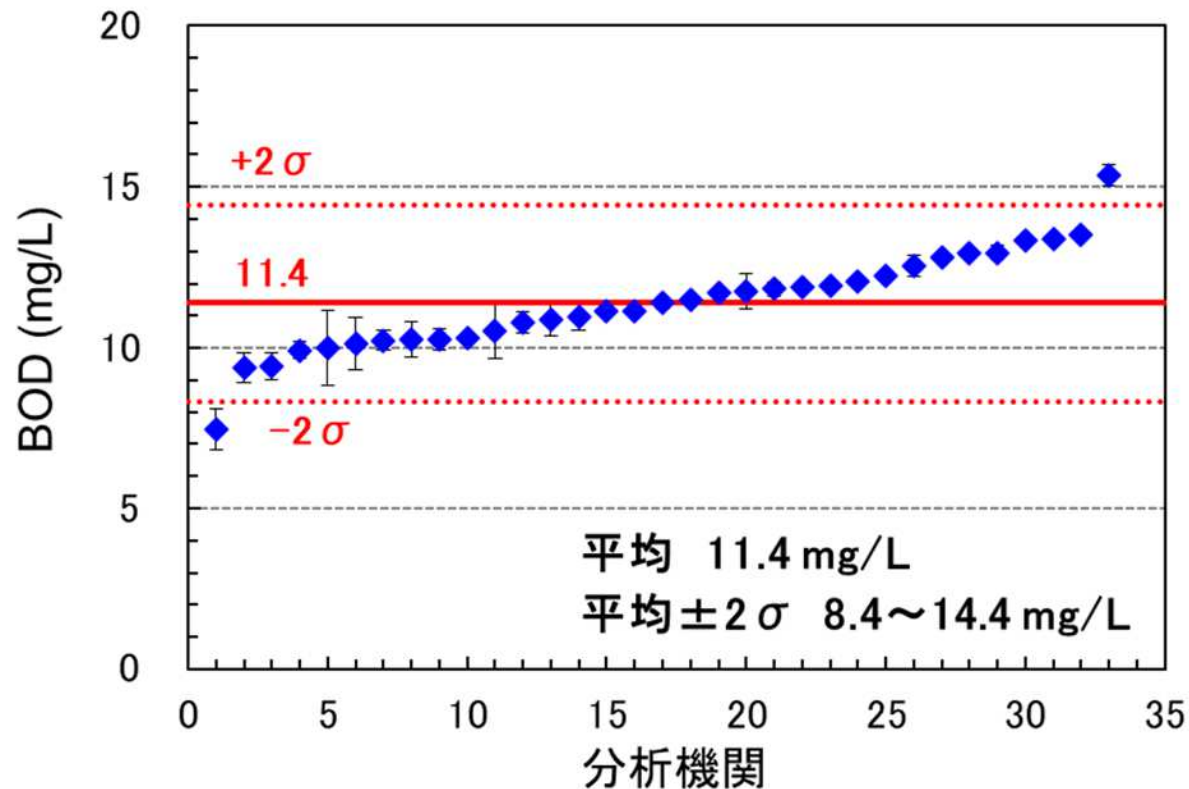
• D(+)-グルコース、L-グルタミン酸

各150mg/L混合液: 220±10mg/L
(JIS混合標準液)

※当精度管理の想定値だと 210mg/L

今回の着目点

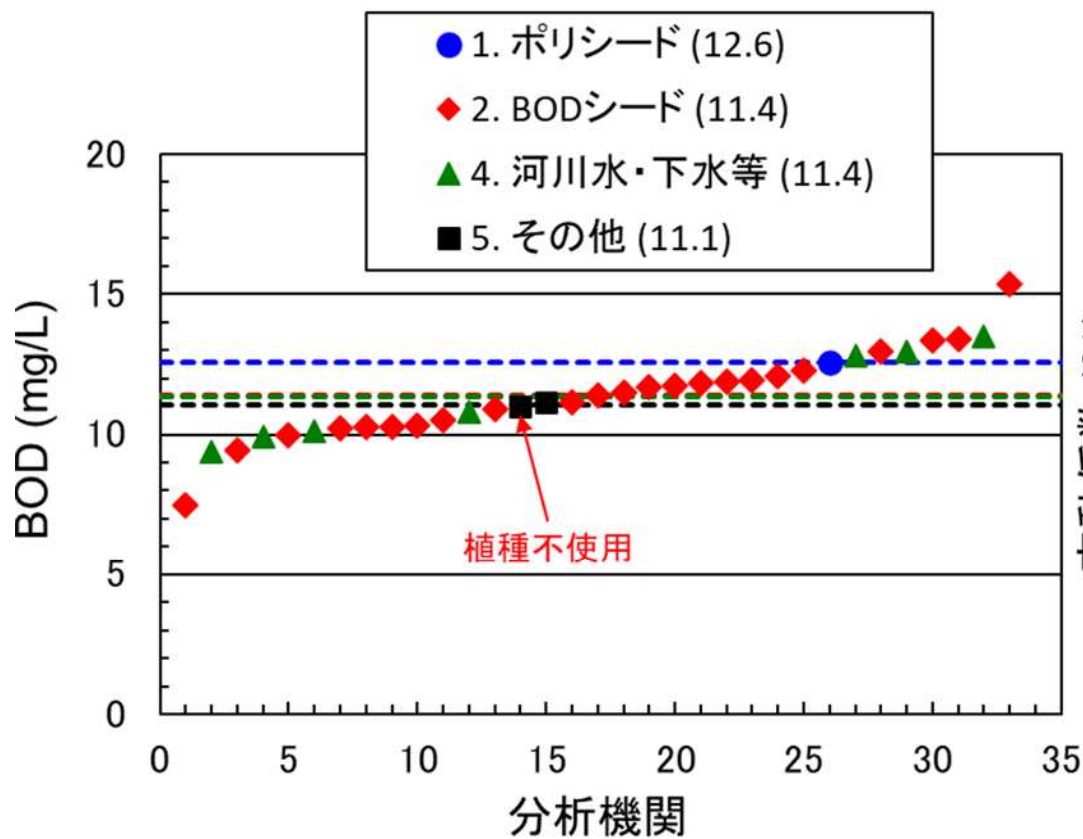
- DO消費率が、低希釈倍率では約70%、高希釈倍率では約40%に近いような検体への対応。
- 具体的には、2倍希釈で約70%、4倍希釈で約40%を想定。



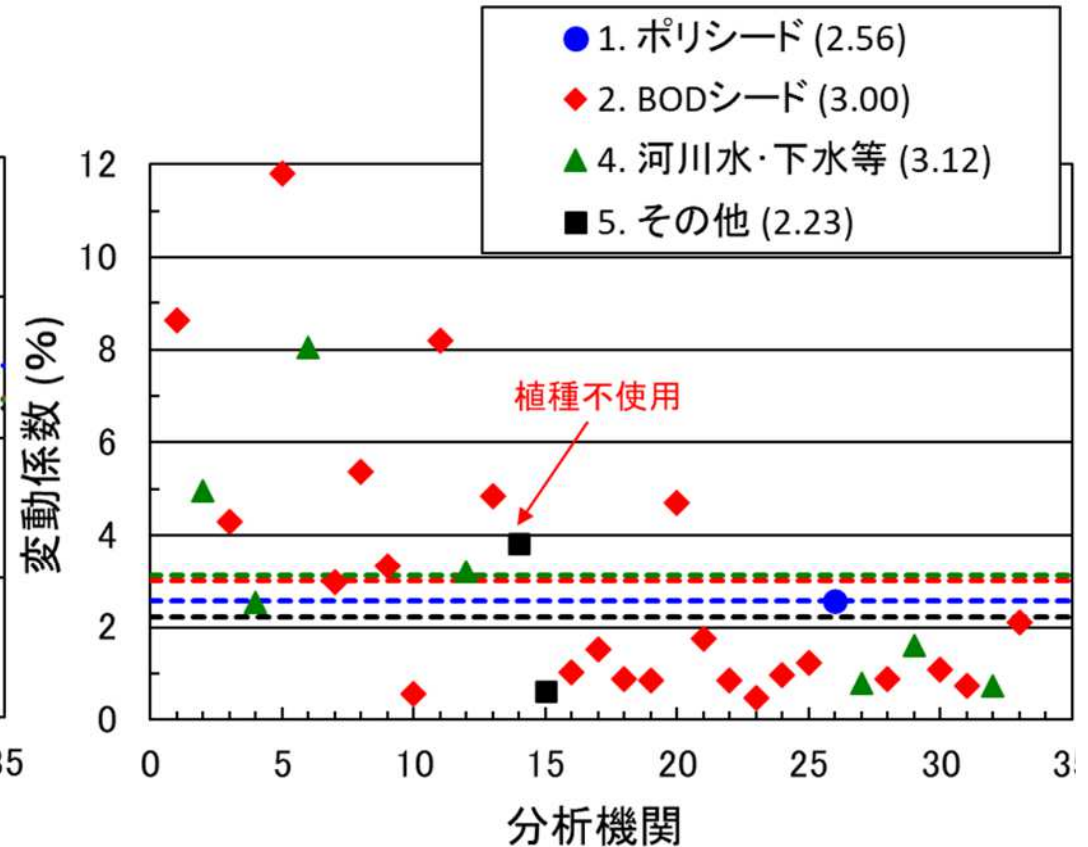
エラーバーは分析値ごとの標準偏差
X軸は、データの位置の目安

- 参加機関数は33であり、Grubbs棄却検定による棄却機関はなかった。
- 平均値は11.4mg/L、「平均値 \pm 2 σ 」の範囲は8.4~14.4mg/Lだった。

植種源の種類と試料BOD値



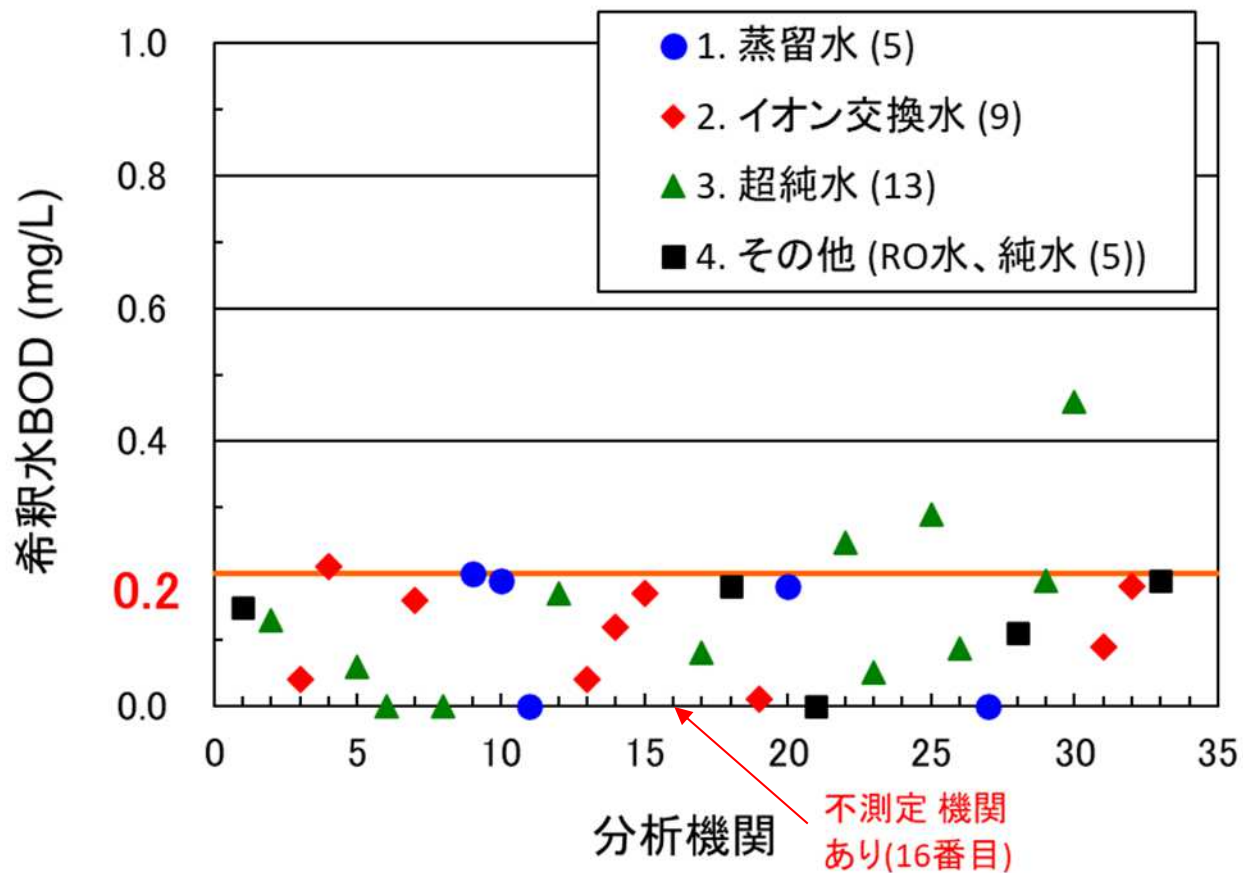
植種源の種類と変動係数



X軸の並びは、2つのグラフで共通 (BOD分析値の昇順)
()内の数値は平均値

- 植種毎の機関数はポリシード：1、BODシード：23、河川水・下水等：7、その他：2であった (BODシードが70%を占めた)。
- BOD分析平均値と設定値に対する比率は、ポリシード：99.7%、BODシード：90.1%、河川水・下水等：90.2%、その他：87.7%であった。⁷

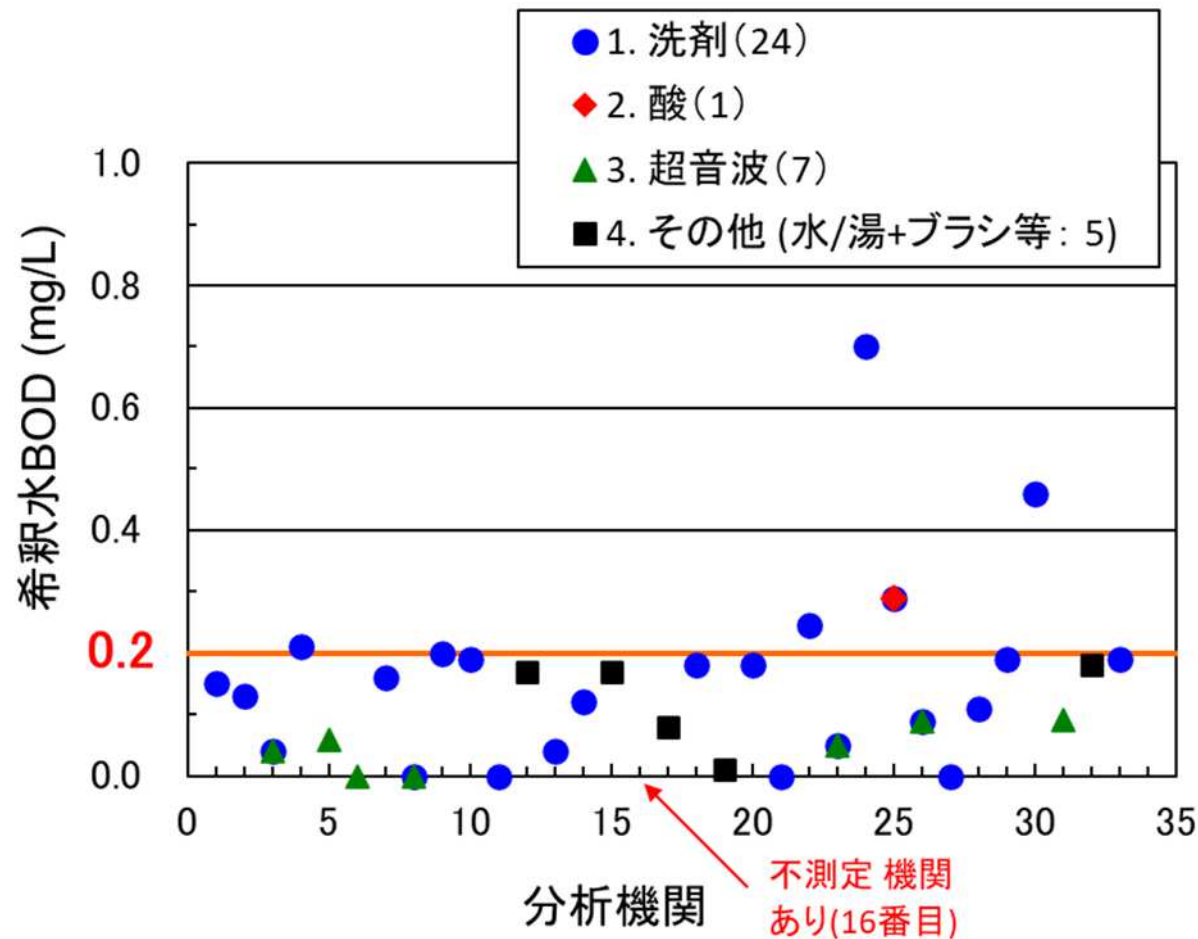
使用した水の種類と希釈水のBOD分析値の比較



×軸の並びは、BOD分析値の昇順
()内の数値は機関数

- 超純水、イオン交換水を用いて希釈水を調整している機関が多い

ふらんびん洗浄方法と希釈水のBOD分析値の比較



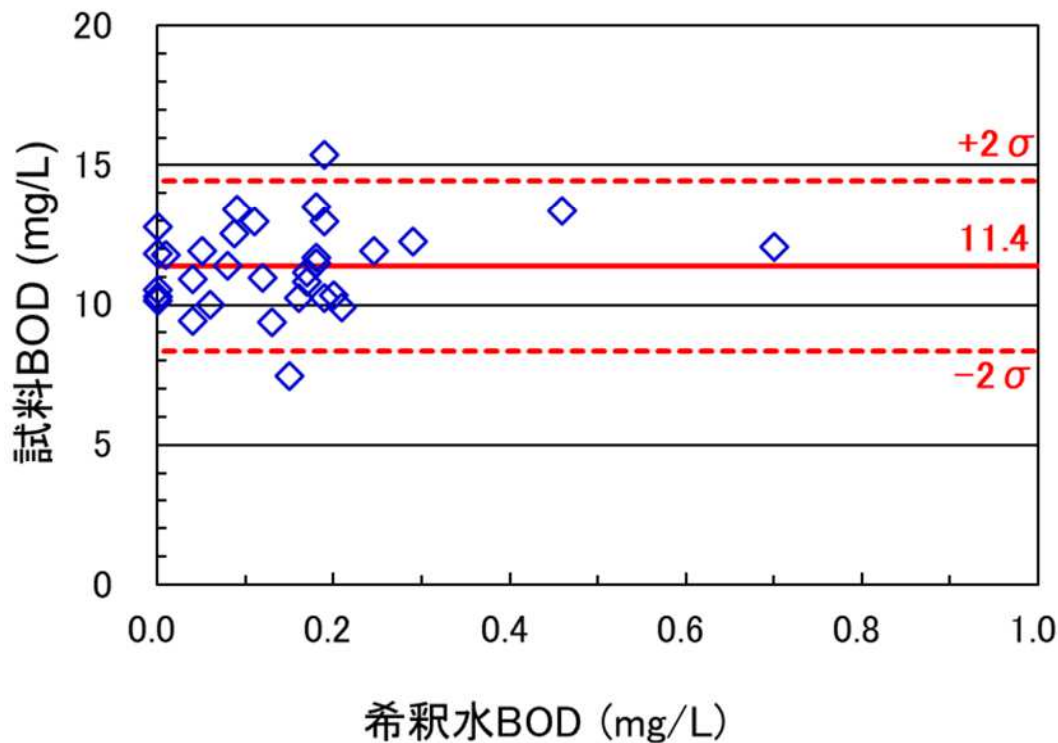
×軸の並びは、BOD分析値の昇順
()内の数値は機関数、複数回答

- 洗剤使用の機関が多い。
- 洗剤+超音波の併用機関もある。
洗剤のみだと、検体によっては洗浄が不十分なケースもある？

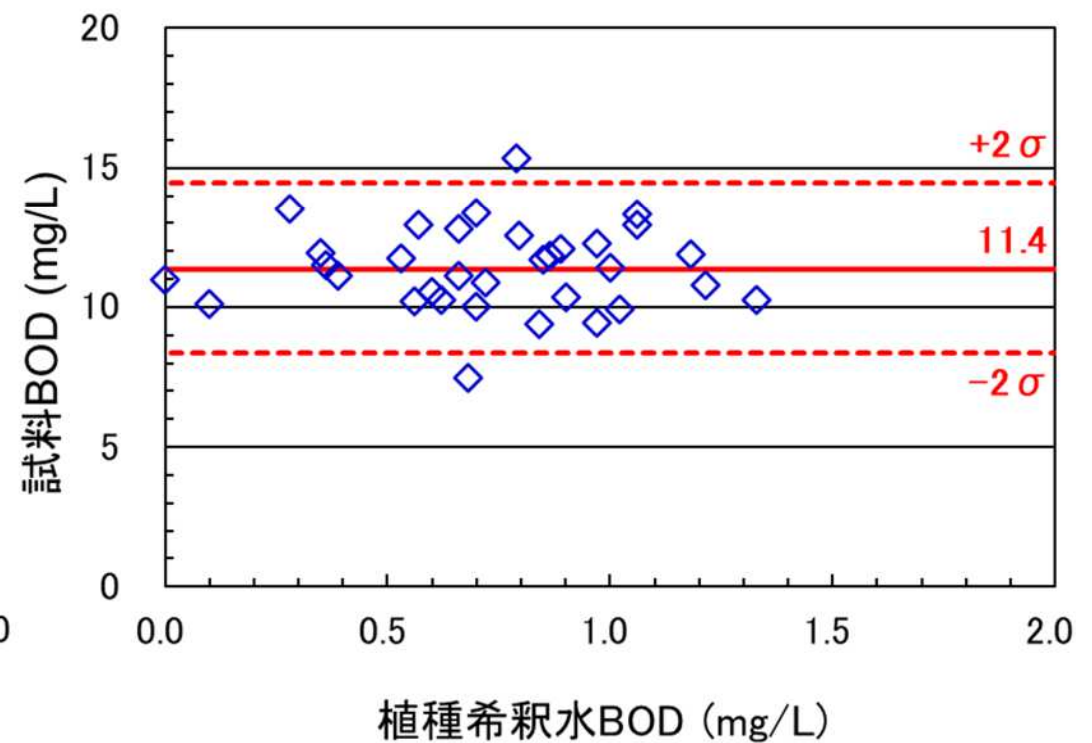
希釈水・植種希釈水と試料のBOD分析値の比較

BOD設定値: 12.6 mg/L

希釈水と試料のBOD値

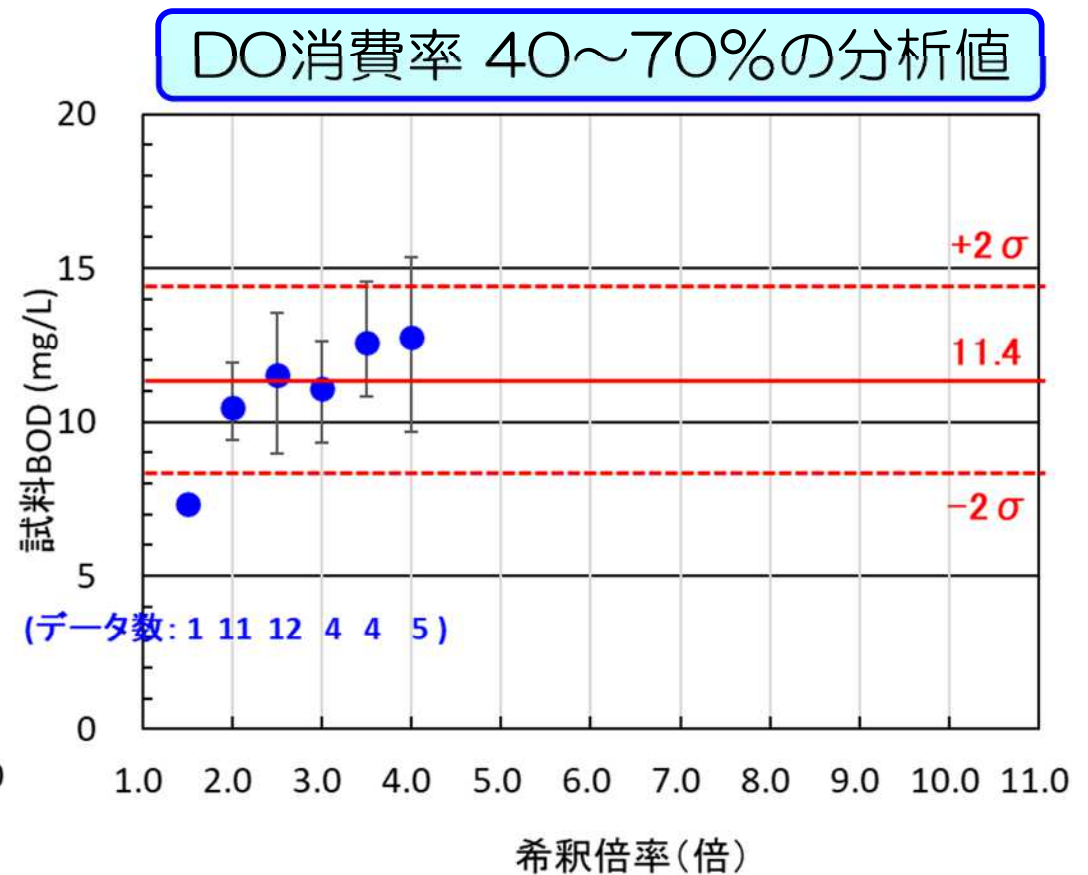
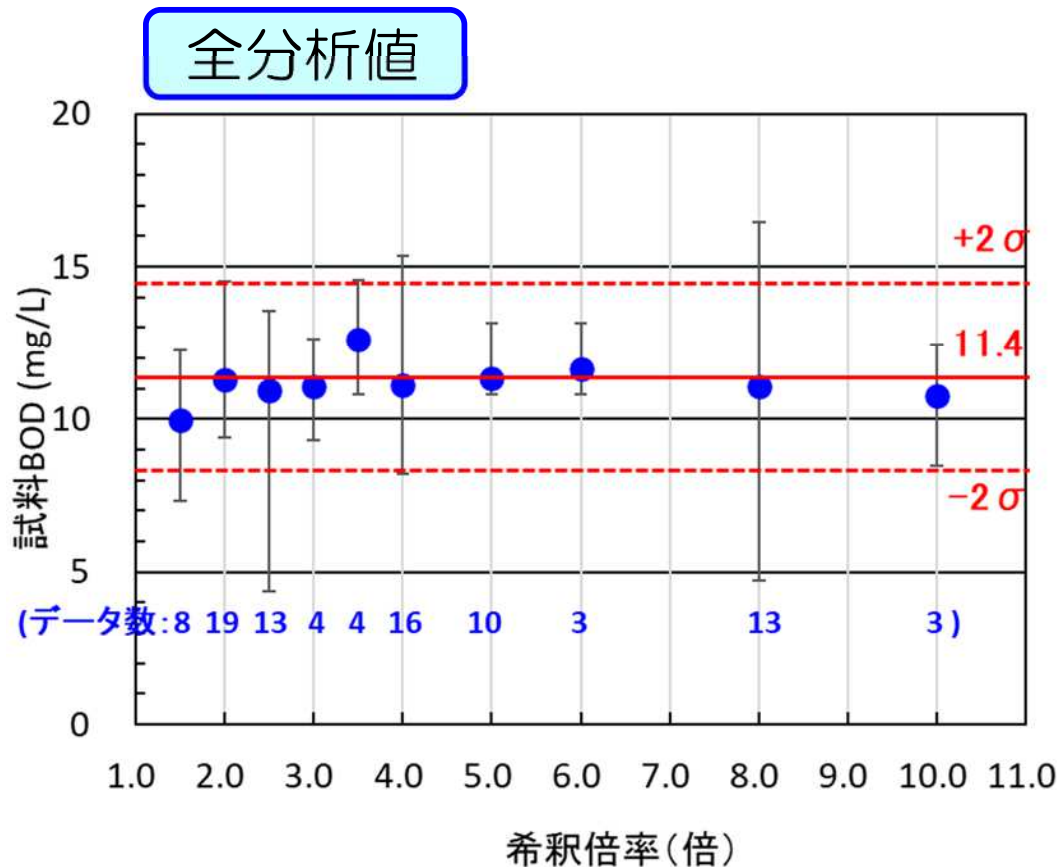


植種希釈水と試料のBOD値



- 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
- 希釈水のBOD値が高い場合でも、試料BOD値も高いとは限らない

希釈倍率と試料のBOD分析値の比較



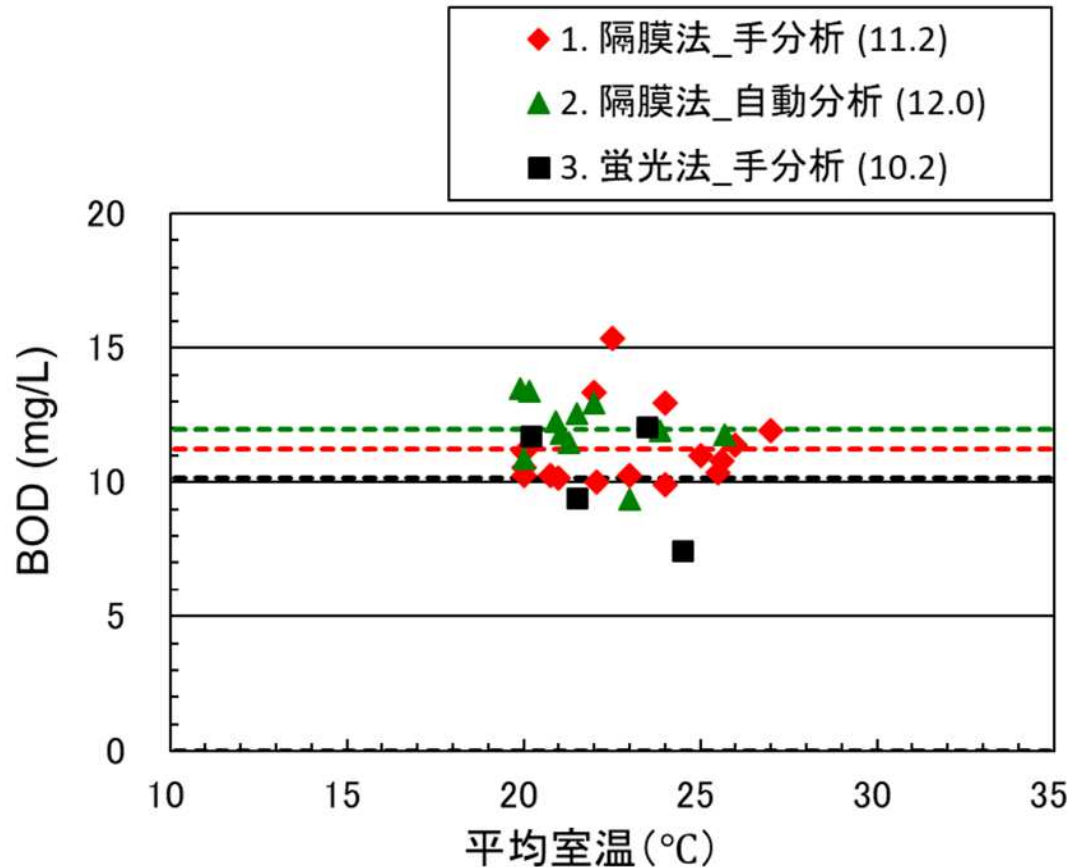
※エラーバーは最大値／最小値を表す

- ×1.5~4.0は概ね×0.5、それ以上は概ね×1ごとの希釈倍率で分類し、希釈倍率とBOD平均値を比較した（左）。
- DO消費率40~70%のBOD分析値のみで希釈倍率とBOD平均値を比較すると（右）、希釈倍率が高くなるとBOD平均値も高くなる傾向がみられた。

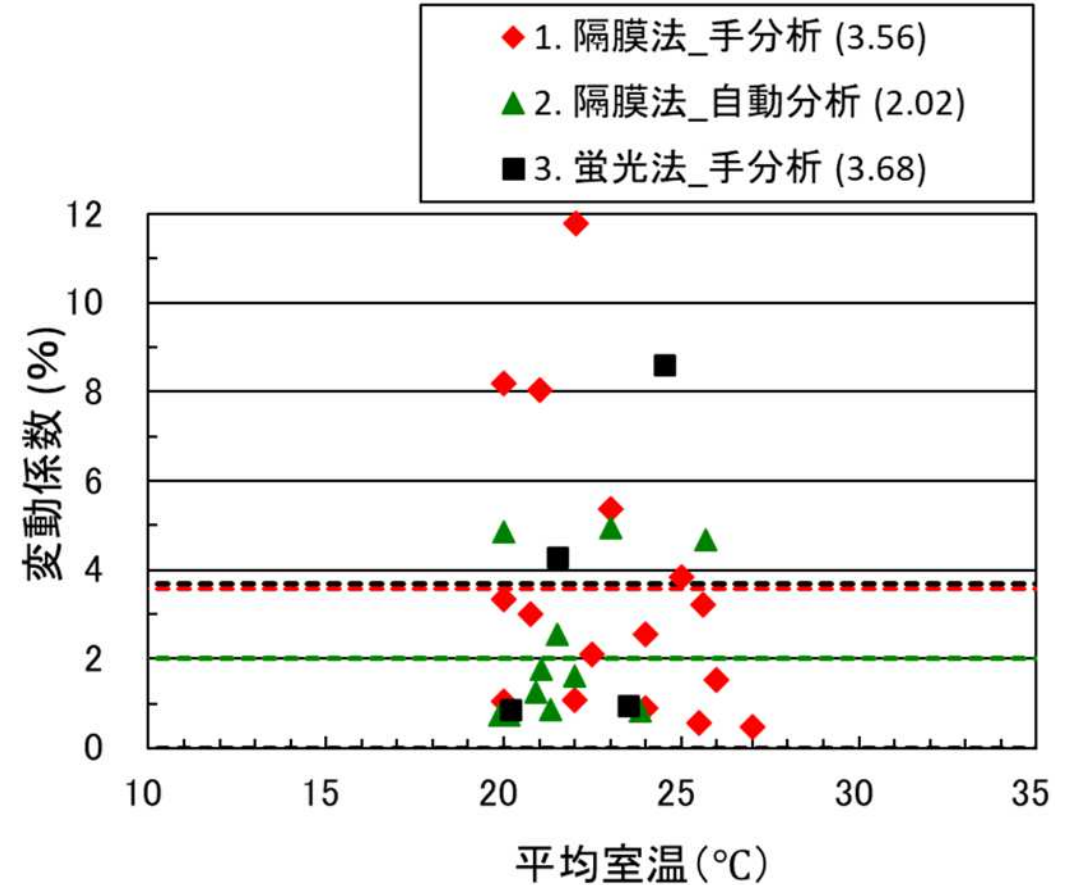
• 全体としては、希釈不十分での過小評価の方が分析上のリスクは高い？

→ 迷ったときは高倍率側に設定を増やす方がよいかもしれない。

BOD分析値との関係



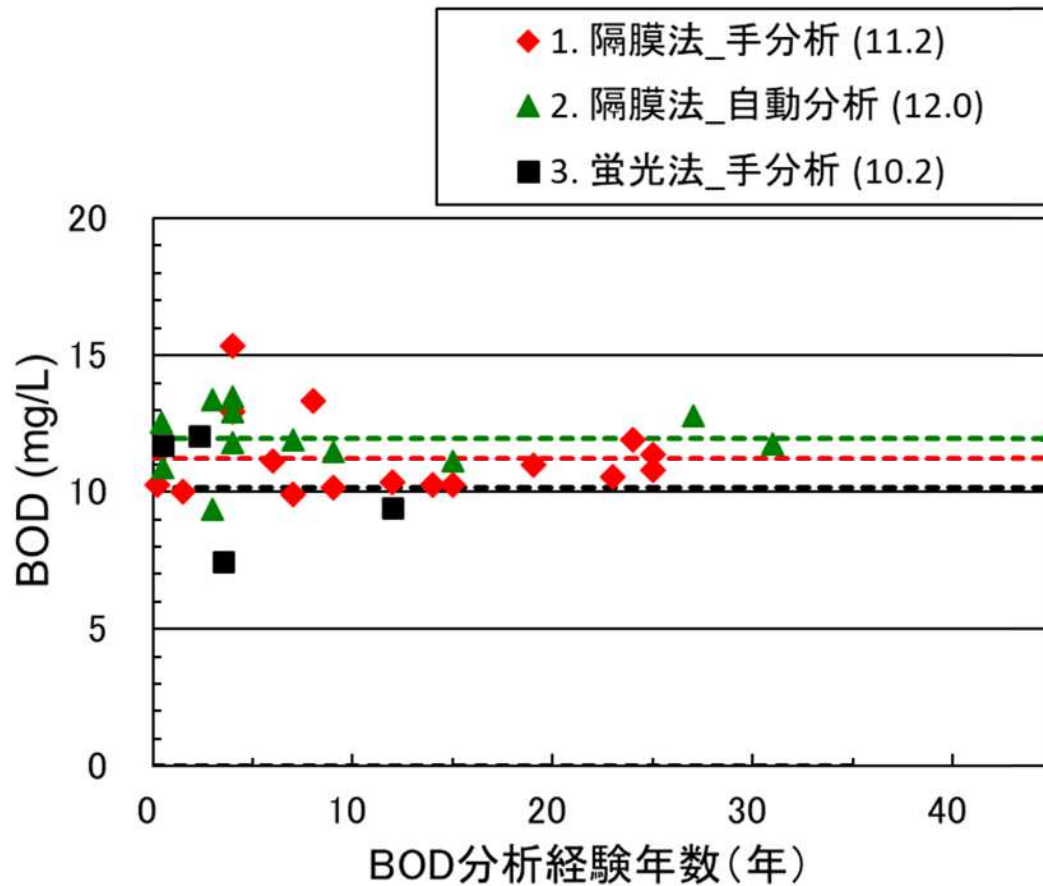
変動係数との関係



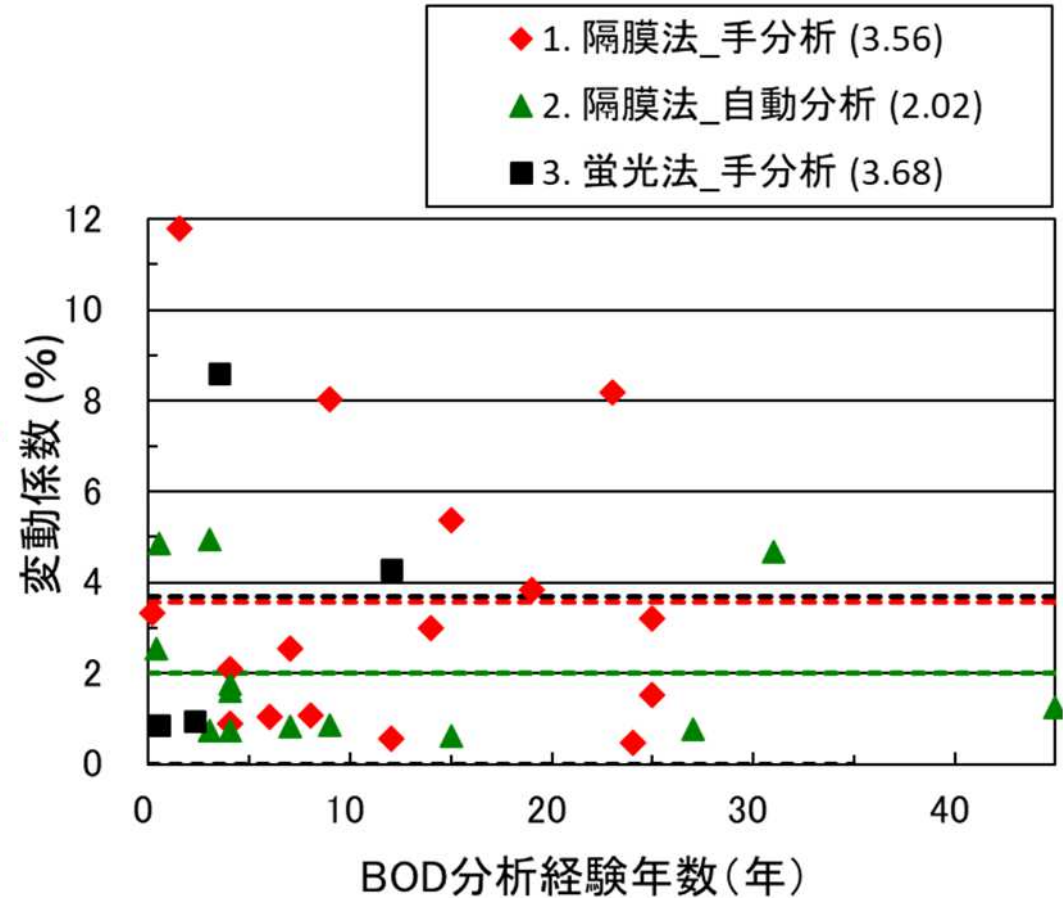
()内の数値は平均値

- 手法毎の機関数は、隔膜電極法(手分析) : 16、隔膜電極法(自動分析) : 13、蛍光電極法(手分析) : 4 であった。
- 室温によらず、自動分析で変動係数は小さい傾向があった。

BOD分析値との関係



変動係数との関係



()内の数値は平均値

- 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。
- やはり自動分析で変動係数は小さい傾向があった。
→コストとの兼ね合いになるが、自動分析の導入は有効か

同一の検体で複数希釈段階（例：2, 4倍）のDO消費率が40～70%の範囲に入った場合の報告値の判断（算出）方法

- 基本的な判断方法の整理結果（順不同）

- ① 希釈倍率の小さい分析値

- ② DO消費率が規定範囲の中央値（55%）に近い分析値

- ③ DO消費率が規定範囲に入った全ての値の平均値

- 次の段階

- 値が同程度であれば ①

- // ②

- 他項目(TOC等)との相関値が高い分析値

- (ある場合は)過去データ(BOD含む各項目)との相関を確認し、より相関が高い分析値

- 妨害物質や汚染等が懸念される場合、総合的に判断し、一方の希釈段階の値を採用することも…

BOD分析精度のこれまでの推移

	H27	H28	H29	H30	R01	R02	R03	R04	R05	R06
設定値 BOD [mg/L]	16.6	44.7	5.6	5.6	5.6	1.0	25.1	60.1	168	12.6
設定値 NH ₄ -N [mg/L]	20.0	-	-	20.0	20.0	-	-	-	-	-
参加 機関数 [機関] *	37 (36) 28 (28)	36 (37)	38 (39)	30 (32)	33 (35)	30 (-)	31 (-)	31 (33)	33 (34)	33 (-)
室内 変動係数 [%] **	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)	2.00 (1.98)	2.96 (-)
空間 変動係数 [%] **	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)	11.4 (14.0)	11.8 (-)

* () の数値は、外れ値報告を含む全機関数

** () の数値は、外れ値も含む全データに基づく値

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