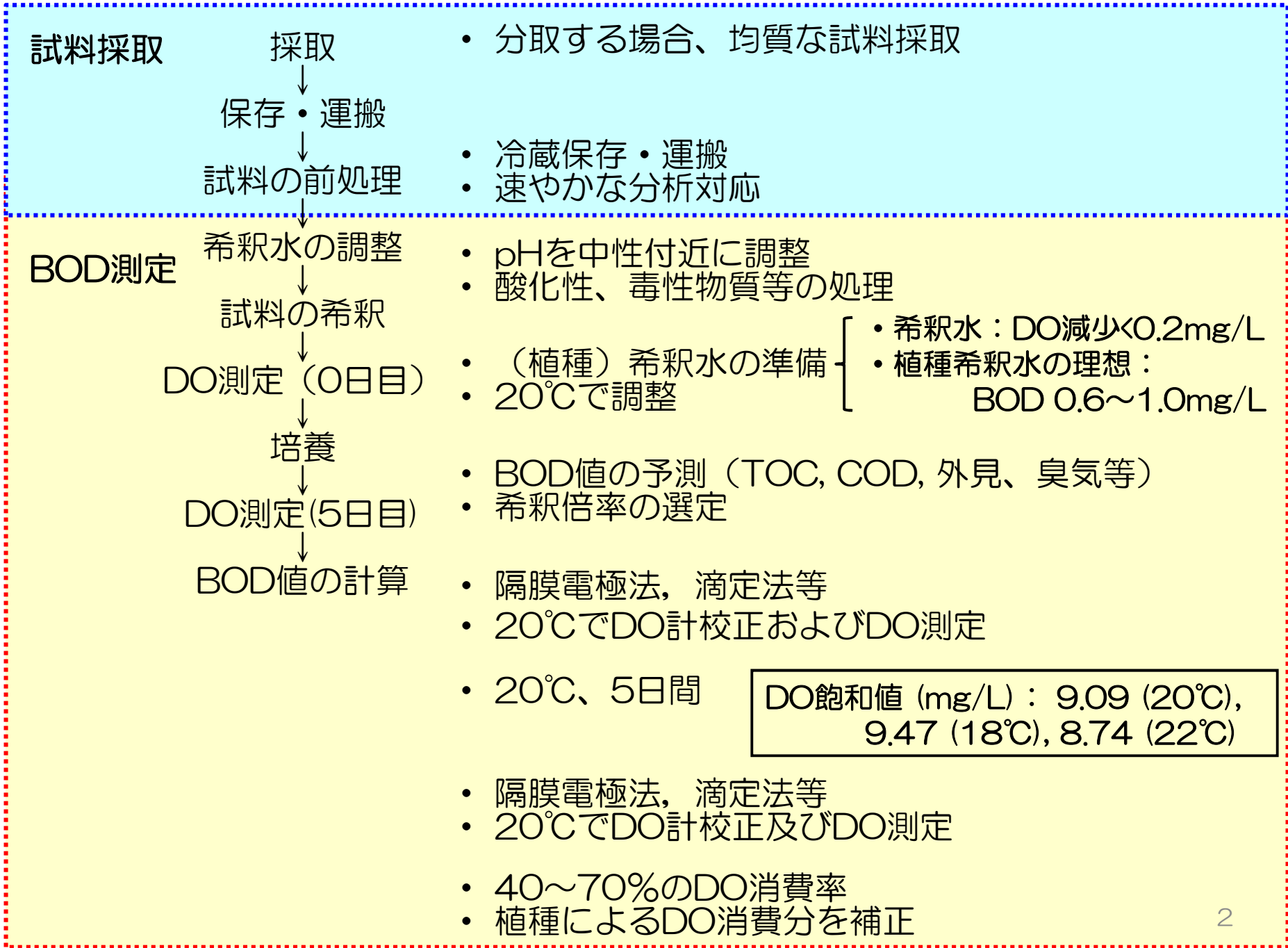


令和 3年10月27日
埼玉県水質分析精度管理調査報告会

令和 3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

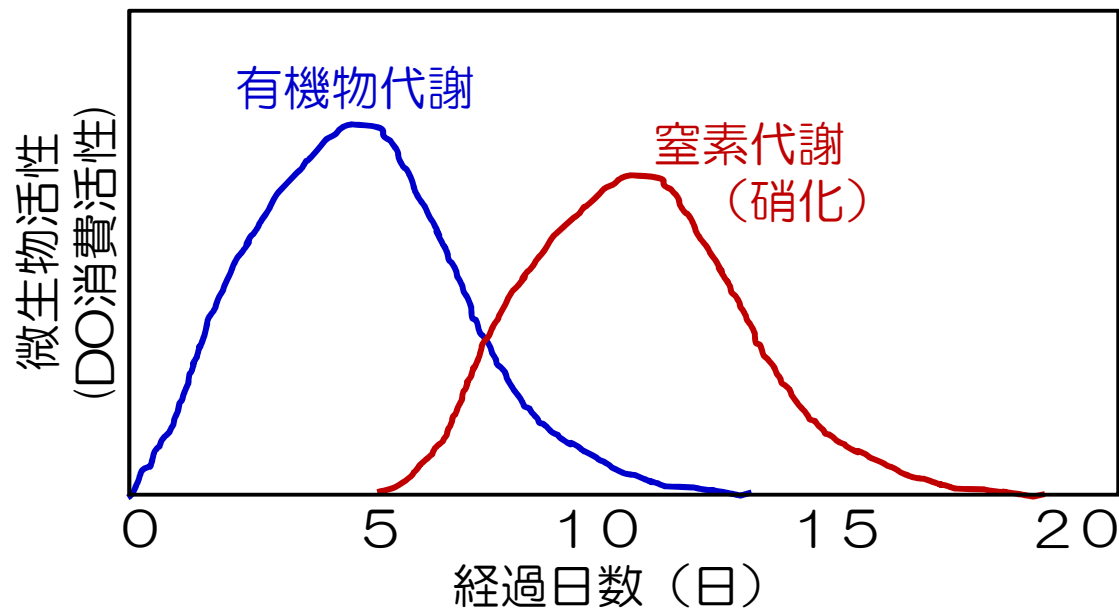
B2: // 5日目のDO

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）



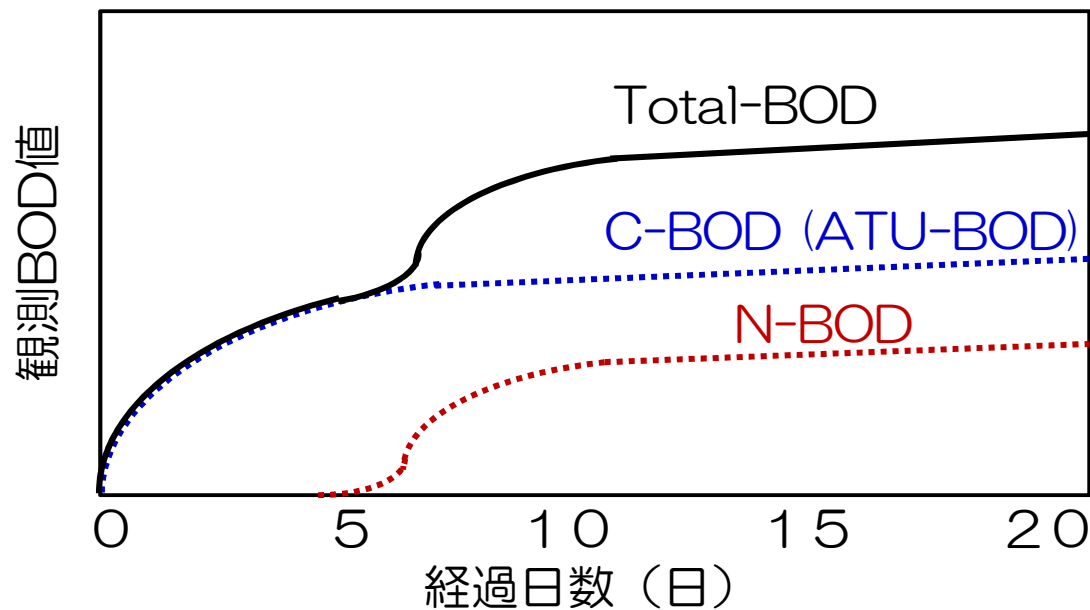
一般論として

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	$C_6H_{12}O_6$	18.0 mg/L
L-グルタミン酸	$C_5H_9NO_4$	18.0 mg/L

この試薬量から設定 → BOD: 25.1 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

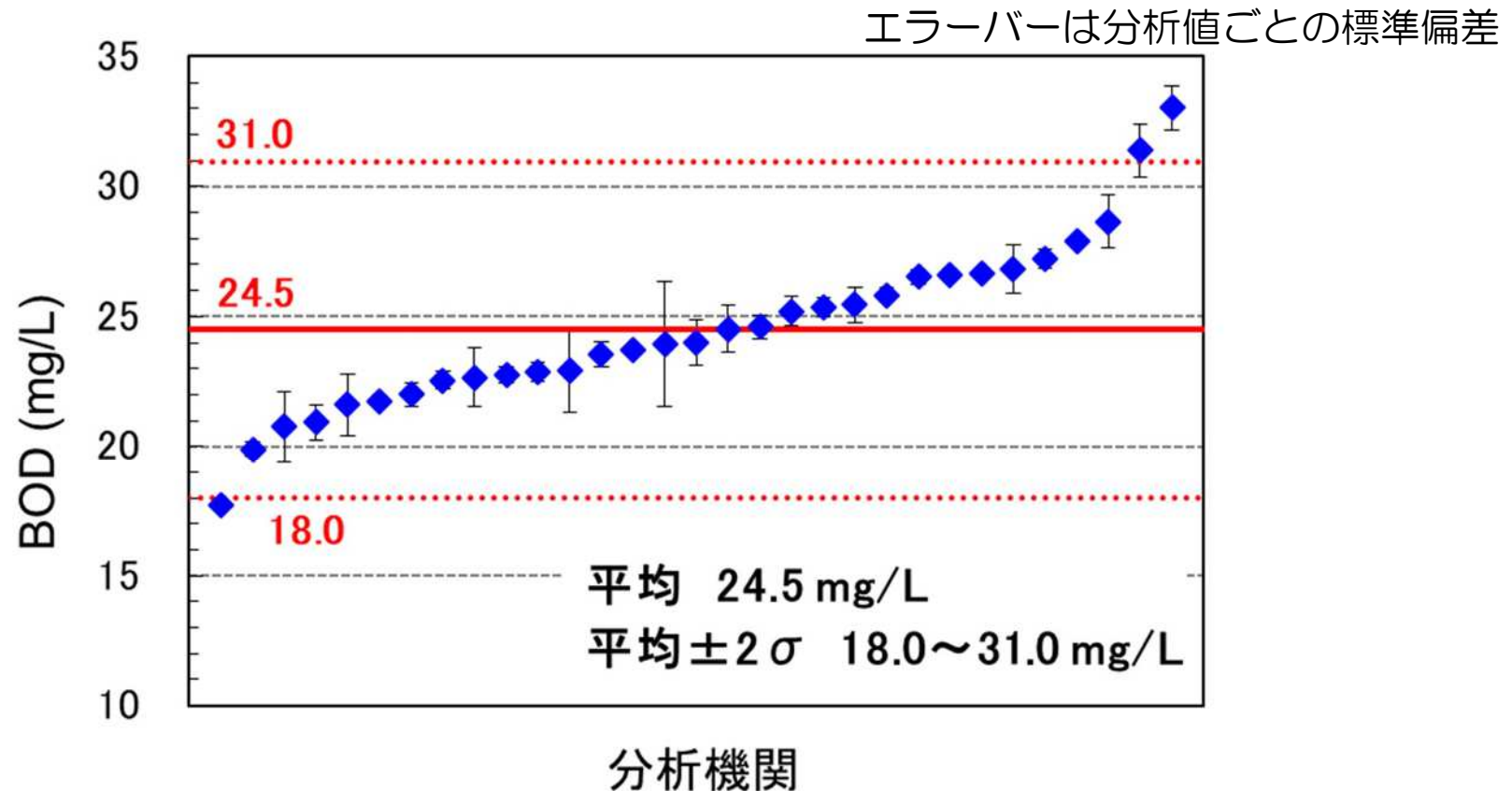
- 過去の実績から、**植種によってBOD値の傾向が異なる。**
→よく使われる2種のうち、**BODシード>ポリシードの値が出る**ように見受けられる（さらに言えば、下水や河川水が植種活性が最も高そうである）。
→2020年度調査実績で7割の機関がBODシードを使用している。
- 今回は、**排水基準ジャスト25mg/Lに設定し、植種の違いを中心に検討**してみる。

【参考データ】 植種源とBOD平均値（R2年度までの結果）

	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 ⁶

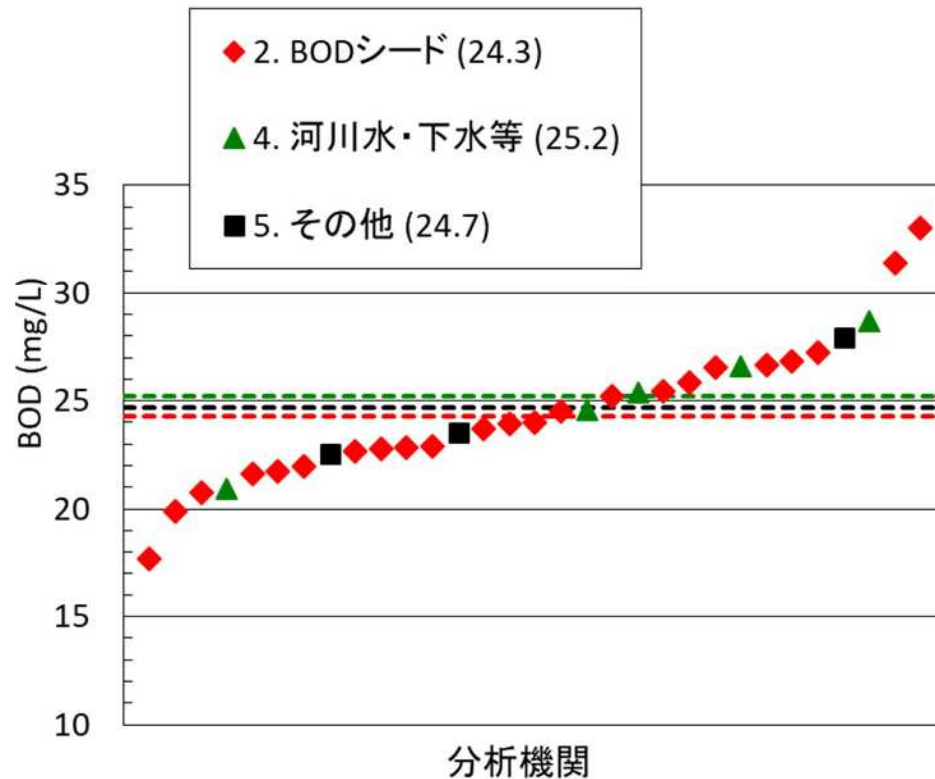


- 参加機関数は31であり、グラブス検定での棄却機関はなかった。
- 全体平均値は24.5mg/Lで、BOD設定値 25.1mg/Lとほぼ一致した。
(設定値に対する比率は97.6%)
- 平均±2σの範囲は18.0~31.0mg/Lであった。
- 3機関を除き、平均値±2σの範囲内であった。

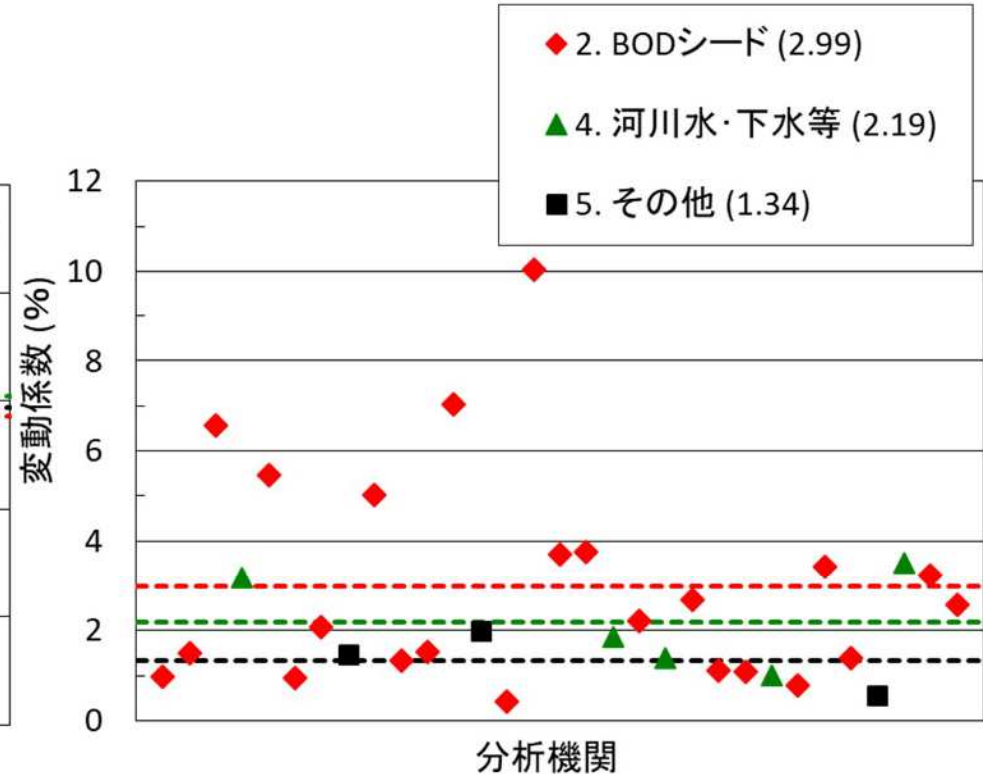
植種源の種類からの考察

BOD設定値: 25.1 mg/L

植種源の種類とBOD値



植種源の種類と変動係数

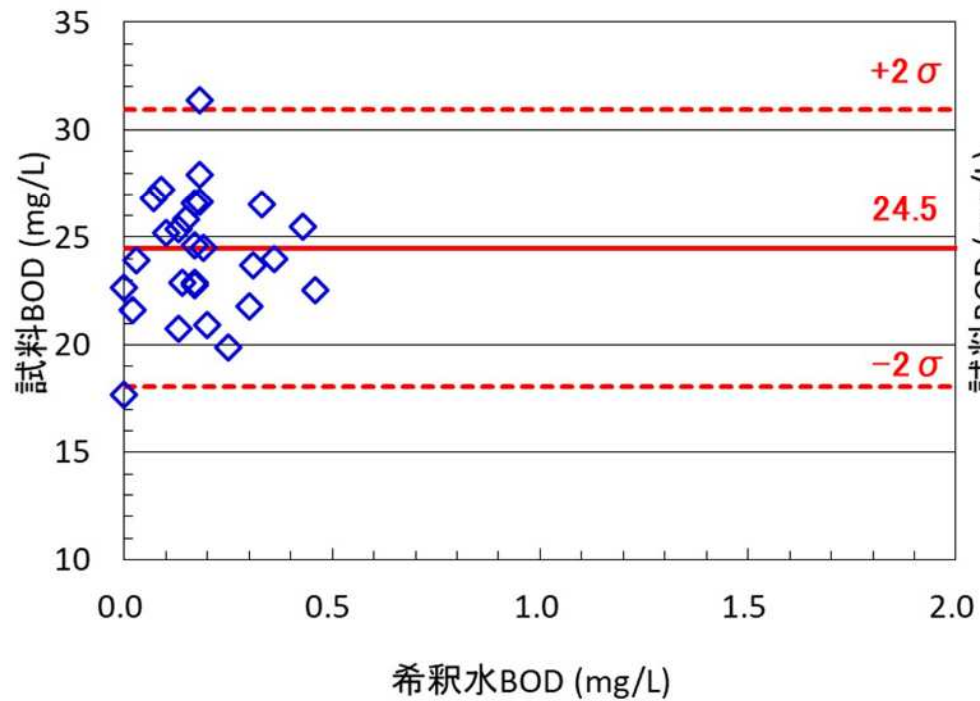


- 植種毎の機関数はBODシード(23), 河川水・下水等(5), その他(3)であった。
→ BODシードを使用した機関が約3/4を占めた。
- BODの分析平均値と設定値に対する比率は、BODシード(24.3mg/L、96.8%), 河川水・下水等(25.2mg/L、100.3%), その他(24.7mg/L、98.4%)となり、河川水・下水等が最も設定値に近かった。

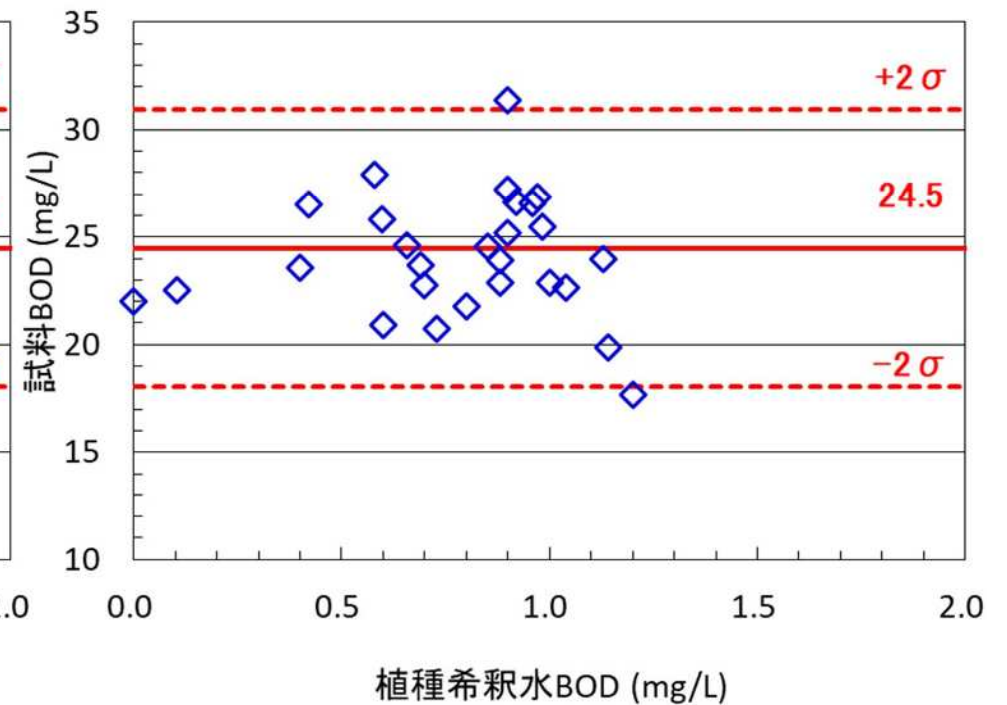
希釈水・植種希釈水と試料のBOD分析値の比較（全体）

BOD設定値: 25.1 mg/L

希釈水と試料のBOD値



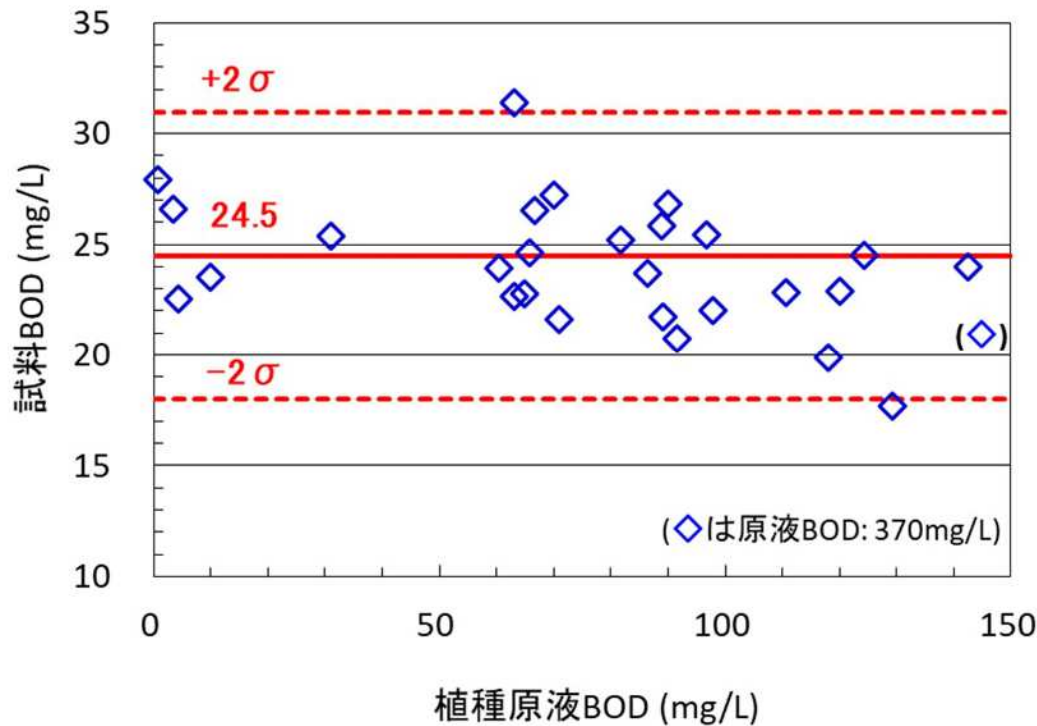
植種希釈水と試料のBOD値



- 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。

植種原液と試料のBOD分析値の比較（全体）

BOD設定値: 25.1 mg/L



- 植種原液のBOD値が高い場合に、試料の分析値が低めに出る傾向がある？

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

この値が大きくなるから？

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

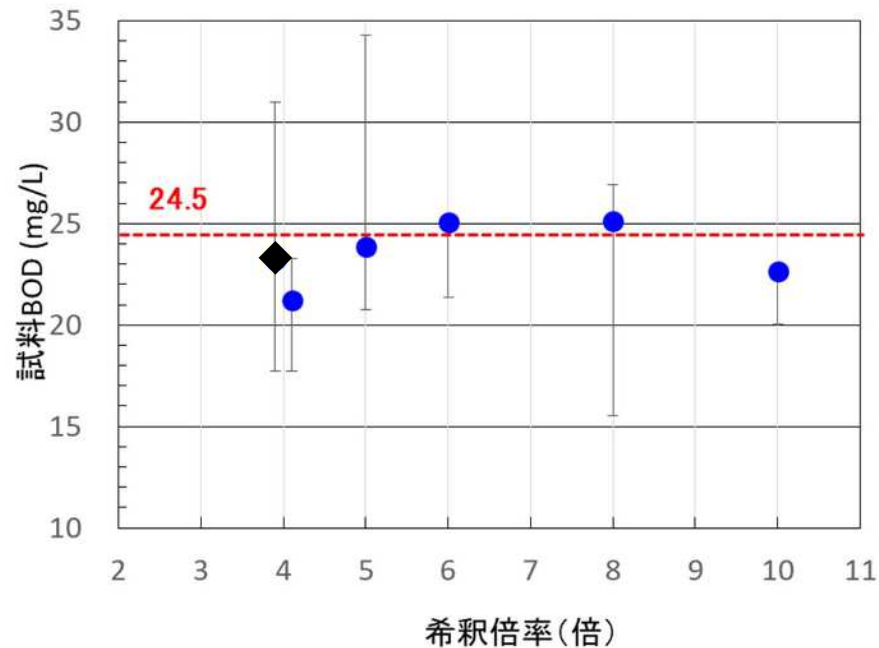
f: x/y

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(%)

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



倍率	×4*	×4**	×5	×6	×8	×10
データ数	18	7	6	5	16	4
BOD 平均値 (mg/L)	23.3	21.2	23.9	25.1	25.2	22.7
DO消費 平均値 (%)	73.8	63.8	58.0	49.2	43.7	33.7

原則としてDO消費率70%以下のデータを使用

* ×4の分析値全てから算出 (◆のデータ)

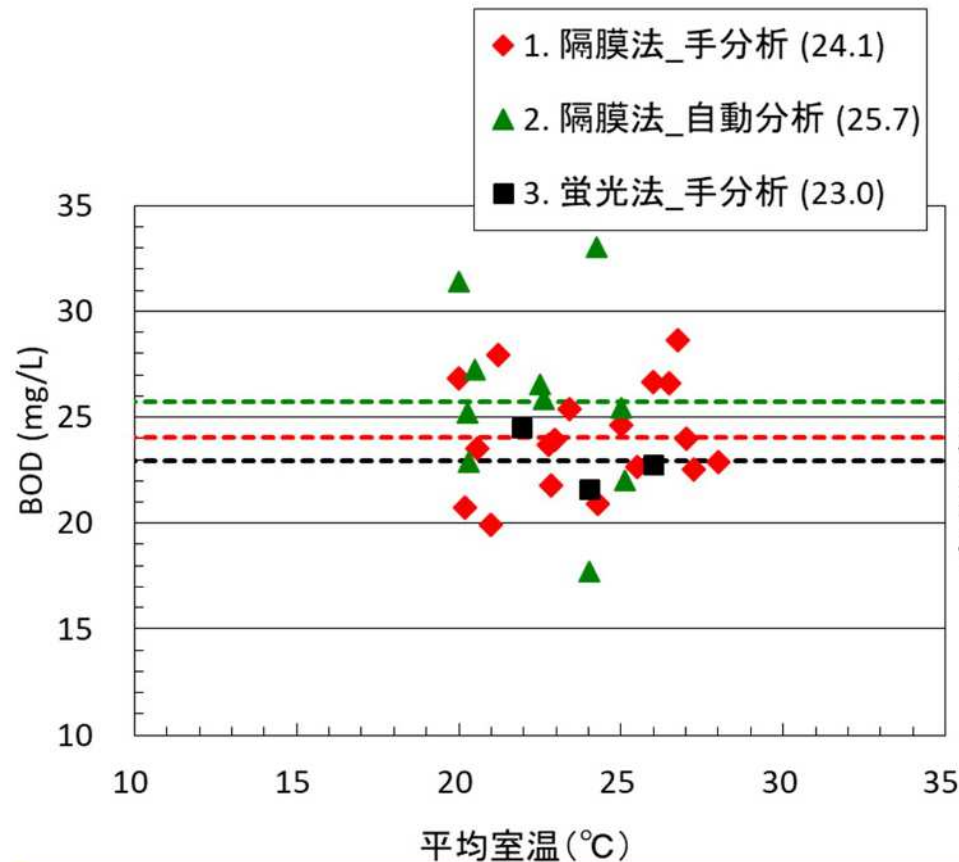
** ×4の分析値でDO消費率70%以下から算出

- ×3.5~4.5を×4の希釈倍率（他の倍率も同様）とし、希釈倍率とBOD分析値等を比較した。
- ×6及び×8の希釈倍率の条件下で設定値に近い値が得られた。このとき、DO消費率では40~50%であった。

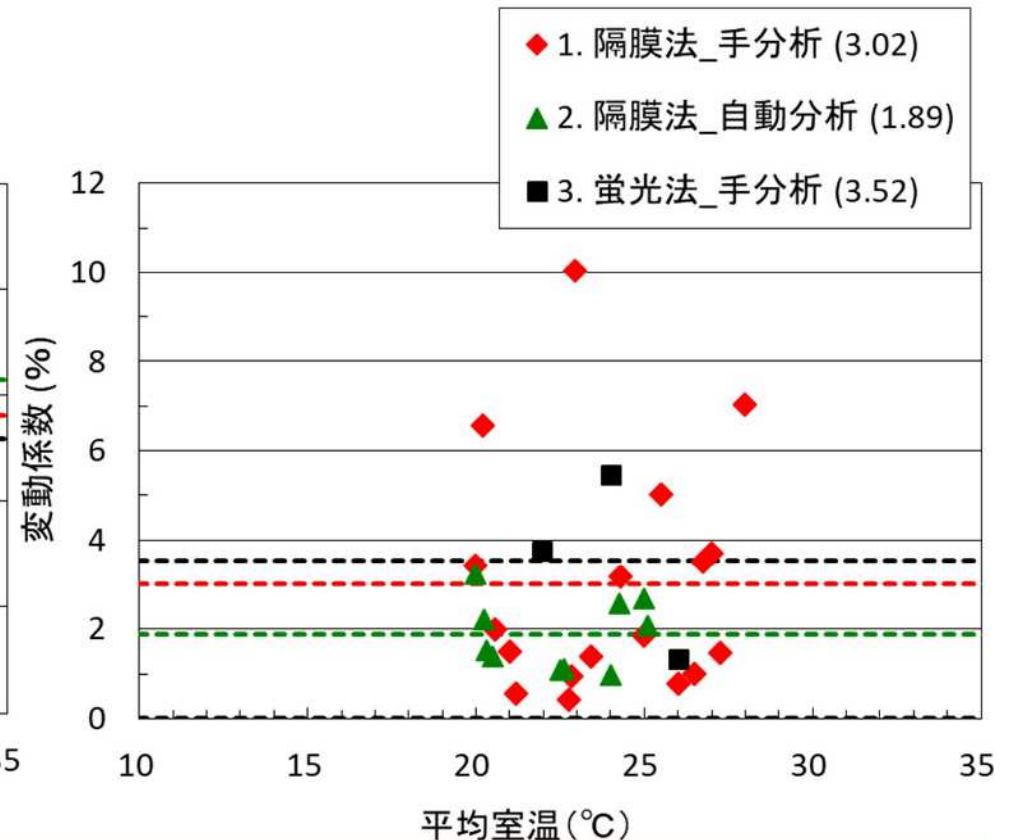
使用機器や分析室温との関係

BOD設定値: 25.1 mg/L

BOD分析値との関係



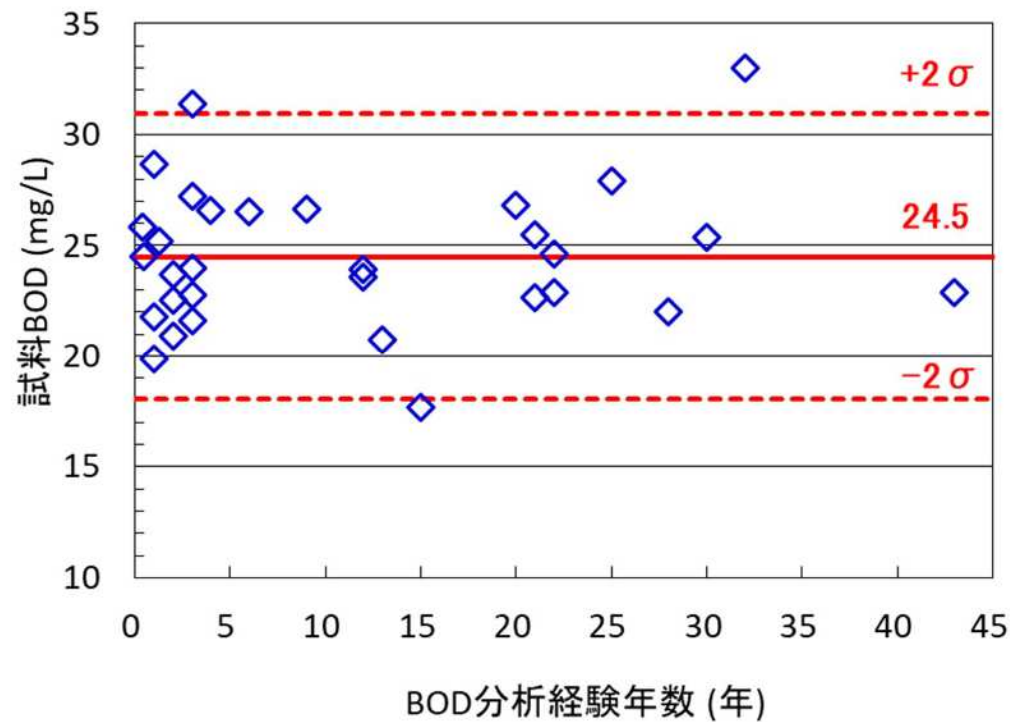
変動係数との関係



- 機関数は、隔膜電極法（手分析）18機関、隔膜電極法（自動分析）10機関、蛍光電極法（手分析）3機関であった。
- 隔膜電極を用いた方が、蛍光電極よりも高めの分析値が出る傾向があった。
- 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: 25.1 mg/L



BOD分析精度のこれまでの推移

	H24	H25	H27	H28	H29	H30	R01	R02	R03
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
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] *	33 (34) 34 (34)	34 (35)	37 (36) 28 (28)	36 (37)	38 (39)	30 (32)	33 (35)	30 (-)	31 (-)
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 (-)
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 (-)

* () 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

【参考】2種類の植種製剤による分析結果の比較 (埼玉県環境科学国際センターが実施)

- 2種類の植種製剤（BODシード、ポリシード）を用いて同時に分析を実施した。
- BOD分析値は、以下のとおりである。

BODシード 22.7mg/L（設定値に対する比率 90.4%）

ポリシード 19.0mg/L（ // 75.7%）

- 1機関の分析値ではあるが、これまでの調査と同様の傾向（BODシード>ポリシード）であった。



※この試薬での標準試料を分析した場合は、ポリシードでは低めの値が出ると考えられるか

※環境水や生活・工場排水等を分析した場合でも同様の傾向が得られるとは限らないことに留意する必要がある。

植種を使用する場合、その植種を選定する（した）理由

●市販品の植種製剤を使用

- 入手が容易で、安定的に購入できる
（以前は初沈上澄水を使用していたが定期的な入手が困難になった、等）
- 使用している企業・団体が多い
- 植種の調整が容易な上、性能が安定している
（自家調製や河川水等の利用では難しいと感じている、等）
- 業務効率化のため管理のしやすさ等を考慮した
（河川水や下水の上澄み液の採取が不要なので作業効率が良い、等）

●市販品以外の植種を使用

- 近くにある池沼の水が植種として適しているので使用している

【結論】

- 性能（活性）が安定した植種源を、安定して入手できるかがポイントか
→そもそも植種源のBODも5日後でないといけない
- JISの標準試料を分析した場合に「想定値」に近い値が得られる傾向がある植種を使用する

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