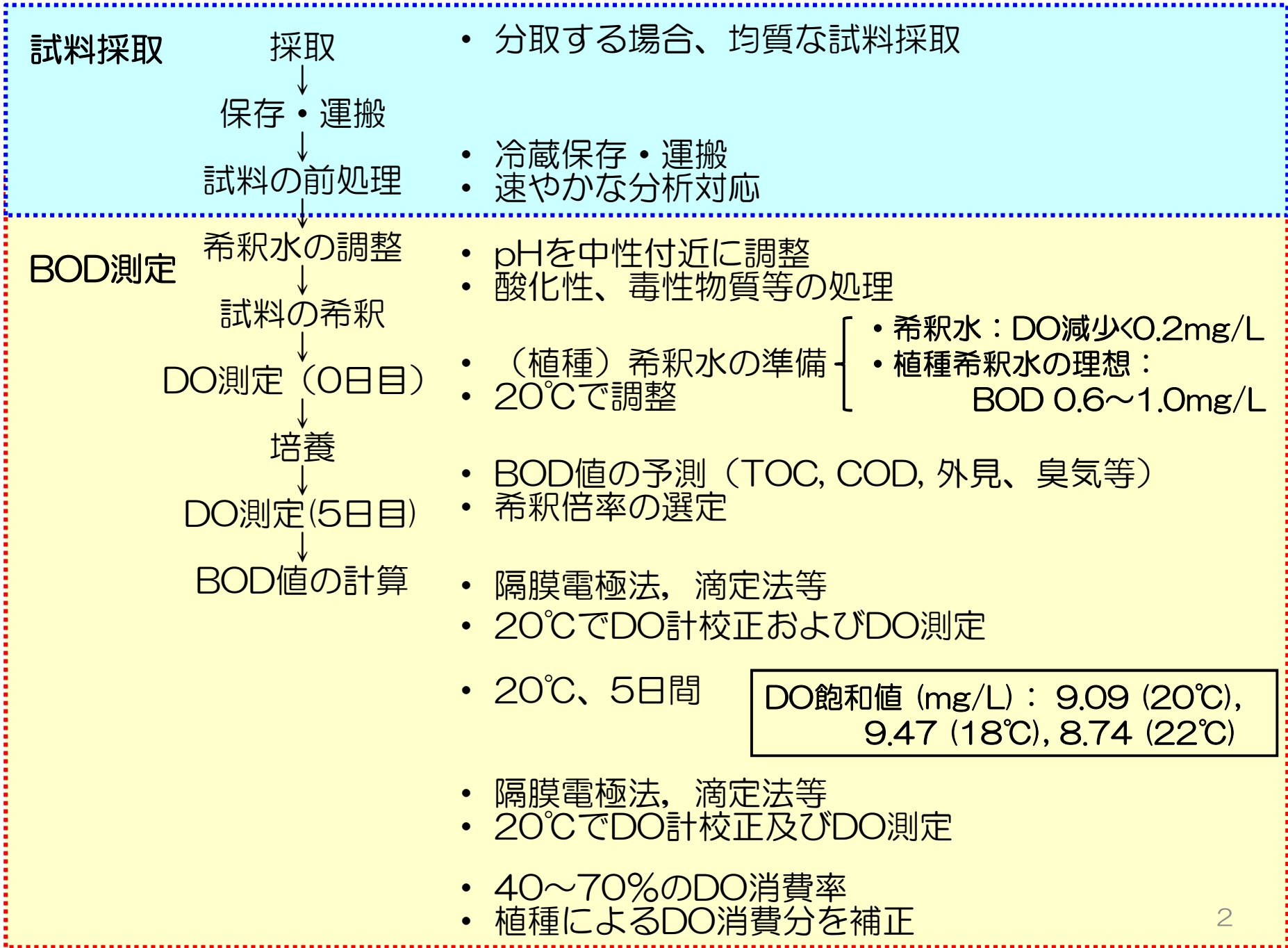


# 令和 5年度水質分析 精度管理調査解析結果 (BOD)

データ解析は、当センターを含む  
34機関を対象に実施しています

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

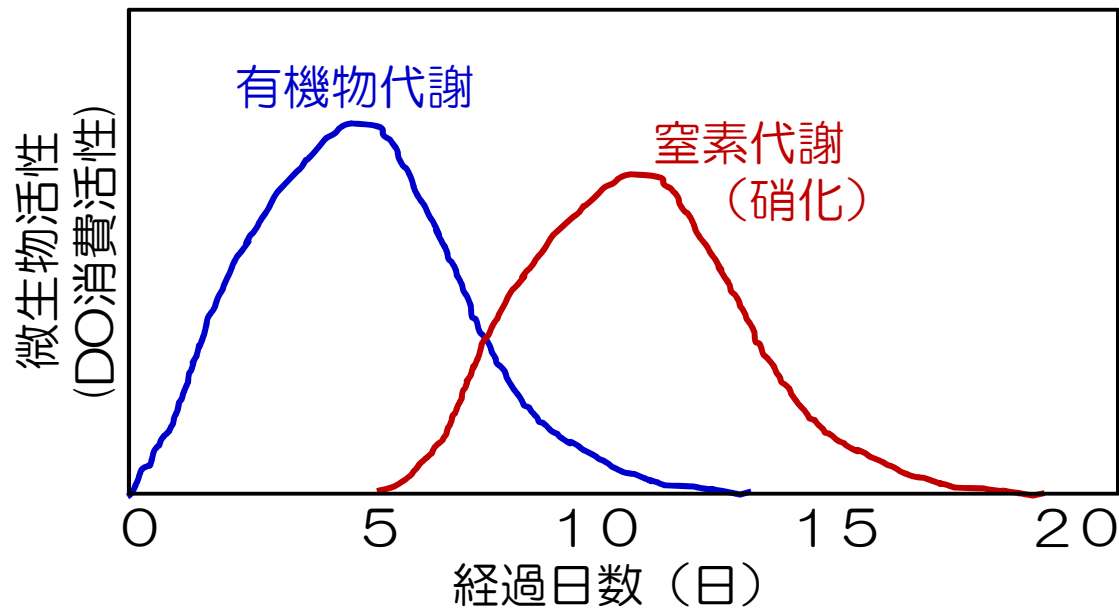
B2: // 5日目のDO

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）



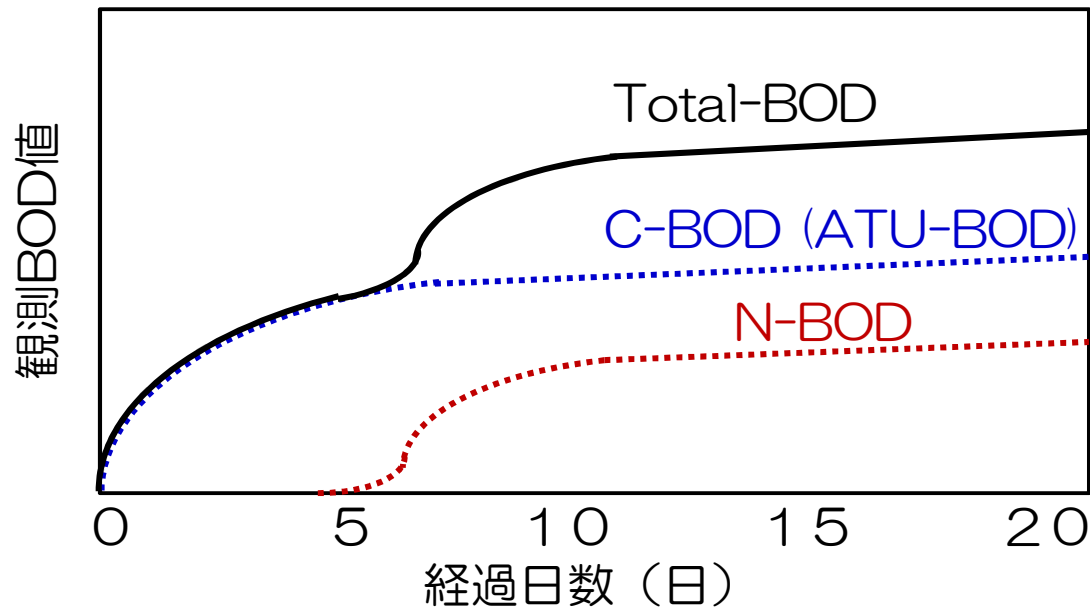
一般論として

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

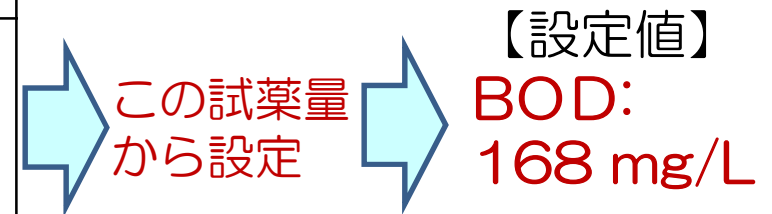
• 試料や植種源に硝化細菌多いなどの場合

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	$C_6H_{12}O_6$	120 mg/L
L-グルタミン酸	$C_5H_9NO_4$	120 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

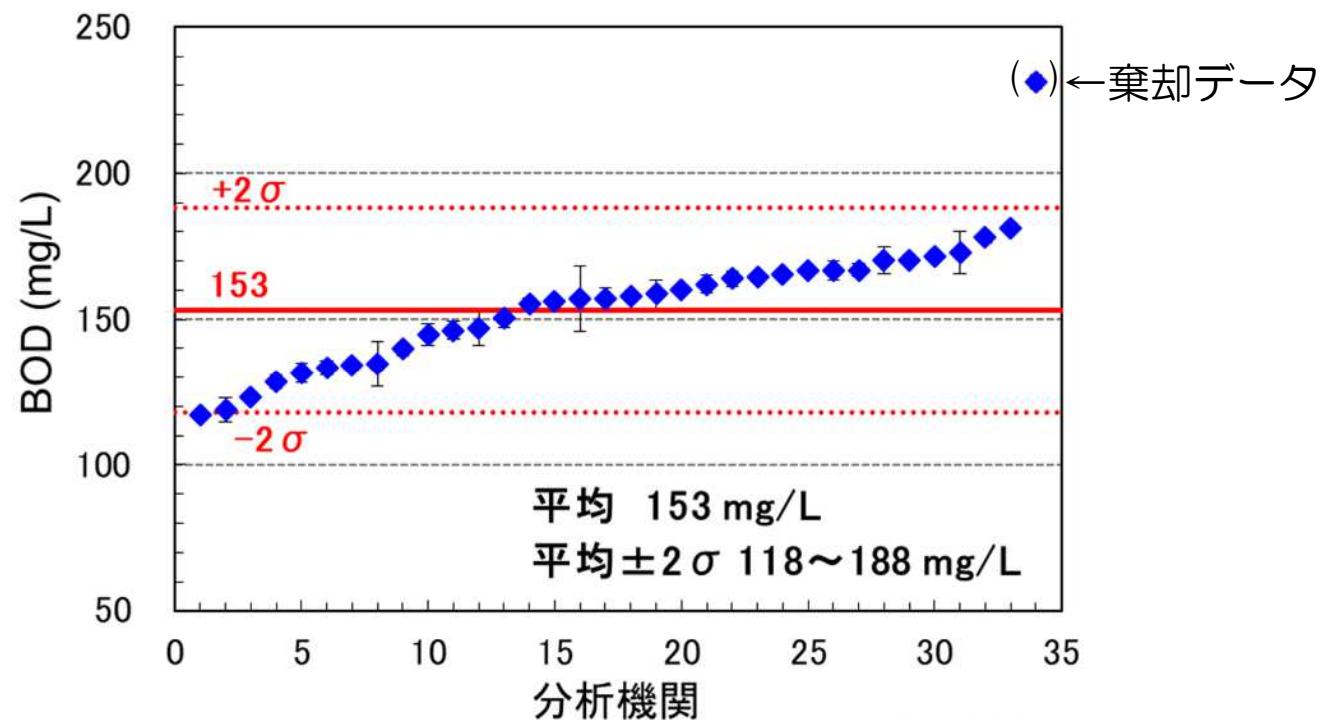


各150mg/L混合液: 220±10mg/L  
(JIS混合標準液)

※当精度管理の想定値だと 210mg/L

今回の着目点

- ・当精度管理調査ではこれまで実施してこなかった高濃度標準試料を対象とし、高濃度域の精度管理の留意点を探る。
- ・工場・事業場排水でもみられたことのある範囲で濃度を設定する。



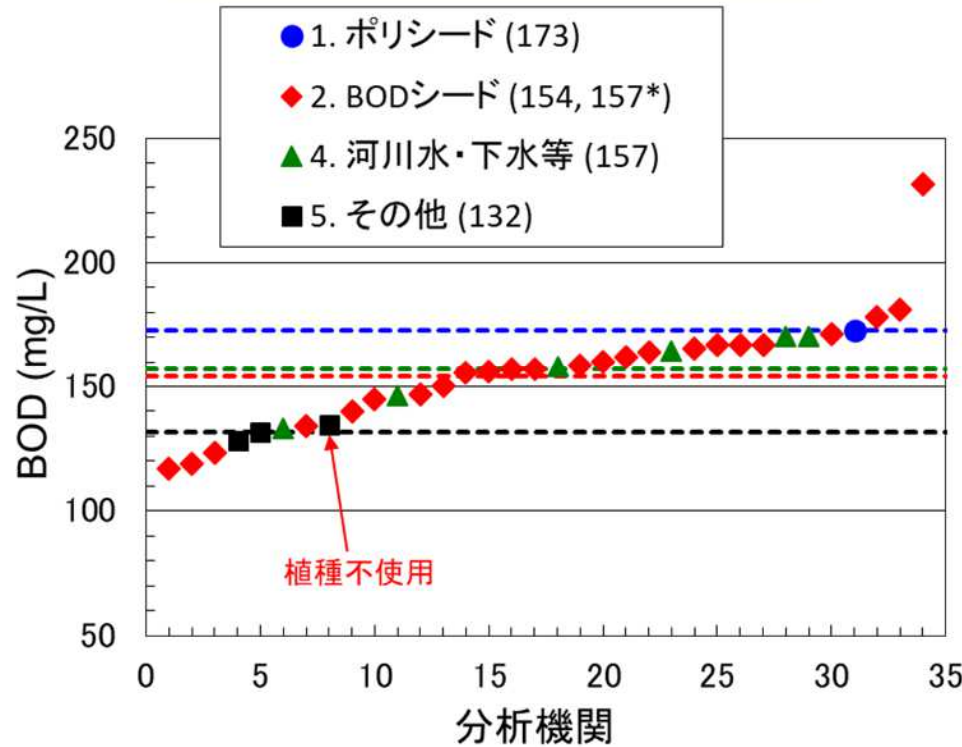
エラーバーは分析値ごとの標準偏差  
X軸は、データの位置の目安

- 参加機関数は34であり、Grubbs棄却検定により1機関が除外された。
- 平均値は、全体：155mg/L、棄却後：153mg/Lであった。
- 棄却後の「平均値±2σ」の範囲は、118~188mg/Lであった。

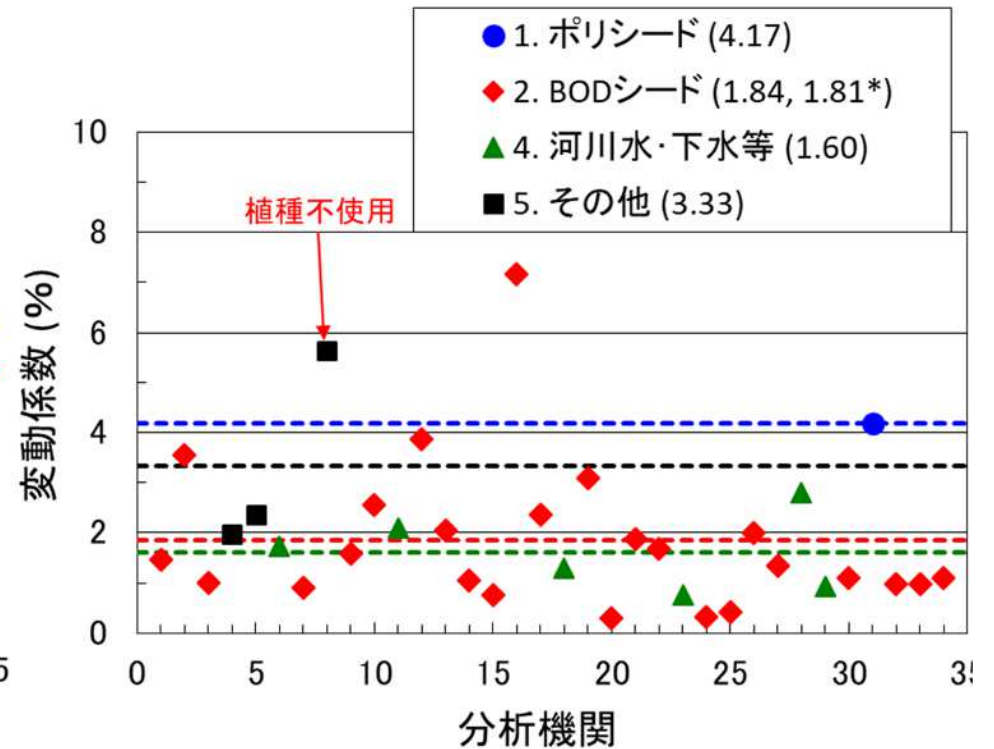
# 植種源の種類からの考察

BOD設定値: 168 mg/L

植種源の種類と試料BOD値



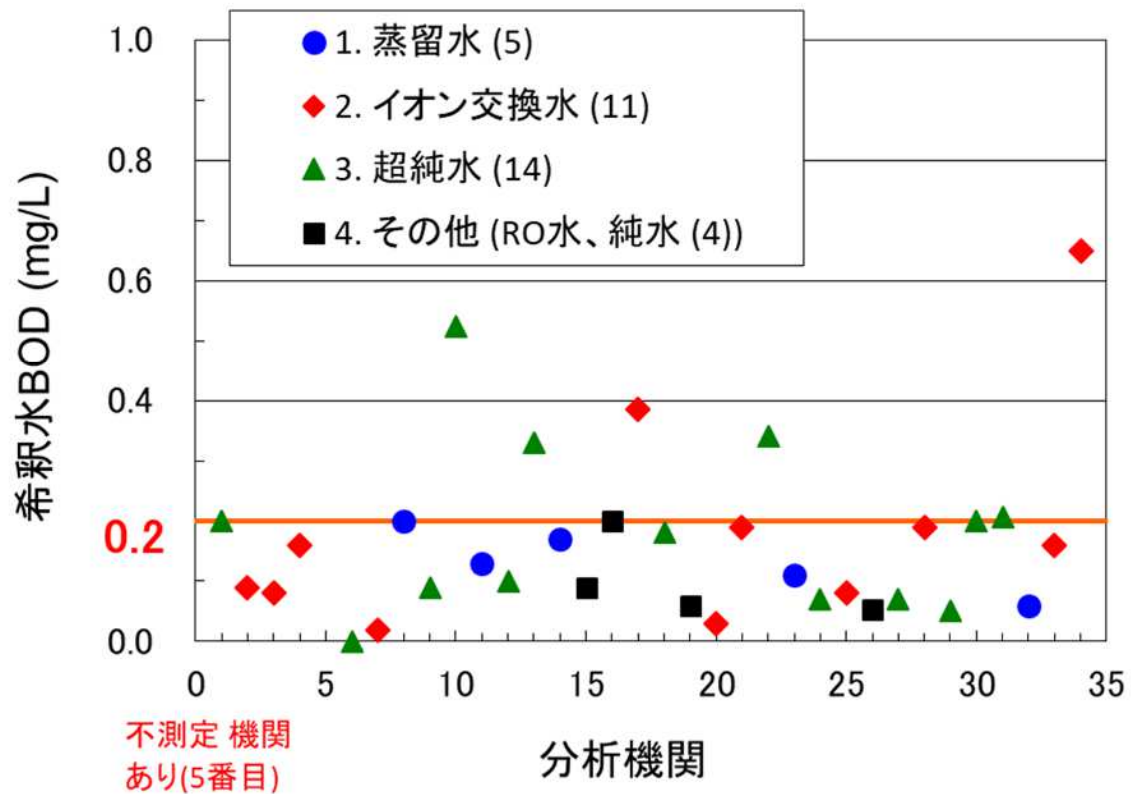
植種源の種類と変動係数



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、\*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：1、BODシード：24、河川水・下水等：6、その他：3であった (BODシードが71%を占めた)。
- 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：103.2%、BODシード：91.9%、河川水・下水等：93.7%、その他：78.5%であった。

## 使用した水の種類と希釈水のBOD分析値の比較（全体）

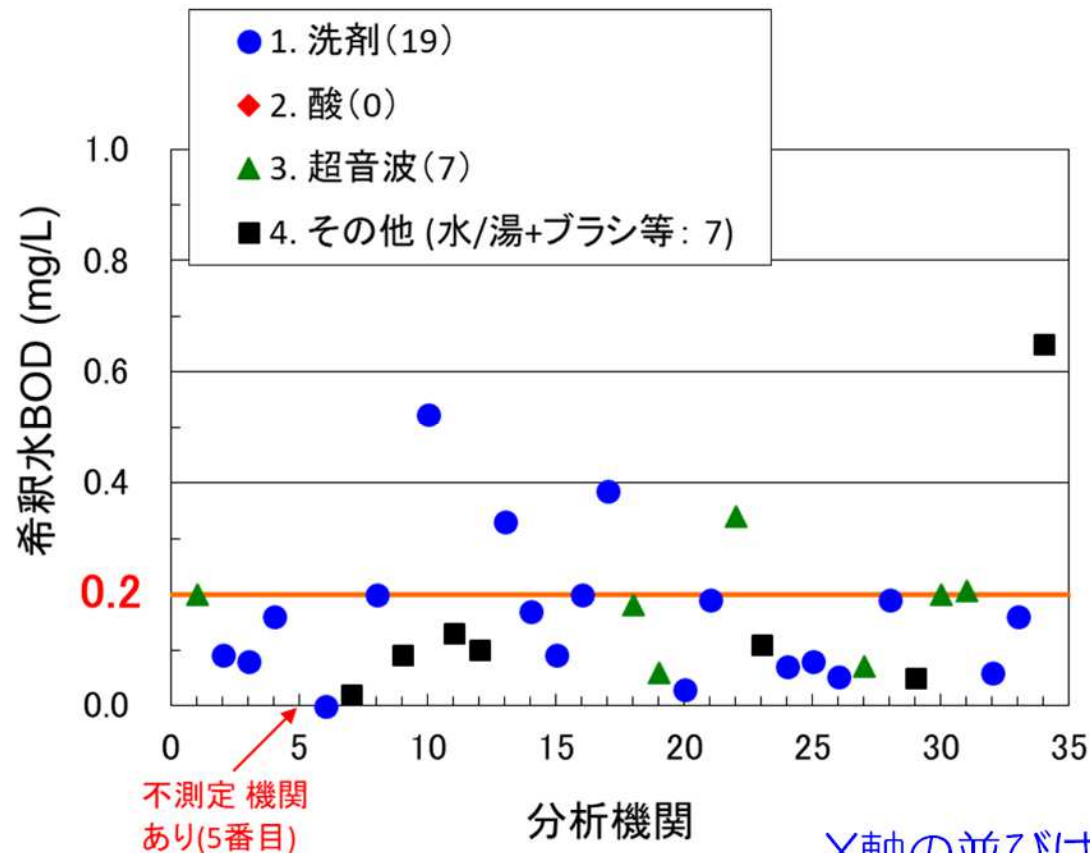


X軸の並びは、BOD分析値の昇順  
( )内の数値は機関数

- 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（全体）



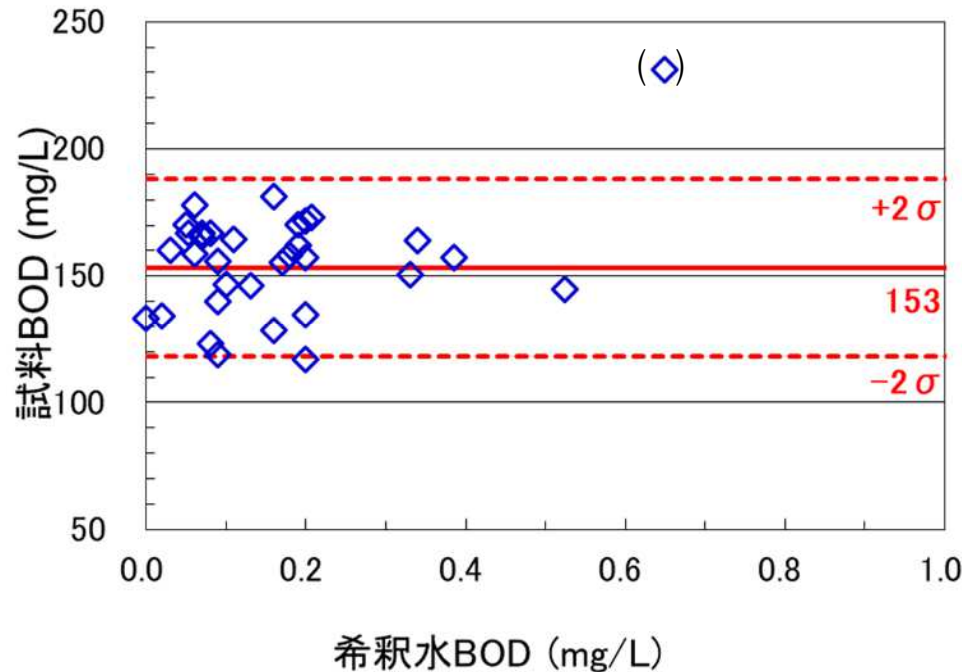
X軸の並びは、BOD分析値の昇順  
( )内の数値は機関数

- 洗剤使用の機関が多い。
- 洗剤+超音波の併用機関もある。

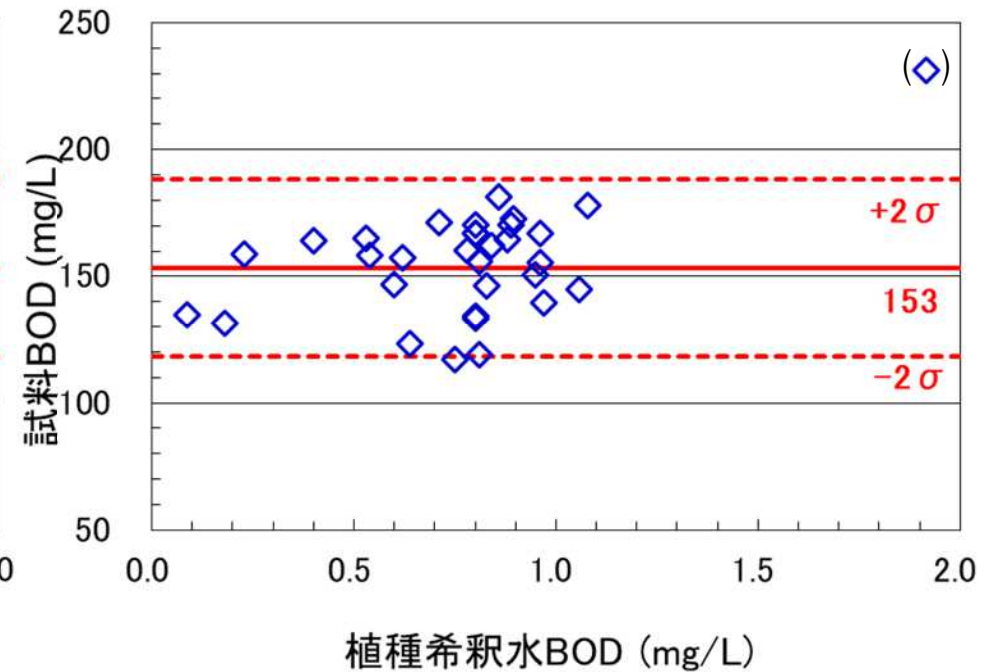
# 希釈水・植種希釈水と試料のBOD分析値の比較（全体）

BOD設定値: 168 mg/L

希釈水と試料のBOD値



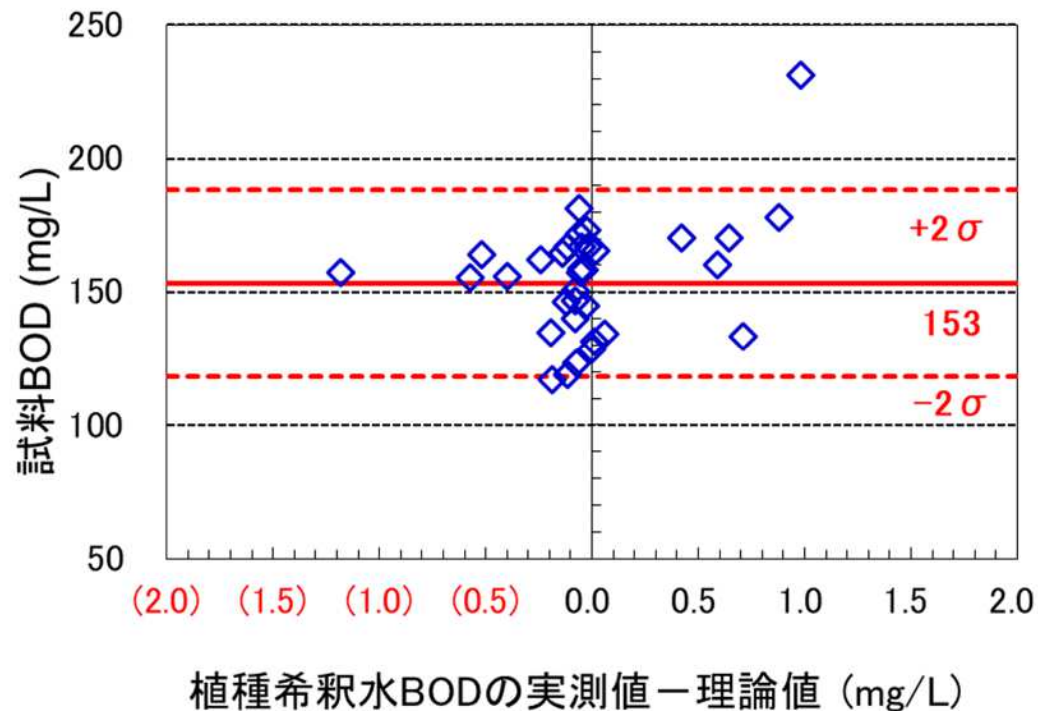
植種希釈水と試料のBOD値



- 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
- 棄却機関（ $(\diamond)$ のデータ）では、希釈水・植種希釈水ともに高いBOD値であった（特に植種希釈水）

# 植種希釈水BODの理論値・実測値の差と試料のBOD分析値の比較 (全体)

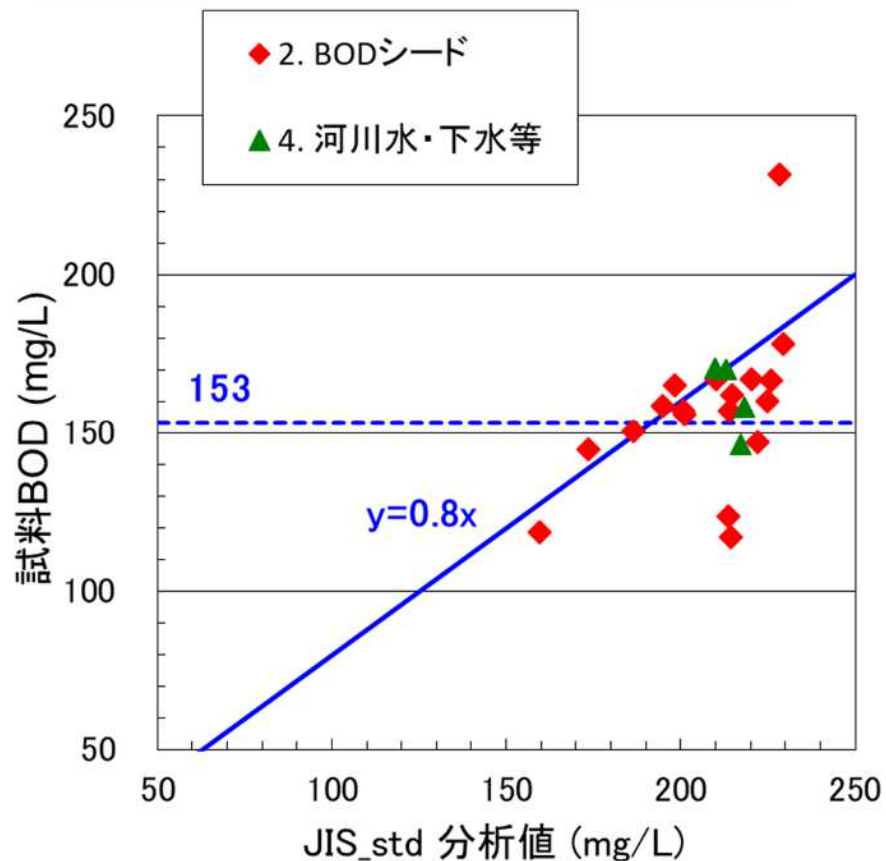
BOD設定値: 168 mg/L



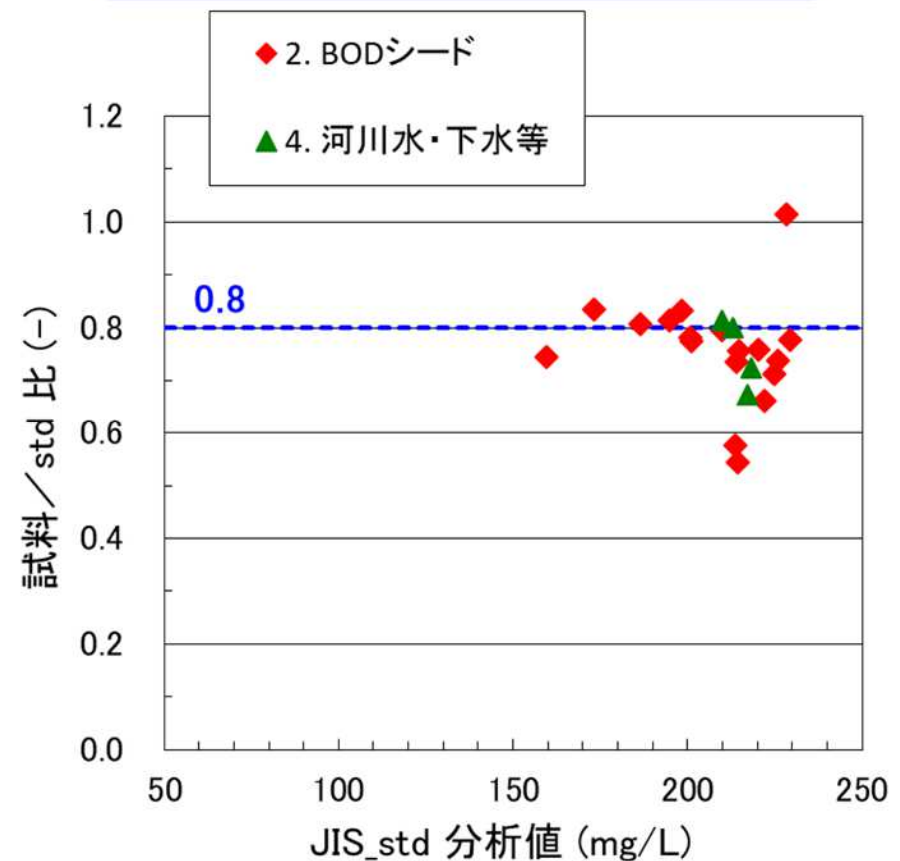
- 植種希釈水の理論値と実測値がほぼ一致していても、試料分析値には違いがある
- 実測値が高いと、試料分析値も高い傾向？

# JIS標準液（ $220 \pm 10 \text{mg/L}$ ）と試料のBOD分析値の比較（全体）

## JIS\_stdと試料分析値の関係



## JIS\_stdと試料分析値の比率



- 理論上の試料分析値はJIS\_std分析値の80%相当の値である  
→80%以上：6機関、80%未満：16機関  
(4機関で70%未満、1機関で101%であったが、いずれの機関もJIS\_stdでは $220 \text{mg/L}$ 程度を観測。理由は???)

## JIS規定グルコース／グルタミン酸混合標準液の分析頻度

頻度	回答数
毎回	15
1回／1ヶ月 以上	5
1回／6ヶ月 以上	5
1回／1年 以上	3
分析していない	2

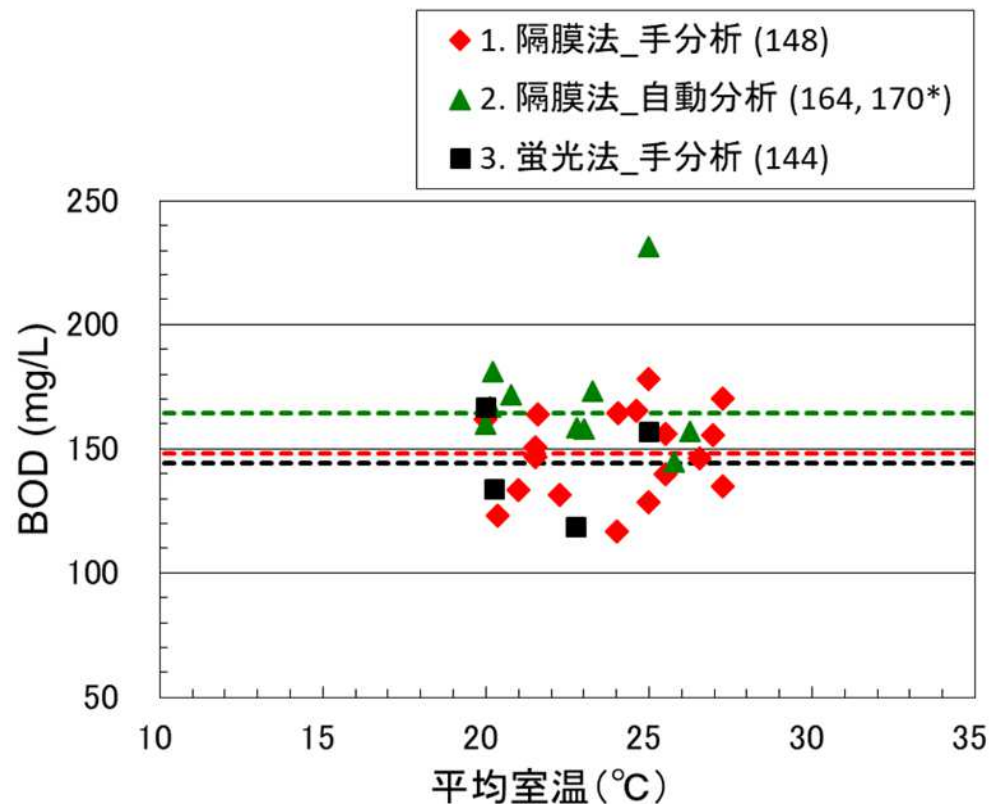
## BOD分析に関する内部精度管理の方法や頻度例

2023年購入のケースがほとんど  
(使用頻度が高いためと想定される)

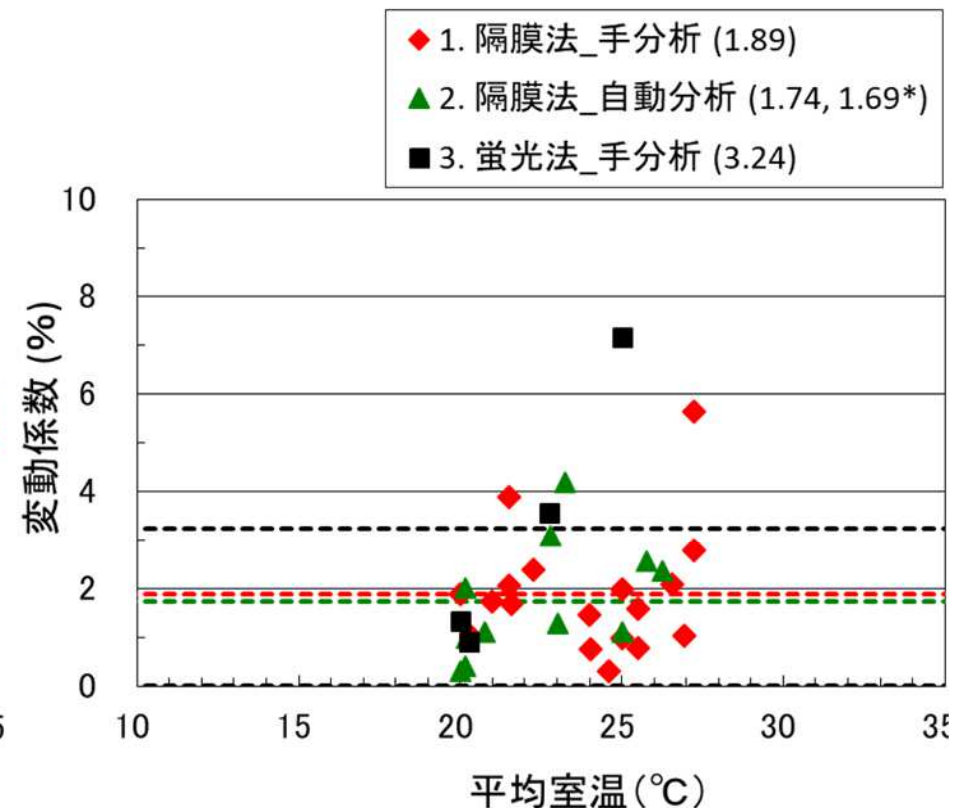
# 使用機器や分析室温との関係 (全体)

BOD設定値: 168 mg/L

## BOD分析値との関係



## 変動係数との関係



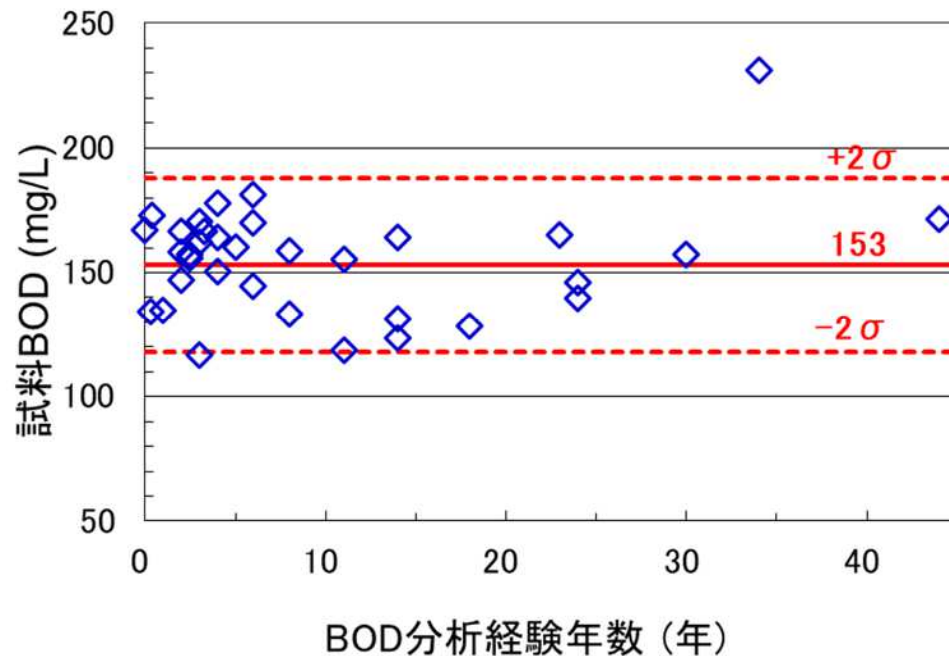
「5. 滴定法」を採用の機関は、室温計測なし  
( )内の数値は平均値、\*の数値は棄却機関込みの値

- 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)：12、蛍光電極法(手分析)：4、滴定法：1であった。

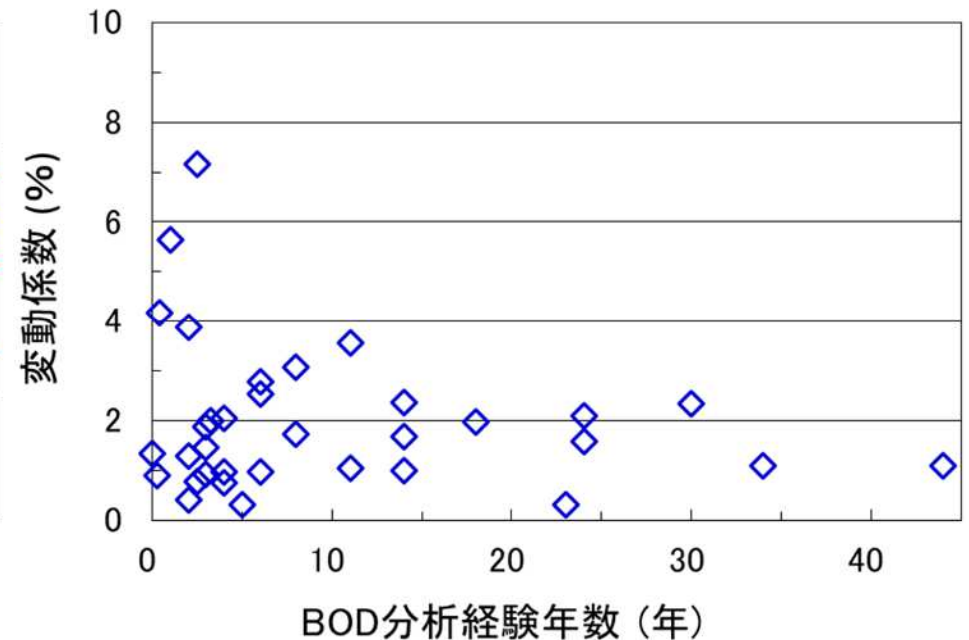
# BOD分析経験年数と試料のBOD分析値等の比較（全体）

BOD設定値: 168 mg/L

## BOD分析値との関係



## 変動係数との関係



- 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。
- 経験年数が長いほど、繰り返し分析精度は向上した。



## BOD分析に関する内部精度管理の方法や頻度例

- 毎回、標準液を測定して傾向を把握
- 220mg/Lと32mg/Lの標準液を作成して、分析ごとに確認
- 月に1回程、標準液を $n=3$ で分析
- 年1回、植種液として、下水、河川水等を用いた場合と、BODシードを用いた場合の混合標準液のBOD値を比較
- 年に数回、同一検体について併行測定を行い再現性を確認



## BOD分析精度のこれまでの推移

	H25	H27	H28	H29	H30	R01	R02	R03	R04	R05
設定値 BOD [mg/L]	5.6	16.6	44.7	5.6	5.6	5.6	1.0	25.1	60.1	168
設定値 NH <sub>4</sub> -N [mg/L]	-	20.0	-	-	20.0	20.0	-	-	-	-
参加 機関数 [機関]*	34 (35)	37 (36) 28 (28)	36 (37)	38 (39)	30 (32)	33 (35)	30 (-)	31 (-)	31 (33)	33 (34)
室内 変動係数 [%]**	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)	2.00 (1.98)
空間 変動係数 [%]**	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)	11.4 (14.0)

\* ( ) 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