

平成 29 年度 生物化学的酸素要求量 (BOD) 共同実験の結果について

技術委員会 浄土 真佐実 (㈱東京久栄)

1. はじめに

生物化学的酸素要求量 (以下 BOD) の概念は英国において河川の汚染指標として考案された後、米国において組織的な研究がなされ、現行の「20℃・5 日間」法が「Standard Methods」に採用された。本邦の BOD はこの方法を標準としたものである。本邦での水質分析への BOD 適用の歴史は古く、第 2 次世界大戦前に遡り、主に下水を対象としたが、戦後の爆発的な工業発展に起因する水質汚濁の評価指標として水質汚濁防止法の施行によって環境水 (河川)、排水への適用が普及していった経緯がある。考案された当初から、水中の有機物量あるいは酸素要求ポテンシャルの指標として用いられてきたが、近年、本邦河川の水質汚濁は改善され、河川環境基準の BOD 達成率が 90% 以上となり難分解性有機物汚染の評価ができないこと、定量性に欠けることなど、その指標性・有用性の低下が指摘された時期もあった。しかし、酸素要求ポテンシャルの指標としては有用で、河川環境基準としてはその特性から今後も永く運用されると思われる。特に、埼玉県では、水域面積の大部分を河川が占め、環境・排水基準対応に BOD のニーズが高い。更に浄化槽検査の採水員制度に伴う指定計量証明事業所の技術力担保が今後も必要であるため、今後も BOD の共同実験を継続して実施する予定である。本報告では、開始から 6 年目となる「平成 29 年度 BOD 共同実験」の結果を若干の解析を加えて報告する。

2. 共同実験概要

2.1 参加事業所

参加事業所一覧を、表 1 に示した。

浄化槽指定検査機関、指定計量証明事業者などの 28 事業所が参加した。

表 1. 参加事業所一覧

事業所名 (全28事業所)	
アルファー・ラボラトリー(株)	(株)高見沢分析化学研究所
エヌエス環境(株)東京支社	(株)武田エンジニアリング
大阿蘇水質管理(株)	(株)東京久栄
(株)環境管理センター 北関東技術センター	(株)東京建設コンサルタント
(株)環境技研	東邦化研(株)
(株)環境工学研究所	内藤環境管理(株)
(株)環境総合研究所	日本総合住生活(株)
(株)環境テクノ	(株)本庄分析センター
(株)関東環境科学	前澤工業(株)
(株)熊谷環境分析センター	山根技研(株)
(一社)埼玉県環境検査研究協会技術本部	(一社)埼玉県浄化槽協会法定検査部
(一社)埼玉県環境検査研究協会西部支所	(一社)埼玉県浄化槽協会法定検査部支所
埼玉ゴム工業(株)	(株)環境管理センター 東関東技術センター
(株)産業分析センター草加試験所	(株)建設環境研究所

※結果表に示した事業所Noとの関連はありません。

2.2 実施概要

【工程】

試料配布：平成 29 年 10 月 11 日

(ヤマト運輸クール宅急便、10 月 12 日__木曜日着を想定)

報告期限：平成 29 年 11 月 13 日

【方法】

- ・分析方法：JIS K 0102 21 に規定される方法
- ・実施要領：配布試料を 50 倍希釈 (1L メスフラスコと 20ml 全量ピペットを用いる) したものを分析試料とし、1 データを報告する。
- ・報告事項：50 倍希釈液の BOD 濃度、分析開始・終了日、採用した希釈段階と DO 消費%、希釈水の BOD 濃度、植種希釈水の BOD 濃度、グルコース-グルタミン酸溶液 (JIS K0102 備考の規定) の BOD 濃度、使用した希釈水の種類、DO 測定法、希釈・充填時及び DO 測定時の温度管理の有無、植種の種類

2.3 試料の調製

試料の調製・配布は、株式会社 東京久栄に委託した。また、配布試料の均一性確認試験は、技術委員会共同実験 WG が実施した。なお、BOD 本来の特性を考慮し保存性確認試験は実施しなかった。

【使用試薬等】

使用試薬等一覧を表 2 に示した。

表 2. 使用試薬等一覧

	使用試薬類	グレード等	前処理等
①	D(+)-グルコース	関東化学(株)試薬特級	無処理
②	L-グルタミン酸	関東化学(株)試薬特級	無処理
③	塩化ナトリウム	関東化学(株)試薬特級	無処理
④	精製水	共栄製薬(株)日本薬局方	-
⑤	水道水	川口市市水	-

【配布容器及び配布量】

ポリエチレン製容器、容量 100ml

【調製方法】

各試薬の配布溶液調製濃度を表 3 に、調製フローを図 1 に示した。

BOD 源として D(+)-グルコースと L-グルタミン酸を用い、マトリックスとして塩化ナトリウムの添加と水道水による定容を行った。具体的には、表 2 に示した①～③の試薬をそれぞれ量り取り、精製水 (④) 5L に溶解し、水道水 (⑤) を加えて全量を 10L として、60 試料分を配布容器に充填した。

表 3. 各試薬の配布溶液調製濃度

項目	単位	配布溶液調製濃度
D(+)-グルコース	mg/L	750
L-グルタミン酸		750
塩化ナトリウム		10000

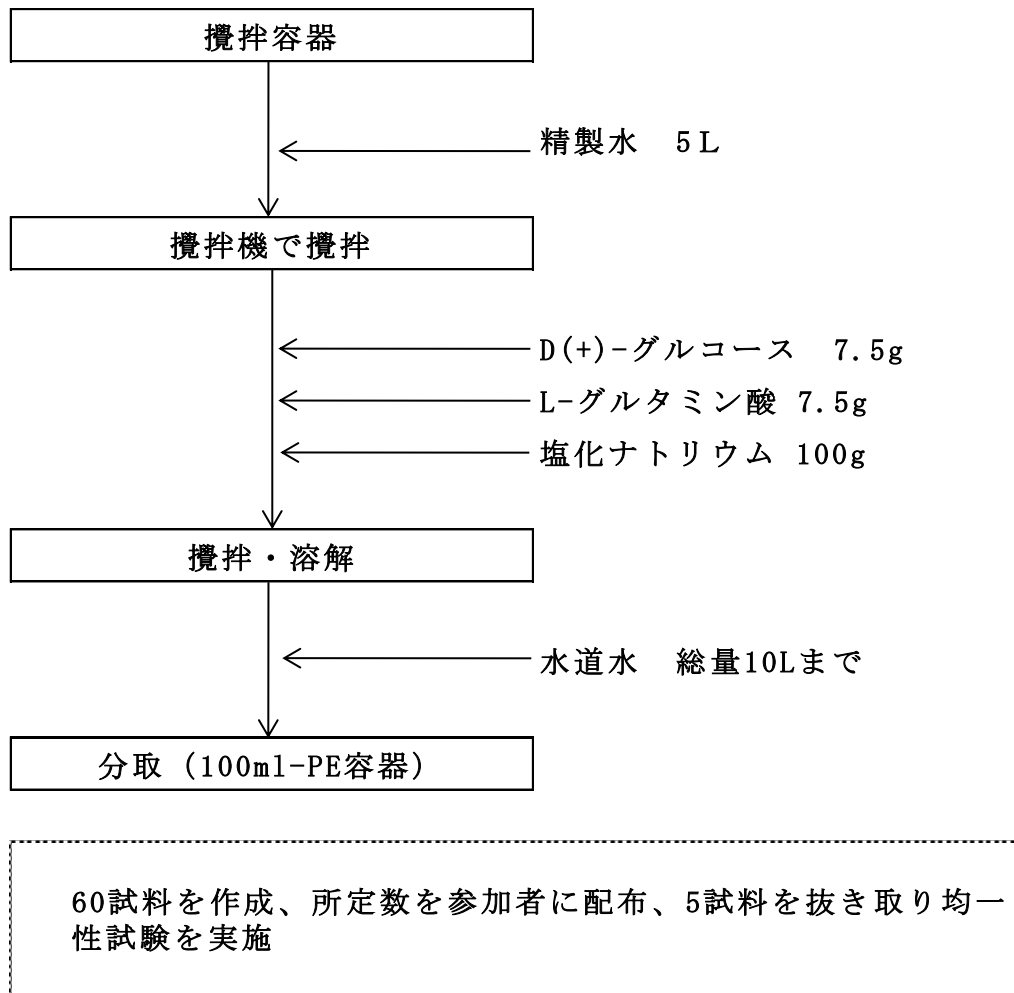


図 1. 調製フロー

【調製目標濃度】

調製濃度期待値を表 4 に示した。

調製は、50 倍希釈後に BOD として浄化槽放流水（数～数十mg/L）と同程度となることを目途とした。調製試料（配布した試料）の BOD 濃度は約 1000 mg/L であり、50 倍希釈後の調製推定濃度は、BOD が約 20mg/L、マトリックスが塩素イオンとして約 125 mg/L である。

表 4. 調製濃度期待値

項目	単位	50倍希釈後 期待値
BOD	mg/L	約20
塩素イオン		約125

2.4 均一性の確認

均一性試験の結果を表 5 に示した。

調製した 60 試料の内の 5 試料をランダムに抜き出し、TOC 分析を各 3 回行って、配布試料の均一性を確認した。

容器内のばらつきは RSD=0.3%、容器間のばらつきは RSD=0.4%であった。両者のばらつきはほぼ同程度で且つ報告値のばらつき（後述、RSD=11.2%）に比して十分小さかったので、配布試料の均一性に問題はないと判断した。

表 5. 均一性試験の結果

試料 No.	試験 No.	TOC mg/L	Avg. mg/L	SD mg/L	RSD %
①	1	635.8	635.7	1.901	0.3%
	2	637.6			
	3	633.8			
②	1	637.4	635.8	1.601	0.3%
	2	635.7			
	3	634.2			
③	1	640.5	638.8	1.447	0.2%
	2	638.1			
	3	637.9			
④	1	637.6	638.0	0.529	0.1%
	2	638.6			
	3	637.8			
⑤	1	639.0	639.0	0.500	0.1%
	2	639.5			
	3	638.5			
総平均		637.5	-	-	-
容器内のばらつき				1.88	0.3%
容器間のばらつき				2.38	0.4%

3. 共同実験結果

3.1 共同実験結果と統計解析結果

共同実験結果を表 6 に、基本統計量を表 7 に、標準化係数を表 8 に、z スコアを表 9 に、報告値のヒストグラムを図 2 に示した。

表 6. 共同実験結果

事業所No	1	2	3	4	5	6	7	8
BOD結果	23.76	18.31	15.87	20.08	13.50	17.61	16.35	17.90
事業所No	9	10	11	12	13	14	15	16
BOD結果	17.88	21.14	20.8	17.12	21.34	20.75	20.02	20.14
事業所No	17	18	19	20	21	22	23	24
BOD結果	17.88	18.95	19.73	20.65	20.39	19.25	21.11	19.62
事業所No	25	26	27	28	単位:mg/L			
BOD結果	16.53	17.91	18.07	17.18				

表 7. 基本統計量

基本統計量表		データ
データ数	n	28
平均値	\bar{x}	18.923
最大値	max	23.760
最小値	min	13.500
範囲	R	10.260
標準偏差	s	2.114
変動係数	RSD%	11.2
中央値(メジアン)	x	19.100
第1四分位数	Q1	17.813
第3四分位数	Q3	20.455
四分位数範囲	IQR	2.643
正規四分位数範囲	$IQR \times 0.7413$	1.959
ロバストな変動係数	%	10.3
平方和	S	120.641
分散	V	4.468

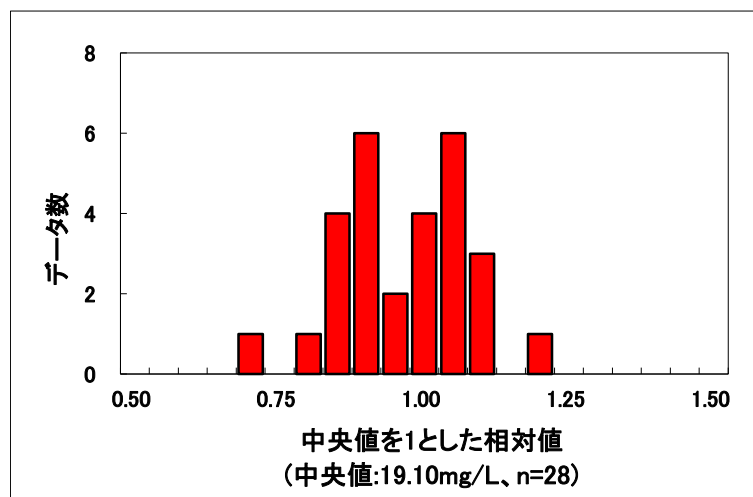


図 2. 報告値のヒストグラム

表 8. 各事業所の標準化係数 (STANDERDIZE)

No.	STA.	No.	STA.
1	2.288	15	0.519
2	-0.290	16	0.576
3	-1.444	17	-0.493
4	0.547	18	0.013
5	-2.565	19	0.382
6	-0.621	20	0.817
7	-1.217	21	0.694
8	-0.484	22	0.155
9	-0.493	23	1.035
10	1.049	24	0.330
11	0.888	25	-1.132
12	-0.853	26	-0.479
13	1.144	27	-0.403
14	0.864	28	-0.825
危険率5%			
n=28		±2.714	
★危険率5%で棄却データなし			

表 9. 各事業所の z スコア

No.	zスコア	No.	zスコア
1	2.379	15	0.470
2	-0.403	16	0.531
3	-1.649	17	-0.623
4	0.500	18	-0.077
5	-2.859	19	0.322
6	-0.761	20	0.791
7	-1.404	21	0.659
8	-0.613	22	0.077
9	-0.623	23	1.026
10	1.041	24	0.265
11	0.868	25	-1.312
12	-1.011	26	-0.607
13	1.144	27	-0.526
14	0.842	28	-0.980
z=±2~±3 →		2データ	
z<-3、z>3 →		なし	
★Zスコア: ±2超過が2、±3超過なし			

試料の BOD の結果は、13.5~23.8mg/L の範囲で、平均値は 18.9mg/L、中央値は 19.1mg/L であり、調製目標値 (20 mg/L) よりやや低かったものの、標準偏差は 2.11mg/L、変動係数は 11.2% (ロバストな変動係数は 10.3%) で過去 3 年間 (変動係数 17.3%、13.6%、21.0%) に比してばらつきは最も小さく、BOD としては極めて良好な結果であった。しかし、ヒストグラムはピークが割れ、2つの集団の存在を示唆するプロファイルを示した。

報告値より標準化係数を求め、Grubbs の検定を行ったところ、危険率 5% で棄却されたデータはなかった。z スコアによる評価では、「疑わしい」 ($2 < |z| \leq 3$) と判定された報告値が 2 データあったものの、「不満足」 ($3 < |z|$) と判定されたデータはなかった。

3.2 その他の報告結果

BOD 以外の報告（希釈段階ほかの操作等に関わるアンケート）結果を表 10 に示した。

表中の網掛け部分は、着手日が配布後 11 日目以上（10 月 12 日を 1 日目とする）、DO 消費%、希釈水・植種希釈水・グルコース-グルタミン酸混合溶液の BOD がそれぞれ JIS の規定値又は推奨値から逸脱した報告を示す。

表 10. その他の報告（操作等に係るアンケート）結果

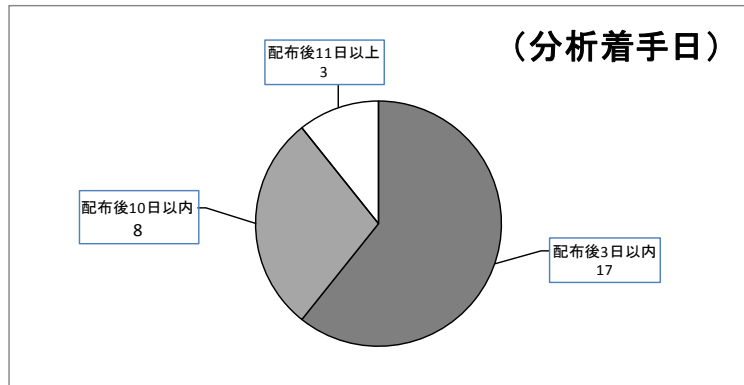
事業所No		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実施日	開始	10/18	10/12	10/13	10/12	10/13	10/23	10/18	10/22	10/13	10/12
	終了	10/23	10/17	10/18	10/17	10/18	10/28	10/23	10/27	10/18	10/17
採用倍率		4.00	5.33	4.00	8.00	4.00	3.00	5.00	5.00	4.00	5.00
DO消費%		68.00	44.97	51.00	43.00	46.00	69.00	42.78	46.25	56.30	50.29
希釈水BOD		0.15	0.21	0.27	0.19	0.12	0.15	0.18	0.14	0.02	0.12
植種希釈水BOD		0.52	0.92	0.75	0.97	0.61	0.80	0.85	0.50	0.60	0.50
グルコース-グルタミン酸混合液BOD		211.14	205.17	164.00	210.00	180.00	203.00	203.62	199.50	193.96	211.69
希釈水のベース		蒸留水	イオン交換	イオン交換	超純水	超純水	イオン交換	RO水	精製水	超純水	純水
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	滴定	隔膜	隔膜
温度管理	前処理	あり	あり	あり	無	あり	あり	無	無	あり	無
	DO測定	あり	あり	あり	あり	あり	あり	無	—	無	無
植種の種類		天然	人工	人工	人工	人工	人工	人工	人工	人工	人工
		浄化槽放流水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	ホリシート*	未回答	BODシート*
事業所No		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
実施日	開始	10/13	10/18	10/12	10/12	10/12	10/18	11/2	10/13	10/12	10/18
	終了	10/18	10/23	10/17	10/17	10/17	10/23	11/7	10/18	10/17	10/23
採用倍率		5.00	4.00	6.00	6.38	6.00	4.00	6.67	4.00	6.67	5.00
DO消費%		50.03	54.99	49.30	41.16	46.52	59.10	45.09	64.00	37.00	54.00
希釈水BOD		0.12	0.07	0.14	0.18	0.09	0.00	0.02	0.17	0.05	0.39
植種希釈水BOD		0.62	0.86	0.79	0.40	0.71	1.18	1.14	0.78	0.46	1.31
グルコース-グルタミン酸混合液BOD		217.96	184.76	210.99	213.54	193.14	198.20	195.08	197.27	未回答	227.63
希釈水のベース		純水	イオン交換	RO水	蒸留水	蒸留水	蒸留水	純水	超純水	イオン交換	超純水
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	光学式	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜
温度管理	前処理	無	無	あり	無	あり	あり	あり	あり	あり	無
	DO測定	無	無	あり	あり	あり	あり	無	無	あり	無
植種の種類		人工	人工	天然	天然	人工	天然	人工	人工	天然	人工
		BODシート*	BODシート*	生活排水	下水上澄み	BODシート*	河川水	BODシート*	BODシート*	土壌抽出水	BODシート*
事業所No		21	22	23	24	25	26	27	28		
実施日	開始	10/13	10/20	10/13	10/13	10/19	10/19	10/13	10/13		
	終了	10/18	10/25	10/18	10/18	10/24	10/24	10/18	10/18		
採用倍率		5.00	5.00	5.00	4.00	4.00	4.00	4.00	6.62		
DO消費%		52.30	52.63	51.89	61.79	50.66	58.00	64.27	41.41		
希釈水BOD		0.19	0.17	0.14	0.18	0.04	0.27	0.23	0.00		
植種希釈水BOD		0.73	0.95	0.48	0.79	0.80	0.84	1.83	1.03		
グルコース-グルタミン酸混合液BOD		210.05	214.45	217.38	215.62	213.89	213.29	217.34	209.05		
希釈水のベース		イオン交換	イオン交換	RO水	蒸留水	イオン交換	イオン交換	超純水	超純水		
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜		
温度管理	前処理	あり	あり	あり	あり	無	あり	無	無		
	DO測定	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	無		
植種の種類		人工	天然	天然	人工	人工	人工	人工	人工		
		ホリシート*US	下水	浄化槽排水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*		

【分析着手日】

過半数の事業所（17 事業所）が試料配布後 3 日以内に分析に着手していたが、全体の 4 割にあたる 11 事業所は配布後 4 日以降の着手であり、4 日～10 日以内に着手した事業所が 8 事業所、11 日目以降に着手した事業所が 3 事業所あった。

分析着手日	データ数
配布後3日以内	17
配布後10日以内	8
配布後11日以上	3

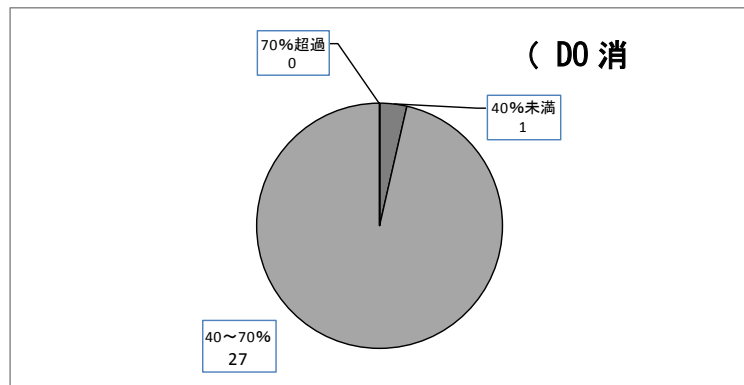
※着日を1日とする。



【D0 消費%】

採用した D0 消費%は、大部分の報告が規定の範囲内（40～70%）であったが、1 事業所で規定外（40%未満）であった。

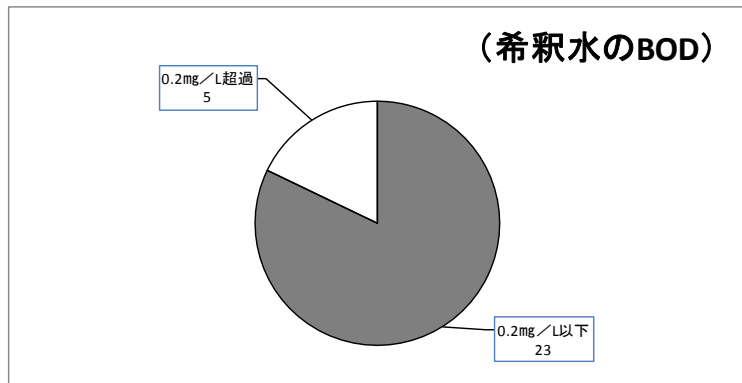
分析着手日	データ数
40%未満	1
40～70%	27
70%超過	0



【希釈水、植種希釈水およびグルコース-グルタミン酸溶液の BOD】

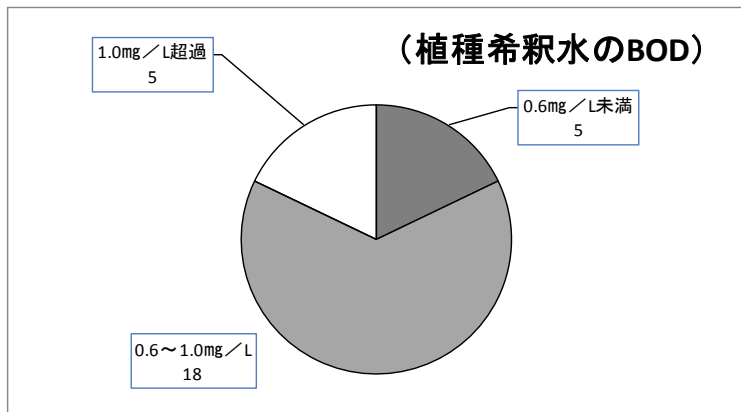
希釈水の BOD は 5 事業所が規定の範囲 ($\leq 0.2 \text{ mg/L}$) を超過していた。大部分の報告は規定内であり、超過した報告は昨年度結果と同数であった。

希釈水BOD	データ数
0.2mg/L以下	23
0.2mg/L超過	5



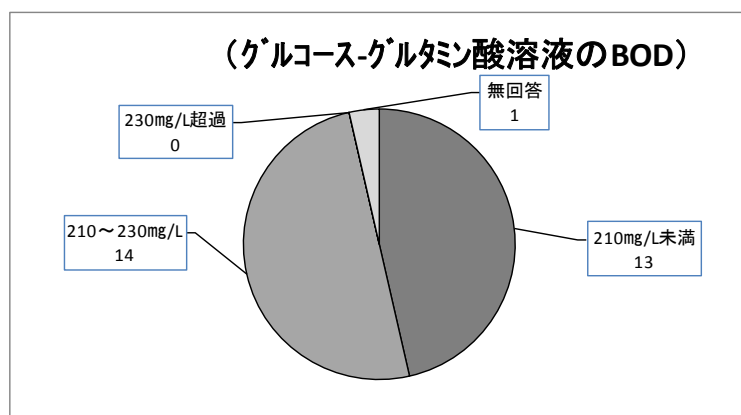
植種希釈水の BOD は、10 事業所が規定の範囲 ($0.6 \sim 1.0 \text{ mg/L}$) を外れており、昨年度と同様に全体の 1/3 を占めた。しかし規定の範囲を大きく逸脱する報告はほとんどなく、大部分が既定の範囲に近かった。

植種希釈水のBOD	データ数
0.6mg/L未満	5
0.6~1.0mg/L	18
1.0mg/L超過	5



グルコース-グルタミン酸溶液の BOD は、推奨範囲内 ($220 \pm 10 \text{ mg/L}$) の報告は 14 事業所と昨年よりやや多く半数となったが、半数の 13 事業所で推奨範囲を逸脱していた。しかし、推奨範囲より高い報告はなく、他の 13 事業所は推奨範囲より低い結果であった。

グル-ケル溶液のBOD	データ数
210mg/L未満	13
210~230mg/L	14
230mg/L超過	0
無回答	1

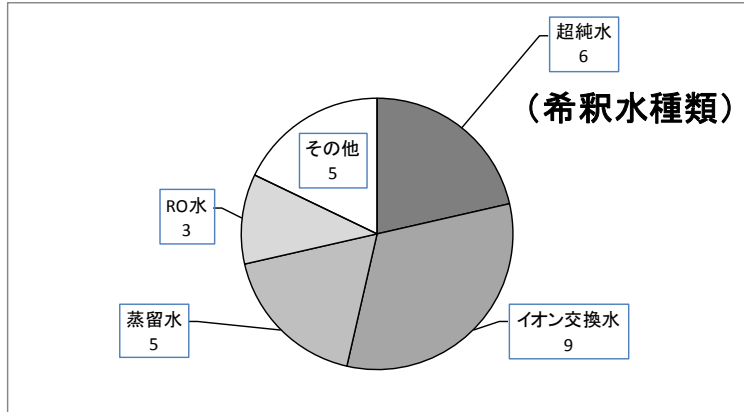


【使用した希釈水の種類】

使用した希釈水の種類は、イオン交換水が9事業所で用いられ昨年同様最も多く、次いで超純水が6事業所、蒸留水、その他が各5業所、RO水が3事業所の順であった。その他の内訳は市販精製水の他「純水」などやや不明確なものが増えており、反面イオン交換水が減少傾向であった。

希釈水種類	データ数
超純水	6
イオン交換水	9
蒸留水	5
RO水	3
その他	5

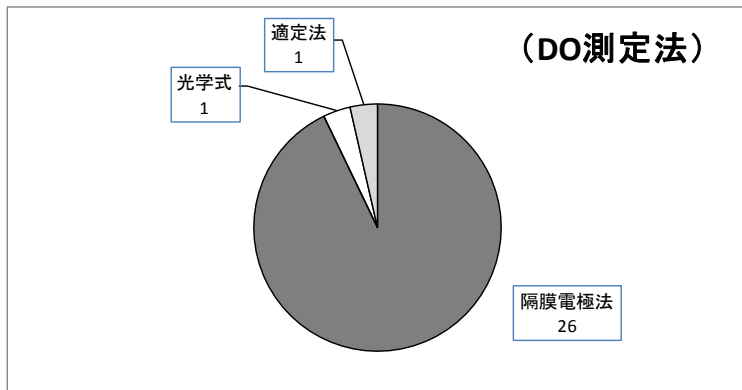
※その他の内訳は以下の通り
純水、精製水



【DO測定法】

DO測定法は、隔膜電極法が26事業所と大部分を占め、過年度に引き続き主流となっていたが、今年度は初めて光学式電極の使用が報告された。

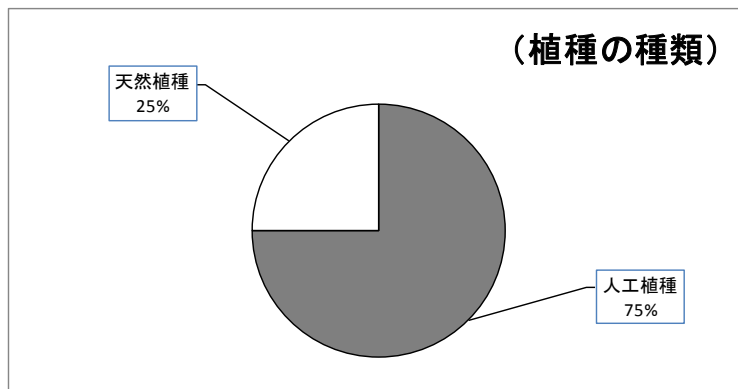
DO測定法	データ数
隔膜電極法	26
光学式	1
適定法	1



【使用植種の種類】

使用植種は、人工植種使用が21事業所を占め、過年度と同様に主流となっていることが確認された。半面で、天然植種も根強く使用が継続されていることも確認された。

植種の種類	データ数
人工植種	21
天然植種	7

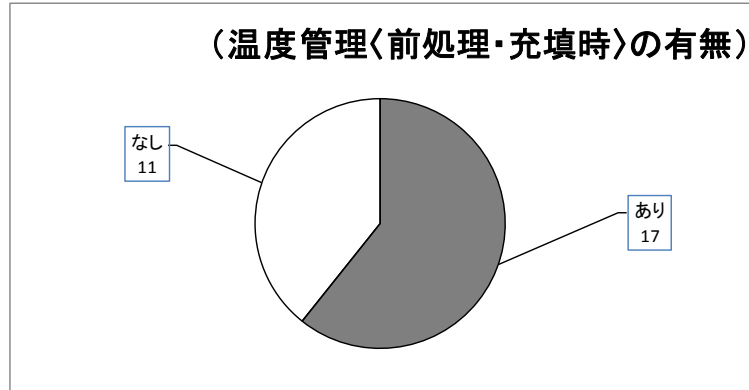


【充填時（試料及び希积水）及びDO測定時の温度管理の有無】

試料の充填時には昨年同様過半数の17事業所で何らかの方法（試料と希积水の温度管理、場合によっては部屋ごと空調）で温度管理を実施していた。

温度管理①	データ数
あり	17
なし	11

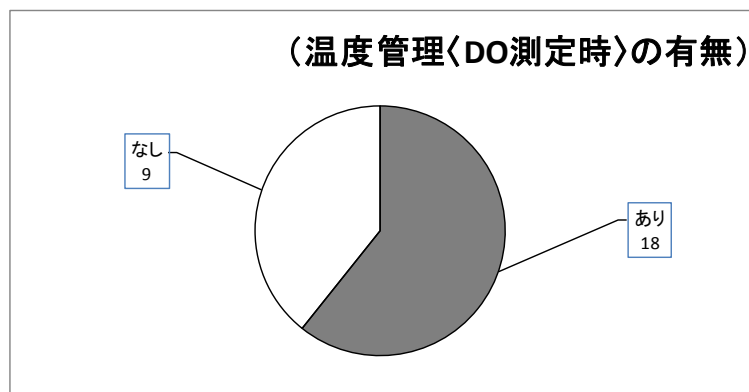
※前処理・充填時



DO測定時（滴定法は除く）の温度管理に関しては、概ね2/3の18事業所で行っていた。なお、上記の充填時の温度管理実施事業所とこのDO測定時の実施事業所は必ずしも一致していなかった。

温度管理②	データ数
あり	18
なし	9

※DO測定時（滴定法を除く）



3.3 報告値の解析

【分析着手日】

分析着手日と BOD の関係を図 3 に示した。

分析着手日と BOD の結果について、明確な傾向は認められなかった。

配布後 11 日目以後に着手した結果も 3 データ全てが z スコア ±2 を満たしており、着手日と BOD 結果の間には明確な関係はみとめられなかった。

過年度結果も踏まえ、模擬試料の安定性が高すぎることはよくないと指摘があり、今年度は調製後の滅菌処理は実施せず、かつマトリックスとして塩化ナトリウム添加と水道水を溶媒に用いるなどの若干のアレンジを行い、着手時期と結果の関連性を評価出来ることを期待したが、結果は昨年と同様であった。引き続き調製法等の検討を行う必要があると思われる。

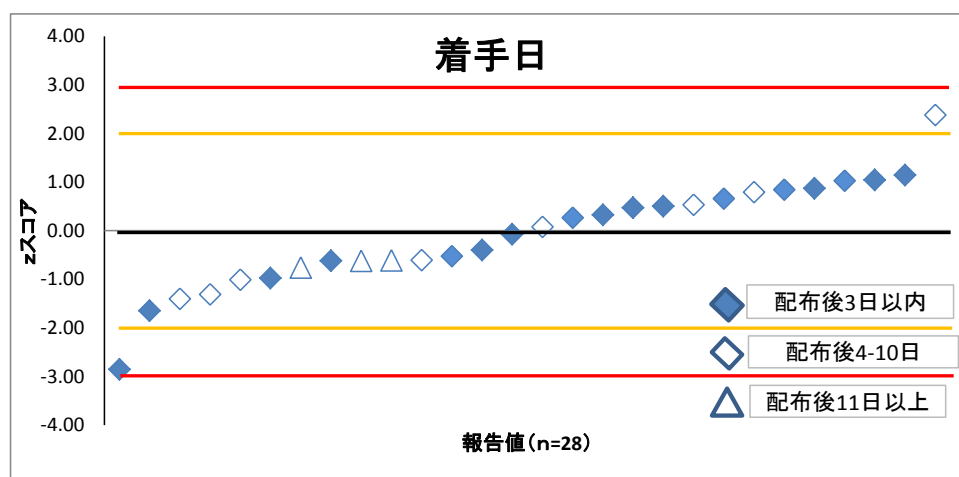


図 3. 分析着手時期と分析結果の関係

【採用した希釈段階と DO 消費%】

試料の BOD と採用した DO 消費%の関係を図 4 に示した。

前述のように、DO 消費%が既定の範囲（40～70%）を逸脱する報告が 1 データあったが、BOD 報告値は中央値に近く、明確な関連は認められなかった。

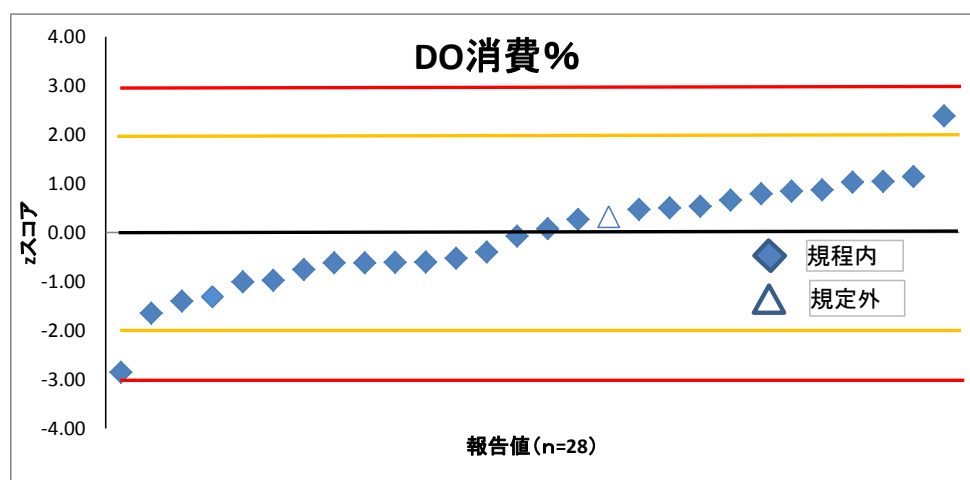
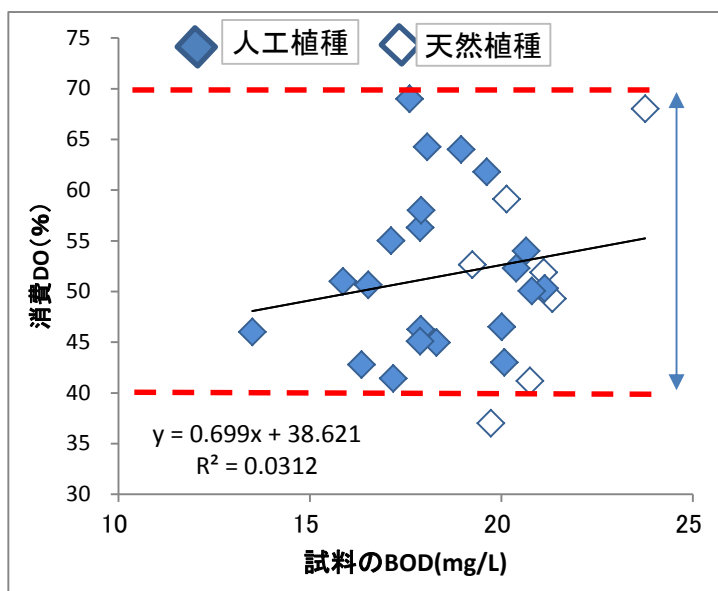


図 4. 試料の BOD と採用した DO 消費%の関係

【希釈水と植種希釈水の BOD 濃度】

希釈水、植種希釈水の BOD と試料の BOD の関係を図 5 に、希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係を図 6 に示した。

希釈水及び植種希釈水の BOD と試料の BOD の関係については、過年度の結果と同様に明確な傾向は認められなかった。

希釈水の BOD に関し、JIS 規定の範囲 ($\leq 0.2 \text{ mg/L}$) を大幅に超過する報告はなく、最大でも 0.39 mg/L で、昨年度と同程度であり、各事業所で希釈水の BOD を低減する努力が継続されていることがうかがえた。

植種希釈水の BOD に関しても、今年度の結果も昨年度と同様に JIS 既定の範囲 ($0.6 \sim 1.0 \text{ mg/L}$) を上回る報告と下回る報告が同数であった。極端に高い (又は低い) 報告はなかったが植種希釈水の BOD が規定の範囲よりある程度過小 (又は過大) でも BOD のデータには直接影響がない (報告値の低い又は高いとならない) 結果であった。これについては過年度結果でも同様の傾向が認められている。

希釈水と植種希釈水の BOD にも明確な関係は認められなかった。

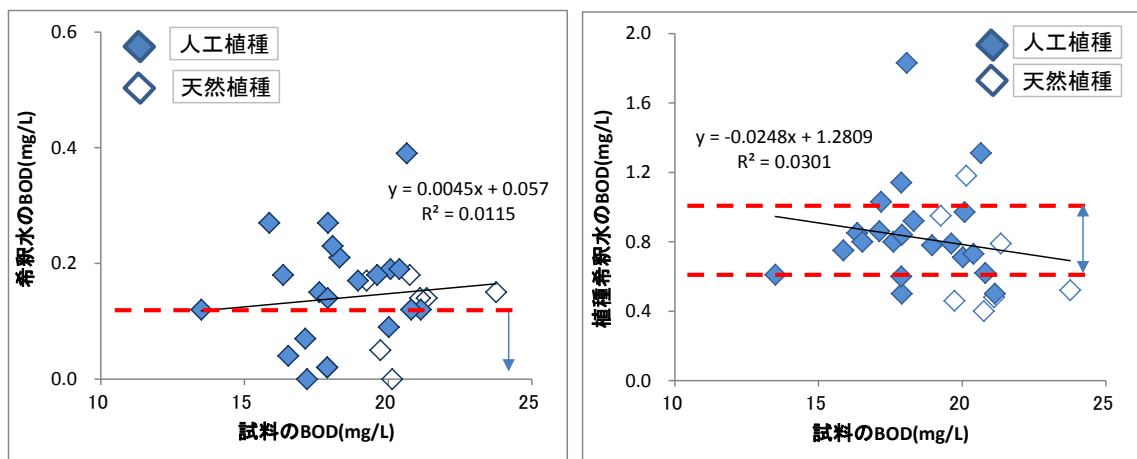


図 5. 希釈水、植種希釈水と試料の BOD の関係

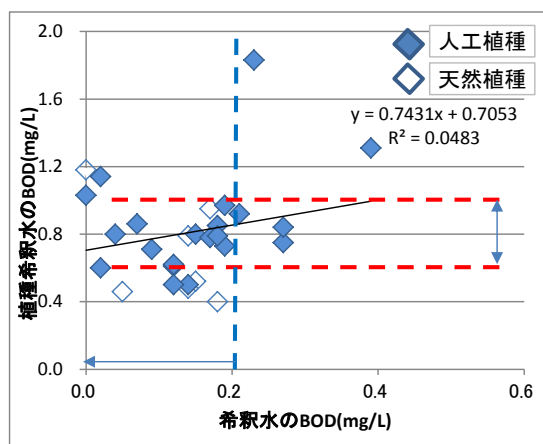


図 6. 希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係

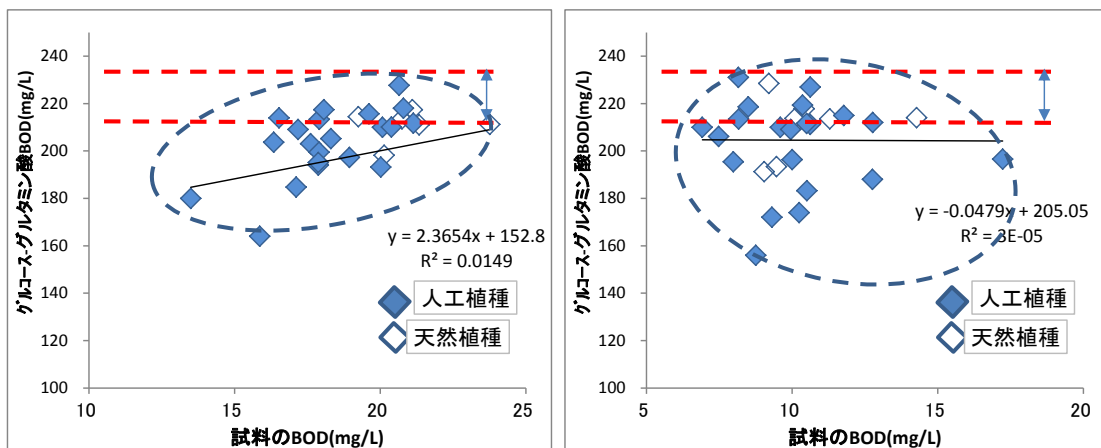
【グルコース-グルタミン酸溶液の BOD 濃度】

グルコース-グルタミン酸溶液の BOD と模擬試料の BOD の関係を図 7（左欄が今年度、右欄が昨年度）に示した。

前述のように、JIS 推奨値（210～230 mg/L）を超過する報告はなく、推奨値の範囲内の報告とやや過少な報告が半々となった。両者の関係について今年度の結果を両者の関係を示した図 7 左欄の散布図でみると、相関係数は低いもののプロファイルはやや右肩上がりの傾向が認められた。

過年度結果（一昨年度以前）で、グルコース-グルタミン酸溶液と模擬試料の結果の相関が低い状況が継続していたので、分解過程の違いによるばらつきなどを抑え、両者の関係をより明確に捉えるべく、昨年度より模擬試料の BOD 源とその組成を JIS の規定と同じにした。具体的には、BOD 源とする糖とアミノ酸をグルコース-グルタミン酸の混合溶液とし、その配合割合（組成比 1 : 1）も同じにした。違いは BOD としての調製濃度と添加したマトリックスのみである。

グルコース-グルタミン酸溶液と模擬試料の BOD の関係の散布図は、縦軸と横軸の濃度差が一桁異なるので評価法としては問題が残るが、2 試料の結果から解析する「複合評価図」と見なすと、昨年度のプロファイルは、水平又は左上りのプロファイルを示し、他の分析項目の解析で多くみられる系統誤差によるばらつきが大きいことを示す右肩上がりの傾向を示さなかった。このことから昨年度報告では、BOD の分析に関しては「系統誤差と偶然誤差が同程度」であることが示唆された旨言及したが、今年度結果は右肩上がりの分布を示し、「系統誤差が大きい」可能性が示唆された。今年度と昨年度の相違は、「①濃度が昨年度の 2 倍であること」「②マトリックスが異なること」の 2 点である。昨年度のばらつきが今年度より大きい（RSD%が約 2 倍）ことが散布図のプロファイルに相違を示す一因と考えられる。ばらつきが大きい要因は、昨年度の濃度が相対的に低いこと、マトリックスが異なること（昨年度はアンモニウム塩が共存）が挙げられるが、現時点では不明確である。過年度結果では両者の相関が低く「グルコース-グルタミン酸溶液による活性確認操作の有意性」に疑問が示唆されていたが、組成を同じにした実験を続けることにより有意性が示されたことは一つの成果と考えられる。なお、この件は今後ともデータの蓄積を継続し、検討していくことが必要と考える。



（平成 29 年度）

（平成 28 年度）

図 7. グルコース-グルタミン酸溶液と試料の BOD の関係

【使用した希釈水の種類】

使用した水と希釈水、植種希釈水、試料の BOD の関係を図 8 に示した。

希釈水と希釈のベースとなる水の種類（精製方法）については、希釈水、植種希釈水、試料の BOD について明確な傾向は認められなかった。

十分な管理がなされ、BOD 値の過大評価の原因となる有機物の混入等がなければ、使用する水による得失は少ないと推測される。

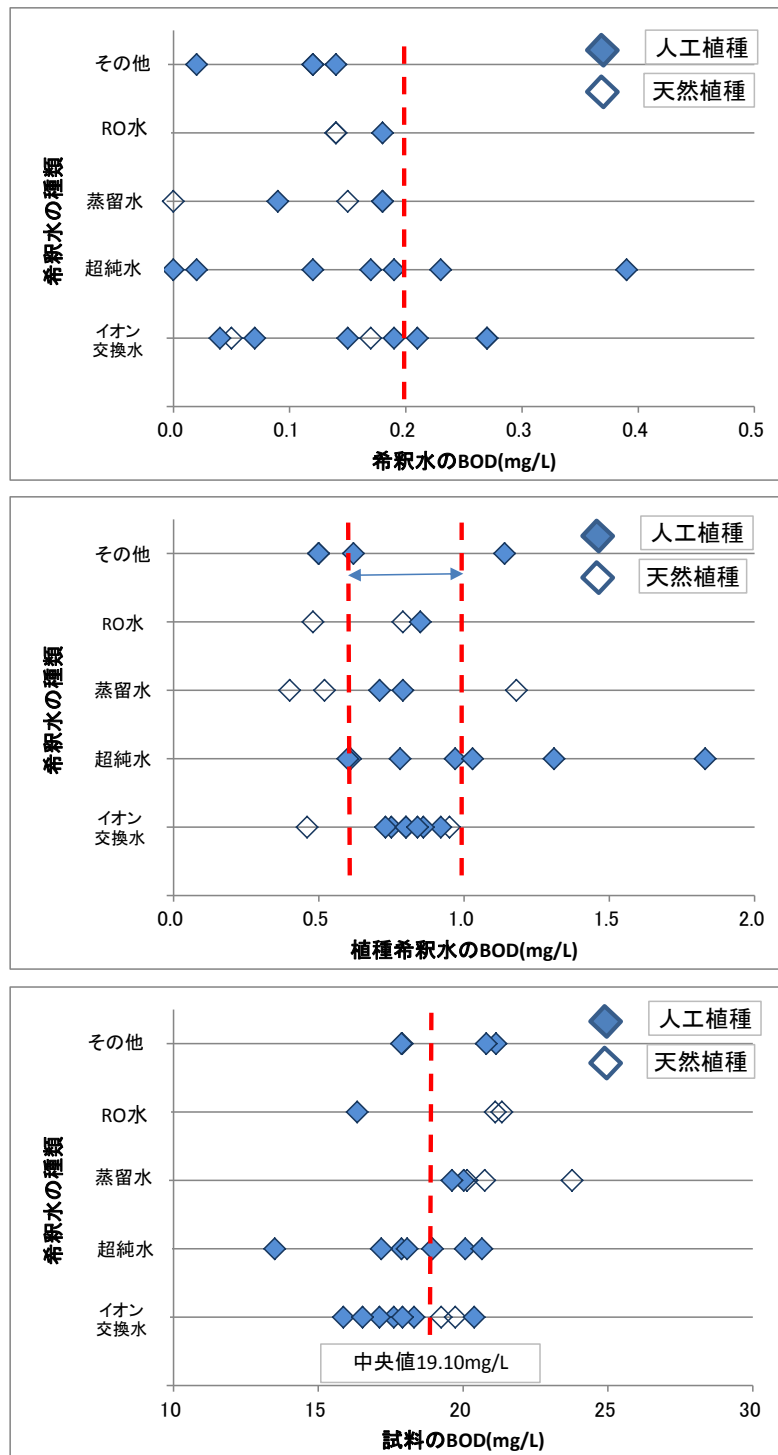


図 8. 使用した水と希釈水、植種希釈水、試料の BOD の関係

【DO 測定法】

DO 測定法と BOD の関係を図 9 に示した。

前述のように、DO 測定的主流は隔膜電極法となっており、今年度もそれ以外の方法を採用したのは 2 事業所のみであった。隔膜電極法が圧倒的多数であったこともあり、分析法による明瞭な相違は認められなかった。

今回の試料は 50 倍希釈後で 200 mg/L 強の塩類（塩素イオンとして約 125 mg/L、昨年度の 20 倍）をマトリックスとして添加しているが、この量ではまだ隔膜電極法での過小評価（高塩分試料は DO 飽和量が低下するため補正なしでは DO 指示値が低下する）は問題とならないので、今後の課題として、感潮河川水や高塩分排水を想定した試料の調製を考慮する必要がある。

なお、DO 測定法（JIS K0102）に光学式センサー法が追加されたことから、今年度初めて 1 事業所で採用した報告がなされた。現状では、報告数が少なく測定法の相違等の検討を行うことができないが、隔膜電極法に比べて利点が多い（反応速度、安定性等）ので今後は爆発的に使用が増えるものと推測される。光学式センサーの特性については、知見が少ないので今後の情報収集が必要である。

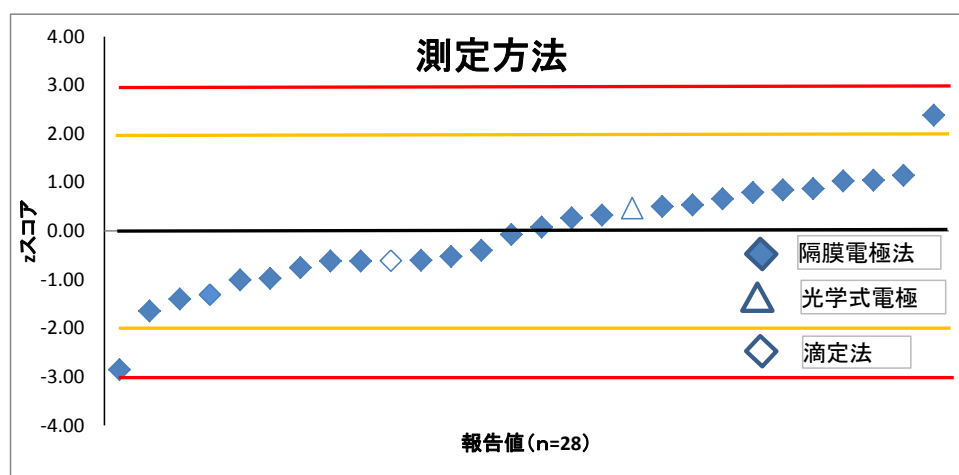


図 9. DO 測定法と BOD の関係

【充填時及び DO 測定時の温度管理の有無】

充填時及び DO 測定時の温度管理の有無と BOD の関係を図 10 に示した。

試料の BOD と温度管理の有無には明確な傾向は認められなかった。

この設問は一昨年度から実施しているが、今回も「前処理（充填時）」と「DO 測定時」に設問を分けて行ったが、両方とも「温度管理有り」とした事業所は 14 に増加していた。

試料充填前の空気曝気や隔膜電極、光学式センサーによる DO 測定時の温度変化は影響が大きい（20℃付近での 2℃の相違は DO : 0.34 mg/L に相当）。特に反応速度が劣る隔膜電極法による DO 測定は光学式センサー以上に温度変化の影響を受けやすいと思われるので、今後はより設問を具体的にするなどして継続して調査したい。

なお、温度管理なしでも特に外れ値となるような傾向が見られないのは、共同実験の実施時期（近年では概ね 10 月実施、日中の平均気温は 20℃程度）によることも考えられる。より暑い（又は寒い）時期で実施すれば有意な相違が認められる可能性があるが、準備期間等を考慮すると極端な時期の移動は困難であり、今後の課題である。

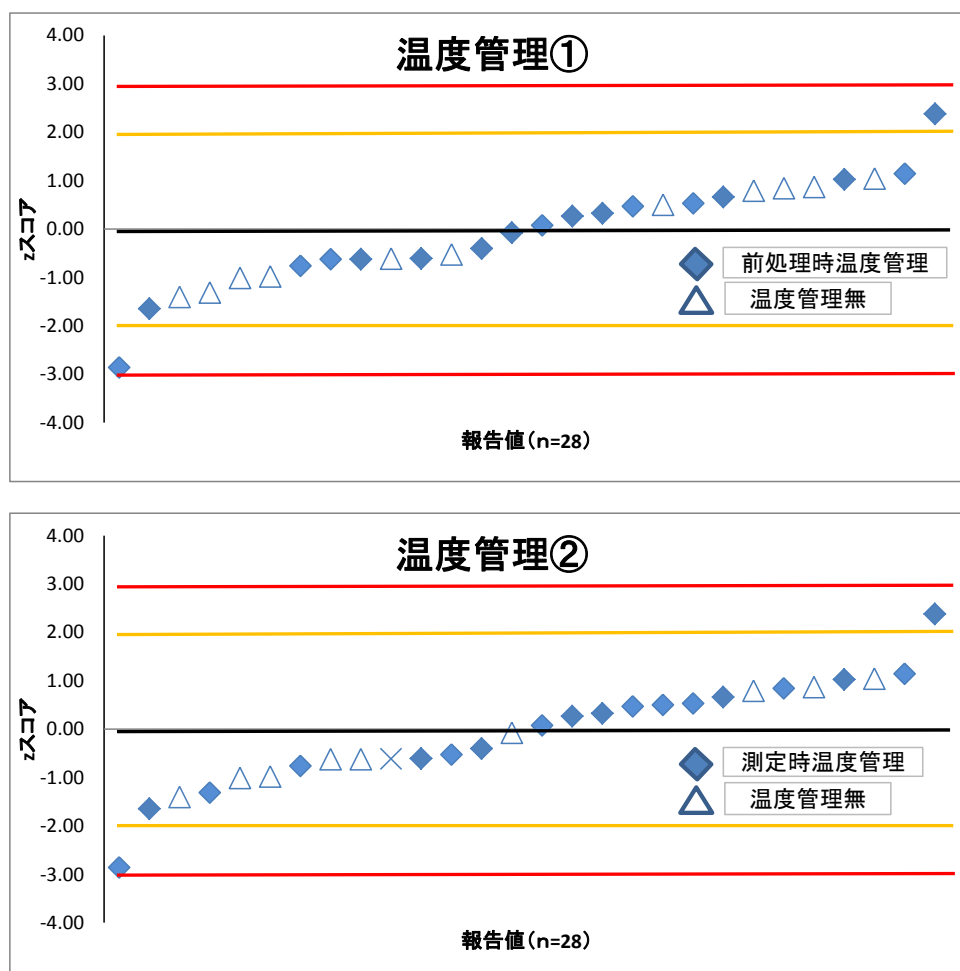


図 10. 前処理時（充填時）及び DO 測定時の温度管理の有無と BOD の関係

【使用植種の種類】

使用した植種の種類（人工植種と天然植種）と BOD の関係を図 11 に、両者を分別して示したヒストグラムを図 12 に示した。

植種の相違による試料の BOD の違いは、統計的に有意ではないが、天然植種を使用した結果が明らかに高めとなる傾向（概ね中央値より高めに分布）が見られた。

使用植種（人工植種と天然植種）と BOD の関係については、従来から人工植種に比して天然植種を使用した場合に高めの結果を得る傾向が指摘され、本共同実験の過年度結果でも同様の傾向が示すことが多かった（一昨年度、昨年度はやや不明瞭）。また、既報では統計的に有意な差があった例も報告されており、これはほぼ普遍的な傾向と考えられるので、今後とも検討を要する課題である。

なお、植種の相違による分布をみると、今年度結果でヒストグラムが 2 つのピークを示したのは、両者の相違に起因している可能性が考えられる。

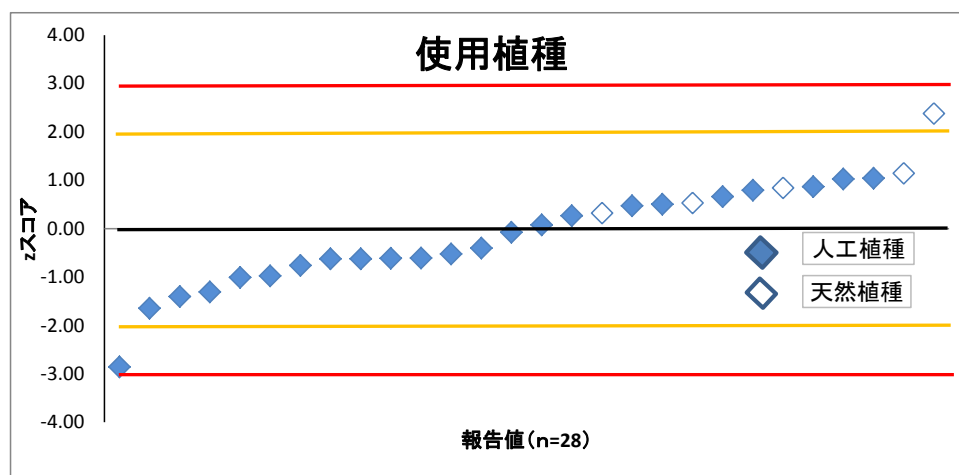


図 11. 使用した植種の種類（人工植種と天然植種）と BOD の関係

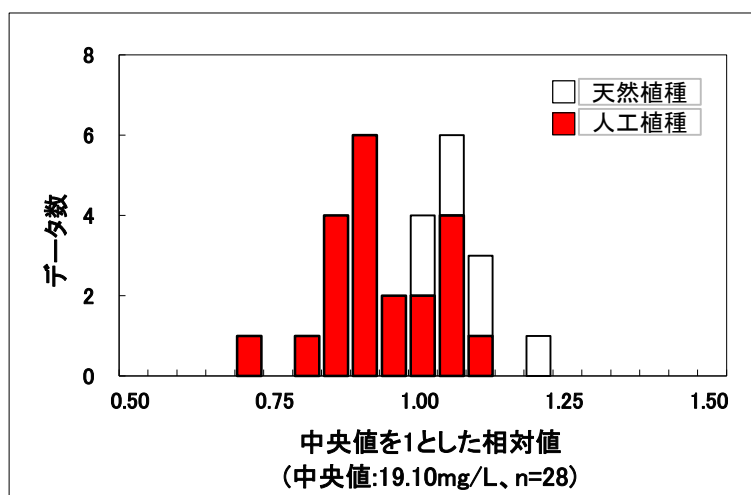


図 12. 報告値のヒストグラム（植種の相違を分別表示）

4. まとめ

- 平成 29 年度 BOD 共同実験は、

浄化槽指定検査機関、指定計量証明事業者などの 28 事業所の参加を得て実施した。実施要領は、配布試料を 50 倍希釈したものを分析試料として 1 データを報告する方式で実施し、分析試料の調製推定濃度は、約 20mg/L であった。

- 実験結果の概要は、

13.5～23.8mg/L の範囲で、平均値は 18.9mg/L で、標準偏差は 2.11mg/L、変動係数は 11.2% で昨年度結果（変動係数 21.0%）に比してばらつきが小さく良好な結果であった。なお、中央値は 19.1mg/L、ロバストな変動係数は 10.3% であった。

Grubbs の検定で棄却された報告値（危険率 5%）はなく、z スコアによる評価で、「疑わしい」（ $2 < |z| \leq 3$ ）と判定された報告値が 2 データあったものの、「不満足」（ $3 < |z|$ ）と判定されたデータはなかった。

- その他の報告結果を含めた解析結果より、

報告された DO 消費率はほとんど規定の範囲内であり、適切な希釈倍率（DO 消費率）の採用が重要であることが理解されていることが示された。

配布から分析着手までの期間、使用した希釈水の種類、DO 測定法、前処理及び DO 測定時の温度管理の有無等と試料の BOD 結果に明瞭な関係は認められなかった。DO 測定法については今後多様化が予想されるので、設問等に反映させていきたい。

希釈水の BOD の低減、適切な微生物活性の保持（植種希釈水の BOD が適切なこと）が重要であると JIS 等に示されているが、規定された範囲又は推奨値から若干逸脱してもあまり影響がないことが示唆された。植種活性確認のためのグルコース-グルタミン酸溶液の結果が推奨値より低めであることは、ほぼ常態であることが示唆された。今年度は昨年につき模擬試料の BOD 源の材料・組成を JIS 規程のグルコース-グルタミン酸溶液と同一とし、グルコース-グルタミン酸溶液と模擬試料の BOD に傾向的な関係があることが認められた（昨年度は不明確）。しかし、これについては判断材料が少ないので、今後もデータの蓄積が必要と考えられる。

本共同実験を含む既報の結果で、天然植種の使用が高めの結果となる傾向がしばしば示されているが、今年度は明らかにその傾向が見られた。

- 埼環協では、

指定計量証明事業所等を対象に BOD の共同実験を継続していくので、今後とも参加いただき、技術の向上・維持及び精度管理の一助として頂ければ幸いである。

参考文献：

- 詳解工場排水試験方法（2008）
- 埼環協ニュース 226 号、229 号、232 号、235 号、238 号（2013～2017）
- 平成 23 年度環境測定分析統一精度管理調査結果（2012）
- 環境と測定技術（2007）Vol. 34 No. 3 P. 107