

## 4. 埼環協共同実験報告

### 2019年度 生物化学的酸素要求量 (BOD) 共同実験の結果について

埼環協技術委員会 浄土 真佐実  
(株東京久栄)

#### 1. はじめに

生物化学的酸素要求量 (以下 BOD) は、英国で河川の汚染指標として考案され、その後米国において研究が進み、現行の「20℃・5日間」法が「Standard Methods」に採用された。本邦の BOD もこの方法を標準としている。この「5日間」の根拠は、テムズ川の最大流達時間に基づいているが、平坦な英国南部と異なり、急峻な地形で河川の流達時間が短い本邦で5日間法 BOD が採用された経緯は明確ではない。一説によれば微生物による一次分解過程が、概ね5日～10日で完了するためとされているが、5日間ありきの感は否めない。さりながら、本邦の適用の歴史は古く、第2次世界大戦前 (下水を対象) に遡り、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 (自浄作用) の指標として用いられてきた。近年では、定量性に欠けることから有機物量としての指標性の低下が指摘されているが、酸素要求ポテンシャルの指標として有用性は健在で、河川環境基準、排水基準として今後も運用されると思われる。埼玉県は、水域面積に河川が占める割合が多く、従来から BOD 分析のニーズが高い。加えて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必要とされている。従って、BOD の共同実験は今後も継続して実施する予定である。

本報告では、開始から8年目となる「2019年度 BOD 共同実験」の結果を報告する。また、併せて過去7年間の共同実験結果をまとめ、今後の運用に資する情報を提供する。

#### 2. 共同実験概要

##### 2.1 実施概要

###### 【工程】

試料配布:2019年10月10日着 (ヤマト運輸クール宅急便、一部事業所は10月11日着)  
報告期限:2019年11月15日

###### 【方法】

- ・分析方法: JIS K 0102 21 に規定する方法
- ・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 21 備考3の規定、以下、確認溶液) 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

## 2.2 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35事業所が参加した。

表1. 参加事業所一覧

事業所名 (全35事業所)	
アルファー・ラボラトリー(株)	(株)東京建設コンサルタント
エヌエス環境(株)東京支社	東邦化研(株)
大阿蘇水質管理(株)	内藤環境管理(株)
(株)環境管理センター 北関東技術センター	日本総合住生活(株)
(株)環境技研 戸田テクニカルセンター	(株)本庄分析センター
(株)環境工学研究所	前澤工業(株)
(株)環境総合研究所	三菱マテリアル(株)セメント事業カバニセメント研究所
(株)環境テクノ	山根技研(株)
(株)関東環境科学	(一社)埼玉県浄化槽協会法定検査部
(株)熊谷環境分析センター	(一財)福岡県浄化槽協会福岡検査センター
(株)建設環境研究所	(一財)福岡県浄化槽協会筑後検査センター
(一社)埼玉県環境検査研究協会技術本部	(一財)福岡県浄化槽協会筑豊検査センター
(一社)埼玉県環境検査研究協会西部支所	菱冷環境エンジニアリング(株)
埼玉ゴム工業(株)	(株)環境分析研究所
(株)産業分析センター	(株)クレハ分析センター
(株)高見沢分析化学研究所	(株)日本化学環境センター
(株)武田エンジニアリング	アエスト環境(株)
(株)東京久栄	

※結果表に示した事業所Noとの関連はありません。

## 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。

### 【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	ラクトース・1水和物	関東化学(株)試薬特級	無処理
③	水	共栄製薬(株)蒸留水	-

【配布容器及び配布量】

ポリエチレン製容器、容量 100ml

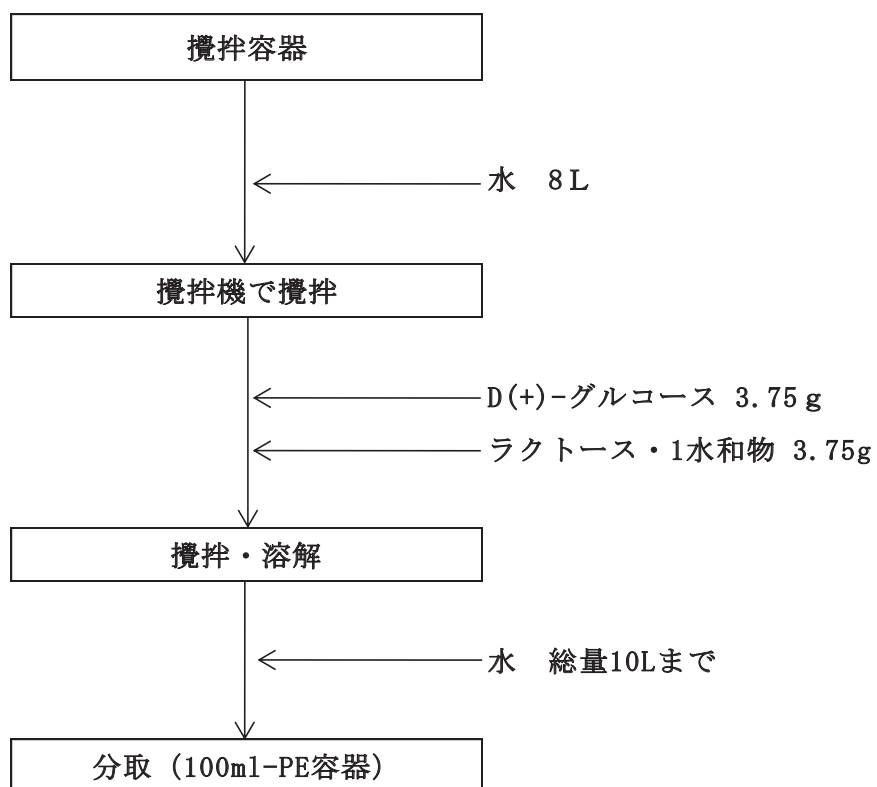
【調製方法】

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(+)-グルコースとラクトース・1 水和物を用い、市販の蒸留水による定容を行った。具体的には、表 2 に示した①、②の試薬をそれぞれ秤取り、水 (③) 8L に溶解し、更に水を加えて全量を 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	375
ラクトース・1水和物		375



50試料を作成、所定数を参加者に配布、5試料を抜き取り均一性試験を実施

図 1. 調製フロー

【目標調製濃度】

調製濃度期待値を表4に、調製期待値の計算方法を表5に示した。

調製濃度は、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375 mg/Lであり、50倍希釈後の調製推定濃度は、約8mg/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8

表5. 調製期待値の計算方法

グルコース	化学式： $C_6H_{12}O_6$
分解過程： $C_6H_{12}O_6 + 12O \Rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	
グルコース1gの分解に要する理論酸素量は $(12 \times 15.9994) / 180.1572 = 1.0657 \text{ g}$	
ラクトース水和物	化学式： $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$
分解過程： $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O + 24O \Rightarrow 12CO_2 + 12H_2O$	
ラクトース水和物1gの分解に要する理論酸素量は $(24 \times 15.9994) / 360.3144 = 1.0657 \text{ g}$	
文献より（徳平ら_1970_用水と廃水、Vol. 12, No. 2, P90-） BODの酸化率は	
グルコース	56%
ラクトース水和物	41%
よって $375 \times 1.0657 \times 0.56 + 375 \times 1.0657 \times 0.41 = 387.648 \text{ mg/L}$ 従って、試料溶液の期待値は $387.648 / 50 = 7.753 \approx 8 \text{ mg/L}$	

2.4 均一性の確認

均一性試験の結果を表6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=4.5%、容器間のばらつきはRDS=4.0%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=23.6%）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 6. 均一性試験の結果

容器 No.	試験 No.	TOC mg/L	Avg. mg/L	SD mg/L	RSD %
1	1	308.2	297.7	11.259	3.8%
	2	285.8			
	3	299.0			
10	1	300.9	294.0	16.436	5.6%
	2	305.8			
	3	275.2			
20	1	298.7	304.1	5.086	1.7%
	2	304.8			
	3	308.8			
30	1	304.3	307.9	3.232	1.0%
	2	310.6			
	3	308.7			
40	1	301.4	306.9	5.021	1.6%
	2	308.2			
	3	311.2			
総平均		302.1	-	-	-
容器内のばらつき				13.54	4.5%
容器間のばらつき				12.11	4.0%

### 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 7 に、基本統計量を表 8 に、標準化係数を表 9 に、z スコアを表 10 に、報告値のヒストグラムを図 2 に示した。

表 7. 共同実験結果

事業所No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BOD結果	9.57	9.33	8.85	9.84	9.24	8.48	10.53	8.19	7.30	9.03
事業所No	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
BOD結果	8.76	8.28	14.90	8.16	7.33	9.98	9.59	11.48	9.92	7.24
事業所No	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
BOD結果	8.46	5.94	6.40	5.67	12.59	10.22	7.9	15.04	11.76	9.95
事業所No	31	32	33	34	35	単位				
BOD結果	11.06	8.52	5.43	10.22	11.4					

試料の BOD の結果は、5.43～15.0mg/L の範囲で、平均値は 9.38mg/L、中央値は 9.24mg/L であり、目標調製濃度 (8 mg/L) よりやや高かった。標準偏差は 2.21mg/L、変動係数は 23.6%と良好とは言えず、過去 3 年間の結果 (変動係数 21.0%、11.8%、18.3%) と比して最もばらつきが大きかった。ヒストグラムを見ると、明瞭なピークを持たない台形状のプロファイルを示し、低値側・高値側ともやや離れた分布があった。この分布を反映してか両端をカットするロバストな変動係数は 16.4%と比較的良好であった。

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4データ、「不満足」( $3 < |z|$ ) と判定された報告値が2データあった。

表 8. 基本統計量

基本統計量表		データ
データ数	n	35
平均値	$\bar{x}$	9.387
最大値	max	15.040
最小値	min	5.430
範囲	R	9.610
標準偏差	s	2.212
変動係数	RSD%	23.6
中央値(メジアン)	$x$	9.240
第1四分位数	Q1	8.175
第3四分位数	Q3	10.220
四分位数範囲	IQR	2.045
正規四分位数範囲	$IQR \times 0.7413$	1.516
ロバストな変動係数	%	16.4
平方和	S	166.403
分散	V	4.894

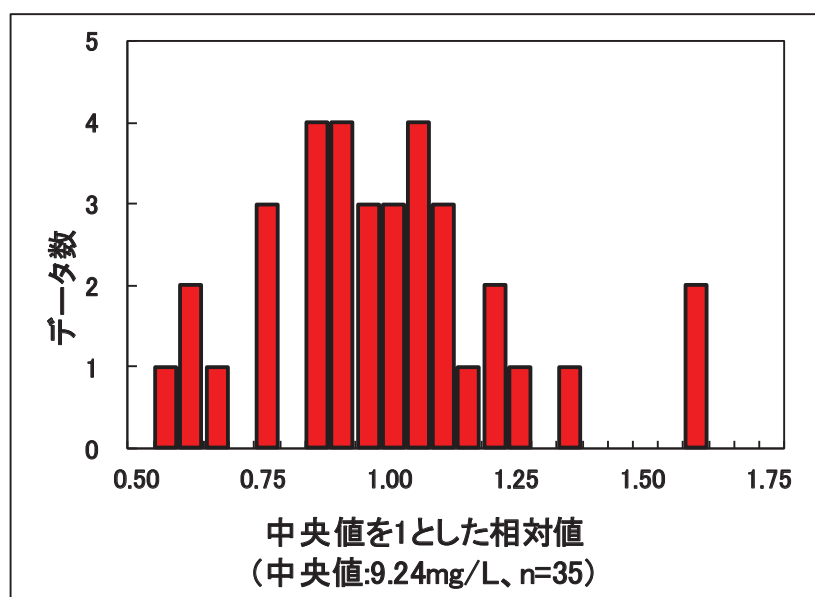


図 2. 報告値のヒストグラム

表 9. 各事業所の標準化係数 (STANDARDIZE)

No.	STA.	No.	STA.
1	0.083	19	0.241
2	-0.026	20	-0.970
3	-0.243	21	-0.419
4	0.205	22	-1.558
5	-0.066	23	-1.350
6	-0.410	24	-1.680
7	0.517	25	1.448
8	-0.541	26	0.377
9	-0.943	27	-0.672
10	-0.161	28	2.555
11	-0.283	29	1.073
12	-0.500	30	0.255
13	2.492	31	0.756
14	-0.555	32	-0.392
15	-0.930	33	-1.789
16	0.268	34	0.377
17	0.092	35	0.910
18	0.946		
危険率5%			
n=35		±2.811	
★危険率5%で棄却データなし			

表 10. 各事業所の z スコア

No.	zスコア	No.	zスコア
1	0.218	19	0.449
2	0.059	20	-1.319
3	-0.257	21	-0.515
4	0.396	22	-2.177
5	-	23	-1.873
6	-0.501	24	-2.355
7	0.851	25	2.210
8	-0.693	26	0.646
9	-1.280	27	-0.884
10	-0.139	28	3.826
11	-0.317	29	1.662
12	-0.633	30	0.468
13	3.734	31	1.201
14	-0.712	32	-0.475
15	-1.260	33	-2.513
16	0.488	34	0.646
17	0.231	35	1.425
18	1.478		
z=±2~±3 →		4データ	
z<-3、z>3 →		2データ	
★Zスコア: ±2超過が4、±3超過が2			

### 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11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10日を1日目とする）、希釈水・植種希釈水・確認溶液の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11. 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	11	12	
実施日	開始	10/11	10/11	10/18	10/16	10/10	10/20	10/10	10/21	10/10	10/11	10/10	10/11
	終了	10/16	10/16	10/23	10/21	10/15	10/25	10/15	10/26	10/15	10/16	10/15	10/16
採用倍率	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.87	2.00	2.00	2.00	2.50	2.50	
DO消費%	61.00	62.96	50.62	無回答	65.26	59.74	53.74	52.59	44.80	56.12	43.70	42.93	
希釈水BOD	0.18	0.16	0.15	0.20	0.14	0.20	0.08	0.10	0.07	0.10	0.05	0.09	
植種希釈水BOD	1.04	0.82	0.51	0.75	0.90	0.93	1.31	0.73	0.52	0.77	0.83	0.79	
グルコース・アミノ酸混合液BOD	186.96	227.12	218.45	214.67	220.00	201.50	217.36	222.38	205.23	185.92	219.86	192.00	
希釈水のベース	超純水	イオン交換	蒸留水	イオン交換	超純水	精製水	超純水	蒸留水	イオン交換	純水	イオン交換	RO水	
DO測定方法	光学	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	ヨウ素滴定	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	
温度管理	前処理	あり	無	あり	あり	無	あり	無	あり	あり	あり	あり	無
	DO測定	あり	無	あり	無	あり	—	無	無	無	あり	あり	無
植種の種類	人工	人工	天然	人工	人工	人工	人工	天然	人工	天然	人工	人工	
	ホリット*	BODシート*	下水	BODシート*	BODシート*	ホリット*	BODシート*	下水	BODシート*	浄化槽流入水	BODシート*	BODシート*	
事業所No	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
実施日	開始	10/11	10/23	10/11	10/11	10/11	11/1	10/11	10/16	10/10	10/11	10/23	10/16
	終了	10/16	10/28	10/16	10/16	10/16	11/6	10/21	10/21	10/15	10/16	10/28	10/23
採用倍率	4.00	2.00	1.60	2.50	2.00	2.50	2.50	2.00	2.50	1.66	2.00	2.00	
DO消費%	50.07	49.00	53.19	44.56	51.64	58.28	52.20	43.00	44.50	48.47	42.00	40.70	
希釈水BOD	0.12	0.09	0.16	0.27	0.18	0.19	0.02	0.17	0.02	0.22	0.14	0.20	
植種希釈水BOD	0.85	0.53	0.33	0.64	0.88	0.92	0.41	0.78	89.20	1.10	0.58	1.21	
グルコース・アミノ酸混合液BOD	175.34	212.84	194.92	214.42	191.73	218.50	211.00	183.00	210.00	201.58	207.95	192.58	
希釈水のベース	イオン交換	イオン交換	純水	イオン交換	超純水	イオン交換	超純水	イオン交換	イオン交換	純水	イオン交換	超純水	
DO測定方法	隔膜	隔膜	隔膜	光学	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	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	DO測定	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	無	あり	あり
植種の種類	天然	人工	人工	天然	人工	天然	天然	人工	人工	人工	人工	人工	
	浄化槽水	BODシート*	BODシート*	河川水	BODシート*	下水	土壌抽出液	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	
事業所No	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	備考	
実施日	開始	10/10	10/25	10/10	10/11	10/11	11/1	10/10	10/10	11/8	10/31	10/10	
	終了	10/15	10/30	10/15	10/16	10/16	11/6	10/15	10/15	11/13	11/5	10/15	
採用倍率	2.50	2.00	2.00	5.00	4.00	2.00	2.72	2.00	1.25	2	2.5		
DO消費%	62.22	61.00	49.80	41.00	44.00	55.40	54.5	53.0	56.6	60.8	50.0	40-70	
希釈水BOD	0.06	0.17	0.17	1.05	0.10	0.36	0.11	0.28	0.17	0.10	0.00	0.2以下	
植種希釈水BOD	0.79	0.40	0.94	86.60	0.90	0.96	0.55	1.33	121.5	0.76	0.74	0.6-1.0	
グルコース・アミノ酸混合液BOD	150.54	208.32	211.20	205.65	200.00	238.00	227.52	210.98	218.47	195.34	169.46	220±10	
希釈水のベース	蒸留水	RO水	蒸留水	蒸留水	RO水	超純水	蒸留水	超純水	精製水	蒸留水	蒸留水		
DO測定方法	光学	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	ヨウ素滴定	
温度管理	前処理	あり	あり	あり	無	あり	あり	無	無	あり	あり	あり	
	DO測定	あり	あり	あり	無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	—	
植種の種類	人工	天然	人工	人工	天然	天然	天然	人工	人工	人工	天然		
	BODシート*	浄化槽流入水	BODシート*	BODシート*	排水	河川水	下水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	河川水		

注1) 実施日の網掛けは、着手日が配布後11日目以上の報告値である。  
 注2) DO消費%、希釈水BOD、植種希釈水BOD、グルコース・アミノ酸混合液BODの網掛けは、JISの推奨値から逸脱していた報告値である。  
 注3) 植種希釈水BODを斜字で示したのは、植種液のBODと思われる。

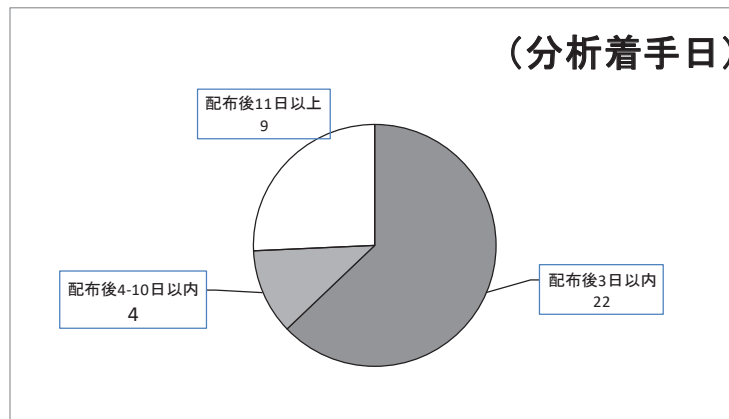


### 【分析着手日】

過半数の事業所（22 事業所）が試料配布後 3 日以内に着手していたが、約 1/3 の 13 事業所は配布後 4 日目以降の着手であり、4 日～10 日以内に着手した事業所が 4 事業所、11 日目以降に着手した事業所が 9 事業所であった。

分析着手日	データ数
配布後3日以内	22
配布後4-10日以内	4
配布後11日以上	9

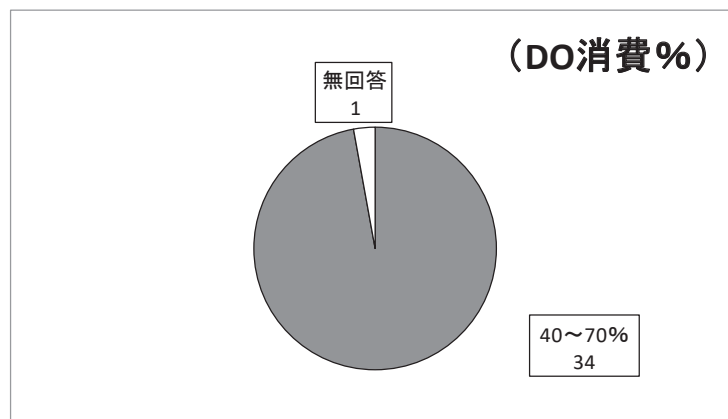
※着日を1日目とする。



### 【DO 消費%】

採用した DO 消費%は、全ての報告が規定の範囲内（40～70%）であった（無回答 1）。

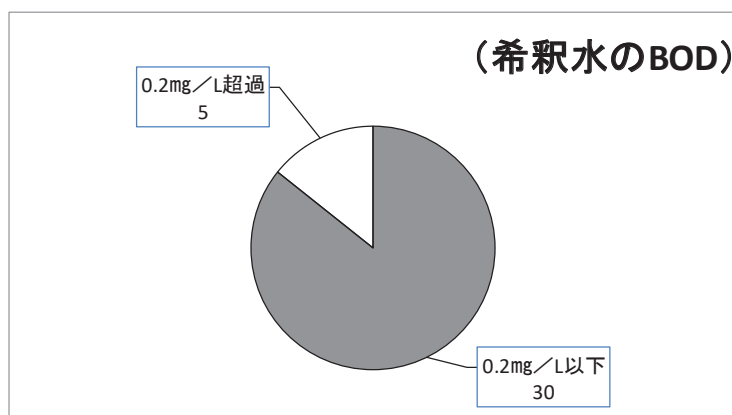
DO消費%	データ数
40～70%	34
無回答	1



【希釈水、植種希釈水及び確認溶液の BOD】

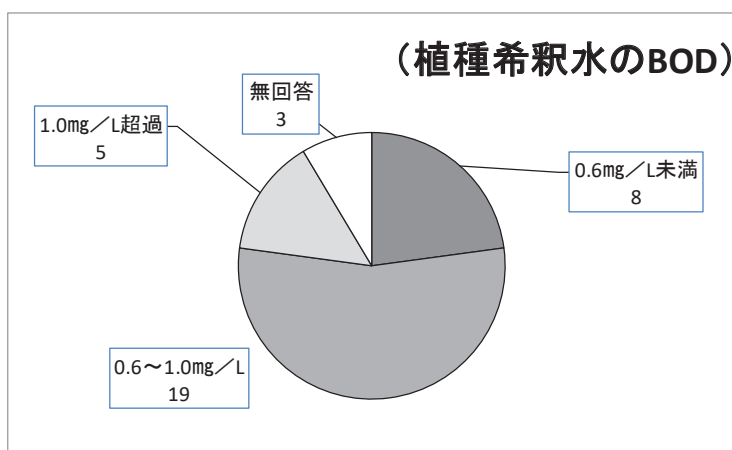
希釈水の BOD は 5 事業所が規定の範囲 ( $\leq 0.2 \text{ mg/L}$ ) を超過していた。大部分の報告は規定内であった。

希釈水BOD	データ数
0.2mg/L以下	30
0.2mg/L超過	5



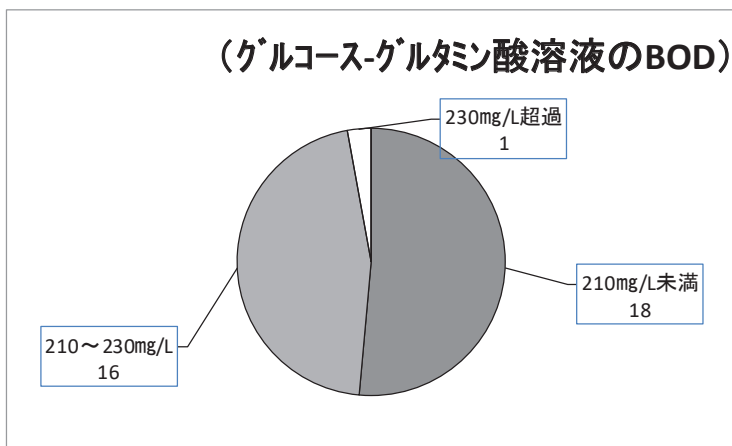
植種希釈水の BOD は、13 事業所が規定の範囲 ( $0.6 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ ) を外れており、昨年度と同様に全体の 1/3 を占めた。しかし規定の範囲を大きく逸脱する報告はほとんどなく、大部分が既定の範囲に近かった (無回答 3)。

植種希釈水のBOD	データ数
0.6mg/L未満	8
0.6~1.0mg/L	19
1.0mg/L超過	5
無回答	3



確認溶液の BOD は、推奨範囲内 ( $220 \pm 10 \text{ mg/L}$ ) の報告が半数以下の 16 事業所に止まり、他は推奨範囲を逸脱していた。このうち、推奨範囲より高い報告は 1 事業所で、半数以上の 18 事業所で推奨範囲より低い結果であった。

グル-ゲル溶液のBOD	データ数
210mg/L未満	18
210~230mg/L	16
230mg/L超過	1

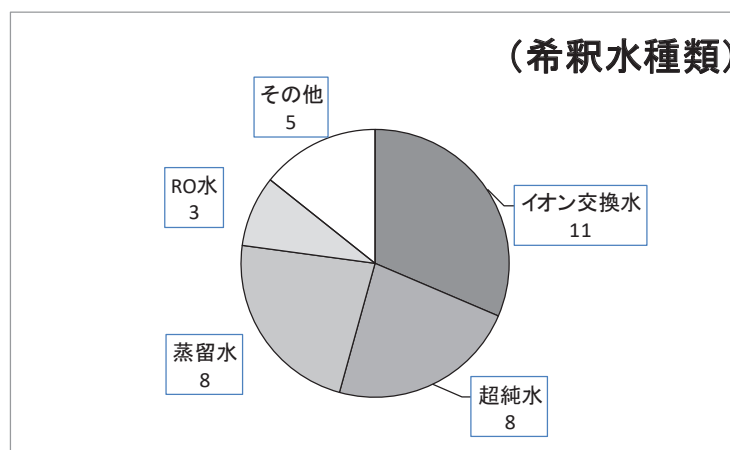


### 【使用した希釈水の種類】

使用した希釈水の種類は、イオン交換水が11事業所で用いられ昨年同様最も多く、次いで超純水と蒸留水が8事業所、その他が5事業所、RO水が3事業所の順であった。その他の内訳は、「市販蒸留水」と「純水」であった。比較的短時間で多量の造水が可能なイオン交換水が依然として多く採用されていた。

希釈水種類	データ数
イオン交換水	11
超純水	8
蒸留水	8
RO水	3
その他	5

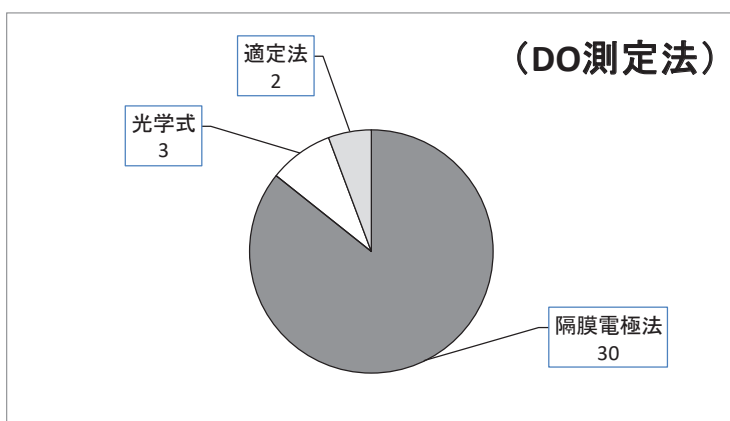
※その他の内訳は以下の通り  
純水、市販蒸留水



### 【DO測定法】

DO測定法は、隔膜電極法が30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。光学式電極の使用は増加傾向にあり、昨年度の1事業所から3事業所になった。

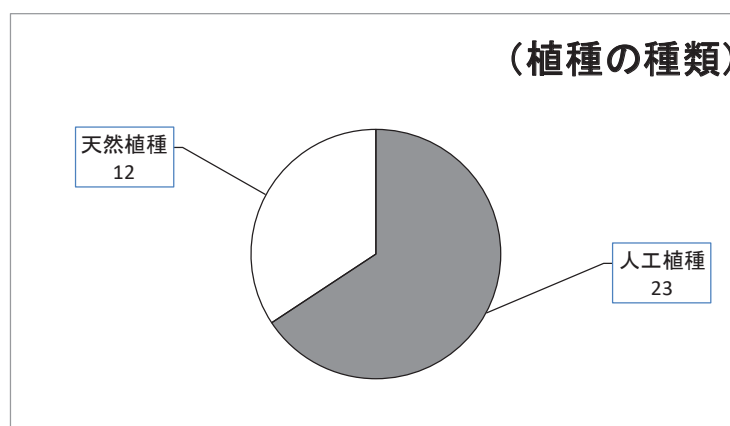
DO測定法	データ数
隔膜電極法	30
光学式	3
適定法	2



### 【使用植種の種類】

使用植種は、人工植種使用が23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	23
天然植種	12

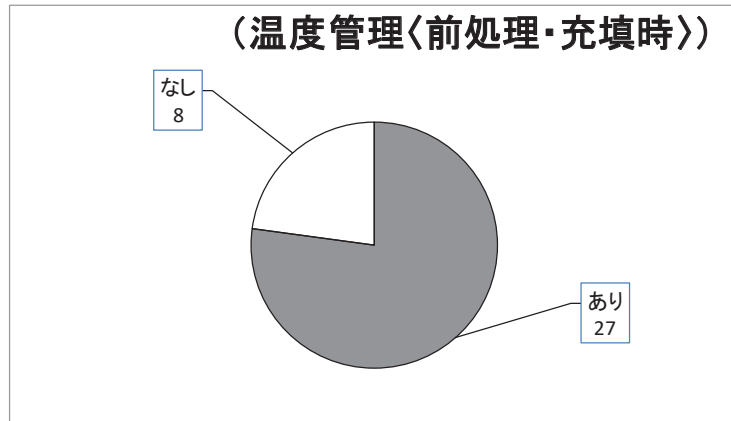


【前処理（充填）時（試料及び希积水）及び DO 測定時の温度管理の有無】

試料の前処理時の温度管理は、昨年より増加し 3/4 以上の 27 事業所が何らかの方法（試料と希积水のみの温度管理、試験室ごと空調管理など）で温度管理が実施されていた。

温度管理①	データ数
あり	27
なし	8

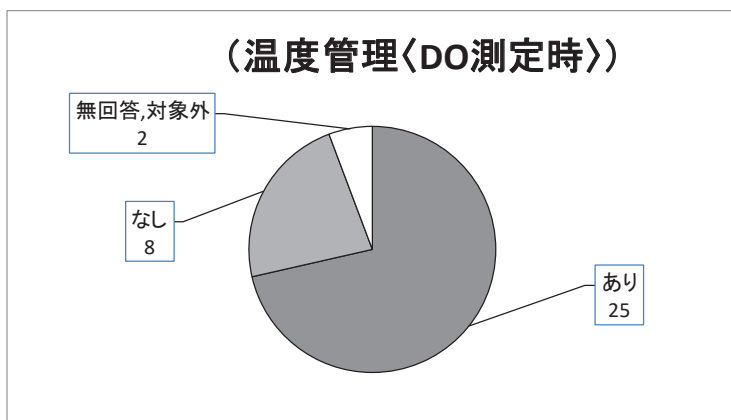
※前処理・充填時



DO 測定時の温度管理に関しては、概ね 3/4 の 25 事業所で行っていた。なお、上記の充填時に温度管理を実施していた事業所の大部分は、DO 測定時の温度管理も行っていた。

温度管理②	データ数
あり	25
なし	8
無回答, 対象外	2

※対象外は滴定法



### 3.3 報告値の解析

#### 【分析着手日】

試料の BOD (z スコア) と分析着手日の関係を図 3 に示した。

試料の BOD と分析着手日について、着手日が遅いとわずかに低くなる傾向を示したが、明確ではなかった。

配布後 11 日目以後に着手した 9 データの内、z スコア±2 を超過したのは 1 データのみで、着手日が遅くても BOD 結果に明確な影響を与えないことが示された。

過年度より、模擬試料の「安定性が高すぎる」ことが課題となっており、調製時の滅菌処理を取りやめる (2015 年度より)、調製濃度を低めにする (2016 年度より) 等の対策を実施し、今年度は BOD 源の変更 (糖類+アミノ酸の組み合わせを糖類のみとした) 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、結果は今年度も過年度と大差ない結果であった。

意図的に安定性が低い調製レシピを模索することは可能であるが、配布試料の均一性担保との兼ね合いが難しくなると予想される。今後とも調製法等の検討を行い、均一性を担保したうえで、より実試料に近い調製レシピを模索する必要があると思われる。

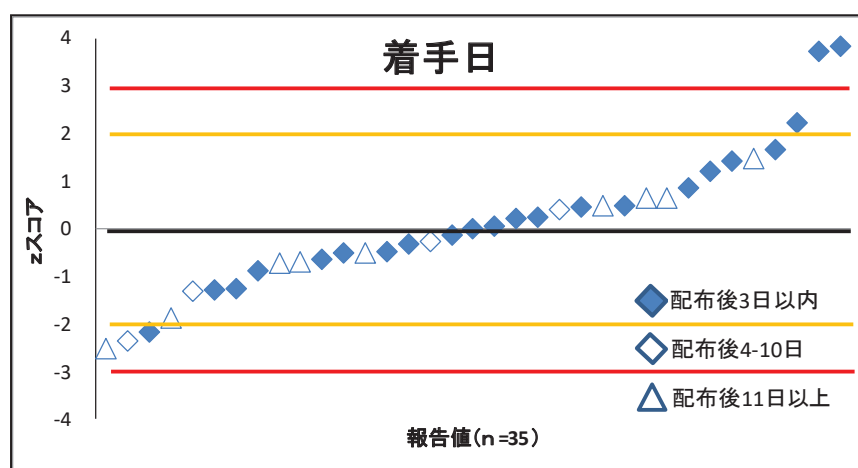


図 3. 試料の BOD (z スコア) と分析着手時期の関係

#### 【採用した希釈段階と DO 消費%】

試料の BOD と採用した希釈倍率の関係を図 4 に、試料の BOD と採用した DO 消費%の関係を図 5 に示した。

試料の BOD と採用した希釈段階の間には昨年度と同様に相関 ( $r=0.802$ ) が認められた。

昨年度の調製では、希釈操作が 1 段階各 2 倍 ( $\times 1$ ,  $\times 2$ ,  $\times 4$ ,  $\times 8 \dots$ ) で操作する事業所が多いと想定し、最適希釈倍率を 3 倍とし、2 倍乃至 4 倍では規定の DO 消費%の範囲 (40~70%) から逸脱しやすくなる設計とした。その結果、昨年度以前は希釈倍率が狭い範囲に収束し明瞭ではなかった BOD と希釈倍率の関係が明確化し (希釈倍率 2~5 倍の範囲、BOD のばらつき自体が大きかったことも一因)、このことから BOD の精度向上には希釈段階を細かいステップ (1.5 倍ずつなど) で処理することの有効性が示唆された。一方、今年度の調製では、昨年度のような設計はせず、最適希釈倍率は 2 倍程度で、報告もその前後に収束するものと想定していた。実際には 2 倍付近の報告が多いものの、4 倍、

5 倍の報告も見られ、昨年度以上の範囲（希釈倍率 1～5 倍）となった。

後述するように、今年度の BOD の変動係数は過去最大であり、かつ調製濃度は過去最低であった。調製濃度と変動係数の間には有意な相関関係は認められないが、調製濃度が低いほど変動係数が高めになる傾向は認められる（直近 4 年間に限定すると高い相関がある）。従って、希釈倍率の範囲が広がったのは、単純に濃度が低かったからであることも考えられる。

DO 消費%は、規定の範囲（40～70%）に満遍なくばらついてはいたが、逸脱する報告がなかった。また、試料の BOD と DO 消費%の間に明確な関連は認められなかった。

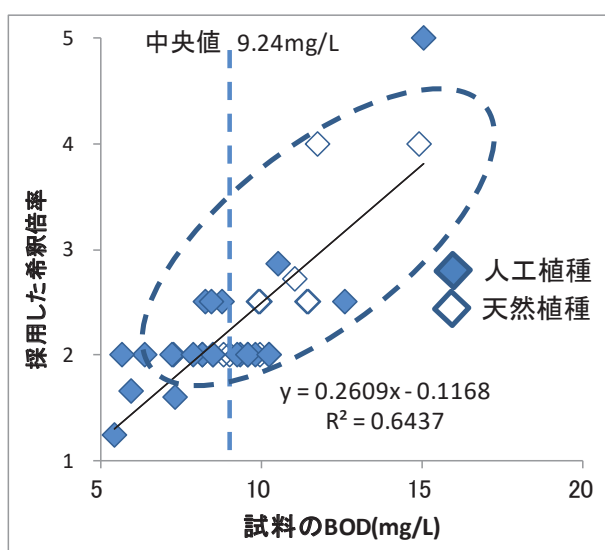


図 4. 試料の BOD と希釈倍率の関係 ( $r=0.802$ )

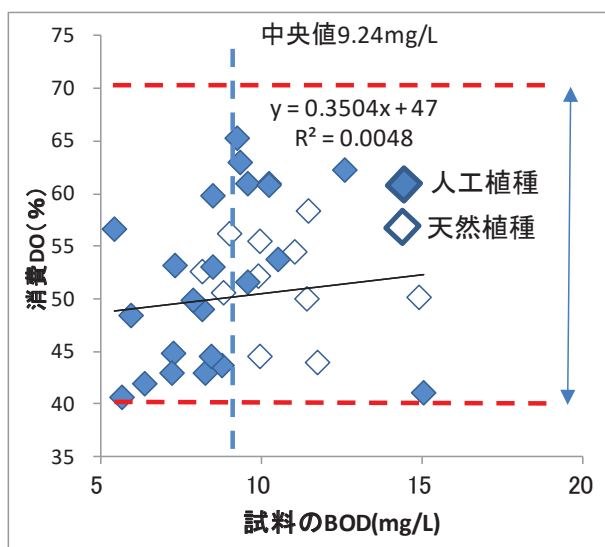


図 5. 試料の BOD と採用した DO 消費%の関係

【希釈水と植種希釈水の BOD 濃度】

試料の BOD と希釈水・植種希釈水の BOD との関係を図 6 に、希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係を図 7 に示した。

試料の BOD と希釈水及び植種希釈水の BOD の関係については、過年度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、大部分の事業所は JIS 規定の範囲 ( $\leq 0.2 \text{ mg/L}$ ) 内であり、大幅に超過する事業所は少なかった (最大値を除き昨年と同程度)。しかし、1 事業所だけ大きく逸脱した報告があり (最大値:  $1.05 \text{ mg/L}$ 、同事業所の植種希釈水の BOD は無回答) であった。この事業所の報告した試料の BOD が最大値であったことは興味深く、希釈水の規定値を大きく逸脱すると、試料の BOD 結果に影響する可能性が示唆された。

植種希釈水の BOD に関しては、既定の範囲 ( $0.6 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ ) の報告が過半を占めたが逸脱する報告も比較的多かった。極端に高い (又は低い) 報告はなかったが植種希釈水の BOD が規定の範囲から多少逸脱しても、試料の BOD には直接影響がない結果であった。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 (無回答報告はオミット)。

希釈水と植種希釈水の BOD には、本来であれば相関があつて当然と思われるが、明確な相関は認められなかった。

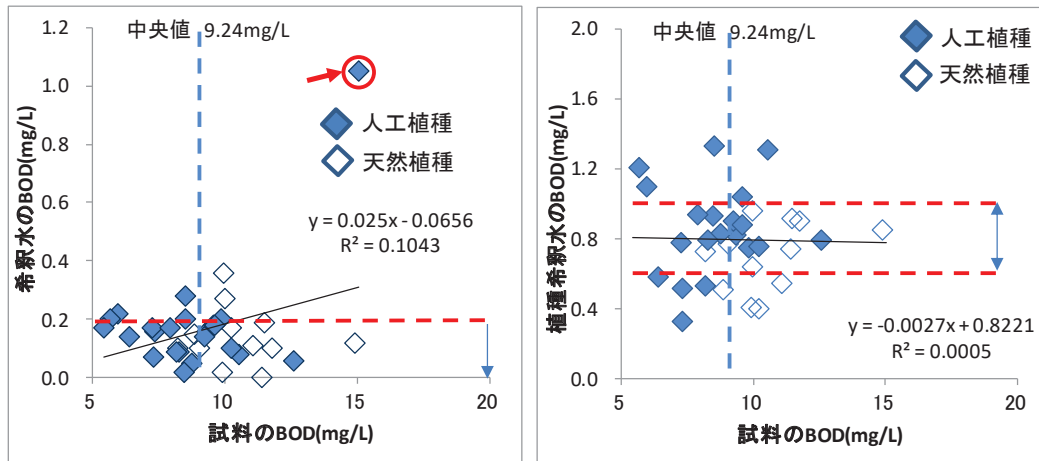


図 6. 試料の BOD と希釈水・植種希釈水の関係

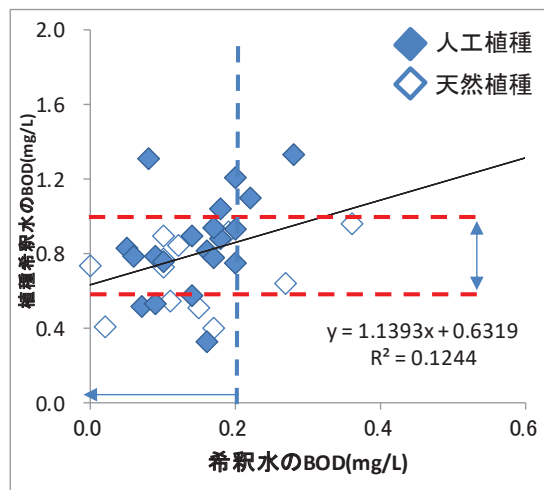


図 7. 希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係

【確認溶液の BOD 濃度】

試料の BOD と確認溶液の BOD の関係を図 8 に、過年度における同様の関係（左欄が平成 30 年度、右欄が平成 29 年度）を図 9 に、JIS 備考に規定される確認溶液の BOD 濃度計算結果を表 12 に示した。

推奨値の範囲内（210～230 mg/L）の報告は全体の半分以下にとどまり、過少な報告が過半を占め、1 事業所から推奨値を超過する報告があった。推奨値より過小な報告が多いのは過年度と同様であった。

両者には相関は認められず、また推奨値を下回っても（また、多少上回っても）試料の BOD に影響しないことが示され、過年度とほぼ同様の結果であった。JIS 備考で試験操作の妥当性評価のために規定されている確認溶液の BOD 濃度を、調製期待値算出に用いた文献値に基づいて計算すると、170 mg/L 又は 200 mg/L 程度で、推奨値より低い値となった。報告値の過半が推奨値を下回るのはここに原因があると思われる。

表 12 JIS 備考規定の確認溶液の BOD 濃度計算結果

JIS備考の規定：グルコース・L-グルタミン酸溶液のBOD濃度を表.5と同様に計算					
グルコース1 g 分解の理論酸素量：1.0657 g					
L-グルタミン酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} + 9\text{O} \Rightarrow 5\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ L-グルタミン酸1 g の分解に要する理論酸素量は $(9 \times 15.9994) / 147.1307 = 0.9787 \text{ g}$				
BODの酸化率は、（表.5の文献）					
L-グルタミン酸	58%      77%      (2数値が記載)				
備考3の調製	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>グルコース150mg</td> </tr> <tr> <td>L-グルタミン酸150mg</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">↓</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">10 (220+10mg/L)</td> </tr> </table>	グルコース150mg	L-グルタミン酸150mg	↓	10 (220+10mg/L)
グルコース150mg					
L-グルタミン酸150mg					
↓					
10 (220+10mg/L)					
よって、低い方の分解率では					
$150 \times 1.0657 \times 0.56 + 150 \times 0.9787 \times 0.58 = 173.067 \text{ mgO/L}$					
高い方では					
$150 \times 1.0657 \times 0.56 + 150 \times 0.9787 \times 0.77 = 202.559 \text{ mgO/L}$					
いずれの場合も220+10mg/Lより低い。					

両者の関係について、今年度を含めた 3 ヶ年の散布図を比べてみると、平成 29 年度では無相関ながら右肩上がりプロファイルを示し、平成 30 年度は弱い相関 ( $r=0.636$ ) を示したが、今年度は相関が認められなかった。

過年度結果も含め、両者の相関性が低いことから確認溶液の「BOD 試験操作、植種活性



度などの評価」の有用性にやや疑問があったが、昨年度結果では弱い相関が認められ、ある程度の有用性が示された。しかし、確認溶液の報告値の過半が推奨値より低めに分布する傾向は一貫して変わらず、その妥当性を支持する推算結果もある。従って、確認溶液のJIS推奨値に関しては、各事業所において管理状況等を検索しつつ柔軟に取扱い、運用をする方がよいと思われる。

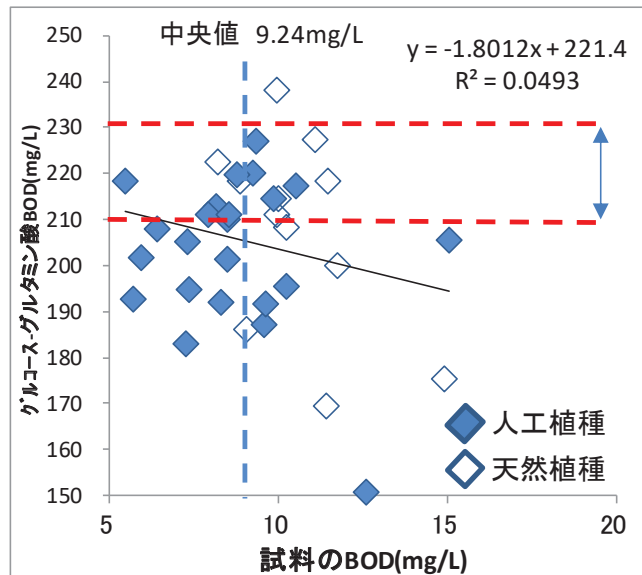


図 8. 試料の BOD とグルコース-グルタミン酸溶液の関係 (2019 年度結果)

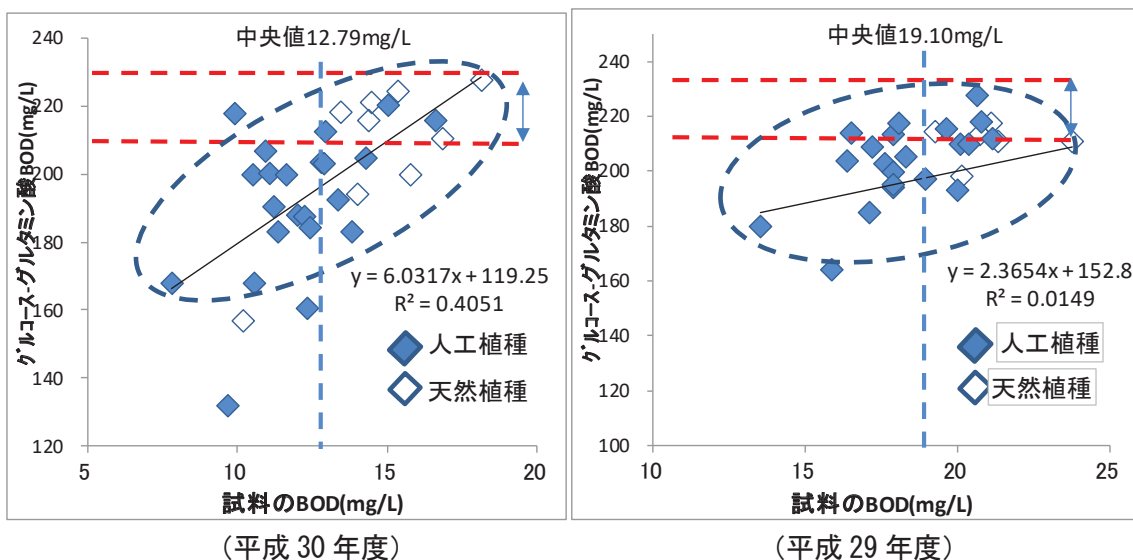


図 9. 試料の BOD とグルコース-グルタミン酸溶液の関係 (過年度結果)

【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 10 に、試料の BOD (z スコア) と使用した水との関係を図 11 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、植種希釈水の BOD について明確な傾向は認められなかった。試料の BOD については、蒸留水でやや高めの分布、その他の水でやや低めに分布する傾向が見られたが、明確なものではない。

全体的には、十分な管理がなされていれば、使用する水による得失は少ないと推測される。

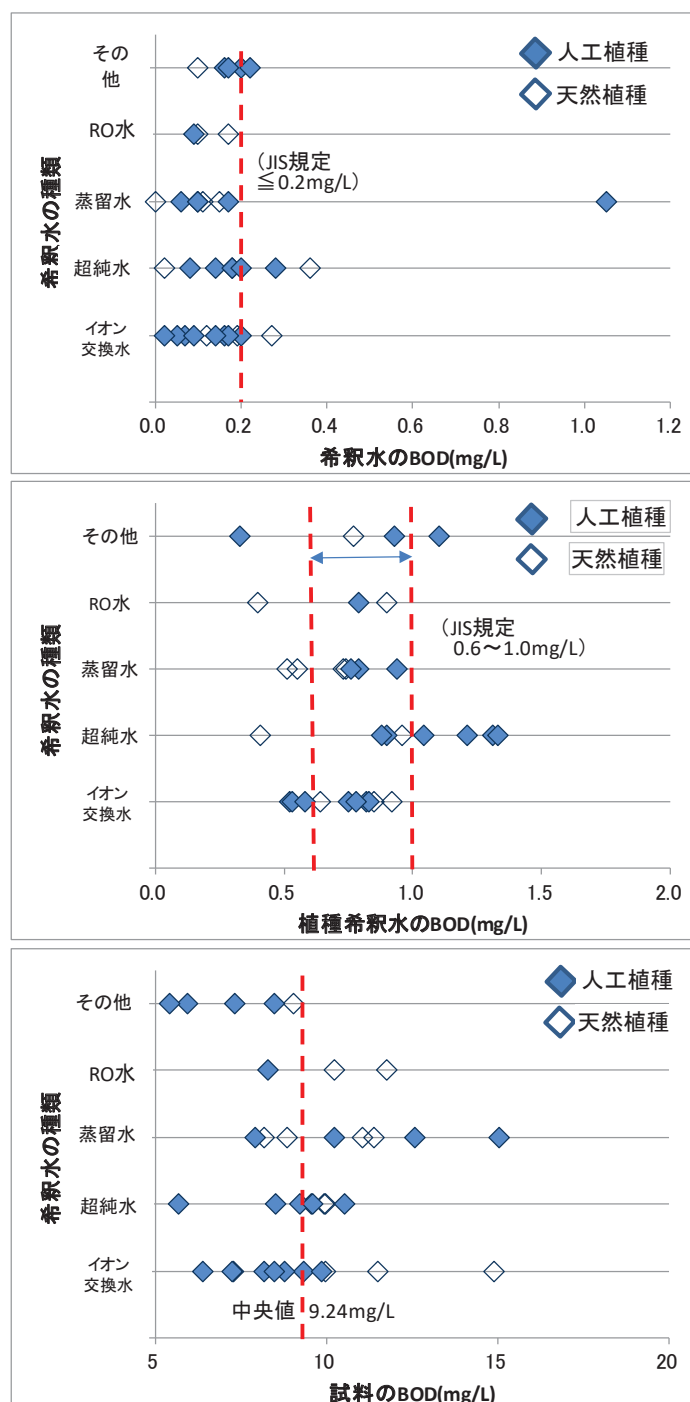


図 10. 使用した水と希釈水・植種希釈水・試料の BOD の関係

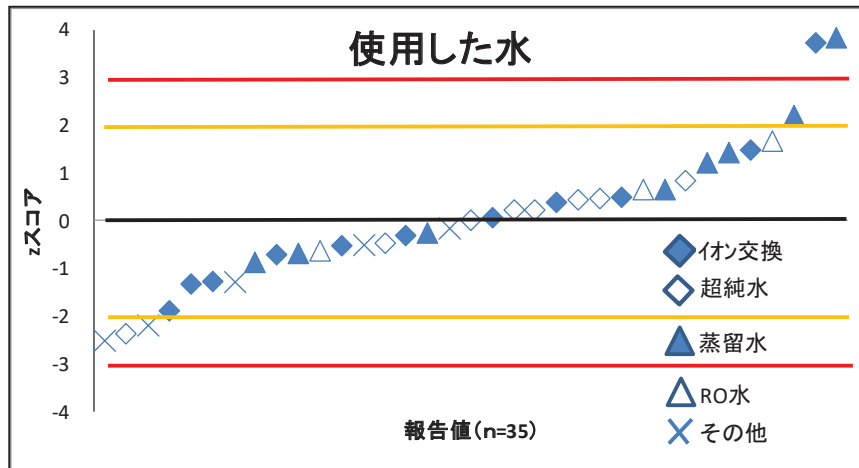


図 11. 試料の BOD と使用した水の関係

【DO 測定法】

試料の BOD (z スコア) と DO 測定法の関係を図 12 に示した。

今年度も DO 測定的主流は隔膜電極法で、それ以外の方法を採用したのは 4 事業所のみであった。しかし、一昨年度初めて報告があった光学式電極の採用は 3 件と微増していた。隔膜電極法が圧倒的多数であったこともあり、測定法による明瞭な相違は認められなかった。

JIS に光学式電極法が追加され、一昨年度から報告がなされたが、今年度も報告数が少なく測定法の相違等の検討を行うには至らなかった。しかし、隔膜電極法に比べて利点が多い(反応速度、安定性等)ので、遠からず使用が増えるものと推測され、今後とも経過を観察する必要がある。

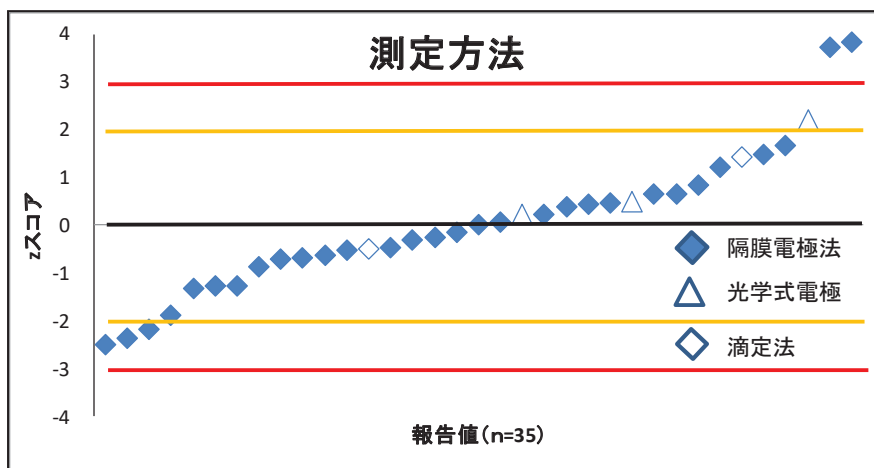


図 12. 試料の BOD と DO 測定法の関係

### 【前処理（充填）時及びDO測定時の温度管理の有無】

試料のBODと前処理時及びDO測定時の温度管理の有無の関係を図13に示した。

この設問は平成27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。隔膜電極法及び光学式電極法の使用事業所で、両方とも「温度管理有り」とした事業所は23に増加していた。

試料のBODと温度管理の有無は、過年度では明確な傾向は認められなかったが、今年度はわずかながら相違が認められ、前処理時の管理なしの場合はBODが高めに分布していた。これに対してDO測定時の温度管理について相違は認められなかった。試料希釈・充填時の水温が培養温度である20℃よりやや低く、DO測定時に過飽和状態であった状況などが推定される。

試料充填前の空気曝気時や隔膜電極・光学式電極による測定時の温度変化は、DO結果に対する影響が大きい（20℃付近の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測定は光学式電極より温度変化の影響を受けやすいと思われるので、今後とも留意すべき操作の一つと思われる。

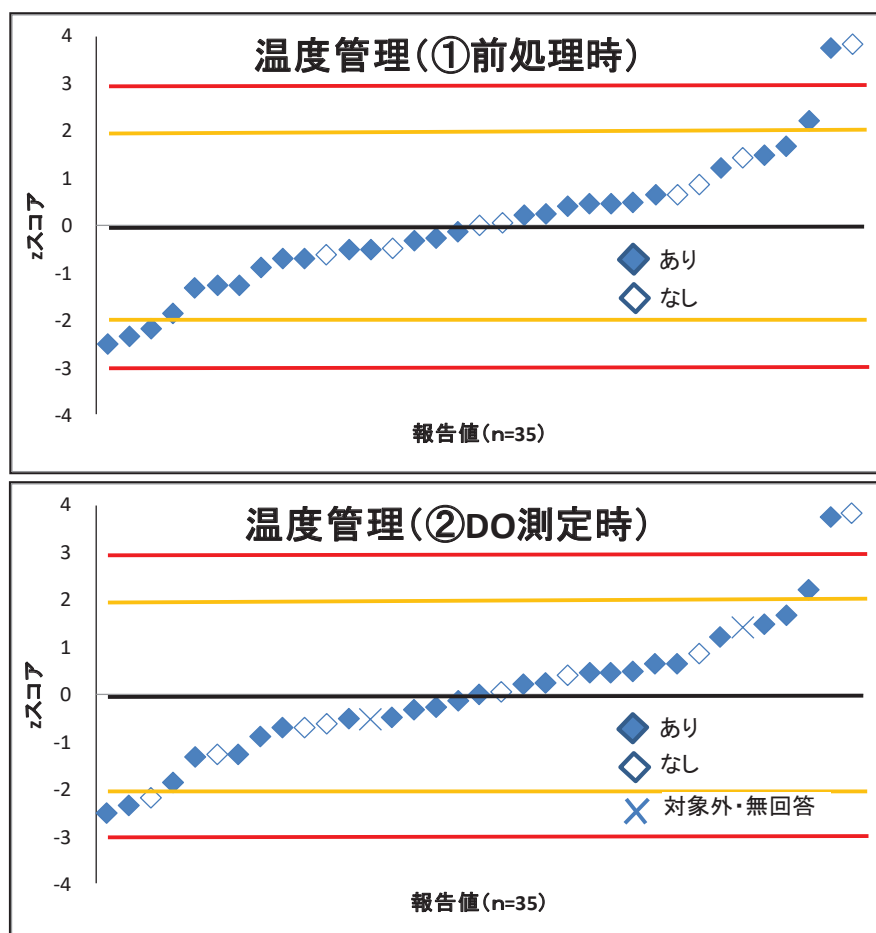


図13. 試料のBODと前処理時（充填時）及びDO測定時の温度管理の有無の関係

### 【使用植種の種類】

試料の BOD と使用した植種の種類（人工植種と天然植種）の関係を図 14 に、両者を分別して示したヒストグラムを図 15 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、過年度より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あり、今年度も同様の傾向が示された。他の精度管理調査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、今後とも留意すべき課題である。

なお、植種の相違を分別したヒストグラムからもこの傾向が認められる。

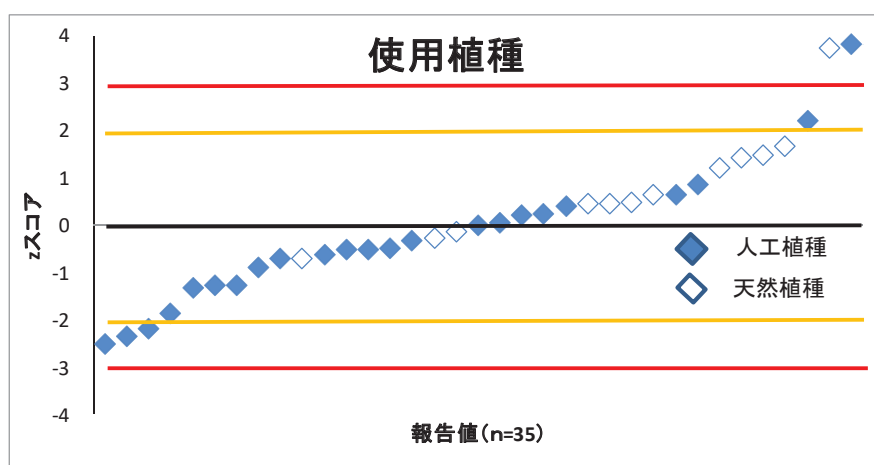


図 14. 試料の BOD と使用した植種の種類（人工植種と天然植種）の関係

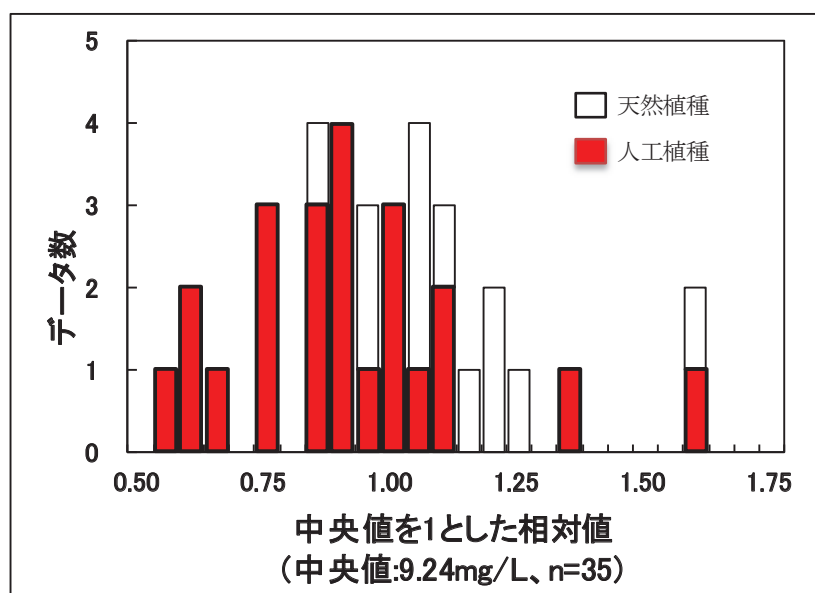


図 15. 報告値のヒストグラム（植種の相違を分別表示）

#### 4. 過年度のまとめ

過年度を含めた共同実験の概要を表 13 に、参加機関数の推移を図 16 に、調製濃度と報告値の平均値・中央値の推移を図 17 に、BOD（中央値）と変動係数の関係を図 18 に、各年度のヒストグラムを図 19 に示した。

参加機関は 30 事業所前後で推移している。昨年度からは県外からの参加者も募って微増傾向にある。内訳は、主なターゲットである指定計量証明事業者以外に浄化槽指定検査機関、計量証明事業者、自治体分析機関などである。

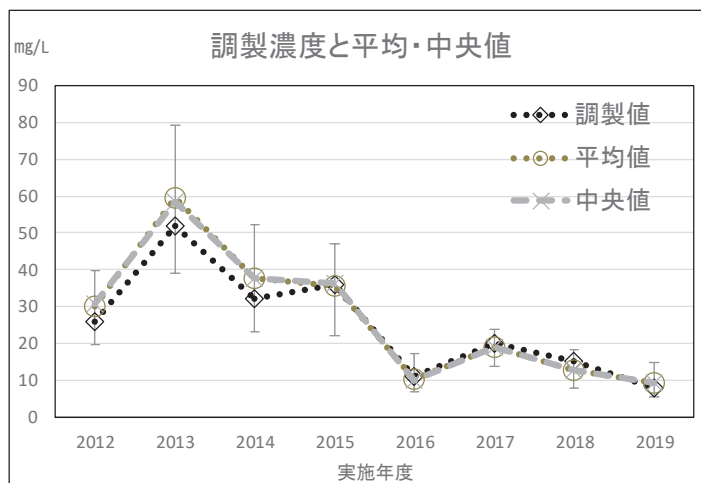
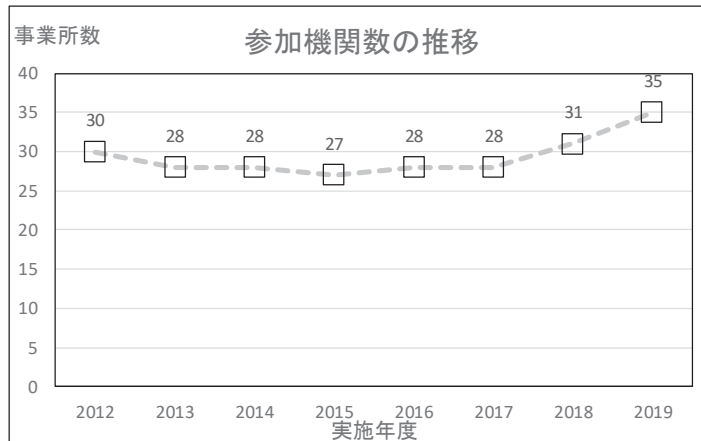
調製方法について、BOD 源は糖類とアミノ酸の組み合わせである。開始から 4 年間はラクトースと L-グルタミン酸、2016 年度から 3 年間はグルコースと L-グルタミン酸、今年度はグルコースとラクトースで調製した。マトリックスは、塩化ナトリウム、無機窒素、水道水添加などで、今年度は無添加である。また、開始から 3 年間は滅菌処理を行ったが、保存性過剰と判断されたので 2015 年度からは未処理とした。

BOD の結果は、調製期待値に対し±10%程度の偏差はあるものの、概ね近似した結果が得られている。変動係数は 11.8%~23.6%で推移し、多くの水質項目で 10%以内とされる許容範囲を超えているが、JIS K0102 でも「繰り返し精度」が明記されていない項目であり、他の精度管理調査等の報告と比しても同程度なので、現状に即した結果であると思われる。なお、変動係数と中央値の関係を見ると一見相関がないように見えるが、直近 4 年間に限ると極めて高い相関関係を示した。濃度レベルや BOD 源の変更による可能性があるが現時点では原因は不明であり、今後の課題である。

ヒストグラムを見ると、概ね中央値付近にピークを持つ山形の分布を示しているが、正規分布とは言い難い場合もあり、2017 年度のように 2 つの分布（人工植種と天然植種）を示唆した結果もある。昨年度・今年度結果は、変動係数が大きい（ばらつきが大きい）こともあり台形の分布を示した。なお、程度の差はあるが天然植種を使用した場合に BOD が高めになる傾向は一貫している。

表 13. 過年度を含めた共同実験の概要

年度	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
参加機関数	30	28	28	27	28	28	31	35
BOD源	ラクトース水和物	ラクトース水和物	ラクトース水和物	ラクトース水和物	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース
	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	ラクトース水和物
マトリックス	NaCl	水道水	水道水	KN03+NaCl	無機窒素	NaCl	NaCl	無
滅菌	あり	あり	あり	無	無	無	無	無
調製濃度(mg/L)	26	52	32	36	11	20	15	8
平均値(mg/L)	30.2	59.6	37.6	35.6	10.2	18.9	12.8	9.4
最大値(mg/L)	39.3	80.7	52.2	46.3	17.2	23.8	18.2	15.0
最小値(mg/L)	19.3	40.2	23.1	21.2	6.9	13.5	7.8	5.4
範囲(mg/L)	20.0	40.4	29.1	25.0	10.3	10.3	10.3	9.6
標準偏差(mg/L)	4.5	9.5	5.1	6.2	2.1	2.1	2.3	2.2
変動係数(%)	14.8	16.0	13.6	17.3	21.0	11.8	18.3	23.6
中央値(mg/L)	30.7	58.4	37.5	36.3	10.1	19.1	12.8	9.2



(平均値に付したエラーバーは最大・最小値を示す)

図 17. 調製濃度と報告値の平均値・中央値の推移

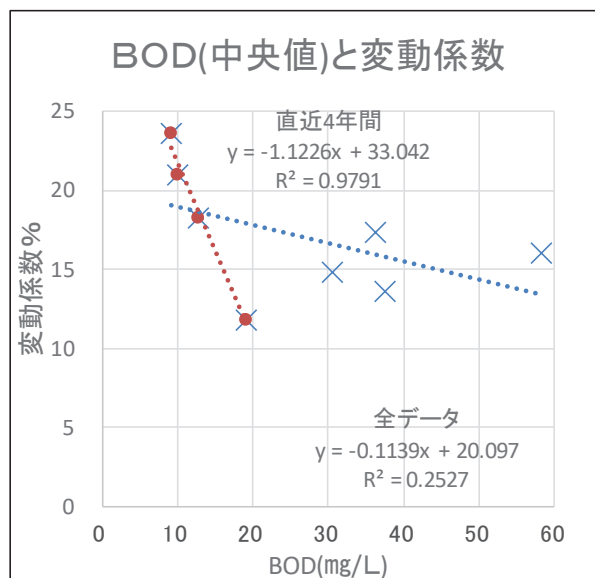


図 18. BOD (中央値) の変動係数の関係

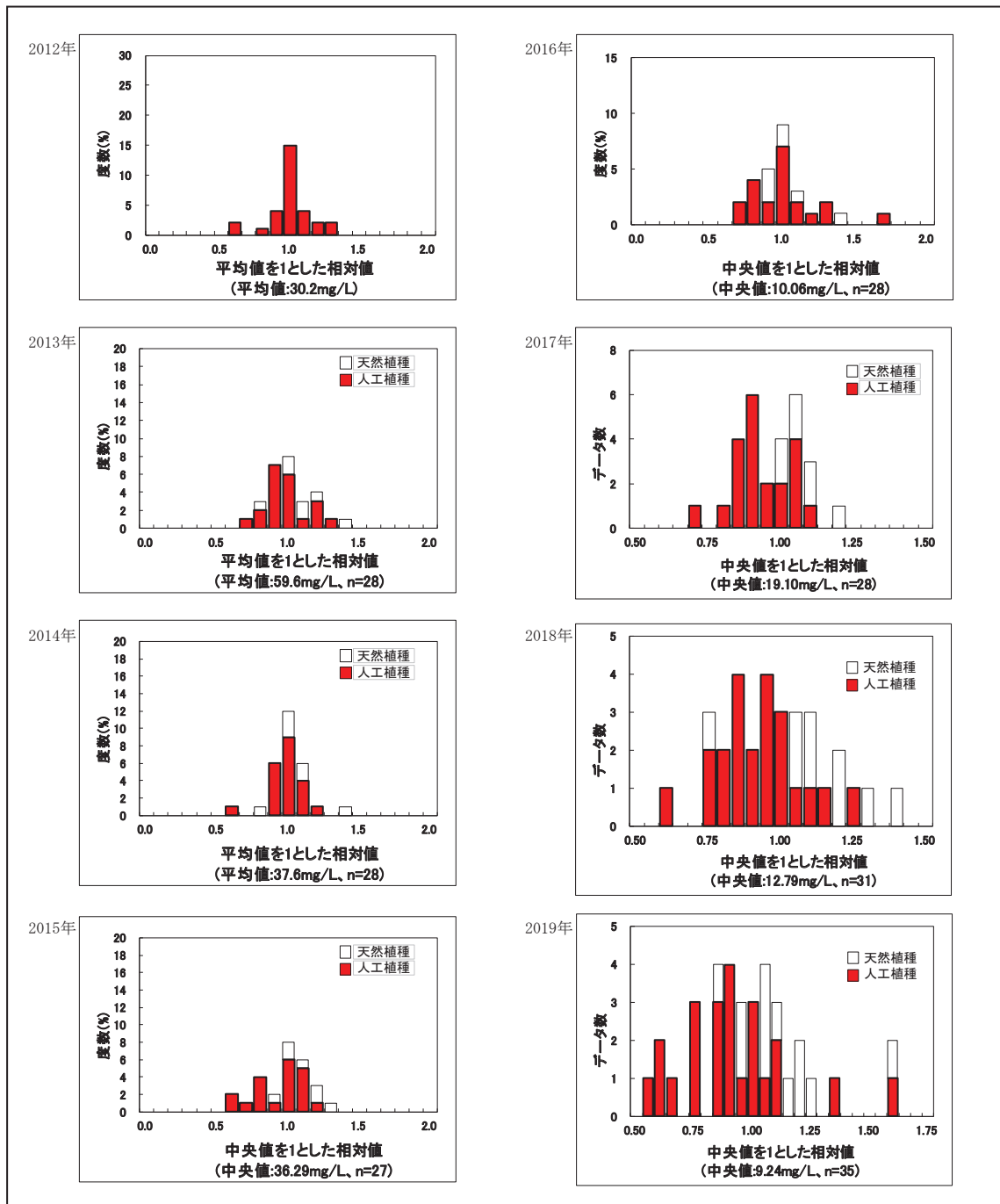


図 19. 報告値のヒストグラム (植種の相違を分別表示)



## 5. 今年度のまとめ

### ・2019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 35 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、分析試料の調製期待値は約 8mg/L であった。

### ・実験結果の概要は、

5.43~15.0mg/L の範囲で、平均値は 9.38mg/L で、標準偏差は 2.21mg/L、変動係数は 23.6% でばらつきは過去最大であった。なお、中央値は 9.24mg/L、ロバストな変動係数は 16.4% 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 4 データ、「不満足」( $3 < |z|$ ) と判定された報告値が 2 データあった。

### ・その他の報告結果を含めた解析結果より、

試料の BOD と希釈倍率には相関があったが、調製濃度が低く、BOD 結果のばらつきが大きかったためと推定された。

採用された DO 消費%は全て規定の範囲内であり、適切な希釈倍率（DO 消費%）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 測定法と試料の BOD 結果に明確な関係は認められなかった。DO 測定法は多様化が予想されるので、今後とも経過に留意したい。

前処理及び DO 測定時の温度管理の有無と試料の BOD の関係では、明確ではないが前処理時に温度管理なしの時に高くなる傾向を示し、操作上留意する事項であることが示唆された。

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 等にも示されているが、規定された範囲又は推奨値から若干逸脱しても影響は小さいが、大きく逸脱した場合は影響があることが示唆された。

試験操作の妥当性評価のための確認溶液の BOD が JIS 推奨値より低めであることは常態であることが示唆され、文献値より算出した結果からも確認された。

本共同実験を含む既報の結果で、天然植種の使用で高めの結果となる傾向が示されているが、今年度も同様であった。

### ・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す。

参考文献：

- ・ 渡辺：全有機炭素測定とその水質汚濁防止への応用、日衛誌, 27, 6 号, P. 551 (1973)
- ・ SELF 委員会：第 82 回 (BOD) 分析値自己管理会配布試料について分析値自己管理・診断・評価のために、環境と測定技術, Vol. 32, No. 10, P. 84 (2006)
- ・ SELF 委員会：第 89 回 (BOD) 分析値自己管理会配布試料について分析値自己管理・診断・評価のために、環境と測定技術, Vol. 34, No. 3, P. 107 (2007)
- ・ 徳平ら：衛生工学者のための水質学(11), 用水と廃水, Vol. 12, No. 2, P10 (1970)
- ・ 岡沢：純有機化合物の BOD と生化学的分解性、衛生工学研究討論会講演論文集, 6, P. 1 (1970)
- ・ 日本規格協会：詳解工場排水試験方法 (2008)
- ・ (一社)埼玉県環境計量協議会：埼環協ニュース 226 号、229 号、232 号、235 号、238 号、241 号、244 号 (2013～2019)
- ・ 環境省：平成 23 年度環境測定分析統一精度管理調査結果 (2012)