

共同実験報告

2020 年度 生物化学的酸素要求量 (BOD) 共同実験の結果について

埼玉県環境計量協議会 技術委員会
浄土 真佐実

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°C・5 日間」法が「Standard Methods」に採用された。本邦の BOD もこの方法に準拠したもので、第 2 次世界大戦前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。近年は定量性の欠如から有機物指標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は有用で、河川環境基準、排水基準項目として当分は適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い検体数の増加も期待されている。また、操作の自動化による大量処理や検出方法 (DO 測定法) の多様化が進行中であり、計量証明事業所の技術力担保のための共同実験の必要性は高いと思われる。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 9 年目となる「2020 年度 BOD 共同実験」の結果を報告する。

2. 共同実験概要

2.1 実施概要

【工程】

試料配布：2020 年 11 月 4 日着 (ヤマト運輸クール宅急便、一部事業所は 11 月 5 日着)

報告期限：2020 年 12 月 4 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、以降、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36事業所が参加した。

表1. 参加事業所一覧

事業所名 (全36事業所)	
アルファー・ラボラトリー(株)	日本総合住生活(株)技術開発研究所
エヌエス環境(株)東京支社	(株)本庄分析センター
大阿蘇水質管理(株)	前澤工業(株)
(株)環境管理センター 北関東技術センター	三菱マテリアル(株)セメント事業カンパニーセメント研究所
(株)環境技研	山根技研(株)
(株)環境工学研究所	(一社)埼玉県浄化槽協会法定検査部
(株)環境総合研究所	(一財)福岡県浄化槽協会福岡検査センター
(株)環境テクノ	(一財)福岡県浄化槽協会筑後検査センター
(株)関東環境科学	(一財)福岡県浄化槽協会筑豊検査センター
(株)建設環境研究所	(株)環境分析研究所
(一社)埼玉県環境検査研究協会技術本部	(株)日本化学環境センター
(一社)埼玉県環境検査研究協会西部支所	アエスト環境(株)
埼玉ゴム工業(株)	(株)君津清掃設備工業
(株)高見沢分析化学研究所	(株)ケーオーエンジニアリング
(株)東京久栄	月島機械(株)R&Dセンター
(株)東京建設コンサルタント	東京パワーテクノロジー(株)環境事業部分析センター
東邦化研(株)	水ing(株)
内藤環境管理(株)	(株)ユーベック

※1：結果表に示した事業所Noとの関連はありません。

※2：事業所名は報告書に記載された内容である。

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、50 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	300
ラクトース・1水和物		300

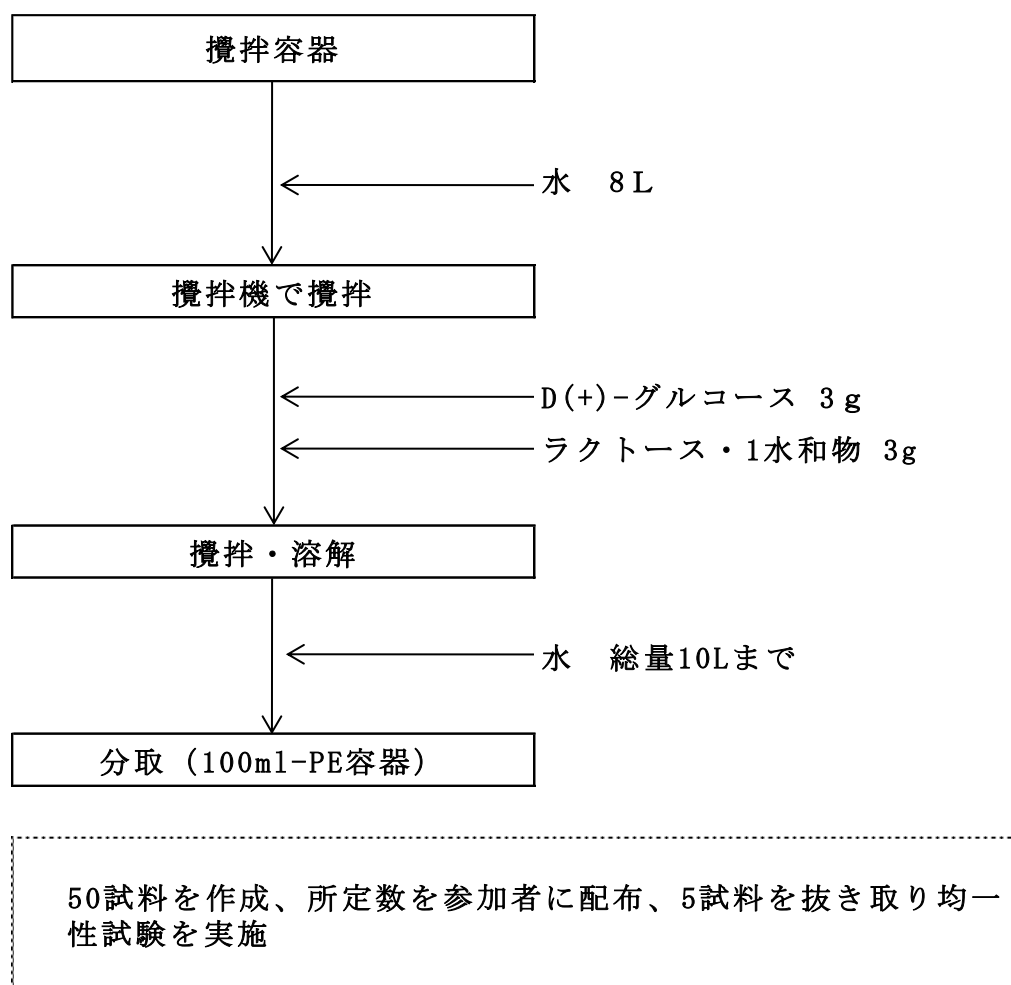


図 1. 調製フロー

【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300mg/Lであり、50倍希釈後の調製推定濃度は、約6mg/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6

表5. 調製期待値の計算方法

グルコース	化学式：C ₆ H ₁₂ O ₆
分解過程：C ₆ H ₁₂ O ₆ + 120 ⇒ 6CO ₂ + 6H ₂ O 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 · H ₂ O
分解過程：C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ · H ₂ O + 240 ⇒ 12CO ₂ + 12H ₂ O 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 $300 \times 1.0657 \times 0.56 + 300 \times 1.0657 \times 0.41 = 310.1187 \text{ mg/L}$ 従って、試料溶液の期待値は $310.1187 / 50 = 6.202 \approx 6 \text{ mg/L}$	

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50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=0.4%、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BOD報告値のばらつき（後述、RSD=26.4%）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	244.9	244.9	0.2	0.1%
	2	244.7			
	3	245.0			
10	1	246.1	246.2	0.1	0.0%
	2	246.3			
	3	246.1			
20	1	245.9	246.1	0.7	0.3%
	2	245.5			
	3	246.9			
30	1	244.7	244.8	0.4	0.2%
	2	245.2			
	3	244.4			
40	1	246.9	245.7	1.1	0.4%
	2	245.2			
	3	244.9			
総平均		245.5	-	-	-
容器内のばらつき				0.87	0.4%
容器間のばらつき				1.02	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 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	7.42	5.67	5.89	8.43	4.19	8.38	6.45	9.41	5.88	4.39
事業所No	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
BOD結果	7.88	7.88	8.70	5.1	5.59	6.9	7.18	8.75	5.46	8.26
事業所No	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
BOD結果	4.29	2.78	6.57	8.45	8.96	7.35	4.21	7.87	5.94	5.91
事業所No	31	32	33	34	35	36	単位			
BOD結果	3.15	8.82	6.41	8.65	8.79	7.00	mg/L			

試料の BOD の結果は、2.78~9.41mg/L の範囲で、平均値は 6.75mg/L、中央値は 6.95mg/L であり、目標調製濃度 (6.2 mg/L) よりやや高かった。標準偏差は 1.78mg/L、変動係数は 26.4% と良好とは言えず、過去 4 年間の結果 (変動係数 21.0%、11.8%、18.3%、23.6%) と比してばらつきが大きかった。ヒストグラムを見ると、分離した 2 ピークを持つようなプロファイルを示し、低値側に離れた分布があった。この分布を反映し両端をカットするロバストな変動係数も 29.3% と不良であった。

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 1 データあったが、「不満足」 ($3 < |z|$) と判定された報告値はなかった。

表 8. 基本統計量

基本統計量表		データ
データ数	n	36
平均値	\bar{x}	6.749
最大値	max	9.410
最小値	min	2.780
範囲	R	6.630
標準偏差	s	1.778
変動係数	RSD%	26.4
中央値(メジアン)	x	6.950
第 1 四分位数	Q1	5.650
第 3 四分位数	Q3	8.393
四分位数範囲	IQR	2.743
正規四分位数範囲	$IQR \times 0.7413$	2.033
ロバストな変動係数	%	29.3
平方和	S	110.697
分散	V	3.163

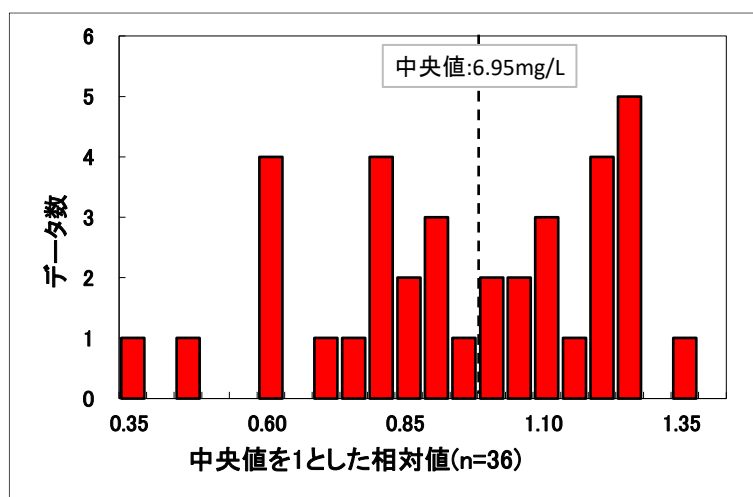


図 2. 報告値のヒストグラム

表 9. 各事業所の標準化係数 (STANDERDIZE)

No.	STA.	No.	STA.
1	0.377	19	-0.725
2	-0.607	20	0.850
3	-0.483	21	-1.383
4	0.945	22	-2.232
5	-1.439	23	-0.101
6	0.917	24	0.957
7	-0.168	25	1.243
8	1.496	26	0.338
9	-0.489	27	-1.428
10	-1.326	28	0.630
11	0.636	29	-0.455
12	0.636	30	-0.472
13	1.097	31	-2.024
14	-0.927	32	1.165
15	-0.652	33	-0.191
16	0.085	34	1.069
17	0.242	35	1.148
18	1.125	36	0.141
危険率5%			
n=36		± 2.823	
★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	0.231	19	-0.733
2	-0.630	20	0.644
3	-0.521	21	-1.308
4	0.728	22	-2.051
5	-1.358	23	-0.187
6	0.703	24	0.738
7	-0.246	25	0.989
8	1.210	26	0.197
9	-0.526	27	-1.348
10	-1.259	28	0.453
11	0.457	29	-0.497
12	0.457	30	-0.512
13	0.861	31	-1.869
14	-0.910	32	0.920
15	-0.669	33	-0.266
16	-0.025	34	0.836
17	0.113	35	0.905
18	0.885	36	0.025
z=±2~±3 →		1データ	
z<-3、z>3 →		なし	
★zスコア: ±2超過が1、±3超過が0			

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（11月4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	11/4	11/6	11/5	11/6	11/11	11/13	11/19	11/11	11/13	11/6	11/5	11/19
	終了	11/9	11/11	11/10	11/11	11/16	11/18	11/24	11/16	11/18	11/11	11/10	11/24
採用倍率		2.00	1.25	2.00	2.00	1.11	2.00	2.00	2.50	2.00	1.25	2.00	2.00
DO消費%		49.00	62.40	42.00	51.00	40.00	46.45	42.00	48.82	35.75	40.01	48.00	52.12
希釈水BOD		0.17	0.04	0.12	0.16	0.35	0.14	0.49	0.14	0.10	0.28	0.14	0.38
植種希釈水BOD		0.81	0.84	0.98	0.74	0.84	0.40	69.25	0.63	0.79	0.56	0.81	1.19
グルコース・リタシ酸濃液BOD		224.96	195.38	200.00	210.68	223.17	215.22	未回答	226.83	211.58	206.81	188.35	217.50
希釈水のベース		超純水	超純水	超純水	RO水	イオン交換	イオン交換	超純水	超純水	イオン交換	純水	純水	超純水
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	隔膜
温度管理	前処理	あり	あり	無	あり	あり	あり	無	あり	あり	あり	あり	無
	DO測定	あり	あり	あり	あり	未回答	あり	無	無	あり	あり	あり	無
植種の種類		人工	人工	人工	人工	人工	天然	人工	天然	人工	人工	天然	人工
		BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	下水	ホ*リシート*	下水	BODシート*	BODシート*	浄化槽流入水	ホ*リシート*
事業所No		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
実施日	開始	11/12	11/13	11/5	11/19	11/12	11/6	11/6	11/5	11/5	11/4	11/20	11/16
	終了	11/17	11/18	11/10	11/24	11/17	11/11	11/11	11/10	11/10	11/9	11/25	11/21
採用倍率		2.00	3.33	1.25	2.00	2.00	2.50	2.00	2.00	1.25	1.25	1.66	2.50
DO消費%		49.50	41.11	50.96	43.00	44.11	46.00	35.00	50.45	38.00	25.71	55.00	44.51
希釈水BOD		0.09	0.30	0.17	0.10	0.19	0.10	0.18	0.23	0.10	0.16	0.20	0.18
植種希釈水BOD		0.51	1.01	0.68	0.91	0.88	0.64	0.77	0.79	0.13	0.90	130.00	0.98
グルコース・リタシ酸濃液BOD		220.09	201.25	210.76	207.87	211.91	未回答	190.04	176.13	224.00	201.78	230.00	211.50
希釈水のベース		RO水	純水	イオン交換	イオン交換	イオン交換	イオン交換	イオン交換	純水	RO水	RO水	蒸留水	イオン交換
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	光学	隔膜	隔膜
温度管理	前処理	あり	あり	あり	あり	あり	無	あり	あり	あり	無	あり	無
	DO測定	あり	無	あり	あり	あり	無	あり	あり	あり	無	あり	あり
植種の種類		天然	人工	人工	人工	人工	人工	人工	天然	天然	人工	人工	天然
		浄化槽流入水	BODシート*	ホ*リシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	浄化槽流入水	河川下水混合	BODシート*	BODシート*	下水
事業所No		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
実施日	開始	11/6	11/25	11/26	11/4	11/11	11/5	11/20	11/6	11/4	11/5	11/4	11/5
	終了	11/11	11/30	12/1	11/9	11/16	11/10	11/25	11/11	11/9	11/10	11/9	11/10
採用倍率		2.50	2.00	1.70	2.00	2.00	1.25	1.25	2.91	2	2.5	2.04	2
DO消費%		45.97	47.00	34.00	47.67	35.05	58.26	32.48	40.10	40.00	39.80	54.51	42.40
希釈水BOD		0.17	0.02	未回答	0.08	0.44	0.02	0.16	0.05	0.38	0.26	0.10	0.20
植種希釈水BOD		1.01	0.88	151.20	0.76	1.14	0.36	1.03	0.94	0.83	0.33	0.79	0.86
グルコース・リタシ酸濃液BOD		147.36	215.21	170.40	220.23	194.74	202.44	156.51	200.45	226.6	228.38	215.64	215.49
希釈水のベース		イオン交換	蒸留水	イオン交換	RO水	超純水	超純水	超純水	超純水	超純水	蒸留水	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	光学	隔膜	よう素測定	隔膜	隔膜
温度管理	前処理	あり	あり	無	あり	無	あり	未回答	無	無	あり	あり	あり
	DO測定	あり	あり	あり	あり	無	あり	未回答	無	あり	対象外	あり	あり
植種の種類		人工	人工	人工	天然	人工	天然	人工	人工	人工	天然	天然	人工
		BODシート*	BODシート*	BODシート*	下水	BODシート*	土壌抽出水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	河川水	下水	BODシート*

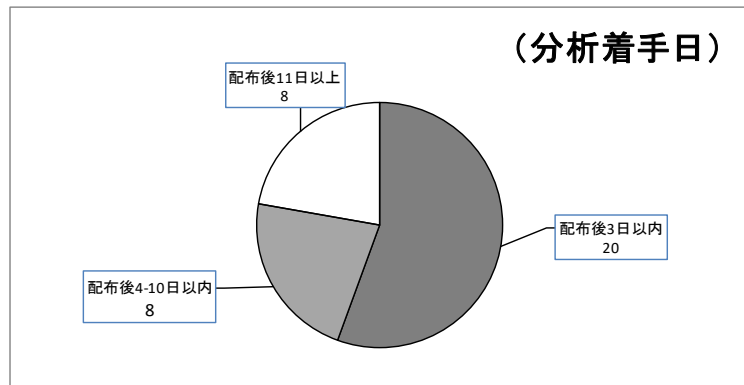
注1) 実施日の網掛けは、着手日が配布後11日以上の報告値である。
 注2) DO消費%、希釈水BOD、植種希釈水BOD、グルコース・リタシ酸濃液BODの網掛けは、JISの推奨値から逸脱していた報告値である。
 注3) 植種希釈水BODを斜字で示したのは、植種液のBODと思われる。

【分析着手日】

過半数の事業所（20 事業所）が試料配布後 3 日以内に着手していたが、半数に迫る 16 事業所は配布後 4 日目以降の着手であり、11 日目以降に着手した事業所も 8 事業所あった。

分析着手日	データ数
配布後3日以内	20
配布後4-10日以内	8
配布後11日以上	8

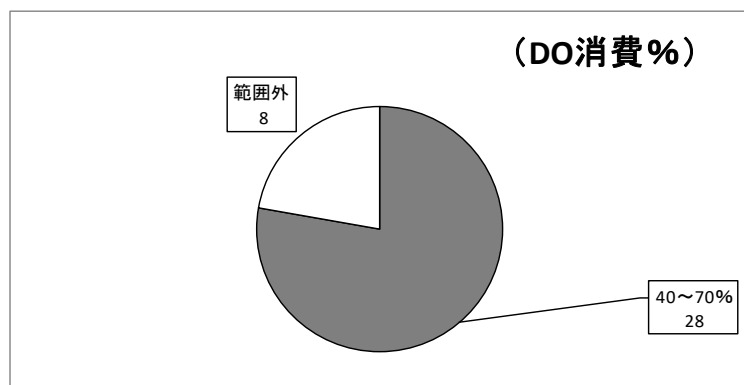
※着日を1日目とする。



【DO 消費%】

採用した DO 消費%は、規定の範囲内（40～70%）の事業所は 3/4 にあたる 28 事業所にとどまり、8 事業所が規定の範囲外（40%未満）であった。

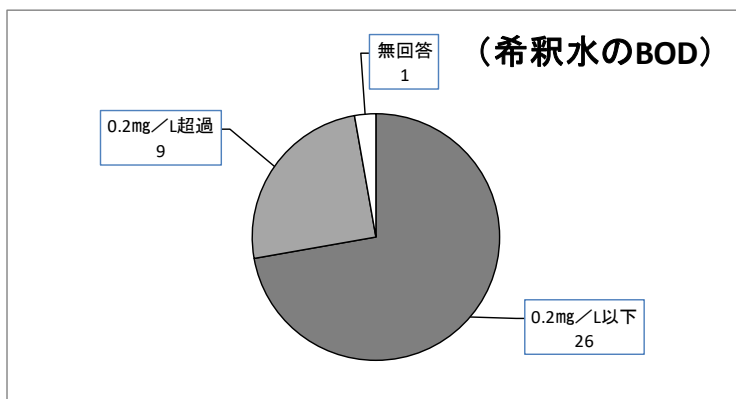
DO消費%	データ数
40～70%	28
範囲外	8



【希釈水、植種希釈水及び確認溶液の BOD】

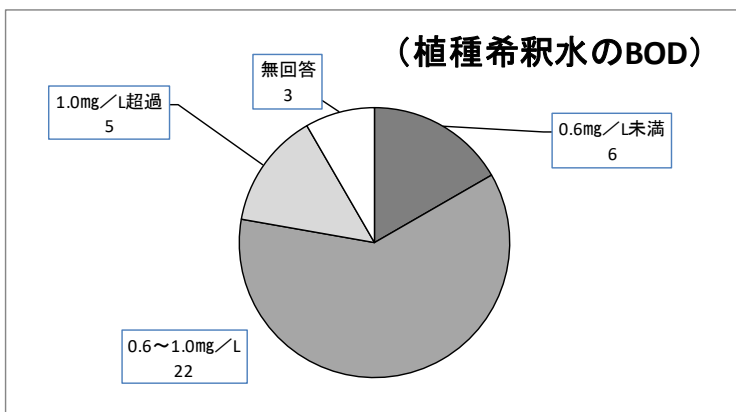
希釈水の BOD は 9 事業所が規定の範囲 ($\leq 0.2 \text{ mg/L}$) を超過していた。大部分の報告は規定内であった (無回答 1)。

希釈水BOD	データ数
0.2mg/L以下	26
0.2mg/L超過	9
無回答	1



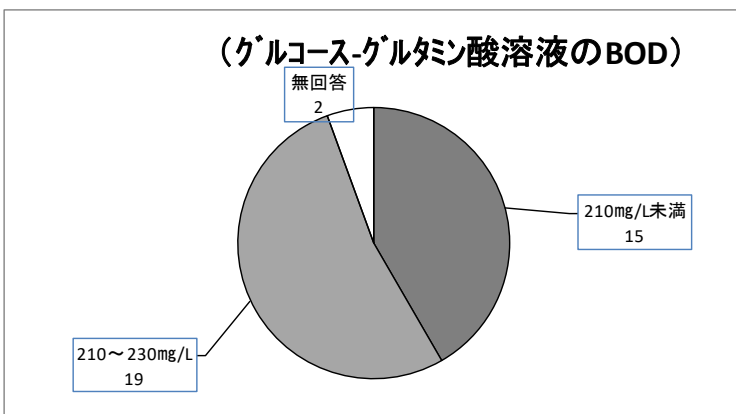
植種希釈水の BOD は、11 事業所が規定の範囲 ($0.6 \sim 1.0 \text{ mg/L}$) を外れており、昨年度と同様に全体の 1/3 を占めた。しかし規定の範囲を大きく逸脱する報告はほとんどなく、大部分が既定の範囲に近かった (無回答 3)。

植種希釈水のBOD	データ数
0.6mg/L未満	6
0.6~1.0mg/L	22
1.0mg/L超過	5
無回答	3



確認溶液の BOD は、推奨範囲内 ($220 \pm 10 \text{ mg/L}$) の報告が約半数の 19 事業所に止まり、他は推奨範囲を外れていた。このうち、推奨範囲より高い報告はなく、半数近くの 15 事業所で推奨範囲より低い結果であった (無回答 2)。

グル-グル溶液のBOD	データ数
210mg/L未満	15
210~230mg/L	19
無回答	2

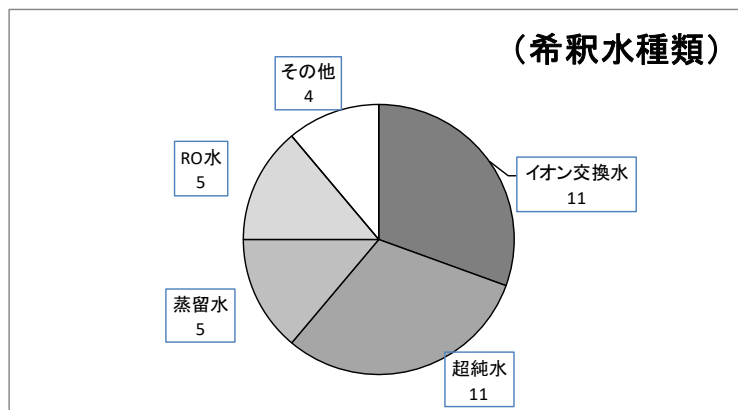


【使用した希釈水の種類】

使用した希釈水の種類は、イオン交換水、超純水がそれぞれ 11 事業所で用いられ昨年同様最も多く、次いで蒸留水と RO 水が 5 事業所、その他が 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が、超純水の使用も多かった。

希釈水種類	データ数
イオン交換水	11
超純水	11
蒸留水	5
RO水	5
その他	4

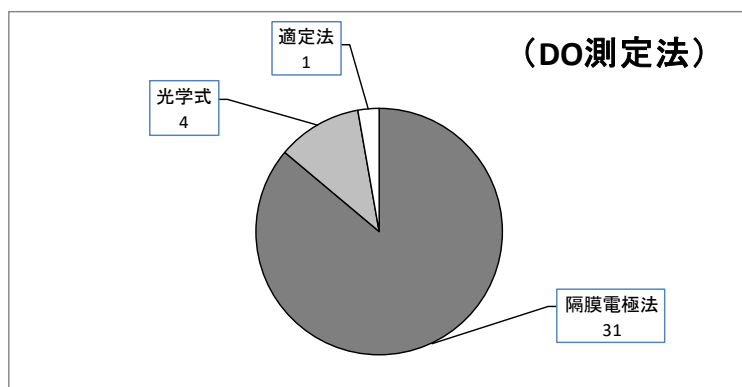
※その他の内訳は以下の通り
純水、市販蒸留水



【DO 測定法】

DO 測定法は、隔膜電極法が 31 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、一昨年度の 1 事業所から 4 事業所になった。

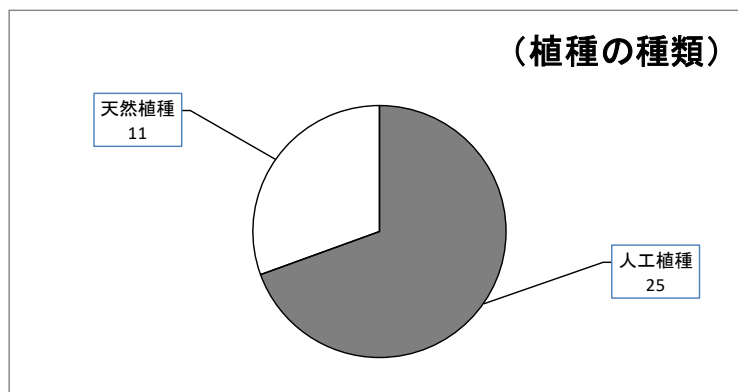
DO測定法	データ数
隔膜電極法	31
光学式	4
適定法	1



【使用植種の種類】

使用植種は、人工植種使用が 25 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。反面で、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	25
天然植種	11

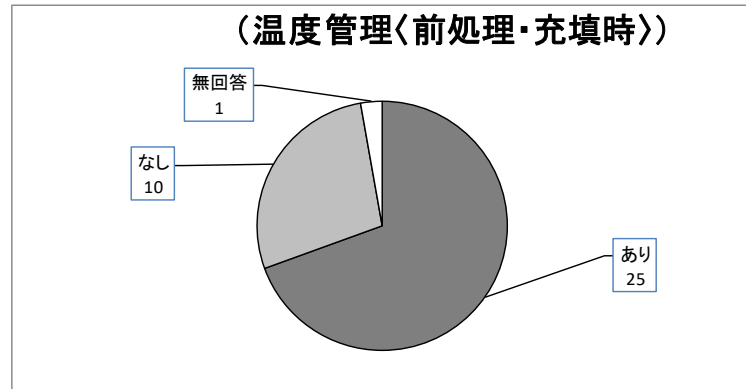


【前処理（充填）時（試料及び希积水）及びDO測定時の温度管理の有無】

試料の前処理時の温度管理は、昨年同様概ね3/4の25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	25
なし	10
無回答	1

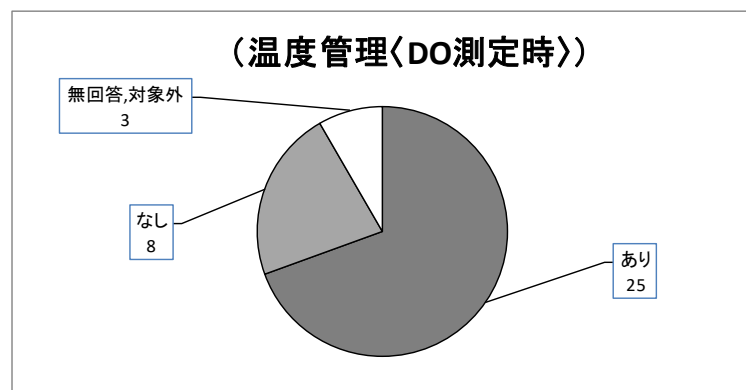
※前処理・充填時



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	3

※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。

BOD 結果と分析着手日について、明確な傾向は認められず、過年度同様に着手日が遅くても BOD 結果に明確な影響を与えないことが示された。

従来から、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、昨年度からは 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。

一般的な実試料の特性を考慮すれば安定性が高すぎる模擬試料の使用は好ましくない。意図的に安定性が低い調製することは可能であるが、配布試料の均一性担保と両立させることが難しい。今後とも調製法等の検討を行い、より実試料に近い調製レシピを模索する必要がある。

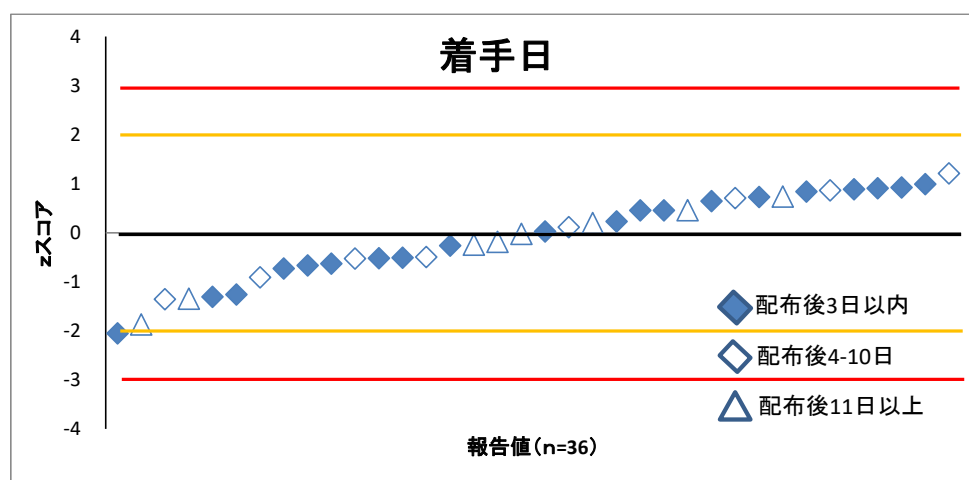


図 3. 試料の BOD (z スコア) と分析着手時期の関係

【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過年度と同様に相関 ($r=0.636$) が認められた。

一昨年度の調製では、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、一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 (調製濃度が低く、BOD のばらつき自体も大きかったことが一因)、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。今年度も同様のコンセプトから最適希釈倍率を 1.5 倍として調製した。実際には 2 倍付近の報告が多いものの、3 倍以上の報告も見られた。

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、今年度を含めた直近5年間に限定すると高い負の相関($r=0.991$)が認められる。一昨年度からBODと希釈倍率の関係が認められるようになったのは、単純に調製濃度が低くなったためとも考えられる(図6参照)。

DO消費%は、規定の範囲(40~70%)を逸脱した(低値側)報告が8データあり、いずれもBODが低めであることから、採用希釈倍率が高すぎるのが原因と思われる。操作性との兼ね合いもあるが、上述のように低濃度領域では希釈段階を細かいステップで調製する方が良いと思われる。

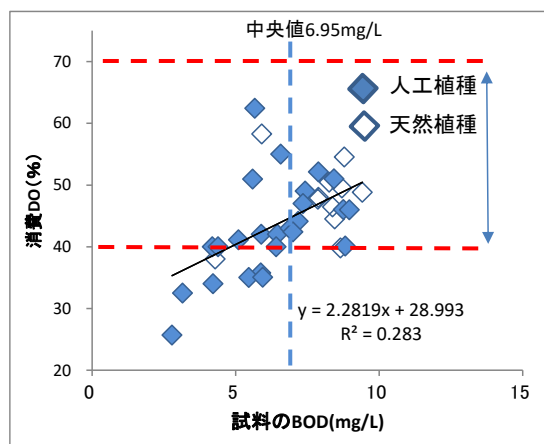
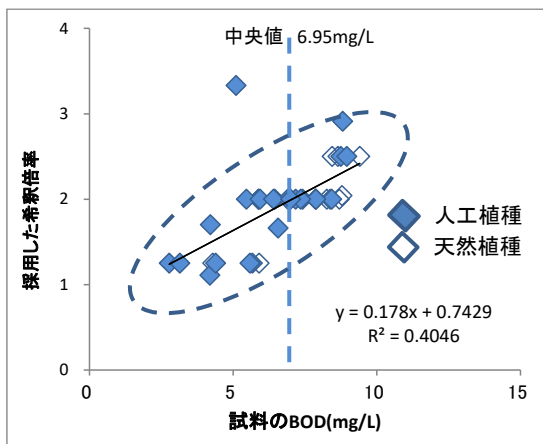


図4. BODと希釈倍率の関係 ($r=0.636$)

図5. BODと採用したDO消費%の関係

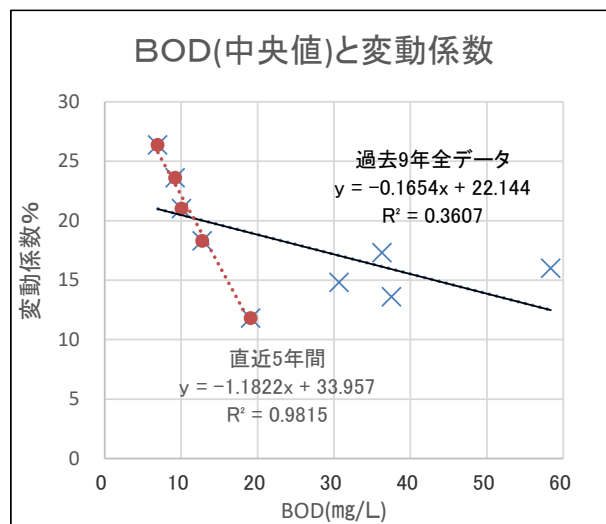


図6. BODと変動係数の関係

【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 7 に、希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係を図 8 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、超過する事業所は 1/4 程度であった (過年度と同程度)。

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多かった。極端に逸脱した報告はなかったが規定の範囲から多少外れても、試料の BOD には過年度結果と同様に直接影響がない結果であった (無回答報告はオミットして集計)。

希釈水と植種希釈水の BOD には、何らかの関係があると思われるが、明確な相関は認められなかった。

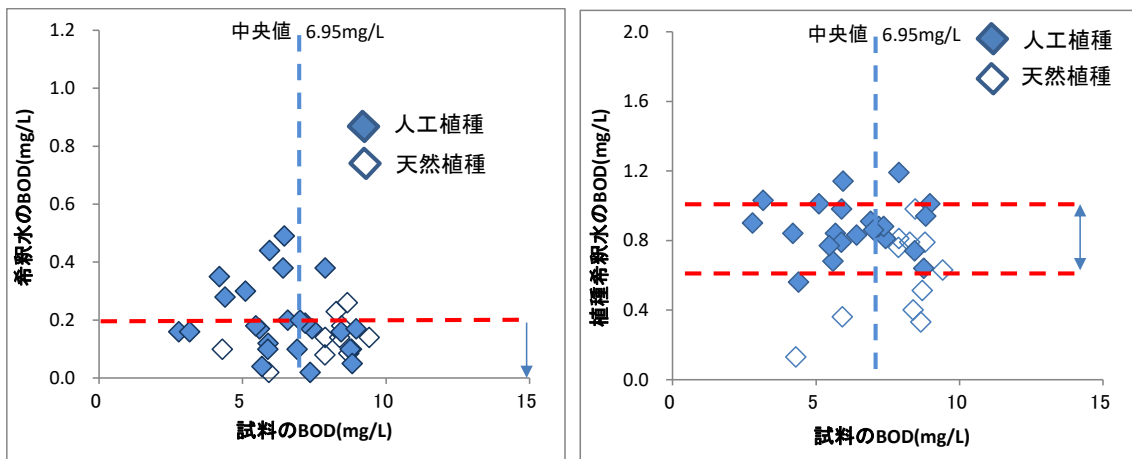


図 7. 試料の BOD と希釈水・植種希釈水の関係

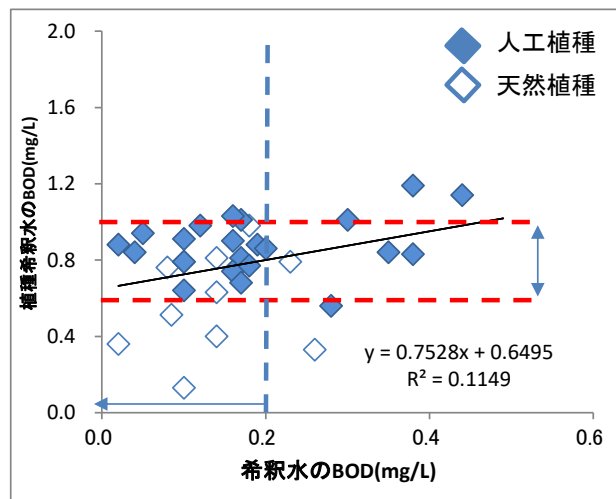


図 8. 希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係

【確認溶液のBOD濃度】

試料のBODと確認溶液のBODの関係を図9に、過年度における同様の関係（左欄が2018年度、右欄が2019年度）を図10に示した。

推奨値の範囲内（210～230 mg/L）の報告は全体の過半数を占めたが、過少な報告も同程度を占めた。推奨値より過小な報告が多いのは昨年度と同様であった。

確認溶液と試料のBOD濃度に相関は認められず、推奨値を下回っても試料のBODに影響しないことが示され、昨年度と同様であった。調製期待値算出に引用した文献に基づき確認溶液のBODを計算すると、170～200 mg/Lで推奨値より低い。報告値の多くが推奨値を下回るのにはここに原因があると思われる。

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、2018年度では弱い相関（ $r=0.636$ ）を示したが、昨年度、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」の有用性には疑問がある。しかし、推奨する数値範囲の妥当性には疑問があるものの、事業所ごとの条件（雰囲気、植種の種類、操作手順手順など）によってばらついている可能性があるため、各事業所において管理状況等を検索し、JIS推奨値にこだわらずに柔軟に運用をする方がよいと思われる。

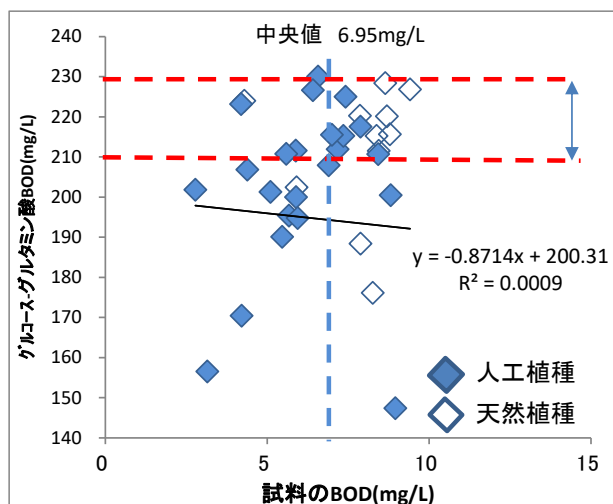


図9. 試料のBODと確認溶液のBODの関係（2020年度結果）

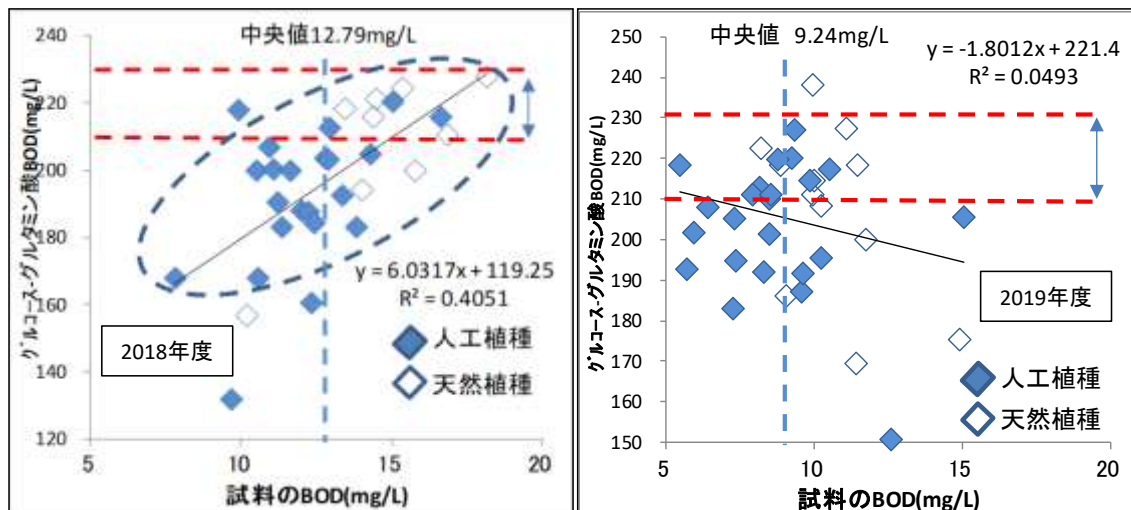


図10. 試料のBODとグルコース-ゲルミン酸溶液の関係（過年度結果）

【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 11 に、試料の BOD (z スコア) と使用した水との関係を図 12 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。

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ないと思われる。

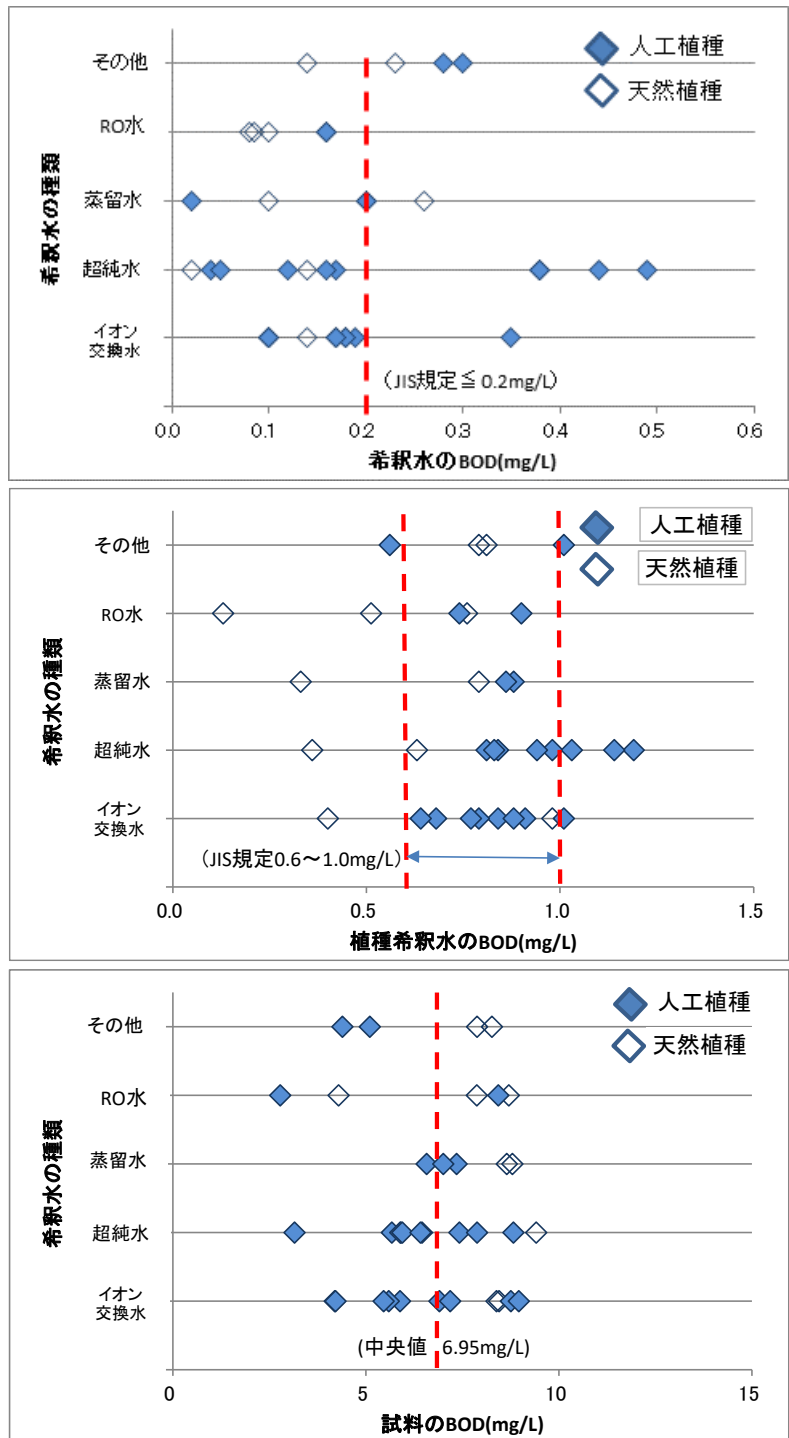


図 11. 使用した水と希釈水・植種希釈水・試料の BOD の関係

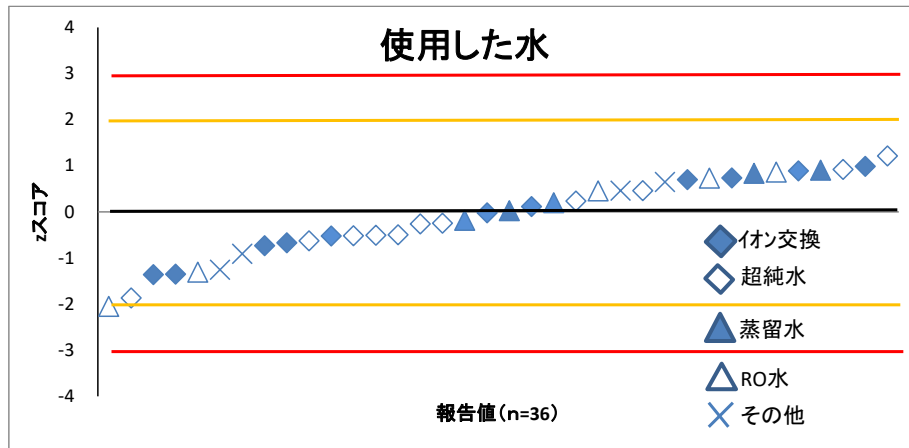


図 12. 試料の BOD と使用した水の関係

【DO 測定法】

試料の BOD (z スコア) と DO 測定法との関係を図 13 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 5 事業所のみであった。一昨年度初めて報告があった光学式電極の採用は 4 件に増加していた。しかし、隔膜電極法が圧倒的多数であったため、測定法による明瞭な相違は認められなかった。

隔膜電極法に比べて利点が多い（反応速度、安定性等）ので、今後は使用が増えるものと思われ、経過を観察する必要がある。

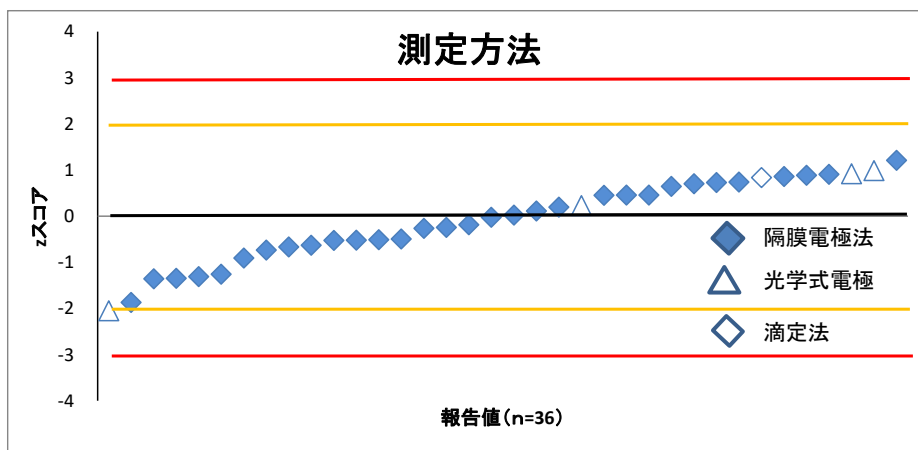


図 13. 試料の BOD と DO 測定法の関係

【前処理（充填）時及びD0測定時の温度管理の有無】

試料のBODと前処理時及びD0測定時の温度管理の有無の関係を図14に示した。

この設問は2015年度から実施しているが、今回も「前処理（充填）時」と「D0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21であった。

BOD結果と温度管理の有無には、前処理時、測定時共に明確な傾向は認められなかった。昨年度はわずかながら傾向が認められたが、過年度は今年度と同様であった。

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、D0結果に対する影響が大きい（20℃付近の2℃の相違はD0:0.34 mg/Lに相当）と思われるが、温度管理なしでも相違がないのは疑問である。今後とも留意すべき事項と思われる。

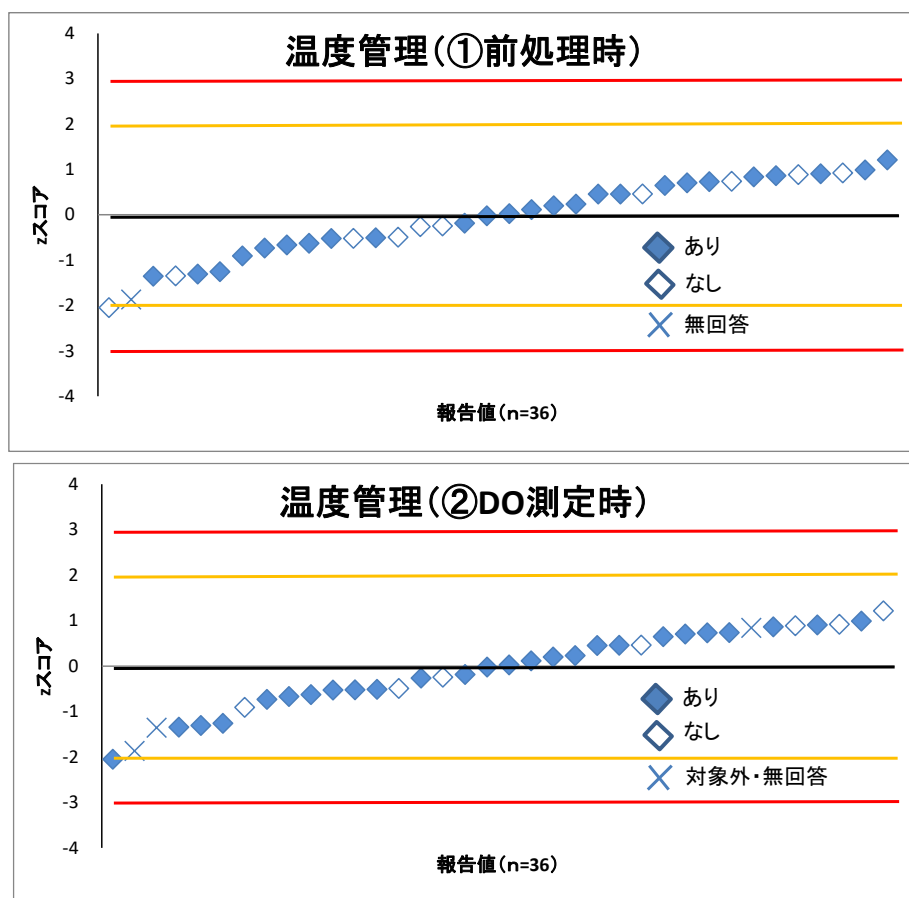


図14. 試料のBODと前処理時（充填時）及びD0測定時の温度管理の有無の関係

【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15に、両者を分別したヒストグラムを図16に示した。

植種の相違による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になることがわかっており、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、これは普遍的な傾向と考えられ、今後とも留意すべき事項である。

なお、植種の相違を分別したヒストグラムからも同様の傾向が認められる。

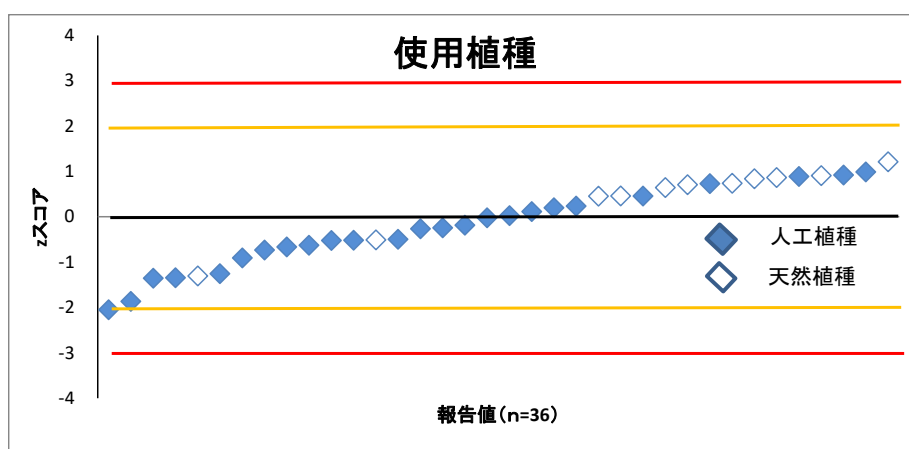


図15. 試料のBODと使用した植種の種類（人工植種と天然植種）の関係

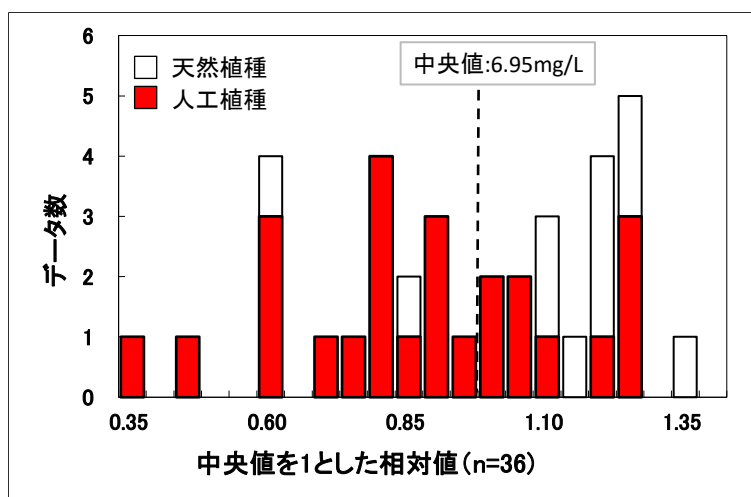


図16. 報告値のヒストグラム（植種の相違を分別表示）

4. 今年度のまとめ

・2020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36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6mg/Lであった。

・実験結果の概要は、

2.78～9.41mg/Lの範囲で、平均値は6.75mg/Lで、標準偏差は1.78mg/L、変動係数は26.4%でばらつきは過去最大であった。なお、中央値は6.95mg/L、ロバストな変動係数は29.3%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1データあったが、「不満足」($3 < |z|$)と判定された報告値はなかった。

・その他の報告結果を含めた解析結果より、

試料のBODと希釈倍率には弱い相関があったが、調製濃度が低く、BOD結果のばらつきが大きかったことに起因すると思われる。

採用されたDO消費%は、規定の範囲を低値側に逸脱したデータが多く、希釈段階の設定不適切であった可能性が示唆された。

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BODの関係に明確な関係は認められなかったが、操作上重要な事項であるので今後とも着目すべき事項と思われる。

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等々に示されているが、規定された範囲又は推奨値から若干逸脱しても影響は小さいことが示唆された。

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。推奨範囲に固執せず、それぞれの事業所で柔軟な運用をすることが良いと思われる。

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ある。

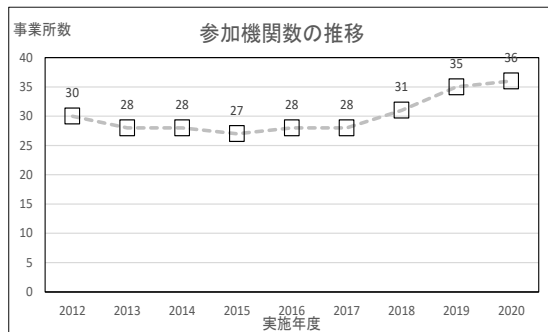
参考文献：

- ・ 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、248 号 (2013～2020)
- ・ 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)

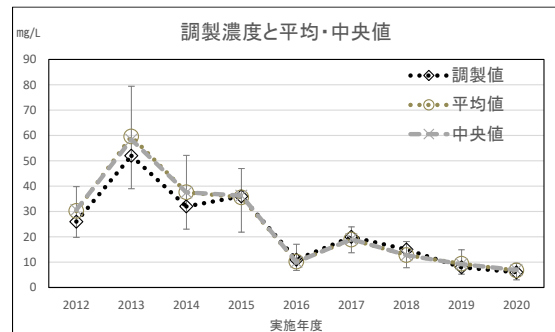
○添付資料【過年度結果概要】

資1. 共同実験の結果

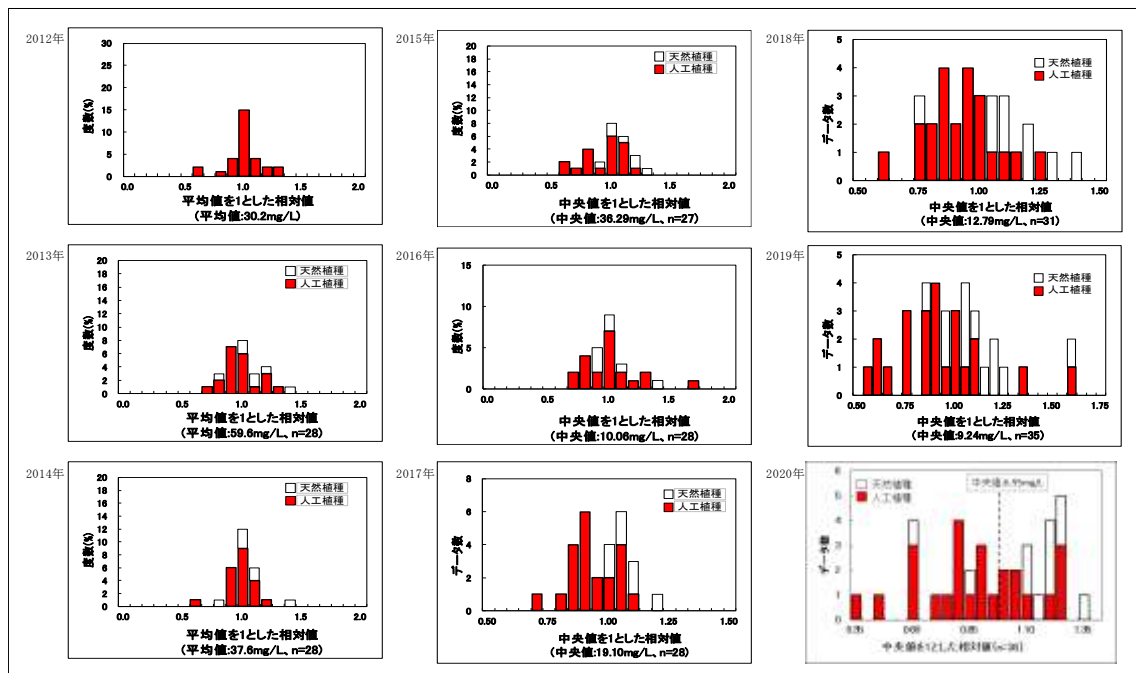
年度	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
参加機関数	30	28	28	27	28	28	31	35	36
BOD源	ラクトース水和物	ラクトース水和物	ラクトース水和物	ラクトース水和物	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース
	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	ラクトース水和物	ラクトース水和物
マトリックス	NaCl	水道水	水道水	KN03+NaCl	無機窒素	NaCl	NaCl	無	無
滅菌	あり	あり	あり	無	無	無	無	無	無
調製濃度 (mg/L)	26	52	32	36	11	20	15	8	6
平均値 (mg/L)	30.2	59.6	37.6	35.6	10.2	18.9	12.8	9.4	6.7
最大値 (mg/L)	39.3	80.7	52.2	46.3	17.2	23.8	18.2	15.0	9.4
最小値 (mg/L)	19.3	40.2	23.1	21.2	6.9	13.5	7.8	5.4	2.8
範囲 (mg/L)	20.0	40.4	29.1	25.0	10.3	10.3	10.3	9.6	6.6
標準偏差 (mg/L)	4.5	9.5	5.1	6.2	2.1	2.1	2.3	2.2	1.8
変動係数 (%)	14.8	16.0	13.6	17.3	21.0	11.8	18.3	23.6	26.4
中央値 (mg/L)	30.7	58.4	37.5	36.3	10.1	19.1	12.8	9.2	7.0



資2. 参加機関数の推移



資3. 調製濃度、平均値、中央値の推移



資4. 報告値のヒストグラム