

共同実験報告

2021 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(以降 BOD)は、下水など有機汚濁物質が河川に放出されたとき、放流河川における 5 日間の自然浄化の状況を予測するために考案され、1908 年に英国政府に公式採用されたとされている。本邦でも第 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。近年は河川の浄化が進み、環境水の有機物汚濁の指標性が低下しているが、下水や排水の有機物指標として、また自浄作用の指標としては有用である。

埼玉県は、水域面積に河川が占める割合が高く、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。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。

本報告は、開始から 10 年目となる「2021 年度 BOD 共同実験」の結果を取りまとめたものである。

2. 共同実験概要

2.1 実施概要

【工程】

試料配布：2021 年 10 月 14 日着(ヤマト運輸クール宅急便)

報告期限：2021 年 11 月 19 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、温度管理(試料前処理時及び DO 計による測定時の室温、充填時の試料及び植種希釈水の温度)、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33事業所が参加した。

表1. 参加事業所一覧

事業所名 (全33事業所)	
アルファ・ラボラトリー(株)	(株)東京久栄
(株)伊藤公害調査研究所	(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	(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)セメント事業カンパニー生産部セメント研究所
(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	(株)環境分析研究所
(株)建設環境研究所	(株)昭和衛生センター
(一社)埼玉県環境検査研究協会技術本部	菱冷環境エンジニアリング(株)
(一社)埼玉県環境検査研究協会西部支所	JFEテクノリサーチ(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	アエスト環境(株)
寺木産業(株)	

※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す。

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	L-グルタミン酸	関東化学(株)試薬特級	無処理
④	塩化アンモニウム	関東化学(株)試薬特級	105℃、2時間乾燥
⑤	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、ラクトース・1水和物及び L-グルタミン酸を用い、マトリックスとして塩化アンモニウムを添加して市販の蒸留水に溶解、定容した。

具体的には、表 2 に示した①、②、③、④の試薬をそれぞれ秤取り、水 (⑤) 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
L-グルタミン酸		300
塩化アンモニウム		1200

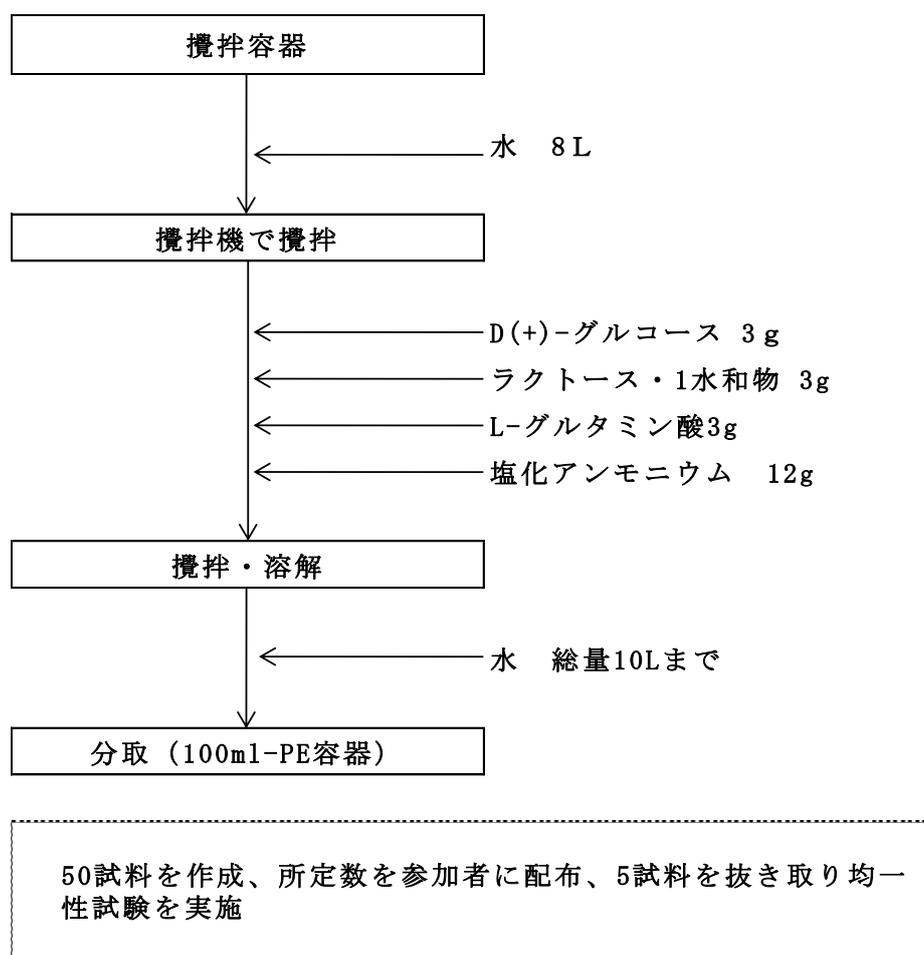


図 1. 調製フロー

【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500mg/Lであり、50倍希釈後の調製推定濃度は、約10mg/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10

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 $(12 \times 15.9994) \div 180.1572 = 1.0657 \text{ g}$									
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 $(24 \times 15.9994) \div 360.3144 = 1.0657 \text{ g}$									
L-グルタミン酸	HOOC(CH ₂) ₂ CH(NH ₂)COOH								
HOOC(CH ₂) ₂ CH(NH ₂)COOH + 90 ⇒ 5CO ₂ + 3H ₂ O + NH ₃ L-グルタミン酸1gの分解に要する理論酸素量は $(9 \times 15.9994) \div 147.1307 = 0.9787 \text{ g}$									
文献(徳平ら_1970_用水と廃水、Vol. 12, No. 2, P90-)より BODの酸化率は <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>グルコース</td> <td>56%</td> </tr> <tr> <td>ラクトース水和物</td> <td>41%</td> </tr> <tr> <td>L-グルタミン酸</td> <td>58%</td> </tr> <tr> <td>又は</td> <td>77%</td> </tr> </table> 平均⇒ 68%		グルコース	56%	ラクトース水和物	41%	L-グルタミン酸	58%	又は	77%
グルコース	56%								
ラクトース水和物	41%								
L-グルタミン酸	58%								
又は	77%								
よって $300 \times 1.0657 \times 0.56 + 300 \times 1.0657 \times 0.41 + 300 \times 0.9787 \times 0.68 = 509.7735 \text{ mg/L}$ 従って、試料溶液の期待値は $509.7735 \div 50 = 10.195 \div 10 \text{ mg/L}$									

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回行い、分散分析の結果から配布試料の均一性を評価した。

容器内のばらつきはRSD=0.9%、容器間のばらつきはRSD=0.8%であった。両者のばらつきは同程度で且つBOD報告値のばらつき（後述、RSD=16.6%）に比して十分小さかったため、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 %
2	1	359.9	359.5	0.6	0.2%
	2	359.8			
	3	358.8			
11	1	359.6	359.5	0.6	0.2%
	2	358.9			
	3	360.0			
31	1	359.0	361.5	3.6	1.0%
	2	365.6			
	3	360.0			
41	1	357.3	357.9	0.7	0.2%
	2	358.7			
	3	357.6			
50	1	362.2	361.2	3.5	1.0%
	2	357.3			
	3	364.0			
総平均		359.9	-	-	-
容器内のばらつき				3.22	0.9%
容器間のばらつき				2.91	0.8%

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。

試料のBODの結果は、7.21~15.96mg/Lの範囲で、平均値は11.26mg/L、中央値は11.36mg/Lであり、目標調製濃度（10mg/L）よりやや高かった。標準偏差は1.86mg/L、変動係数は16.6%で、過去5年間の結果（変動係数21.0%、11.8%、18.3%、23.6%、26.4%）と比して比較的良好であった。ヒストグラムを見ると、概ね正規分布に近いプロファイルを示した。この分布を反映しロバストな変動係数も14.0%と同様な値であった。

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

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	13.97	11.56	10.82	10.32	11.91	11.40	12.76	13.65	8.94	10.77
事業所No	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
BOD結果	10.495	7.62	11.22	13.05	11.79	10.08	12.47	9.66	12.78	8.09
事業所No	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
BOD結果	7.21	12.48	15.96	9.18	11.5	10.57	10.99	13.48	12.46	11.36
事業所No	31	32	33	単位						
BOD結果	12.12	10.92	10.04							

表 8. 基本統計量表

基本統計量表		データ
データ数	n	33
平均値	\bar{x}	11.261
最大値	max	15.960
最小値	min	7.210
範囲	R	8.750
標準偏差	s	1.865
変動係数	RSD%	16.6
中央値(メジアン)	x	11.360
第1四分位数	Q1	10.320
第3四分位数	Q3	12.470
四分位数範囲	IQR	2.150
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	1.594
ロバストな変動係数	%	14.0
平方和	S	111.271
分散	V	3.477

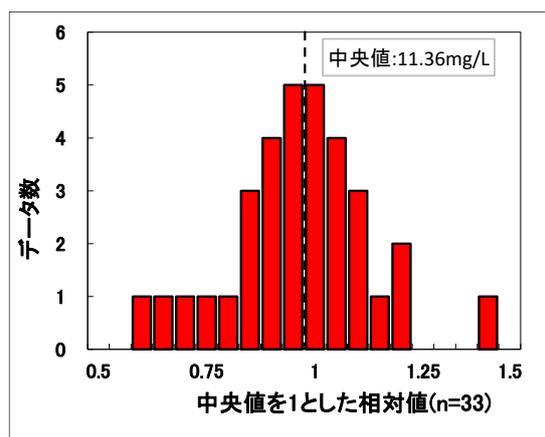


図 2. 報告値のヒストグラム

9. 各事業所の標準化係数 (STANDERDIZE)

No.	STA.	No.	STA.
1	1.453	18	-0.859
2	0.160	19	0.814
3	-0.237	20	-1.701
4	-0.505	21	-2.173
5	0.348	22	0.654
6	0.074	23	2.520
7	0.804	24	-1.116
8	1.281	25	0.128
9	-1.245	26	-0.371
10	-0.264	27	-0.146
11	-0.411	28	1.190
12	-1.953	29	0.643
13	-0.022	30	0.053
14	0.959	31	0.460
15	0.283	32	-0.183
16	-0.634	33	-0.655
17	0.648		
危険率5%			
n=33		±2.786	
★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	1.638	18	-1.067
2	0.125	19	0.891
3	-0.339	20	-2.052
4	-0.653	21	-2.604
5	0.345	22	0.703
6	0.025	23	2.886
7	0.878	24	-1.368
8	1.437	25	0.088
9	-1.518	26	-0.496
10	-0.370	27	-0.232
11	-0.543	28	1.330
12	-2.347	29	0.690
13	-0.088	30	0.000
14	1.060	31	0.477
15	0.270	32	-0.276
16	-0.803	33	-0.828
17	0.696		
z=±2~±3 →		4データ	
z<-3、z>3 →		なし	
★zスコア: ±2超過が4、±3超過が0			

3.2 その他の報告結果

BOD以外の報告（操作等に関わるアンケート）結果を表11に示した。

表中の網掛けは、着手日が配布後11日目以上（10月14日を1日目とする）、希釈水・植種希釈水・確認溶液のBODがJIS規定値等から逸脱、室温・水温20±1℃から逸脱したデータを、下線付は、疑義があるデータ（規定値等からの著しい逸脱）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
実施日	開始	11/12	10/14	10/22	10/22	10/14	11/5	10/22	10/14	10/14	10/29	10/20
	終了	11/17	10/19	10/27	10/27	10/19	11/10	10/27	10/19	10/19	11/3	10/25
採用倍率		2.50	2.00	3.33	2.50	3.40	4.00	2.50	2.50	2.50	2.50	2.55
DO消費%		65.12	69.50	49.06	53.04	45.01	41.70	62.46	66.13	46.35	52.60	52.67
希釈水BOD		0.00	0.18	0.24	0.18	0.12	0.02	0.11	0.06	0.20	0.24	0.05
植種希釈水BOD		0.63	1.04	1.19	0.96	0.60	0.68	0.98	0.98	108.40	1.20	1.21
グルコース-β-D-グルタミン酸混合液BOD		218.94	213.04	204.67	214.00	214.02	215.00	162.89	224.41	211.78	181.61	182.58
希釈水のベース		超純水	超純水	超純水	イオン交換	蒸留水	精製水	イオン交換	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	光学	隔膜	隔膜	隔膜	光学
室温 (°C)	部屋_充填	23-25	23	21	20	20	24	19	20	22	25	22
	部屋_測定	23-25	20	21	20	20	24	21.9	20	20.5	25	22
水温 (°C)	試料	20-22	20	20	20	23	20	20	20	20.4	21	20.5
	希釈水	20-22	20	21	20	20	20	19.5	20	20	20	19.7
植種の種類		天然	人工	人工	天然	天然	人工	人工	人工	人工	人工	人工
		下水処理水	BODシート*	BODシート*	河川水	下水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*
事業所No		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
実施日	開始	10/15	10/14	10/22	11/11	10/27	10/22	11/11	10/20	10/14	11/4	10/15
	終了	10/20	10/19	10/27	11/16	11/1	10/27	11/16	10/25	10/19	11/9	10/20
採用倍率		1.50	2.00	2.86	3.00	2.00	2.50	2.27	4.00	2.50	1.67	4.00
DO消費%		61.77	69.10	58.55	44.00	60.94	57.84	52.19	40.24	42.40	51.80	39.60
希釈水BOD		0.11	0.18	0.17	8.88	0.43	0.19	0.10	0.18	0.02	0.20	0.08
植種希釈水BOD		0.67	0.94	0.70	無回答	0.88	0.34	0.23	0.60	0.41	0.48	0.72
グルコース-β-D-グルタミン酸混合液BOD		215.17	213.49	211.62	無回答	192.89	202.59	192.63	211.41	211.00	60.30	205.75
希釈水のベース		超純水	蒸留水	蒸留水	イオン交換	イオン交換	純水	蒸留水	RO水	超純水	イオン交換	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	隔膜	隔膜
室温 (°C)	部屋_充填	20.3	22	22.3	20	20	22	27	21	無回答	21	20
	部屋_測定	20.2	22	22.3	20	20	22	26	21	無回答	21	20
水温 (°C)	試料	20.6	19.8	20.8-22.1	18	20	20	22.3	20.6	20.4	21	20.6
	希釈水	20.1	19.8	19.5	無回答	20	20	22.1	20.2	20.5	20	20.5
植種の種類		天然	人工	人工	無回答	人工	人工	人工	天然	天然	人工	人工
		下水	BODシート*	BODシート*	無回答	BODシート*	BODシート*	BODシート*	下水	土壌抽出液	BODシート*	BODシート*
事業所No		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
実施日	開始	10/27	10/14	10/20	10/14	10/14	10/15	10/15	10/14	10/15	10/14	10/14
	終了	11/1	10/19	10/25	10/19	10/19	10/20	10/20	10/19	10/20	10/19	10/19
採用倍率		4.00	2.50	2.33	4.00	2.50	2.50	4.00	2.00	4.00	2.50	2
DO消費%		45.00	44.49	58.88	40.00	61.54	64.00	41.50	68.94	40.00	57.00	62.00
希釈水BOD		0.03	0.10	0.34	0.17	0.18	0.05	0.19	0.08	0.03	0.05	0.10
植種希釈水BOD		0.15	0.46	0.54	0.84	128.62	1.07	0.58	0.96	0.77	0.70	0.73
グルコース-β-D-グルタミン酸混合液BOD		251.30	157.60	未測定	192.25	212.62	222.57	212.16	210.00	207.76	196.81	187.61
希釈水のベース		蒸留水	RO水	蒸留水	超純水	蒸留水	イオン交換	蒸留水	RO水	RO水	イオン交換	イオン交換
DO測定方法		よう素滴定	光学	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜
室温 (°C)	部屋_充填	20.2	22.6	22	22	20	19	20	25	20	25	20
	部屋_測定	-	21.5	21	20.8	20	19	20	25	20	25	20
水温 (°C)	試料	20	20.8	22	21.5	20	19	20	23	20	21	20
	希釈水	20	20.8	19.5	21.8	20	19	20	20	20	21	20
植種の種類		天然	人工	天然	人工	人工	人工	天然	人工	人工	人工	人工
		河川水	BODシート*	下水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	下水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*

網掛けされたデータについて

- 実施日：開始日が配布後11日以上
- DO消費%、希釈水BOD、植種希釈水BOD、グルコース-β-D-グルタミン酸混合液BOD：JISの推奨値からの逸脱
- 室温、水温：20±1℃からの逸脱

下線付のデータについて

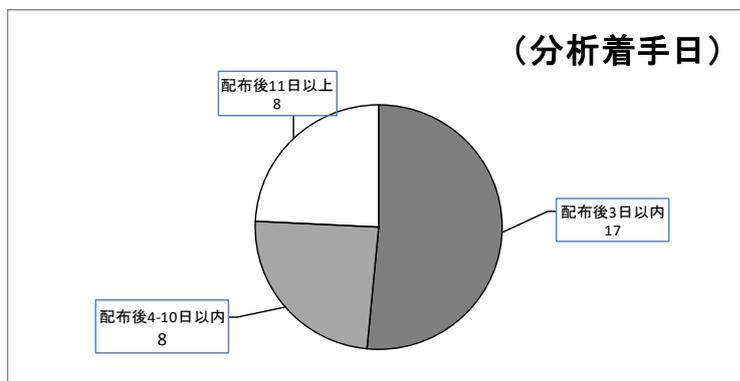
- 希釈水のBOD、植種希釈水のBOD、グルコース-β-D-グルタミン酸混合液BOD：疑義があるデータ（著しく推奨値から逸脱している）

【分析着手日】

半数の事業所（17 事業所）が試料配布後 3 日以内に着手していたが、半数の 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	17
配布後4-10日以内	8
配布後11日以上	8

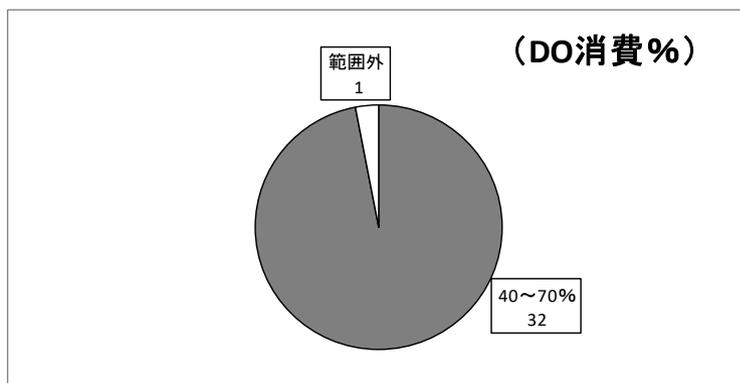
※着日を1日目とする。



【DO 消費%】

採用した DO 消費%は、ほとんどの事業所が規定の範囲内（40～70%）で、規定の範囲外（40%未満）は 1 事業所だけであった。

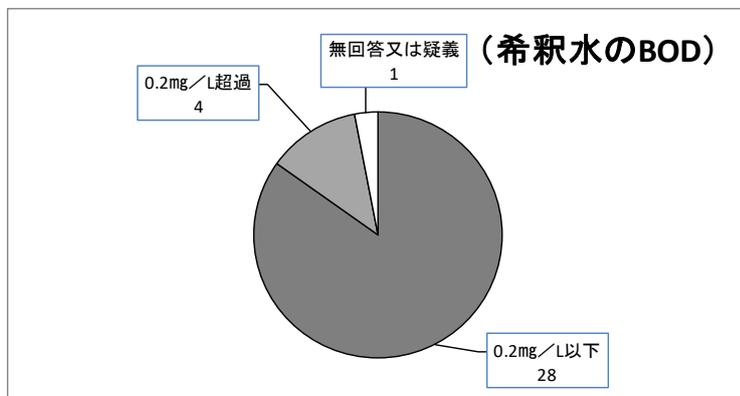
DO消費%	データ数
40～70%	32
範囲外	1



【希釈水、植種希釈水及び確認溶液の BOD】

希釈水の BOD は、大部分が規定内であったが、5 事業所が規定の範囲（ ≤ 0.2 mg/L）を超過していた。このうち 1 事業所は明らかな異常値（8.88）だったので集計上は疑義のあるデータとして取り扱った。

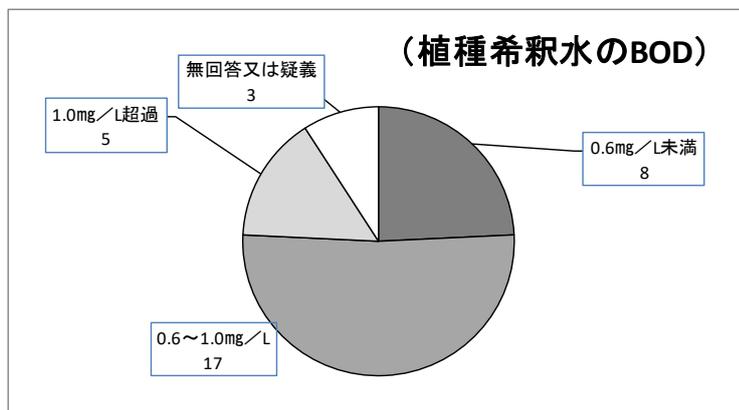
希釈水BOD	データ数
0.2mg/L以下	28
0.2mg/L超過	4
無回答又は疑義	1



植種希釈水の BOD は、15 事業所が規定の範囲（0.6～1.0 mg/L）を外れており、昨年度と同様に全体の 1/3 を占めたが、2 事業所を除き既定の範囲に近かった。この 2 事業所は

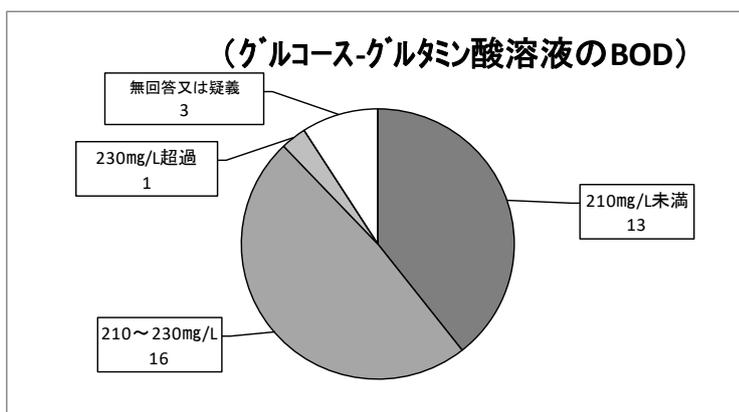
明らかな異常値（108.4、128.62）を報告しており集計上は疑義のあるデータとして取り扱った。無回答の1事業所は植種をしていないと推定される。

植種希釈水のBOD	データ数
0.6mg/L未満	8
0.6～1.0mg/L	17
1.0mg/L超過	5
無回答又は疑義	3



確認溶液のBODは、推奨範囲内（ 220 ± 10 mg/L）が約半数の16事業所に止まり、他は推奨範囲を外れていた。このうち、推奨範囲より高いのは1事業所で、半数近くの14事業所で推奨範囲より低い結果であった。このうち1事業所は著しい低値（60.3）の報告をしており集計上は疑義のあるデータとして取り扱った。無回答の2事業所の内1事業所は植種を実施していないものと推定される。

グル-グル溶液のBOD	データ数
210mg/L未満	13
210～230mg/L	16
230mg/L超過	1
無回答又は疑義	3

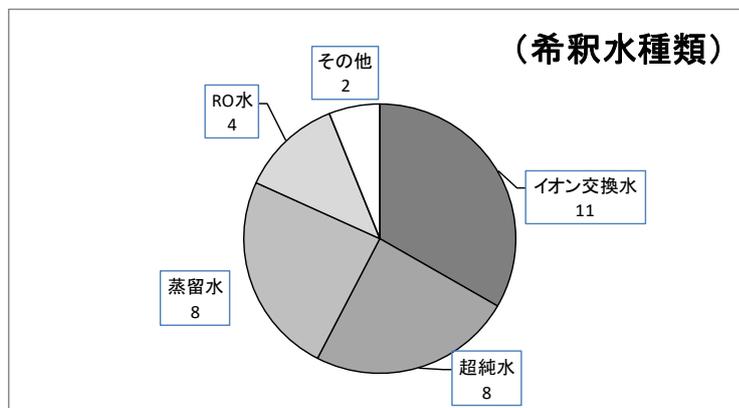


【使用した希釈水の種類】

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それぞれ8事業所、RO水が4事業所、その他が2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	8
蒸留水	8
RO水	4
その他	2

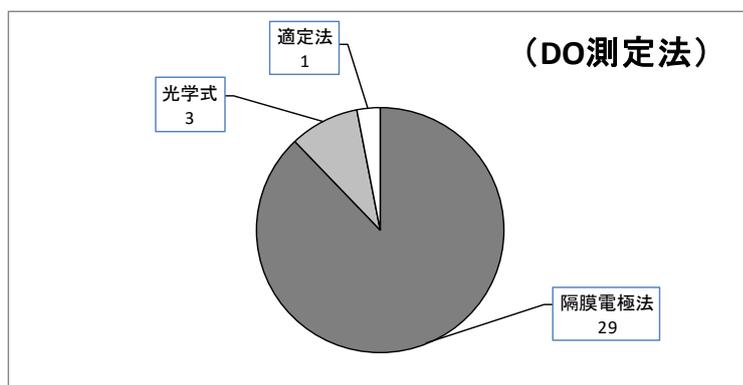
※その他の内訳は以下の通り
純水、市販蒸留水



【DO 測定法】

DO 測定法は、隔膜電極法が29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3事業所であった。

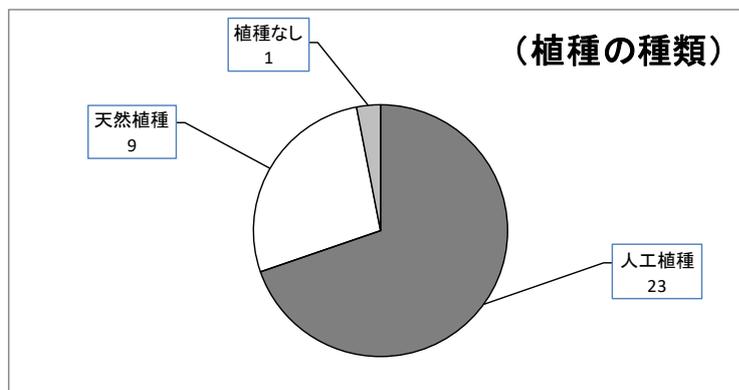
DO測定法	データ数
隔膜電極法	29
光学式	3
適定法	1



【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が、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	23
天然植種	9
植種なし	1



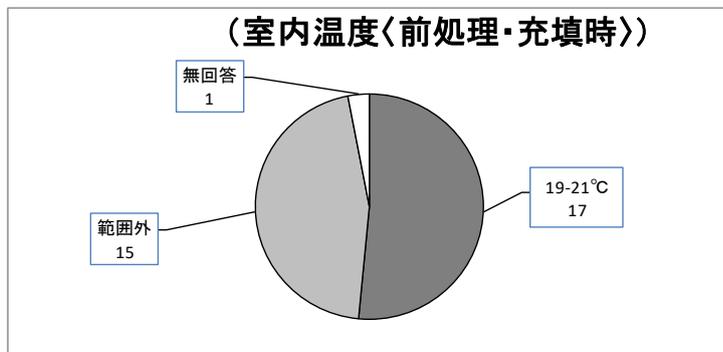
【前処理（充填）時・DO測定時の室温と試料・希釈水の水温】

試料の前処理時、DO測定時の室温は約半数の事業所が適温(20±1℃)で実施していた。

結果に直接影響すると思われる水温については4/5以上の事業所が適温で管理していた。

温度管理①	データ数
19-21℃	17
範囲外	15
無回答	1

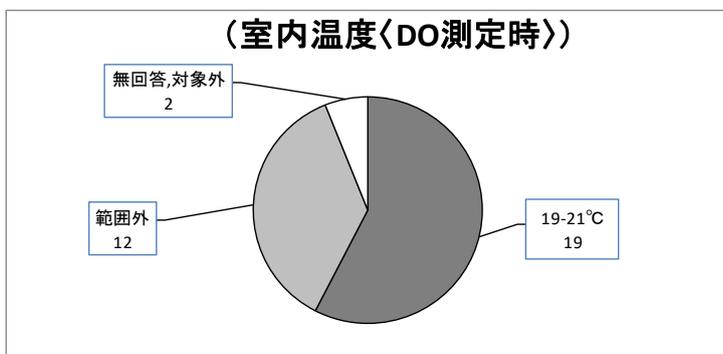
※前処理・充填時



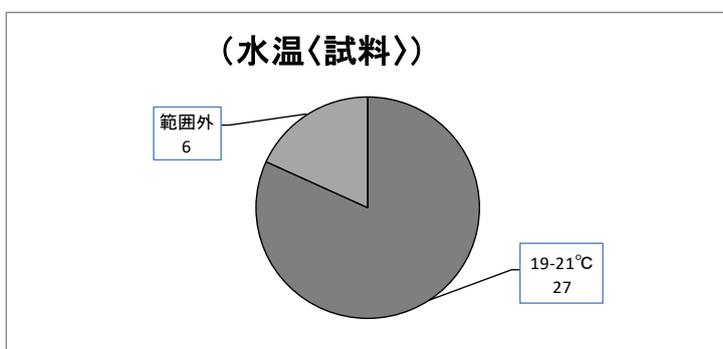
温度管理②	データ数
19-21℃	19
範囲外	12
無回答, 対象外	2

※DO測定時

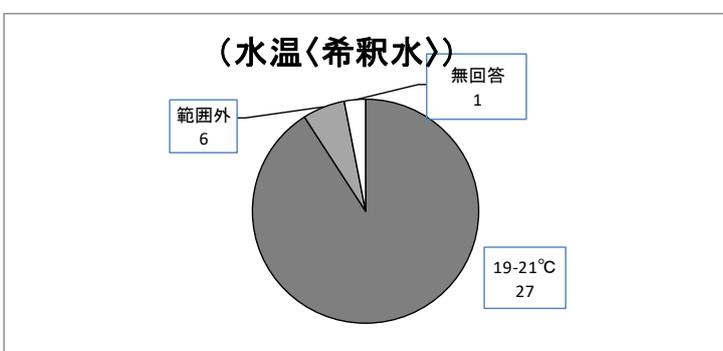
対象外は測定法



温度管理③	データ数
19-21℃	27
範囲外	6
無回答	0



温度管理④	データ数
19-21℃	30
範囲外	2
無回答	1



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、配布後11日以上経過の内の2データがzスコア±2超過であったが、中央値付近のデータもあり明確な傾向は認められなかった。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、今年度はBOD源を変更（糖類+アミノ酸の組み合わせ）とマトリックスの添加を行い、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、今年度も過年度と大差ない結果であった。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。

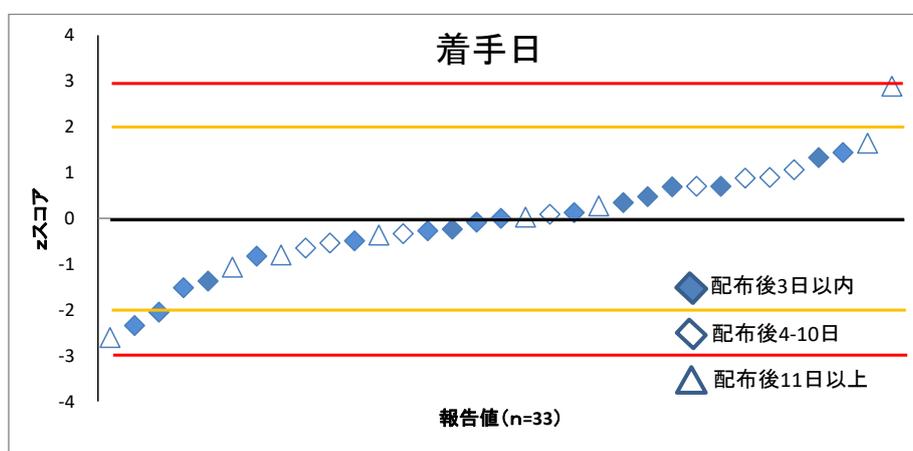


図3. 試料のBOD（zスコア）と分析着手時期の関係

【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弱い正の相関 ($r=0.503$) が認められた。過年度結果より、BOD の精度向上に希釈段階のステップを細かくすること (1.5 倍ずつなど) が有効であることが示唆されたので、その確認も視野において今年度の最適希釈倍率は 2.5 倍として調製した。実際にも 2.5 倍付近の報告が多く過年度の知見がある程度反映されていたが、反面 4 倍以上の報告も見られた。最適希釈倍率の範囲が 1.8 から 3.2 倍程度であるが、それを逸脱しても中央値に近いデータがあることから BOD の分析法が持つ誤差要因の多様性が伺える。

今年度の BOD の変動係数は過年度結果の中間的な値であった。直近 6 年間の BOD 濃度と変動係数の間には、高い負の相関 ($r=0.944$) が認められたが、単純に BOD 濃度が低いためとも考えられる (図 6 参照)。

DO 消費%は、ほぼ規定の範囲 (40~70%) にあったが、明確な傾向は認められなかった。

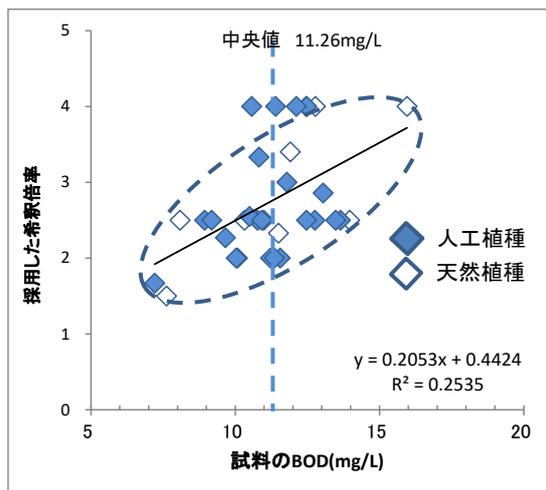


図 4. BOD と希釈倍率の関係 ($r=0.503$)

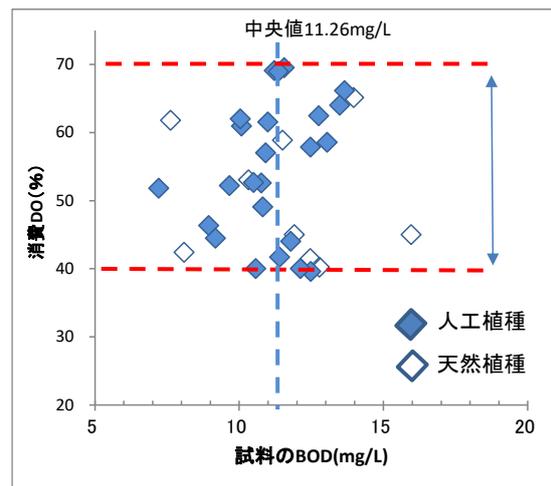


図 5. BOD と採用した DO 消費%の関係

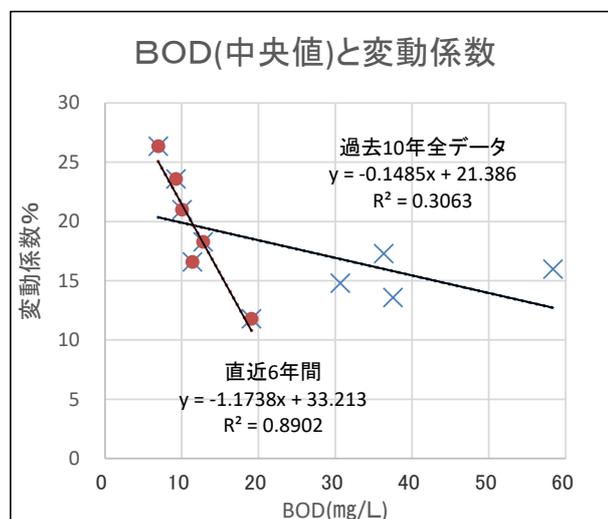


図 6. BOD と変動係数の関係

【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、超過する事業所は少なかった。

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(疑義あり、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。

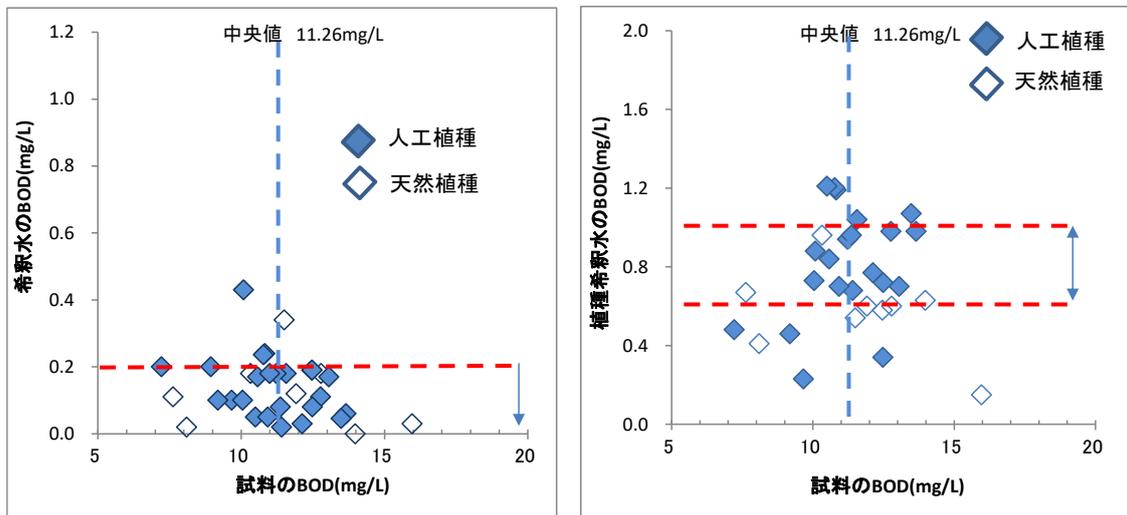


図 7. 試料の BOD と希釈水・植種希釈水の関係

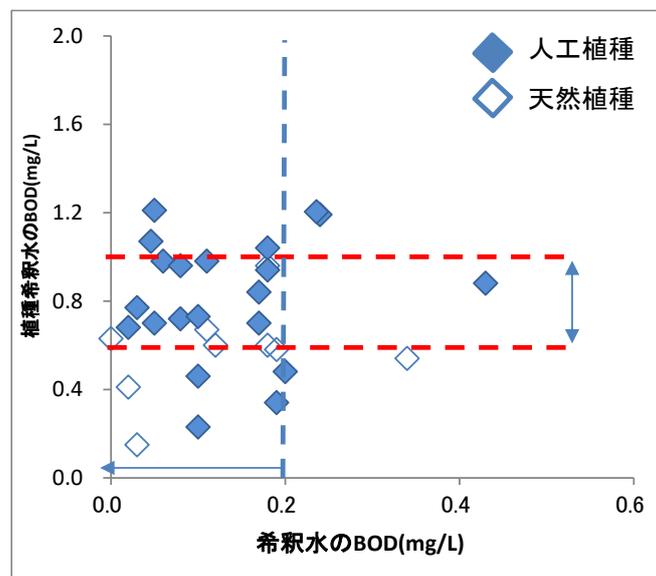


図 8. 希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係

【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（2017～2020 年度）を図 10 に示した。

推奨値の範囲内（210～230 mg/L）の報告は全体の半数を占めたが、過少な報告も同程度あった。推奨値より過小な報告が多いこと、過少でも試料の BOD 結果にあまり影響がないことは過年度と同様であった。調製期待値の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、今年度は弱い正の相関（ $r=0.555$ ）が認められた。今年度を含めた 5 ヶ年の散布図を比べてみると、2019 年度、2020 年度は相関が認められなかった。2017 年度、2018 年度では弱い相関（各 $r=0.611$ 、 $r=0.636$ ）を示したので各年度の変動係数と比較すると、2017 年度から順に 11.8%、18.3%、23.8%、26.4%、16.6% となり、試料の BOD のばらつきが小さくなると相関が高くなる傾向が認められた。この散布図は、濃度の異なる 2 試料の結果を評価する複合評価図に準じると考えられるので、右肩上がりの正の相関を示す場合は系統的誤差が強く、ばらつきが大きい場合は偶然誤差が強くなり正の相関を示さなくなることが示唆される。

JIS K0102の記述によれば、確認溶液は「試験操作の確認」や「希釈水の水質や植種液の活性度の評価」に有用で、「 $220 \pm 10 \text{mg/L}$ から偏差が著しい場合」に操作等に「疑問がある」とされている。しかし、過年度結果も含め、確認溶液の実測値の半数程度が推奨値より低く、文献からの算出値も JIS 推奨値より低いので、この値については目安程度とし固執する必要はないと思われる。先述のように、確認溶液と試料の BOD 濃度の相関性は弱いながらもありそうので、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いる可能性がある。従って、各事業所において管理状況等を検索し、JIS 推奨値にあまりこだわらずに数値の再現性に留意して運用をするほうが良いと思われる。

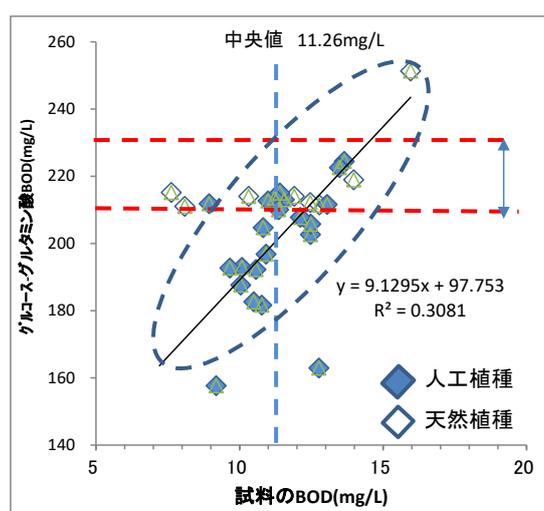


図 9. 試料の BOD と確認溶液の BOD の関係（2021 年度結果、 $r=0.555$ ）

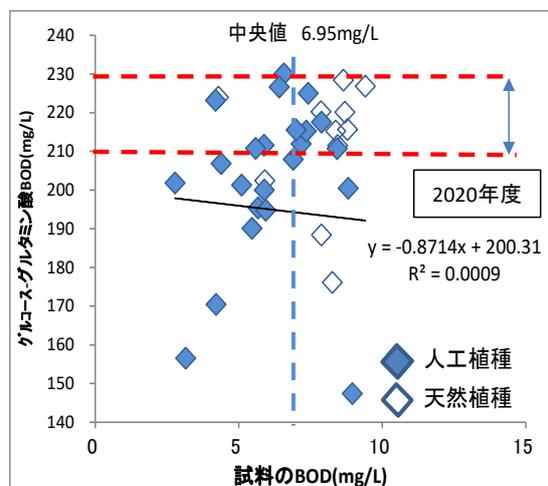
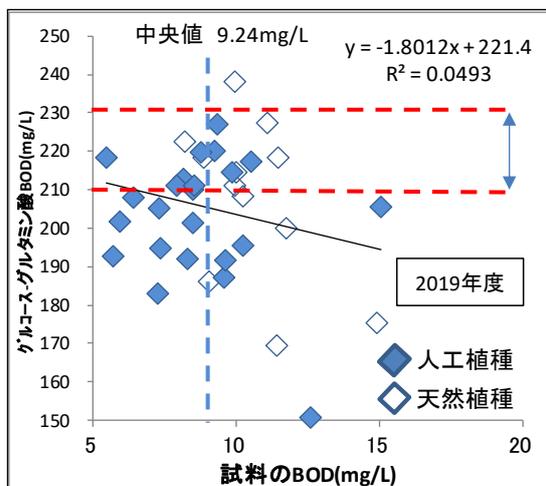
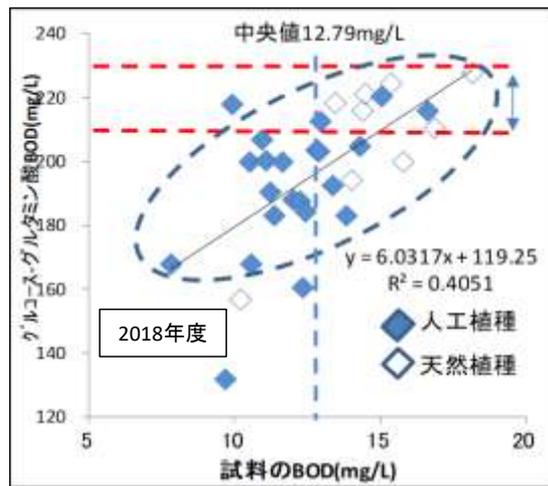
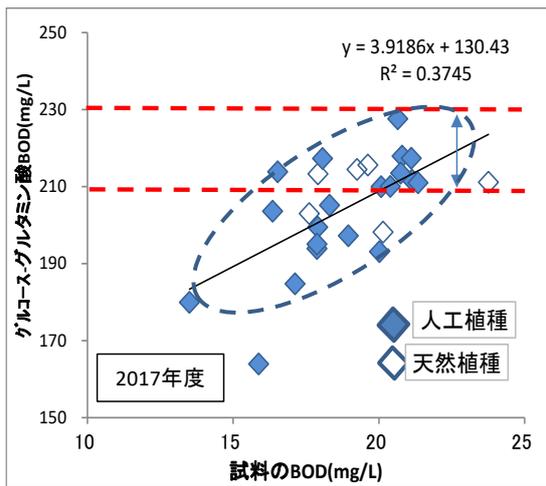


図 10. 試料の BOD と確認溶液 BOD の関係（過年度結果）

【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 についていずれも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。

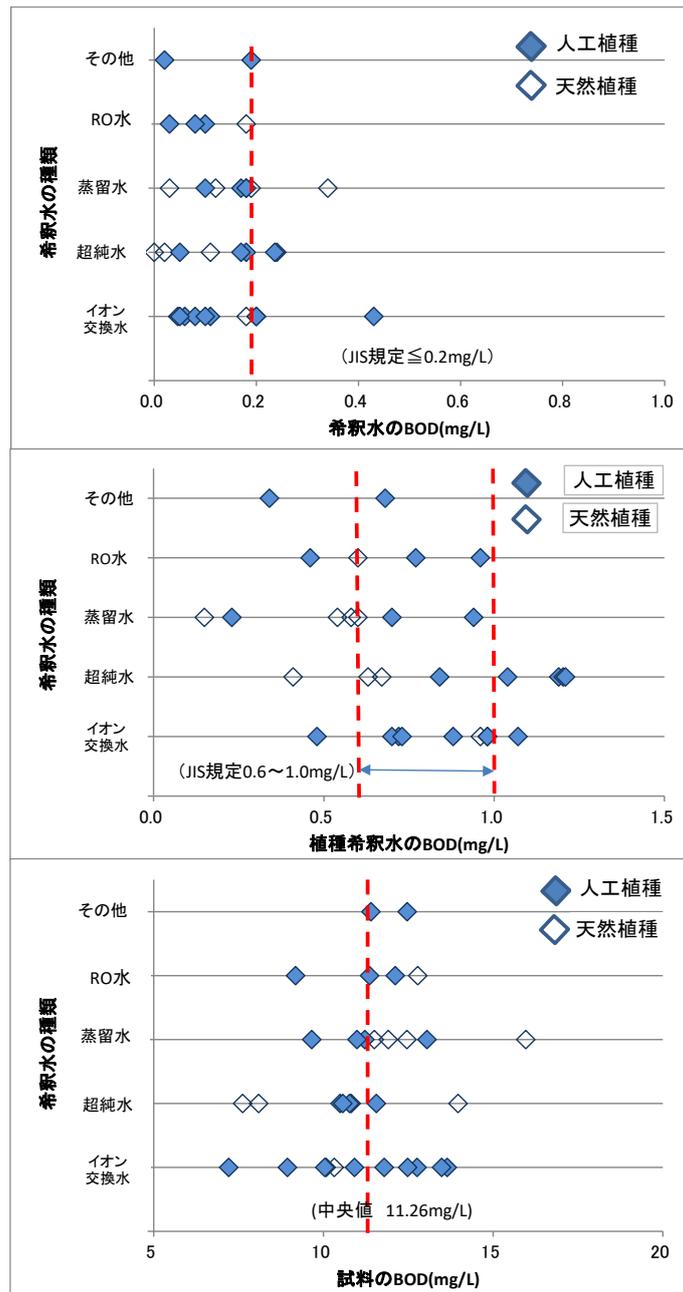


図 11. 使用した水と希釈水・植種希釈水・試料の BOD の関係

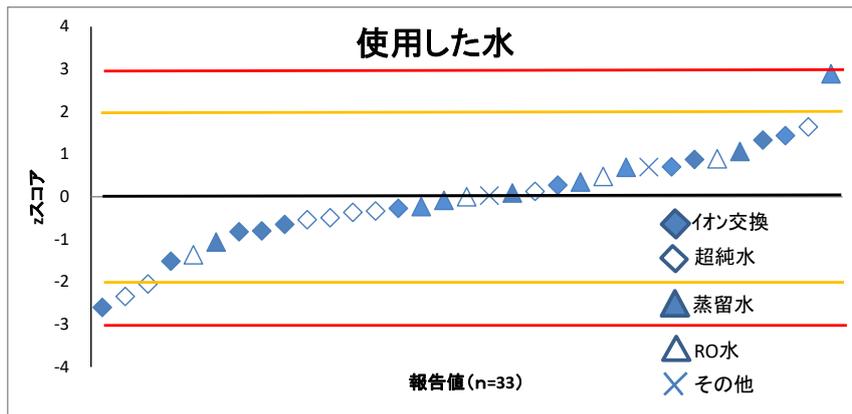


図 12. 試料の BOD (zスコア) と使用した水の関係

【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 4 事業所のみであった。測定法による明瞭な相違は、隔膜電極法が圧倒的多数であったこともあり、認められなかった。

2018 年度に初めて報告があった光学式電極の採用は 3 件で、増加傾向は頭打ちであった。隔膜電極法に比べて利点が多い (反応速度、安定性等) ので、今後も経過を観察する必要がある。

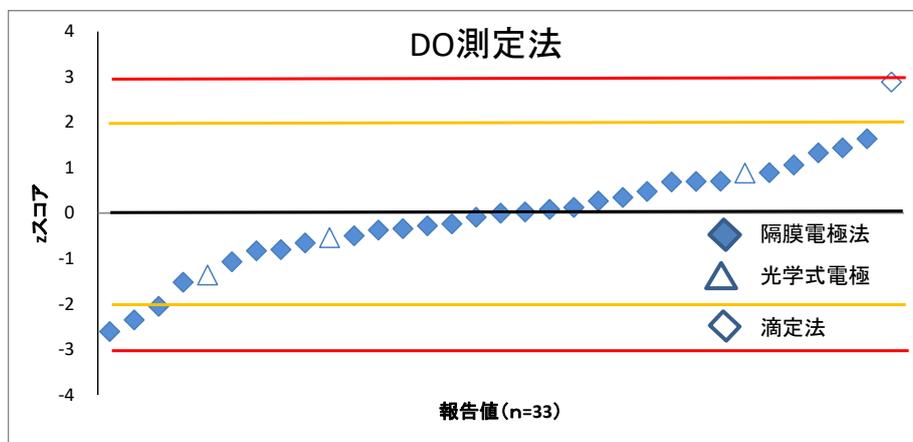


図 13. 試料の BOD と DO 測定法の関係

【温度管理について】

試料の BOD と DO 測定時室温及び試料の水温の関係について図 14、図 15 に示した。

この設問は過年度では、温度管理の有無のみを問うものであったが、明確な傾向は認められなかった。そこで、今年度は直接的に測定時等の室温及び水温について回答いただいた。

BOD 結果に対する影響が特に大きいと思われる DO 測定時の室温と試料の水温について整理したが、明確な傾向は認められなかった。室温より水温について厳密に管理している事業所が多い傾向が認められた。

充填操作や DO 測定時の温度は、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) ので、今後とも留意すべき事項として着目していきたい。なお、今年度は設問の仕方が不適切であったため、設問の意図が伝わらなかった可能性がある。来年度は設問内容を見直し、回答し易いように修正したい。

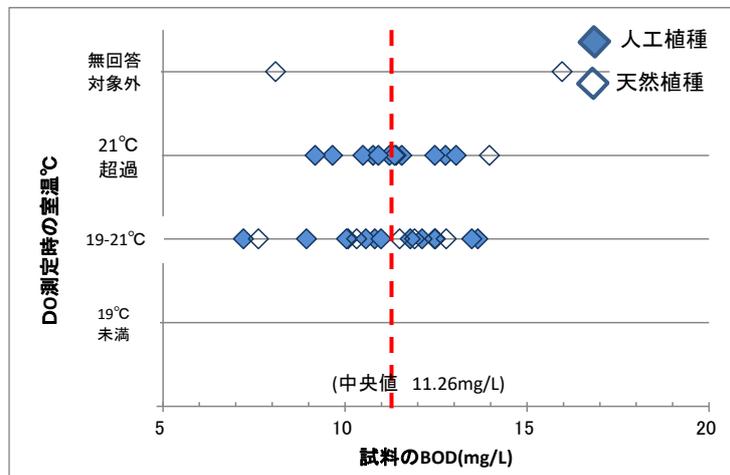


図 14. 試料の BOD と DO 測定時の室温の関係

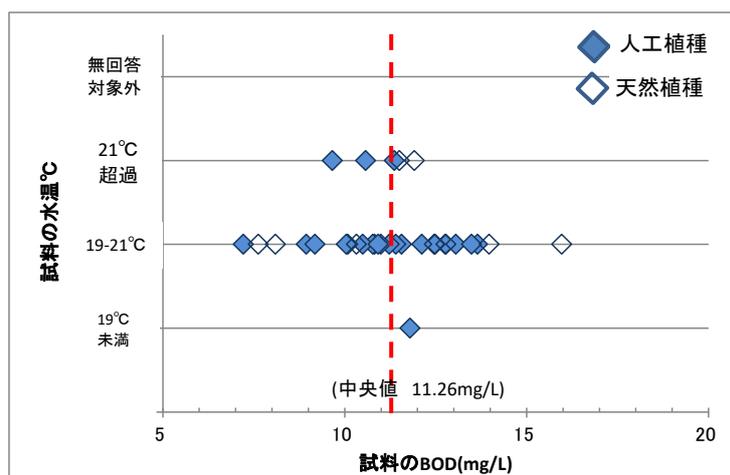


図 15. 試料の BOD と試料の水温の関係

【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16に、両者を分別したヒストグラムを図17に示した。

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傾向が示されている。他の精度管理調査では統計的に有意差が確認された例もあり、普遍的な傾向と考えられていたが、今年度結果では不明確であった。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。

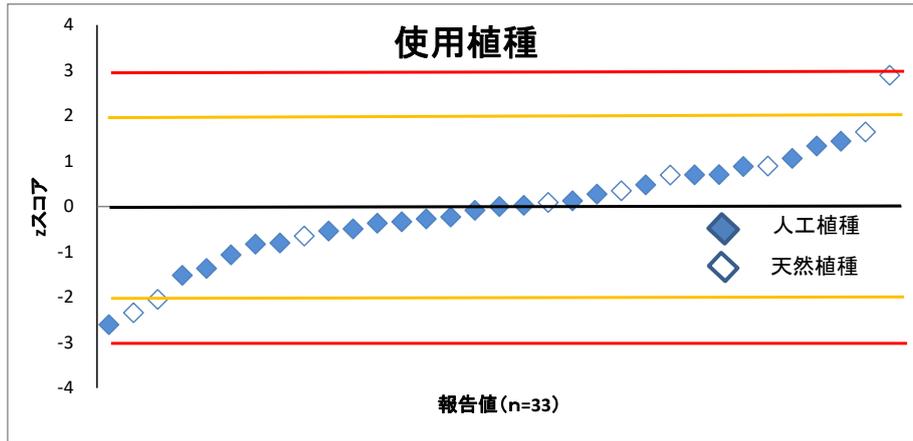


図 15. 試料のBOD（zスコア）と使用した植種の種類の関係

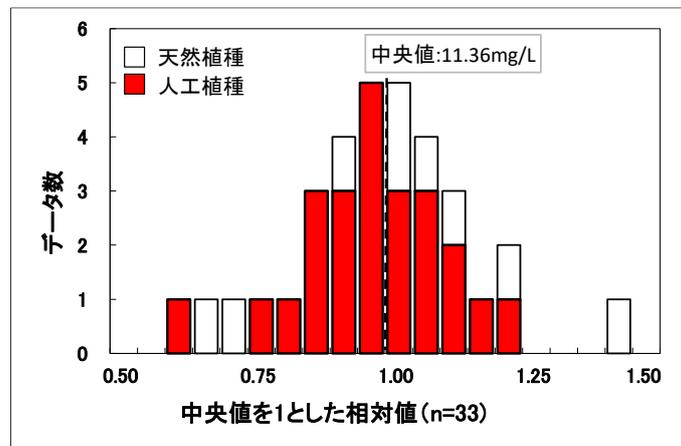


図 16. 報告値のヒストグラム（植種の相違を分別表示）

4. 今年度のまとめ

・2021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33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10mg/Lであった。

・実験結果の概要は、

7.21～15.96mg/Lの範囲で、平均値は11.26mg/Lで、標準偏差は1.86mg/L、変動係数は16.6%、中央値は11.36mg/L、ロバストな変動係数は14.0%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、

- 試験着手時期：明確な傾向なし
- 採用した希釈段階：BOD結果と弱い相関あり
- DO消費%：概ね規定値以内、希釈段階の設定が適切だった
- 希釈水のBOD濃度：明確な傾向なし
- 植種希釈水のBOD濃度：明確な傾向なし
- 確認溶液(グルコース-グルタミン酸溶液)のBOD濃度：BOD結果と弱い相関あり、複合評価
図的取り扱いの可能性が示唆された
- 希釈水の種類：明確な傾向なし
- DO測定法：明確な傾向なし
- 測定時等の室温・水温：明確な傾向なし
- 使用した植種の種類：明確な傾向なし

・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。

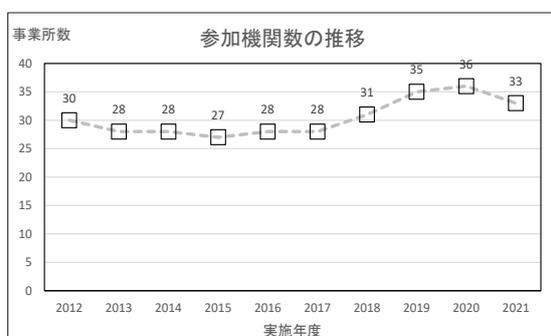
参考文献：

- ・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、249号 (2013～2021)
- ・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)

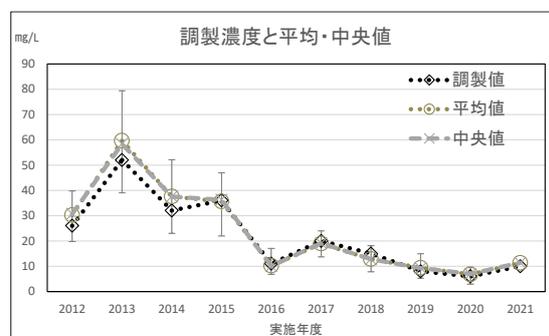
○添付資料【過年度結果概要】

資 1. 共同実験の結果

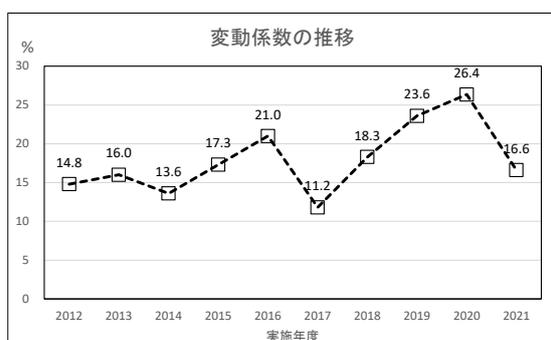
年度	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
参加機関数	30	28	28	27	28	28	31	35	36	33
BOD源	ラクトシ水和物	ラクトシ水和物	ラクトシ水和物	ラクトシ水和物	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース	D(+)-グルコース
	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	L-グルタミン酸	ラクトシ水和物	ラクトシ水和物	L-グルタミン酸
マトリックス	NaCl	水道水	水道水	KNO ₃ +NaCl	無機窒素	NaCl	NaCl	無	無	NH ₄ Cl
滅菌	あり	あり	あり	無	無	無	無	無	無	無
調製濃度 (mg/L)	26	52	32	36	11	20	15	8	6	10
平均値 (mg/L)	30.2	59.6	37.6	35.6	10.2	18.9	12.8	9.4	6.7	11.3
最大値 (mg/L)	39.3	80.7	52.2	46.3	17.2	23.8	18.2	15.0	9.4	16.0
最小値 (mg/L)	19.3	40.2	23.1	21.2	6.9	13.5	7.8	5.4	2.8	7.2
範囲 (mg/L)	20.0	40.4	29.1	25.0	10.3	10.3	10.3	9.6	6.6	8.8
標準偏差 (mg/L)	4.5	9.5	5.1	6.2	2.1	2.1	2.3	2.2	1.8	1.9
変動係数 (%)	14.8	16.0	13.6	17.3	21.0	11.8	18.3	23.6	26.4	16.6
中央値 (mg/L)	30.7	58.4	37.5	36.3	10.1	19.1	12.8	9.2	7.0	11.4



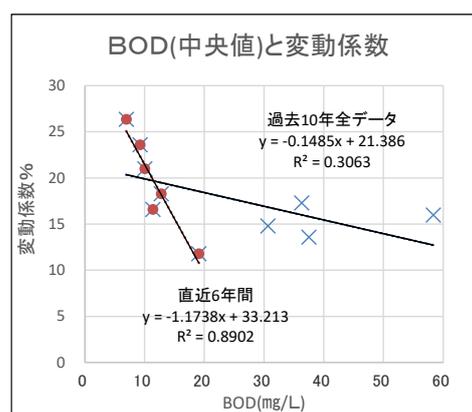
資 2. 参加機関数の推移



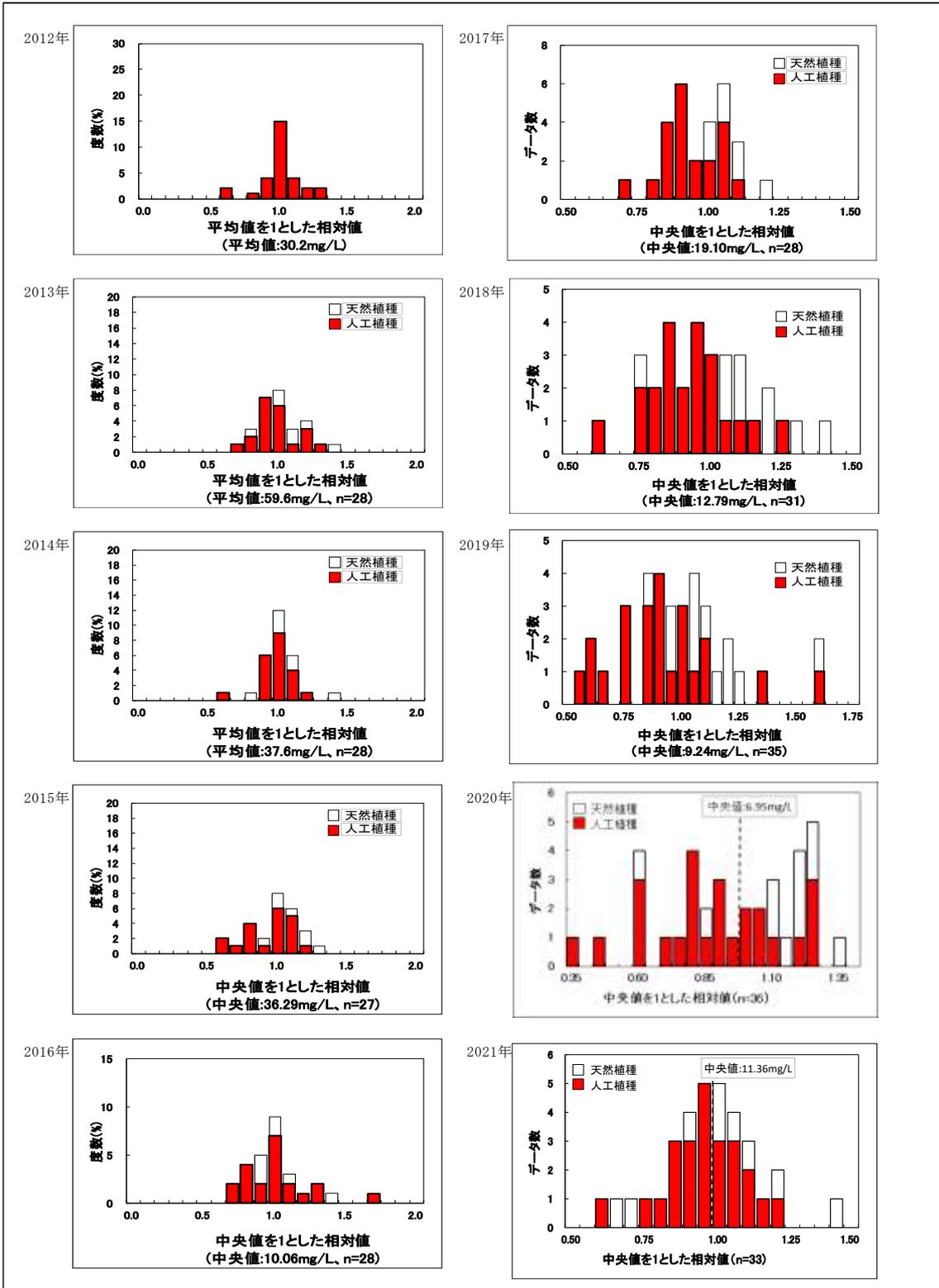
資 3. 調製濃度、平均値、中央値の推移



資 4. 変動係数の推移



資 5. BOD と変動係数の関係



資 6. BOD 報告値のヒストグラム