

# 2022 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

## 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、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。

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の定着に伴い、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。近年では、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、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 11 年目となる「2022 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：2022 年 10 月 19 日着 (ヤマト運輸クール宅急便)

報告期限：2022 年 11 月 18 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 (試料充填時の室温及び DO 計による測定時の室温と水温)、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 29 事業所が参加した。

表 1. 参加事業所一覧

事業所名 (全29事業所)	
アルファー・ラボラトリー(株)	(株)東京久栄
エヌエス環境(株)東京支社 東京分析センター	(株)東京建設コンサルタント
大阿蘇水質管理(株)	東邦化研(株)
(株)環境管理センター 北関東技術センター	内藤環境管理(株)
(株)環境技研 戸田テクニカルセンター	日本総合住生活(株)
(株)環境工学研究所	(株)本庄分析センター
(株)環境総合研究所	前澤工業(株)
(株)環境テクノ	山根技研(株)
(株)関東環境科学	ラボテック(株)
(株)熊谷環境分析センター	(一社)埼玉県浄化槽協会
(株)建設環境研究所	(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	(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 西部支所	(株)環境分析研究所
埼玉ゴム工業(株)	(株)日本化学環境センター
(株)高見沢分析化学研究所	

※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	900
ラクトース・1水和物		900
L-グルタミン酸		300
塩化アンモニウム		1200

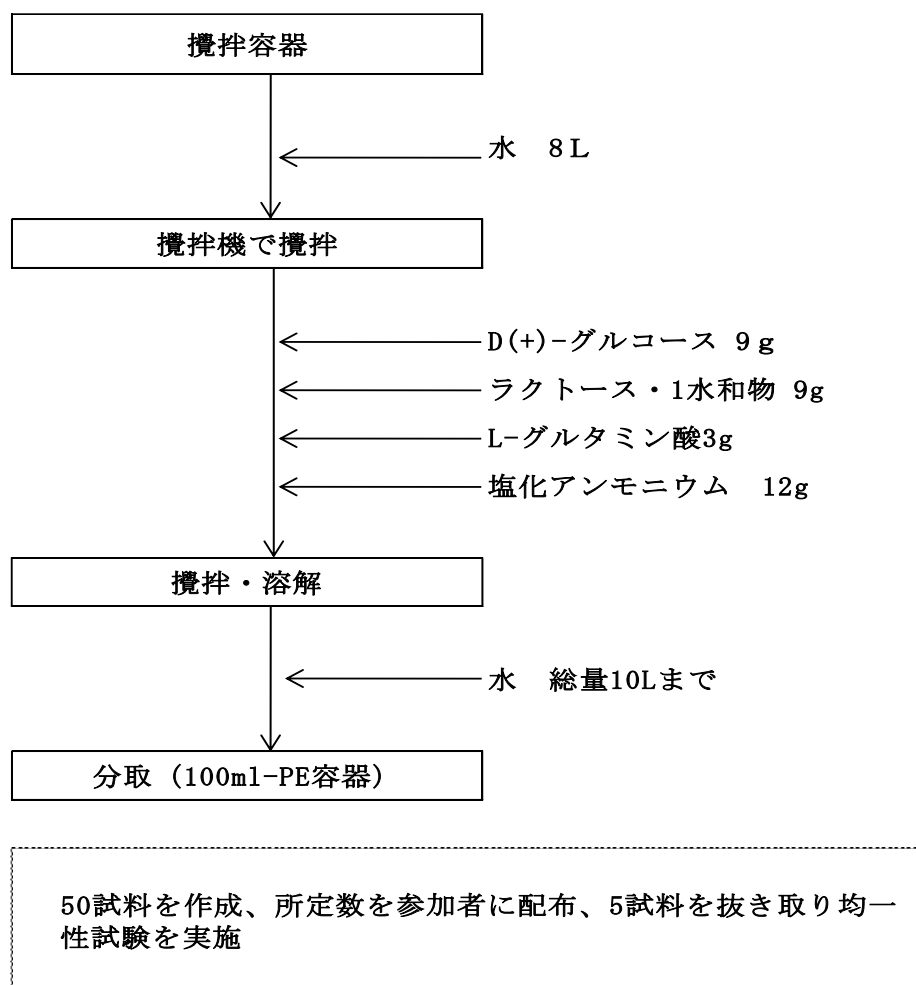


図1. 調製フロー

【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23mg/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23

表5. 調製期待値の計算方法

グルコース	化学式：C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
分解過程：C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> + 12O ⇒ 6CO <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub> O	
グルコース1gの分解に要する理論酸素量は (12×15.9994)÷180.1572=1.0657g	
ラクトース1水和物	化学式：C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> ・H <sub>2</sub> O
分解過程：C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> ・H <sub>2</sub> O + 24O ⇒ 12CO <sub>2</sub> + 12H <sub>2</sub> O	
ラクトース1水和物1gの分解に要する理論酸素量は (24×15.9994)÷360.3144=1.0657g	
L-グルタミン酸	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH
HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )COOH + 9O ⇒ 5CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub>	
L-グルタミン酸1gの分解に要する理論酸素量は (9×15.9994)÷147.1307=0.9787g	
文献(徳平ら_1970_用水と廃水、Vol.12, No.2, P90-)より	
BODの酸化率は	
グルコース	56%
ラクトース1水和物	41%
L-グルタミン酸	58%
又は	77% 平均⇒ 68%
よって	
900×1.0657×0.56+900×1.0657×0.41 +300×0.9787×0.68=509.7735mgO/L	
従って、試料溶液の期待値は	
509.7735÷50 =22.600≒ 23mg/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=1.5%、容器間のばらつきは RSD=1.7%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=21.1%）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 %
2	1	800.4	810.7	13.6	1.7%
	2	805.7			
	3	826.1			
11	1	813.2	817.0	7.6	0.9%
	2	812.0			
	3	825.7			
31	1	818.5	827.7	8.6	1.0%
	2	835.5			
	3	829.0			
41	1	813.1	805.5	7.2	0.9%
	2	798.7			
	3	804.7			
50	1	820.0	823.9	5.4	0.7%
	2	830.0			
	3	821.6			
総平均		816.9	-	-	-
容器内のばらつき				12.59	1.5%
容器間のばらつき				14.28	1.7%

## 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、11.70~42.84mg/L の範囲で、平均値は 26.64mg/L、中央値は 26.67mg/L であり、目標調製濃度 (23 mg/L) よりやや高かった。標準偏差は 5.63mg/L、変動係数は 21.1% で、過去 5 年間の結果 (変動係数 11.8%、18.3%、23.6%、26.4%、16.6%) と同程度であった。ヒストグラムを見ると、中央値付近にピークを持つが、両端に離れた値を持ち、ばらつきの大き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 15.2% と良好とはいえない値であった。

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% で棄却された報告値が 1 データあった。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、「不満足」 ( $3 < |z|$ ) と判定された報告値が 2 データあった。

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	11.70	28.37	26.33	22.22	29.94	28.90	26.67	21.11	27.54	25.39
事業所No	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
BOD結果	34.93	32.54	25.89	23.44	33.65	27.4	19.92	28.00	28.29	42.84
事業所No	21	22	23	24	25	26	27	28	29	単位
BOD結果	28.93	23.47	22.93	22.11	28.49	25.54	24.4	20.52	31.2	mg/L

表 8. 基本統計量

定基本統計量表		データ
データ数	n	29
平均値	$\bar{x}$	26.643
最大値	max	42.840
最小値	min	11.700
範囲	R	31.140
標準偏差	s	5.633
変動係数	RSD%	21.1
中央値(メジアン)	$\bar{x}$	26.670
第1四分位数	Q1	23.440
第3四分位数	Q3	28.900
四分位数範囲	IQR	5.460
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	4.047
ロバストな変動係数	%	15.2
平方和	S	888.481
分散	V	31.731

表 9. 標準化係数 (Grubbs の棄却検

No.	STA.	No.	STA.
1	-2.653	16	0.134
2	0.307	17	-1.194
3	-0.056	18	0.241
4	-0.785	19	0.292
5	0.585	20	2.875
6	0.401	21	0.406
7	0.005	22	-0.563
8	-0.982	23	-0.659
9	0.159	24	-0.805
10	-0.223	25	0.328
11	1.471	26	-0.196
12	1.047	27	-0.398
13	-0.134	28	-1.087
14	-0.569	29	0.809
15	1.244		
危険率5%			
n=29		±2.730	
★危険率5%で棄却データ1			

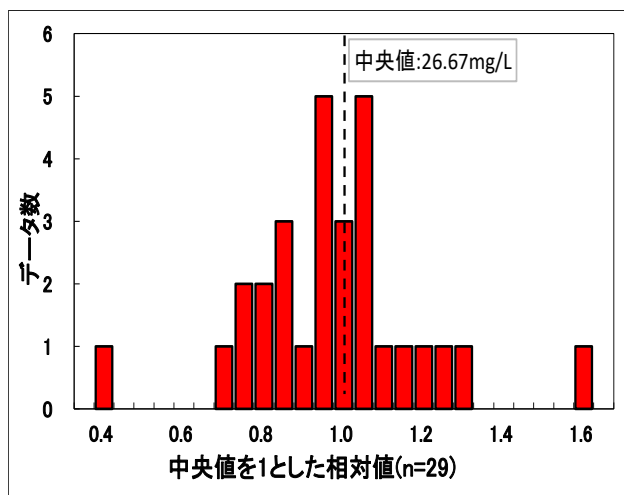


図 2. 報告値のヒストグラム

表 10. 各事業所の z スコア

No.	zスコア	No.	zスコア
1	-3.699	16	0.180
2	0.420	17	-1.668
3	-0.084	18	0.329
4	-1.099	19	0.400
5	0.808	20	3.995
6	0.551	21	0.558
7	-	22	-0.791
8	-1.374	23	-0.924
9	0.215	24	-1.127
10	-0.316	25	0.450
11	2.041	26	-0.279
12	1.450	27	-0.561
13	-0.193	28	-1.519
14	-0.798	29	1.119
15	1.725		
z=±2~±3 →		1データ	
z<-3、z>3 →		2データ	
★Zスコア: ±2超過が1、±3超過が2			

### 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。

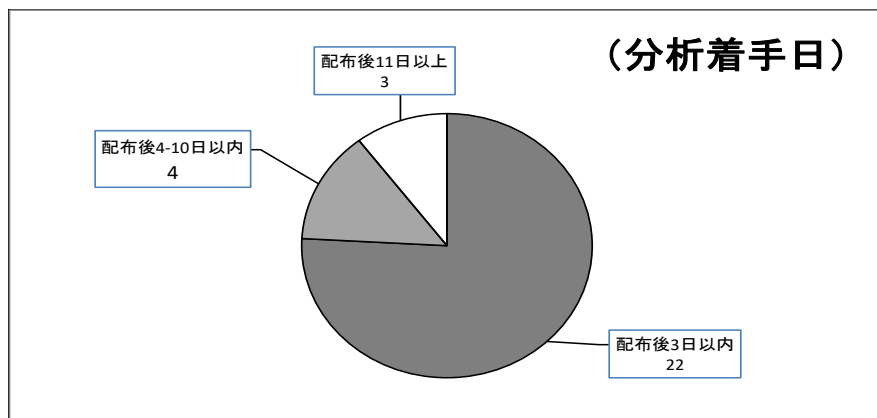
表中の網掛けは、着手日が配布後 11 日目以上（10 月 19 日を 1 日目とする）、希釈水・植種希釈水・確認溶液の BOD が JIS 規定値・推奨値から逸脱、室温・水温 20±1℃から逸脱したデータを、下線付斜字は、疑義があるデータを示す。

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
実施日	開始	10/19	10/19	10/20	10/20	10/19	10/20	10/20	10/21	10/28	10/21
	終了	10/24	10/24	10/25	10/25	10/24	10/25	10/25	10/26	11/2	10/26
採用倍率		2.00	8.00	5.00	4.00	5.00	8.00	8.00	5.00	8.00	8.00
DO消費%		69.60	48.23	61.00	70.00	67.80	46.35	45.08	47.84	44.00	40.00
希釈水BOD		0.16	0.08	0.13	0.06	0.07	0.21	0.11	0.12	0.00	0.20
植種希釈水BOD		0.60	0.79	1.56	0.52	1.73	0.82	0.77	0.28	0.56	0.65
グロコース・グリン酸混合液BOD		210.43	197.19	202.53	194.00	235.50	180.83	219.50	166.69	196.62	204.80
希釈水のベース		イソ交換	無回答	イソ交換	超純水	蒸留水	純水	RO水	純水	RO水	イソ交換
DO測定方法		隔膜	無回答	隔膜	隔膜	滴定	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜
室温 ℃	充填時	20.0	無回答	23.6	21.2	20.0	20.0	22.0	20.5	20.0	20.0
	DO1測定時	20.0	無回答	19.5	21.5	20.0	20.0	22.0	20.7	20.0	20.0
	DO2測定時	20.0	無回答	19.5	22.0	19.5	20.0	20.0	20.6	20.0	20.0
水温 ℃	DO1測定時	20.0	無回答	19.5	21.0	-	21.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	DO2測定時	20.1	無回答	19.5	20.2	-	20.3	20.0	20.0	20.6	20.0
植種の種類		天然	無回答	人工	人工	天然	天然	人工	人工	人工	人工
		下水	無回答	BODシート*	BODシート*	河川水	浄化槽流入水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*
事業所No		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
実施日	開始	10/20	10/26	11/2	10/19	10/19	10/19	10/20	10/20	10/19	10/21
	終了	10/25	10/31	11/7	10/24	10/24	10/24	10/25	11/2	10/24	10/26
採用倍率		8.00	8.00	8.00	5.00	8.00	8.00	5.00	8.00	6.38	13.33
DO消費%		53.40	53.10	45.00	56.22	50.00	47.00	52.68	47.00	55.35	47.27
希釈水BOD		0.09	0.12	0.00	0.04	0.10	0.06	0.04	0.20	0.15	0.44
植種希釈水BOD		0.78	0.94	0.77	0.41	0.96	0.73	0.90	0.92	0.56	1.00
グロコース・グリン酸混合液BOD		226.11	215.17	194.22	180.25	224.74	198.90	183.72	209.70	217.07	217.92
希釈水のベース		イソ交換	RO水	蒸留水	RO水	イソ交換	RO水	イソ交換	イソ交換	蒸留水	超純水
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	光学	隔膜	隔膜	光学	隔膜	隔膜	隔膜
室温 ℃	充填時	20.3	20.0	25.5	21.0	20.0	19.4	20.5	23.0	22.9	21.6
	DO1測定時	20.0	20.0	25.5	21.0	20.0	19.4	20.5	23.0	20.0	21.6
	DO2測定時	20.1	20.0	19.0	21.0	20.0	20.2	20.8	23.0	20.0	21.0
水温 ℃	DO1測定時	20.0	21.0	22.6	20.8	20.0	20.8	20.2	20.5	20.1	20.3
	DO2測定時	20.3	20.1	20.1	20.1	20.0	19.5	20.3	20.2	20.1	20.1
植種の種類		人工	人工	人工	人工	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*	浄化槽流入水	BODシート*	BODシート*	下水上澄	BODシート*
事業所No		21	22	23	24	25	26	27	28	29	
実施日	開始	11/4	10/20	10/20	10/20	10/27	10/28	10/19	11/4	10/20	
	終了	11/9	10/25	10/25	10/25	11/1	11/2	10/24	11/9	10/25	
採用倍率		5.33	5.00	5.00	5.00	5.10	5.00	6.00	10.00	8.00	
DO消費%		60.00	55.10	55.64	55.01	68.80	62.00	51.60	51.24	51.50	
希釈水BOD		0.39	0.03	0.09	0.20	0.18	0.24	0.10	0.19	0.20	
植種希釈水BOD		0.43	0.37	0.68	74.86	0.78	0.90	1.06	0.94	0.98	
グロコース・グリン酸混合液BOD		224.07	197.42	209.13	215.01	218.18	191.48	210.92	213.00	210.99	
希釈水のベース		RO水	超純水	超純水	イソ交換	超純水	超純水	超純水	イソ交換	蒸留水	
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	光学	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	
室温 ℃	充填時	20.0	20.1	20.2	20.1	22.0	20.3	23.0	22.5	20.0	
	DO1測定時	20.0	20.1	20.2	20.2	22.0	無回答	20.0	22.5	20.0	
	DO2測定時	20.0	19.9	20.3	20.1	22.0	無回答	22.0	22.0	20.0	
水温 ℃	DO1測定時	20.0	20.6	19.7	20.0	21.1	20.5	20.0	20.0	20.9	
	DO2測定時	20.0	19.4	20.1	20.0	20.0	無回答	20.0	20.0	19.5	
植種の種類		人工	天然	天然	人工	人工	人工	人工	天然	人工	
		BODシート*	土壌抽出液	下水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	河川水	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、グロコース・グリン酸混合液BOD：JISの推奨値からの逸脱											
○室温、水温：20±1℃からの逸脱											
下線付斜字のデータについて											
○植種希釈水のBOD：疑義があるデータ（植種液のデータと推定される）											

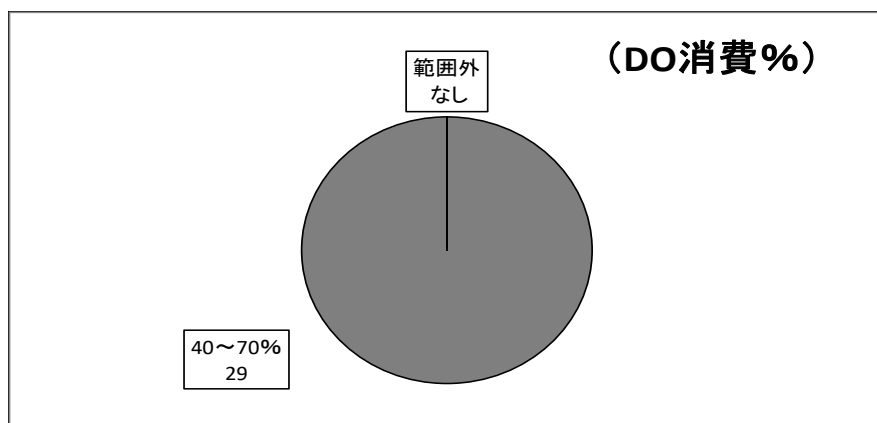
### 【分析着手日】

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、4 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 3 事業所あった。



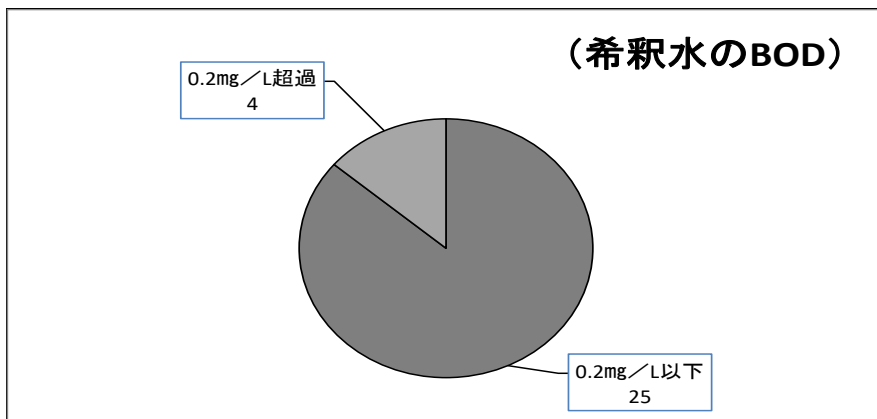
### 【DO 消費%】

採用した DO 消費%は、全ての事業所が規定の範囲内（40～70%）であった。



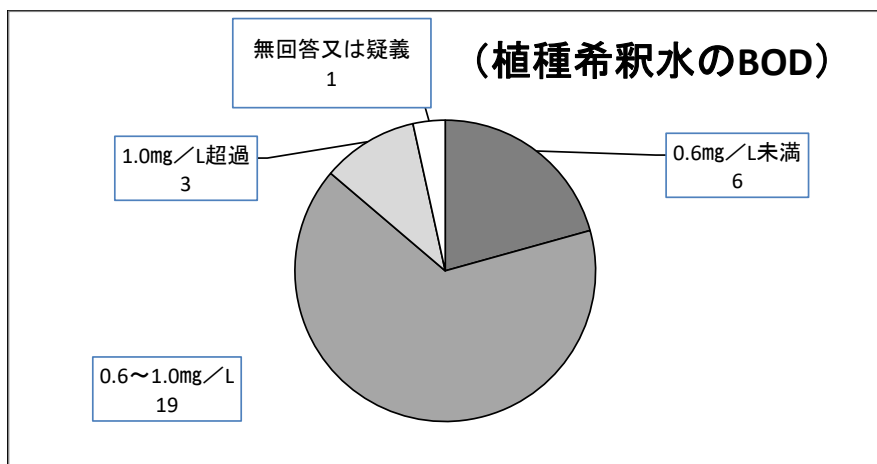
### 【希釈水、植種希釈水及び確認溶液の BOD】

希釈水の BOD は、大部分が規定内であったが、4 事業所が規定の範囲（ $\leq 0.2 \text{ mg/L}$ ）を超過していた。

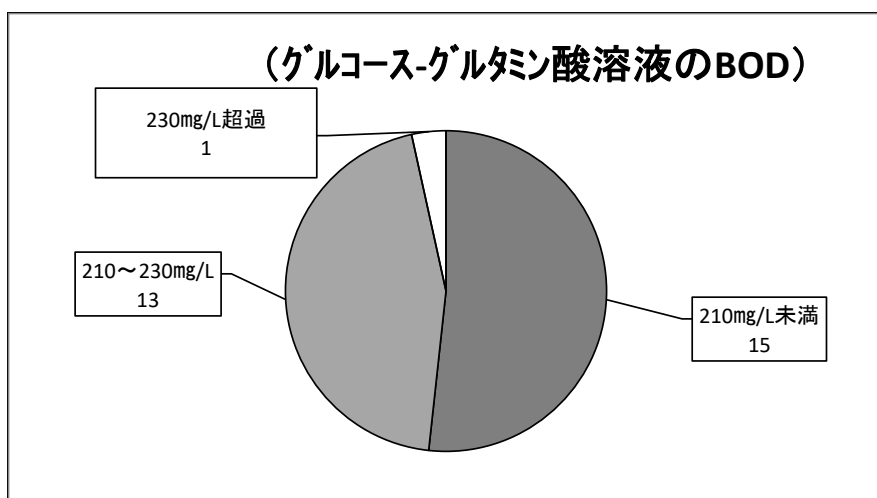




植種希釈水の BOD は、9 事業所が規定の範囲（0.6～1.0 mg/L）を外れており、昨年度と同様に全体の 1/3 を占めたが、ほぼ既定の範囲に近かった。別の 1 事業所は明らかな異常値（74.86 mg/L）を報告しており集計上は疑義のあるデータとして取り扱った。植種原液の BOD を報告したものと推定される。

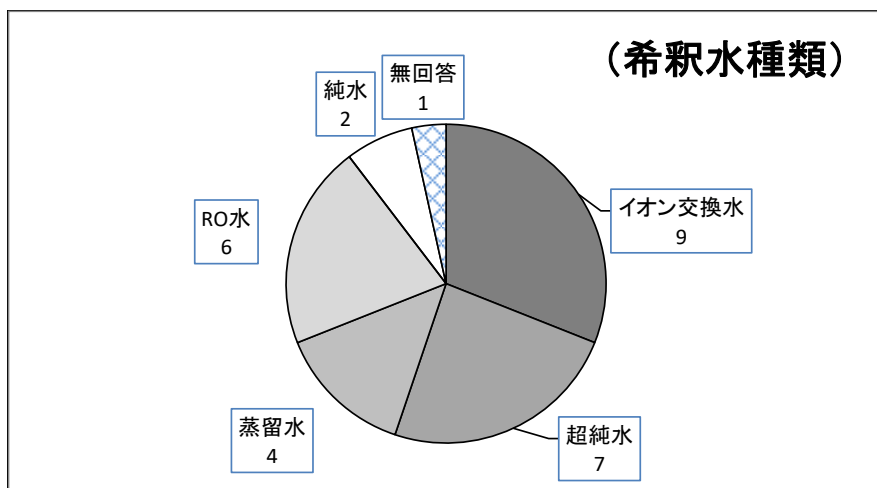


確認溶液の BOD は、推奨範囲内（220±10 mg/L）が半数以下の 13 事業所に止まり、他は推奨範囲を外れていた。このうち、推奨範囲より高いのは 1 事業所で、半数以上の 15 事業所で推奨範囲より低い結果であった。



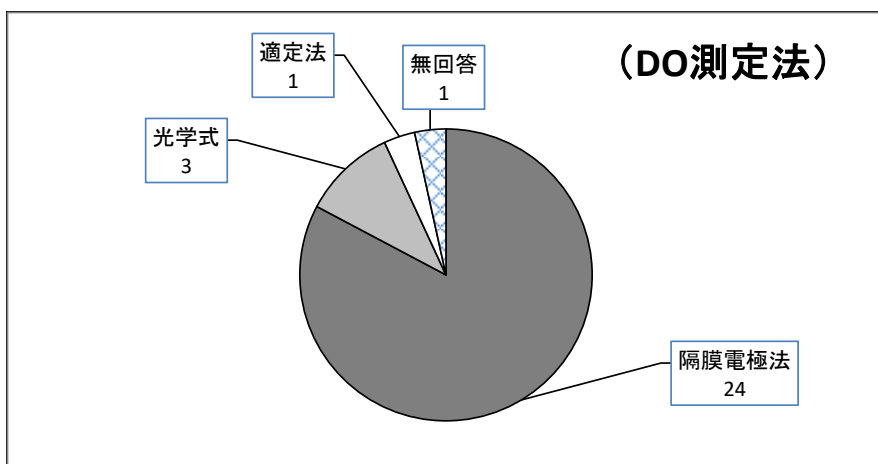
### 【使用した希釈水の種類】

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、次いで超純水で7事業所、RO水が6事業所であった。かつてはCOD、BOD分析で推奨されていた蒸留水は4事業所にとどまり、その他（純水）が2事業所の順であった。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、RO水の採用が増加しているなど多様化の傾向がみられた。



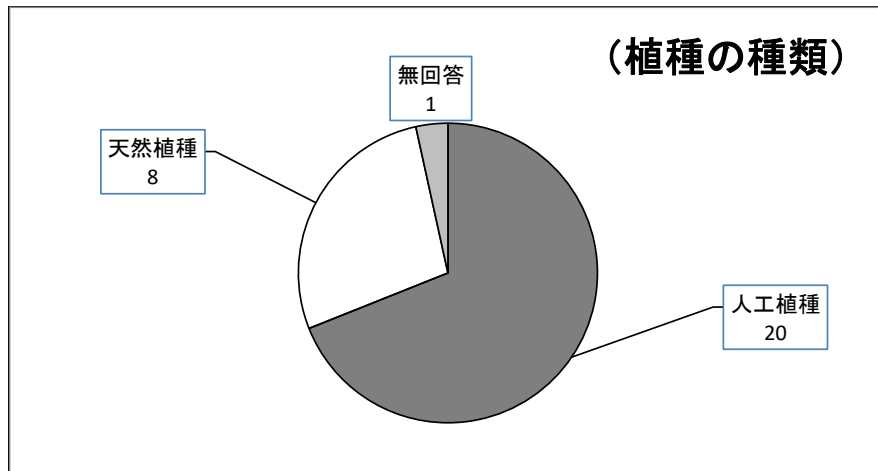
### 【DO測定法】

DO測定法は、隔膜電極法が24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。



### 【使用植種の種類】

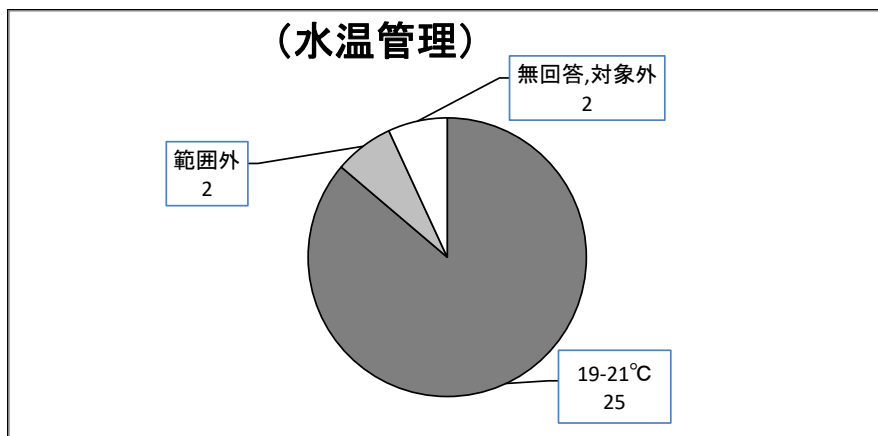
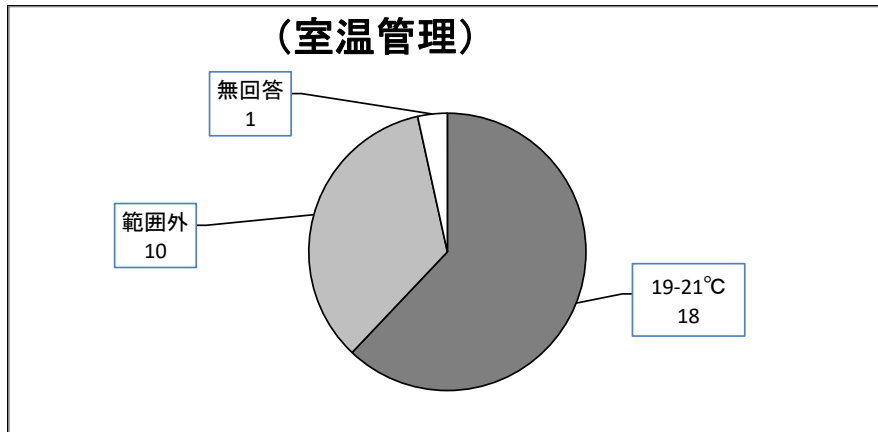
使用植種は、人工植種使用が 20 事業所を占め、過年度と同様に主流となっていることが確認されたが、反面で、天然植種も根強く使用が継続されていることも確認された。



### 【室温（充填時、D01・D02 測定時）と水温（D01・D02 測定時）の管理】

室温管理については、およそ 1/3 の事業所が適温 ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 範囲外で実施していた。

結果に直接影響すると思われる D0 測定時の水温については 4/5 の事業所が適温で管理していた。



### 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なかった。

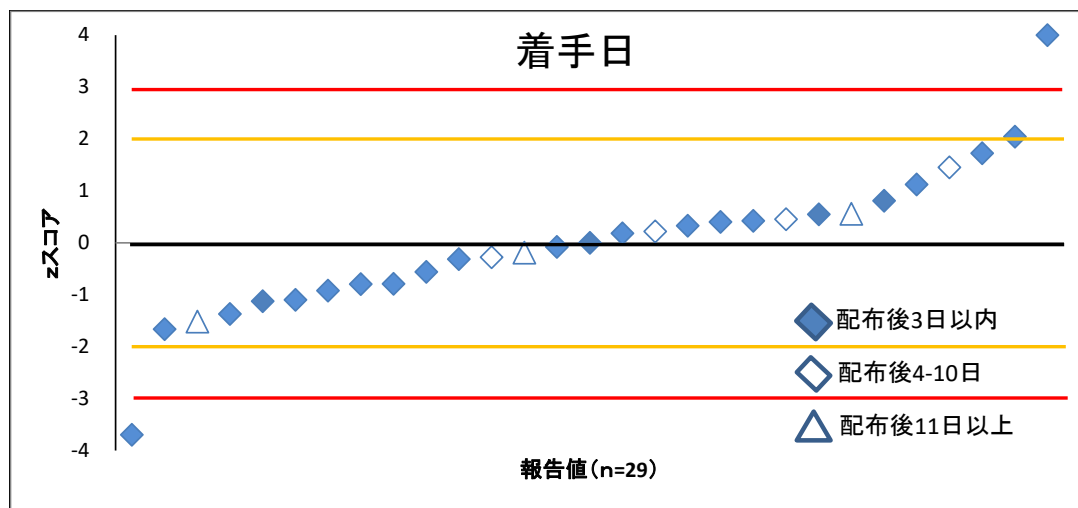


図 3. 試料の BOD (z スコア) と分析着手時期の関係

#### 【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 ( $r=0.711$ ) が認められた。過年度結果では、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が、今年も同様の傾向で理想的な希釈倍率は 6 倍程度と推定された。

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

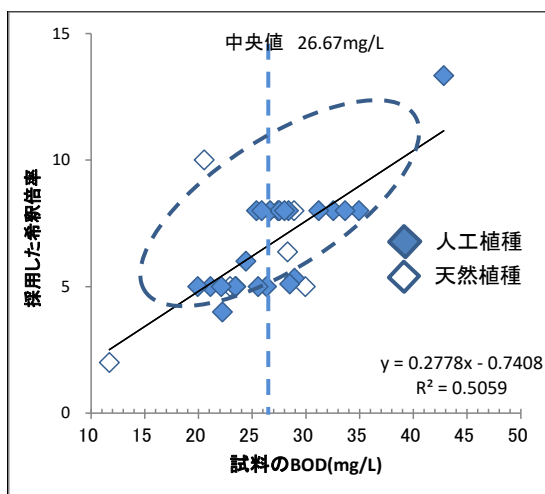


図 4. BOD と希釈倍率の関係 ( $r=0.503$ )

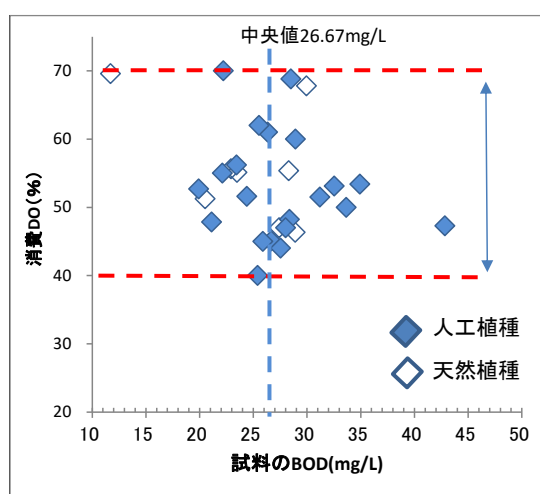


図 5. BOD と採用した DO 消費%の関係

【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、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、規程の範囲 ( $0.6 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ ) 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。

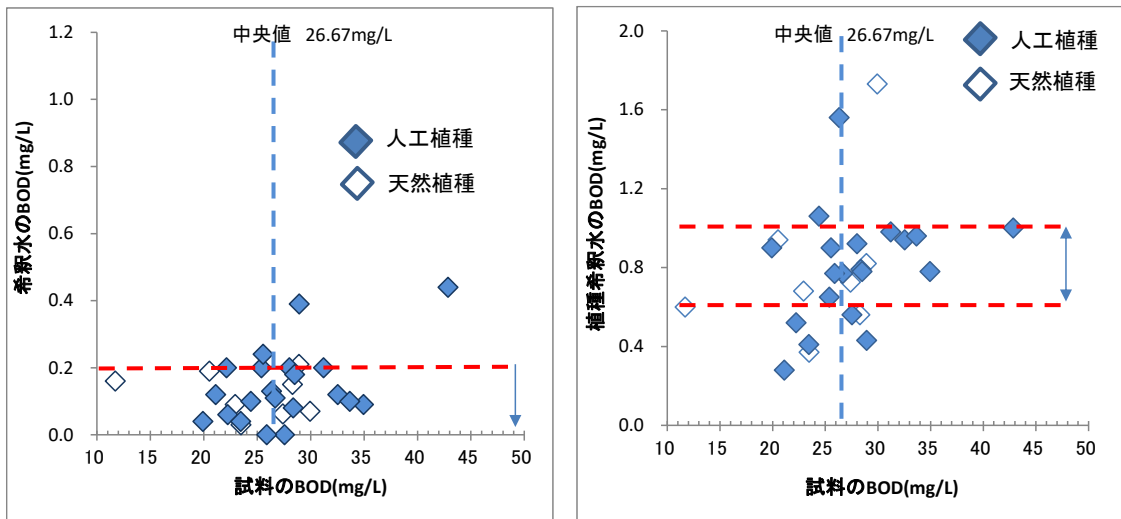


図 6. 試料の BOD と希釈水・植種希釈水の関係

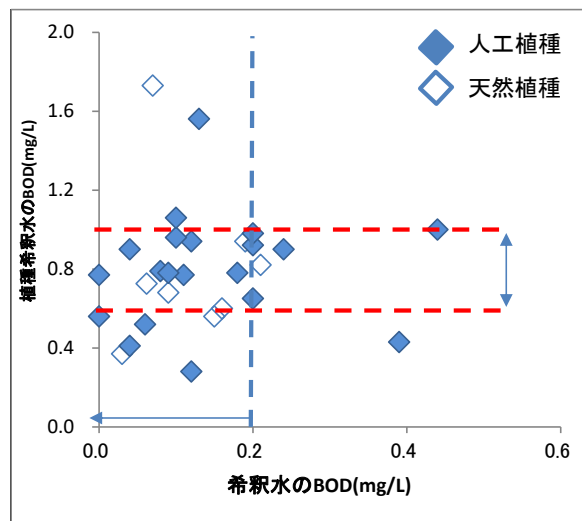


図 7. 希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係

### 【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（2018～2021 年度）を図 9 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、今年度は極弱い正の相関（ $r=0.422$ ）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 年度は正の相関が認められなかった。2018 年度、2021 年度では弱い相関（各  $r=0.636$ 、 $r=0.555$ ）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 18.3%、23.8%、26.4%、16.6%、21.1% 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、「 $220 \pm 10$  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、絶対値については目安程度とし固執する必要はあまりないと思われる。

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で、事業所ごとの条件（雰囲気、植種の種類、操作手順など）によってばらついている可能性がある。従って、各事業所において管理状況等を懸案し、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。

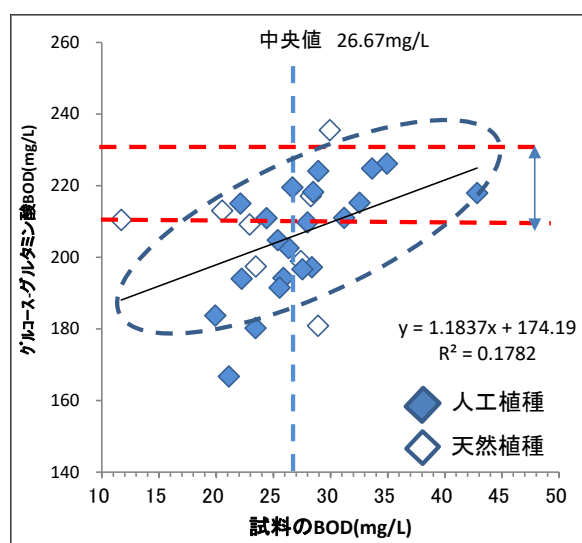


図 8. 試料の BOD と確認溶液の BOD の関係（2022 年度結果、 $r=0.422$ ）

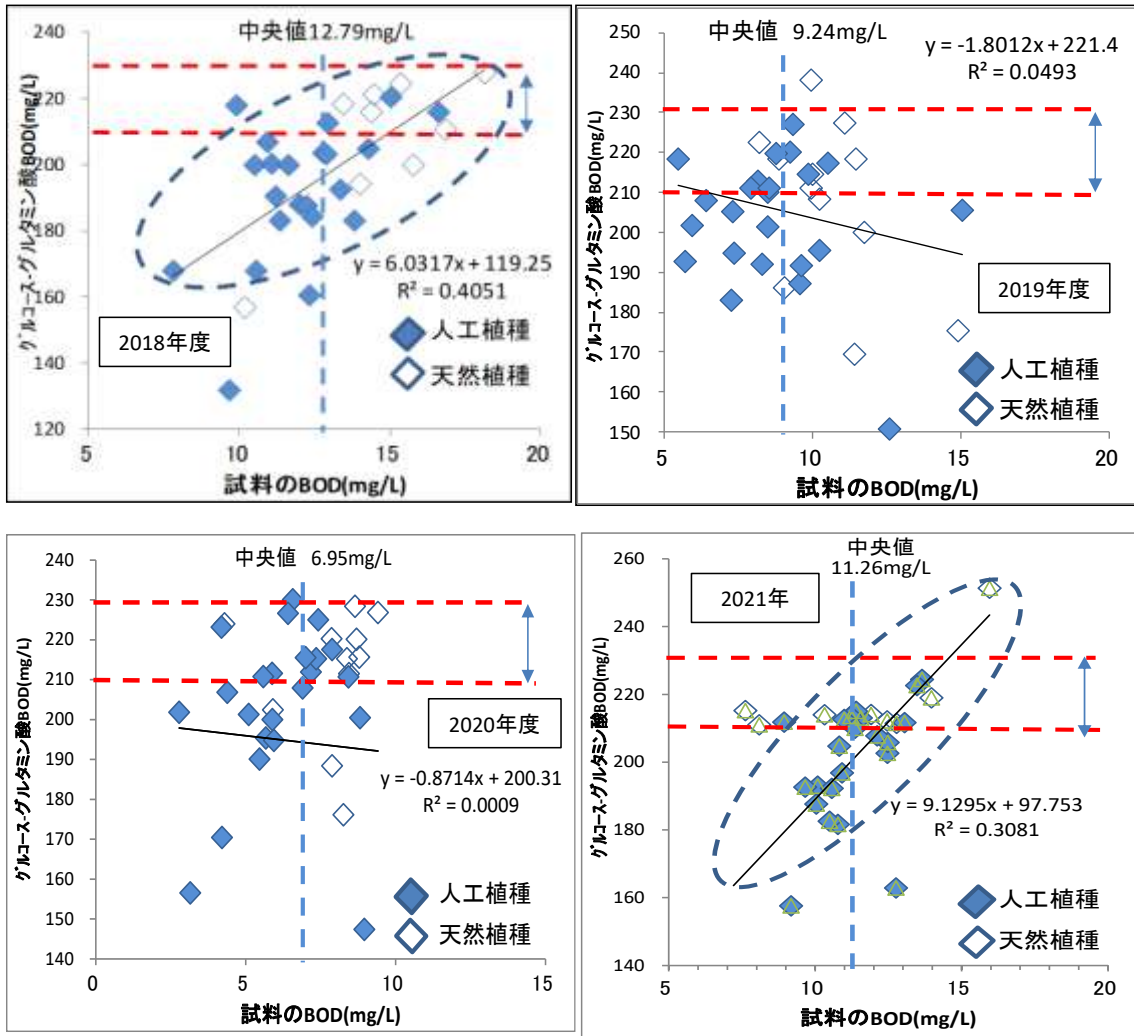


図9. 試料のBODと確認溶液BODの関係（過年度結果）

【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 10 に、試料の BOD (z スコア) と使用した水の関係を図 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、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。

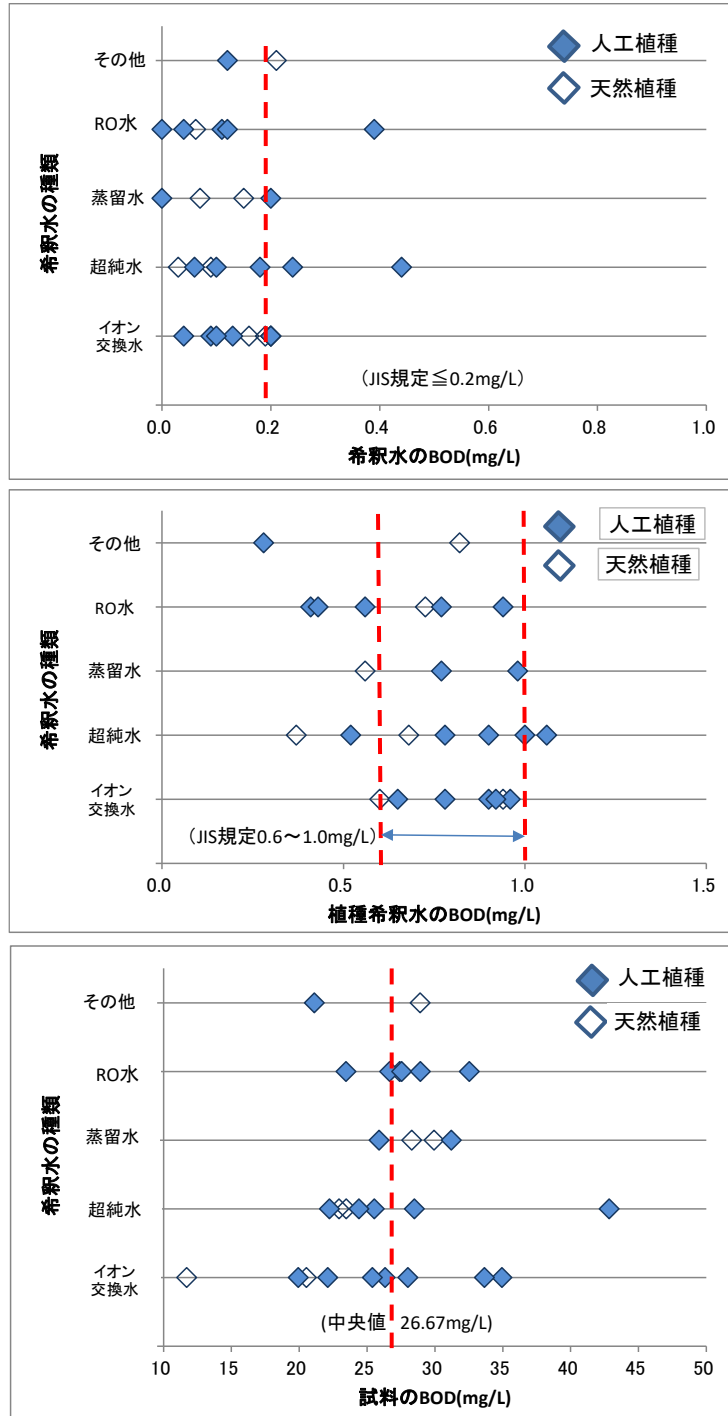


図 10. 使用した水と希釈水・植種希釈水・試料の BOD の関係



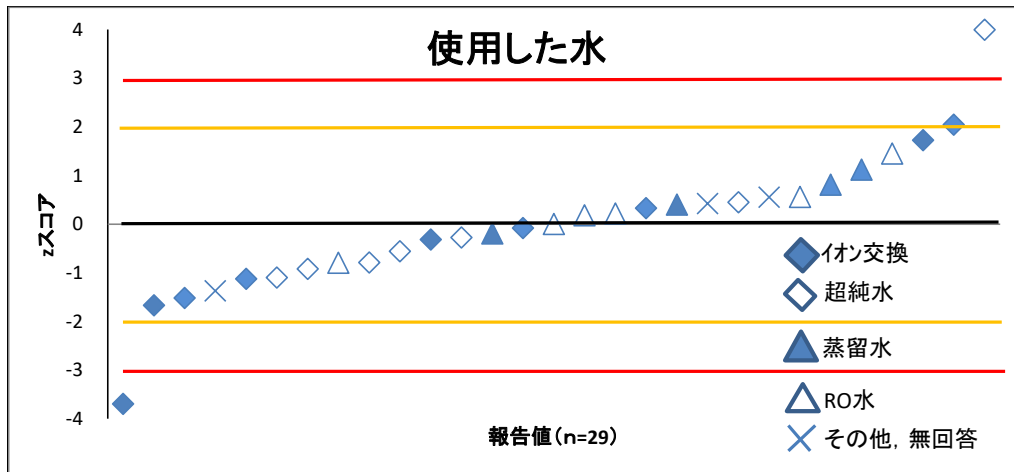


図 11. 試料の BOD (zスコア) と使用した水の関係

【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。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、今後も動向を観察する必要がある。

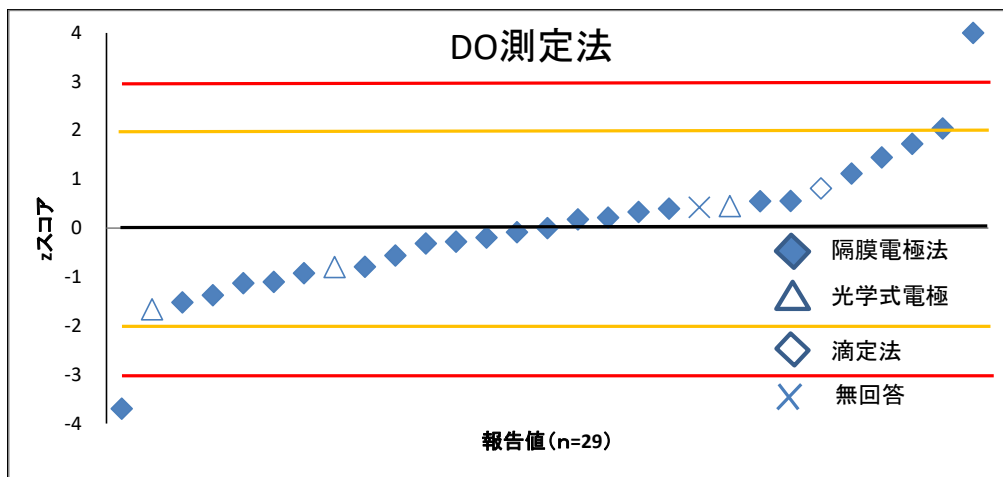


図 12. 試料の BOD と DO 測定法の関係

【温度管理について】

試料の BOD と室温管理及び水温管理の関係について図 13、図 14 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 D0 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 D0 測定時の温度は、D0 結果に対する影響が大きい (20°C 付近の 2°C の相違は D0 : 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。

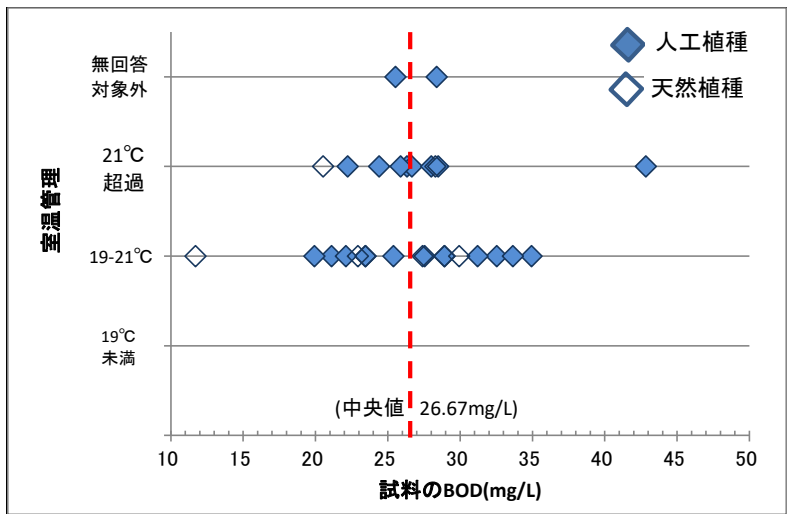


図 13. 試料の BOD と室温の関係

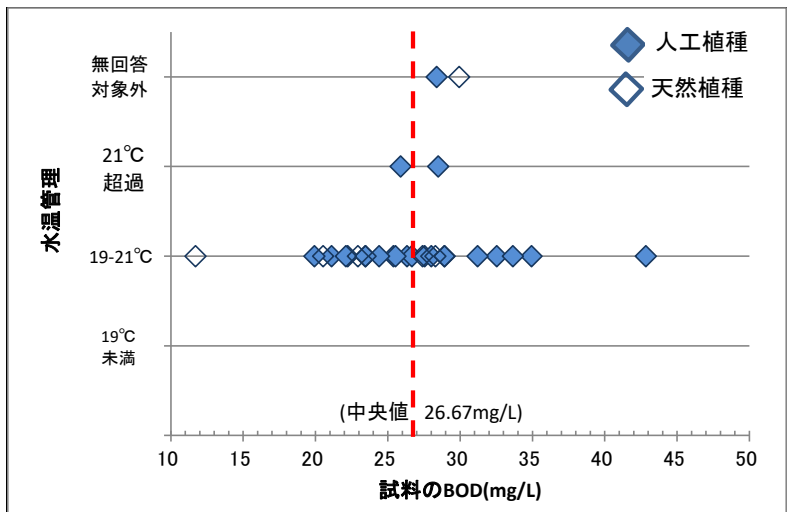


図 14. 試料の BOD と試料の水温の関係

【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 15 に、両者を分別したヒストグラムを図 16 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、むしろ天然植種が低めになる傾向がみられた。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。

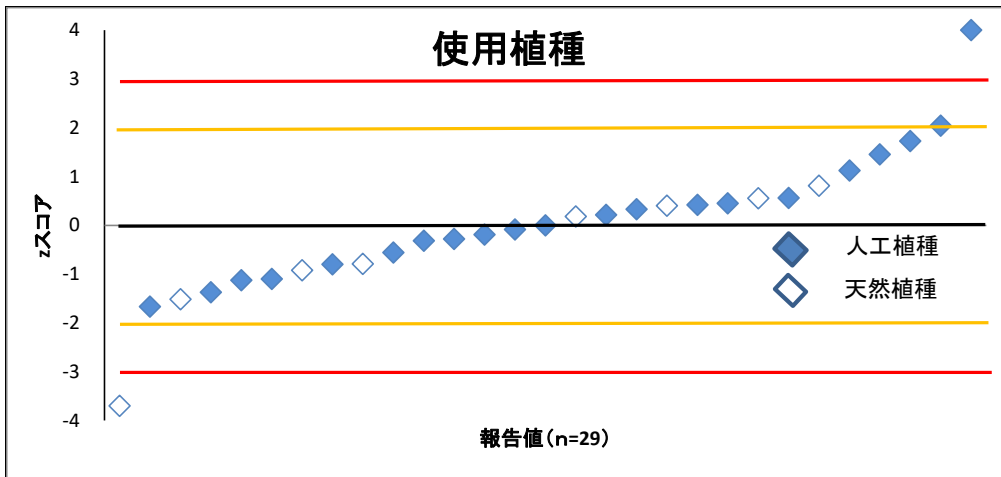


図 15. 試料の BOD（zスコア）と使用した植種の種類の関係

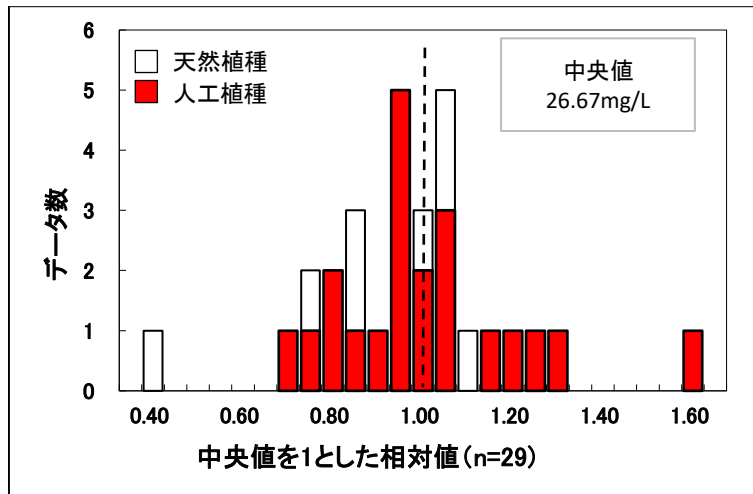


図 16. 報告値のヒストグラム（植種の相違を分別表示）

#### 4. 今年度のまとめ

##### ・2022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29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23mg/Lであった。

##### ・実験結果の概要は、

11.70～42.84mg/Lの範囲で、平均値は26.64mg/Lで、標準偏差は5.63mg/L、変動係数は21.1%、中央値は26.67mg/L、ロバストな変動係数は15.2%であった。

Grubbsの検定で棄却された報告値（危険率5%）は1データあった。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、「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%：全て規定値以内、適切な希釈段階は6倍程度推定
- 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
- 希釈水の種類：明確な傾向なし
- DO測定法：明確な傾向なし
- 充填時・測定時の室温・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。

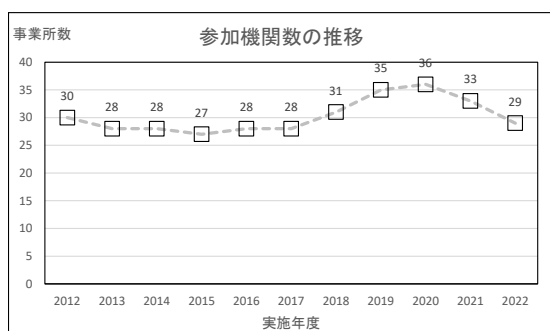
##### 参考文献：

- ・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、251号 (2013～2022)
- ・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)

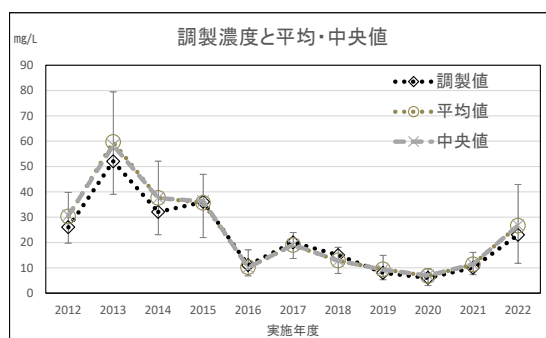
○添付資料【過年度結果概要】

資 1. 共同実験の結果

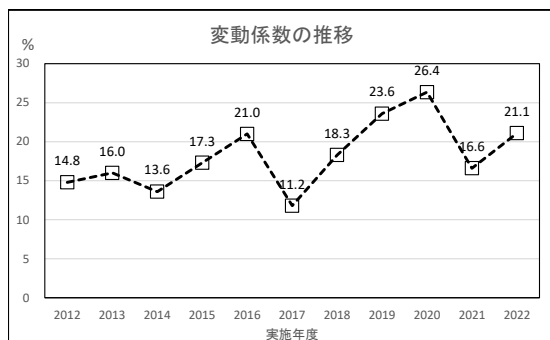
年度	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
参加機関数	30	28	28	27	28	28	31	35	36	33	29
BOD源	ラクトシ水和物 L-グルタミン酸	ラクトシ水和物 L-グルタミン酸	ラクトシ水和物 L-グルタミン酸	ラクトシ水和物 L-グルタミン酸	D(+)-グルコース L-グルタミン酸	D(+)-グルコース L-グルタミン酸	D(+)-グルコース L-グルタミン酸	D(+)-グルコース ラクトシ水和物	D(+)-グルコース ラクトシ水和物	D(+)-グルコース ラクトシ水和物 L-グルタミン酸	D(+)-グルコース 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 <sub>3</sub> +NaCl	無機窒素	NaCl	NaCl	無	無	NH <sub>4</sub> Cl	NH <sub>4</sub> Cl
滅菌	あり	あり	あり	無	無	無	無	無	無	無	無
調製濃度 (mg/L)	26	52	32	36	11	20	15	8	6	10	23
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	26.6
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	42.8
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	11.7
範囲 (mg/L)	20.0	40.4	29.1	25.0	10.3	10.3	10.3	9.6	6.6	8.8	31.1
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	5.6
変動係数 (%)	14.8	16.0	13.6	17.3	21.0	11.8	18.3	23.6	26.4	16.6	21.1
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	26.7



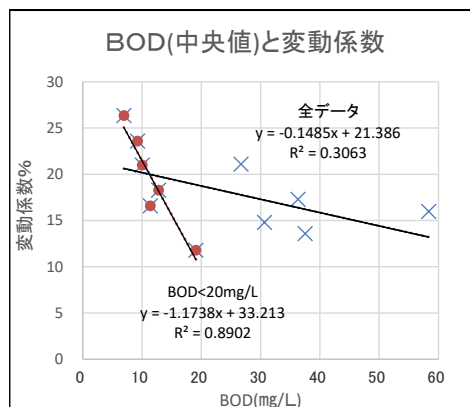
資 2. 参加機関数の推移



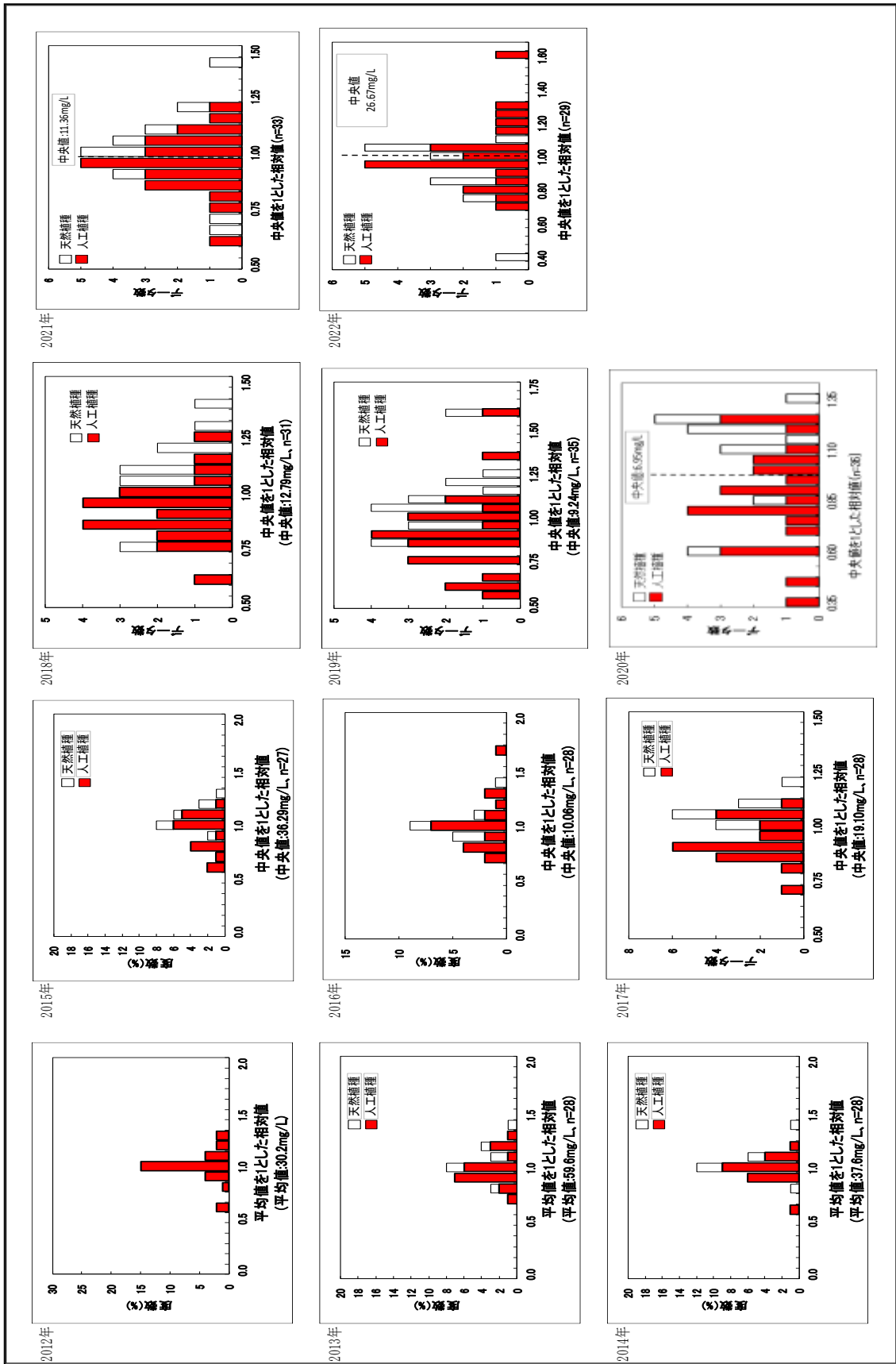
資 3. 調製濃度、平均値、中央値の推移



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