

2023 年度 生物化学的酸素要求量 (BOD) 共同実験の結果について

(一社) 埼玉県環境計量協議会 技術委員会
浄土 真佐実¹、清水 圭介²、倉田 歩実³

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、本邦でも古く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、県土面積に対する河川が占める割合が高く全国第 2 位で、「川の国埼玉」として積極的にアピールされている。このような背景から 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、対象となる検体数の増加も期待されるため、BOD の共同実験は今後も継続して実施する方針である。

本報告は、開始から 12 年目となる「2023 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：2023 年 11 月 15 日着 (ヤマト運輸クール宅急便、一部地域で 11 月 16 日着)

報告期限：2023 年 12 月 20 日

【方法】

- ・分析方法：JIS K 0102(2019) 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(2019) 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)、使用植種の種類

1 ㈱東京久栄

2 内藤環境管理㈱

3 大阿蘇水質管理㈱

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30事業所が参加した。

表1. 参加事業所一覧

事業所名 (全30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	(一社) 埼玉県浄化槽協会
(株)熊谷環境分析センター	(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	(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	月島ホールディングス(株)
(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 郡山支所
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	(株)昭和衛生センター

※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	L-グルタミン酸	関東化学(株)試薬特級	無処理
③	塩化ナトリウム	関東化学(株)試薬特級	無処理
④	蒸留水	共栄製薬(株)	-

【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、L-グルタミン酸を用い、マトリックスとして塩化ナトリウム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の試薬をそれぞれ秤取り、水 (④) 8L に溶解し、更に水を加えて全量を 10L とし、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	1200
L-グルタミン酸		1200
塩化ナトリウム		30000

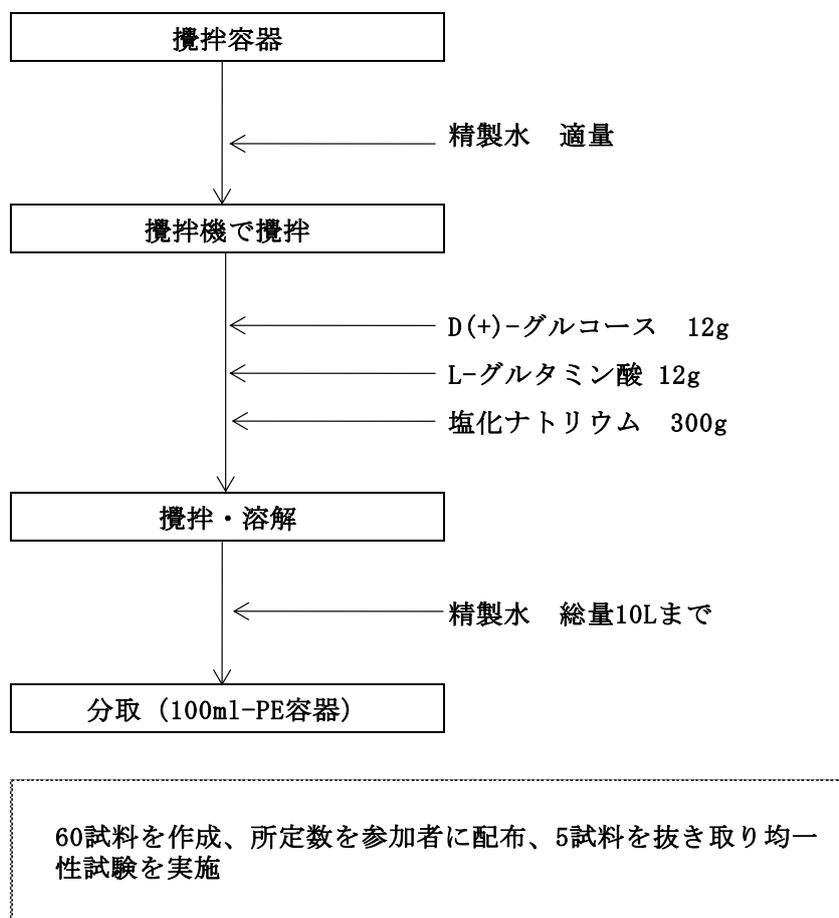


図 1. 調製フロー

【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 1500 mg/L であり、50 倍希釈後の調製推定濃度は、約 30 mg/L である。

表 4. 調製濃度期待値

項目	単位	50倍希釈後期待値
BOD	mg/L	30
NaCl		600

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 1 g の分解に要する理論酸素量は	
$(12 \times 15.9994) \div 180.1572 = 1.0657 \text{ g}$	
L-グルタミン酸	化学式： $HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH$
$HOOC(CH_2)_2CH(NH_2)COOH + 9O \Rightarrow 5CO_2 + 3H_2O + NH_3$	
L-グルタミン酸 1 g の分解に要する理論酸素量は	
$(9 \times 15.9994) \div 147.1307 = 0.9787 \text{ g}$	
文献(徳平ら_1970_用水と廃水、Vol. 12, No. 2, P90-)より	
BODの酸化率は	
グルコース	56%
L-グルタミン酸	58%
又は	77% 平均⇒ 68%
よって、配布溶液のBOD期待値は	
$1200 \times 1.0657 \times 0.56 + 1200 \times 0.9787 \times 0.68$	
$= 1514.77 \text{ mg/L}$	
従って、50倍希釈した報告用試料溶液の期待値は	
$1514.77 \div 50 = 30.2953 \approx 30 \text{ mg/L}$	

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=1.3%、容器間のばらつきは RSD=1.2%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=22.5%）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

試料 No.	試験 No.	TOC mg/L	Avg. mg/L	SD mg/L	RSD %
①	1	983.8	969.3	13.323	1.4%
	2	966.5			
	3	957.6			
②	1	984.8	977.8	7.998	0.8%
	2	979.6			
	3	969.1			
③	1	973.0	964.4	8.407	0.9%
	2	964.0			
	3	956.2			
④	1	978.2	974.0	8.822	0.9%
	2	980.0			
	3	963.9			
⑤	1	968.0	974.9	6.051	0.6%
	2	977.4			
	3	979.3			
総平均		972.1	-	-	-
容器内のばらつき				13.06	1.3%
容器間のばらつき				11.28	1.2%

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、21.58~61.38mg/L の範囲で、平均値は 32.88mg/L、中央値は 32.21mg/L であり、目標調製濃度 (30 mg/L) よりやや高かった。標準偏差は 7.39mg/L、変動係数は 22.5% で、過去 5 年間の結果 (変動係数 18.3%、23.6%、26.4%、16.6%、21.1%) 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、高値側に離れた値を持ち、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 12.3% 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 2 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 (mg/L)	35.75	24.85	35.45	29.98	32.78	31.01	45.15	33.92	21.58	31.65
事業所No	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
BOD結果 (mg/L)	25.56	35.06	25.21	28.37	61.38	37.89	36.47	32.12	34.10	32.85
事業所No	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
BOD結果 (mg/L)	33.52	27.48	30.96	32.29	31.81	40.12	35.34	31.70	21.82	30.36

表 8. 基本統計量

基本統計量表		データ
データ数	n	30
平均値	\bar{x}	32.884
最大値	max	61.380
最小値	min	21.580
範囲	R	39.800
標準偏差	s	7.393
変動係数	RSD%	22.5
中央値(シアン)	x	32.205
第1四分位数	Q1	29.980
第3四分位数	Q3	35.340
四分位数範囲	IQR	5.360
正規四分位数範囲	$IQR \times 0.7413$	3.973
ロバストな変動係数	%	12.3
平方和	S	1578.578
分散	V	54.661

表 9. 標準化係数 (Grubbs の棄却検定)

No.	STA.	No.	STA.
1	0.388	16	0.677
2	-1.087	17	0.485
3	0.347	18	-0.103
4	-0.393	19	0.164
5	-0.014	20	-0.005
6	-0.254	21	0.086
7	1.659	22	-0.731
8	0.140	23	-0.260
9	-1.529	24	-0.080
10	-0.167	25	-0.145
11	-0.991	26	0.979
12	0.294	27	0.332
13	-1.038	28	-0.160
14	-0.611	29	-1.497
15	3.854	30	-0.341
危険率5%			
n=30		±2.745	
★危険率5%で棄却データ1			

表 10. 各事業所の z スコア

No.	zスコア	No.	zスコア
1	0.892	16	1.431
2	-1.851	17	1.073
3	0.817	18	-0.021
4	-0.560	19	0.477
5	0.145	20	0.162
6	-0.301	21	0.331
7	3.258	22	-1.189
8	0.432	23	-0.313
9	-2.674	24	0.021
10	-0.140	25	-0.099
11	-1.672	26	1.992
12	0.719	27	0.789
13	-1.760	28	-0.127
14	-0.965	29	-2.614
15	7.343	30	-0.464
$z = \pm 2 \sim \pm 3 \rightarrow$		2データ	
$z < -3, z > 3 \rightarrow$		2データ	
★Zスコア: ±2~3が2、±3超過が2			

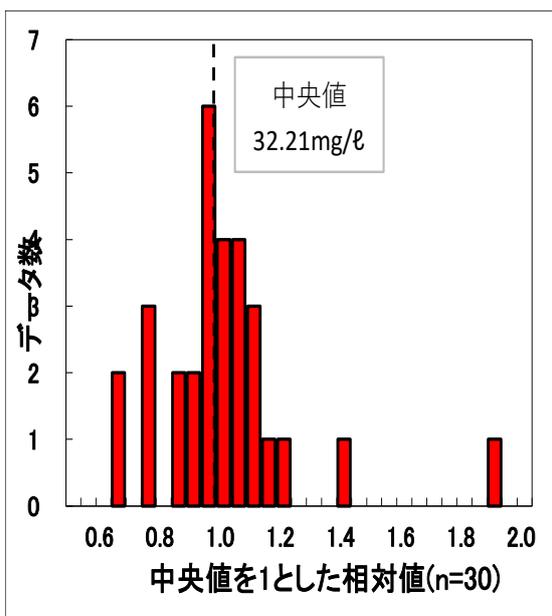


図 2. 報告値のヒストグラム

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。

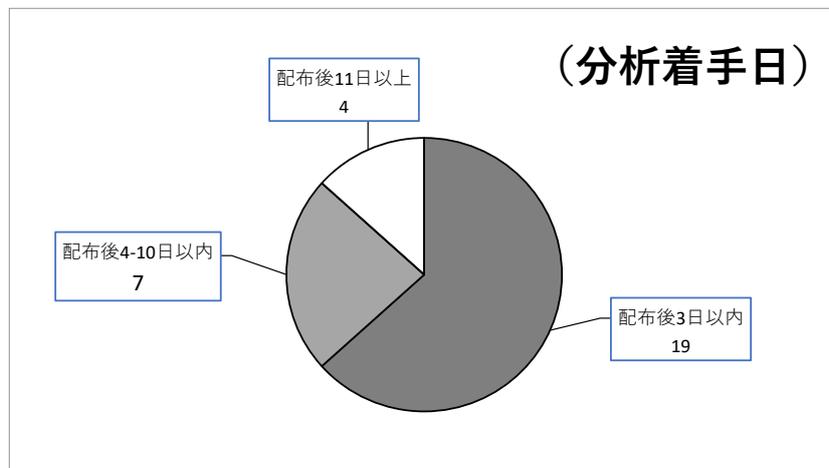
表中の網掛けは、着手日が配布後11日目以上（11月15日を1日目とする）、希釈水・植種希釈水・確認溶液のBODがJIS規定値・推奨値から逸脱、室温・水温20±1℃から逸脱したデータを、下線付斜字は、疑義があるデータを示す。

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	11/17	11/15	11/30	11/22	11/16	11/22	11/16	11/22	11/16	11/16
	終了	11/22	11/20	12/5	11/27	11/21	11/27	11/21	11/27	11/21	11/21
採用倍率		7.00	5.00	10.00	8.16	8.00	6.67	16.00	10.00	5.00	8.00
DO消費%		55.27	62.93	44.00	52.20	50.50	63.04	41.97	45.87	50.10	52.98
希釈水BOD		0.33	0.02	0.20	0.18	0.35	0.16	0.20	0.07	0.05	0.21
植種希釈水BOD		不使用	0.69	1.02	103.27	0.47	0.96	0.89	0.62	0.43	0.96
グルコース・リタミ酸混合液BOD		不使用	153.09	222.15	209.96	224.47	204.34	227.80	207.68	197.20	208.70
希釈水のベース		イソ交換	イソ交換	イソ交換	超純水	RO水	超純水	蒸留水	蒸留水	超純水	イソ交換
DO測定方法		隔膜	光学	隔膜	光学	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜
室温 ℃	充填時	19.8	20.4	21.0	23.0	20.4	21.4	20.2	24.0	19.8	21.3
	D01測定時	20.0	20.1	21.0	23.0	20.4	21.4	20.0	24.2	19.7	21.3
	D02測定時	20.0	20.2	21.0	23.0	20.1	21.1	20.0	23.1	19.8	18.5
水温 ℃	D01測定時	19.0	20.1	19.8	21.0	21.1	20.3	19.7	21.3	20.1	20.1
	D02測定時	20.1	20.3	20.1	20.0	19.4	20.2	19.8	20.3	19.2	19.9
植種の種類		不使用	人工	人工	人工	天然	人工	人工	人工	天然	人工
		不使用	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*	BODシート*	土壌抽出水	BODシート*
事業所No		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
実施日	開始	12/8	11/15	11/22	11/16	11/16	11/20	11/15	12/13	11/15	11/15
	終了	12/13	11/20	11/27	11/21	11/21	11/25	11/20	12/18	11/20	11/20
採用倍率		10.00	6.38	5.00	8.00	16.00	8.00	8.00	8.00	8.00	6.00
DO消費%		67.81	68.17	58.74	43.31	49.83	59.40	51.30	48.00	54.00	66.30
希釈水BOD		0.19	0.16	0.02	0.05	0.23	0.16	0.07	0.17	0.15	0.19
植種希釈水BOD		0.92	0.64	0.51	0.96	0.97	0.68	0.41	1.10	0.80	0.57
グルコース・リタミ酸混合液BOD		212.45	211.15	205.87	219.50	218.94	223.41	221.00	177.27	188.64	211.71
希釈水のベース		イソ交換	蒸留水	イソ交換	イソ交換	超純水	RO水	イソ交換	超純水	超純水	蒸留水
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	滴定	隔膜	隔膜	隔膜
室温 ℃	充填時	23.0	22.0	20.5	20.0	22.5	22.0	20.0	19.5	21.0	20.0
	D01測定時	23.0	20.0	20.5	20.0	22.2	22.0	21.7	無回答	21.0	20.0
	D02測定時	22.0	20.0	20.3	20.0	22.4	20.5	21.1	無回答	20.8	20.0
水温 ℃	D01測定時	20.0	20.3	20.2	20.0	20.0	20.7	-	無回答	20.8	20.0
	D02測定時	20.0	20.1	20.0	20.0	19.9	20.4	-	無回答	20.2	20.0
植種の種類		天然	天然	人工	人工	人工	人工	天然	人工	人工	天然
		河川水	下水上澄液	BODシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*	河川水	BODシート*	BODシート*	下水
事業所No		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
実施日	開始	11/17	11/16	11/20	11/15	11/16	11/17	11/17	11/22	11/15	11/30
	終了	11/22	11/21	11/25	11/20	11/21	11/22	11/22	11/27	11/20	12/5
採用倍率		8.00	8.33	7.00	8.00	8.00	10.00	8.00	8.00	5.00	8
DO消費%		56.00	45.45	57.21	58.00	45.64	47.00	54.53	54.00	52.40	48.8
希釈水BOD		0.04	0.02	0.15	0.19	0.27	0.19	0.14	0.28	0.13	0.09
植種希釈水BOD		0.80	120.41	0.65	0.60	0.41	0.78	0.72	0.61	0.47	0.66
グルコース・リタミ酸混合液BOD		208.34	174.90	219.55	210.00	210.41	224.66	193.13	222.00	173.22	217.58
希釈水のベース		RO水	超純水	超純水	超純水	純水	イソ交換	純水	イソ交換	RO水	イソ交換
DO測定方法		隔膜	光学	隔膜							
室温 ℃	充填時	20.0	20.5	21.0	22.0	23.4	20.0	20.0	20.0	21.0	19.8
	D01測定時	20.0	20.5	21.0	22.0	23.6	20.0	20.0	20.0	21.0	20.2
	D02測定時	20.0	20.0	21.0	22.0	22.2	20.0	20.0	20.0	22.0	19.8
水温 ℃	D01測定時	20.5	20.8	22.0	20.0	20.6	20.0	21.1	20.0	20.0	20.1
	D02測定時	20.4	18.5	22.0	20.0	20.2	20.0	20.4	20.0	20.0	19.8
植種の種類		人工	人工	天然	人工	人工	人工	天然	人工	人工	人工
		BODシート*	BODシート*	浄化槽放流水	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*	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・リタミ酸混合溶液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（19 事業所）が試料配布後 3 日以内に着手していたが、11 事業所は配布後 4 日目以降の着手であり、その内 11 日目以降に着手した事業所も 4 事業所あった。

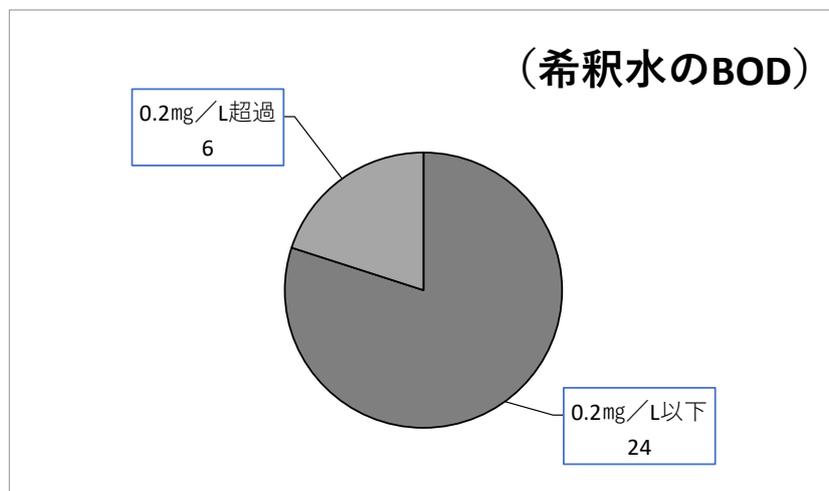


【DO 消費%】

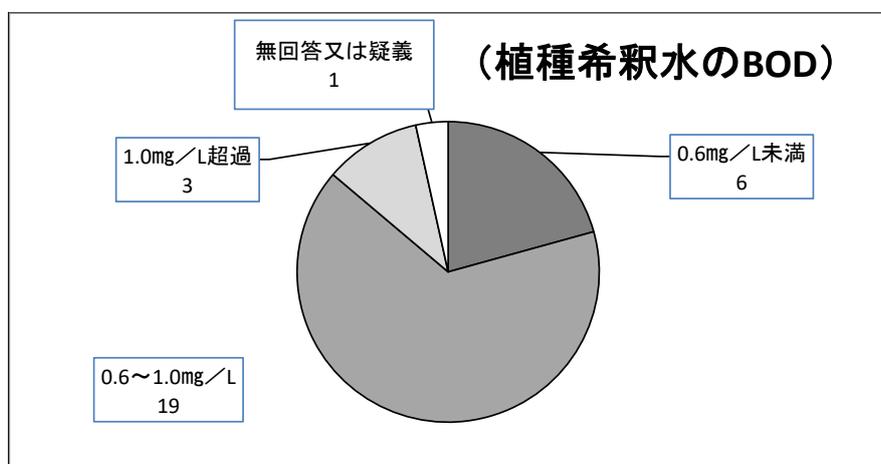
採用した DO 消費%は、全ての事業所が規定の範囲内（40～70%）であった。

【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、6 事業所が規定の範囲（ $\leq 0.2 \text{ mg/L}$ ）を超過していた。

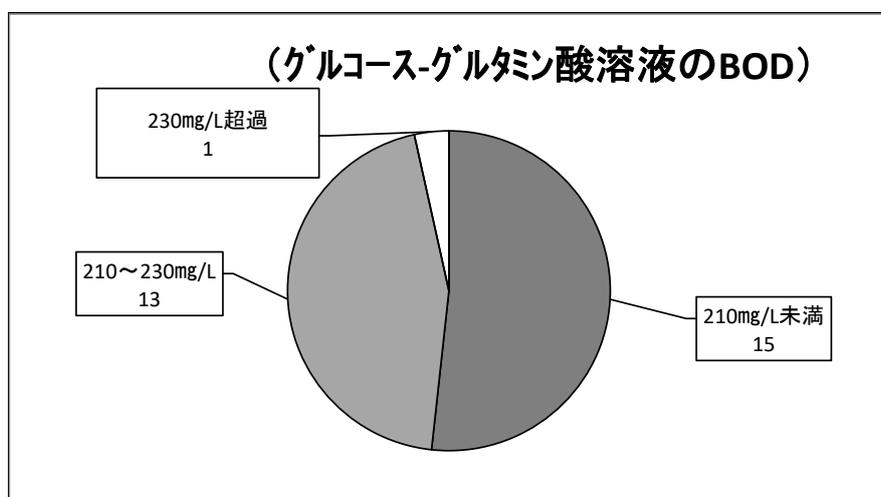


植種希釈水のBODは、9事業所が規定の範囲（0.6～1.0 mg/L）を外れており、昨年度と同様に全体の1/3を占めたが、ほぼ既定の範囲に近かった。2事業所は明らかな異常値（103.27及び120.41 mg/L）を報告しており集計上は疑義のあるデータとして取り扱った。植種原液のBODを報告したものと推定される。



※30 事業所の内1事業所は植種添加を行っていないのでn=29である。

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。

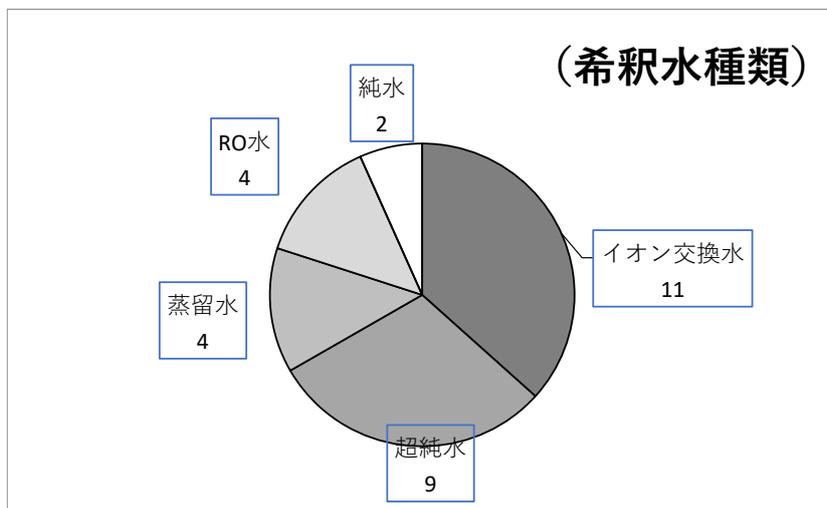


※30 事業所の内1事業所は植種添加を行っていないのでn=29である。

【使用した希釈水の種類】

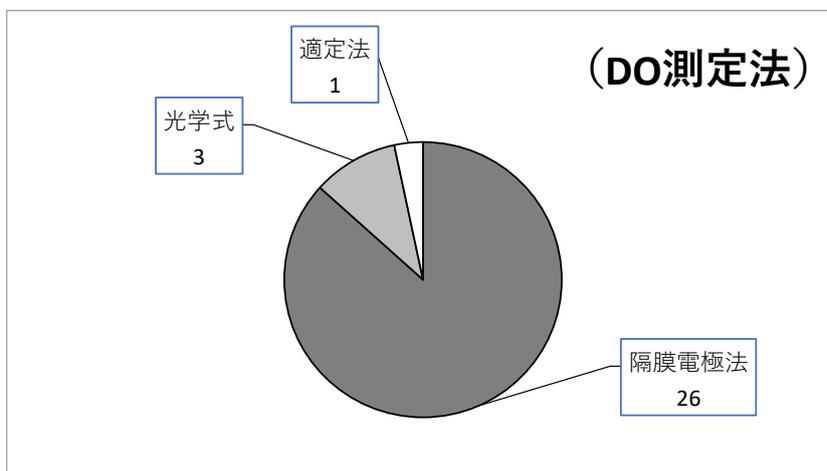
使用した希釈水の種類は、イオン交換水が11事業所で用いられ過年度同様最も多く、次いで超純水で9事業所であった。かつてはCOD、BOD分析で推奨されていた蒸留水は4事業所にとどまり、RO水が同じく4事業所、その他（純水）が2事業所の順であった。

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、同様の利点を持つ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。



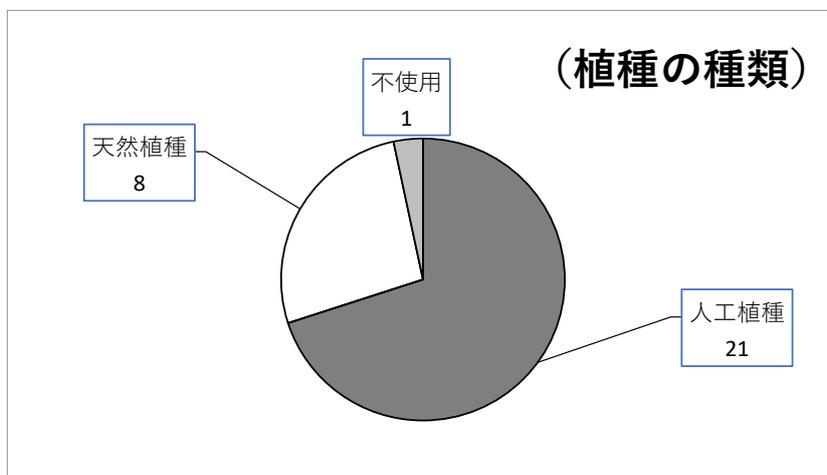
【DO測定法】

DO測定法は、隔膜電極法が26事業所と大部分を占め、過年度に引き続き主流となっていた。光学式電極の使用は3事業所であった。



【使用植種の種類】

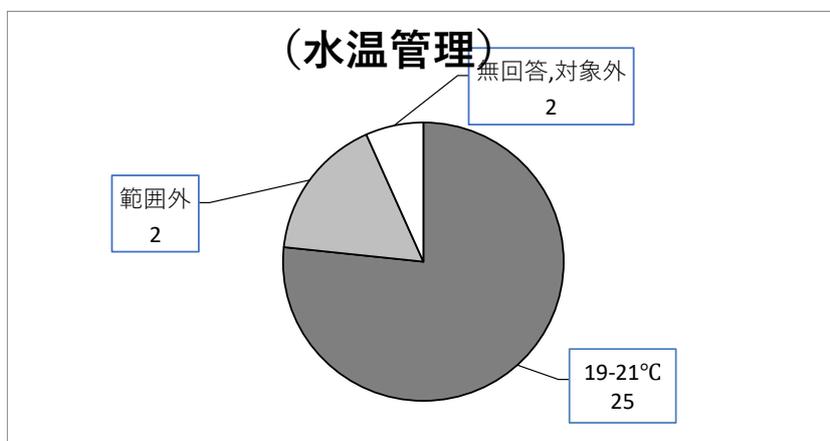
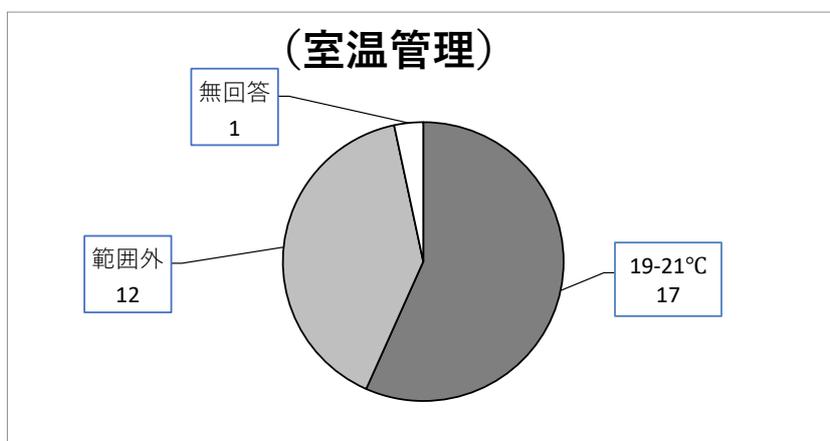
使用植種は、人工植種使用が 21 事業所を占め、過年度と同様に主流となっていることが確認されたが、反面で、天然植種も根強く使用が継続されていることも確認された。



【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、過半数の事業所が適温（ $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ ）範囲内で実施していた。

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更に多く 3/4 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。

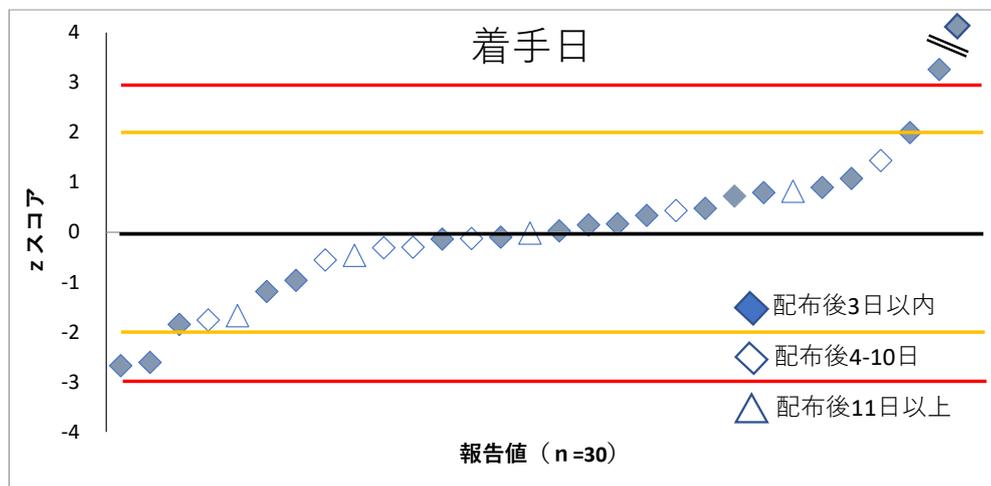


図 3. 試料の BOD (z スコア) と分析着手時期の関係

【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正の相関 ($R=0.809$) 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 7 ~8 倍程度と推定された。

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

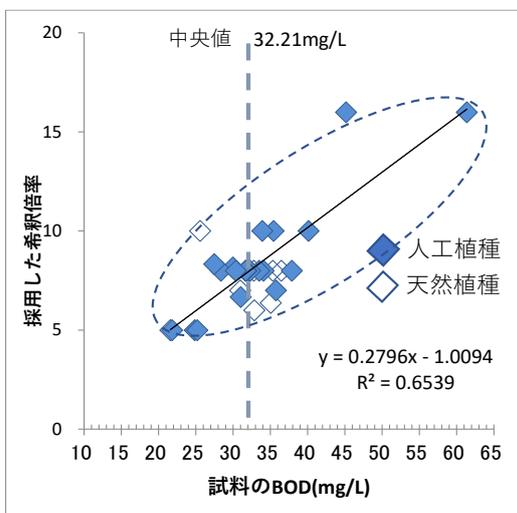


図 4. BOD と希釈倍率の関係 ($R=0.809$)

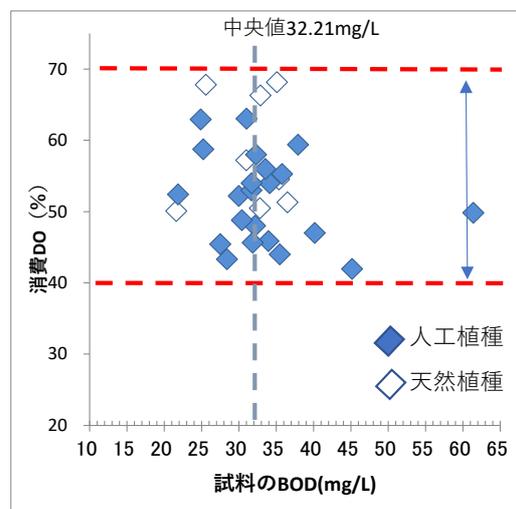


図 5. BOD と採用した DO 消費%の関係

【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、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推測されるが、明確な相関は認められなかった。

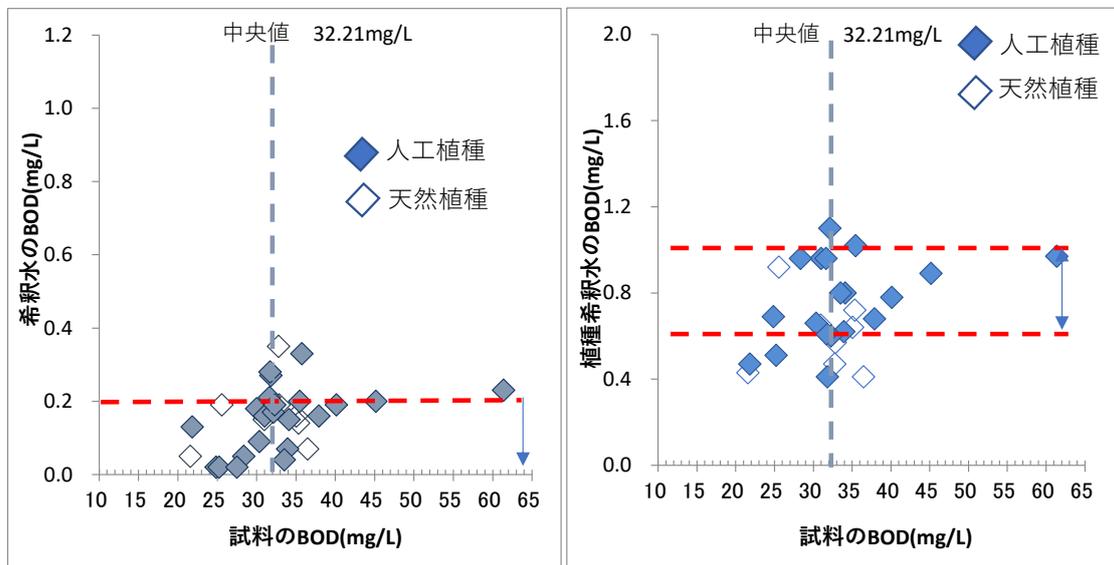


図 6. 試料の BOD と希釈水・植種希釈水の関係

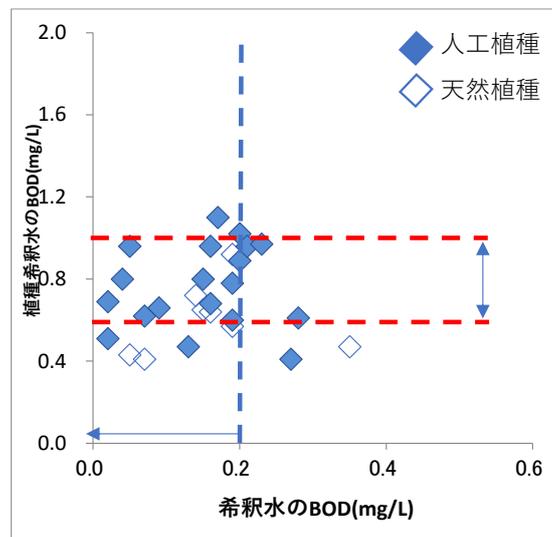


図 7. 希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係

【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、今年度を含む 8 か年の試料-確認溶液の BOD の関係及び試料の BOD の変動係数を表 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の傾向と同様であった。なお、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、今年度は極弱い正の相関 (R=0.470) が認められた。今年度を含めた 8 ヶ年の相関係数を比べてみると、2019、2020 年度は正の相関が認められず、2022、2023 年度はごく弱い正の相関 (R=0.422、R=0.470)、2017、2018、2021 年度では弱い相関 (R=0.555~R=0.636) を示した。各年度の変動係数と上記の相関係数を比較すると、試料の BOD のばらつきが小さくなると相関係数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ずる性質を持つと見なせるので、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、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。

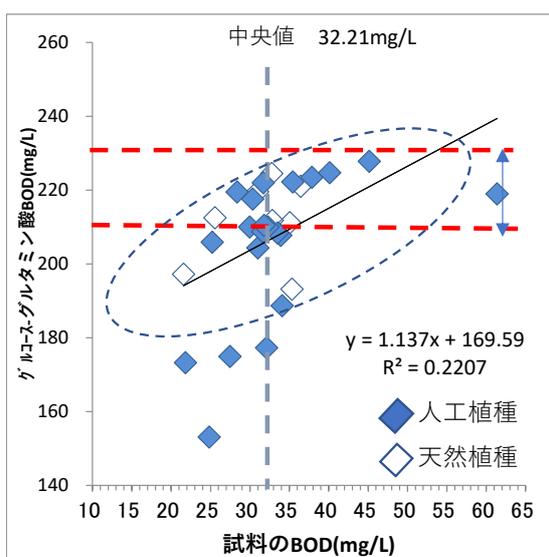


図 8. 試料の BOD と確認溶液の BOD の関係
(2023 年度結果、R=0.470)

表 12. 相関係数と BOD 変動係数の推移 (2017-2023)

年度	相関係数 R	変動係数 %
2017	0.612	11.8
2018	0.636	18.3
2019	0.222	23.6
2020	0.030	26.4
2021	0.555	16.6
2022	0.422	21.1
2023	0.470	22.5

※試料-確認溶液の BOD の相関係数と試料の BOD の変動係数を示す

【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 9 に、試料の BOD (z スコア) と使用した水との関係を図 10 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。

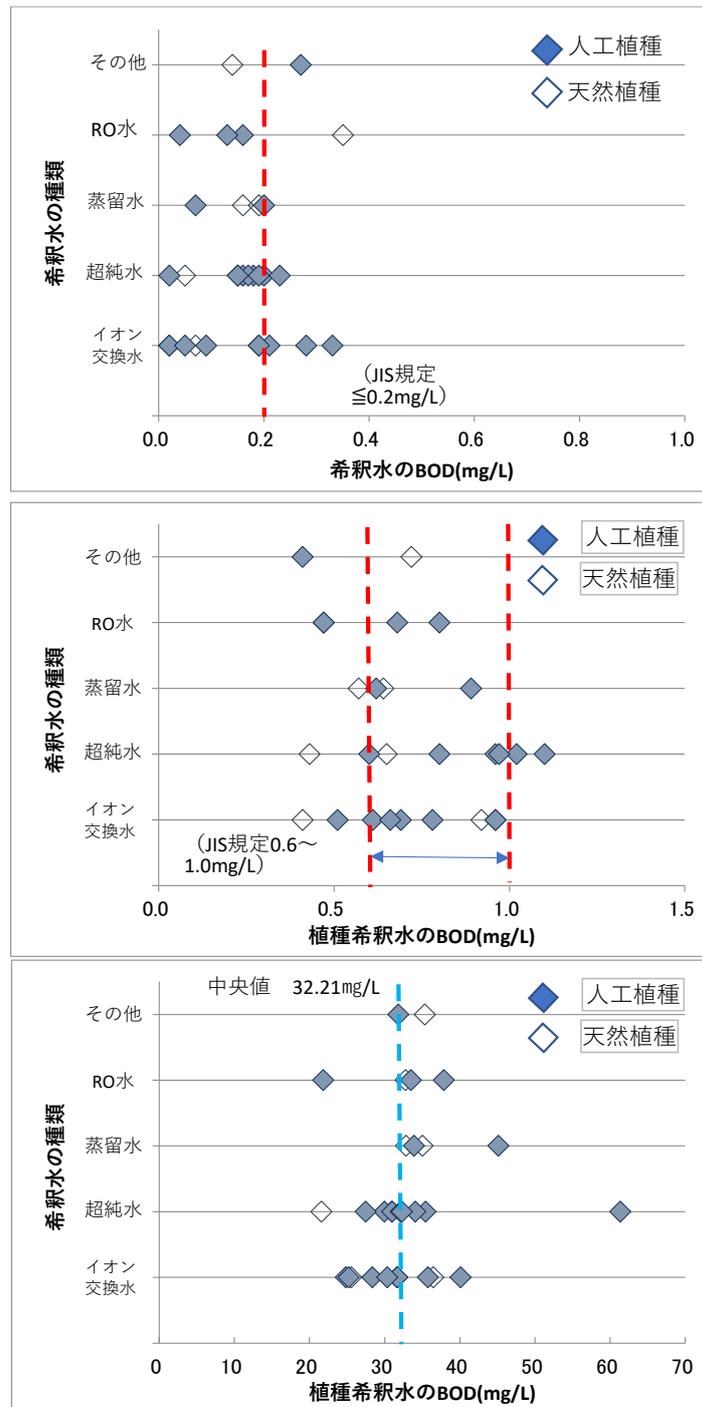


図 9. 使用した水と希釈水・植種希釈水・試料の BOD の関係

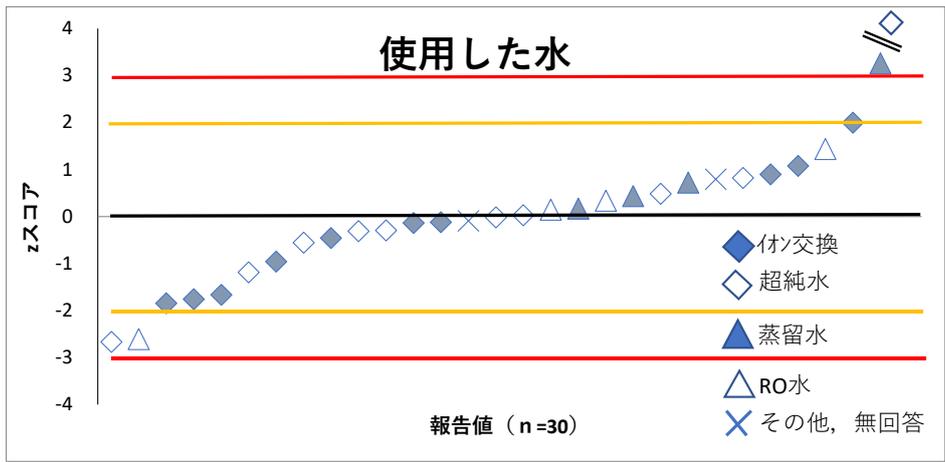


図 10. 試料の BOD (zスコア) と使用した水の関係

【DO 測定法】

試料の BOD (zスコア) と DO 測定法との関係を図 11 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、今後の動向に注目したい。

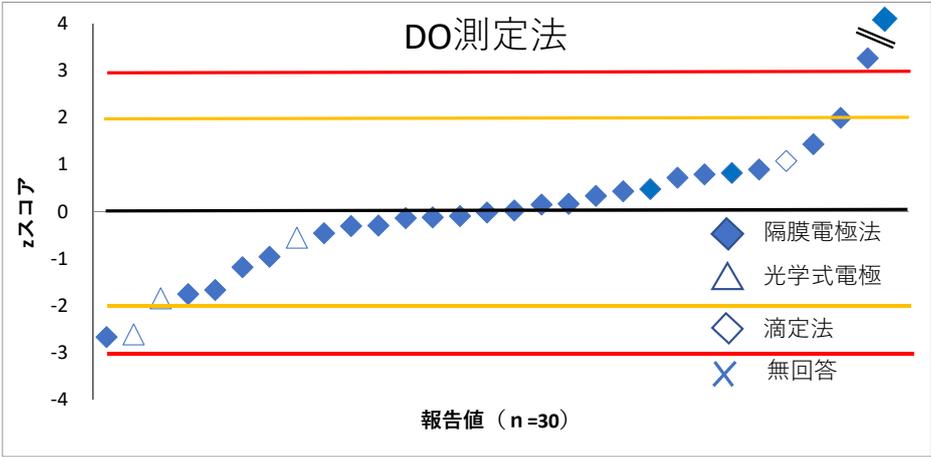


図 11. 試料の BOD と DO 測定法の関係

【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12、図13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、昨年度から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°C付近の2°C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。

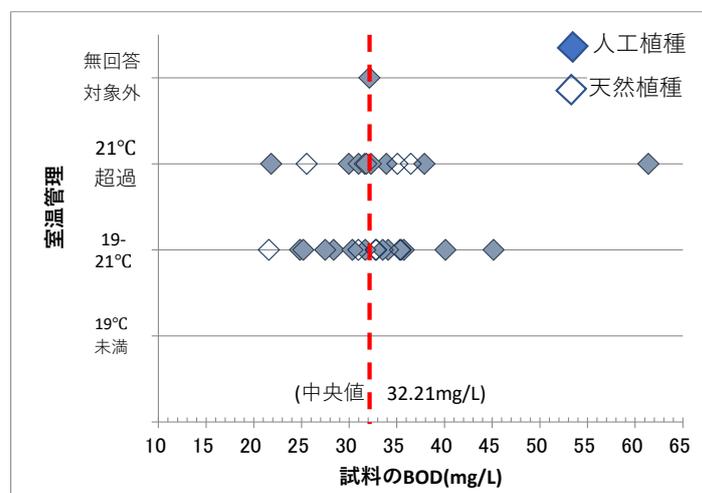


図12. 試料のBODと室温の関係

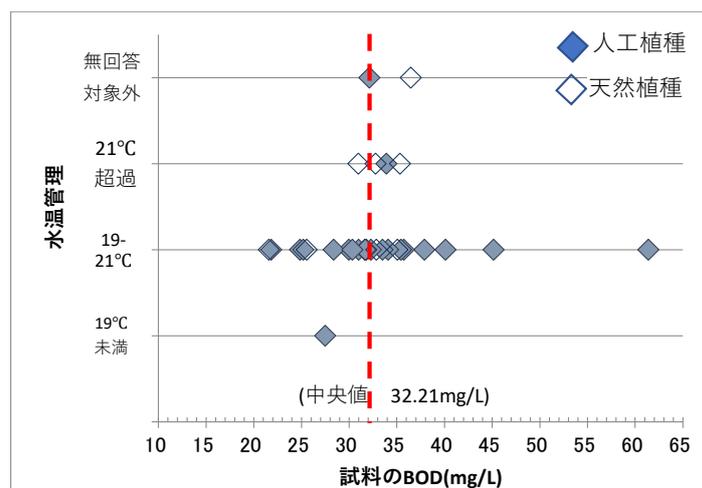


図13. 試料のBODと試料の水温の関係

【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14に、両者を分別したヒストグラムを図15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しばしば結果が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り、むしろ低値に偏る傾向があった。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た。

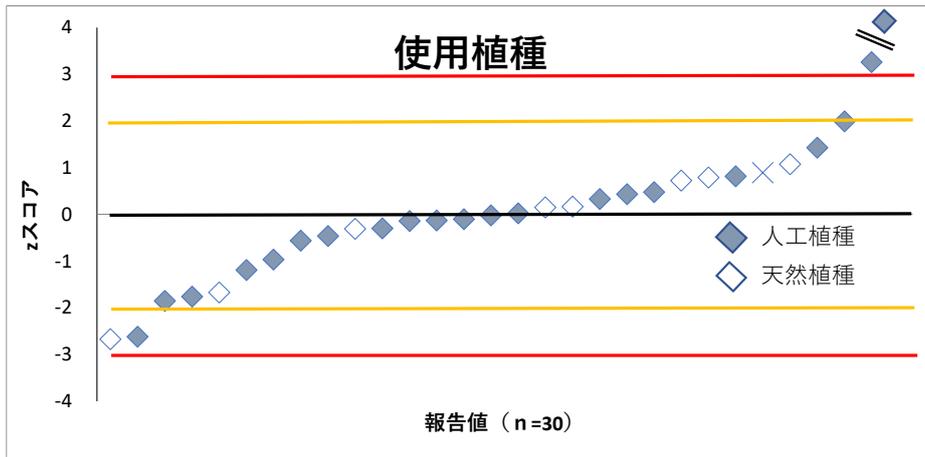


図14. 試料のBOD（zスコア）と使用した植種の種類の関係

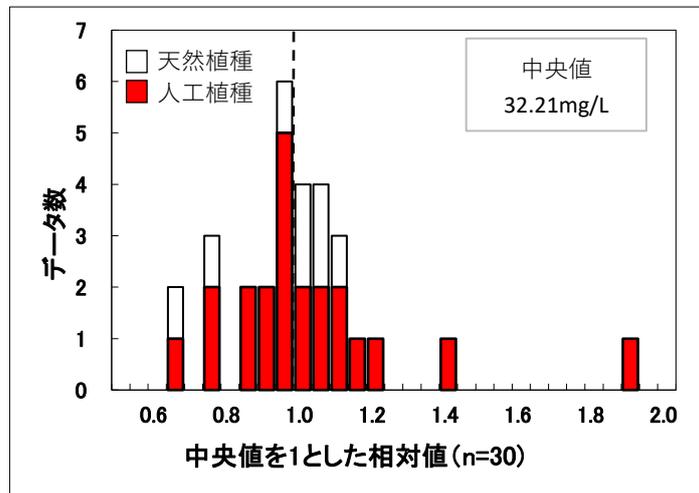


図15. 報告値のヒストグラム（植種の相違を分別表示）

4. まとめ

【2023年度BOD共同実験】

浄化槽指定検査機関、指定計量証明事業者などの30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30mg/Lであった。

【共同実験の結果概要】

21.58～61.38mg/Lの範囲で、平均値は32.88mg/Lで、標準偏差は7.39mg/L、変動係数は22.5%、中央値は32.21mg/L、ロバストな変動係数は12.3%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2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結果と相関あり
- DO消費%：全て規定値以内、適切な希釈段階は7～8倍程度と推定
- 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結果と極弱い相関あり、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、室温より水温の管理が厳密である可能性あり
- 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)
- ・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、253号 (2013～2023)
- ・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)

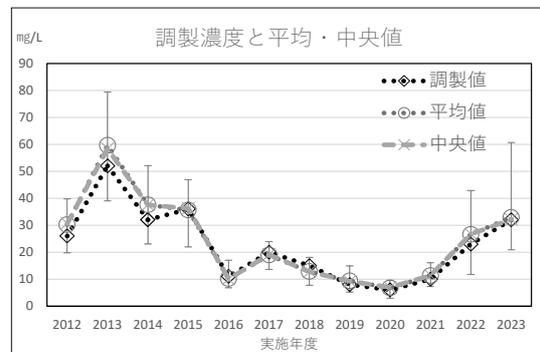
○添付資料【過年度結果概要】

資 1. 共同実験の結果

年度	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
参加機関数	30	28	28	27	28	28	31	35	36	33	29	30
BOD源	フクト-S1水和物	フクト-S1水和物	フクト-S1水和物	フクト-S1水和物	D(+)-D ⁺ グルコース	D(+)-D ⁺ グルコース フクト-S1水和物	D(+)-D ⁺ グルコース フクト-S1水和物	D(+)-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	L-グルタミン酸	フクト-S1水和物	フクト-S1水和物	L-グルタミン酸	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	NH ₄ Cl	NaCl
滅菌	あり	あり	あり	無	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	32
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	32.9
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	61.4
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	21.6
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	39.8
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	5.6	7.4
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	22.5
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	32.2



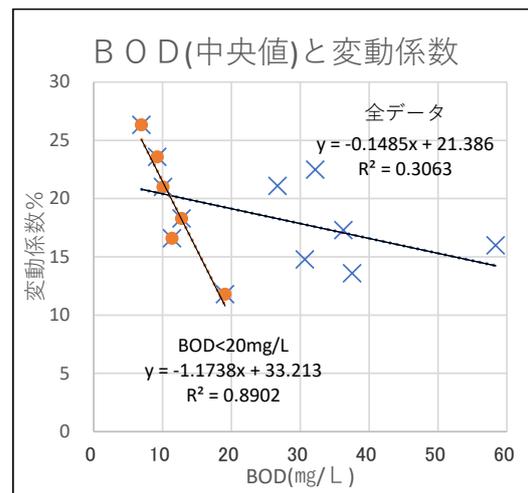
資 2. 参加機関数の推移



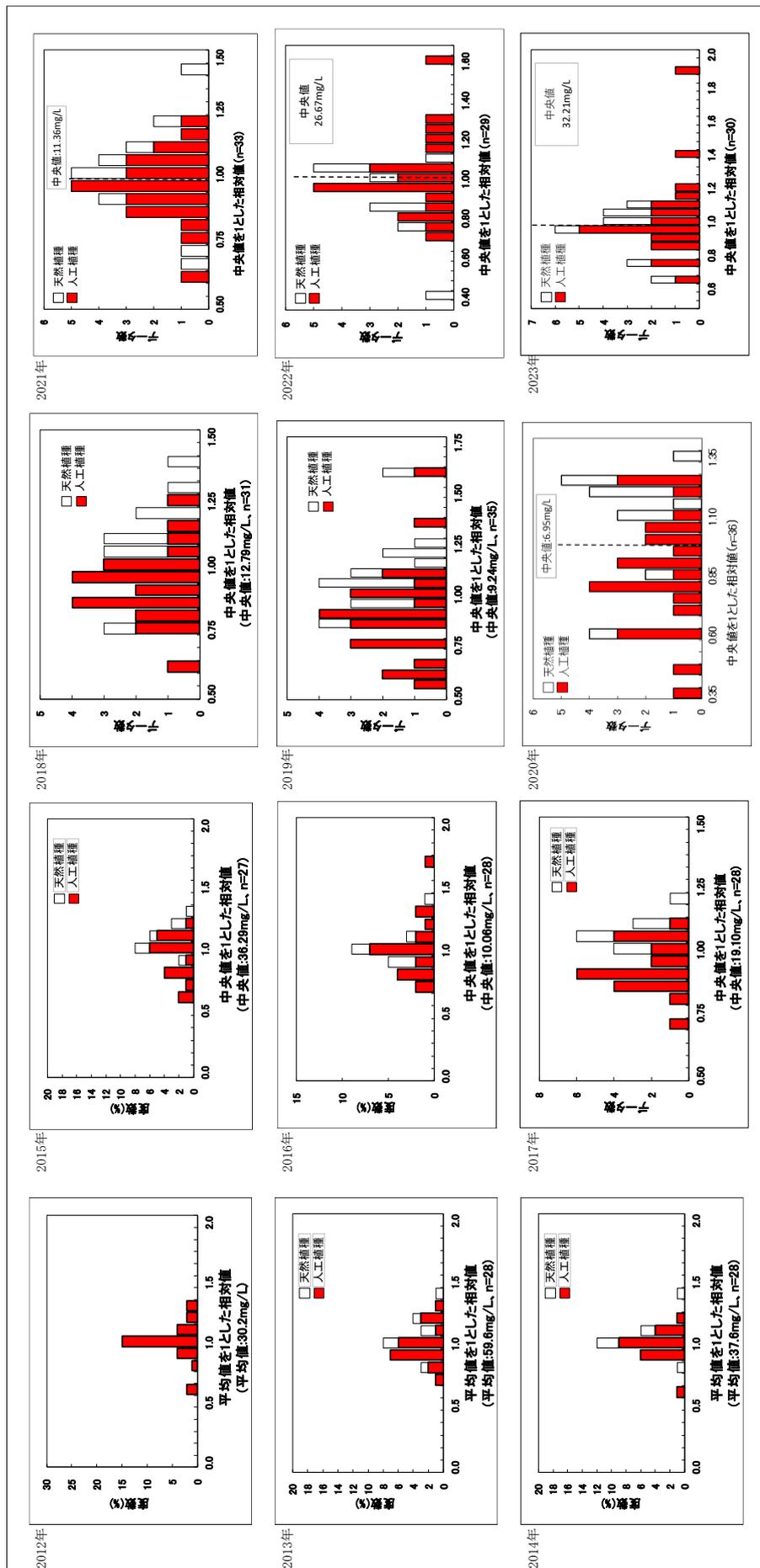
資 3. 調製濃度、平均値、中央値の推移



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