

平成 25 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、古くから水中の有機物量の指標として用いられ、本邦では、河川的环境基準、浄化槽管理等に活用されてきた。近年は、河川の水質汚濁は改善されて、河川環境基準の BOD 達成率は 90%以上となり、原理上、その存在が重要視されてきた難分解性有機物の指標とならないこと等も指摘され、有機物指標としての有効性は低下している。しかし、酸素要求ポテンシャルの指標としては有用で、湖沼・海域等で下層の溶存酸素量 (以下 DO) が環境基準化されること等を鑑みても、当分は一般的かつ重要な水質項目として機能していくと思われる。

また、平成 23 年 10 月 1 日より、埼玉県の浄化槽管理について指定採水員制度が開始され、この BOD 分析の一端を県内の計量証明事業所 (指定計量証明事業所) が担っていくこととなった。これらのことより埼環協では、指定計量証明事業書や会員各社の技術力担保の一環として、平成 24 年度より共同実験を 1 回/年の頻度で実施することとした。ここでは、平成 25 年度のとりまとめ結果を報告する。

2. 共同実験概要

2.1 参加事業所

参加事業所を、表 1 に示した。指定検査機関、指定計量証明事業者、行政機関などの 27 事業所が参加した (1 事業所より 2 報告あり)。

表 1. 参加事業所一覧

No.	事業所名	No.	事業所名
1	アルファーラボラトリー(株)	15	(株)武田エンジニアリング
2	エヌエス環境(株)東京分析センター	16	中央開発(株)ジオソリューション事業部
3	(株)環境管理センター北関東支社	17	(株)東京久栄
4	(株)環境技研 戸田テクニカルセンター	18	(株)東京建設コンサルタント
5	(株)環境工学研究所	19	東邦化研(株)環境分析センター
6	(株)環境総合研究所	20	内藤環境管理(株)
7	(株)環境テクノ	21	日本総合住生活(株)技術開発研究所
8	(株)関東環境科学	22	(株)ビー・エム・エル BML総合研究所
9	(株)熊谷環境分析センター	23	(株)本庄分析センター
10	(一社)埼玉県環境検査研究協会 技術本部	24	前澤工業(株)
11	(一社)埼玉県環境検査研究協会 施設検査本部	25	三菱マテリアルテクノ(株) 大阪化学分析センター
12	埼玉ゴム工業(株)	26	山根技研(株)
13	さいたま市健康科学研究センター	27	ラボテック(株)
14	(株)高見沢分析化学研究所		※結果表に示した事業所Noとの関連はありません。

2.2 実施概要

【工程】

試料配布：平成 25 年 10 月 10 日（ヤマト運輸クール宅急便）

報告期限：平成 25 年 10 月 31 日

【方法】

- ・分析方法：JIS K 0102（2013）に規定された方法
- ・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、希釈水濃度、植種希釈水濃度、グルコース-グルタミン酸溶液（JIS 規定）濃度、DO 測定法、使用植種、採用した希釈段階と DO 消費%

※今年度は、希釈段階の指定はしなかった。

2.3 試料の調製

【使用試薬】

- ・試薬特級 ラクトース 1 水和物（80℃、3 時間乾燥）
- ・試薬特級 L-グルタミン酸（105℃、3 時間乾燥）
- ・鹿 1 級 次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 5.5%）
（以上、関東化学株製）
- ・蒸留水

【配布容器】

- ・アイボーイ広口ビン（アズワン製 PP 容器、250ml）

【調製方法】

- ① 次亜塩素酸ナトリウム 20 g を蒸留水と混合し 1L とした (a)。
- ② ラクトース 1 水和物 16 g と L-グルタミン酸 80 g を 10L の水道水で溶かし、①の (a)20ml を加えた後、水道水で 20L とした。
- ③ 攪拌混合しながら、計量カップを用いてアイボーイ広口ビンに充填した（充填率約 90%、全 40 本：28 本を配布、5 本を均質性確認試験に供し、残りは予備とした）。

【調製濃度】

調製は、50 倍希釈後に BOD として 40~60mg/L 程度となることを目途に調製した。配布試料の推定調製濃度は、既報¹⁾の理論値より約 2600mg/L で、50 倍希釈後の推定濃度は約 52mg/L となる。

2.4 均一性の確認

均一性試験の結果を表2に示した。

調製した試料40本の内、容器No. 36~40の5本について、TOC分析を各3回行って、試料の均一性を確認した。

容器内のばらつきはRSD=0.3%、容器間のばらつきはRSD=1.6%であり、前者に比して後者がやや大きいものの報告値のばらつき（後述、RSD=16.0%）に比して十分小さく。容器間のばらつきは分析精度の範囲内であったと考えられ、配布試料の均一性に問題はないと判断された。

表2. 均一性試験の結果

試料 No.	試験 No.	TOC mg/L	Avg.	SD	RSD %
36	1	1752.2	1757.5	4.614	0.3%
	2	1759.4			
	3	1760.8			
37	1	1802.2	1804.3	2.013	0.1%
	2	1804.6			
	3	1806.2			
38	1	1811.4	1815.1	4.277	0.2%
	2	1814.2			
	3	1819.8			
39	1	1801.6	1801.4	2.905	0.2%
	2	1804.2			
	3	1798.4			
40	1	1784.0	1780.3	3.431	0.2%
	2	1779.8			
	3	1777.2			
総平均		1791.7			
容器内のばらつき				5.05	0.3%
容器間のばらつき				28.32	1.6%

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3に、基本統計量を表4に、標準化係数とzスコアを表5に、操作等に関わるアンケート結果を表6に、報告値のヒストグラムを図1に示した。

表3 共同実験結果

事業所No	1	2	3	4	5	6	7	8
BOD結果	50.17	53.88	71.07	53.20	60.23	80.68	53.42	59.14
事業所No	9	10	11	12	13	14	15	16
BOD結果	50.01	47.08	62.04	65.27	71.96	50.99	58.56	53.23
事業所No	17	18	19	20	21	22	23	24
BOD結果	60.73	66.88	61.65	57.49	58.18	55.10	56.97	76.60
事業所No	25	26	27	28	単位:mg/L			
BOD結果	40.24	74.16	51.69	68.57				

表 4. 基本統計量

データ数	n	28
平均値	\bar{x}	59.614
最大値	max	80.680
最小値	min	40.240
範囲	R	40.440
標準偏差	s	9.5134
変動係数	RSD%	16.0
中央値(メジアン)	x	58.370
第1四分位数	Q1	53.223
第3四分位数	Q3	65.673
四分位数範囲	IQR	12.4500
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	9.229185
平方和	S	2443.653
分散	V	90.506

表 5. 各事業所の標準化係数 (STANDERDIZE) と z スコア

No.	STA.	Grubbsの表より	No.	zスコア	
1	-0.993	危険率1%	1	-0.888	±2~±3→ 1データ
2	-0.603	n=28 ±3.199	2	-0.487	
3	1.204		3	1.376	
4	-0.674	危険率5%	4	-0.560	z<-3、z>3→ なし
5	0.065	n=28 ±2.876	5	0.202	
6	2.214	☆危険率5%で 棄却データなし	6	2.417	
7	-0.651		7	-0.536	
8	-0.050		8	0.083	
9	-1.010		9	-0.906	
10	-1.317		10	-1.223	
11	0.255		11	0.398	
12	0.595		12	0.748	
13	1.298		13	1.473	
14	-0.906		14	-0.800	
15	-0.111		15	0.021	
16	-0.671		16	-0.557	
17	0.117		17	0.256	
18	0.764		18	0.922	
19	0.214		19	0.355	
20	-0.223		20	-0.095	
21	-0.151		21	-0.021	
22	-0.474		22	-0.354	
23	-0.278		23	-0.152	
24	1.785		24	1.975	
25	-2.036		25	-1.964	
26	1.529	26	1.711		
27	-0.833	27	-0.724		
28	0.941	28	1.105		

結果は、40.2~80.7mg/L の範囲、平均値は 59.6mg/L であった。

標準偏差は 9.51mg/L、RDS は 16.0% で BOD としては良好な結果であった。

Grubbs の検定で棄却されたデータはなかった (危険率 5%)。また、z スコアによる評価では、「疑わしい」と評価されたデータはなく、「やや疑わしい」と評価されたものも 1 データにとどまった。

表 6. 操作等に関するアンケート結果

事業所No		1	2	3	4	5	6	7	8
実施日	開始	10/10	10/11	10/16	10/18	10/22	10/19	10/18	10/24
	終了	10/15	10/16	10/21	10/23	10/27	10/24	10/23	10/29
採用倍率		16	16	16	20	16	20	16	20
DO消費%		44.00	47.03	58.94	48.50	51.79	46.94	43.80	42.87
希釈水BOD		0.18	0.03	0.18	0.30	0.21	0.18	0.00	0.40
植種希釈水BOD		0.53	0.80	0.53	1.41	-	0.52	0.64	0.87
ケルケル標準BOD		-	174.70	211.62	210.00	188.97	225.17	212.27	194.44
希釈水のベース		蒸留水	蒸留水	イソ交換	蒸留水	イソ交換	イソ交換	イソ交換	イソ交換
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜
植種の種類		人工	人工	天然	人工	人工	天然	人工	人工
		ホリソト	BODソト	下水	BODソト	BODソト	河川水	BODソト	BODソト
事業所No		9	10	11	12	13	14	15	16
実施日	開始	10/10	10/11	10/11	10/16	10/17	10/16	10/10	10/10
	終了	10/15	10/16	10/16	10/21	10/22	10/21	10/15	10/15
採用倍率		10.2	6.67	20.4	20	20	13.75	20	10
DO消費%		66.00	52.86	44.53	47.06	47.00	50.99	59.10	66.90
希釈水BOD		0.01	0.04	0.35	0.19	0.14	0.12	0.01	0.17
植種希釈水BOD		87.96	0.63	0.92	0.91	0.82	0.81	0.40	0.61
ケルケル標準BOD		220.97	151.44	186.38	215.86	192.51	202.17	202.15	211.00
希釈水のベース		超純水	超純水	超純水	イソ交換	超純水	蒸留水	超純水	イソ交換
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜
植種の種類		天然	人工	人工	人工	人工	人工	天然	人工
		生活排水	BODソト	BODソト	BODソト	BODソト	BODソト	土壌抽出液	ホリソト
事業所No		17	18	19	20	21	22	23	24
実施日	開始	10/11	10/18	10/10	10/11	10/17	10/11	10/10	10/11
	終了	10/16	10/23	10/15	10/16	10/22	10/16	10/15	10/16
採用倍率		16	16	16	16	16	20	12	20
DO消費%		50.34	51.98	53.00	53.43	51.00	40.78	57.24	44.00
希釈水BOD		0.06	0.18	0.12	0.15	0.23	0.00	0.19	0.13
植種希釈水BOD		0.61	0.82	0.78	0.90	0.64	0.61	0.38	0.87
ケルケル標準BOD		197.92	211.50	211.18	152.29	234.24	207.12	228.13	219.60
希釈水のベース		イソ交換	蒸留水	RO水	RO水	イソ交換	蒸留水	蒸留水	RO水
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜
植種の種類		人工	天然	天然	人工	人工	人工	天然	人工
		BODソト	下水	生活排水流入水	BODソト	BODソト	BODソト	河川水	BODソト
事業所No		25	26	27	28				
実施日	開始	10/11	10/10	10/11	10/10				
	終了	10/16	10/15	10/16	10/15				
採用倍率		8	20	16	16				
DO消費%		60.00	61.85	41.71	60.45				
希釈水BOD		0.21	0.02	0.02	0.20				
植種希釈水BOD		0.60	0.48	0.41	0.82				
ケルケル標準BOD		149.00	200.00	212.82	211.08				
希釈水のベース		市販精製水	超純水	イソ交換	イソ交換				
DO測定方法		滴定	隔膜	隔膜	隔膜				
植種の種類		人工	人工	人工	天然				
		ホリソト US	BODソト	BODソト	下水				

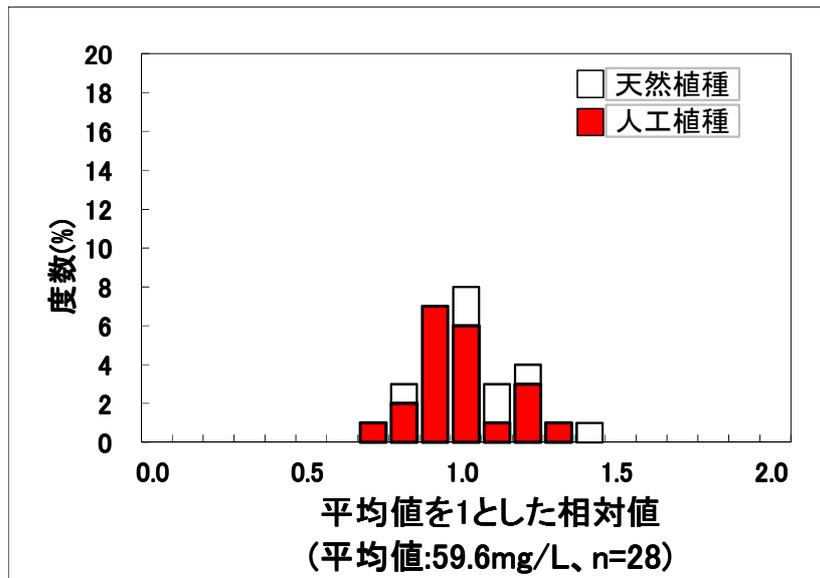


図 1. 報告値のヒストグラム

3.2 報告値とアンケート結果

希釈水、植種希釈水の BOD と配布試料の BOD の関係を図 2 に、グルコース-グルタミン酸溶液の BOD と配布試料の BOD の関係を図 3 に示した。

報告値とアンケートの結果をまとめると以下の通りであった。

大部分の事業所で試料配布後 3 日以内に分析に着手 (18/28) していたが、1 週間～2 週間後の分析でも明確に低下又は増加する傾向は認められなかった。これは、試料の安定性を担保するために調製初期の滅菌処理 (次亜塩素酸ナトリウムの少量添加) と配布試料を高濃度に調製することが功奏した結果と推測される。従って、実試料においては参考とならず、可及的速やかな着手が必要と判断される。

DO 測定法は隔膜電極法 (27/28) が、使用植種は人工植種 (21/28) が大部分を占め、主流となっていることが昨年度に続き確認できた。

採用した DO 消費率は全て規定の範囲内 (40～70%) であった。

希釈水の BOD は 22/28 が、植種希釈水の BOD は 18/27 (未回答 1) が規定の範囲内 (それぞれ $< 0.2 \text{ mg/L}$ 、 $0.6 \sim 1.0 \text{ mg/L}$) で、大きく外れているものは少ないが、1/3 程度は既定の範囲を逸脱していた。しかし、多少逸脱していてもデータへの影響はあまり認められなかった (図 2 参照)。なお、ベースとなる水の種類の影響は特に認められなかった。

グルコース-グルタミン酸溶液の BOD は、推奨範囲内 ($220 \pm 10 \text{ mg/L}$) の報告は 13/27 (未回答 1) とやや少なく、概ね $150 \sim 230 \text{ mg/L}$ の範囲で推奨値より低めのデータが多かった。グルコース-グルタミン酸溶液と報告値の散布図は右肩上がりの分布となるが、相関は低かった。推奨値より多少低くても (150 mg/L 以上) データへの影響はあまり認められなかった。また、天然植種の方が、グルコース-グルタミン酸溶液の結果が安定する傾向が認められたが、報告値との関係は不明確であった (図 3 参照)。

なお、植種希釈水について 1 事業所から異常値と推測される報告があったが、他の報告値等には問題がないので「植種液」の BOD を報告された可能性がある。

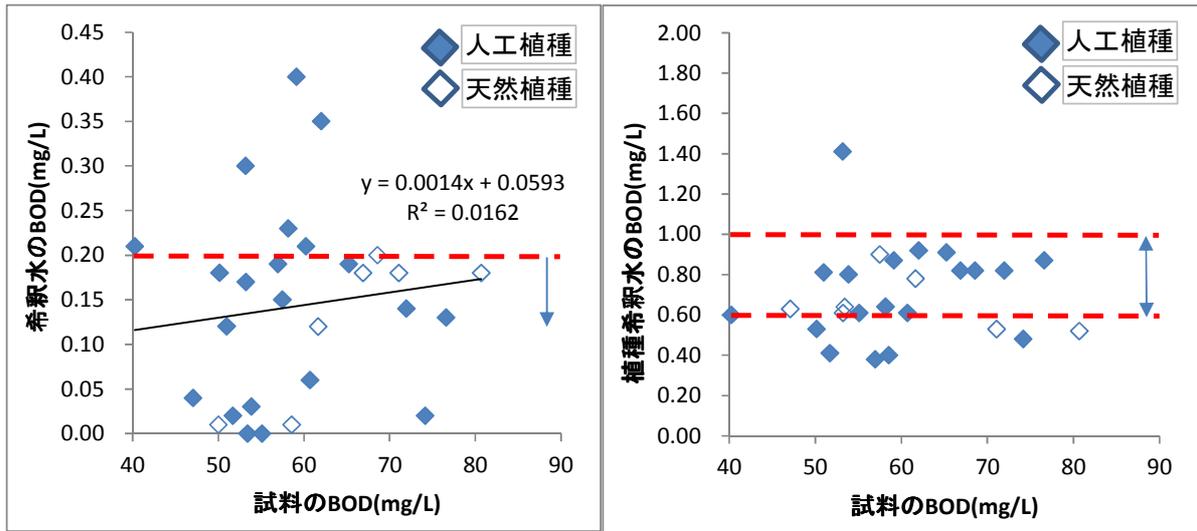


図2. 希釈水、植種希釈水と配布試料の BOD の関係

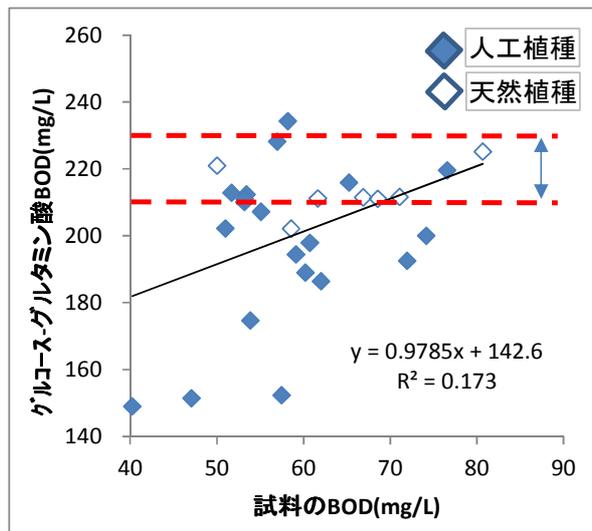


図3. グルコース-グルタミン酸溶液と配布試料の BOD の関係

4. まとめ

結果は、40.2～80.7mg/L の範囲、平均 59.6mg/L であり、RDS は 16.0% で比較的良好な結果であった。

Grubbs の検定で棄却されたデータはなかった（危険率 5%）。また、z スコアによる評価では、「疑わしい」と評価されたデータはなかった。

アンケート結果の検討より、今年度は希釈倍率の範囲を指定しなかったが、報告された DO 消費率は全て規定の範囲内であり、BOD を精度良く測定するためには、適切な DO 消費率の採用が重要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が重要であることも示唆されたが、規定された範囲または推奨値から多少の逸脱をしてもデータに影響しないことが示唆された。

特にグルコース-グルタミン酸溶液による確認結果が低めでも影響が少ないことが示唆された。

昨年度結果では、天然植種の使用が高めのデータを示す傾向が認められたが、今年度結果では明確な傾向は認められなかった。

希釈水等の規定値・推奨値については、昨年度の結果²⁾でも同様のことが示唆されたが、植種については人工-天然の相違で傾向は認められなかった。これらの条件についてはまだ判断材料が少ないので、今後もデータの蓄積が重要と考えられる。

埼環協では、指定計量証明事業所等を対象に今後とも BOD の共同実験を継続して実施していく予定である。各事業所には今後とも積極的に参加いただき、精度管理等の一助になれば幸いである。

○参考文献

- 1) SELF 委員会 (2007) : 第 89 回 (BOD) 分析値自己精度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
- 2) 埼環協技術委員会 (2013) : 平成 24 年度生物化学的酸素要求量 (BOD) 共同実験の結果について、埼環協ニュース 226 号

(以上)