

4. 共同実験報告

平成 30 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たのが始まりで、その後米国において組織的な研究がなされ、現行の「20°C・5 日間」法が「Standard Methods」に採用された。本邦の BOD もこの方法を標準としたものである。この「5 日間」については、テムズ川の最大流達時間に基づき決定したとされているが、ヨーロッパや米国と異なり、急峻な地形で河川の流達時間が短い本邦で 5 日間法 BOD が採用された経緯は明確ではない。本邦での適用の歴史は古く、第 2 次世界大戦前 (下水を対象) に遡るが、評価指標として大きく普及したのが戦後であることから、米国の影響を受けた可能性が高い。当初から、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が、有機物指標としての定量性に欠けること等、有用性の低下が指摘されているも。しかし、酸素要求ポテンシャルの指標としては今でも有用で、河川環境基準として今後も運用されると思われる。従来から埼玉県では、水域面積の大部分を河川が占めるため、環境・排水基準対応に BOD のニーズが高い。更に浄化槽検査の採水員制度に伴う指定計量証明事業所の技術力担保が今後も必要である。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 7 年目となる「平成 30 年度 BOD 共同実験」の結果を若干の解析を加えて報告する。また、併せて 7 年間の共同実験結果をまとめ、今後の運用に資する情報を提供する。

2. 共同実験概要

2.1 実施概要

【工程】

試料配布：平成 30 年 10 月 2 日

(ヤマト運輸クール宅急便、10 月 4 日__木曜日着を指定)

報告期限：平成 30 年 11 月 5 日

【方法】

- ・分析方法：JIS K 0102 21 に規定される方法
- ・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 備考の規定) 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31事業所が参加した。

表1. 参加事業所一覧

事業所名（全31事業所）	
アルファー・ラボラトリー(株)	(株)武田エンジニアリング
エヌエス環境(株)東京支社	(株)東京久栄
大阿蘇水質管理(株)	(株)東京建設コンサルタント
(株)環境管理センター 北関東技術センター	東邦化研(株)
(株)環境技研	内藤環境管理(株)
(株)環境工学研究所	日本総合住生活(株)技術開発研究所
(株)環境総合研究所	(株)本庄分析センター
(株)環境テクノ	前澤工業(株)
(株)関東環境科学	山根技研(株)
(株)熊谷環境分析センター	さいたま市健康科学研究センター
(株)建設環境研究所	(一社)埼玉県浄化槽協会法定検査部
(一社)埼玉県環境検査研究協会技術本部	(一社)埼玉県浄化槽協会法定検査部支所
(一社)埼玉県環境検査研究協会西部支所	(一社)福岡県浄化槽協会福岡検査センター
埼玉ゴム工業(株)	(一社)福岡県浄化槽協会筑後検査センター
(株)産業分析センター	(一社)福岡県浄化槽協会筑豊検査センター
(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。

2.3 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。なお、BOD本来の特性を考慮し保存性確認試験は実施しなかった。

【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	精製水	共栄製薬(株)日本薬局方	-
⑤	水道水	川口市市水	-

【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 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の添加と水道水による定容を行った。具体的には、表 2 に示した①～③の試薬をそれぞれ秤取り、精製水 (④) 5L に溶解し、水道水 (⑤) を加えて全量を 10L として、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	500
L-グルタミン酸		500
塩化ナトリウム		10000

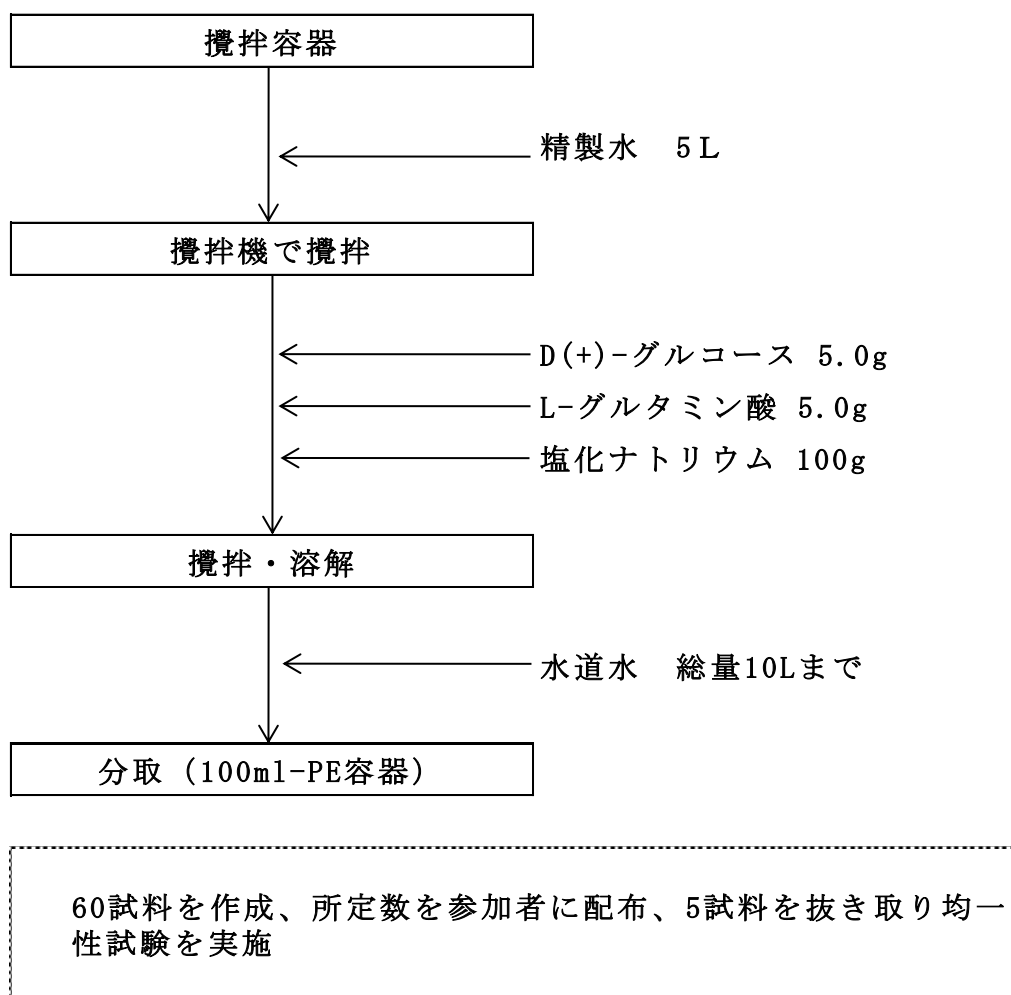


図 1. 調製フロー

【目標調製濃度】

調製濃度期待値を表 4 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 750 mg/L であり、50 倍希釈後の調製推定濃度は、BOD が約 15mg/L、マトリックスが塩素イオンとして約 125 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	約15
塩素イオン		約125

2.4 均一性の確認

均一性試験の結果を表 5 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=0.7%、容器間のばらつきは RSD=0.7%であった。両者のばらつきはほぼ同程度で且つ報告値のばらつき（後述、RSD=18.3%）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 5. 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	402.7	400.9	1.801	0.4%
	2	401.0			
	3	399.1			
10	1	398.8	398.1	0.702	0.2%
	2	397.4			
	3	398.2			
20	1	398.2	396.9	2.194	0.6%
	2	394.4			
	3	398.2			
30	1	397.6	397.8	0.874	0.2%
	2	397.1			
	3	398.8			
40	1	400.5	399.2	3.573	0.9%
	2	395.2			
	3	402.0			
総平均		398.6	-	-	-
容器内のばらつき				2.97	0.7%
容器間のばらつき				2.82	0.7%

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6に、基本統計量を表7に、標準化係数を表8に、zスコアを表9に、報告値のヒストグラムを図2に示した。

表6. 共同実験結果

事業所No	1	2	3	4	5	6	7	8
BOD結果	11.99	18.15	13.81	11.32	12.93	10.50	13.99	15.77
事業所No	9	10	11	12	13	14	15	16
BOD結果	9.90	14.47	11.05	12.23	10.90	12.79	13.45	14.36
事業所No	17	18	19	20	21	22	23	24
BOD結果	10.16	12.85	16.82	7.81	15.03	14.27	10.52	15.36
事業所No	25	26	27	28	29	30	31	単位
BOD結果	13.35	12.29	11.61	11.20	9.68	16.60	12.39	mg/L

表7. 基本統計量

基本統計量表		データ
データ数	n	31
平均値	\bar{x}	12.824
最大値	max	18.150
最小値	min	7.810
範囲	R	10.340
標準偏差	s	2.344
変動係数	RSD%	18.3
中央値(メジアン)	x	12.790
第1四分位数	Q1	11.125
第3四分位数	Q3	14.315
四分位数範囲	IQR	3.190
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	2.365
ロバストな変動係数	%	18.5
平方和	S	164.867
分散	V	5.496

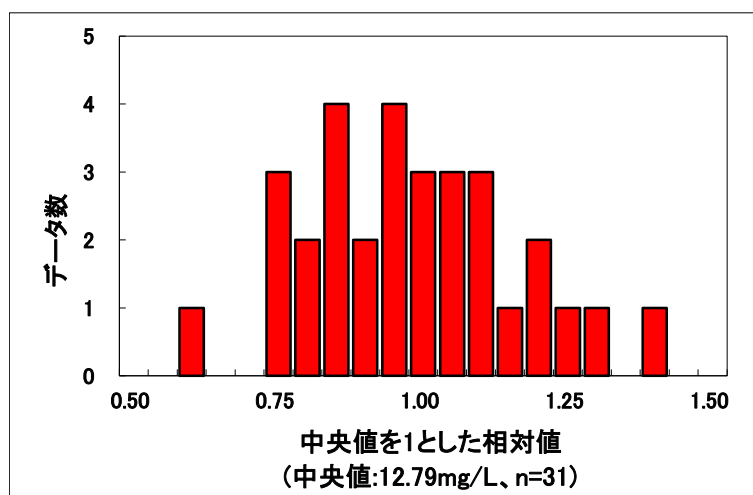


図2. 報告値のヒストグラム

表 8. 各事業所の標準化係数 (STANDERDIZE)

No.	STA.	No.	STA.
1	-0.356	17	-1.136
2	2.272	18	0.011
3	0.421	19	1.705
4	-0.642	20	-2.139
5	0.045	21	0.941
6	-0.991	22	0.617
7	0.497	23	-0.983
8	1.257	24	1.082
9	-1.247	25	0.224
10	0.702	26	-0.228
11	-0.757	27	-0.518
12	-0.253	28	-0.693
13	-0.821	29	-1.341
14	-0.015	30	1.611
15	0.267	31	-0.185
16	0.655		
危険率5%			
n=31		±2.760	
★危険率5%で棄却データなし			

表 9. 各事業所の z スコア

No.	zスコア	No.	zスコア
1	-0.338	17	-1.112
2	2.267	18	0.025
3	0.431	19	1.704
4	-0.622	20	-2.106
5	0.059	21	0.947
6	-0.968	22	0.626
7	0.507	23	-0.960
8	1.260	24	1.087
9	-1.222	25	0.237
10	0.710	26	-0.211
11	-0.736	27	-0.499
12	-0.237	28	-0.672
13	-0.799	29	-1.315
14	0.000	30	1.611
15	0.279	31	-0.169
16	0.664		
z=±2~±3 →		2データ	
z<-3、z>3 →		なし	
★Zスコア: ±2超過が2、±3超過なし			

試料の BOD の結果は、7.8~18.2mg/L の範囲で、平均値は 12.8mg/L、中央値は 12.8mg/L であり、目標調製濃度 (15 mg/L) よりやや低かったものの、標準偏差は 2.34mg/L、変動係数は 18.3% (ロバストな変動係数は 18.5%) で過去 3 年間の結果 (変動係数 17.3%、21.0%、11.2%) の範囲内で、他の既報の結果と同程度のばらつきであった。ヒストグラムは、明瞭なピークを持たない丘状のプロファイルを示した。

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2データあったものの、「不満足」(3< | z |)と判定されたデータはなかった。

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10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(10月4日を1日目とする)、DO消費%、希釈水・植種希釈水・グルコース-グルタミン酸混合溶液の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10. 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	10/11	10/10	10/5	10/12	10/4	10/25	10/5	10/5	10/5	10/10	10/5
	終了	10/16	10/15	10/10	10/17	10/9	10/30	10/10	10/10	10/10	10/15	10/10
採用倍率		3.00	5.00	3.20	2.00	4.00	2.00	2.50	4.00	2.00	3.00	2.50
DO消費%		51.07	48.68	56.00	69.00	45.67	64.00	72.00	54.00	65.40	54.74	56.90
希釈水BOD		0.09	0.16	0.27	0.06	0.16	0.22	0.04	0.11	0.34	0.17	0.06
植種希釈水BOD		1.00	0.98	1.24	0.75	1.02	0.68	0.39	0.95	1.59	0.54	0.70
グルコース-グルタミン酸混合液BOD		188.25	228.00	183.26	183.12	212.49	200.00	194.30	200.00	217.97	221.30	200.33
希釈水のベース		蒸留水	イオン交換	イオン交換	超純水	蒸留水	イオン交換	超純水	RO水	超純水	蒸留水	イオン交換
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
温度管理	前処理	あり	あり	あり	無	あり	あり	あり	あり	無	あり	無
	DO測定	あり	(無回答)	あり	無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
植種の種類		人工	天然	人工	人工	人工	人工	天然	天然	人工	天然	人工
		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*	土壌抽出水	生活排水	BODシート*	下水	BODシート*
事業所No		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
実施日	開始	10/5	10/4	10/19	10/4	10/10	10/5	10/11	10/15	10/5	10/8	10/11
	終了	10/10	10/9	10/24	10/9	10/15	10/10	10/16	10/20	10/10	10/13	10/16
採用倍率		4.00	2.50	3.33	3.40	4.00	2.00	4.00	4.00	2.00	3.20	3.20
DO消費%		43.62	54.60	54.62	50.34	50.37	64.10	42.75	52.16	48.00	57.30	54.02
希釈水BOD		0.14	0.19	0.18	0.06	0.10	0.09	0.01	0.27	0.14	0.17	0.10
植種希釈水BOD		0.69	0.78	1.00	0.51	0.81	0.85	0.66	0.87	0.52	0.62	0.38
グルコース-グルタミン酸混合液BOD		187.86	207.00	203.79	218.38	216.15	157.10	203.36	210.74	168.00	220.28	204.85
希釈水のベース		超純水	イオン交換	純水	蒸留水	RO水	純水	イオン交換	イオン交換	超純水	純水	純水
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
温度管理	前処理	あり	あり	あり	無	あり	あり	無	あり	あり	あり	あり
	DO測定	あり	あり	無	あり	あり	あり	無	あり	あり	あり	あり
植種の種類		人工	人工	人工	天然	天然	天然	人工	天然	人工	人工	人工
		BODシート*	ホリシート*	BODシート*	下水	浄化槽流入水	浄化槽流入水	BODシート*	浄化槽水	BODシート*	BODシート*	BODシート*
事業所No		23	24	25	26	27	28	29	30	31		
実施日	開始	10/19	10/5	10/12	10/10	10/4	10/14	10/5	10/4	10/5		
	終了	10/24	10/10	10/17	10/15	10/9	10/19	10/10	10/9	10/10		
採用倍率		2.00	2.50	2.50	3.00	4.00	2.00	2.00	4.00	4.00		
DO消費%		63.15	69.10	67.88	59.27	47.33	70.41	55.00	51.00	41.00		
希釈水BOD		0.05	0.00	0.08	0.05	0.16	0.11	0.36	0.37	0.20		
植種希釈水BOD		0.85	0.64	0.80	0.87	0.89	0.70	0.83	1.21	0.91		
グルコース-グルタミン酸混合液BOD		167.86	224.61	192.44	160.55	200.00	190.50	132.00	216.14	184.18		
希釈水のベース		イオン交換	蒸留水	RO水	超純水	超純水	精製水	イオン交換	イオン交換	イオン交換		
DO測定方法		隔膜	よう素滴定	隔膜	隔膜	隔膜	よう素滴定	隔膜	隔膜	隔膜		
温度管理	前処理	あり	あり	無	無	無	(無回答)	あり	無	あり		
	DO測定	あり	-	無	無	あり	-	あり	無	あり		
植種の種類		人工	天然	人工	人工	人工	人工	人工	人工	人工		
		BODシート*	河川水	BODシート*	BODシート*	BODシート*	ホリシート*	BODシート*	BODシート*	BODシート*		

注1)実施日の網掛けは、着手日が配布後11日以上での報告値である。

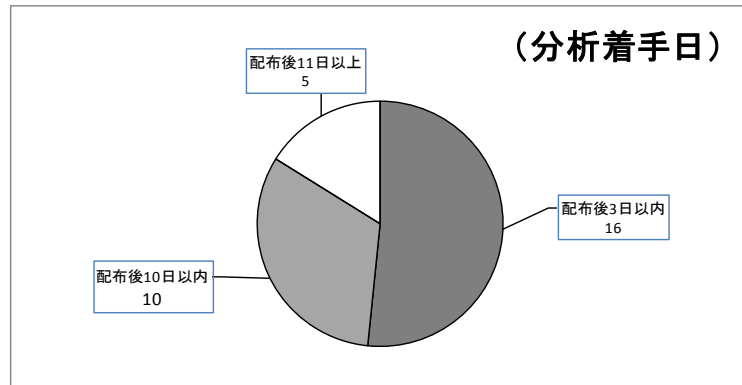
注2)DO消費%、希釈水BOD、植種希釈水BOD、グルコース-グルタミン酸混合液BODの網掛けは、JISの推奨値から逸脱していた報告値である。

【分析着手日】

かろうじて過半数の事業所（16 事業所）が試料配布後 3 日以内に分析に着手していたが、ほぼ半数にあたる 15 事業所は配布後 4 日以降の着手であり、4 日～10 日以内に着手した事業所が 10 事業所、11 日目以降に着手した事業所が 5 事業所あった。

分析着手日	データ数
配布後3日以内	16
配布後10日以内	10
配布後11日以上	5

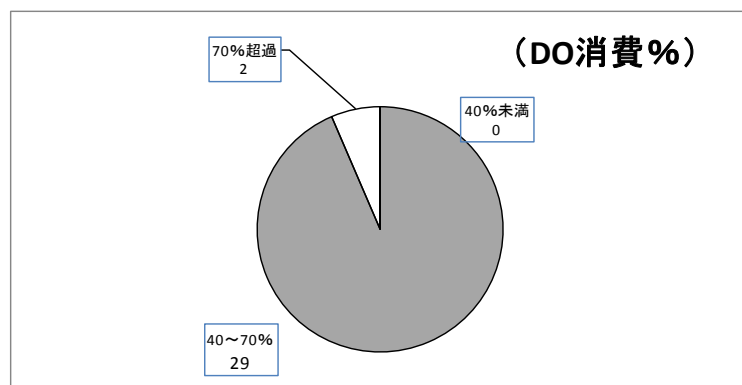
※着日を1日とする。



【DO 消費%】

採用した DO 消費%は、大部分の報告が規定の範囲内（40～70%）であったが、2 事業所で規定外（70%超過）であった。

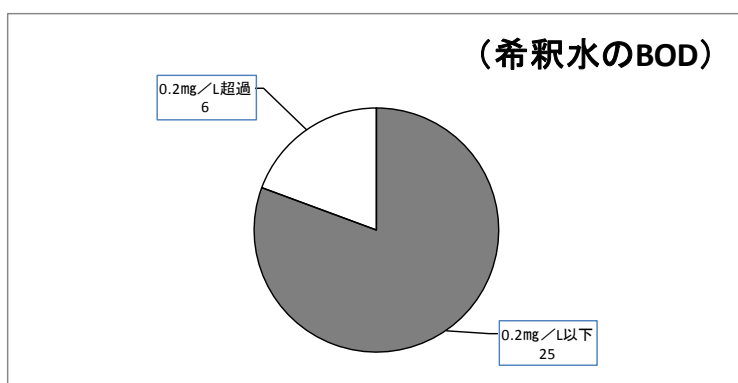
DO消費%	データ数
40%未満	0
40～70%	29
70%超過	2



【希釈水、植種希釈水及びグルコース-グルタミン酸溶液のBOD】

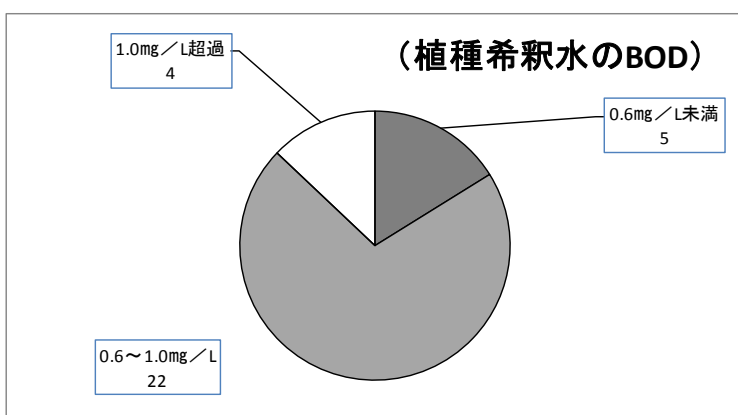
希釈水のBODは6事業所が規定の範囲(≤0.2 mg/L)を超過していた。大部分の報告は規定内であった。

希釈水BOD	データ数
0.2mg/L以下	25
0.2mg/L超過	6



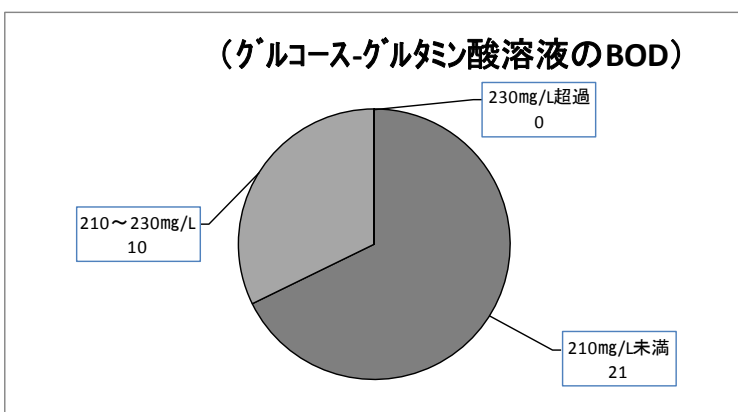
植種希釈水のBODは、9事業所が規定の範囲(0.6~1.0 mg/L)を外れており、昨年度と同様に全体の1/3を占めた。しかし規定の範囲を大きく逸脱する報告はほとんどなく、大部分が既定の範囲に近かった。

植種希釈水のBOD	データ数
0.6mg/L未満	5
0.6~1.0mg/L	22
1.0mg/L超過	4



グルコース-グルタミン酸溶液のBODは、推奨範囲内(220±10 mg/L)の報告は1/3の10事業所に止まり、他はで推奨範囲を逸脱していた。このうち、推奨範囲より高い報告はなく、いずれも推奨範囲より低い結果であった。

グル-ケル溶液のBOD	データ数
210mg/L未満	21
210~230mg/L	10
230mg/L超過	0

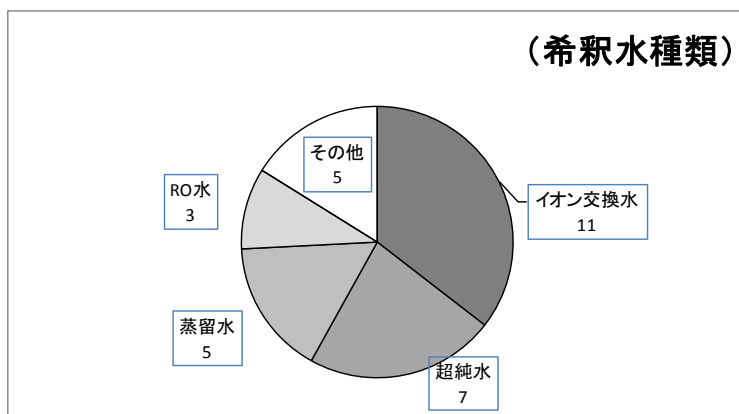


【使用した希釈水の種類】

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、次いで超純水が7事業所、蒸留水・その他が各5事業所、RO水が3事業所の順であった。その他の内訳は、「市販精製水」の他「純水」などであった。比較的短時間で多量の増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。

希釈水種類	データ数
イオン交換水	11
超純水	7
蒸留水	5
RO水	3
その他	5

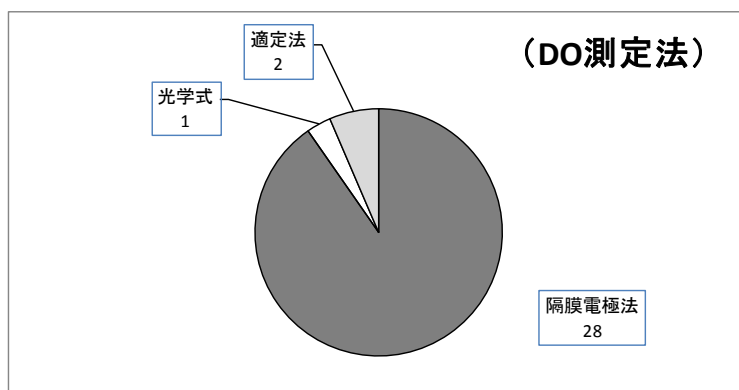
※その他の内訳は以下の通り
純水、精製水



【DO測定法】

DO測定法は、隔膜電極法が28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。昨年度に引き続き光学式電極の使用が報告されたが1事業所にとどまった。

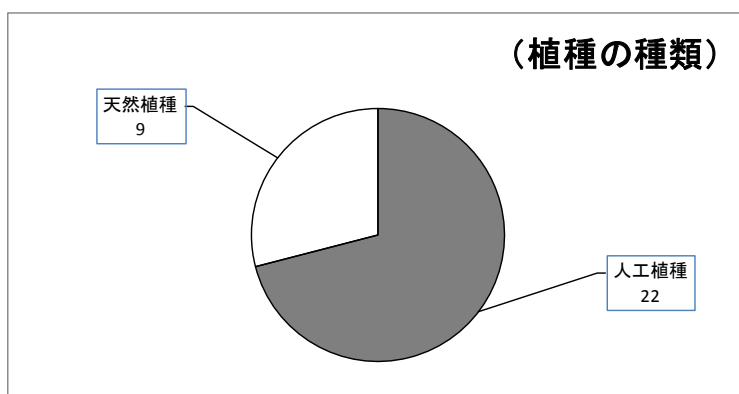
DO測定法	データ数
隔膜電極法	28
光学式	1
適定法	2



【使用植種の種類】

使用植種は、人工植種使用が22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。半面で、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	22
天然植種	9

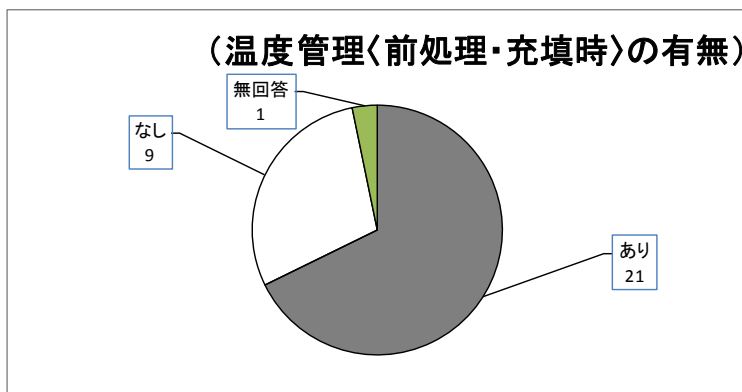


【充填時（試料及び希釈水）及び DO 測定時の温度管理の有無】

試料の充填時の温度管理は昨年と同様に過半数の 21 事業所において、何らかの方法（試料と希釈水のみでの温度管理、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	21
なし	9
無回答	1

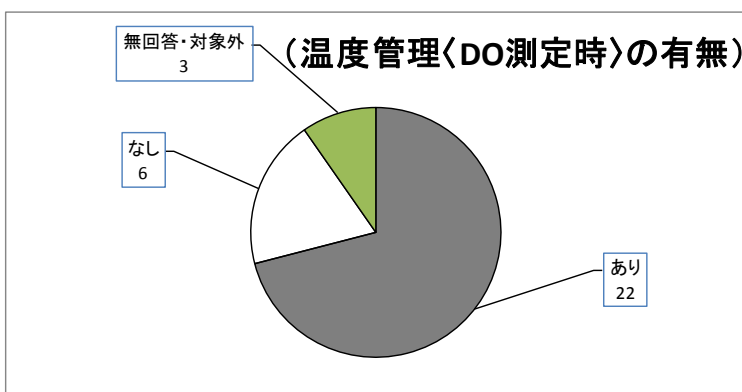
※前処理・充填時



DO 測定時の温度管理に関しては、概ね 2/3 の 22 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	22
なし	6
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。

試料の BOD と分析着手日について、今年度も明確な傾向は認められなかった。

配布後 11 日目以後に着手した 5 データ全てが z スコア ±2 を満たしており、着手日が遅くなることで BOD 結果に明確な影響を与えないことが示された。

過年度結果も踏まえ、模擬試料の「安定性が高すぎるのではないか」との指摘があり、一昨年度から調製時の滅菌処理を取りやめ、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同様であった。

従って、引き続き調製法等の検討を行い、均一性を担保したうえで、より実試料に近い調製レシピを模索する必要があると思われる。

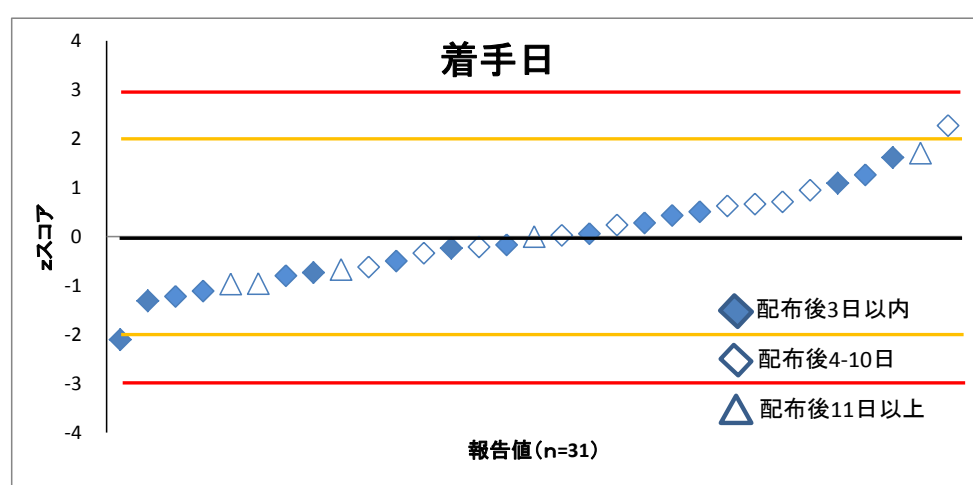


図 3. 試料の BOD (z スコア) と分析着手時期の関係

【採用した希釈段階と DO 消費%】

試料の BOD と採用した希釈段階の関係を図 4 に、試料の BOD (濃度と z スコア) 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相関 ($r=0.709$) が認められた。今回の調製では、希釈操作が 1 段階 2 倍で処理するケースが多いことを想定し、規定の DO 消費%の範囲 (40~70%) に逸脱しやすい濃度とすることを目標とした。過年度結果では、BOD と希釈倍率の関係は明確ではなかったが、今年度の結果では希釈倍率 2~5 倍と比較的広い範囲で報告が得られたことと BOD 結果のばらつきが比較的大きかったことから相関が明確となったものと思われる (過年度報告では希釈倍率は比較的狭い範囲に収束し、この傾向が認められなかったものと推定される)。なお、図 4 の分布状況を見ると、2 倍、4 倍にプロットの収束が見られ、中央値に対し 2 倍では低め、4 倍では高め、3 倍前後で最も近づく傾向を示した。この結果より BOD の精度向上には希釈段階を細かいステップ (例えば、倍々ではなく、1.5 倍ずつなど) で処理することが裕子であること示唆される。しかし、実試料分析 (特に未知試料の場合) に当たっては、コスト (より多くの希釈段階を設ける必要がある等) とのバランスが問題となりそうで、適宜の判断を要すると思われる。

DO消費%は、既定の範囲（40～70%）に満遍なくばらついてはいたが、逸脱する報告が2データと少なかった。該当する2データについてもBOD報告値はzスコア±2以下で問題なく、また、試料のBODとDO消費%の間に明確な関連は認められなかった。

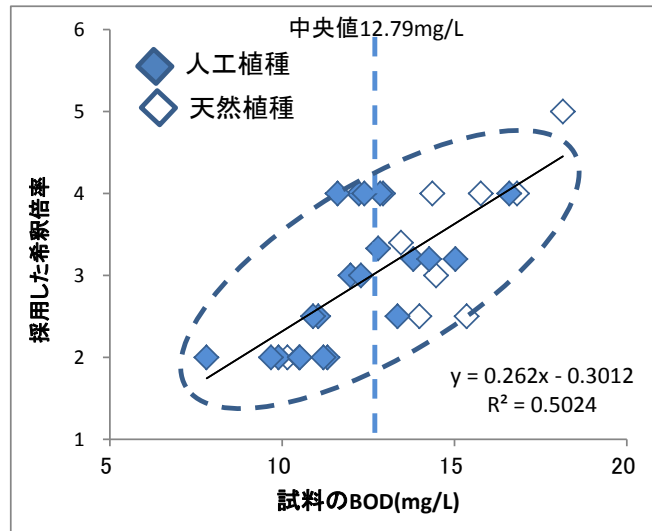


図4. 試料のBODと希釈倍率の関係 ($r=0.709$)

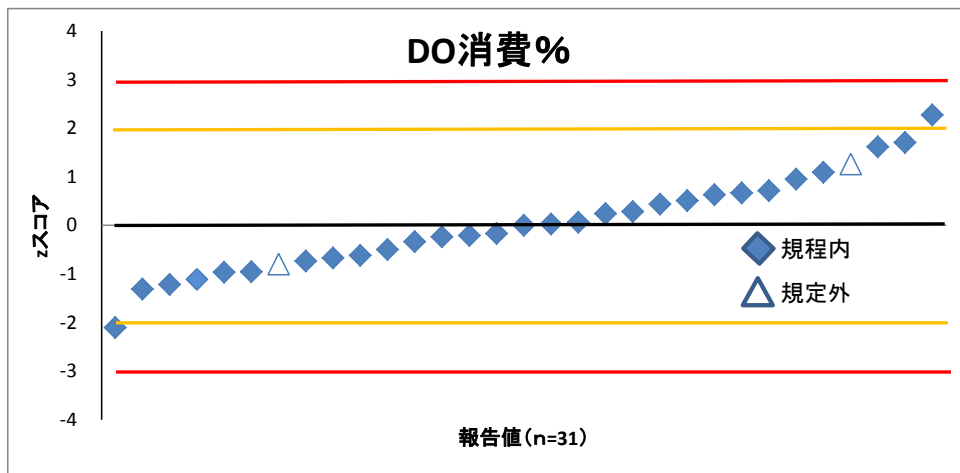
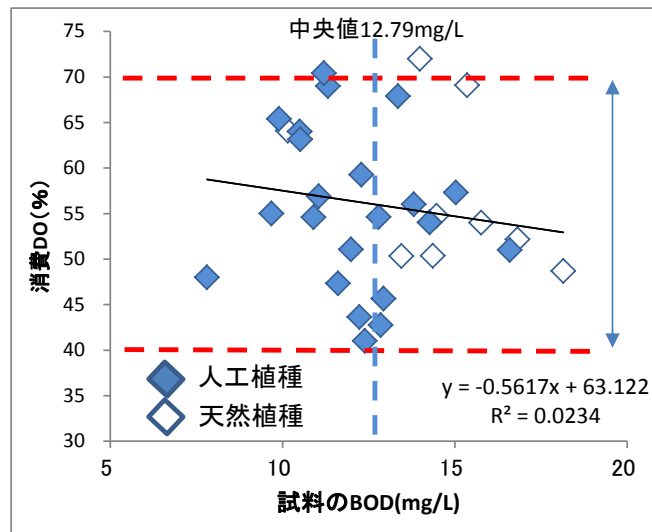


図5. 試料のBODと採用したDO消費%の関係

【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、過年度の結果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、JIS 規定の範囲 ($\leq 0.2 \text{ mg/L}$) を大幅に超過する報告はなく、最大でも 0.37 mg/L と昨年度と同程度であり、各事業所で希釈水の BOD を低減する努力が継続されていることがうかがえた。

植種希釈水の BOD に関しても、昨年度と同様に既定の範囲 ($0.6 \sim 1.0 \text{ mg/L}$) を上回る報告と下回る報告がほぼ同数であった。極端に高い (又は低い) 報告はなかったが植種希釈水の BOD が規定の範囲から多少逸脱しても BOD のデータには直接影響がない (報告値の低い又は高いとならない) 結果であった。これについては過年度結果でも同様の傾向が認められている。

希釈水と植種希釈水の BOD には弱い相関 ($r=0.585$) が認められた。本来であれば相関があつて当然と思われるが、過年度結果では明確な相関は認められなかった。従来と異なる傾向を示した理由は不明確であり、今後も経過を観察する必要があると思われる。

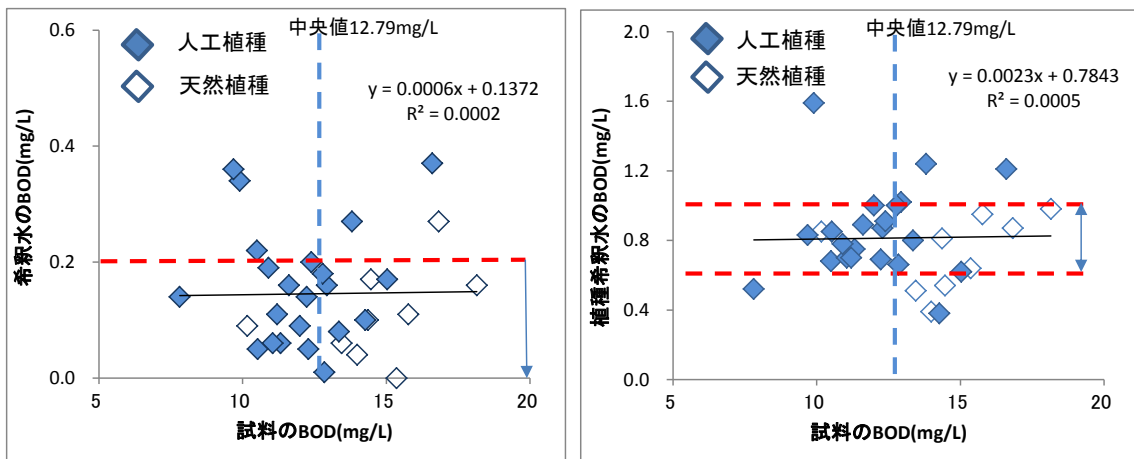


図 6. 試料の BOD と希釈水・植種希釈水の関係

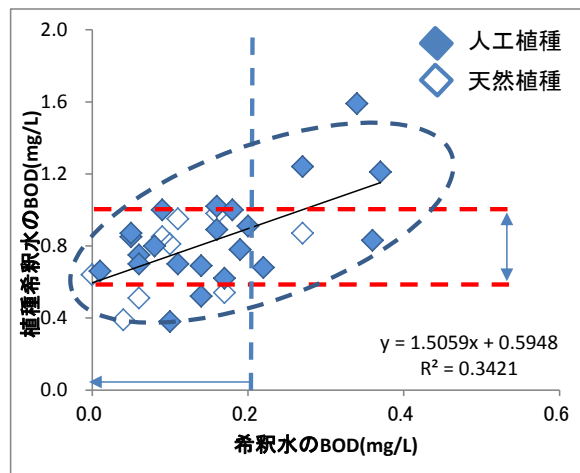


図 7. 希釈水の BOD と植種希釈水の BOD の関係 ($r=0.585$)

【グルコース-グルタミン酸溶液の BOD 濃度】

試料の BOD とグルコース-グルタミン酸溶液の BOD の関係を図 8 に、過年度における同様の関係（左欄が平成 29 年度、右欄が平成 28 年度）を図 9 に示した。

推奨値（210～230 mg/L）を超過する報告はなく、推奨値の範囲内の報告は全体の 1/3 程度にとどまり、過少な報告が大部を占めた。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、平成 28 年度では明確な傾向が見られず、平成 29 年度では右肩上がりプロファイルを示した。今年度は弱い相関 ($r=0.636$) を示し、明らかに右肩上がりの傾向が認められた。

過年度結果（平成 27 年度以前）で、グルコース-グルタミン酸溶液と試料の BOD 結果の相関が低い状況が継続していたので、分解過程の違いによるばらつきなどを抑え、条件をなるべく近づけて両者の関係をより明確に捉えるべく、平成 28 年度より模擬試料の BOD 源とその組成を JIS の規定と同じにした。具体的には、BOD 源とする糖とアミノ酸をグルコース-グルタミン酸の混合溶液とし、その配合割合（組成比 1 : 1）も同じにした。違いは BOD の調製濃度と添加したマトリックスのみである（平成 29 年度と今年度はマトリックスも同じ）。

試料の BOD とグルコース-グルタミン酸溶液の BOD の関係を示した散布図は、縦軸と横軸の濃度差が一桁異なるので評価法としての問題が残るが、濃度の異なる 2 試料の結果から解析する「複合評価図」と見なして準用することが可能と思われる。平成 28 年度は、傾きを持たないばらついたプロファイルを示し、他の項目の解析で多くの場合みられる系統誤差が大きいことを示す右肩上がりの傾向を示さなかった。このことから平成 28 年度報告では、BOD の分析に関しては「系統誤差と偶然誤差が同程度であることが示唆された」旨言及したが、平成 29 年度結果は右肩上がりの分布を示し、「系統誤差が大きい」可能性が示唆され、更に今年度結果では弱いながらも相関が認められ、明らかに右肩上がりの分布を示し、「系統誤差が大きい」可能性が示された。

3 か年間の相違は、「①調製濃度が H28-約 10 mg/L、H29-約 20mg/L、H30-約 15 mg/L であること」「②マトリックスが H28-無機窒素、H29、H30-塩化ナトリウムであること」であり、前述のように昨年度と今年度の相違は調製濃度のみである。今年度のばらつきが昨年度より大きい（RSD%が約 2 倍）ことが散布図のプロファイルに相違を示す一因と考えられる。今年度ばらつきが大きい要因は、昨年度の濃度が相対的に高いことの他に、先述した希釈倍率の問題が挙げられるが、現時点では不明確である。

過年度結果（平成 28 年度結果を含む）では両者の相関が低く「グルコース-グルタミン酸溶液による活性確認操作の有意性」に疑問が呈されたが、組成を同じにした実験を続けることによりある程度有意性が示されたことは一つの成果と考えられる。但し、実用性について、推奨範囲の狭さや根拠（出典）が不明なこと等など疑問があり、この件に関しては今後ともデータの蓄積を継続し、検討していくことが必要と考える。

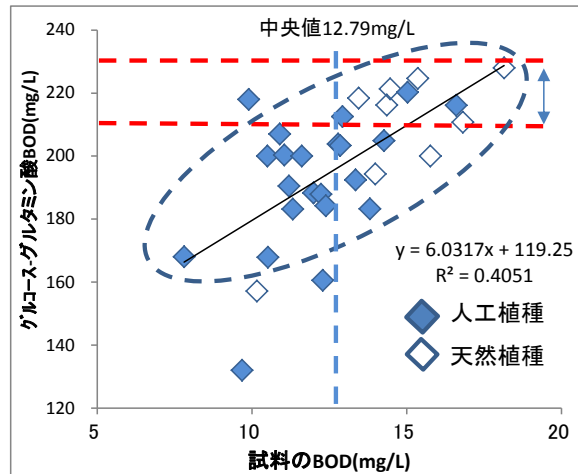
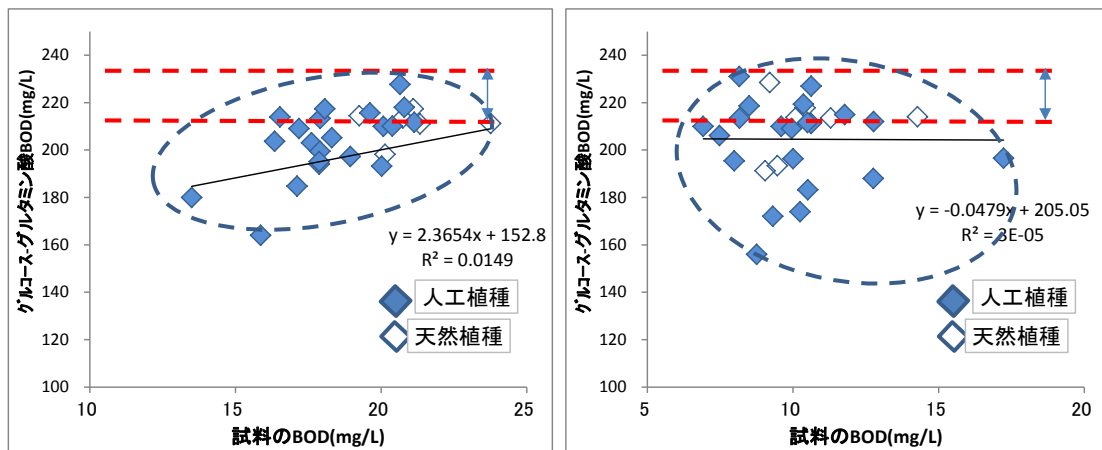


図 8. 試料の BOD とグルコース-グルタミン酸溶液の関係（今年度結果： $\gamma=0.686$ ）



（平成 29 年度）

（平成 28 年度）

図 9. 試料の BOD とグルコース-グルタミン酸溶液の関係（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 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 について明確な傾向は認められなかった。

十分な管理がなされ、BOD 値の過大評価の原因となる有機物の混入等がなければ、使用する水による得失は少ないと推測される。

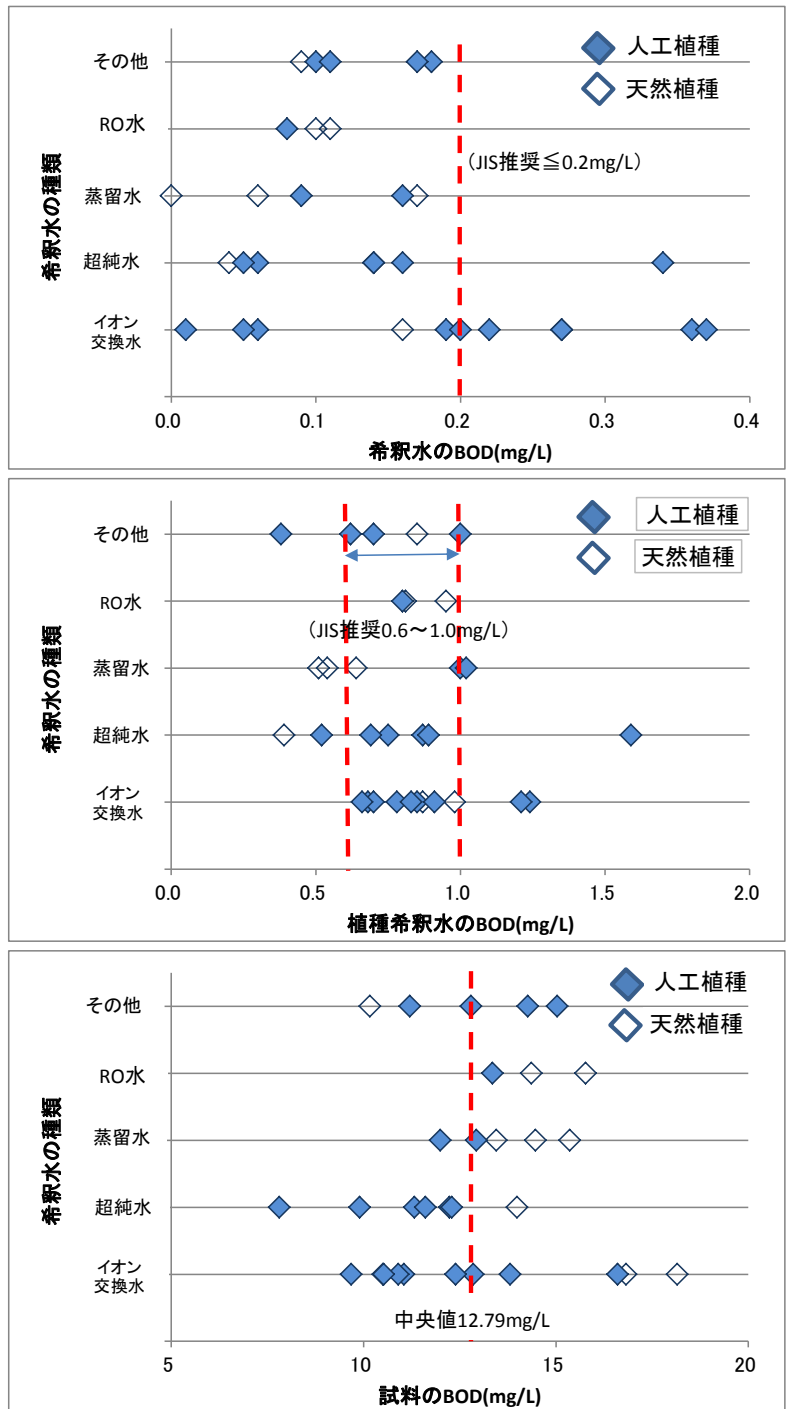


図 10. 使用した水と希釈水・植種希釈水・試料の BOD の関係

【DO 測定法】

試料の BOD (z スコア) と DO 測定法の関係を図 11 に示した。

DO 測定的主流は隔膜電極法となっており、今年度もそれ以外の方法を採用したのは 3 事業所のみであった。昨年度初めて報告があった光学式電極の採用は 1 件にとどまっていた。隔膜電極法が圧倒的多数であったこともあり、分析法による明瞭な相違は認められなかった。

今回の試料は、50 倍希釈後で 200 mg/L 強の塩類（塩素イオンとして約 125 mg/L、昨年度と同じ）をマトリックスとして添加しているが、この量ではまだ隔膜電極法又は光学式電極法での過小評価（高塩分試料は DO 飽和量が低下するため補正なしでは DO 指示値が低下する）は問題とならないので、今後の課題として、感潮河川水や高塩分排水を想定した試料の調製を考慮する必要がある。

なお、JIS に光学式電極法が追加され、昨年度から採用報告がなされたが、今年度も報告数が少なく測定法の相違等の検討を行うことができなかった。隔膜電極法に比べて利点が多い（反応速度、安定性等）ので遠からず使用が増えるものと推測されるので、今後とも経過を観察する必要がある。

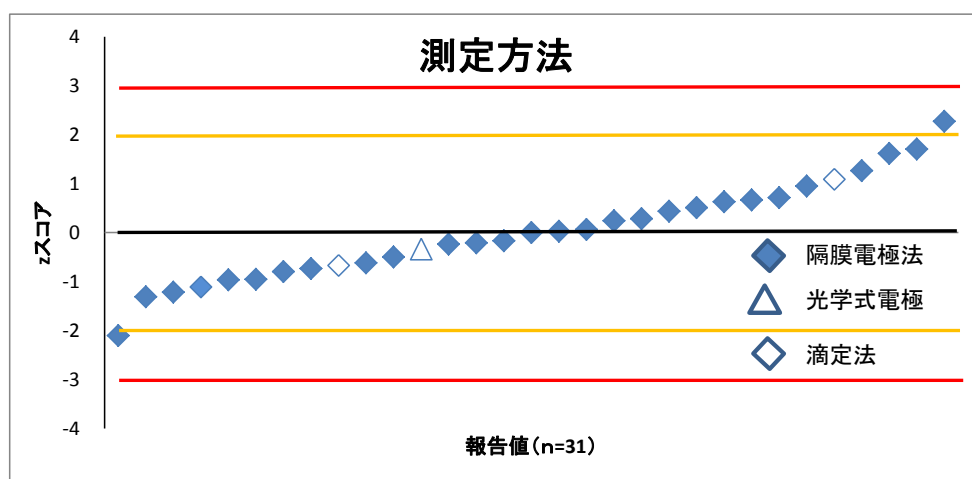


図 11. 試料の BOD と DO 測定法の関係

【充填時及びD0測定時の温度管理の有無】

充填時及びD0測定時の温度管理の有無とBODの関係を図12に示した。

試料のBODと温度管理の有無には明確な傾向は認められなかった。

この設問は平成27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18に増加していた。

試料充填前の空気曝気や隔膜電極、光学式電極によるD0測定時の温度変化は影響が大きい（20℃付近での2℃の相違はD0：0.34 mg/Lに相当）。特に反応速度が劣る隔膜電極法によるD0測定は光学式電極より温度変化の影響を受けやすいと思われるので、今後はより設問を具体的にするなどして継続して調査したい。

なお、温度管理なしでも特に外れ値となるような傾向が見られないのは、共同実験の実施時期（近年では概ね10月実施、日中の平均気温は20℃程度）によることも考えられる。より暑い（又は寒い）時期で実施すれば有意な相違が認められる可能性があるが、準備期間等により実施時期の変更は当分先送りとならざるを得ない。

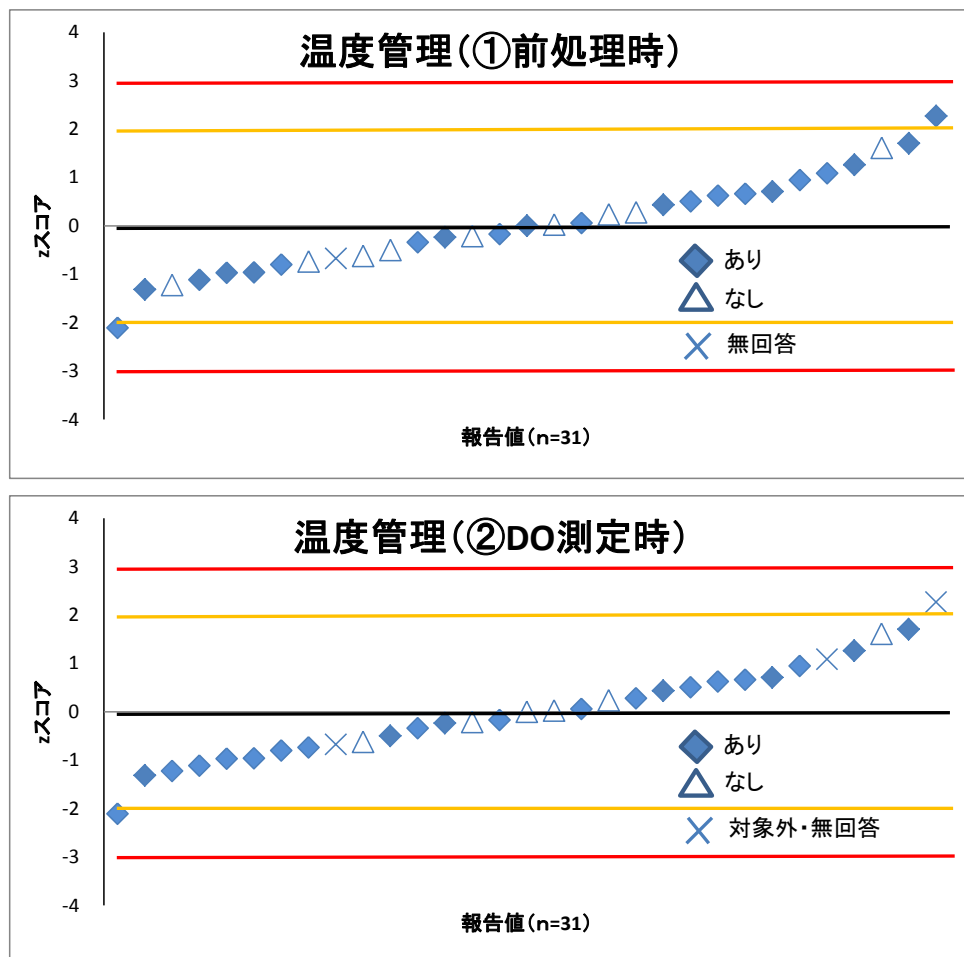


図12. 試料のBODと前処理時（充填時）及びD0測定時の温度管理の有無の関係

【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13に、両者を分別して示したヒストグラムを図14に示した。

植種の相違による試料の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、従来から人工植種に比して天然植種を使用した場合に高めの結果を得る傾向がしめされており、本共同実験の過年度結果でも同様の傾向が示すことが多かった（平成27年度、28年度はやや不明瞭）。また、既報では統計的に有意な差があった例も報告されており、これはほぼ普遍的な傾向と考えられ、今後とも留意を要する課題である。

なお、植種の相違によるヒストグラムをみると、天然植種を使用した場合に中央値より大きい結果となる傾向が明確に認められた。

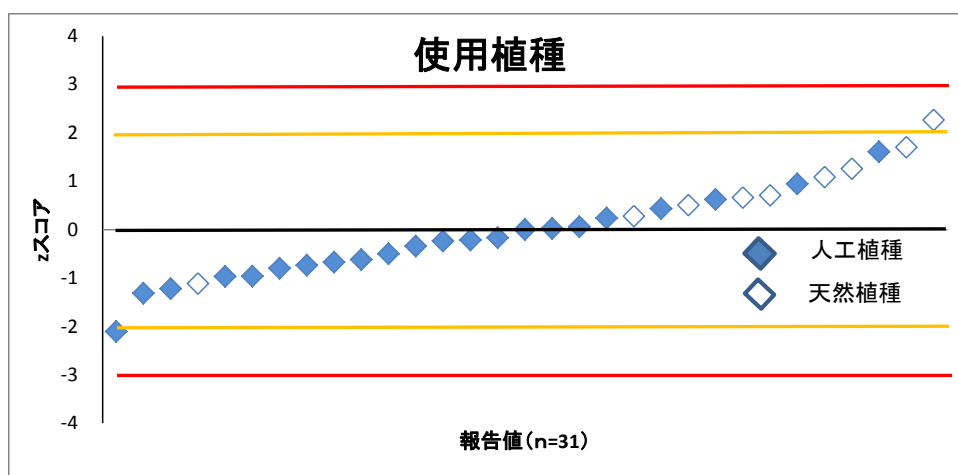


図13. 試料のBODと使用した植種の種類（人工植種と天然植種）の関係

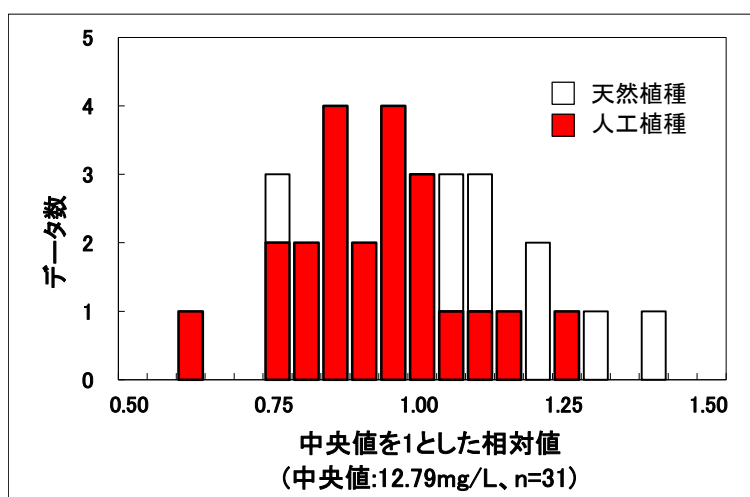


図14. 報告値のヒストグラム（植種の相違を分別表示）

4. 今年度のまとめ

- ・平成 30 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 31 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、分析試料の調製推定濃度は、約 15mg/L であった。

- ・実験結果の概要は、

7.8~18.2mg/L の範囲で、平均値は 12.8mg/L で、標準偏差は 2.34mg/L、変動係数は 18.3% で昨年度結果（変動係数 11.2%）に比してばらつきが多くなっていった。なお、中央値は 12.8mg/L、ロバストな変動係数は 18.5% 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 2 データあったものの、「不満足」（ $3 < |z|$ ）と判定されたデータはなかった。

- ・その他の報告結果を含めた解析結果より、

試料の BOD と希釈倍率の関係から希釈段階のステップを細かくすると精度が上がることを示唆された。

報告された DO 消費% はほとんど規定の範囲内であり、適切な希釈倍率（DO 消費%）の採用が重要であることが理解されていることが示された。

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、前処理及び DO 測定時の温度管理の有無等と試料の BOD 結果に明瞭な関係は認められなかった。DO 測定法については今後多様化が予想されるので、設問等に反映させていきたい。

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あまり影響がないことが示唆された。植種活性確認のためのグルコース-グルタミン酸溶液の結果が推奨値より低めであることは、ほぼ常態であることが示唆された。今年度は昨年度に続き模擬試料の BOD 源の材料・組成を JIS 規程のグルコース-グルタミン酸溶液と同一としマトリックスも同一としたところ、グルコース-グルタミン酸溶液と模擬試料の BOD に傾向的な関係があることが認められた（一昨年度までは不明確）。これについては判断材料がまだ少ないので、今後もデータの蓄積が必要と考えられる。

本共同実験を含む既報の結果で、天然植種の使用が高めの結果となる傾向がしばしば示されているが、今年度は明らかにその傾向が見られた。

- ・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)
- ・ 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 (2013～2018)
- ・ 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)