

# 平成 26 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あるいは酸素消費能の指標として広く用いられてきた。近年は、河川の水質汚濁は改善され、河川環境基準の BOD 達成率が 90%以上となるなか、クローズアップされてきた難分解性有機物の指標となり難いことから、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、河川環境基準の見直しを検討する過程において、所謂 N-BOD (アンモニア体窒素の硝化によって消費される酸素) を分離測定する手法の採用が見送られたことから、当分は現行の手法のまま一般的な水質項目として運用されていくと予想される。

更に埼玉県においては、

- ・県内の水域は河川が多く、規制あるいはモニタリング指標として BOD 分析のニーズが高い。
- ・採水員制度 (浄化槽検査) に伴う指定計量証明事業所の技術力担保は、今後も必要である。

これらのことから BOD の共同実験は、今後も鋭意継続して実施する予定である。

本報告では、開始後 3 年目を迎えた「平成 26 年度 BOS 共同実験」の結果を報告する。

## 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 28 事業所が参加した。

表 1. 参加事業所一覧

No.	事業所名	No.	事業所名
1	アルファラボラトリー(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(株)セメント研究所
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	(一社)埼玉県浄化槽協会 法定検査部
14	(株)高見沢分析化学研究所	28	(一社)埼玉県浄化槽協会 法定検査部支所

※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 26 年 7 月 16 日（ヤマト運輸クール宅急便）

報告期限：平成 26 年 8 月 15 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

### 【使用試薬等】

- ・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%）  
（以上、関東化学㈱製）
- ・水道水

### 【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 10 g を蒸留水と混合し 500ml とした (a)。
- ② ラクトース 1 水和物 7.2 g と L-グルタミン酸 36 g を 10L の水道水で溶かし、①の(a) 15ml を加えた後、水道水で 15L 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 試料：28 試料を配布、5 試料を均質性確認試験に供し、残り 7 試料は予備とした）。

### 【調製濃度】

調製は、50 倍希釈後に BOD として 30～40mg/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<sup>1)</sup>の理論値より約 1600mg/L で、50 倍希釈後の推定濃度は約 32mg/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40試料の内、容器No. 1、15、21、28、40の5試料について、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=1.4%、容器間のばらつきはRSD=1.6%であり、両者のばらつきはほぼ等しく、且つ報告値のばらつき（後述、RSD=13.6%）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 %
1	1	1265.4	1276.3	9.85	0.8%
	2	1278.8			
	3	1284.6			
15	1	1266.4	1283.2	17.11	1.3%
	2	1300.6			
	3	1282.6			
21	1	1306.4	1287.1	17.01	1.3%
	2	1274.4			
	3	1280.4			
28	1	1265.8	1262.4	3.86	0.3%
	2	1263.2			
	3	1258.2			
40	1	1267.6	1258.3	8.09	0.6%
	2	1253.4			
	3	1253.8			
総平均		1273.4	-	-	-
容器内のばらつき				17.43	1.4%
容器間のばらつき				19.81	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、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	52.20	37.59	44.09	23.12	42.25	29.54	32.59	37.71
事業所No	9	10	11	12	13	14	15	16
BOD結果	34.12	40.66	36.67	39.34	39.80	36.44	42.18	42.28
事業所No	17	18	19	20	21	22	23	24
BOD結果	37.67	40.79	36.24	35.61	34.80	37.54	34.00	37.10
事業所No	25	26	27	28	単位:mg/L			
BOD結果	37.51	33.82	37.35	39.32				

表 4. 基本統計量

基本統計量表		データ
データ数	n	28
平均値	$\bar{x}$	37.583
最大値	max	52.200
最小値	min	23.120
範囲	R	29.080
標準偏差	s	5.111
変動係数	RSD%	13.6
中央値(ミッド)	$x$	37.525
第1四分位数	Q1	35.408
第3四分位数	Q3	40.015
四分位数範囲	IQR	4.608
正規四分位数範囲	IQR×0.7413	3.416
ロバストな変動係数	%	9.1
平方和	S	705.434
分散	V	26.127

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	2.860	危険率1%	1	4.297	±2~±3 → 1データ
2	0.001	n=28 ±3.199	2	0.019	
3	1.273		3	1.922	
4	-2.830	危険率5%	4	-4.217	z<-3、z>3 → 2データ
5	0.913	n=28 ±2.876	5	1.383	
6	-1.574		6	-2.338	
7	-0.977	☆危険率5%で 棄却データなし	7	-1.445	
8	0.025		8	0.054	
9	-0.678		9	-0.997	
10	0.602		10	0.918	
11	-0.179		11	-0.250	
12	0.344		12	0.531	
13	0.434		13	0.666	
14	-0.224		14	-0.318	
15	0.899		15	1.363	
16	0.919		16	1.392	
17	0.017		17	0.042	
18	0.627	18	0.956		
19	-0.263	19	-0.376		
20	-0.386	20	-0.561		
21	-0.545	21	-0.798		
22	-0.008	22	0.004		
23	-0.701	23	-1.032		
24	-0.095	24	-0.124		
25	-0.014	25	-0.004		
26	-0.736	26	-1.085		
27	-0.046	27	-0.051		
28	0.340	28	0.526		

結果は、23.1~52.2mg/Lの範囲、平均値は37.6mg/L（中央値は37.5mg/L）であった。

ヒストグラムは、平均値付近にピークを持つ左右対称のプロファイルを示しており、標準偏差は5.11mg/L、変動係数は13.6%（ロバストな変動係数は9.1%）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%）が、zスコアによる評価では、「疑わしい」（zスコア±3以上）と評価された報告値が2データ、「やや疑わしい」（zスコア±2~3）と評価された報告値が1データあった。

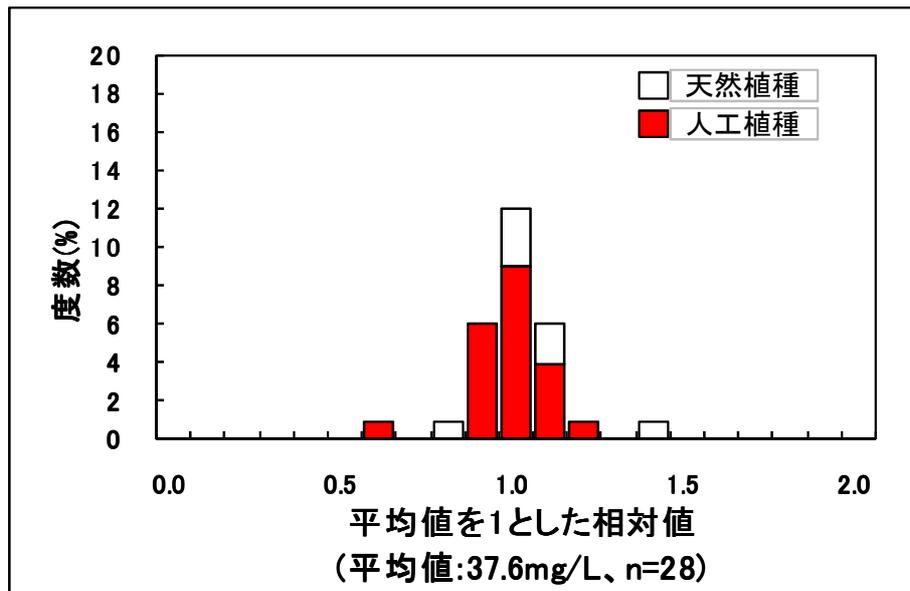


図 1. 報告値のヒストグラム

### 3.2 アンケート結果

操作等に関わるアンケート結果を表 6 に示した。

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 (21 事業所) が試料配布後 3 日以内に分析に着手していたが、配布後 3 日～10 日後に着手した事業所が 5 事業所、11 日目以降に着手した事業所が 2 事業所あった。特に No. 1 の事業所は配布後 1 ヶ月を経過してからの着手であった。

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 5 事業所が、植種希釈水の BOD は 11 事業所が規定の範囲 (それぞれ <math>0.2 \text{ mg/L}</math>、<math>0.6 \sim 1.0 \text{ mg/L}</math>) を外れていた。大きく外れているものは少ないが、全体の 1/4～1/3 程度が既定の範囲を逸脱していた。なお、植種希釈水について 1 事業所から突出した高値が報告されたが、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。

グルコース-グルタミン酸溶液の BOD は、推奨範囲内 ( $220 \pm 10 \text{ mg/L}$ ) の報告は約半数の 13 事業所であり、推奨値より低めのデータが半数 (14 事業所) を占めた。

DO 測定法は、隔膜電極法が 26 事業所と大部分を占め、使用植種は人工植種使用が 21 事業所を占め、主流となっていることが一昨年度、昨年度に続き確認された。

使用した希釈水の種類は、10 事業所で超純水が用いられており、次いでイオン交換水が 9 事業所、蒸留水又は RO 水が各 4 事業所、その他 (1 事業所) の順であった。一昨年度、昨年度と比較すると、蒸留水に代わって超純水の使用が増加していた。

表 6. 操作等に関わるアンケート結果

事業所No		1	2	3	4	5	6	7	8
実施日	開始	8/23	7/17	7/17	7/17	7/23	7/17	7/17	7/24
	終了	8/28	7/22	7/22	7/22	7/28	7/22	7/22	7/29
採用倍率		10	10	10	8	10	8	10.2	10.2
DO消費%		66.27	49.00	61.55	42.00	56.67	53.26	45.06	54.37
希釈水BOD		0.95	0.02	0.18	0.24	0.10	0.18	0.05	0.12
植種希釈水BOD		0.38	0.40	0.89	0.63	0.62	0.808	0.65	97.17
ケルゲル標準BOD		228.82	204.12	213.55	183.76	193.87	169.56	154.03	204.20
希釈水のベース		イソ交換	超純水	イソ交換	超純水	RO水	イソ交換	超純水	超純水
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	隔膜
植種の種類		天然	天然	人工	人工	人工	天然	人工	人工
		河川水	土壌抽出水	BODシット	ホリシット	BODシット	下水	BODシット	BODシット
事業所No		9	10	11	12	13	14	15	16
実施日	開始	7/26	7/18	7/18	7/30	7/18	7/18	7/17	7/17
	終了	7/31	7/23	7/23	8/4	7/23	7/23	7/22	7/22
採用倍率		8	12	8	10	8	8	10	8
DO消費%		53.80	54.00	58.78	55.53	68.00	55.27	56.70	61.50
希釈水BOD		0.14	0.02	0.09	0.40	0.00	0.18	0.19	0.19
植種希釈水BOD		0.74	1.46	0.63	1.24	1.63	0.91	0.86	1.75
ケルゲル標準BOD		224.55	184.90	207.66	213.54	-	207.49	210.00	221.59
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	超純水	イソ交換	蒸留水
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	滴定法	隔膜	隔膜	隔膜
植種の種類		人工	人工	人工	人工	天然	人工	人工	天然
		BODシット	BODシット	BODシット	BODシット	河川水	BODシット	ホリシット	河川水
事業所No		17	18	19	20	21	22	23	24
実施日	開始	7/25	7/23	7/18	7/18	7/18	7/17	7/18	7/17
	終了	7/30	7/28	7/23	7/23	7/23	7/22	7/23	7/22
採用倍率		8	13.33	8	8	10	8	8	8
DO消費%		62.75	47.30	56.00	63.00	48.00	60.47	56.00	60.00
希釈水BOD		0.20	0.24	0.00	0.45	0.05	0.00	0.18	0.11
植種希釈水BOD		0.78	1.13	0.44	0.58	0.89	0.54	0.89	0.61
ケルゲル標準BOD		207.13	222.30	219.00	214.00	197.50	194.71	266.07	211.06
希釈水のベース		蒸留水	超純水	RO水	RO水	市販精製水	超純水	イソ交換	RO水
DO測定方法		隔膜	隔膜	隔膜	隔膜	滴定法	隔膜	隔膜	隔膜
植種の種類		人工	人工	人工	人工	人工	人工	人工	天然
		BODシット	BODシット	BODシット	BODシット	ホリシット	BODシット	BODシット	生活排水流入水
事業所No		25	26	27	28	備考			
実施日	開始	7/18	7/17	7/18	7/17	事業所No. 8の植種希釈水のBODは突出して高く、植種液の濃度を報告された疑いがある。			
	終了	7/23	7/22	7/23	7/22				
採用倍率		10	10	8	8				
DO消費%		45.75	49.66	61.94	56.10				
希釈水BOD		0.20	0.03	0.10	0.19				
植種希釈水BOD		0.91	0.89	0.70	0.56				
ケルゲル標準BOD		209.96	200.00	201.12	210.89				
希釈水のベース		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				
植種の種類		人工	人工	人工	天然				
		BODシット	BODシット	BODシット	下水				

### 3.3 報告値とアンケート結果の解析

分析着手日と BOD の関係を図 2 に、希釈水、植種希釈水の BOD と試料の BOD の関係を図 3 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 4 に示した。

分析着手日と BOD の結果について、明確な傾向は認められなかった (図 2 参照)。これは、試料の安定性を担保するために調製時の滅菌処理 (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、実試料においては可及的速やかな着手が必要である。なお、1 ヶ月以上経過した No. 1 の分析値は最大値を示し、時間経過とともに分解性が増した可能性も考えられるが、判断するにはデータが過少である。

希釈水及び植種希釈水の BOD と試料の BOD の関係についても、同様に明確な傾向は認められなかった (図 3 参照、植種希釈水と試料の BOD の関係について、No. 8 のデータは除外した)。グルコース-グルタミン酸溶液と BOD の関係についても同様で、相関は低く、これは過年度の結果と同様であった (図 4 参照)。これらのことから、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 値は、JIS の規定・推奨値から多少逸脱しても、結果への影響が少ないことが示唆される。特にグルコース-グルタミン酸溶液の推奨値については、低めのデータを示した場合でも問題がないことが示唆される。今後は組成を変えた試料についても同様な傾向が得られるかデータを蓄積して行く必要があると判断される。

希釈のベースとなる水の種類については、試料、希釈水及び植種希釈水のそれぞれについて明確な傾向は認められなかった (図 5~図 7 参照)。従って、十分な管理がなされ、BOD 値の過大評価の原因となるような有機物の混入等がなければ、その得失は少ないと推測される。

使用する植種 (人工植種と天然植種) と BOD の関係については、人工植種に比して天然植種を使用した場合に高い結果を得る傾向が指摘され、既報<sup>1)</sup> 及び本共同実験の過年度結果<sup>2) 3)</sup> で同様の傾向が示されたが、今年度結果で明確な傾向は見られなかった (図 1、図 3~図 7 参照)。

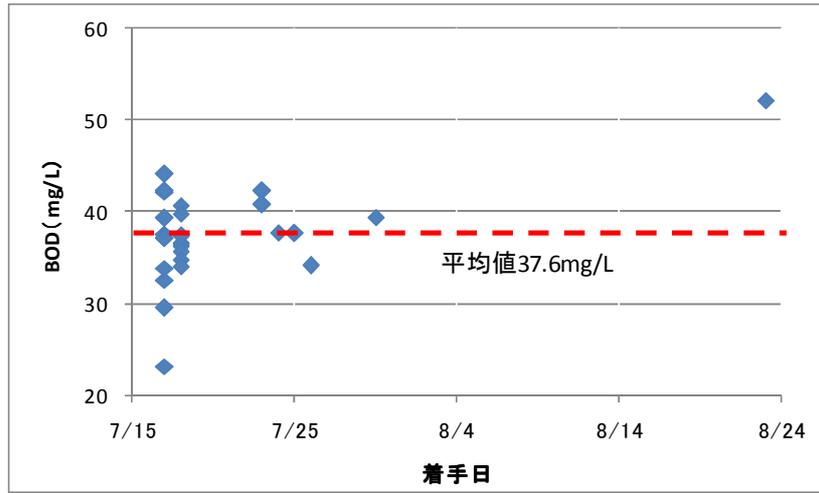


図2. 分析着手日とBODの関係

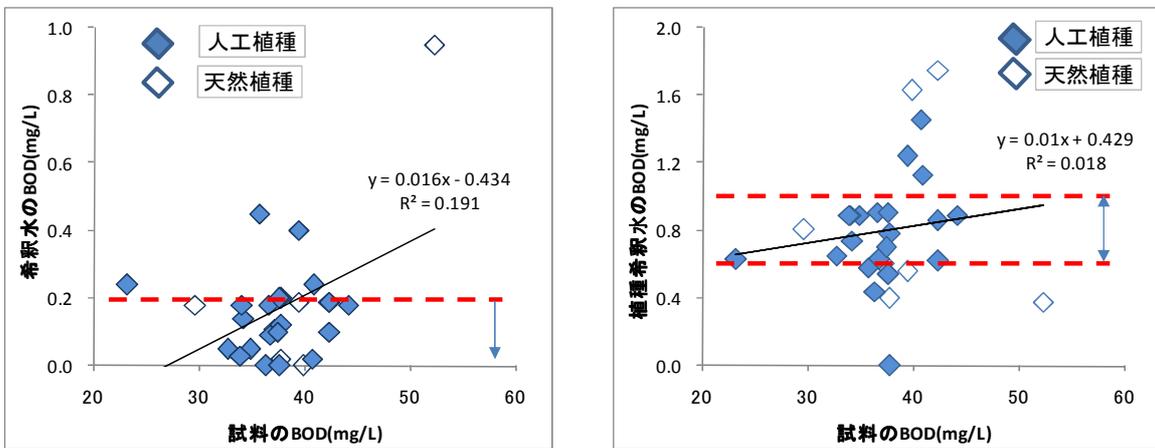


図3. 希釈水、植種希釈水と配布試料のBODの関係

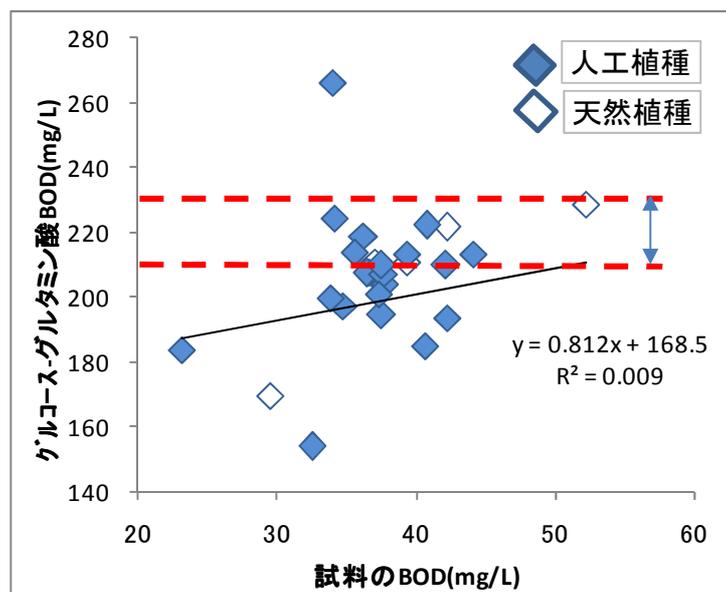


図4. グルコース-グルタミン酸溶液と配布試料のBODの関係

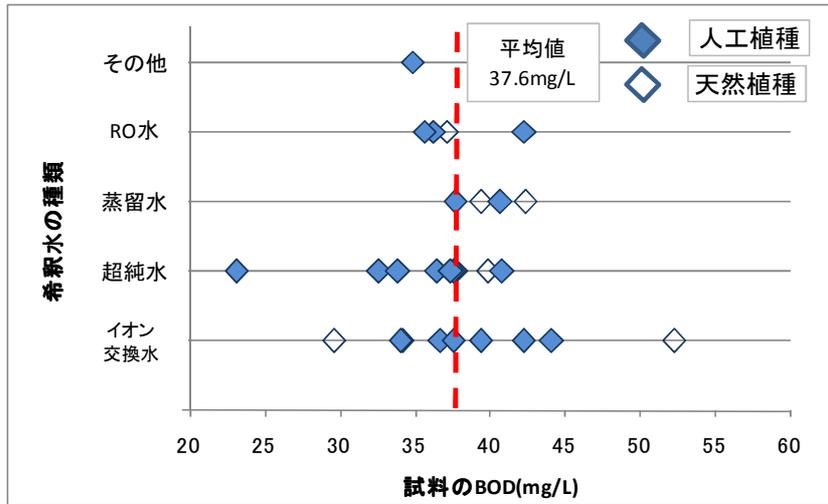


図5. 使用した水と試料のBODの関係

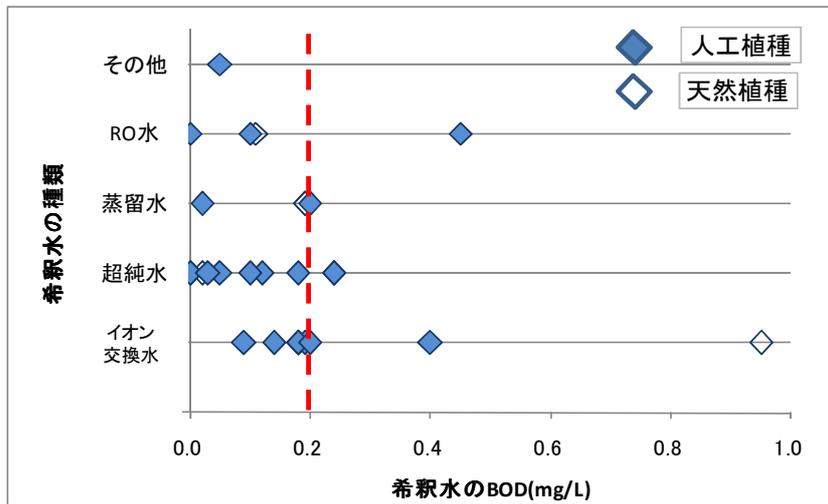


図6. 使用した水と希釈水のBODの関係

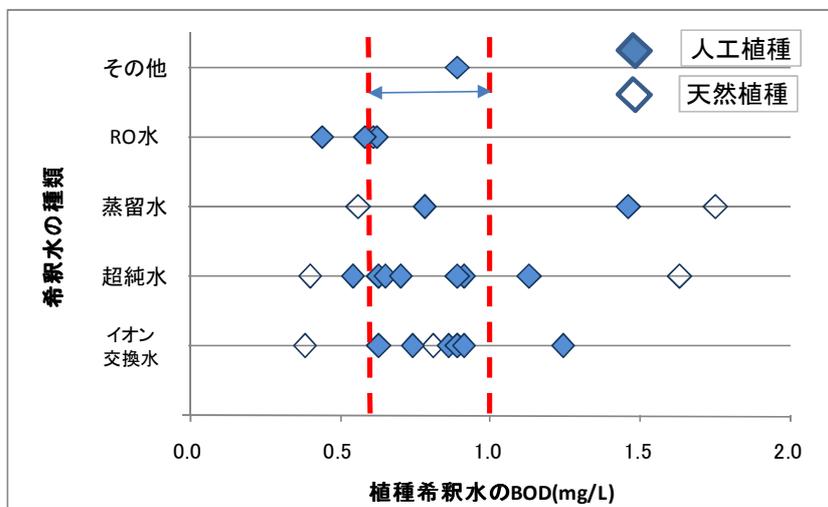


図7. 使用した水と植種希釈水のBODの関係

#### 4. まとめ

今年度の結果は、

23.1～52.2mg/L の範囲、平均 37.6mg/L であり、変動係数は 13.6% で比較的良好な結果であった。なお、中間値は 37.5mg/L、ロバストな変動係数は 9.1% 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%）が、z スコアによる評価では、「疑わしい」（z スコア ±3 以上）と評価されたデータが 2、「やや疑わしい」と評価されたデータが 1 あった。

アンケート結果の検討より、

昨年度に引き続き今年度も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は JIS 等に示されているが、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。

既報及び一昨年度<sup>2)</sup>の結果では、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、今年度結果では昨年度<sup>3)</sup>に引き続き明確な傾向は認められなかった。

上記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し、精度管理の一助として頂きたい。

#### ○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
- 3) 埼環協技術委員会（2014）：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、埼環協ニュース 229 号