

# 令和7年度環境測定分析 統一精度管理調査

## 模擬排水試料 (一般項目の分析)

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

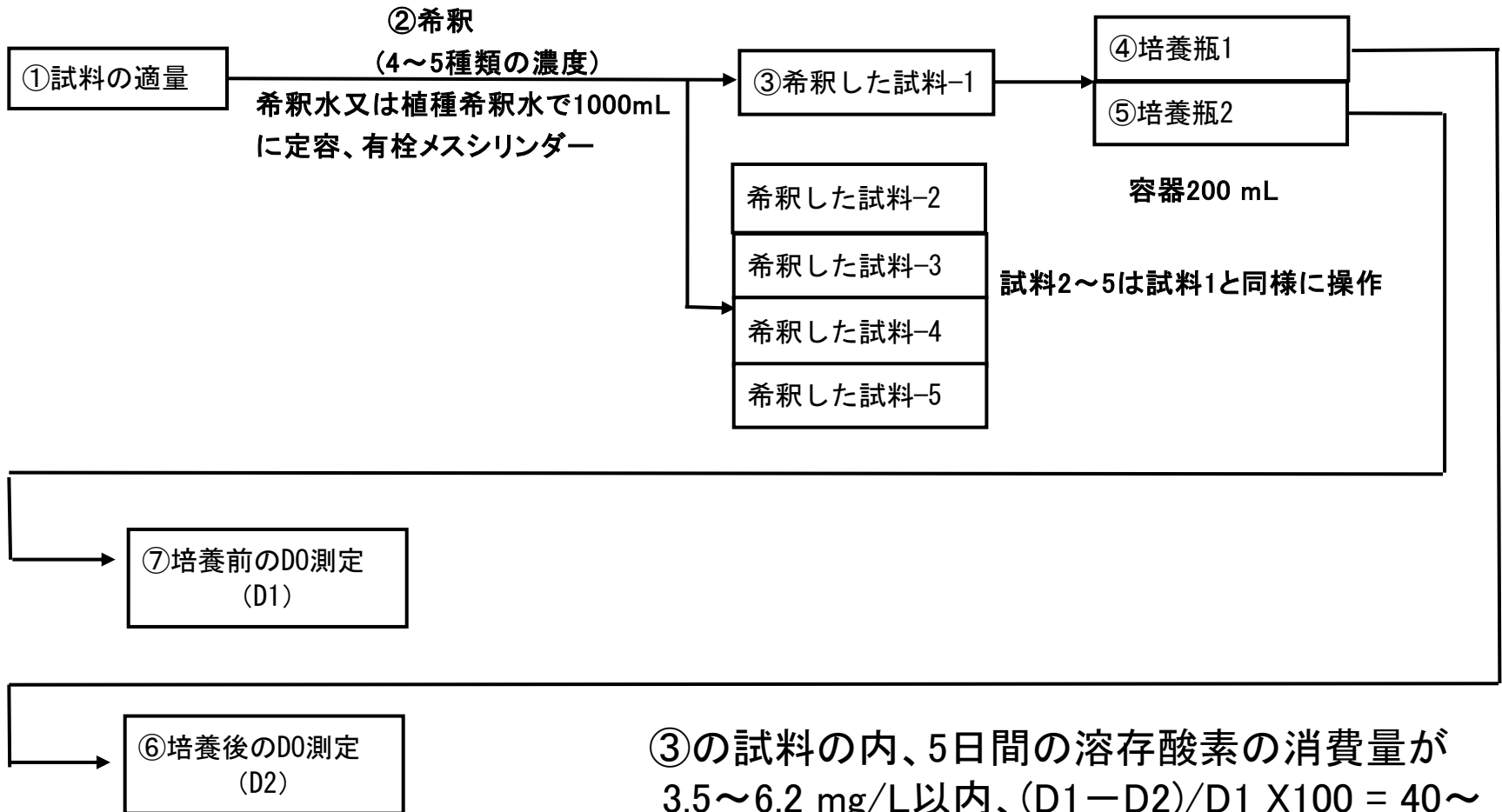
# 目次

|          |         |
|----------|---------|
| 1. BOD   | ..... 3 |
| 2. COD   | .....17 |
| 3. TOC   | .....28 |
| 4. 質問と回答 | .....39 |

# 1. BOD

# BODの分析フロー

## ○ 環境庁告示第64号の検定方法: JIS K 0102-1 18



③の試料の内、5日間の溶存酸素の消費量が  
3.5~6.2 mg/L以内、 $(D1 - D2)/D1 \times 100 = 40 \sim 70\%$ の範囲の値を採用する。

# 外れ値の原因(BOD) (本編20頁)

## ○外れ値等: 6回答

- Grubbsで小さい値: 1回答
- Grubbsで大きい値: 3回答
- 室内精度CVで大きい値: 2回答

## ○想定される原因

- 記載間違い・計算間違い: 2回答
  - 希釈倍率を正しく濃度計算に反映していない等が、Grubbsで小さい値や大きい値となった原因と考えられる。
- 不適切な希釈率: 2回答
  - 植種希釈水の調製にあたり、不適切なBODの範囲内で作製したことがGrubbsで大きい値となった原因と考えられる。
- 原因不明: 2回答

# 要因別の解析(BOD) (本編21頁)

## ○分析者の経験度-実績(年間の分析試料数)

- 年間の分析試料数が多い回答で、平均値が高く、室間精度CVが小さかった。

| 分析主担当者-実績(年間の分析試料数) | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|---------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 50未満             | 49  | 215           | 48.0             | 22.3          |
| 2. 50以上100未満        | 33  | 226           | 32.9             | 14.6          |
| 3. 100以上200未満       | 44  | 226           | 29.4             | 13.0          |
| 4. 200以上500未満       | 63  | 220           | 35.9             | 16.3          |
| 5. 500以上            | 201 | 231           | 30.5             | 13.2          |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と5    精度の違い: 1と3、1と5

# 要因別の解析(BOD) (本編21頁)

## ○分析方法

- 自動測定装置のメーカーにより、平均値の差及び室内精度CVの違いが一部の水準に見られた。

| 自動測定装置のメーカー | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|-------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. A        | 86  | 225           | 32.5             | 14.4          |
| 2. B        | 23  | 229           | 37.5             | 16.4          |
| 3. C        | 72  | 238           | 26.7             | 11.2          |
| 4. D        | 17  | 212           | 39.1             | 18.5          |
| 5. E        | 2   | 232           | —                | —             |
| 6. F        | 29  | 224           | 46.5             | 20.8          |
| 7. その他      | 8   | 219           | 29.8             | 13.6          |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 3と4    精度の違い: 3と6

# 要因別の解析(BOD) (本編22頁)

## ○植種液の種類

- 市販品と市販品以外(河川水、下水等)で分けると、その平均値は市販品219 mg/L、市販品以外全体で235 mg/L であり、両者の差は15 mg/L(市販品が低値)となっていた。
- 市販品を用いた植種液の調製に関しては、製剤の種類、使用した水、調製操作ともに、分析結果に影響がみられなかった。
- 今回の試料中にはBODに関連する成分として糖類(グルコース)、有機窒素化合物(グリシン)、無機窒素化合物(亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム及び塩化アンモニウム)の5物質を含んでいる。各物質のBODへの寄与率(酸化率)は明確ではなく、今回の限られた結果からはいずれの物質により市販品が低値になったかはっきりわからない。

# 要因別の解析(BOD) (本編22頁)

| 植種希釈水の調製-植種希釈水の調製に用いた植種液の種類    | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|--------------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 下水(家庭下水、下水排水(処理水)又はその上澄み液等) | 58  | 233           | 26.4             | 11.3          |
| 2. 排水処理でのばつき槽水又はその上澄み液等        | 11  | 201           | 27.5             | 13.7          |
| 3. 河川水                         | 94  | 242           | 32.8             | 13.6          |
| 4. 湖沼水                         | 3   | 205           | 17.0             | 8.30          |
| 5. 土壌抽出液(土壌と水)                 | 2   | 258           | —                | —             |
| 6. 市販品の植種菌剤を用いて調製              | 199 | 219           | 35.3             | 16.1          |
| 7. その他                         | 18  | 223           | 30.7             | 13.8          |

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差1と2、1と6、2と3、3と6

# 要因別の解析(BOD) (本編23頁)

## ○植種液のBOD

- 全体的には植種液のBOD値が高くなるにつれて平均値が低くなる傾向であった。
- BOD値が高い植種液は、市販品の割合が多い。そのため、平均値が低くなったと考えられる。

| 植種希釈水の調製-植種液の<br>BOD(BOD-mg/L) | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|--------------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 1未満                         | 70  | 228           | 34.0             | 14.9          |
| 2. 1以上20未満                     | 82  | 241           | 31.5             | 13.0          |
| 3. 20以上80未満                    | 108 | 219           | 33.4             | 15.3          |
| 4. 80以上100未満                   | 53  | 220           | 35.0             | 15.9          |
| 5. 100以上                       | 65  | 225           | 34.6             | 15.4          |

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差: 2と3、2と4、2と5

# 要因別の解析(BOD) (本編23頁)

## ○植種希釈水の活性の測定

- 植種希釈水の活性の測定を行わなかった場合、植種希釈水の活性が210 mg/Lと低い場合に平均値が低くなった。
- 植種希釈水の活性を測定し、活性が十分に高い(210～230 mg/L)ことを確認することが重要である。

| 植種希釈水の調製-植種液植種希釈水の活性の測定 | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|-------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 行った                  | 263 | 233           | 32.7             | 14.1          |
| 2. 行わなかった               | 117 | 212           | 35.1             | 16.5          |

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差: 1と2

| 植種希釈水の調製-植種希釈水の活性(BOD-mg/L) | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|-----------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 210未満                    | 102 | 215           | 35.5             | 16.5          |
| 2. 210以上230以下               | 156 | 241           | 25.8             | 10.7          |
| 3. 230超                     | 19  | 249           | 34.4             | 13.8          |

(注)偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差: 1と2、1と3 精度の違い: 1と2

# 要因別の解析(BOD) (本編24頁)

## ○希釈試料の希釈方法

- 希釈方法の違いにより、平均値では培養瓶での直接希釈と自動希釈との間で、室間精度CVでは有栓形メスシリンダーを使用したところと、自動希釈との間で差がみられた。
- BOD は適切な溶存酸素消費率の範囲(40～70%)で測定する必要がある、そのためには数段階の希釈を行うことは必須である。

| 希釈試料の調製-希釈の方法            | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|--------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. メスシリンダー(有栓形)を使用して希釈   | 208 | 228           | 36.4             | 16.0          |
| 2. メスフラスコ(全量フラスコ)を使用して希釈 | 43  | 224           | 32.7             | 14.6          |
| 3. 培養瓶で直接希釈              | 52  | 215           | 29.7             | 13.8          |
| 4. 自動希釈                  | 57  | 234           | 24.7             | 10.5          |
| 5. その他                   | 26  | 224           | 41.2             | 18.4          |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 3と4    精度の違い: 1と4、4と5

# 過去の結果との比較(BOD) (本編25頁)

## ○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- いずれの年度も平均値165～260 mg/L と同オーダーであり、室間精度CVは15.1～21.2%と大きな差のない結果であった。市販品と市販品以外の結果を比べると市販品は低値であり、過去(平成23、29年度、令和2、3年度)と同様の傾向であった。
- 市販品の植種液を用いる場合、BODは低値になることから、市販品を使用するにあたっては事前の検討(植種希釈水の調製方法、試料への適否等)を行い、適切と判断した場合に使用することが重要である。

| 実施年度 | 試料   | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度     |       | 備 考    |
|------|------|-----|---------------|----------|-------|--------|
|      |      |     |               | SD(mg/L) | CV(%) |        |
| H23  | 模擬排水 | 408 | 260           | 44.0     | 17.0  |        |
| H29  | 模擬排水 | 382 | 239           | 36.1     | 15.1  |        |
| R02  | 模擬排水 | 351 | 169           | 35.1     | 20.7  |        |
| R03  | 模擬排水 | 343 | 165           | 34.9     | 21.2  | 硝化抑制あり |
|      |      | 81  | 171           | 32.2     | 18.8  | 硝化抑制なし |
| R07  | 模擬排水 | 390 | 226           | 34.4     | 15.2  |        |

# 過去の結果との比較(BOD) (本編25頁)

## ○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

| 実施年度                        | 試料中の成分と濃度                             |                                          |                          | 平均値(mg/L)(注) |            |          | 濃度差<br>B-C<br>(mg/L) | 備考     |
|-----------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------|--------------|------------|----------|----------------------|--------|
|                             | 主な有機物等                                |                                          | 濃度<br>(mg/L)             | 全体<br>A      | 市販品<br>以外B | 市販品<br>C |                      |        |
| H23                         | 糖類(炭素質)<br>有機N化合物                     | グルコース<br>グリシン                            | 360<br>54                | 260          | 272        | 248      | 24                   |        |
| H29                         | 糖類(炭素質)<br>有機N化合物                     | グルコース<br>グリシン                            | 320<br>54                | 239          | 248        | 230      | 18                   |        |
| R02                         | 糖類(炭素質)<br>有機N化合物<br>無機N化合物<br>無機N化合物 | ラクトース水和物<br>グリシン<br>亜硝酸ナトリウム<br>塩化アンモニウム | 250<br>50<br>4.9<br>45.8 | 169          | 187        | 152      | 35                   |        |
| R03                         | 前年度(R2年度)と同じ                          |                                          |                          | 165          | 180        | 151      | 29                   | 硝化抑制あり |
|                             |                                       |                                          |                          | 171          | 184        | 157      | 27                   | 硝化抑制なし |
| R07                         | 糖類(炭素質)<br>有機N化合物<br>無機N化合物<br>無機N化合物 | グルコース<br>グリシン<br>亜硝酸ナトリウム<br>塩化アンモニウム    | 300<br>50<br>4.9<br>45.8 | 226          | 234        | 219      | 15                   |        |
| (参考)<br>JIS K 0102混<br>合標準液 | 糖類(炭素質)<br>有機N化合物                     | グルコース<br>グルタミン酸                          | 150<br>150               | 220±10       |            |          | —                    |        |

(注)BOD平均値としては全体の結果の他に、植種の種類別の結果(市販品以外、市販品)を示す

# 参加機関での留意事項-1 (BOD)

## ○前処理・事前確認

- pH・残留塩素・ECを事前測定し、必要な前処理の有無を判断。
- COD・TOC・パックテスト等によりBODの概算値を把握し、希釈条件を設定。
- 塩分や酸化性物質などの妨害成分を確認し、必要に応じて補正・還元処理。
- 器具洗浄・コンタミ防止および試料保存条件（温度・冷暗所）を適切に管理。

## ○試料処理（希釈・調製）

- 複数希釈段階を設定し、DO消費率40～70%となる条件を採用。
- 分取量・混合・気泡混入など、希釈操作の精度が結果に影響。

# 参加機関での留意事項-2(BOD)

## ○植種・希釈水管理

- 植種希釈水のBOD(0.6～1.0 mg/L)調整が困難なケースあり
- 混合標準液による活性確認を実施するが規定値外となる場合あり

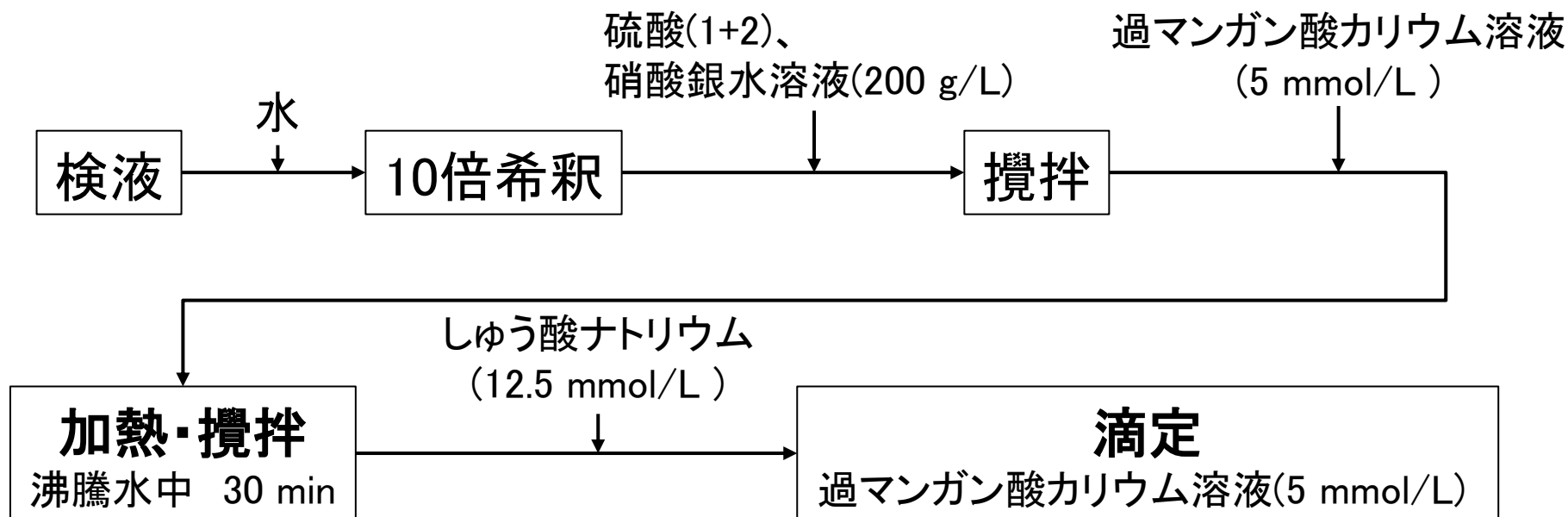
## ○測定条件・精度管理

- 温度管理( $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ )を徹底(試料・希釈水・室温・恒温槽)
- DO測定時の温度差・校正条件による誤差に留意
- 気泡混入防止、攪拌・曝気条件の管理
- 繰返し測定でのばらつきや瓶間差など、再現性に課題
- 微生物活性に依存するため、完全な精度管理が難しい

## 2. COD

# CODの分析フロー

## ○滴定法(COD<sub>Mn</sub>):環境庁告示第64号の検定方法 JIS K 0102-1 17



- 硝酸銀溶液 (200 g/L) に変え、めのう乳鉢で良くすりつぶした硫酸銀の粉末を加えてもよい。
- 塩化物イオンの多い試料では、塩化物イオンの当量よりも多い量を加え、硝酸銀溶液 (500 g/L) 又は硝酸銀の粉末を用いてもよい。

# 外れ値の原因(COD) (本編27頁)

## ○外れ値等：8回答

- Grubbsで小さい値： 1回答
- Grubbsで大きい値： 4回答
- 室内精度CVで大きい値： 3回答

## ○想定される原因

- 試料量間違い：4回答
- 試料量の過不足が、Grubbsで小さい値や大きい値となった原因と考えられる。
- 不適切な操作：1回答
- 器具の洗浄が不十分、滴定の終点の見極め等が、室内精度CVで大きい値となった原因と考えられる。
- 電極の汚れ：1回答
- 全自動COD測定装置電極の汚れが、室内精度CVで大きい値となった原因と考えられる。
- 原因不明：2回答

# 要因別の解析(COD) (本編29頁)

## ○分析方法－滴定法

- 多くの回答(91.9%)は手分析であったが、一部(8%)は自動分析(試料採取から滴定まで自動、また滴定量が不適であれば自動的に試料量を変えて自動的に測定)が行われていた。
- 自動滴定法で室間精度CVは小さくなった。

| 分析方法       | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 滴定法(手動) | 410 | 186           | 7.43             | 3.99          |
| 2. 滴定法(自動) | 36  | 185           | 4.93             | 2.67          |

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い: 1と2

# 要因別の解析(COD) (本編29頁)

## ○ 共通試料分取量

- 今回の適切な試料量は5～7 mL程度であり、その付近では平均値は184 mg/Lであったが、「5 mL未満」では192 mg/Lと大きな値であり、「7 mL以上」では平均値は186 mg/Lであり、全体の平均値と同等であった。
- 予備試験を行い、COD値が11 mg/L以上であれば過マンガン酸カリウムの残留量が4.5～6.5 mLになるように適切な試料量を分取する必要がある。

| 試料分取量(mL) | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|-----------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 3未満    | 3   | 198           | 15.6             | 7.87          |
| 2. 3以上5未満 | 93  | 192           | 7.18             | 3.74          |
| 3. 5以上7未満 | 338 | 184           | 6.27             | 3.40          |
| 4. 7以上    | 13  | 186           | 8.07             | 4.34          |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と3、1と4、2と3、2と4    精度の違い: 1と3

# 要因別の解析(COD) (本編29頁)

## ○予備試験及び試料の分取量を決める試験

- 予備試験を行った回答で、平均値が低く、室間精度CVが小さかった。

| 予備試験      | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|-----------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 行った    | 420 | 186           | 7.07             | 3.80          |
| 2. 行わなかった | 27  | 189           | 9.46             | 5.00          |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差: 1と2    精度の違い: 1と2

| 予備試験－試料の分取量を決める<br>試験(CODの概略値を測定) | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|-----------------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 行った                            | 417 | 186           | 7.08             | 3.81          |
| 2. 行わなかった                         | 24  | 189           | 9.74             | 5.15          |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差: 1と2    精度の違い: 1と2

# 要因別の解析(COD) (本編30頁)

## ○ 銀塩の使用一種類

- 硫酸銀粉末の添加では、硝酸銀溶液や硝酸銀粉末に比べて平均値が高くなった。過去の結果でも同様である。
- 硝酸銀の種類(溶液と粉末、溶液濃度)によるCOD値の違いは見られなかった。

| 銀塩の使用一種類         | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 硝酸銀溶液(200g/L) | 354 | 186           | 6.95             | 3.74          |
| 2. 硝酸銀溶液(500g/L) | 48  | 188           | 8.05             | 4.29          |
| 3. 硝酸銀(粉末)       | 21  | 185           | 9.40             | 5.08          |
| 4. 硫酸銀(粉末)       | 17  | 192           | 5.93             | 3.09          |
| 5. その他           | 7   | 186           | 7.33             | 3.94          |

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差:1と4、3と4

# 要因別の解析(COD) (本編30頁)

## ○過マンガン酸カリウム溶液の滴定量

- 滴定量が多くなるにつれて平均値が低くなる傾向があった。
- CODの分析では予備試験を行って試料量は適量とし、適切な滴定量とすることが望まれる。

| 滴定-5mmol/L 過マンガン酸カリウムの平均滴定量(試料)(mL) | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|-------------------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 3未満                              | 4   | 197           | 12.9             | 6.54          |
| 2. 3以上4未満                           | 14  | 191           | 9.26             | 4.86          |
| 3. 4以上5未満                           | 283 | 186           | 6.83             | 3.68          |
| 4. 5以上                              | 143 | 186           | 7.46             | 4.01          |

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差:1と3、1と4

# 過去の結果との比較(COD) (本編31頁)

## ○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 過去8回の室間精度CVは3.6～6.1%であった。
- COD濃度やCOD源とする有機物質は異なっているが、いずれも良好な結果となっている。また年度によって塩化物イオンが共存するが、その濃度の影響もみられていないと考えられる。

| 実施年度 | 試料   | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度     |       | 試料中の主な<br>COD源 |
|------|------|-----|---------------|----------|-------|----------------|
|      |      |     |               | SD(mg/L) | CV(%) |                |
| H21  | 模擬排水 | 454 | 133           | 7.83     | 5.5   | ラクトース          |
| H23  | 模擬排水 | 421 | 225           | 13.6     | 6.1   | グルコース          |
| H26  | 模擬水質 | 453 | 8.27          | 0.344    | 4.2   | ラクトース          |
| H29  | 模擬排水 | 437 | 200           | 10.6     | 5.31  | グルコース          |
| R02  | 模擬排水 | 435 | 166           | 6.33     | 3.82  | ラクトース          |
| R03  | 模擬排水 | 429 | 165           | 5.85     | 3.55  | ラクトース          |
| R05  | 模擬水質 | 436 | 6.84          | 0.257    | 3.75  | ラクトース          |
| R07  | 模擬排水 | 447 | 186           | 7.26     | 3.90  | グルコース          |

# 参加機関での留意事項-1 (COD)

## ○試料分取・希釈の精度管理

- 分取量の正確性が結果に大きく影響(特に少量分取時)
- 希釈倍率の設定が重要(予備試験・バックテストで当たり付け)
- 滴定量が 3.5～5.5 mL(理想は約4.5 mL) になるよう調整
- 高希釈・低分取では誤差増大、場合によっては結果偏り発生

## ○温度・時間(反応条件)の管理

- 水浴温度は 95～100℃維持 が重要(温度低下で反応不足)
- 加熱時間は 30分厳守(ズレ防止)
- 試料投入・取り出しの時間差管理(タイマー活用)
- 滴定時温度は 50～60℃程度で統一
- 加熱後は速やかにシュウ酸ナトリウム添加

# 参加機関での留意事項-2(COD)

## ○塩化物イオン対策・硝酸銀添加

- 塩化物イオンの影響が大きく、銀塩量の最適化が重要
- 電気伝導度・IC測定などで濃度把握
- 硝酸銀の添加量は→ 白濁・沈殿確認→ 予備試験で適量確認
- 過不足どちらでも誤差要因

## ○操作精度・再現性の確保

- 滴定終点の判定(色の一致)にばらつきあり
- 攪拌・試薬添加・器具洗浄など基本操作が重要
- 空試験値を低く安定させる(水質・コンタミ管理)
- 試料・試薬・器具の温度・状態を統一

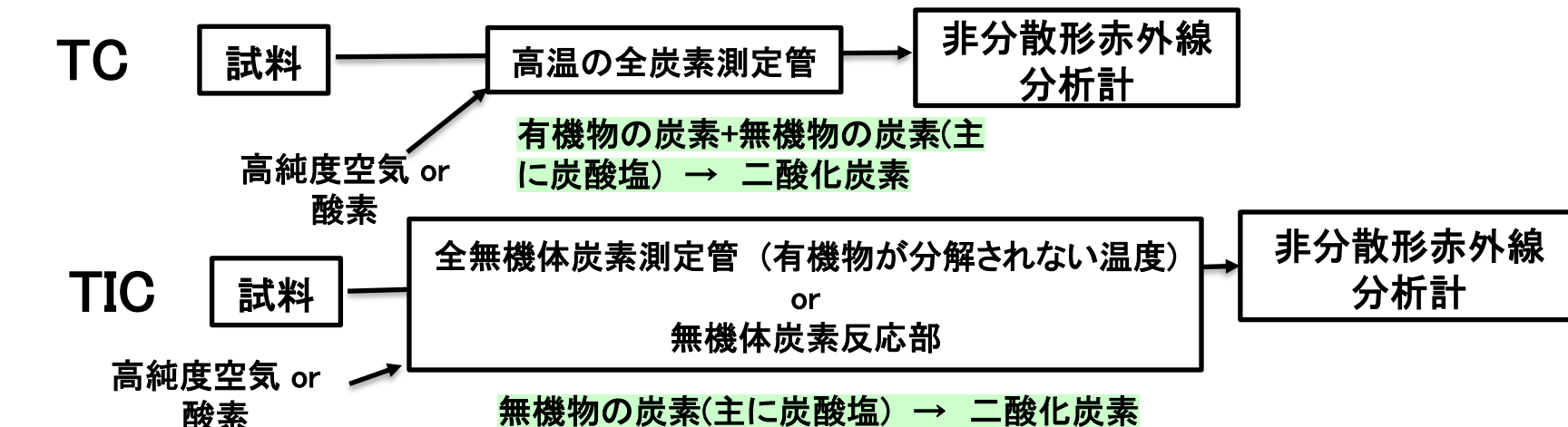
# 3. TOC

# TOCの分析フロー

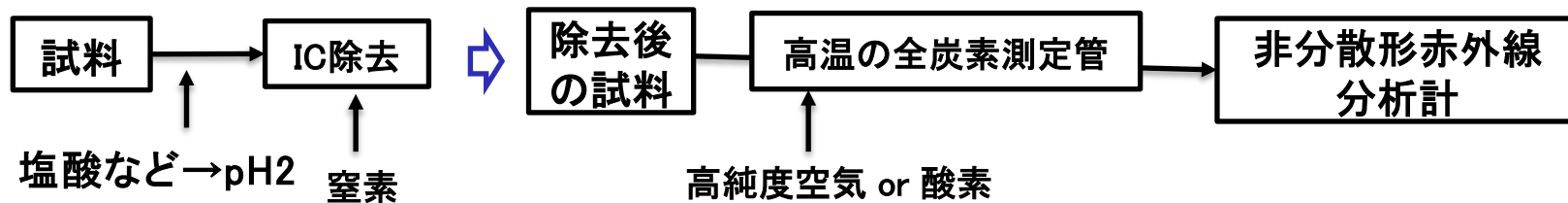
○ JIS K 0102-1 19.の燃焼酸化－赤外線式TOC分析法を適用

## ➤ 燃焼酸化－赤外線式TOC分析法

○2チャンネル方式、全炭素(TC)－全無機体炭素(TIC) 差分法



○1チャンネル方式



## ➤ 燃焼酸化－赤外線式TOC自動計測法



# 外れ値の原因(TOC) (本編33頁)

## ○外れ値等：9回答

- Grubbsで小さい値： 4回答
- Grubbsで大きい値： 3回答
- 室内精度CVで大きい値：1回答
- 分析回数3回未満： 1回答

## ○想定される原因

### ➤ Grubbsで小さい値、大きい値

- 希釈倍率の間違い、希釈水の汚染影響等

### ➤ Grubbsで大きい値

- 検量線試料の作製間違い

### ➤ Grubbsで大きい値や、室内精度CVで大きい値

- 分析装置や器具の汚染、装置の調整、メンテナンス不足等

# 要因別の解析(TOC) (本編34頁)

## ○試料の保存状況-試料保存日数

- 試料保存日数について、室間精度CVは21日以上の水準ではやや大きくなる傾向になった。
- 有機炭素物が分解しやすい試料もあるため可能な限り早期に分析する

| 試料保存日数(日)   | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|-------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 7未満      | 122 | 135           | 5.05             | 3.73          |
| 2. 7以上14未満  | 71  | 136           | 5.45             | 3.99          |
| 3. 14以上21未満 | 28  | 135           | 3.72             | 2.76          |
| 4. 21以上28未満 | 28  | 135           | 6.68             | 4.96          |
| 5. 28以上     | 5   | 135           | 6.19             | 4.59          |

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い: 3と4

# 要因別の解析(TOC) (本編34頁)

## ○分析方法(原理)

- ・室間精度CV 差分法(TC-TIC法) > IC除去処理法  
→TIC/TOC濃度比が高い試料 試料条件に応じて(例: 揮発性有機炭素化合物の割合が低く無視できる) IC除去処理法を選択。
- ・平均値は、高温湿式酸化法 < 燃焼酸化法  
→分解原理に依らないが、有機物炭素の酸化分解能力を確保する。

| 分析方法(原理1)  | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 差分法     | 39  | 134           | 7.01             | 5.24          |
| 2. IC除去処理法 | 215 | 136           | 4.83             | 3.56          |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と2 精度の違い: 1と2

| 分析方法(原理2)<br>有機炭素の酸化分解原理 | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|--------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 燃焼酸化法                 | 243 | 136           | 5.11             | 3.77          |
| 2. 高温湿式酸化法               | 6   | 131           | 6.66             | 5.10          |
| 3. その他                   | 9   | 139           | 7.48             | 5.36          |

(注) 精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 2と3

# 要因別の解析(TOC) (本編34頁)

## ○有機体炭素の測定-試料の希釈倍率

- ・ 100倍希釈倍率 平均値 室間精度CVはやや大きかった。
- 過度な希釈操作は回避する。(空試験値に近い低濃度域への希釈など)

| 有機体炭素の測定-試料の希釈倍率 | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 1以上2未満        | 11  | 133           | 3.98             | 3.00          |
| 2. 2以上20未満       | 45  | 134           | 3.81             | 2.83          |
| 3. 20以上50未満      | 39  | 135           | 3.23             | 2.40          |
| 4. 50以上100未満     | 49  | 136           | 4.70             | 3.46          |
| 5. 100以上         | 72  | 138           | 5.70             | 4.14          |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と5、2と5、3と5    精度の違い: 2と5、3と5

# 要因別の解析(TOC) (本編34頁)

## ○有機体炭素の定量条件—空試験応答値/試料応答値

- 0.01から増加するに従い、室間精度CVは大きくなる傾向。
- 今回の全体の室間精度CVが3.88%と小さいため、空試験応答値/試料応答値の0.01レベルのわずかな増加であっても、室間精度CVへの影響が見られたと思われる。

| 有機体炭素の定量条件-<br>空試験応答値/試料応答値 | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|-----------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 0.01未満                   | 80  | 135           | 2.76             | 2.05          |
| 2. 0.01以上0.02未満             | 35  | 135           | 4.45             | 3.31          |
| 3. 0.02以上0.05未満             | 68  | 137           | 5.53             | 4.03          |
| 4. 0.05以上0.1未満              | 18  | 138           | 6.66             | 4.81          |
| 5. 0.1以上                    | 6   | 134           | 8.78             | 6.57          |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と3、1と4、2と3、2と4    精度の違い: 1と2、1と3、1と4、1と5

# 要因別の解析(TOC) (本編35頁)

## ○全炭素の定量条件-試料応答値/検量線最高濃度応答値

- 「試料応答値/検量線最高濃度応答値0.1未満」かつ「空試験応答値/試料応答値 0.1以上」の1機関の報告値は147 mg/L とかなり大きな値
- 有機体炭素、無機体炭素、全炭素のどの炭素種の測定においても、濃度域が検量線下限域での測定や空試験値の影響も生じる低濃度域での測定は回避すべき。

| 全炭素-<br>試料応答値/検量線最高濃度応答値 | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|--------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. 0.1未満                 | 1   | 147           | —                | —             |
| 2. 0.1以上0.2未満            | 4   | 130           | 4.12             | 3.16          |
| 3. 0.2以上0.5未満            | 13  | 133           | 5.77             | 4.35          |
| 4. 0.5以上1未満              | 16  | 135           | 7.05             | 5.24          |
| 5. 1以上                   | 2   | 126           | —                | —             |

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

# 過去の結果との比較(TOC) (本編35頁)

## ○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

- 平均値は、模擬排水および模擬水質試料ともに添加濃度とほぼ一致。
- 室間精度CVは、全ての試験条件で5%未満と良好。
- 今回の試料条件も濃度が高く、かつ差分法に影響するTIC/TOC濃度比も低いことがCV値を小さくする原因の一つと考えられる。

| 実施年度 | 試料   | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度     |       | 添加濃度<br>(mg/L) |
|------|------|-----|---------------|----------|-------|----------------|
|      |      |     |               | SD(mg/L) | CV(%) |                |
| H23  | 模擬排水 | 259 | 159           | 5.86     | 3.7   | 161            |
| H26  | 模擬水質 | 283 | 5.22          | 0.223    | 4.3   | 5.3            |
| H29  | 模擬排水 | 261 | 144           | 5.42     | 3.76  | 144            |
| R03  | 模擬排水 | 262 | 116           | 4.61     | 3.99  | 116            |
| R07  | 模擬排水 | 254 | 135           | 5.26     | 3.88  | 135            |

# 参加機関での留意事項-1 (TOC)

## ○コンタミ・ブランク管理

- コンタミネーション防止(器具洗浄、共洗い、手袋・超純水管理など)
- 流路・装置の洗浄(純水通液、バイアル洗浄など)
- 外気・周辺環境由来の炭素混入への注意
- ブランク(BL)の安定化・確認(複数回測定、履歴比較)
- 超純水の品質管理・差し引き補正
- キャリーオーバー対策(高濃度試料時)

## ○希釈・濃度調整・検量線

- 高濃度試料への対応(希釈、検量線範囲の見直し)
- 適切な希釈倍率の選定(予備試験、複数倍率比較)
- 希釈誤差防止・均一化(混合、温度管理)
- 検量線の作成・範囲調整(高濃度用・原点移動など)
- 測定値が検量線中央付近に入るよう調整 標準液の選定(既製品／自作、濃度保証)

# 参加機関での留意事項-2(TOC)

## ○測定・装置・分析条件

- 装置安定化(暖機、BL安定後に測定)
- 測定条件の最適化(温度、注入量、ピーク形状確認)測定法の選択・切替(TC-IC法、NPOC法など)
- 設備状態の確認(燃焼管・触媒・空気ボンベ)
- 分析前後のチェック(再現性、標準液確認)

## ○試料取扱・品質管理

- 試料保存・迅速分析(冷暗所保存、遅延影響)
- 試料の前処理(pH確認、IC除去など)
- 分取精度の確保(均一化、泡立ち防止)
- 測定前の予備試験・濃度把握
- 結果の妥当性確認(複数希釈、方法比較)
- 他指標(COD等)を参考にした判断

## 4. 質問と回答

# 質問と回答(BOD)

## Q1

- ・ DOの測定方法について、よう素滴定法から隔膜式電極法への変更を検討しています。今回の調査結果から、よう素滴定法と隔膜式電極法を比較して得られた知見や、留意点等があればご教示ください。

## A1

- ・ 資料編10頁に記載の通り、隔膜式電極法がよう素滴定法と比較して、高い平均値となりました(下表参照)。
- ・ 留意点として、攪拌速度ならびに液温を一定にすること、電極の隔膜・内部液の定期メンテナンスを行うこと。

| 溶存酸素(DO)の測定-測定方法             | 回答数 | 平均値<br>(mg/L) | 室間精度<br>SD(mg/L) | 室間精度<br>CV(%) |
|------------------------------|-----|---------------|------------------|---------------|
| 1. よう素滴定法(ウインクラー・アジ化ナトリウム変法) | 40  | 212           | 38.6             | 18.2          |
| 2. 隔膜電極法                     | 290 | 229           | 32.7             | 14.3          |
| 3. 光学式センサ法                   | 58  | 225           | 36.8             | 16.3          |

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差:1と2

# 質問と回答(BOD)

## Q2

- ・ BOD分析試料は直ちに分析出来ない場合は、冷暗所で保管します。そのため試料溶液中の溶存酸素濃度が室温での飽和量より高くなり過飽和状態となってしまいます。どのようにすれば過飽和状態の溶存酸素濃度を室温での飽和状態に戻せますでしょうか。

## A2

- ・ 一般的には下記の通りとなります。
  - ① 試料温度が20℃となり、溶存酸素濃度が平衡状態となるまで静置する。
  - ② 必要に応じて軽く攪拌し、気液平衡を促進する。
  - ③ BOD瓶へ分注する際は十分にオーバーフローさせ、微細な気泡を除去する。なお、強い曝気や激しい攪拌は行わないこと。

# 質問と回答(BOD)

## Q3

- ・河川水を用いた植種希釈水のBODが0.6 mg/L未満と低いですが、混合標準液では良好なBOD値(210~230mg/L)が得られ、試料の測定にも問題はありません。上記状態で、
  - ①植種希釈水のBODは、JISに示されている0.6~1 mg/Lの範囲外でも差支えないでしょうか。懸念点があるとしたら、どのようなものでしょうか。
  - ②植種希釈水のBODが不足する場合の対策はありますでしょうか。糖などを添加して意図的にBODを上げる操作は差支えないでしょうか。

## A3 (次項へ続く)

- ・①植種希釈水のBODが目安の範囲(0.6~1 mg/L)をやや下回っても、混合標準液や試料測定結果が大きく外れない例の報告があり、一律に問題があるとは言えません(藤原康博「BOD測定用植種液としての河川水の有用性」大阪市立環境科学研究センター報告 第7集, 35~38 (2024))。

# 質問と回答(BOD)

## A3 (前項からの続き)

- ・②ただし植種希釈水のBODが小さいと、微生物不足で測定値が小さくなる恐れがあること、混合標準液では良好でも、試料の種類(難分解性物質、阻害物質、窒素系成分が高い試料)ではBOD値に差がでる可能性があります。
- ・③植種希釈水のBODが不足する場合は、河川水の採取地点や採取条件を見直す、あるいは活性の高い植種液へ変更または混合する等の対策が考えられます。

植種とは、試料中の有機物を分解するために必要な好気性微生物を補う操作です。一方、糖類等を添加して植種希釈水のBODを高める方法は、微生物量を補うのではなく、添加した有機物の酸素消費を増加させることとなります。そのため、植種の効果を確認するという試験の趣旨から外れるため、一般的には実施すべきではありません。

# 質問と回答(BOD)

## Q4

- ・ 当所では市販品にて植種を行っていますが、「グルコース-グルタミン酸混合標準液による確認」の推奨実施頻度をご教示ください。

## A4

- ・ JISでは明確な実施頻度は定められていません。一般的には、以下のタイミングで確認を行う運用がとられます。
  - 新しい植種剤ロットの使用を開始するとき
  - 植種剤の保管条件や有効期限に変更、または懸念があるとき
  - BOD測定値に異常やばらつきが認められたとき
  - 定期的な精度管理を行うとき（月1回程度、または分析バッチごと）

# 質問と回答(BOD)

## Q5

- ・ DO測定時の室温管理はどのように行うのが適切でしょうか。  
(エアコンのみ、クリーンルームのような管理できる部屋の使用など)エアコンで室温を調整しているが、とくに夏季では部屋の人数が多くなるとすぐ室温が上昇してしまい、一定の温度に保つことが困難です。

## A5

- ・ 室温を長時間一定に保つことが難しい場合は、人数が少なく、人の出入りが少ない時間帯を選んでDO測定をすることが望ましいと思われます。

# 質問と回答(BOD)

## Q6

- ・ BODシードについて、メーカーの取扱説明書にはブランを希釈液に溶かした後、そのまま使用できると記載がありますが、ろ過してから使用している事業所もあると聞いたことがあります。ろ過はした方が良いでしょうか。

## A6

- ・ ろ過の有無については今回の調査対象としていないため明確な評価はできませんが、基本的には各製造メーカーの指示に従っていただくのがよいと考えます。ただし、測定値への影響が認められる場合には、ろ過を実施しても差し支えないと思われます。

なお、メーカーの取扱説明書等では、そのまま分散させておく(BI-Chem BOD seed、EnviroZyme BOD)、定性ろ紙(No.2程度)でろ過する(PolySeed)となっています。

# 質問と回答(COD)

## Q1

・当所における空試験での滴定量は 0.35～0.45 mL程度となっています。測定結果自体に大きな差異は確認されておりましたが、いただいたご回答例では、これより低い値が多いように見受けられました。そこで、下記の点につきましてご教示いただけますでしょうか。

- ①空試験値として妥当と考えられる範囲は、一般的にどの程度でしょうか。
- ②硫酸に過マンガン酸カリウムを添加して着色しておりますが、その適切な添加量の目安はどの程度でしょうか。
- ③調製後、日数が経過した硫酸については、再度過マンガン酸カリウムで着色し直す必要がありますでしょうか。
- ④上記の操作条件や試薬の状態が、空試験値に影響している可能性は考えられるでしょうか。

# 質問と回答(COD)

## A1

- ・ ①空試験値は、0.15～0.2 mLが妥当な範囲となります。(JIS K0102-1 17.2参照)
- ②硫酸への過マンガン酸カリウム水溶液の添加量は、JIS K8951 7.11に規定されており、具体的には、0.02 mol/L(= 3 g/L)の過マンガン酸カリウム溶液を加えたとき、5分間紅色を保つことが求められています。このため、添加量は数滴、目安としては約0.2 mL以下とされています。
- ③過マンガン酸カリウムを追加した硫酸は、上記添加量を超える不適なものとなりますので、長期保存を避け、再調製する必要があります。
- ④操作条件や試薬状態が空試験値へ影響する可能性について十分に考えられます。

# 質問と回答(COD)

## Q2

- ・ COD分析では、塩化物イオンが多い試料に対して硝酸銀の追加が必要とされていますが、塩化銀の凝集状態による判別は終点の見極めが難しく、過剰添加の要因となっています。つきましては、より簡便かつ確実に硝酸銀の最適添加量を事前に見極める手法がございましたら、ご教示いただけますと幸いです。

## A2

- ・ 試料をかき混ぜながら、ピペット又はビュレットから硝酸銀溶液を少量ずつ添加すると、当量となったところで、生じた塩化銀が凝集するので判別できます。
- ・ 予備試験の実施をお勧めします。

# 質問と回答(BOD・COD)

## Q1

- ・過酸化水素を含んだ廃液において、過酸化水素から発生する酸素のため、BODとCODが正確に測定できません。このような試料について対処法がありましたらご教示いただけますでしょうか。

## A1(次項へ続く)

- ・過酸化水素を含む試料では、BOD測定において微生物活性が阻害され、BOD値が低く評価される可能性があります。COD測定では、過酸化水素が酸化剤である過マンガン酸カリウムを消費するため、COD値が高く評価される可能性があります。CODは有機物以外の被酸化性物質も測定値に含む指標です(植松. 産業排水中の有害物質とその試験法. 安全工学. 1968;7(3):243-51.)。
- ・公定法に基づくBOD・COD測定では、試料中の過酸化水素を補正する明確な規定はありません。

# 質問と回答 (BOD・COD)

## A1 (前項からの続き)

- ・ 廃液処理能力の評価など、過酸化水素の影響を除いたBOD・CODを把握したい場合には、測定前にカタラーゼ添加などにより過酸化水素を分解除去する前処理を行い、その条件を明記して評価することが望ましいと考えられます。

# 質問と回答(TOC)

## Q1

- ・油分が含まれている試料の測定は、スターラーなどを入れても攪拌が上手く出来ません。このような試料の場合は、どのような測定及び前処理をするのが望ましいのでしょうか。

## A1 (次項へ続く)

- ・油分を含む水試料の攪拌には、攪拌機、ホモジナイザーなどが用いられています。ただし、過度な攪拌は泡立ちを招き、注意が必要です。また、攪拌後に放置すると油分が浮上・分離するため、試料を十分に均質化した後は速やかに分取することが重要です。
- ・試料の均一化法としては、超音波処理や油分の懸濁化法もあります。ただし超音波処理は、試料条件によっては長時間処理など過剰に行うと有機炭素成分の分解や揮発損失の可能性があるので注意が必要です。

# 質問と回答(TOC)

## A1 (前項からの続き)

- ・ 油分の懸濁化法で界面活性剤を添加する場合は、水相に均一に懸濁する条件が必要で、また、添加により見かけ上のTOC測定値が増加し、試料のTOC濃度は差分で計算するため測定が困難となる場合があります。この他の方法としては、もし油分と水相を分離できるのであれば、各々のTOCを測定して値を合計する方法もあります。いずれの方法も試料条件に依存する部分が大きいので予備検討が必要と思います。