<論 文>

散乱スペクトル分析による水質の連続分析

宗 宮 功* 岸 本 直 之*
小 野 芳 朗* 西 方 聡**

Continuous Determination of Water Quality by Light Scattering Spectrophotometry

Isao SOMIYA*, Naoyuki KISHIMOTO*,
Yoshiro ONO* and Satoshi NISHIKATA**

* Department of Environment and Sanitary Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-01 Japan

** Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd., 2-2-1, Nagasaka, Yokosuka, Kanagawa 240-01 Japan

Abstract

Light scattering and fluorescence spectrophotometry with radiation of Xe lamp has been investigated to determine continuous water quality. The items of water quality of the determination are Suspended Solids (SS), Nitrate and Nitrite ($\text{NO}_x\text{-N}$), Chlorophyll a (Chl. a), Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC). Continuous and simultaneous determination of these items were conducted by the change of wavelengths for excitation and detection.

Water quality of Lake Biwa was almost constant during monitoring. Averages of errors on monitoring were $0.5\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ in SS, $0.13\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ in $\text{NO}_x\text{-N}$, $0.2\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ in Chl.a, $0.2\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ in TOC and $0.4\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ in DOC. It was shown that this method responded rapidly to the water quality change by addition of tracers. We could calculate the instant specific growth rates of *Microcystis aeruginosa* from the continuous change of the Chl.a concentration of the culture. The result showed that *M. aeruginosa* were increased rapidly in daytime.

This method can determine rapidly water quality because it is not necessary that the samples are pre-treated with such as filtration and addition of reagent.

Key words: light scattering, spectrophotometry, monitoring

1. はじめに

近年、ウォーターフロントの保全や活用が叫ばれているように水環境の保全は上水源の確保という面だけではなく、ゆとりある空間の創出という面でも重要性を増している。しかし、これに反して多くの湖沼や河川では産業の高度化に伴った様々な産業廃水による微量汚染や農薬汚染、さらには家庭排水による富栄養化

など水質汚濁が大きな問題となっている。これらの問題に対して従来、様々な調査・研究が行われているものの対象水域が広範囲にわたることもあり、現象を把握、解明するのに必要なデータの蓄積さえ十分であるとは言えない状況である。これらの問題を解明・解決するには広範囲にわたる空間的、時間的に連続なデータの収集が不可欠であり、水質を迅速かつ簡易に測定可能な分析装置の開発が望まれている。こうした要求

* 京都大学工学部衛生工学科水質工学研究室 〒606-01 京都市左京区吉田本町

** 富士電機総合研究所 〒240-01 神奈川県横浜賀市長坂2-2-1

に答えるため、筆者らは自然水を用いて1993年に散乱スペクトルを利用した水質因子の定量分析を試み、浮遊物質 (SS)、酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$)、クロロフィル a (Chl.a)、タンパク質ならびに全有機炭素 (TOC) について定量を行った¹⁾。しかし、前報¹⁾では測定の手簡略化のため、検量線として散乱光強度の線形結合のみを考慮したため、特に $\text{NO}_x\text{-N}$ において適用濃度域が狭いもの ($0 \sim 1.52 \text{mgN} \cdot \text{l}^{-1}$) となった¹⁾。そこで今回、散乱光強度を加工し、重回帰分析を行うことにより適用域の拡大目的として $\text{NO}_x\text{-N}$ 、TOC の測定法の再検討と溶存有機炭素 (DOC) の測定を試みるとともに水質の連続測定を行い、その成果をまとめた。また、合わせて SS、Chl.a の測定も行った。

2. 実験

2.1 実験装置

本実験で用いた装置は、基本的に前報¹⁾と同じものだが、連続測定を実現するにあたり自動制御を容易にする目的で He-Ne レーザー (632.8nm) の使用を断念し、Xe ランプにより代用した。また、前報において試料の不均一性や装置の感度変化による散乱光強度の変動を極力排除するため、一つの試料に対し 5 秒間連続して光を照射し、その間 0.1 秒毎に値を記録し、得られた散乱光強度のデータ列の非超過確率 0.9 の値をもって散乱光強度の代表値としていた。この方法は He-Ne レーザーの散乱光の変動をもとに決定されたものであるため、He-Ne レーザーの使用断念に伴い、代表値を算出する方法を再検討した。試料にはカオリン $10 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ の溶液を用い、Xe ランプ励起による 633nm Rayleigh 散乱光強度を前報と同様に試料に対し 5 秒間連続して光を照射し、その値を 0.1 秒毎に記録し、得られたデータ列の代表値を算出することによって求めた。代表値として検討した統計量は、平均および非超過確率 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 の各値と最大値および最小値である。非超過確率はヘイズプロットにより算出した。ヘイズプロットでは N 個のデータを昇順に並べた場合、 i 番目のデータを超過しない確率は

$$\frac{2i-1}{2N} \quad (1)$$

で表される。従って、得られたデータを正規確率紙にプロットして回帰直線を求め、この回帰直線より各非超過確率を算出した。測定は 22 回行った。Fig. 1 に 22 回の測定値から算出した各統計量の標準偏差を示す。結果は、非超過確率 0.3 の値がもっとも標準偏差が小さく安定していた。結果が前報¹⁾と異なったのは、He-Ne レーザーが Xe ランプに比較して光源としての安定性

Fig. 1 Stabilization of light scattering intensity

Fig. 2 The method of measuring light scattering intensity

が高いためであると考えられる。そこで本報では、代表値の算出方法として非超過確率 0.3 の値を採用し、以後この値を散乱光強度と呼ぶ。さらに散乱光強度を標準化するため、各波長毎に標準試料を設定し、標準試料の散乱光強度により試料の散乱光強度の補正を行っ

Table 1 The utilized wavelengths

Excited wavelength [nm]	Excited spectrum band width [nm]	Detected wavelength [nm]	Detected spectrum band width [nm]	Standard sample
220	5	220	5	KNO ₃ 1 mgN・L ⁻¹
230	5	230	5	Tannic acid 5 mg・L ⁻¹
260	3	260	3	
275	3	275	3	
440	5	685	10	Cultured algae
633	1.5	633	1.5	Kaolin 10 mg・L ⁻¹

Fig. 3 The relationship between NO₃-N concentration of potassium nitrate aq. and standardized light scattering intensity. $E_{220\text{pure}}$ is 220nm standardized light scattering intensity of KNO₃ aq. C_{NO_x} is NO_x-N concentration.

Fig. 4 The relationship between NO_x-N concentration and the increase of standardized light scattering intensity by Kaolin 10mg・l⁻¹. $E_{220\text{kao}}$ is the increase of 220nm standardized light scattering intensity by Kaolin 10mg・l⁻¹. C_{NO_x} is NO_x-N concentration.

た。補正した値を標準化散乱光強度と呼ぶ。Fig. 2 に散乱光強度測定のプロチャートを示す。

2.2 検量線の構築

対象とした水質因子は浮遊物質 (SS), 酸化態窒素 (NO_x-N), クロロフィル a (Chl.a), 全有機炭素 (TOC) ならびに溶存有機炭素 (DOC) であり, Table 1 に示す波長を測定し, 検量線の作成に利用した。NO_x-N, TOC の測定法の再検討と DOC の測定法の検討を行うため, 前報¹⁾に比較して測定する紫外 Rayleigh 散乱波長を増やした。これらの紫外波長の Rayleigh 散乱光強度については標準試料およびカオリンを用いて水中懸濁成分の補正法の検討を行った。この結果220nm Rayleigh 散乱光強度と標準試料濃度およびカオリン濃度との間には Fig. 3 および Fig. 4 に示される関係が観測された。また, カオリン濃度以外の条件が同じ場合, カオリン濃度と Rayleigh 散乱光強度は比例す

ることから, Fig. 4 中の式(3)は以下に示すように変換された。

$$E_{220\text{kao}} = \left(-\frac{1.161 C_{\text{NO}_x}}{3.608 + C_{\text{NO}_x}} + 0.844 \right) \frac{C_{\text{kao}}}{10} \quad (3')$$

$E_{220\text{kao}}$: Increase of 220nm standardized light scattering intensity by Kaolin

C_{NO_x} : NO_x-N concentration

C_{kao} : Kaolin concentration

実際に装置により観測される220nm Rayleigh 散乱光強度は式(2) $E_{220\text{pure}}$ および式(3') $E_{220\text{kao}}$ の和であるから, 最終的に Table 2 に示す関係式が得られた。Table 2 の式を利用することにより水中懸濁成分の補正が可能となる。なお Table 2 の式はカオリン濃度 C_{kao} に代えてカオリン懸濁液10mg・l⁻¹の散乱光強度を10として補正した633nm Rayleigh 散乱光強度 E_{633} を用いることにより自然水へ適用可能である。230, 260, 275

Table 2 Equations for converted light scattering intensities

C_{220} , C_{230} and C_{260} are converted light scattering intensities at 220, 230 and 260nm.

E_{220} , E_{230} and E_{260} are standardized light scattering intensities at 220, 230 and 260nm.

C_{kao} in the concentration of Kaolin in sample.

Excited wavelength	Detected wavelength	Equation for converted light scattering intensity
220	220	$C_{220} = \frac{60.06 - 29.51E_{220} - 1.085C_{kao} - \sqrt{3608 - 639.1E_{220} + 29.30E_{220}^2 + 112.5C_{kao} + 19.43E_{220}C_{kao} + 3.334C_{kao}^2}}{-34.49 + 10.00E_{220} - 0.3078C_{kao}}$
230	230	$C_{230} = \frac{86.26 - 8.123E_{230} - 3.381C_{kao} - \sqrt{7440 - 549.0E_{230} + 10.13E_{230}^2 + 43.08C_{kao} + 31.36E_{230}C_{kao} + 24.28C_{kao}^2}}{-7.630 + 0.5000E_{230} - 0.1566C_{kao}}$
260	260	$C_{260} = \frac{14.75 - 1.519E_{260} - 1.055C_{kao} - \sqrt{217.6 - 19.95E_{260} + 0.4575E_{260}^2 + 2.963C_{kao} + 1.939E_{260}C_{kao} + 2.055C_{kao}^2}}{-1.344 + 0.1000E_{260} - 0.0449C_{kao}}$

Table 3 Quantitative analysis and concentration ranges

Object	Analysis and equipment	Concentration range	Mean concentration	The number of samples
SS	Standard Method FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER 16TH EDITION, 1985 (Total Suspended Solids Dried at 103-105°C with Whatman GF/C filter)	0.2-80.0 [mg·L ⁻¹]	10.4 [mg·L ⁻¹]	74
NO _x -N	Standard Method FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER 16TH EDITION, 1985 (Cadmium Reduction Method with Technicon AutoAnalyser type II)	0.01-5.71 [mgN·L ⁻¹]	1.11 [mgN·L ⁻¹]	41
Chl.a	Scor/Unesco Method	1.0-577.1 [μg·L ⁻¹]	46.2 [μg·L ⁻¹]	74
TOC	Shimadzu TOC-5000	1.3-12.6 [mgC·L ⁻¹]	4.7 [mgC·L ⁻¹]	39
DOC		0.7-8.3 [mgC·L ⁻¹]	2.9 [mgC·L ⁻¹]	39

nm の Rayleigh 散乱光強度についても220nm Rayleigh 散乱光強度と同様の関係が導かれた。**Table 2** にはこれらの波長について導かれた関係式もあわせて示す。**Table 2** により変換された散乱光強度を変換済散乱光強度と呼ぶ。

検量線の作成に用いた試料は京都周辺地域の湖沼および河川30地点から採水し、延べ74サンプルに及んだ。採水期間は1993年1月16日より1995年1月22日である。サンプルには前報¹⁾のサンプルのうち、測定波長の変更を行わなかったSS、Chl.aのサンプルが含まれている。測定の対象とした水質因子の化学分析方法および観測された濃度範囲を**Table 3**に示す。試料は酸洗浄したポリ瓶に採水後、直ちに実験室に持ち帰り、Whatman GF/C 濾紙で濾過し、濾液を酸化態窒素 (NO_x-N) および溶存有機炭素 (DOC) の測定に利用した。濾過は2度行い、得られた濾紙のうち1枚を浮遊物質 (SS) の測定に供し、もう1枚をクロロフィル a (Chl.a) の測定に供した。

Fig. 5 Monitoring equipment

2.3 定点連続測定

本手法を適用する対象として琵琶湖南湖を選定し、定点連続測定を行った。同時にトレーサの投入により本手法の水質変動に対する追従を調べた。観測装置の模式図を**Fig. 5**に示す。琵琶湖南湖におの浜付近より取水された試料は容量400lの緩衝タンクに流入し、そこからチューブポンプにより蛍光分光光度計へ試料が送られ、散乱光強度の測定後、再び緩衝タンクに返送される。緩衝タンクからの排水はオーバーフローに

より行われ、水理学的滞留時間 (HRT) は3.7時間であった。また、緩衝タンクは開放系であり、トレーサーとしてカオリン800mg および KNO_3 150mgN を水面上より投入した。測定した水質因子は浮遊物質 (SS)、酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$)、クロロフィル a (Chl.a)、全有機炭素 (TOC)、溶存有機炭素 (DOC) である。本装置による推定値と化学分析値との比較のため、測定期間中3時間毎に試料を採取した。

2.4 藻類培養における培養液の水質連続分析

藻類の培養において培養液の水質因子を追跡することは、藻類の増殖と水質因子との関係を把握する上で欠くことができない。本研究ではアオコの原因藻類である *Microcystis aeruginosa* の単藻培養を行い、その培養液の水質因子を追跡した。使用した藻株は1994年10月に琵琶湖で採取された M9405株で、培地には CT 培地²⁾からビタミン類を除き、1/5に希釈した1/5mCT 培地を用いた。培地の初期栄養塩濃度は $6.33\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $1.44\text{mgP}\cdot\text{l}^{-1}$ である。培地は121°Cで15分間オートクレーブ滅菌した。培養は容量2 lの三角フラスコに前述の培地を1 l満たし、温度25°C、上部照射の1,500luxで12時間の明暗条件のもと静置で行った。培養中チューブポンプのチューブを培養液に浸し、蛍光分光光度計と培養器の間で培養液を $12\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の流量で循環させることにより培養液の水質連続分析を行った。対象とした水質因子は浮遊物質 (SS)、酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$)、クロロフィル a (Chl.a) である。測定は1995年1月10日より1月18日まで行い、その間2日に一度の頻度で培養液を採水し、酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) 濃度の測定を行った。また、測定終了時に浮遊物質 (SS) 濃度、クロロフィル a (Chl.a) 濃度の測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 検量線の構築

3.1.1 浮遊物質 (SS)

SS の検量線の構築には633nm の標準化散乱光強度に Chl.a による685nm の蛍光を説明変数に加えた重回帰分析を用いた。685nm の蛍光を説明変数に加えるのは、藻類が大量に繁殖した水域において SS 濃度に比較して633nm の標準化散乱光強度が小さく示される傾向が観測され、その原因として藻類含有色素による赤色光の吸収が考えられたためである。構築された検量線は Table 4 に示すが、自由度調整済 R^2 で0.976、誤差率0.20となり、He-Ne レーザーを用いた前報¹⁾と同様に良好な結果が得られた。

3.1.2 酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$)

水中に存在する $\text{NO}_x\text{-N}$ は硝酸性窒素および亜硝酸性窒素が中心である。本研究では硝酸性窒素と亜硝酸性窒素の吸光強度がほぼ等しい220nm の散乱光強度³⁾を $\text{NO}_x\text{-N}$ の定量に利用した。220nm の散乱光強度を利用する上での問題点として(1)懸濁成分の妨害があること、(2)有機物に代表される妨害吸光物質の存在が挙げられる。(1)の対策として2.2検量線の構築において変換済散乱光強度を求めることを提案した。取水試料の $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度と220nm の標準化散乱光強度および変換済散乱光強度との関係を Fig. 6 に示すが、 $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度と変換済散乱光強度の間に直線的な分布が得られており、変換済散乱光強度の算出が懸濁成分の補正法として有効であることを示している。次に(2)の対策として220nm 以外の波長における有機物の紫外吸収を利用して補正を行うことを試みた。補正に使用する波長として230nm、260nm、275nm を使い、重回帰分析を行った。説明変数の選択には棄却率を5%にとった

Table 4 Regression equations

C_{220} , C_{230} and C_{260} are converted light scattering intensities at 220, 230 and 260nm.

E_{633} is standardized light scattering intensity at 633nm.

F_{685} is fluorescence intensity of the sample.

$F_{\text{Chl.a std}}$ is fluorescence intensity of the standard sample.

$C_{\text{Chl.a std}}$ is the chlorophyll a concentration of the standard sample.

Regression equation	Coefficient of determination	Ratio of standard error to mean concentration of samples	Level of significance by F-test
$\text{SS} [\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}] = 0.898 + 0.552E_{633} + 0.0747F_{685}$	0.976	0.20	1.1×10^{-58}
$\text{NO}_x\text{-N} [\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}] = 0.082 + 1.000C_{220} - 0.231C_{230}$	0.967	0.16	3.0×10^{-29}
$\text{Chl.a} [\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}] = \frac{C_{\text{Chl.a std}}}{F_{\text{Chl.a std}}} F_{685}$		0.19	
$\text{TOC} [\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}] = 2.56 + 0.242C_{230} + 0.563C_{260}$	0.502	0.39	1.4×10^{-6}
$\text{DOC} [\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}] = 1.88 - 1.10C_{220} + 1.00C_{230}$	0.641	0.43	3.8×10^{-9}

Fig. 6 The relationship between 220nm light scattering intensity and $\text{NO}_x\text{-N}$ concentration of samples. Open circle is 220nm converted light scattering intensity. Open square is 220nm standardized light scattering intensity.

Fig. 7 The relationship between $\text{NO}_x\text{-N}$ concentration of samples and predicted $\text{NO}_x\text{-N}$ concentration

Stepwise 法を用いた。Table 4 に構築された検量線を、Fig. 7 に検量線より求められた $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度と化学分析による $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度との相関を示す。検量線において $\text{NO}_x\text{-N}$ 濃度と 220nm 変換済散乱光強度との間に正の相関が、230nm 変換済散乱光強度との間に負の相関が見られ、220nm の散乱光により検出された $\text{NO}_x\text{-N}$ 以外の吸光物質を 230nm の散乱光により補正するという関係がよく現れている。前報¹⁾と比較すると構築された検量線の説明変数のうち有機物の紫外吸収の補正に使用した波長が 260nm から 230nm に変更になっている。一般に 220nm で吸光を示す有機物が 260nm で吸光を示すとは限らず、また、その逆も同様

Fig. 8 The relationship between the summation of 220nm and 230nm standardized light scattering intensity and 260nm standardized light scattering intensity

である³⁾。しかし、紫外吸収スペクトルはある程度の幅を持っているため 220nm で吸光を示す有機物は 230nm においても吸光を示すことが多い³⁾。この結果、220nm の紫外吸収の補正という点で 260nm よりも 230nm の方が有効であると考えられる。本実験の結果はこの推定を裏づけるものである。

3.1.3 クロロフィル a (Chl.a)

クロロフィル a の定量は 440nm で励起したときの 685nm の蛍光強度を利用している。装置の感度変化に伴う蛍光強度の変化を補正するため、測定毎に検量線作成用の試料を準備し、その試料について蛍光強度の測定に加え、Scor/Unesco 法による分析を行った。この結果をもとに Table 4 に示すように検量線を作成し、試料の定量分析に用いた。自然水の測定では誤差率が 0.19 と良好な値を示した。

3.1.4 有機炭素 (TOC, DOC)

有機炭素の定量は有機物の紫外吸収を利用している。しかし、有機物はその構造により、光学特性が異なるため、測定精度の向上のためには複数の紫外波長を組み合わせる必要がある。本研究では、220nm、230nm、260nm ならびに 275nm の変換済散乱光強度の利用を検討した。変換済散乱光強度を用いるのはそれぞれの波長における懸濁成分による妨害を補正するためである。検量線の構築には重回帰分析を用い、説明変数の選択には棄却率を 5% とした Stepwise 法を利用した。Table 4 に構築された検量線を示す。検量線は F 検定により有意と判断されたものの自由度調整済 R^2 、誤差率とも結果は芳しくなかった。前報¹⁾において高精度な測定が可能であったにも関わらず、今回の測

Table 5 Regression equations

C_{220} , C_{230} and C_{260} are converted light scattering intensities at 220, 230 and 260nm. Regression equations of samples whose values of $(C_{220} + C_{230})/C_{260}$ are greater than 3 are showed on the first and second rows. Regression equations of other samples are showed on the third and fourth rows.

Regression equation	Coefficient of determination	Ratio of standard error to mean concentration of samples	Level of significance by F-test
$\text{TOC} [\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}] = 1.56 + 1.14C_{220} - 0.872C_{260}$	0.788	0.22	7.8×10^{-5}
$\text{DOC} [\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}] = -0.06 + 1.19C_{220} - 0.989C_{260}$	0.922	0.20	3.3×10^{-7}
$\text{TOC} [\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}] = 2.43 + 0.754C_{260}$	0.502	0.42	4.5×10^{-6}
$\text{DOC} [\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}] = 1.65 - 1.39C_{220} + 1.31C_{230}$	0.819	0.32	2.6×10^{-9}

定で満足いく結果が得られなかったのは、対象とした水域に土砂の流入による高濁度の水域や生活排水の流入の著しい水域、緑藻が非常に優先した水域、下水処理場排出口に近い水域等、極端な条件下の水域が多く含まれており、試料によって光学的な特性が大きく異なっていたためであると推測された。この点を明らかにするため、取水試料の220nm, 230nm 変換済散乱光強度の和と260nm 変換済散乱光強度の相関を取った (Fig. 8)。Fig. 8 ではプロットが広く分散しており、上記の推測を裏づけている。そこで試料を分類して個々に検量線を構築することを試みた。試料の分類は、Fig. 8 に示した傾き 3 の直線を基準にした。傾きが 3 以上の試料は紫外波長の中でも比較的短波長側で吸光を示す試料であり、傾きが 3 未満の試料は比較的長波長側で吸光を示す試料であるということが出来る。それぞれの試料について棄却率 5% にとった Stepwise 法による重回帰分析で構築された検量線を Table 5 に示す。傾きが 3 以上の試料では TOC, DOC とも誤差率が 0.2 付近になり、大幅な精度の改善が達成されたが、傾きが 3 未満の試料では測定精度の向上はほとんど見られなかった。有機炭素については対象とした水域すべてにおいて適用可能な検量線の構築は困難であるが、試料の分類を工夫することにより、さらに測定精度の向上が期待される。

3.2 定点連続測定

連続測定の結果を Fig. 9 に示す。Fig. 9 において Table 4 に示す検量線を各水質因子の濃度推定に用いた。トレーサの投入時刻は、カオリンが 1:20、硝酸カリウムが 6:40 で、図中のプロットは採水試料の化学分析濃度である。連続測定濃度と比較した場合、測定誤差は浮遊物質 (SS) が $0.5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) が $0.13 \text{mgN} \cdot \text{L}^{-1}$ 、クロロフィル a (Chl.a) が $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、全有機炭素 (TOC) が $0.2 \text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶存有機炭素 (DOC) が $0.4 \text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、各水質因子

Fig. 9 Continuous water quality monitoring at Lake Biwa

をよく推定していた。

トレーサ投入前後の水質変動を見るとカオリンの投入直後に浮遊物質 (SS) 濃度が、硝酸カリウム投入直後に酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) 濃度がそれぞれ急激に増加し、その後、緩衝タンクからの流出に伴ってなだらかに減少していることが読み取れる。これは本手法が水質変動にただちに追従していることを示している。カオリンの投入によって浮遊物質 (SS) 以外の水質因子に小さな擾乱が観測されたが、これはカオリンという懸濁成分による散乱光強度の変動の増加が原因であると考えられた。また、硝酸カリウムの投入によって全有機炭素 (TOC)、溶存有機炭素 (DOC) に小さなピークが観測されたが、これは全有機炭素 (TOC) や溶存有機炭素 (DOC) の検量線に硝酸イオンの吸光帯に位置する 220nm や 230nm の紫外波長が含まれていることが原因として考えられた。積分区間をトレーサ投入後 5.5 時間 (HRT の 1.5 倍) として図積分により投入された浮遊物質 (SS) 量および酸化態窒素量を計算するとそれぞれ 620mg, 130mgN となる。投入量に比較すれば浮遊物質 (SS) で 23%、酸化態窒素で 13% ほど

Fig. 10 The changes of SS, $\text{NO}_x\text{-N}$ and Chl.a concentration in culture with growth of *M. aeruginosa*

低い値を示しているが、検量線の誤差率を考慮すれば、ほぼ予想された範囲内であり、本実験で使用した検量線は水質変動をよく捉えていると考えられる。

3.3 藻類培養における培養液の水質連続分析

1月12日から1月18日までの培養液の水質変化をFig. 10に示す。Fig. 10においてTable 4に示した検量線を濃度推定に用いた。図中のプロットは採水試料の酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) 濃度である。本装置による推定酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) 濃度と観測された酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) 濃度の差は平均 $0.21\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ 、最大 $0.37\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。また、測定終了時における浮遊物質 (SS) およびクロロフィル a (Chl.a) の推定濃度と観測濃度の差はそれぞれ $2.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $8.2\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であり、観測濃度に占める割合はそれぞれ 0.09 、 0.06 であった。よって本装置は培養液の水質をよく推定していると判断された。推定浮遊物質 (SS) 濃度と推定クロロフィル a (Chl.a) 濃度の変化のパターンは類似しており、*M. aeruginosa* の増殖をよく捉えていた。培養開始時と終了時の水質の変化を推定濃度より求めると、酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) 濃度は $2.97\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ 減少し、浮遊物質 (SS) 濃度およびクロロフィル a (Chl.a) 濃度はそれぞれ $20.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $103.7\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 増加していた。浮遊物質をすべて *M. aeruginosa* とみなし、減少した酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) がすべて藻体の増殖に使用されたと仮定して、藻体中の窒素含有量およびクロロフィル a (Chl.a) 含有量を求めるとそれぞれ $0.14\text{mgN}\cdot\text{mg}^{-1}$ 、 $5.1\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ となる。これは高村らが霞ヶ浦の *Microcystis* より求めた値 ($0.09\sim 0.10\text{mgN}\cdot\text{mg}^{-1}$ 、 $5.0\sim 6.6\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$)⁴⁾ とほぼ等しい。

次に *M. aeruginosa* の比増殖速度を推定クロロフィル a (Chl.a) 濃度から求めた。Fig. 11 にその結果を示す。比増殖速度 μ は生物濃度を M とすると式(4)のように定義される。

Fig. 11 The change of specific growth rate of *M. aeruginosa*

$$\mu = \frac{1}{M} \frac{dM}{dt} \quad (4)$$

計算は以下の手順により行った。まずある時刻 (時刻 A とする) の推定濃度として時刻 A の前後10分間の平均推定濃度を求める。次に時刻 A の30分前の時刻 B および時刻 A の30分後の時刻 C の平均推定濃度を時刻 A の場合と同様に求める。最後に時刻 B と時刻 C の平均推定濃度の差を求め、これを増殖速度 [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$] と見なし、時刻 A の平均推定濃度 [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$] で除した値を24倍した。これを時刻 A における比増殖速度 [$1\cdot\text{d}^{-1}$] とした。Fig. 11 より *M. aeruginosa* の増殖が活発になる日中に比増殖速度が飛躍的に大きくなっていることが読み取れる。測定期間中の比増殖速度の平均は $0.19 [1\cdot\text{d}^{-1}]$ であり、照度が $1,500\text{lux}$ と低いことを考慮すれば *M. aeruginosa* の比増殖速度としては一般的な値であった⁵⁾が、日中では比増殖速度が $1.2\sim 1.5 [1\cdot\text{d}^{-1}]$ 程度まで増加した。なお、Fig. 11 において比増殖速度の瞬間的な変動が見られるが、これは静置培養を行ったことによるサンプリング誤差と考えられる。通常の採水による水質分析では、水質や比増殖速度の連続的な変化を捉えることは難しく、水質連続分析の有用性が示唆される。

3.4 本装置の他水域への適用

本装置を測定に利用する場合、検量線の適合性が重要になる。本研究では取水サンプルの分析からTable 4に示す検量線を構築し、連続測定に用いた。その結果、琵琶湖南湖および藻類培養液に対して有効であることが確認された。新たな水域に対して本検量線を適用する場合、適用に先立って取水サンプルを測定し、その適合性を確認するべきだが、本検量線の汎用性は高いと考えられる。

4. 結論

本研究では有効な水質情報を得るための水質の連続

分析を実現する一つの手段として、人工光源の光を試料水に直接照射し、その散乱光や蛍光の強度を測定することによる水質分析を提唱した。本手法の利点として①試薬等を一切使用しないため、廃液処理が不要である、②波長を切り替えることにより複数の水質因子を測定することが可能である、③光学現象のみを使用することにより迅速な測定が可能である、といったことが挙げられる。以下に本研究で得られた結果を要約する。

1) 水質因子として浮遊物質 (SS)、酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) ならびにクロロフィル a (Chl.a) の濃度推定が可能であることを示した。全有機炭素 (TOC) および溶存有機炭素 (DOC) については濃度推定の精度が不十分であったが、試料の光学的特性によって試料を分類することにより精度向上が達成される可能性がある。

2) 琵琶湖南湖における定点連続測定において試料の化学分析濃度に対する測定誤差は浮遊物質 (SS) で $0.5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、酸化態窒素 ($\text{NO}_x\text{-N}$) で $0.13\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$ 、クロロフィル a (Chl.a) で $0.2\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 、全有機炭素 (TOC) で $0.2\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ 、溶存有機炭素 (DOC) で $0.4\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ と良好な値を示した。また、トレーサの投入による水質変動に対しても鋭敏な応答を示し、本検量

線が水質変動によく追従していることが示された。

3) 培養液の水質の連続分析を行うことにより *M. aeruginosa* の増殖過程を連続的に追跡した。この結果より *M. aeruginosa* の比増殖速度の連続的な変動を求めたところ、比増殖速度の平均は $0.19\text{[l}\cdot\text{d}^{-1}\text{]}$ であったが、日中には比増殖速度が $1.2\sim 1.5\text{[l}\cdot\text{d}^{-1}\text{]}$ に増加することが示された。本研究で示したような水質や比増殖速度の連続的な変動は通常の採水による分析では得ることが難しく、水質の連続分析が可能な本手法が水質モニタリングに有効であることが示された。

(原稿受付 1995年4月20日)

(原稿受理 1995年9月12日)

引用文献

- 1) 宗宮功, 岸本直之, 小野芳朗, 西方聡 (1995) 散乱スペクトル分析による水質測定, 水環境学会誌, 18, 191-198.
- 2) 西澤一俊, 千原光雄 (1979) 藻類研究法, pp.295, 共立出版.
- 3) 浦野紘平, 川本克也, 林幸司 (1981) 有機化合物水溶液の紫外吸収スペクトル, 用水と廃水, 23, 196-202.
- 4) 高村義親, 野村和輝, 荻原富司, 平松昭, 矢木修身, 須藤隆一 (1981) 霞ヶ浦に発生するアオコと *Microcystis aeruginosa* の化学組成について, 国立公害研究所報告, R-25-'81, 31-46.
- 5) 矢木修身, 岡田光生, 須藤隆一, 荻原富司, 高村義親 (1981) *Microcystis* の増殖特性, 国立公害研究所報告, R-25-'81, 47-58.