紫外吸光度法による水質判定に関する研究

Investigation of Surface Water Quality by Ultraviolet Spectrophotometry

加藤 善盛* 白 潟 良 一* 地 紙 満*

Yoshinori KATO

Yoshikazu SHIRAKATA

Mitsuru ZIGAMI

Abstract

The character of ultraviolet absorbance spectrum of various surface water is statistically investigated.

In all districts, there is high degree of correlation between absorbance at $260\text{m}\mu$ and COD, BOD, $\text{NH}_4\text{-N}$, DO. Absorbance at $240\text{m}\mu$ is correlated with electric conductivity.

From the principal components analysis, applicated to the ultraviolet absorbance spectrum, absorbances at $350\text{m}\mu$, $260\sim 280\text{m}\mu$ and $200\text{m}\mu$ are usefull to classify the water quality.

Single and or multiple regression curves are examined to estimate some standard water quality index.

1. 緒 言

従来の有機汚染物の定量法は、種々の酸化剤による化学的酸化や生物学的酸化を主体としており、これらは対象とする水の種類、分析操作条件、酸化剤の種類等により種々の値をとり、また一部の物質は分析中に揮散したり、還元物等の混在による分析操作の変更を伴う等、特に低濃度領域の有機汚染レベルの判定には問題が残されている。また現行法規では、河川水についてはBOD、海水についてはCODにより分析法を規準化したうえで有機汚染レベルの判定を行っているが、河川水と海水の境界領域でのBOD~CODの斉合性、ダム、湖沼等における富栄養化に関連したN、P等の汚染レベルの判定等いくつかの議論が残されているのが現状である。

一方、天然水中の有機物量と紫外外部吸光度との間には相関のあることから、海洋¹⁾²⁾沿岸水³⁾⁴⁾、および陸水中の⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾有機物指標としての有用性が検討されてきた。特に溶存有機汚染指標としての利用法を検討したのは小倉および半谷ら⁹⁾がはじめてであり、その後、工場排水の追跡の目的で紫外外部吸光度法を並用した事例もいくつか報告されている⁶⁾¹⁰⁾。

半谷ら⁹⁾は数多くの水質調査に紫外外部吸光度法を適用しその利点を次のように述べている。

①一般の天然水における程度の有機物含量でも容易に吸光度が測定できること。②CODより操作主義的性格

が小さく、得られた値が普遍性をもつこと。③吸光度曲線がある程度含まれる有機化合物の性格を反映すること。

以上のように特に溶存性有機汚染物に関する有用性を述べている。

一般に、水質判定にとって重要なことは次の三点である。(1)分析操作の迅速性(簡便性)(2)測定値の再現性、(3)測定値の普遍性の三つである。これらの点を紫外外部吸光度法について対比すると、サンプルの運搬時間を考えなければ、1サンプル約3分で吸光度曲線(以下吸光スペクトルと称する)が記録できる。また、試水量もわずか50mlあれば充分であり(1)の迅速性については利点がある。(2)再現性に関しては、BOD、COD等一般の理化学的分析が、分析者間の誤差、分析方法のちがいが、定量限界等の問題があるのに対し同一サンプルに対する再現性は良い。また(3)の普遍性については、紫外外部吸光スペクトルそのものの形が分光光学的に決定されたものであり、その記録値はサンプルの間接的保存の意味をもつものと考えられる。

* (株)日本水道コンサルタント ☎160 東京都新宿区大久保2丁目2番6号(第三松田ビル)
Nihon Suido Consultants, CO., LTD. Matsuda BLG., No. 2 Okubo 2-chome Shinjuku-ku, Tokyo, Japan. 160

近年、有機汚染指標に限った指標では、TOC、TOD等は分析装置の開発が進み、自動測定も可能になっていて、その値自身のもつ意義は大きい、一つの測定法のみで水質の全体像を把握できる方法ではない。

本報では、上述したような観点から、非汚染および汚染地域の陸水を対象に、紫外外部吸光スペクトルの有効利用を再検討したものである。この場合、溶解性汚染物のみでなく、懸濁物質も含む Total な吸光スペクトルを取り扱い、他の理化学指標項目値との関連性および紫外外部吸光度法による推定問題の検討を行ったものである。

以下調査研究の目的を列記すると、

- (i) 紫外外部吸光スペクトルと理化学水質項目間の相関性と流域特性に関する検討。
- (ii) 吸光スペクトル特性による水質分類。
- (iii) 紫外外部吸光度法による理化学水質値の推定方法とその精度に関する考察。

2. 調査概要

2-1 調査対象流域とその特徴

非汚染および強汚染地域の全域を含めるため Table 1 に示したように10地域の調査を行った。対象流域は青森県下の大・小河川および湖沼で、昭和51年8月に実施したものである。以下各小流域の特徴を述べる。

- (1) 流域 No.①；各大小河川の最上流部に位置し、植生として広葉樹が50～95%を占める森林地帯で、人為汚染源はない。
- (2) 流域 No.②；湖に流入する河川で流域面積1～5km² 一部針葉樹林が大部分の流域が含まれている。人為汚染源はほとんどない。
- (3) 流域 No.③；湖水であるが湖岸から約50m以内の地点が大部分であり表層水と一部深度別に採水されたものである。
- (4) 流域 No.④；畜産地域の上流にあたり、自然+水田地域にちかいが、小規模なブローラー排水が流入している。
- (5) 流域 No.⑤；大部分の畜産関連負荷が間接的に流入しており、直上流部にはブローラー工場排水が流入している。また民家の集落があり生活排水の混入もみられる。
- (6) 流域 No.⑥；典型的な農村型の集落形成地域で、畜産は養豚、養鶏が主で、高台草地では牛の放牧を行っている所もある。
- (7) 流域 No.⑦；水田地帯を貫流する小河川で、相当上流部まで水田開発が進んでいる。
- (8) 流域 No.⑧；No.⑦の下流域に相当し、水田地帯の負荷に加え生活関連負荷も大きなウェイトを占める。

(9) 流域 No.⑨⑩；既成市街地を貫流する典型的都市排水路であり No.⑨は上流部が水田地帯となっている。

2-2 調査内容

- (1) 試料：Table 1 に示した10小流域における合計107個のサンプルについて分析を行った。
- (2) 水質項目：DO、Cl⁻、電気伝導度（以下E・Cで示す。）SS、COD、BOD、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、PO₄-Pの10項目で、ほとんどの項目は現地試験室で分析されたものである。

(3) 紫外外部吸光スペクトル

試料は原則として懸濁成分も含んだ Total な吸光特性をみるため、SS分を除去する前処理は行わなかった。

吸光スペクトルの測定は、蒸留水を対象とし、Double Beam Spectrophotometer (Shimadzu-UV-200s) で行い Recorder (U-125Mu) で連続記録した。自然地域、湖水は濃度がきわめて低いがレコーダ部の増幅により感度を上げて記録した。使用セル長は10mmである。各小流域単位の平均水質はTable 2 に総括しておいた。

3. 紫外外部吸光スペクトルと各水質項目の相互関係

各小流域ごとの代表的吸光スペクトルをFig. 1 に示した。まず、吸光スペクトルと各水質項目間の相関係数を全波長帯で示し、小流域の特徴を述べる。次いで紫外外部吸光による水質判定上有効な波長選択の結果を示す。

3-1 水質項目と紫外外部吸光スペクトルの相関性

各小流域ごとの相関特性は以下のとおりである。

(1) 自然流域 (Fig. 2)

自然流域では、COD が230m μ ～270m μ の吸光度（以下E₂₃₀～E₂₆₀と記す）と最も相関が高い。相関係数自体は低いが同じパターンを示す項目はSSとなっている。E・Cは特徴があり300m μ に相関のピークがある。一方BOD、DOは同じパターンを示しており、CODとはむしろ逆の相関を有している。これから判断してBODはDOのレベルに左右されていると考えられ、自然地域のような低レベルの有機汚染指標としてBODを使用することには問題がある。

(2) 湖水の相関スペクトル (Fig. 3)

最も相関の高いのはSSであり、次いでPO₄-P、BODの順となっている。E₂₅₀～E₃₅₀の範囲で相関の程度はほぼ同じである。特徴的なのはNH₄-NでE₂₀₀と相関が高い。また相関スペクトルのパターンから判断してBODに対してはNH₄-N、CODに対してはNO₂-Nの影響が考えられる。

(3) 畜産（+水田）流域 (Fig. 4)

$E_{210} \sim E_{240}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{E}\cdot\text{C}$ および E_{270} と $\text{PO}_4\text{-P}$ との相関が高い。BOD は E_{230} と SS, COD は E_{350} の長波長側で比較的相関が高い。パターンから相当複雑な水質構成になっていると考えられる。

(4) 畜産 (+市街地) 流域 (Fig. 5)

COD, BOD, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{E}\cdot\text{C}$ は $E_{210} \sim E_{350}$ の範囲で相関係数 0.95~0.99 と高い。吸光スペクトルはほとんど類似し、単一種の汚染源の影響が強い。

(5) 水田流域 (Fig. 6)

水田流域の特徴は $E_{200} \sim E_{230}$ の短波長側がほとんどの水質項目と相関が高く長波長側で低いことである。 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ が 0.99 以上、次いで COD; 0.92 (E_{240}) DO; -0.81 (E_{220}) の順で硝化作用の要因が強い。

(6) 市街地流域 (Fig. 7, Fig. 8)

COD, SS, BOD が比較的相関が高く $E_{250} \sim E_{260}$ 付近にわずかなピークを示す。 $\text{PO}_4\text{-P}$, $\text{E}\cdot\text{C}$ は E_{210} でピークを有し有機汚染指標とは負の相関になっている。下流域 (Fig. 8) では $E_{260} \sim E_{350}$ の範囲で相関の程度は同じであり、BOD が最も高く次いで $\text{E}\cdot\text{C}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, COD の順となる。

以上、非汚染地域から強汚染地域までの紫外部吸光スペクトルと各水質項目値の相関の程度を調べたが、流域ごとに水質項目との相関の仕方が異なり、水質項目の持つ意味に大きな変化が認められる。有機汚染指標である BOD, COD の関連で述べると、特に自然流域、湖水等の非汚染地域にあっては、BOD の意義は COD より小さく、場合によっては、DO レベルに左右される結果となっている。すなわち測定上の問題が相当大きいと考えられる。

また、強汚染地域では紫外部との相関が COD から BOD へ移行する傾向にあり、有機汚染度の判断を行う

際の一つの材料を提供していると思われる。

3-2 水質特性値としての有効波長の選択

以上各流域ごとに相関スペクトルの特徴を述べたが、これを有効波長の選択という意味で総括したのが Table 3 である。Table 3 は、各流域ごとの他に、流域全体についての相関も示し、相関係数 0.7 以上のものについてまとめたものである。

流域全体については E_{260} が最も多くの水質項目との相関が高い。すなわち水質 10 項目のうち SS, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ を除く項目が比較的大きな相関をもっており、特に COD, BOD, $\text{NH}_4\text{-N}$ は単相関係数で 0.81~0.86 である。 $\text{E}\cdot\text{C}$ のみは E_{240} との相関が高い。

各流域内のいわゆる群内相関でも E_{260} が COD と相関を持つ流域が多く、この関係は一般性を有していると考えてよい。また、非汚染地域から中汚染地域にかけては、 $\text{E}\cdot\text{C}$ が E_{240} と相関の強い流域が多い。BOD は単一種の汚染地帯および高度に人為汚濁を受けた流域で E_{260} との相関が高い。

一方、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は人為汚染が進むにつれて $E_{200} \rightarrow E_{240} \rightarrow E_{270}$ と長波長側に相関が移行していく傾向が認められる。流域全体では E_{260} であり有機汚染の程度に左右されている。

水田地域に限った場合、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は E_{200} と高度の相関を有しており、 $E_{200} \sim E_{220}$ が有効な指標となりうる。

なお、 $\text{PO}_4\text{-P}$ については流域全体で E_{260} ($R=0.638$) 湖水で E_{270} ($R=0.679$)、畜産 (+水田) 流域で E_{270} (-0.694) という関係がある。

4. 紫外部吸光スペクトルによる水質分類⁸⁾

Table 1 に示した 10 小流域のサンプルにつき、 $E_{200} \sim$

Table 1 An Outlook of Individual Region

Pollution Rank	No.	Charasterestics of Region	Note
No. Pollution	①	Mountain side	$A=1.2 \sim 13 \text{ km}^2$ (10 Rivers)
	②	Lake side Rivers	
	③	Lake Water	Water Surface Area = 59 km^2 (19 points)
Some Pollution	④	Rural Districts (1)	(13 points)
	⑤	Farming Districts	(13 points)
	⑥	Rural Districts (2)	$A=5 \sim 50 \text{ km}^2$ (7 Rivers)
	⑦	Paddy Area	$Q \doteq 1900 \text{ m}^3/\text{d}$ (13 points)
Hard Pollution	⑧	Urban Area (1)	$Q \doteq 5200 \text{ m}^3/\text{d}$ (2 points)
	⑨	Urban Area (2)	$Q \doteq 1100 \text{ m}^3/\text{d}$ (13 points)
	⑩	Urban Area (3)	$Q \doteq 9900 \text{ m}^3/\text{d}$ (13 points)

Table 2 Mean level of Water Quality

(Unit; mg/l)

Region No.	DO	Cl ⁻	E·C	SS	COD	BOD	NH ₄ ⁻ N	NO ₂ ⁻ N	NO ₃ ⁻ N	PO ₄ -P	E ₃₅₀	E ₂₆₀	E ₂₀₀
①	7.93	3.7	58	6.5	2.5	0.22	0.004	0.0005	0.036	0.0161	0.0046	0.0316	0.0947
②	9.53	6.7	109	20.3	1.94	1.50	0.010	0.0057	0.0144	0.0304	0.0425	0.0669	0.135
③	8.87	16.5	177	1.5	1.27	1.41	0.066	0.0014	0.0051	0.0155	0.0719	0.0141	0.137
④	7.75	9.4	153	4.4	3.1	1.70	0.008	0.111	0.275	0.443	0.0083	0.0439	1.031
⑤	7.72	12.6	218	10.8	5.4	2.20	0.057	0.037	1.718	0.935	0.0250	0.0750	1.323
⑥	7.59	8.7	107	24.3	4.8	0.50	0.015	0.006	0.453	0.041	0.0414	0.0711	0.293
⑦	6.48	33.5	245	13.3	3.0	0.97	0.356	0.093	0.481	0.044	0.0248	0.0598	0.746
⑧	4.26	97.1	570	41.0	15.0	1.45	2.99	0.008	0.081	2.025	0.0910	0.152	1.545
⑨	0.44	59.3	412	34.5	22.1	34.0	2.53	0.006	0.076	2.373	0.0958	0.221	1.698
⑩	1.20	74.6	483	79.0	32.3	90.8	3.86	0.0	0.010	1.494	0.214	0.420	1.955

E·C; Electorical Conductivity ($\mu\Omega/\text{cm}$)

Fig. 1 Typical UV Absorbance Spectrum

E₃₅₀にわたる吸光度データが得られるが、吸光度の数値を数多くのサンプルについて並べただけでは、どのような分類をすればよいかの判断が困難である。

そこで各波長の吸光度値を2～3個の特性値としてなんらかの尺度化ができれば水質分類の判断が付きやすい。さきに示したように相関スペクトルから有効波長を4個選択したので、これに基づいて分類を行う方法も考えられるが、ここで紫外外部吸光スペクトル自身が持つ特長(構造)自体にも言及するため、全波長帯の吸光度を

Fig. 2 Correlation pattern of UV and water quality (Region No. ①, ②)

対象に解析を進めた。

ここで取り扱っているような多次元データを集約する手法として主成分分析法¹¹⁾があり、紫外外部吸光度法で水

Fig. 3 Correlation pattern of UV and water quality (Region No. ③)

Fig. 4 Correlation pattern of UV and water quality (Region No. ④)

Fig. 5 Correlation pattern of UV and water quality (Region No. ⑤)

Fig. 6 Correlation pattern of UV and water quality (Region No. ⑥, ⑦)

質分類を行う第1段階としてこの手法の適用を試みた。

主成分分析法では次に示すような合成変量を考えることになる。

$$z_{\alpha} = l_1 x_{\alpha 1} + l_2 x_{\alpha 2} + \dots + l_p x_{\alpha p} \quad (1)$$

ここに $\alpha = 1 \sim n$ (サンプル No.)

$p = 14$ (波長)

$x_{\alpha p} = \alpha$ サンプルの p 波長の紫外外部吸光度

$$\text{ここで } \sum_{i=1}^p l_i^2 = 1 \quad (2)$$

なる条件下で、 z の分散を最大にするように係数 l_i を決定するものである。すなわち、データのバラツキ具合を説明するように z なる合成変量を次々に求めていく方法である。この合成変量は(1)(2)式からわかるようにいわば重みつき平均値を求めていることになる。

流域全体のサンプルについて適用した結果、各合成変量に対する各波長における吸光度値のウェイトの分布は Fig. 9 のようになった。この結果各合成変量の意味づけは次のようになる。

第1因子(z_1)…全波長帯に同じプラスのウェイトを持っており、これは吸光度の全積分値を意味することか

Fig. 7 Correlation pattern of UV and water quality (Region No. ⑧, ⑨)

Fig. 8 Correlation pattern of UV and water quality (Region No. ⑩)

ら汚染物質の総量を表わす指標といえる。 $E_{230} \sim E_{350}$ の範囲であればどの値でも z_1 の代替が可能である。第2因子 (z_2) $\cdots 250m\mu$ 以上の長波長側に対しプラス, $200m\mu$ までの短波長側に対してマイナスのウェイトを大きくした合成変量となっている。Fig. 7 に示したように懸濁成分は長波長側の相対レベルが高くこの因子を示す尺度と解釈され E_{350} と E_{210} で代表される。

第1と第2因子で全分散の98%が説明されており, $E_{230} \sim E_{350}$ のどれか一つの値と E_{350} および E_{210} の三波長で吸光スペクトルの特徴が表わされるという結果になっている。

以上二つの因子軸上で, 各小流域の分布をみたのが Fig. 10 である。同様に Table 2 に示した水質10項目と各波長における吸光度を合わせて解析した結果が Fig. 11 である。Fig. 10 によれば中汚染区域についてかなり重複し

ており水質分類は困難であるが, 水質項目も含めた結果では第1因子と第2因子の2次元平面上で分類が可能になっている。紫外吸光スペクトルのみを使用した分類では, E_{210}/E_{350} とか $E_{260} \sim E_{350}$ といった曲線の形態, 波長間のレベル差等を使用していないためきわめて単純な特性値しか抽出できていない。今後こうした検討を加え, 従来の水質項目との関連をみながらより特徴的な指標を作成していくことが必要であろう。

5. 紫外外部吸光度法による理化学水質値の推定

紫外外部吸光度法の有効利用の一環として, ここでは水質推定問題を検討する。

3 および 4 で示したように, E_{350} , E_{260} , E_{240} , $E_{200 \sim 210}$ が, 水質判定上有効な波長帯であるという結果を得たので, 以下単回帰式および重回帰式による水質推定を検討する。

Table 3 Relation between UV Absorbance and Water Quality Index

Degree of Pollution	Region	No.	Index	UV	(R)*
—	All Region	① ⑩	COD $\longrightarrow$	E_{260}	(0.801)
			BOD $\longrightarrow$	E_{260}	(0.864)
			NH_4-N $\longrightarrow$	E_{260}	(0.830)
			DO $\longrightarrow$	E_{260}	(-0.762)
			E·C $\longrightarrow$	E_{240}	(0.783)
No. Pollution	Mountain side	①	COD $\longrightarrow$	E_{260}	(0.781)
			E·C $\longrightarrow$	E_{200}	(0.768)
	Lake wates	②	SS $\longrightarrow$	E_{350}	(0.990)
		③	NH_4-N $\longrightarrow$	E_{200}	(0.804)
Some pollution	Rural district	④	Cl^- $\longrightarrow$	E_{280}	(0.756)
		⑥	E·C $\longrightarrow$	E_{240}	(0.765)
			NO_2-N $\longrightarrow$	E_{240}	(0.866)
	Farming districts	⑤	COD $\longrightarrow$	E_{260}	(0.980)
			BOD $\longrightarrow$	E_{260}	(0.952)
			NH_4-N $\longrightarrow$	E_{240}	(0.998)
			E·C $\longrightarrow$	E_{240}	(0.996)
	Paddy Area	⑦	COD $\longrightarrow$	E_{260}	(0.919)
			NO_2-N $\longrightarrow$	E_{200}	(0.985)
			NO_3-N $\longrightarrow$	E_{210}	(0.763)
			DO $\longrightarrow$	E_{220}	(-0.801)
Hard pollution	Urban Area (1) (2)	⑧	SS $\longrightarrow$	E_{240}	(0.715)
		⑨	COD $\longrightarrow$	E_{260}	(0.772)
			NH_4-N $\longrightarrow$	E_{270}	(0.741)
	Urban Area (3)	⑩	BOD $\longrightarrow$	E_{260}	(0.695)

*R; Correlation Coefficient

5-1 単回帰による水質推定

(1) COD の推定

COD については各流域間でも流域内でも E_{260} との相関が高いことは前に述べた。**Fig.12**は全流域について E_{260} と COD の関係をプロットしたものである。

自然水と湖水は多少バラツキはあるものの実用上の精度で E_{260} から COD が推定可能と考えられる。この場合、COD の範囲は $1 \sim 100 \text{ mg/l}$ であり回帰式は次式で示される。

$$\text{COD} = 102 \times (E_{260})^{1.107} \quad (3)$$

さらに推定精度を上げる必要がある場合には、 E_{260} のみではなく他の有効波長帯を含めた重回帰式の作成が必要となる。

(2) BOD の推定

BOD の推定は COD ほど簡単ではない。これは 3-2 で述べたように、高濃度領域では E_{260} と相関をもつが、自然流域等の低濃度域では相関性が薄く、測定上の問題の方が大きいことを相関スペクトルをもとに指摘した。

そこでここでは E_{260} からいったん COD を推定し BOD/COD 比と E_{260} との関係から推定 BOD を得るという方法を検討してみた。 $E_{260} \sim \text{BOD}/\text{COD}$ 比の関係は **Fig.13**に示した。この場合市街地流域以外は群平均値で対応させた。

湖水は特異的であり BOD/COD 比が E_{260} に対して著しく高く、湖水自体の有機物組成が他の流域に比較し特異的なものであると考えられる。**Fig.1**に示した吸光スペクトルはそれを明瞭に示している。

他の流域では、 E_{260} が高くなるにしたがい BOD/COD 比が高くなる傾向を示しており一応の推定は可能であろう。

BOD については重回帰による推定を後に示す。

Fig. 9 Weight factor of absorbance against the principal components

(3) SS の推定

SS の推定は流域全体についての相関係数から判断して個々の値の推定は困難であるが、目安として各小流域平均値と E_{350} の関係をみたのが **Fig.14**である。

湖水の場合は群内では推定可能と判断されるが (**Table 3** 参照)、流域全体の傾向と比較すると、 E_{350} が低いにもかかわらず SS が相対的に高い。 E_{350} レベルには他の溶存物質の吸収も含まれており、粒子サイズの分布にも影響されるが、群内の平均値の比較には適用可能である。群平均値の回帰式は次式で与えられる。

$$\text{SS} = 315 \times (E_{350})^{0.883} \quad (4)$$

(4) T-N, および無機態窒素 (Inorg-N) の推定

E_{260} と T-N および E_{260} と Inorg-N ($\text{NH}_4\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$) の関係は **Fig.15**, **Fig.16**にそれぞれ示した。ただし T-N については①, ②の自然地域は除いてある。

Fig.15に示した T-N の関係で No.⑤流域がはずれるのは、**Table 1**からわかるように、 $\text{NO}_3\text{-N}$ レベルが他流域に比較し著しく高く結果として T-N が高いためである。これは畜産負荷の特異性であると考えられ、特にブイラー工場排水の影響が大きいと思われる。この流域を除きほぼ直線的な関係が得られている。

Fig.16の Inorg-N と E_{260} の関係では、No.④のみが特異的である。この流域の上流には小規模ながらブイラー排水が流入しており、この排水は Inorg-N に対し E_{260} が相対的に著しく高い排水でこれが大きく影響して

Fig. 10 Distribution of principal components for UV only

Fig. 11 Distribution of principal components for UV and standard water quality index

いることになる。

以上のように特殊な排水の影響がない場合、以下に示す単回帰式で群平均レベルの推定はそれぞれ可能であろう。

$$T-N(\text{mg/l}) = 29.6 \times (E_{260})^{1.216} \quad (5)$$

$$\text{Inorg-N}(\text{mg/l}) = 1.35 \times (E_{260})^{1.467} \quad (6)$$

以上 COD, BOD, SS, T-N, Inorg-N の 5 項目について単一波長の吸光度からの推定方法を検討したが, COD, BOD を除き各小流域の個々の値まで精度を上げるためには, 単一波長の吸光度のみでは限界がある。

したがって種々の吸光度比, 波長間の吸光度差といった吸光曲線形状をより明瞭に表わす変数を加味する必要があり, さらに吸光度レベルによる層別およびそれぞれの群内での多重回帰推定等の検討が残されている。

この場合, さきに選択した波長のいくつかの組合せが有効であろう。

5-2 重回帰式による水質推定

COD は単一波長の吸光度 (E_{260}) のみでも 1~100mg/l の範囲で推定が可能であるが, BOD をはじめとして特に他の水質項目については, 対象流域の特性によって推定の適否があるため, 非汚染環境から強汚染環境にわたる水質全般についての推定はその精度の上から問題がある。

この問題を解決する方法は, 紫外外部吸光スペクトル全体を利用することであるが, ここでは BOD を例として, $E_{200} \sim E_{350}$ の 14 波長の吸光度をすべて使用する重回帰推定 $x_i; (i=1 \sim p)$ 各波長の紫外外部吸光度

Fig. 12 Relationship between E_{260} and COD_{Mn} (mg/l)

Fig. 13 Relationship between E_{260} and BOD/COD Ratio

(○ individual plots of region No. 9, 10)
(● group average)

定式を作成しその有効性の検討を行った。

重回帰式は次式で表わされる。

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p \quad (7)$$

ここに Y : BOD の回帰推定値 (mg/l)

$\beta_0, \beta_i (i=1 \sim p)$ 回帰係数

$x_i; (i=1 \sim p)$ 各波長の紫外外部吸光度

この重回帰分析は, (i) 流域全体, (ii) ①~③の自然流域 + 湖水, (iii) ④~⑤の畜産関連流域, (iv) ⑥~⑦の水田地域 (v) ⑧~⑩の市街地流域, の 5 ケースについて行った。

各ケースの標準偏回帰係数および重相関係数のリストを Table 4 に示した。

Fig. 14 Relationship between E_{350} and Suspended Solid (SS)

まず流域全体のケースであるが、重相関係数 $R^*=0.978$ で、重回帰式の有意性検定結果でも高度に有意であるものの、BOD が $0.2 \sim 100 \text{ mg/l}$ ときわめて大きな範囲を同時に対象としたため BOD 5 mg/l 以下の領域では推定値と実測値の偏差が大きく実用性はないと判断された。

その他の個々のケースでは重相関係数 0.87 以上で実用上は、紫外外部吸光スペクトルからの推定は可能と思われる。Fig.17は各ケースごとの重回帰式で推定した BOD と実測 BOD の関係をプロットしたものである。図中点線で示した部分は BOD 3 mg/l 以下の分析誤差を $\pm 0.3 \text{ mg/l}$ と仮定した時の範囲である。

Fig. 15 Relationship between E_{260} and Total Nitrogen (Same No. points shows upper and down stream)

Fig. 16 Relationship between E_{200} and Inorganic Nitrogen

Table 4 に示した標準偏回帰係数の大きさは、推定のさいの各波長の寄与の度合を示している。まず低濃度域の①～③では、 E_{205} , E_{210} の短波長の寄与が大きい。また E_{270} , E_{320} は BOD に対し負の寄与を示している。水田地域の⑥～⑦では E_{230} , E_{270} , E_{280} が高く E_{260} が低いほど BOD 値が高く、また畜産地域の④～⑤では $205 \text{ m}\mu$ の吸収物質が BOD に寄与し E_{200} と E_{210} では負の寄与を示している。これは短波長側での吸光曲線の曲率が BOD に関係していると考えられる。強汚染地域の⑨～⑩における各波長の寄与の分布は複雑で、特異的に寄与の大きい波長帯は存在しない。

以上みてきたように BOD に寄与する物質構成は小流域ごとに相当異っているが、流域区分が適切であれば、重回帰式の適用により低濃度域まで推定が可能と思われる。

問題点として、今回は14波長の吸光度を全て利用した推定式を作成したが、推定計算が複雑であり実用的ではない。したがって、さらに波長をしばった上で推定式を作成するのが望ましい。

また、回帰式として加法モデルを使用したが、吸光曲線の形によっては推定値が負の値をとることもあり、指数回帰型の乗法モデルの方が有効と思われる。

以上 BOD を例として重回帰式による紫外外部吸光度からの水質推定の方法を検討したが、すでに述べたように、流域区分または水質分類が適切であるならば、N, P 等他の水質項目の個々の値の推定も可能と考えられる。これは Table 3 に示したように、流域単位によっては単一波長の吸光度レベルと他の水質項目値との相関が強いことから予想されることである。

6. ま と め

本報では、人為汚染源のない自然流域から、高度に汚染された市街地小河川にいたる種々の陸水について、①迅速性、②再現性、③普遍性の三つの点で利点がある。紫外外部吸光スペクトルの有効利用という立場からいくつかの予備的検討を加えた。以下得られた知見および問題点について列記する。

- (1) 流域全体の紫外外部吸光スペクトルと各水質項目との相関分析の結果、 E_{260} は COD, BOD, $\text{NH}_4\text{-N}$, DO と E_{240} は電気伝導度と相関が高い。なお COD については各小流域内でも E_{260} との相関が高く一般性のある波長といえる。
- (2) 非汚染流域では有機汚染指標としての BOD の意義は小さく、吸光スペクトルでは短波長側に特徴がある。すなわち E_{200} と電気伝導度または $\text{NH}_4\text{-N}$ と相関が強い。湖水では E_{200} と $\text{NH}_4\text{-N}$, E_{350} との相関が高い。

Table 4 List of standardized partial Regression Coefficients

$\lambda(m\mu)$	No.	TOTAL	①~③	⑥~⑦	④~⑤	⑨~⑩
x_1	350	0.824	7.460	-5.16	0.47	3.15
x_2	320	-1.646	-1.539	-1.57	0.14	7.05
x_3	300	-2.294	-1.139	9.52	1.57	-8.59
x_4	280	4.029	11.79	26.8	3.50	5.97
x_5	270	2.595	-10.72	29.6	-6.24	-0.33
x_6	260	-0.085	-2.408	-45.8	0.42	-0.33
x_7	250	-4.768	0.162	9.8	8.28	-6.05
x_8	240	2.580	4.580	-19.9	-11.4	4.88
x_9	230	-1.265	0.621	29.8	6.02	1.69
x_{10}	225	1.530	0.744	-17.2	-3.05	0.47
x_{11}	215	-0.258	13.73	-13.6	-0.46	-7.06
x_{12}	210	-5.750	64.18	12.2	-37.9	5.89
x_{13}	205	5.220	53.71	2.98	54.6	0.86
x_{14}	200	0.138	6.190	1.19	-18.8	-1.46
R^*		0.981	0.869	0.910	0.944	0.988

 R^* ; Multiple Correlation Coefficient

畜産が関連する流域では E_{240} と電気伝導度および NH_4-N の関連が強く、水田地域では $E_{200} \sim E_{210}$ が NO_2-N 、 NO_3-N と関連が強い。

市街地流域は、COD はもち論であるが BOD、 NH_4-N と $E_{250 \sim 270}$ との相関が高い。

(3) 流域全体の紫外外部吸光スペクトルに主成分分析法を

適用した結果、総汚染度レベルと懸濁成分の相対レベルの2因子が抽出されたが、吸光度のみを变量として取り扱ったため、複雑な水質構造を記述するには至っていない。ただし水質分類上有効な波長帯は E_{350} 、 E_{260} 、 $E_{210 \sim 260}$ の三つの波長であることがわかった。

(3) 紫外外部吸光度法による水質推定問題では、COD が E_{260} による単回帰式により、1~100mg/l の範囲ではほぼ代替可能である。BOD については E_{260} とBOD/CODの関係から間接推定の可能性が残されている。

SS、T-N、Inorg-N等は、Fig.14~Fig.16に示したように群平均値の推定は可能と思われる。ただし、群内での推定精度を向上させるためには、吸光度比、吸光度差等の吸光曲線形状を表わす指標を含めた重回帰推定式の検討が必要であろう。全波長域の吸光度を用いた重回帰推定式の有効性についてはBODを例として検討を加えた。

重回帰推定式の結果はTable 5にまとめておいた。

7. おわりに

今後の課題は紫外外部の吸光度レベルのみだけでなく、特定波長の吸光度比、吸光度差といった吸光曲線の形態を表わす变量を加味し、また、電気伝導度等現場測定で容易な項目を採用すること、および水質分類による推定

Fig. 17 Observed BOD and estimated BOD of multiple regression curve

Table 5 Summary of single and multiple regression curve

Quality Index	Regression Curve	Remarks
COD _{Mn}	$40.3 \times (E_{260})^{0.702}$	Able to estimate the COD _{Mn} (1~100 mg/l) by E ₂₆₀
BOD	Multiple regression curve (See Table-4)	The relationship between E ₂₆₀ and BOD/COD ratio is useful too
SS	$315 \times (E_{350})^{0.883}$	To grade up the estimation accuracy in individual regions, the multiple regression analysis and or another analysis should be applied
T-N	$29.6 \times (E_{260})^{1.216}$	
Inorg-N	$1.35 \times (E_{200})^{1.467}$	

領域の区分化等により、従来の種々の水質項目値の推定精度がいかに上げられるかである。

いろいろな水域の水質判定には多くの時間と費用、マンパワーが要求されるが、紫外外部吸光度法の並用によって、費用等同一の制約条件下で、より多くのサンプルに関する水質情報が拡大されるものと考えている。

最後に、本報告の作成にあたり、日本水道コンサルタント、中央研究所、小島貞夫博士には数多くの助言をいただき、同研究所の下村達夫、葛西秋夫、向井松正三氏には、試料採取、分析、データ解析および検討上の協力をいただいた。さらに NSC データ解析グループの諸氏には貴重な討議をいただいた。あわせて深謝の意を表します。
(原稿受理：昭和53年11月6日)

—引用文献—

- 1) Armstrong, F.A., and Boalch, G.T., "Ultraviolet Absorption of Sea Water", Nature, **192**, 258 (1961)
- 2) Ogura, N., and Hanya, T., "Nature of Ultraviolet Absorption of Sea Water", Nature, **212**, 758 (1966)
- 3) Ogura, N., and Hanya, T., "Ultraviolet Absorbance as an Index of the Pollution of Seawater", J. Wat. Pollut. Control Fed., **40**(3(1)), 464-467 (1968)
- 4) 小倉紀雄；相模湾およびその周域における海水の紫外吸光度，日本海洋学会誌，**21**(6)，237-244 (1965)
- 5) 小倉紀雄；天然水中の紫外吸収スペクトル，日本化学雑誌，**86**(12)1282-1285 (1965)
- 6) M. Mrkva, "Investigation of Organic Pollution of Surface Waters by Ultraviolet Spectrophotometry", J. Wat. Pollut. Control Fed., **41**, (11) 1923-1931 (1969)

metry., J. Wat. Pollut. Control Fed., **41**, (11) 1923-1931 (1969)

- 7) 加藤善盛，下村達夫，葛西秋夫，向井松正，地紙満，白潟良一；紫外外部吸収スペクトルによる河川水質特性の分類，日本陸水学会第41回大会講演予講集 (1976)
- 8) 小島貞男，加藤善盛，白潟良一，地紙満；UV 吸収スペクトルによる水質特性分類，第11回水質汚濁研究に関するシンポジウム講演集，79-84(1977)
- 9) 半谷高久，安部喜也編著；水質汚濁研究法，267-280，丸善，東京 (1972)
- 10) 那須義和，橘国治；汚濁河川における有機物の挙動についての研究，石狩川についての一考察，第9回衛生工学研究討論会講演論文集，15-23(1973)
- 11) 奥野忠一他；多変量解析法，日科技連，(1971)