ろ紙吸光法による清流河川の推定透視度に関する研究

Calculated transparency at clean rivers by Filter Absorbance Method

中村圭吾* 宮寄敦美* 島谷幸宏*

Keigo NAKAMURA*, Atsumi MIYAZAKI*, Yukihiko SHIMATANI*

ABSTRACT: To conserve clean water it is important to monitor slight change of its water quality. Filter Absorbance Method is a method of filtering the river water and measuring a filter by the spectrophotometer with the integrating-sphere attachment. The Absorbance curve of the filter shows the character of particle matter in water. This method is easy, cheap, and quick to measure, moreover it is suitable for checking slight water quality change. 36 rivers, which are the best BOD in the survey of 1997 in Japan, are investigated each month from November in 1998 to January in 1999. Transparency (T) was surveyed on site and Total Absorbance (TA), which is calculated from the absorbance curve as an integral value between 400 nm to 800 nm, is measured by the spectrophotometer at a laboratory. The relation between TA and T was surveyed in the condition of 4 different filtering volume, 100 cc, 200 cc, 300 cc, and 400 cc. The relation between TA and T is expressed by the following equations.

100 cc: $T=373/TA^{0.716}$	$r=0.857$	200 cc: $T=793/TA^{0.776}$	$r=0.819$
300 cc: $T=1370/TA^{0.839}$	$r=0.857$	400 cc: $T=2163/TA^{0.889}$	$r=0.857$

KEYWORDS: BOD, index, water quality, turbidity

1. はじめに

清流は水が非常に清浄であるとともに、人々の生活にうるおいや安らぎを与えてくれるものとして、かけがえのないものである。清流水質を保全するためには、微妙な水質変化を捉える必要がある。現在、建設省の直轄河川は生物化学酸素要求量(以下、BOD)により清流河川のランク付けがされているが、平成9年度では170河川中140の河川がBOD $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下であり、BODでランク付けすることの意義が問われている。人間が、河川水の水質を感覚的に判断するときは、透明感が重要¹⁾であり、その指標として透視度・透明度は有効である。しかし、透視度は通常100cm以下しか測ることができず、透明度は清浄な河川ではセッキ板が川底についてしまい問題がある。そこで、筆者らが研究を進めている「ろ紙吸光法」²⁾³⁾により、透視度を推定することを検討した。ろ紙吸光法とは、河川水をろ過し、そのろ過残留物の吸光特性を分光光度計により測定する方法である。ろ紙吸光法では吸光度分布全体が指標と考えられ、河川水の懸濁物質全体を表しているのが特徴である。本方法は、比較的簡単、迅速に測定できる上、流域的な水質変化が視覚的にわかりやすく、また濁度やクロロフィルaの推定も可能である。本論文では、BODの観点から清浄な河川を選択し、ろ紙吸光法により得られる指標と現地で測定される透視度の比較を行い推定式を求めた。また、その推定式より、透視度の推定を行い、その適用性について検討した。

2. ろ紙吸光法

一般的に吸光度は透過吸光度を意味し、それは以下の Lambert-Beer の法則に従うとされている(図-1)。

$$E=\log(I_0/I)=acl \quad (1)$$

ここで、 I_0 :入射光光度、 I :光路長 l だけ進行したときの透過光光度、 a :吸光係数、 c :物質濃度、 l :光路長である。

* 建設省土木研究所 Public Works Research Institute, Ministry of Construction

一般に吸光度測定に用いられるセルは、光路長 10mm～100mm である。通常、吸光度法と呼ばれる方法は、河川水に化学物質を加え、発色させて測定する。当初、河川水を全体の色から評価しようと試み、透過吸光度を直接液体のまま測定した。しかし、液体のままでは、10nm セルでは一般的に濃度が薄すぎ、100nm セルを用いるとセルの中での錯乱が多いためか、平坦でピークの小さい分布となる。

$$\text{透過吸光度} = \log(I_0/I) = a \cdot c \cdot l$$

図-1 透過吸光度

$$\text{反射吸光度} = \log(I_0^*/I^*) = a \cdot c \cdot (V/A) = a \cdot c \cdot l^*$$

図-2 ろ紙吸光法

ろ紙吸光法は、河川水をろ過したろ紙上のろ過残留物に光をあて、その拡散反射を積分球を用いて測定する方法である。すなわち、集められた拡散反射光を式(1)における I として便宜上ろ紙の吸光度とする(図-2)。

ろ紙吸光法は以下のような手順である。

- ①蒸留水をろ過し、対照ろ紙を作成する。ろ紙は、ガラス繊維ろ紙(ワットマン GF/B、 $1\mu\text{m}$)を使用。
- ②河川水を 100cc、200cc、300cc、400cc ごとにろ過器を用いて吸引ろ過し、サンプルろ紙を作成する。
- ③対照ろ紙、サンプルろ紙ともに $105\sim 110^\circ\text{C}$ で 2 時間乾燥させる。
- ④対照ろ紙を標準としてベースライン補正した後、サンプルろ紙を取り付け積分球付き分光光度計(島津 UV-2400PC)で測定する。このとき波長範囲: $220\sim 850\text{nm}$ 、スリット幅: 5nm 、スキャン速度: 高速、波長測定間隔: 0.5nm 間隔である。

そして、測定された吸光度分布より濁りを表す指標として $400\text{nm}\sim 800\text{nm}$ の可視光部における吸光度の積分値を総吸光度(TA: total absorbance)とした。

図-3 総吸光度

3. 調査方法

平成 10 年 11 月～平成 11 年 1 月の 3 ヶ月にわたって、1 ヶ月に 1 回の定期水質分析時に、全国の河川 36 地点で透視度(100cm 計使用)の調査を現地で行った。調査概要を表-1 に示す。調査地点は、平成 9 年度の BOD 平均値の一級河川ランキングより 1～30 位内の 36 河川を選び、それぞれの河川における最上流の定期観測地点とした。ろ紙吸光法に関しては定期水質測定時に試料水 2 リットルを冷蔵宅配便により、土木研究所まで輸送し、数日中に吸光度の分析を行った。

表-1 調査概要

調査期間	平成10年度11月～平成11年度1月
調査項目	PH DO BOD COD SS 大腸菌群数 導電率

調査地点

地建名	水系名	河川名	地点名
北海道	十勝川	札内川	南帯橋
北海道			穂別橋
北海道	尻別川	尻別川	名駒
北海道	沙流川	沙流川	長知内橋
北海道	後志利別川	後志利別川	住吉
北海道	石狩川	幾春別川	清松橋
北海道	石狩川	雨竜橋	竜水橋
北海道	石狩川	空知川	下金山橋
北海道	釧路川	釧路川	瀬文平橋
東北	最上川	寒河江川	寒河江ダム
東北	最上川	鮭川	八千代橋
東北	北上川	胆沢川	下嵐江
東北	雄物川	玉川	長野
東北	阿武隈川	荒川	荒川橋
東北	最上川	置賜白川	中津川橋
北陸	黒部川	黒部川	宇奈月
北陸	姫川	姫川	山本
北陸	手取川	手取川	白山合口堰堤

地建名	水系名	河川名	地点名
北陸	荒川	荒川	温泉橋
北陸	常願寺川	常願寺川	立山橋
北陸	庄川	庄川	雄神橋
中部	豊川	豊川	石田
中部	安倍川	安倍川	曙橋
中部	天竜川	三峰川	竜東橋
中部	宮川	宮川	岩出
中部	木曽川		岡島橋
中部	大井川	大井川	神座
近畿	北川	北川	上中橋
近畿			曲里
近畿	由良川	由良川	音無瀬橋
中国	佐波川	佐波川	漆尾
中国	旭川	旭川	合同堰
四国	四万十川	四万十川	具同
四国	仁淀川	仁淀川	伊野
四国	物部川	物部川	山田堰
九州	大淀川	本庄川	綾南川橋

4. 結果と考察

4.1 透視度と総吸光度

全測定数 104 (4 データ欠測) より透視度が 100cm 以下の 33 データにおいて、透視度と総吸光度の関係を 100cc～400cc のろ過量ごとに調べたところ、100cc では $r=0.857$ 、200cc では $r=0.819$ 、300cc では $r=0.805$ 、400cc では $r=0.770$ となり (図-4～7)、次の式が得られた。

$$100\text{cc} \quad T=373/TA^{0.716} \quad (2)$$

$$300\text{cc} \quad T=1370/TA^{0.839} \quad (4)$$

$$200\text{cc} \quad T=793/TA^{0.776} \quad (3)$$

$$400\text{cc} \quad T=2163/TA^{0.889} \quad (5)$$

図-4 透視度と総吸光度(ろ過量 100cc)

図-5 透視度と総吸光度(ろ過量 200cc)

図-6 透視度と総吸光度(ろ過量 300cc)

図-7 透視度と総吸光度(ろ過量 400cc)

結果としては、ろ過量が 100cc のときに最も高い相関を示した。これは、ろ過量が増えるにしたがって、懸濁物の重なりあう現象 (package effect) が起こったためと考えられる。

4.2 ろ紙吸光法による清流の推定透視度

4.1 透視度と総吸光度の結果から得られた式(2)~(5)より、総吸光度から求められる透視度を推定透視度とし、100cc~400cc のろ過量ごとに求め、推定透視度による順位をつけた。各ろ過量の上位 20 地点を表-2 に示す。

表-2 ろ過量ごとの透視度と推定透視度

100cc			
順位	地点名	推定透視度(cm)	実際の透視度(cm)
1	曙橋1月	1812	>100
2	神座1月	453	>100
3	具同11月	341	>100
4	下嵐江11月	333	>100
5	神座12月	326	>100
6	曙橋12月	308	>100
7	綾南川橋12月	294	>100
8	長知内橋1月	289	>100
9	竜東橋12月	279	>100
10	山本11月	276	>100
11	具同12月	270	>100
12	岩出11月	249	>100
13	竜東橋1月	238	>100
14	漆尾1月	234	>100
15	伊野1月	217	>100
16	具同1月	211	>100
17	漆尾11月	207	>100
18	神座11月	192	>100
19	南帯橋1月	186	>100
20	下金山橋11月	186	>100

300cc			
順位	地点名	推定透視度(cm)	実際の透視度(cm)
1	曙橋1月	667	>100
2	神座1月	526	>100
3	具同12月	429	>100
4	山本11月	426	>100
5	具同1月	398	>100
6	綾南川橋12月	360	>100
7	下嵐江11月	345	>100
8	具同11月	321	>100
9	長知内橋1月	312	>100
10	神座11月	299	>100
11	岩出11月	294	>100
12	漆尾1月	291	>100
13	神座12月	285	>100
14	伊野1月	274	>100
15	伊野12月	252	>100
16	竜東橋12月	239	>100
17	宇奈月12月	238	>100
18	南帯橋1月	235	>100
19	下金山橋11月	218	>100
20	竜東橋1月	211	>100

200cc			
順位	地点名	推定透視度(cm)	実際の透視度(cm)
1	曙橋1月	979	>100
2	神座1月	539	>100
3	具同12月	478	>100
4	下嵐江11月	323	>100
5	山本11月	319	>100
6	具同1月	314	>100
7	具同11月	304	>100
8	岩出11月	293	>100
9	綾南川橋12月	291	>100
10	神座12月	286	>100
11	長知内橋1月	284	>100
12	伊野12月	280	>100
13	漆尾1月	266	>100
14	伊野1月	257	>100
15	神座11月	248	>100
16	竜東橋12月	243	>100
17	竜東橋1月	215	>100
18	宇奈月12月	214	>100
19	石田12月	203	>100
20	下金山橋11月	201	>100

400cc			
順位	地点名	推定透視度(cm)	実際の透視度(cm)
1	曙橋1月	705	>100
2	神座1月	588	>100
3	具同12月	522	>100
4	具同1月	457	>100
5	山本11月	438	>100
6	綾南川橋12月	410	>100
7	下嵐江11月	383	>100
8	長知内橋1月	349	>100
9	具同11月	341	>100
10	神座11月	337	>100
11	伊野12月	326	>100
12	岩出11月	315	>100
13	神座12月	309	>100
14	南帯橋1月	292	>100
15	漆尾1月	280	>100
16	伊野1月	270	>100
17	竜東橋12月	250	>100
18	竜東橋1月	236	>100
19	石田12月	232	>100
20	下金山橋1月	222	>100

推定透視度が最も高くなった地点と2番目の地点は、各ろ過量で曙橋1月、神座1月と一致したが、3番目以降は各ろ過量でバラバラになった。しかし、300ccと400ccだけを見ると多少順位にズレがあるが、ほぼ同じ様な順位となった。そこで、400ccの順位を基準とし、400ccの上位20地点が100cc～300ccの順位では何番目になるかを表-3にまとめた。

表-3 400ccを基準とした各ろ過量での順位

地点名	400cc	300cc	200cc	100cc
曙橋1月	1位	1位	1位	1位
神座1月	2位	2位	2位	2位
真同12月	3位	3位	3位	11位
真同1月	4位	5位	6位	16位
山本11月	5位	4位	5位	10位
綾南川橋12月	6位	6位	9位	7位
下嵐江11月	7位	7位	4位	4位
長知内橋1月	8位	9位	11位	8位
真同11月	9位	8位	7位	3位
神座11月	10位	10位	15位	18位
伊野12月	11位	15位	12位	30位
岩出11月	12位	11位	8位	12位
神座12月	13位	13位	10位	5位
南津橋1月	14位	18位	24位	19位
赤尾1月	15位	12位	13位	14位
伊野1月	16位	14位	14位	15位
竜東橋12月	17位	16位	16位	9位
竜東橋1月	18位	20位	17位	13位
石田12月	19位	23位	19位	31位
下金山橋1月	20位	21位	20位	21位

ろ過量が400ccと300ccの順位はほぼ同じになり、200ccで順位が多少入れ替わり、100ccではかなりの順位が入れ替わった結果となった。これは、各ろ過量の上位20地点は全て実際の透視度が100cm以上であり、推定透視度を見てもほぼ全ての地点が200cm以上であるため水をろ過した際にろ紙上に残る残留物が少ない。そのため、ろ過量が100cc、200ccではろ紙上に残る残留物がかなり少なくなるために吸光度の測定誤差が大きくなる。よって、吸光度を測定してそこから得られる指標の1つである総吸光度から求めた推定透視度もあまり正確でないため、300cc、400ccと比べると順位にバラつきがでたものと思われる。したがって、透視度が100cm以上のような地点ではろ過量が100cc、200ccでは少なく、300cc、400ccならばかなり正確な推定透視度が求められると考えられる。

5. まとめ

ろ紙吸光法によって、BOD から選択した建設省直轄の清流河川の透視度推定を試みた。その結果以下のような知見が得られた。

- ①透視度100cm以下の地点とろ紙吸光法から得られる総吸光度を比較した結果、ろ過量が100ccで最も良い相関を示した。
- ②透視度が100cmを大きく上回る地点においては、100ccのろ過量では測定誤差が大きくなるので、300cc程度以上のろ過量が必要である。

参考文献

- 1) 建設省河川局河川計画課環境対策室、土木研究所(1993):水環境管理に関する研究～水質、特に色濁に関する新たな指標について～、第46回建設省技術研究会、p46。2) 中村圭吾、島谷幸宏(1998):「ろ紙吸光法」による河川総合水質指標の試みについて、1996日本河川水質年鑑 研究・参考編、pp1003-1010。3) K. Nakamura, Y. Shimatani(1996): A Basic Study on Comprehensive Water Indices using Glass Fiber Filters and Spectrophotometer, Water Science & Tech. Vol.34, No.7-8, p163-p168。