

ろ紙吸光法による新たな水の汚れの評価 について

田 村 寿 昭

関東地方整備局 関東技術事務所 環境技術課 (〒270-2218 千葉県松戸市五香西6-12-1)

関東地方の一級河川におけるBOD（又はCOD）を代表とする水質調査結果、水生生物調査結果、新しい水質指標による調査結果については、「関東地方の一級河川における水質調査」として毎年公表している。本稿では新たな水の汚れの評価方法として調査・検討を行った「ろ紙吸光法による水質調査」について記述する。

キーワード 水質調査、水の汚れの評価、ろ紙吸光法

1. はじめに

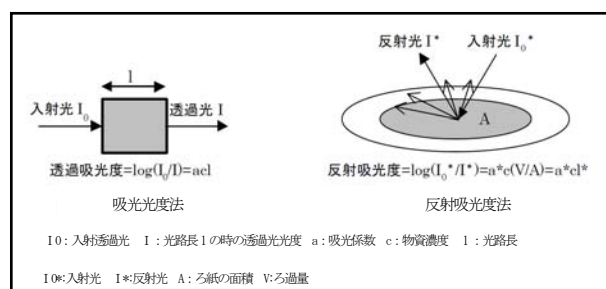
関東地方整備局では、関東地方の一級河川における水質調査を昭和33年より継続して実施しており、BOD、CODを代表とする水質調査結果については、環境基準の満足状況や水質改善状況としてとりまとめ、結果の公表を行っている。また、昭和59年から河川の水質保全の必要性や河川愛護の重要性を認識してもらうために、小学生、中学生、高校生及び一般市民の参加を得て、水生生物による水質の簡易調査を実施するとともに、平成17年からは、河川の水質をBODだけでなく多様な視点で評価するための指標として「今後の河川水質管理の指標について（案）」をとりまとめ、住民と河川管理者とが協働で調査した結果についての公表も行っている。

近年、関東地方整備局管内のBOD（又はCOD）の8割は環境基準を満足しており、水質改善が進んでいる一方で、BOD（又はCOD）等の生物化学的指標による河川水質の評価では一般の人々に水の汚れ具合がわかりづらいといった一面がある。本稿では水生生物調査や新しい水質指標による調査結果と併せて「ろ紙吸光法による調査」の調査結果を評価し公表することにより、簡易的かつ人の感覚として水質を評価することができるかどうかについて検討を行った結果を報告するものである。

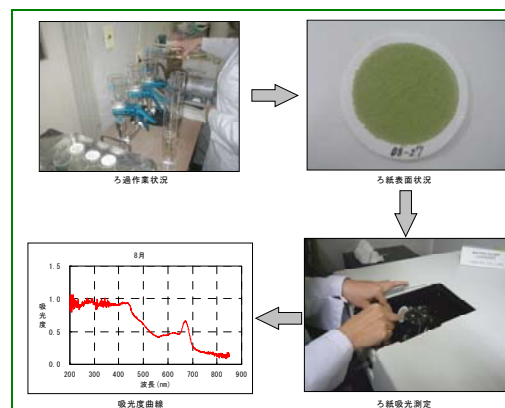
2. 調査概要

水質分析において一般的に用いられる吸光光度法とは、試料溶液に目的項目の試薬を添加し、呈色させた液体を分光光度計において測定する方法で、セルといわれる測

定容器へ目的物質による特定の波長の光をあてて、入射光と透過光の光のずれ（光の減衰）を検知し、光が物質を透過する時、物質がどれくらい光を吸収したかとして濃度に変換する方法である。一方、反射吸光光度法を用いたろ紙吸光法では、試料水をろ過した後に乾燥させ、ろ紙上に残った懸濁物質の波長毎の反射光を積分球付き分光光度計で測定し、それを吸光度曲線に表す方法である。（図－1，2）



図－1 吸光光度法と反射吸光度法



図－2 ろ紙吸光法調査の流れ

ろ紙吸光法による調査は既存文献等において発表されているが、測定により得られた吸光度曲線図からは、濁りの多さを表す「総吸光度」、藻類の多さを表す「藻類指数」、有機物の多さを表す「紫外線吸光度指数」が表され、各指標は以下の計算法により算出される。

(図－３)

① 総吸光度

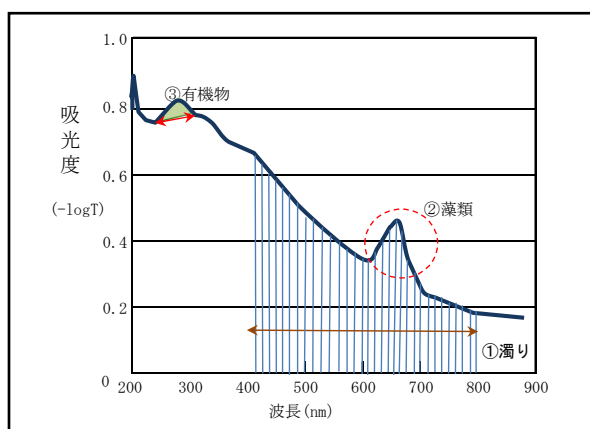
吸光度分布の可視光部分400nm～800nmの積分値

② 藻類指標

670nm（藻類のピーク）吸光度値から750nm（藻類の吸光が無い）吸光度値を引いた吸光度値

③ 紫外吸光指数

波長240nmと300nmの吸光度を結んだ直線とその間の吸光度分布で囲まれる面積値



図－３ 吸光度曲線図

吸光度曲線図から得られた総吸光度、藻類指標、紫外吸光指数は、既存文献等では３段階（Ａ～Ｃ）で評価されているが、今回の検討においては、より詳細な評価ができるように６段階（Ａ～Ｆ）により評価を行った。

(表－１，２)

表－１ ランク分け区分表（３段階）

ランク	状態	総吸光度 (濁り)	藻類指標 (藻類の量)	紫外吸光度指数 (有機物の量)
A	少ない	～50	～0.1	～1
B	ふつう	50～150	0.1～0.2	1～2
C	多い	150～	0.2～	2～

表－２ ランク分け区分表（６段階）

ランク	状態	総吸光度 (濁り)	藻類指標 (藻類の量)	紫外吸光度指数 (有機物の量)
A	とても少ない	～25	～0.05	～0.5
B	少ない	25～50	0.05～0.1	0.5～1
C	ふつう	50～100	0.1～0.15	1～1.5
D	多い	100～150	0.15～0.2	1.5～2
E	かなり多い	150～200	0.2～0.5	2～2.5
F	とても多い	200～	0.5～	2.5～

3. 調査地点と調査内容

(1) 調査地点

ろ紙吸光法による調査は、関東地方整備局管内の９７地点において実施した。（表－３）

表－３ ろ紙吸光法による調査 調査地点一覧表

NO	事務所名	水系名	河川名	観測所名	NO	事務所名	水系名	河川名	観測所名
1		久慈川	久慈川	山方	51	高崎河川国連事務所	利根川	神楽川	神楽川橋
2		久慈川	久慈川	神楽	52	利根川ダム総合管理事務所	利根川	荒川川	荒川ダム(ダム湖)
3		久慈川	荒川	新橋合橋	53	利根川	赤谷川	桐原ダムC(ダム湖)	
4		久慈川	山田川	家橋	54	利根川	江戸川	野田橋	
5	利根川国連事務所	利根川	藤井川	上倉橋	55	利根川	利根川	藤井橋	
6		利根川	利根川	赤谷川橋	56	利根川	江戸川	神楽川橋	
7		利根川	利根川	野口	57	利根川	江戸川	新島橋	
8		利根川	利根川	下田井	58	利根川	江戸川	矢野津水場取水口	
9		利根川	利根川	神田橋	59	利根川	江戸川	江戸川水門	
10		利根川	利根川	神田橋	60	利根川	江戸川	東谷橋	
11		利根川	利根川	神田橋	61	利根川	利根川	赤谷川橋	
12	利根川上流河川事務所	利根川	利根川	赤谷大橋	62	利根川	利根川	神楽橋	
13		利根川	利根川	家橋	63	利根川	利根川	神楽橋	
14		利根川	利根川	家橋	64	利根川	利根川	神楽橋	
15		利根川	利根川	家橋	65	利根川	利根川	神楽橋	
16	利根川下流河川事務所	利根川	利根川	赤谷大橋	66	利根川	利根川	神楽橋	
17		利根川	利根川	赤谷大橋	67	利根川	利根川	神楽橋	
18		利根川	利根川	赤谷大橋	68	利根川	利根川	神楽橋	
19	利根川ダム総合管理事務所	利根川	利根川	赤谷大橋	69	利根川	利根川	神楽橋	
20		利根川	利根川	赤谷大橋	70	利根川	利根川	神楽橋	
21		利根川	利根川	赤谷大橋	71	利根川	利根川	神楽橋	
22		利根川	利根川	赤谷大橋	72	利根川	利根川	神楽橋	
23		利根川	利根川	赤谷大橋	73	利根川	利根川	神楽橋	
24		利根川	利根川	赤谷大橋	74	利根川	利根川	神楽橋	
25	利根川上流河川事務所	利根川	利根川	赤谷大橋	75	利根川	利根川	神楽橋	
26		利根川	利根川	赤谷大橋	76	利根川	利根川	神楽橋	
27		利根川	利根川	赤谷大橋	77	利根川	利根川	神楽橋	
28		利根川	利根川	赤谷大橋	78	利根川	利根川	神楽橋	
29		利根川	利根川	赤谷大橋	79	利根川	利根川	神楽橋	
30		利根川	利根川	赤谷大橋	80	利根川	利根川	神楽橋	
31	下流河川事務所	利根川	利根川	赤谷大橋	81	利根川	利根川	神楽橋	
32		利根川	利根川	赤谷大橋	82	利根川	利根川	神楽橋	
33		利根川	利根川	赤谷大橋	83	利根川	利根川	神楽橋	
34		利根川	利根川	赤谷大橋	84	利根川	利根川	神楽橋	
35		利根川	利根川	赤谷大橋	85	利根川	利根川	神楽橋	
36		利根川	利根川	赤谷大橋	86	利根川	利根川	神楽橋	
37	利根川ダム総合管理事務所	利根川	利根川	赤谷大橋	87	利根川	利根川	神楽橋	
38		利根川	利根川	赤谷大橋	88	利根川	利根川	神楽橋	
39		利根川	利根川	赤谷大橋	89	利根川	利根川	神楽橋	
40		利根川	利根川	赤谷大橋	90	利根川	利根川	神楽橋	
41	利根川上流河川事務所	利根川	利根川	赤谷大橋	91	利根川	利根川	神楽橋	
42		利根川	利根川	赤谷大橋	92	利根川	利根川	神楽橋	
43		利根川	利根川	赤谷大橋	93	利根川	利根川	神楽橋	
44		利根川	利根川	赤谷大橋	94	利根川	利根川	神楽橋	
45	利根川下流河川事務所	利根川	利根川	赤谷大橋	95	利根川	利根川	神楽橋	
46		利根川	利根川	赤谷大橋	96	利根川	利根川	神楽橋	
47		利根川	利根川	赤谷大橋	97	利根川	利根川	神楽橋	
48		利根川	利根川	赤谷大橋					
49		利根川	利根川	赤谷大橋					
50	高崎河川国連事務所	利根川	利根川	赤谷大橋					

(2) 調査内容

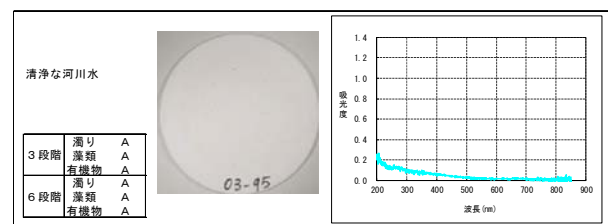
調査は平成２５年１月～１２月の定期水質分析時に採取した試料で実施し、視覚的な水質状況の判断やろ紙吸光法による調査結果と関連する水質項目との相関関係の確認、関東地方整備局管内における水質現況の公表への可能性について検討を行った。

4. 視覚的な水質状況の判断

ろ過後のろ紙上の色と吸光度曲線との関係について関東を行った結果、ろ紙の色と総吸光度、藻類指標、紫外吸光指数の値から４つの傾向に分けることができ、ろ紙上の色から水の汚れを総合的に判断する材料となる可能性があることが確認できた。ただし、藻類の種類や有機物の種類によりろ紙上の色が異なるため、ろ過後のろ紙上の色だけで水質を判断することは困難であると思われる。（図－４～７）

(1)比較的きれいな河川

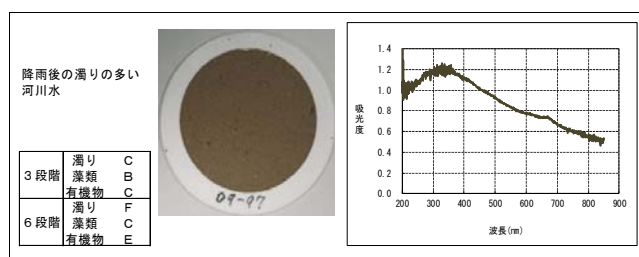
ろ紙上にうっすらと色が付き、細かい粒子が見える程度である。吸光度は低く0.2以下である。



図－４ 比較的きれいな河川のろ紙と吸光度曲線

(2)降雨等により濁りが多い河川

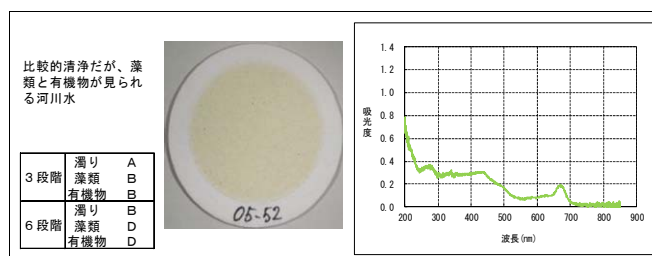
ろ紙上に茶色い粒子が重なっている。濁りが多いため、吸光度は高い値であるが、曲線はなだらかであり、有機物を表す波長（240nm～300nm）、藻類を表す波長（670nm～750nm）にピークは見られない。



図ー5 降雨等により濁りが高い河川のろ紙と吸光度曲線

(3)比較的きれいだが藻類と有機物が見られる河川

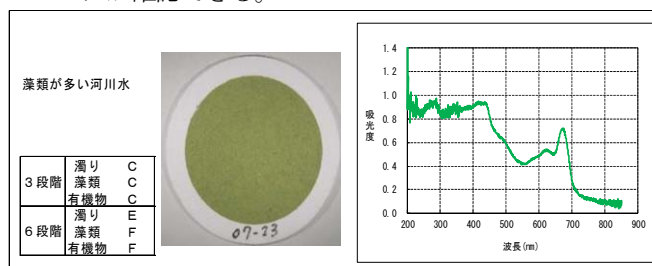
ろ紙上に薄黄色～薄緑色の着色した細かい粒子が付着している。吸光度はあまり高くないが、有機物と藻類を表す波長にはピークが確認できる。



図ー6 比較的きれいだが藻類と有機物が見られる河川のろ紙と吸光度曲線

(4)藻類が多い河川

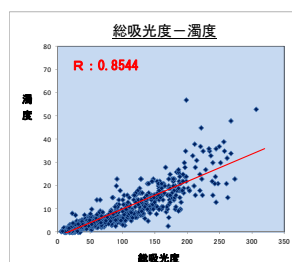
ろ紙上に緑色から茶色の着色した粒子が付着している。吸光度が高く、有機物を表す波長と藻類を表す波長に高いピークが確認できる。



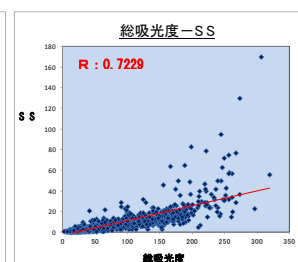
図ー7 藻類が多い河川のろ紙と吸光度曲線

5. 関連する水質項目との相関関係

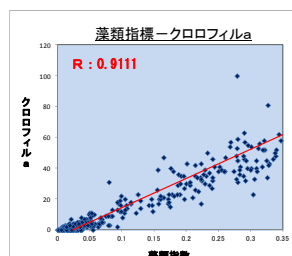
ろ紙吸光法による調査から得られた総吸光度、藻類指標、紫外吸光度指数と関連する水質項目との相関性についてとりまとめた結果、総吸光度と濁度、SSとの相関係数は、総吸光度－濁度が0.8544、総吸光度－SSが0.7299となり、高い相関関係が見られた。また、藻類指標－クロロフィルaの相関係数においても0.911と非常に高い相関関係が見られた。（図ー8～10）



図ー8 総吸光度－濁度相関図

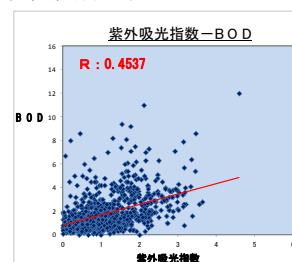


図ー9 総吸光度－SS相関図

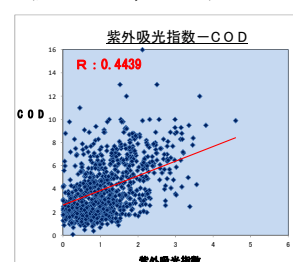


図ー10 総吸光度－クロロフィルa相関図

次に、紫外吸光指数と関連項目であるBOD、CODとの相関係数については、紫外吸光指数－BODが0.4537、紫外吸光指数－CODが0.4439となり、明確な相関関係が見られなかった。（図ー11、12）



図ー11 紫外吸光指数－BOD相関図



図ー12 紫外吸光指数－COD相関図

紫外吸光指数とBOD、CODとの相関が見られなかった理由として、ろ紙吸光法による調査ではろ紙に残った粒子の測定をしているが、BOD、CODの分析においては水中の粒子と溶解性の成分の両方を対象に分析を行っていることから、溶解性の成分が結果に影響していることが考えられる。

このため取手、飯塚橋、笹目橋の3地点において溶解性及び粒子性のBOD、CODの分析を行い紫外吸光指数との相関関係についてとりまとめた結果、紫外吸光指数と粒子性BODの相関係数は0.7460、溶解性CODとの相関係数は0.8058と高い相関係数となったが、溶解性BODとの相関係数は0.3534、粒子性CODとの相関は0.2865となり相関関係が見られなかった。

この結果から、紫外吸光指数と粒子性BOD及び溶解性CODの間に相関関係があるように見えるが、相関図において近似直線の下に数値が大きくばらついているため、紫外吸光指数とBOD、CODの相関関係においては疑問が残る。（図ー13～16）

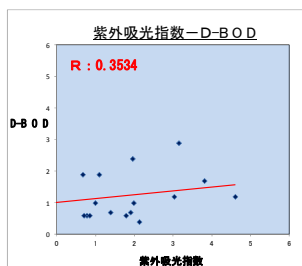


図-13 紫外吸光指数—溶存性BOD相関図

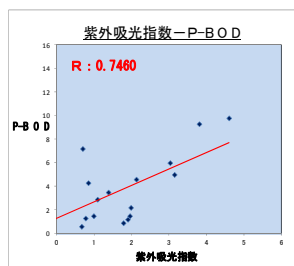


図-14 紫外吸光指数—粒子性BOD相関図

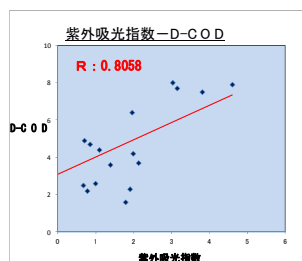


図-15 紫外吸光指数—溶存性COD相関図

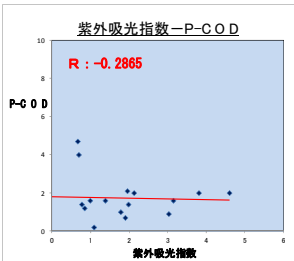


図-16 紫外吸光指数—粒子性COD相関図

6. 相関関係における考察

紫外吸光指数とBOD及びCODとの間に相関関係が見られない原因として、以下の事が考えられる。

- ろ紙吸光法における紫外吸光指数は、紫外線の反射光により有機物を測定しているが、BODの分析では生物分解による酸素消費量により有機物量を表している。CODの分析では酸化剤による酸素消費量により有機物量を表している。対象としている物質が異なるため相関関係が見えない。
- ろ紙上の粒子が厚い場合においては、紫外線が中まで届かないため吸光度が実際より低い値を示している。

BOD、CODについては、総吸光度及び藻類指標との相関関係についても調査を実施したが、総吸光度—BODの相関係数が0.5589、総吸光度—CODの相関係数が0.7131、藻類指標—BODとの相関係数は0.6550、藻類指標—CODの相関係数が0.6899となり、ある程度の相関関係が見られることから、BOD、CODにおいては、水中の浮遊物質の量が結果に大きく影響している可能性があると考えられる。
(図-17～20)

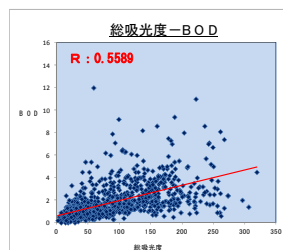


図-17 総吸光度—BOD相関図

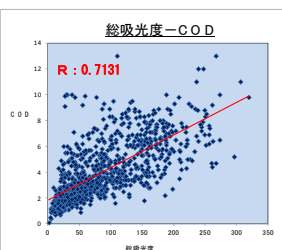


図-18 総吸光度—COD相関図

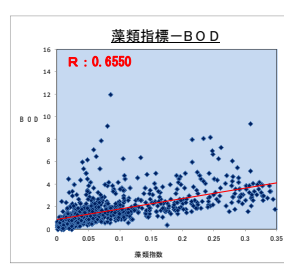


図-19 藻類指標—BOD相関図

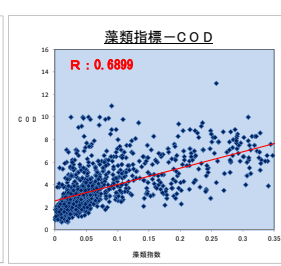


図-20 藻類指標—COD相関図

7. 公表方法の検討

ろ紙吸光法における調査の公表方法については、一般の人々に分かり易く、調査地点毎の水質特性や上流から下流への特性がより詳細に分かるように、各指標の評価ランクを3段階から6段階とし、レーダーチャートを加えて視覚的にも捉えられるように工夫した。

評価河川図は各流域毎、各指標毎（総吸光度、藻類指標、紫外吸光指数）、総合評価河川図にとりまとめを行っている。とりまとめ結果の一例として利根川流域の評価ランクー一覧表と利根川流域の総合評価図、関東地方整備局管内の総合評価河川図を下記に示す。

(表-4、図-21、22)

表-4 利根川流域評価ランクー一覧表（6段階）

河川	渡良瀬川		巴波川		利根川		利根川		利根川		利根川	
地点	新開橋	三國橋	巴波橋	坂東大橋	利根大堰	栗橋	取手	布川	佐原	河口堰		
指標	濁り	藻類	濁り	藻類	濁り	藻類	濁り	藻類	濁り	藻類	濁り	藻類
1月	C A D	D D C	F C B	B A B	A A D	C A C	C B B	C A A	D D C	D E F		
2月	C B A	E E D	F A B	C A D	B A A	C B A	C B C	C B D	D E E	E E B		
3月	B A C	E B C	C A B	B A B	B A D	C A D	C B F	D B E	E E E	E E D		
4月	C B A	C B A	C B A	C A A	C B A	C B B	C B C	D D C	D D B	D E A		
5月	D D C	F E D	C B D	B A C	C B B	D B D	D D D	D E E	E E D	E E D		
6月	F E D	F E B	D B C	C A C	C A A	C B C	E E E	E E E	E E D	D D C		
7月	D C B	D B A	C A B	C A A	D B B	E C B	D D B	D D C	E E B	D D A		
8月	D B A	F B B	F C A	F C A	E B D	F B B	F B B	F C F	E D C	E D B		
9月	F C A	E B C	E C A	F B E	D B C	E C A	E B A	E C B	E D C	E D A		
10月	C B C	C B B	C B A	C A B	C A C	B A A	C C D	C C E	D B E	D C E		
11月	C A B	C A B	B A A	B A A	B A A	C B D	C A B	B A B	C B B	C B C		
12月	B B A	C B A	B A B	F C C	B A B	C A A	B A B	C A C	C C E	D D D		
12月	D B B	D C B	D B A	D A B	C A B	D B B	D C C	D C C	D E D	D E C		

利根川流域の水質においては、利根川上流部の坂東大橋、中流部の利根大堰及び渡良瀬川の支川である巴波川では濁りと有機物が多く、藻類が少ない傾向がみられる。渡良瀬川は季節によっては藻類が高くなり、渡良瀬川合流後の利根川下流域においては濁り、藻類、有機物が比較的多くなり、下流に行くほど藻類が多くなる傾向がみられる。

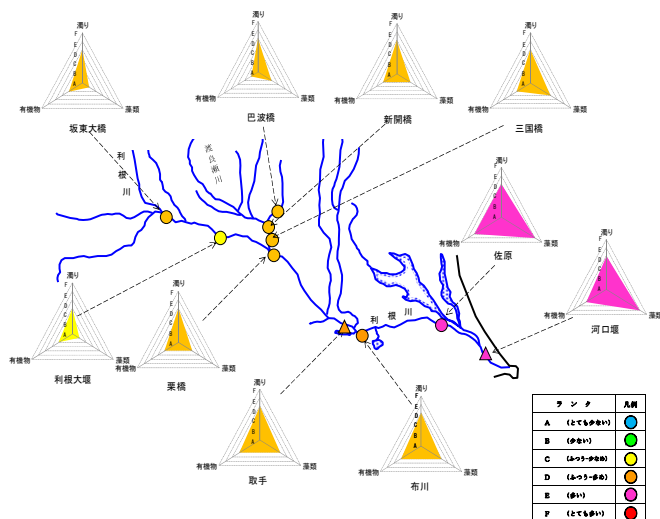


図-21 利根川流域の総合評価（6段階ランク）

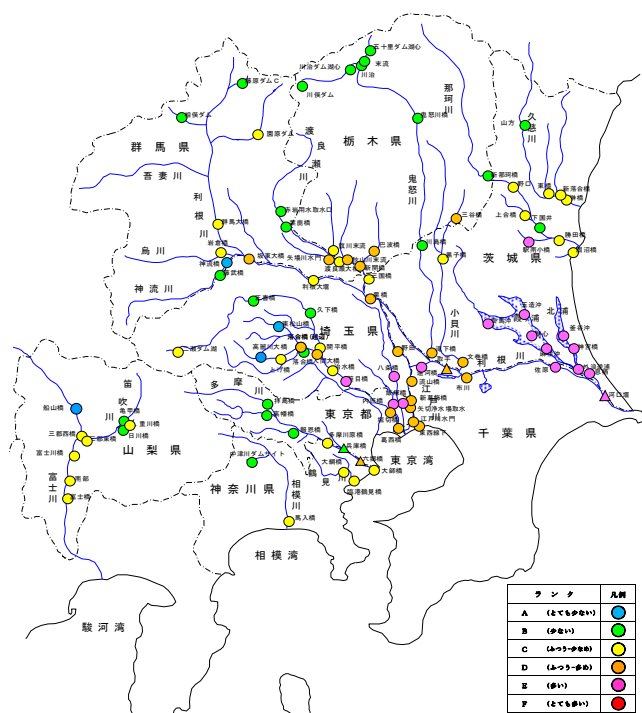


図-22 総合評価河川図（6段階ランク）

8. ろ紙吸光法における調査の課題・問題点

ろ紙吸光法による調査については、既存文献から下記の利点が挙げられていた。

- ① 測定方法が簡易である
- ② 短時間で測定でき安価である
- ③ 濁り、藻類量、有機物を総合的に判断できる
- ④ 視覚的に水質変化を見ることができる

今回関東地方整備局管内の97地点において一年間調査した結果、ろ紙吸光法による調査及び公表においては、下記の課題・問題点がある。

① 測定方法について

ろ紙吸光法による調査は、試料のろ過、ろ紙の乾燥、分光光度計による測定であり、化学薬品や専門的な知識がなくても測定は可能であるが、測定に使用する積分球付き分光光度計については、固形物の測定に使用することからほとんどの分析機関において設置されていないことがアンケート調査によって確認された。

② 測定時間と調査費用について

一回の測定で濁り、藻類量、有機物量が総合的に判断できる調査ではあるが、調査前のろ過、ろ紙の乾燥、冷却、測定後の吸光度曲線による計算などの時間が必要であり、測定は短時間で行えるが、結果的に短時間での調査とはなっていない。

調査費用においては、このろ紙吸光法における調査結果が化学的分析に変わる方法として利用できるのであれば、関連する水質項目のトータルコストと比較して安価に行える可能性があるが、現段階においては有機物との相関関係が明確ではないことから比較はできない。

③ 濁り、藻類量、有機物の総合的な判断

今回の調査において、有機物については関連する水質項目との相関関係についての課題はあるが、濁りを示す総吸光度、藻類量を示す藻類指数については高い相関を示したことから、今後濁度やSS、クロロフィルaの代用として本調査結果を活用出来る可能性がある。

④ 視覚的な水質状況の判断

ろ紙上の懸濁物質の色から視覚的に水質の状況判断できるかについては、ろ紙上に色の濃い懸濁物質が見られる場合には、藻類や有機物等が多く含まれていると判断できる。吸光度曲線から藻類量や有機物量を定性的に判断できるが、この懸濁物質がどのような種類の藻類なのか、どのような有機物によるものなのかの特定まではできないことから必要に応じた化学的分析を行う必要がある。

9. まとめ

(1) 水質現況への公表について

今回ろ紙吸光法による調査結果を、新たな水の汚れの評価として、現在公表している水生生物調査や新しい水質指標による調査結果と併せて公表することが可能かについて検討を行ったが、結果としては現段階では吸光度曲線における紫外吸光指数と関連する有機物との関係性については明確にできなかった。

また一般の人々に分かり易い水質指標という観点においても評価方法や図表等によるとりまとめについて検討したが、ろ紙吸光による調査方法や関連する水質項目の説明が専門的となることから新たな指標として公表すること

は困難であると考えられる。

(2) 今後の活用について

今後この調査の活用としては、濁りに関係する濁度やSSと藻類指標とクロロフィルaにおいては高い相関関係を確認することができたことから、プランクトンの異常繁殖によりアオコ等が発生する閉鎖性水域において、藻類の増殖時期に併せて高い頻度で調査することで藻類の増殖傾向などの監視をすることができると考えられる。また積分球付き分光光度計がない場合においても、定点における継続的なろ紙の状態による水質の変化や住民との協働調査時においてろ紙の色と水質分析結果について説明することにより、水の汚れに関する理解がより高まるなどの効果が期待できると考えられる。