霞ヶ浦における水質調査について
～定期採水調査と自動観測の比較～

伊藤　瑞樹

霞ヶ浦河川事務所　流域治水課　（〒311-2424 茨城県潮来市潮来3510）

霞ヶ浦河川事務所では湖水を採水，運搬し水質分析を行う定期採水調査，水質自動観測装置を用いた水質測定という2種類の方法で水質調査を行っている．COD，総窒素（T-N），総リン（T-P）について，両者の測定値を比較すると，値に差が見られることが明らかになった．本稿では，測定値が異なった原因及び両者のCODの変換についての考察を報告する．

キーワード　水質調査，COD，総窒素（T-N），総リン（T-P），過マンガン酸カリウム酸性法，硝酸銀

1. はじめに

霞ヶ浦には，かつて湖水浴が盛んなほどきれいな水が広がっていた．しかし，高度経済成長期における人口増加や産業の発展等による水質の悪化が問題となり，現在でも水質の悪い状況が続いている．**図-1**は水質の指標として広く用いられているCODの経年変化を示したグラフである． COD（Chemical Oxygen Demand, 化学的酸素要求量）は1 Lの水中の有機物等を酸化するのに酸素が何mg必要かを表したものであり，水質が悪いほどこの数値が大きくなる．**図-1**にはCODの環境基準値（3.0 mg/L）を示しているが，霞ヶ浦のCODは長年にわたりこれを大きく上回っている．

こうした状況を改善するために，当事務所ではさまざまな水質浄化対策が行われてきたが，施策の効果の検証や水質の動向の把握のためには水質調査が不可欠である．

2. 霞ヶ浦における2種類の水質調査方法の比較

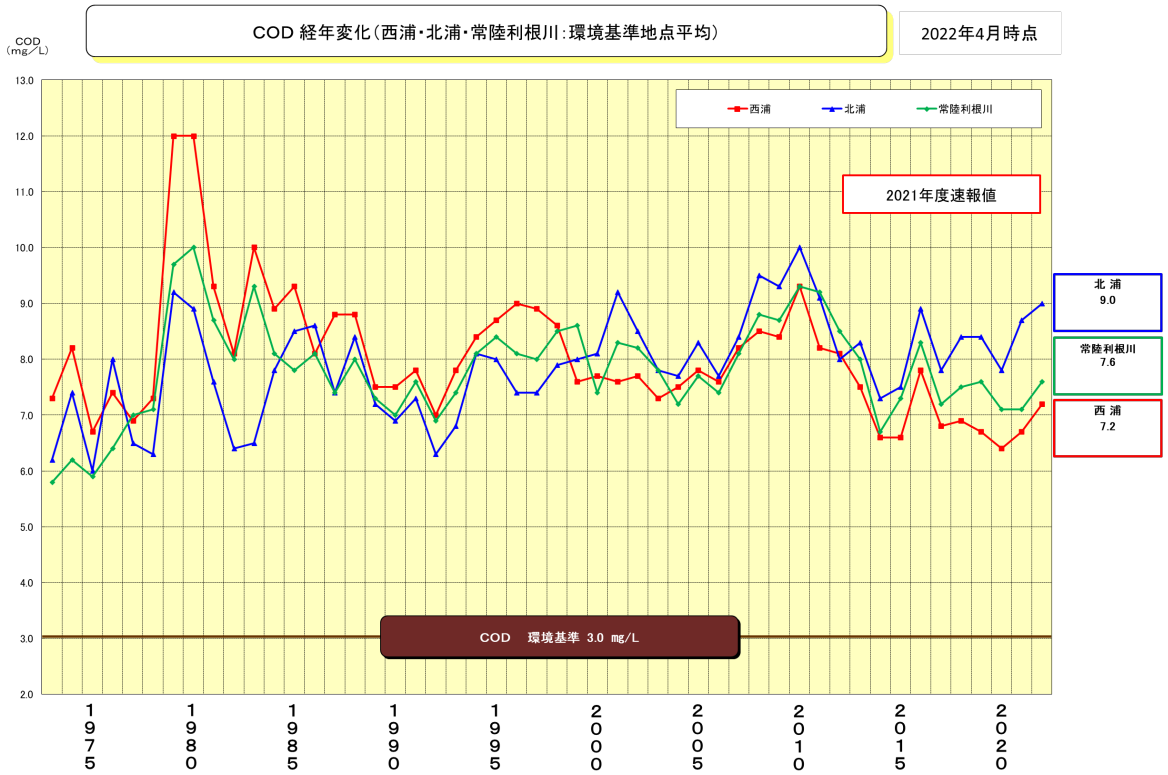

図-1　霞ヶ浦における COD の経年度変化

写真-1　バンドーン型採水機を用いた採水のようす

写真-3　総窒素・総リン計（左）と COD 計（右）

写真-2　麻生沖観測所局舎

図-2　水質自動観測所の位置図

現在，霞ヶ浦河川事務所では水質を2種類の方法で測定している．

1つは月に1回，採水地点を船で回って採水した水を実験室に運搬して分析を行う定期採水調査である（**写真-1**）．採水，運搬のコストを考慮すると頻繁に分析を行うことはできないが，JIS規格に基づいた正確な分析を行うことができる．

もう1つの方法は，採水ポンプを用いて観測所局舎に設置された自動観測装置に水をくみ上げて分析する水質自動観測である（**写真-2, 3**）．こちらの方法ではCODを含めた9種類の分析項目を1時間ごとに連続的に測定している．採水から分析まですべて自動で行われているため，機器の不具合により欠測が生じることがあるが，水質の動向を把握するうえで重要な短いスパンのデータを得ることができる．

3. 2種類の調査方法による水質データについて

(1) COD，総窒素（T-N），総リン（T-P）の比較

自動観測は**図-2**に示す湖心，麻生沖，神宮橋で行われており，そのすべての観測所で採水調査も行われているため，同地点での測定値の比較を行った．そのうち，湖心については欠測によりデータが不足しているため，麻生沖，神宮橋のデータを比較に使用した．比較対象は2022年のCOD，総窒素（T-N），総リン（T-P）とした．

麻生沖，神宮橋のCOD，T-N，T-Pについて，採水調査結果を橙色，自動観測結果を青色でプロットすると**図-3**のようになった．同時刻での測定値を比較すると2観測所で同様の傾向が見られた．T-Pは採水調査と自動観測でほとんど同じ値であり，CODは採水調査が自動観測と比べてつねに大きく，T-Nは採水調査が自動観測と比べてつねに小さかった．

測定値の差に特徴的な傾向が見られたので，その原因を解明するためにそれぞれの分析項目について分析方法を比較した（**表-1**）．T-Pは同じ分析法が用いられており測定値がほとんど同じだったが，T-Nは分析方法が異なっており測定値に違いが見られた．したがって，T-Nに差が見られたのは分析方法の違いによるものと推測される．それに対し，CODは測定値に違いが見られたが，同じ方法で分析が行われていた．

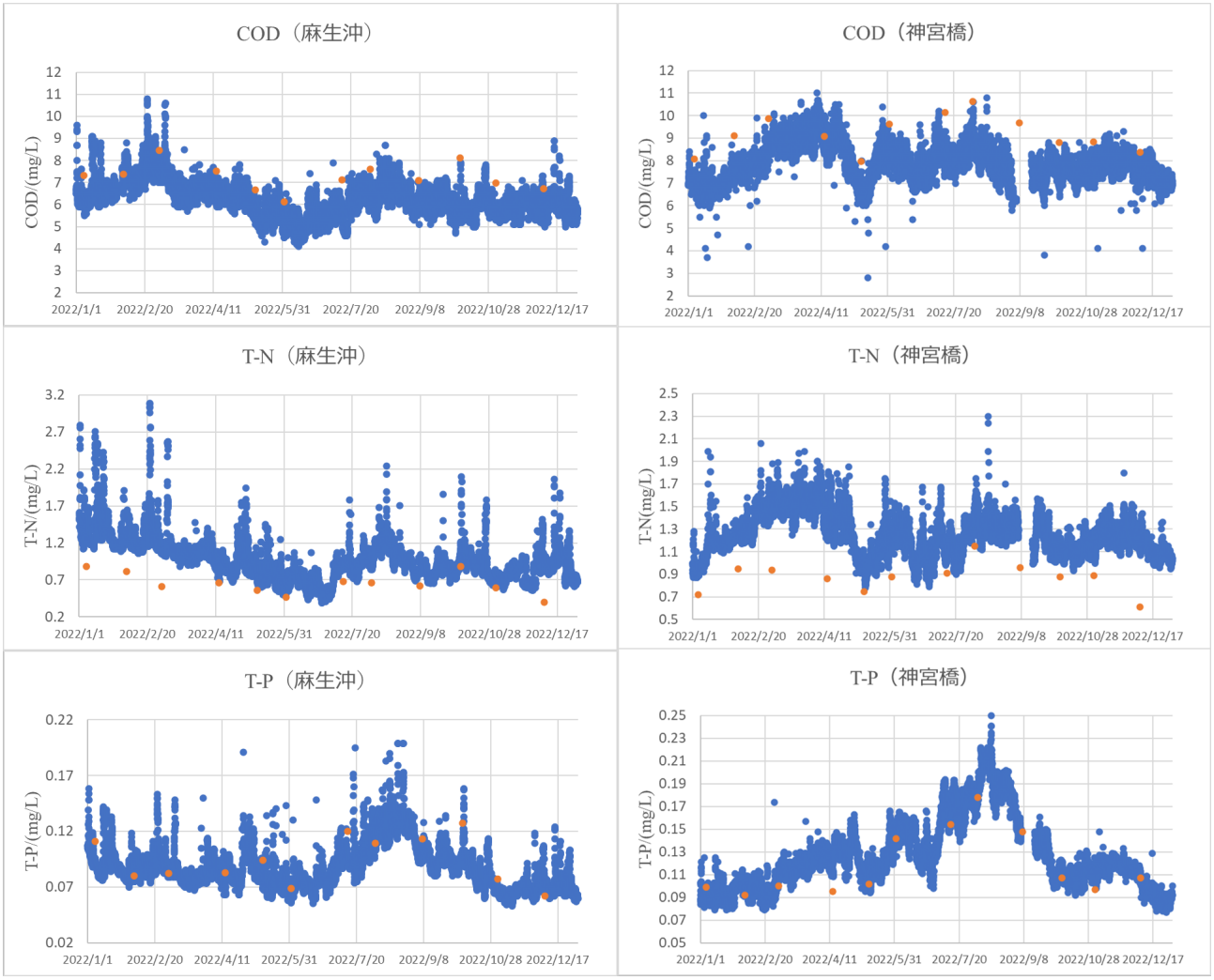

図-3　麻生沖（左）と神宮橋（右）における COD（上段），T-N（中段），T-P（下段）

表-1　採水調査，自動観測における分析方法

	採水調査	自動観測
COD	過マンガン酸カリウム酸性法	過マンガン酸カリウム酸性法
T-N	流れ分析法	ペルオキソ二硫酸ナトリウム分解－紫外線吸光光度法
T-P	ペルオキソ二硫酸ナトリウム分解－モリブデン青吸光光度法	ペルオキソ二硫酸ナトリウム分解－モリブデン青吸光光度法

(2) CODが異なる原因

CODについては同じ分析方法にもかかわらず測定値に差が見られたため，その原因を考察した．

CODは水中に含まれる有機物等を酸化するのに必要な酸素量を表しているが，酸素による酸化は長時間を要するため，強力な酸化剤である過マンガン酸カリウムを用いて酸化を行い，その消費量を酸素の量に変換することによって測定されている．測定の手順としては，

(i)過マンガン酸カリウムによる試料水の酸化処理

(ii)消費された過マンガン酸カリウム量の測定

(iii)消費量を酸素量に変換

となっている．

このうち，(ii)，(iii)は採水調査と自動観測で同じ方法を用いているので，CODに差が生じるのは(i)での酸化反応の進行度が異なるためだと考えられる．反応進行度に影響する因子としては，反応時間や反応温度が代表的であるが，JIS規格では酸化反応は湯浴中（100 ℃）で30分間と明確に定められており，採水調査はもちろん，自動観測でもこの基準で酸化処理が行われている．

酸化反応における操作について，JIS規格と自動観測装置の規格，保守点検での試薬補充記録を詳細に比較すると，JIS規格では(i)の前に硝酸銀による処理が行われている一方で，自動観測ではその処理が行われていないことがわかった．この硝酸銀には，銀イオンによるCODを小さくする効果と硝酸イオンによるCODを高める効果がある．これは，銀イオンは水中の塩化物イオン（CODを高める物質）の影響を取り除き，硝酸イオンは酸化を促進する（酸化剤の消費を増やしCODを大きくする）ためである．硝酸銀全体としては後者がより強くはたらくため，CODを大きくする効果をもつことが

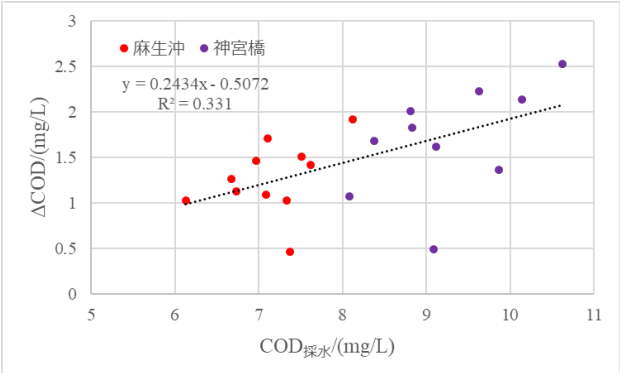

図-4　ΔCOD と $COD_{採水}$の関係

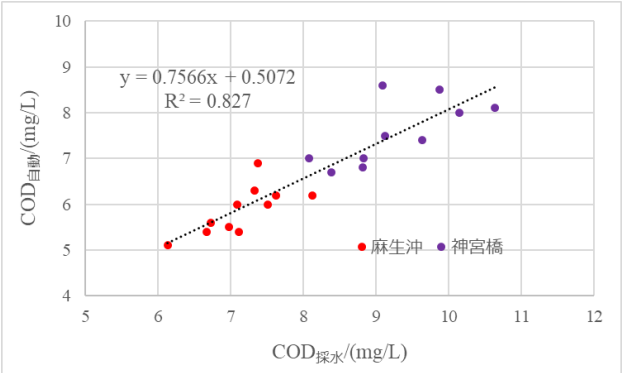

図-5　$COD_{自動}$と $COD_{採水}$の関係

明らかにされている[1]．したがって，自動観測のCODが採水調査より小さくなったのは硝酸銀の添加によるCODの増大効果を受けなかったためだと考えられる．自動観測において硝酸銀の添加が行われていないのは，高価な硝酸銀を連続観測に用いると膨大な費用がかかるためだと考えられる．

(3) 自動観測と採水調査のCODの差についての考察

リアルタイムな水質データの確認には事務所イントラネットに掲載されている自動観測のデータが使用されているため，自動観測の測定値が採水調査の測定値とどれくらい差があるのかを把握することでより精度の良い情報が得られる．そこで，自動観測のCOD（$COD_{自動}$）から採水調査のCOD（$COD_{採水}$）に補正を行う方法を検討した．

$COD_{自動}$と$COD_{採水}$の差ΔCOD（ = $COD_{採水}$ – $COD_{自動}$）はおよそ1～3 mg/Lである．しかし，ΔCODを縦軸に，$COD_{採水}$を横軸にプロットすると図-4のように正の相関が見られた．このグラフはCODが大きいほどΔCODも大きくなる傾向があることを示しており，単純に1～3 mg/Lを$COD_{自動}$に足すことによって$COD_{採水}$を推測することはできない．

$COD_{自動}$と $COD_{採水}$の関係性を調べるために $COD_{自動}$を縦軸に，$COD_{採水}$を横軸にプロットすると，2 観測所の点が同一直線に乗るような分布になった（図-5）．この近似直線は傾きを *a*，切片を *b* として式(1)に示すような 1 次式で表される．

$$COD_{自動} = a\,COD_{採水} + b \qquad (1)$$

図-5 で得られる近似直線の傾きと切片の数値を用いることで，$COD_{自動}$から $COD_{採水}$への補正を行うことができる．つまり，1 時間ごとに得られる自動観測結果から JIS 規格に基づく採水調査結果がどれくらいかを見積もることができる．

ただ，この補正には検討の余地がある．それは図-6 に示すように，麻生沖と神宮橋で別々に近似直線を引くと，COD が大きい神宮橋の傾きが麻生沖よりも小さくなっている点である．これは，$COD_{自動}$と $COD_{採水}$の関係が 1 本の直線にならず，補正式が単純な 1 次式にはならない可能性を示唆している．これについては，麻生沖，神宮橋のより長期間のデータや $COD_{採水}$の大きさが 6 mg/L 以下である観測所でのデータを図-5, 6 のグラフに追加することで COD 補正についての考察を深めることができると期待される．

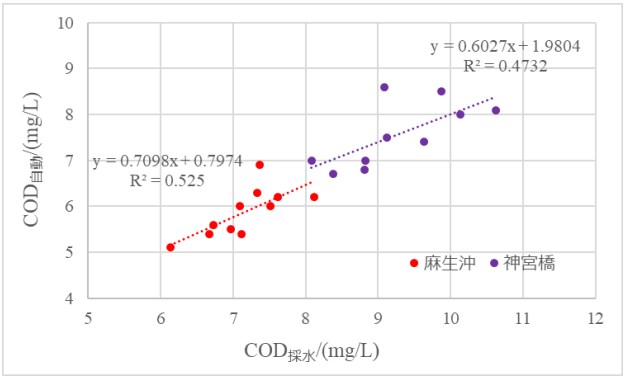

図-6　$COD_{自動}$と $COD_{採水}$の関係

4. さいごに

2種類の水質測定方法を比較することにより，採水調査は頻繁に行うことができないが自動観測では短いスパンのデータを得られる，自動観測では欠測の発生やデータの精度に課題があるが採水調査では精度の高いデータを得られるという相互に短所を補い合っていることがわかった．さらに，同じ分析項目でもわずかな分析方法の違いにより測定値に差が生じることが明らかになった．今後データを取り扱うときには結果だけでなくそれが導かれた過程を読み解くことができるよう努めていきたい．

参考文献

1) 大森 正男; 環境技術，8，(6)，589 (1979).