

溶存酸素計の誤差要因に関する研究

石巻専修大学理工学部	学生員	○安藤 洋 戸舘 侑孝
石巻専修大学理工学部	正会員	高崎 みつる
東北大学大学院工学研究科	正会員	田中 仁
財団法人水産工学研究所	正会員	山本 潤

1.背景・目的

水中のDO測定法であるウインクラー・アジ化ナトリウム変法(以下標準法)はJIS法に定められた方法で、DO測定で最も信頼性が高い方法である。その他には隔膜電極法や白金電極法を用いた溶存酸素計(以下DOメーター法)による測定方法があり、その使用例は急速に普及し、多くの分野で用いられている。DOメーター法の特徴としては、測定・持ち運びが容易で、長期的・連続的な測定ができるという利点がある。その反面標準法に比べて精度の面で劣り、水温変化と塩分により誤差が生じる。水温・塩分による誤差に関しては測定機器メーカーが補正機能の備わった機種を製品化している。DOは水質基準値や廃水規制の対象にはなっていないが、その値は水域の高次生態系の生物の死活に直接影響する。2004年には長面浦養殖カキの死滅が問題になったが、その直接原因もDOの減少と考えられている。このようにDOは水域にとって大切な指標であり、フィールド調査においてはDOを正確に測定するという事は非常に重要である。ところが、過去に長面浦の水質調査でDOメーターを用いた測定を行ったところ、水温・塩分の補正をしたにも関わらず標準法での測定値との誤差が生じた。このようなDOメーター本体の機能では補正しきれない誤差に関しては、研究者の間で度々問題になってきた。

そこで、長面浦と志津川湾の水質調査において標準法とDOメーター法を用いてDO測定を行い、その誤差について検証した。本研究では、フィールド調査におけるDOメーターでの測定値を信頼性の高いデータとして扱うことができるかを検討した。その為水温・塩分によるDOメーター値の補正方法では補正しきれなかった誤差の有無をチェックし、誤差がある場合はその要因を検討した。

2.調査海域の概要

長面浦は宮城県北部南三陸に位置する面積1.42km²、最大水深10.5m、約1.7kmの水路一本で太平洋とつながっている閉鎖性の強い浦海である(図1参照)。満潮時には

新北上川からの淡水が水路を通して流入するため、長面浦は汽水湖でもある。また、カキ養殖による有機物負荷が高く、海底には有機質の底泥が堆積している。そのため夏期の成層時は鉛直方向でのDOの変動が非常に大きく、湾奥部の底層には無酸素層が形成される。

志津川湾は宮城県北部南三陸に位置する面積約45km²の開放的な内湾である(図2参照)。湾内では反時計回りの流れが存在し、湾奥部から湾中央部へ向かう流れが卓越している。かつて過剰なギンザケ養殖による有機物汚染が問題となった海域であるが、現在では水質改善の兆しが認められるようになった。

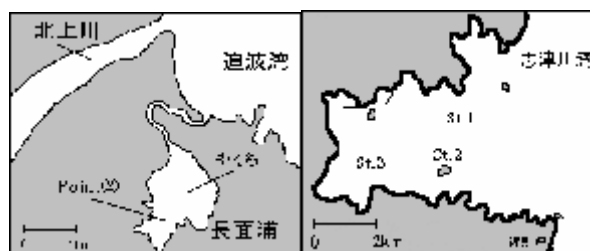


図1)長面浦の概略図

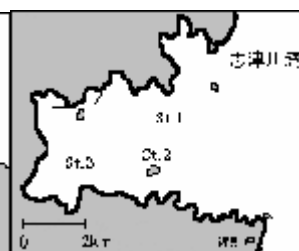


図2)志津川湾の概略図

3.調査方法

長面浦では2004年7月30日～9月3日の間で計9回の調査を行った。浦海の中心部(やぐら、水深6m)と湾奥部(Point 100、水深10m)の二点(図1参照)を観測点とし、鉛直方向1m毎に水中ポンプを用いて水を汲み上げ、常にあふれさせた容器内にメーター電極を入れて測定した。標準法での測定はメーター測定と同じ方法で採水し、現場で固定した後実験室で滴定した。志津川湾では2004年7月24日～9月4日の間で計3回の調査を行った。湾の入口付近(St.1、水深23m)、最深部(St.2、水深26m)、湾奥部(St.3、水深11m)の三点(図2参照)を観測点とし、標準法での測定にはバンドーン採水器(全長45cm、容量10ℓ)を用い、DOメーター測定ではスターラー付きの電極を目的水深まで降ろして直接測定した。DOメーターはサンプリング毎に、事前に大気による補正で校正した。

キーワード:DO,溶存酸素計,無酸素層,長面浦,志津川

〒986-8580 宮城県石巻市南境水戸1番地 0225-95-7711

4. 調査結果と考察

(1) 長面浦：観測点 Point のDO鉛直分布を図3に示す。やぐらではメーター値に一定の誤差が現れた。全体の相関は良いものの、DOの絶対値はDOメーターが常に低い値を示していた。Point は鉛直方向のDO値の変動が大きく、メーター値は標準法で測定した値の急激な変動には対応していなかった。全体の相関は良かったが、特に重要となる底層のDO値は、2つの測定法で見過せない誤差を生じていた。このPointでのメーター値は、標準法で0を示す場合も常にプラス側にわずかなDO値を示していた。DOメーターは全体としては標準法より低い値を示すが、一方DO=0では感度が悪く、0を示さない傾向であった。Pointで見られたDO値の突出した誤差の要因は水温・塩分以外の水質変動に要因があると考え、長面浦調査時に測定したORP、濁度、クロロフィル、栄養塩類等に着目した。しかし、突出したDO値の誤差と他の水質の変動には相関が見られず、DO誤差要因に他の水質は関与していないという事が分かった。突出した誤差はDO値が大きく変動するDO躍層付近で常に現れていた。メーターの読みはDO値が十分落ち着いてから行うように心がけていた為、「早すぎる読み」が原因の誤差は極力除く方向で測定は行われている。このことからDOの急激な変化がDOメーター値の誤差を生む要因になり得ることが示唆された。

(2) 志津川湾：ここでは観測点 St.3 のDO鉛直分布を図4に示す。長面浦のようにDO値の急激な変動はなく、標準法での測定値とメーター値の誤差も長面浦での結果のような規則性が見いだせなかった。また、他の水質変動の影響も検討したが相関は見られなかった。標準法での測定はバンドーン採水器を用い、DOメーターでの測定は目的水深まで電極を降ろして直接測定したという測定法の違いが誤差要因ではないかと考えられる。目的水深での採水にはバンドーン採水器は水柱として45cmを取り、その平均である水を測定する。一方DOメーターは目的水深の一点を測定した。また、調査時のDOメーター値は安定しなかったことから、45cm水深に相当する層に層状に構成されたDO濃度の違う水塊の影響があったと考えられた。標準法とDOメーター法での採水・測定方法の違いから2つの測定には多少の時間差があり、層状に構成された水質分布が流れに伴い動いていた場合、この時間差は異なる水質の層を測定した原因となったとも考えられる。

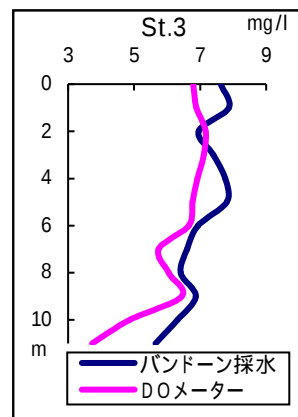
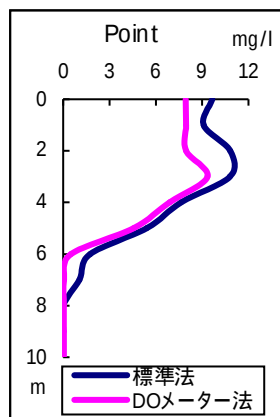


図3) Point DO鉛直分布 図4) St.3 DO鉛直分布

(3) 標準法の誤差要因：基準とする標準法は、ある種の酸化性物質や還元性物質の影響を受け、それぞれ正負の誤差を生むことが知られている。そこでサンプリングを行ったフィールドで、標準法の誤差要因となるものがないか調査海域ごとに検討した結果、誤差要因となるような物質は本調査海域では特に存在せず、唯一長面浦のPointにおける底層の濁度（図5）が、標準法でのDO測定に誤差を与える可能性が考えられた。そこで標準法において、濁質処理を行った試料と未処理の試料の溶存酸素量を比較した。実験結果は、濁度40度でDO約0.1~0.2mg/lの誤差であり、濁度による強い影響は見受けられなかった。

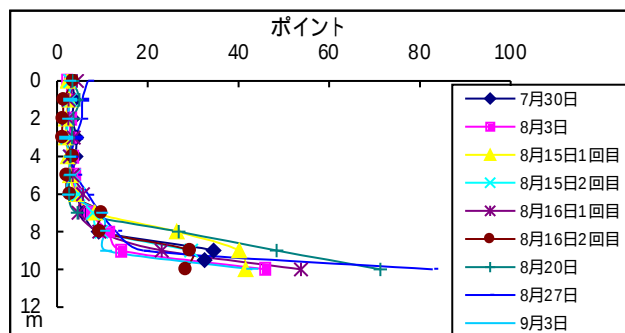


図5) Point 濁度鉛直分布

5. まとめ

本研究から、フィールド調査においてDOメーターを用いる場合の留意点を以下にまとめた。

- (1) 長面浦のような鉛直方向におけるDOの変動が大きい水域でDO測定を行う場合は、DOメーターのみで測定することを避け、DO変局点の前後で標準法による補正を行う必要がある。
- (2) DOメーターの電極を目的水深まで降ろして測定する測定法は、バンドーン採水器を用いて水層の平均的な水質を測定することと、本質的に多少異なる測定を行っているといった認識も必要となる。