

微生物電極法による河川水質の測定の成果について

第一工業大学 正員 吉原 正見

1. はじめに

微生物電極法による生物化学的酸素消費量(BOD_5)の計測器は、すでにJIS, K3602によって規格化され実用化されている。この器械は固定化微生物膜に対し微生物が資料として流入した水に含まれる有機物を資化したとき発生する物質濃度の変動、即ち微生物呼吸活性の増加による酸素濃度の減少を検知する電極が組み合わされて資料の酸素濃度の減少を測定し、既知濃度の試薬の検量線から資料のBODを計測するものである。BODの測定には従来のJIS法の代表であるウインクラージ化ナトリウム変法で結果が出るまで5日間待たなければならなかったのが合理的な水質観測装置として知られている。

筆者等は平成4年度よりこの装置を導入して主として近傍河川の計測を行い BOD_5 との相関性を確認することができた。またこの器械の安定使用の諸要因を挙げるとともに比較的低濃度($BOD_5 = 10 \text{ mg/l}$ 以下)の検水に自信を得たので報告する。

2. 使用器材及び使用の方法の概要

- (1) 使用した器材は日新/BOD計測器-BOD2000型(卓上式)でオートサンプルチェンジャーを取り付け多検体の連続測定ができる。
- (2) 固定微生物膜としてはトリコスボロンという酵母菌を封入したものをを用い、試薬類としてBODの標準液にグルタミン酸等の混合液(BOD 濃度 220 mg/l 相当)を、その他PH7のリン酸緩衝液を用いた。
- (3) 基本操作はJISK3602によって規定されたマニュアル操作による他、特に精度と再現性を押さえるために次の事項を励行した。
 - a. 河川水のようにBOD値の低い検水では一定間隔で微生物の活性化のため標準液濃度 50 mg/l の栄養を補充するようにした。
 - b. 資料の配列は予想濃度の低いものから順番に配列した。
 - c. 資料の採取、保存等はJIS法に準じて慎重に行った。

(4) マニュアルの検水方式の選定

いくつかのマニュアルパターンの中から低濃度が予想される河川の検水に適するものを選定した。

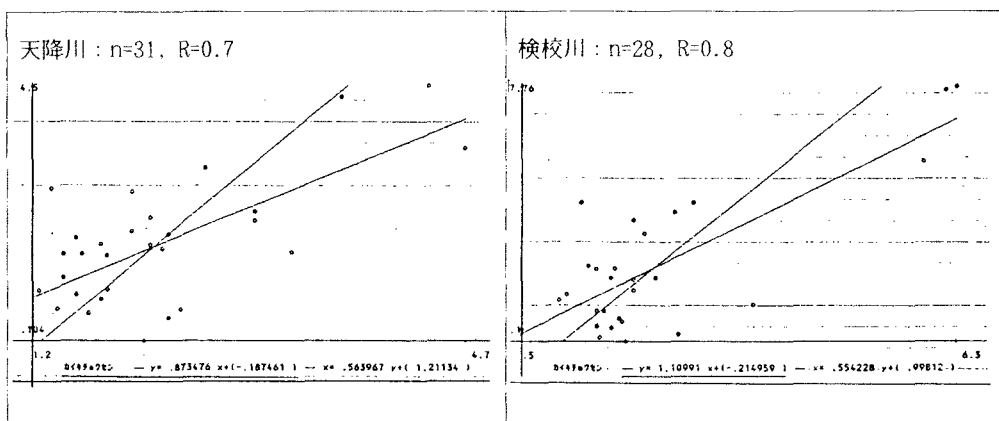
* 検量線の為の3種類の標準液の濃度は10、20、80 mg/l とした。

* 検水等の時間は1回について洗浄35分、検水(標準液、資料とも各)10分に設定したので合計45分間で1検水が終了する。

* BOD_5 の出力は標準液の検量線(溶存酸素電極の出力減少値)と資料の出力値との関係で計算される。

3. 測定結果の概要

河川の水質は天降川等近傍の河川では環境基準値 $BOD_5 2 \text{ mg/l}$ 程度であり一般の排水や下水の濃度に比べて低い。従ってこの器械がはたして河川の検水に安定的に適合するかどうか疑問であったので、まず標準液を使用して 2 mg/l の低濃度から 50 mg/l の高濃度の資料を測定した。その結果全般にまとまった曲線になり低濃度でも安定して出力しているを確認した。しかしその曲線図からは標準液の濃度の表示と出力の濃度との比率が 10 mg/l 程度から以上については1.3倍に収斂し、 10 mg/l 以下の濃度は3.5倍まで直線的に上がる傾向がみられた。これらの予備知識を元に天降川及び検校川の資料を測定し次の表-1の成果を得た。



表－1 BOD₅とBOD_sの相関

この表から相関係数は0.7程度ではあるがBOD₅への変換が可能であることを確認した。

次にBOD-2000の検量線の出力と低濃度検水出力値の係に付いて触れてみる。そのことは低濃度の検水のBOD_s出力にどんな要因が隠れているかを知りたいためである。そこで器械に関する3つの要因X₁:標準液Iの出力減少値、X₂:標準液III-同IIの同上値、X₃:器械温度また、資料の3つの出力Y₁:標準液濃度50mg/lの出力値、Y₂:一地点の井戸水の出力値、Y₃:一定点の水道水の出力値を要因としてデータ数N=41の度数分布及び単、重相関分析を行った。

単回帰相関マトリックス				統計量: 平均値 標準偏差 変動係数			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	2.78	0.51	18.3
X ₁	1			X ₂	13.29	2.09	15.7
X ₂	0.875	1		X ₃	32.29	0.40	1.2
X ₃	-0.0003	0.084	1	Y ₁	55.58	4.23	7.6
Y ₁	0.061	-0.108	-0.012	Y ₂	3.05	0.98	32.1
Y ₂	-0.365	-0.164	0.130	Y ₃	1.48	0.56	29.9
Y ₃	-0.487	-0.281	0.191	標本数N=41			

表－2 検量線X₁とBOD出力Y₁の相関分析

4. 結論

- (1) 標準液相互において相関係数は約0.9と高い。これは標準液の濃度設定とその正確性確保が溶存酸素電極の出力減少値の精度に反応することを示している。
- (2) 温度環境は相関性は見られない程度に環境は設定し確保できる。(変動係数は1.2%程度)
- (3) 高濃度のサンプルと標準液との相関は見られないので標準液の変動は高濃度の検水に対しては影響が少ないという前述の仮説を裏付けている。

また、低濃度のサンプルで井戸水や水道水については相関係数は-0.37、-0.49といずれも負の相関であり標準液の設定を正確に行う必要がある。因みに標準液Iの電極出力減少値の標準値はこの設定パターンの場合2.78±0.51であった。この値の変動については校正の必要があるが別の機会に譲りたい。

参考文献: 水質データの統計的解析(岩井重久), 多変量解析(社会情報サービス), セントラル科学取扱説明書