

湖沼堆積物の酸素消費量測定法について

川 村 静 夫*・照 井 文 哉**・中 村 香奈子***
藤 井 清 志****・奥 田 弥 生*****

On the measurement of sediment oxygen demand for lacustrine deposit

Shizuo KAWAMURA, Fumiya TERUI, Kanako NAKAMURA, Kiyoshi FUJII and Yayoi OKUDA

要旨

湖沼底泥の酸素消費量（SOD）の測定法は大別して(i)静置法、(ii)攪拌法の二つの方法がある。この二方法についても測定法として検討が不十分である。また、注目する底泥の最終SOD値の推算法も確立されていない。ここでは、静置法と攪拌法の比較、また攪拌法について試料量を変化させ酸素飽和蒸留水とBOD希釈液との比較を行った。その結果、錦大沼底泥について、静置法では

$$SOD\ (mgO_2/cm^2) = 0.11654\ \log \frac{t}{h} - 0.03508$$

攪拌法では、試料泥量1g、明ビン、酸素飽和蒸留水を使用すると最も良好な値が得られ、最終SOD値8.77mgO₂/g乾泥を得た。

Abstract

Sediment oxygen demand (SOD) measurement technique for lacustrine deposit were classified roughly to two methods. These are (i) standing method and (ii) mixing method. Despite many reports concerning a measurement of SOD, very little attention has been devoted to factors regarding measurement technique. Furthermore, there is no presently accepted standard method to evaluate an ultimate SOD value from experimental data.

The present study concerned about following points; (1) Comparison of the two methods, standing and mixing method. (2) Relationship between SOD value obtained and sample weight on a mixing method. (3) Influence of overlying solution type on the result for a mixing method. Either oxygen saturated water or BOD dilution water was used for the experiment.

By using a standing method, SOD for Lake Nishiki Ohnuma was expressed as follows;

$$SOD(mg\ O_2/cm^2) = 0.11654\ \log\ t/h - 0.03508$$

For the mixing method, optimum experimental condition was established as follows; 1g of sample weight, clear BOD bottle for reactor and oxygen saturated distilled water as an overlying solution. The SOD obtained with this condition was 8.77 mg-O₂/dry sediment for the sample.

1. 緒 言

通常の湖沼堆積物は約75%の水分、約20%の無機物、そして約2～3%の有機物から成っている

るといわれる¹⁾。この有機物は堆積物中の酸素が存在する領域では好気性分解を受け、無機化するが、その過程の中で酸素を消費する。また、酸素がほとんど存在しない領域では嫌気性分解が行われ、NはN₂あるいはNH₃に、SはH₂Sに、CはCH₄に還元される。これら、NH₃、H₂SおよびCH₄は、底泥中から上部の水層にまで移行するが、その途中において底泥中の酸素を含む領域において一部酸化される。残りは水中に移行して水中溶存酸素により酸化を受け、DOを消費する。

* 教授 物質工学科
** 技 官 〃
*** 卒業生
**** 助教授 物質工学科
***** 助 手 〃

堆積物中の酸素は水中溶存酸素が拡散により移動してくるのであろうが、堆積物表面から数cmまでしか浸透しないといわれている²⁾。

以上のように、湖沼底泥はその中に含む有機物の 湖沼水→底泥→湖沼水 のサイクルにおいて底泥中の酸素を消費するので、底泥がどの程度の酸素消費量を有するかはその上部の水の水質にとっても重要な問題である。底泥の酸素消費量 (Sediment Oxygen Demand SOD) の測定法は、大きく次の二つに分類できる。

i) 底泥を浮遊・懸濁して SOD を測定する。

ii) 底泥を静置して SOD を測定する。

i) の場合、底泥を浮遊・懸濁させた水中の DO を測定し、その時間変化を追いある時点で DO と最初の DO との差をもって SOD とする。この場合 SOD の単位は乾泥 1 g 当りの消費酸素量 mg となる。

一方、ii) の場合、装置の底に底泥をある厚さで敷き、これを舞い上がったり、浮遊させないように水を入れ、水のみを攪拌して DO の時間変化を測定する。こうして得られた SOD の単位は底泥の単位面積当りの酸素消費量 mg である、すなわち $O_2 \text{ mg m}^{-2}$ である。

単位が異なることからわかるように、これら二つの方法で求められた SOD の性格は異なる。

i) の測定法においては、時間に制限がなければ、SOD 成分を消費し尽くす酸素量、すなわち、最終 SOD 値を求めることが可能であろう。これに対し、ii) の測定法においては、底泥の敷く厚みにもよるが、すべての底泥に酸素が拡散・浸透するか否か疑問が残る。したがって、最終 SOD 値を直接測定により求めることはできないであろう。

水中溶存有機物の微生物による酸化のため消費される酸素量 BOD に関しては、古くから多くの研究があり、測定法として確立している。また、有機物の酸化に関する速度定数の推算法、最終 BOD 値の推算法等も確立している。しかし、SOD は測定法も確立しておらず、速度定数や最終 SOD の推算法もまったく知られていない。このようなことから、ここにおいては SOD の測定法の検討また速度定数の推算を試みた。

2. 実 験

i) 試料：苫小牧市字樽前に所在する錦大沼の底泥をエクマンバー型採泥器により採取し、冷蔵

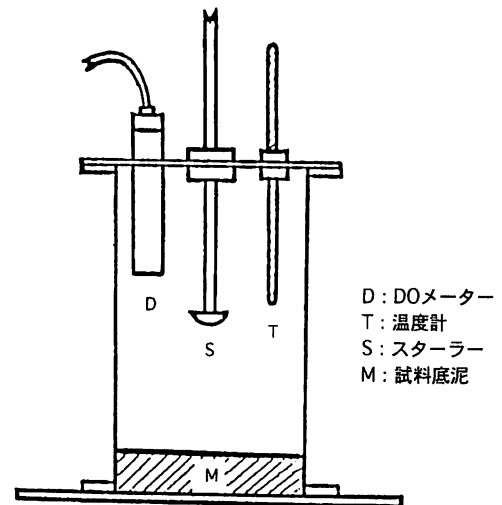


図1-a 静置法装置図

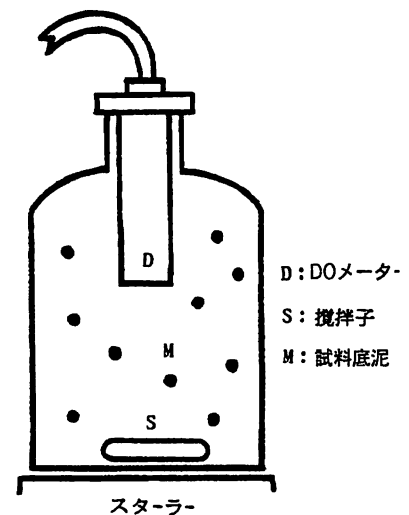


図1-b 攪拌法装置図

庫に保管した。

ii) 底泥の COD 測定：環境庁水質保全局水質管理課編、「底質調査方法とその解説」, p.42 (1981) によった。

iii) SOD 測定：(a) 試泥静置法：約 150 g の精秤した試料湿底泥を測定容器（内容積 2.54 l，内径 10.8 cm）の底に敷き、泥がまき上がらないように酸素飽和水を静かに満たし、泥がまき上がらないように測定の間中攪拌した。25℃ に保った測定溶液中には酸素測定用電極を浸し酸素を測定した（図1-a）。

(b) 攪拌法：精秤した湿底泥を 25℃ の酸素飽和水に懸濁させ 300 ml フランビン中に入れた。泥が沈殿しないよう攪拌し、酸素測定用電極で DO を測定した（図1-b）。

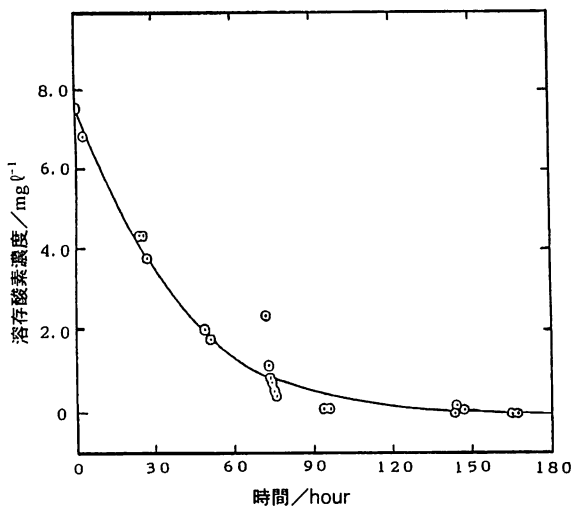


図2 静置法 DO 垂下曲線 (錦大沼)

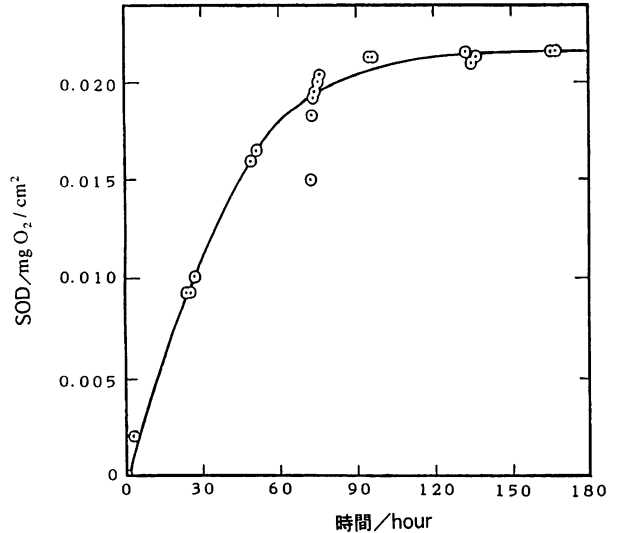


図3 静置法 SOD 曲線 (錦大沼)

あらかじめ、試料湿底泥の一部を秤量ビンに採り、110℃で乾燥し、試料底泥中の水分を測定した。
iv) **BOD 希釈水**：JIS K0101 p.51 (1991) に従い、緩衝溶液 (pH7.2)、硫酸マグネシウム溶液、塩化カルシウム溶液、塩化鉄溶液を調製し、使用直前に曝気した水 1 l に対しこれらをこの順で各 1 ml 加え混合する。

3. 結果と考察

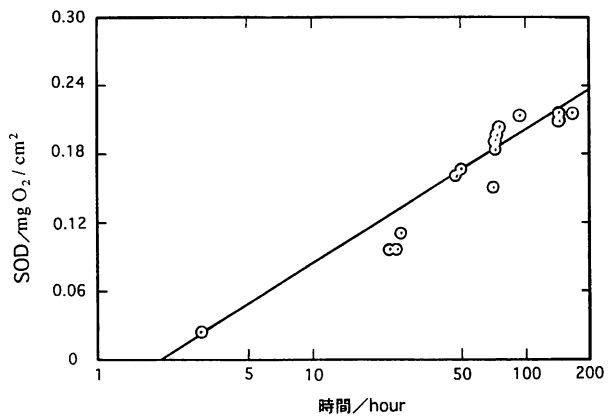
i) **静置法**：図2に錦大沼底泥での静置法による時間に対するDOの減少を示した。最初急激に減少するが、時間の経過と共に減少の割合は小さくなる。約150時間を経過すると容器内のDOは消費されつくされ、DO濃度はほとんど零となる。

これをSOD ($\text{O}_2 \text{mg l}^{-1}$) vs. 時間曲線に書き直すと図3のようである。約150時間経過するとSOD値は一定となるが、それは、SOD成分が消費されしつづいたのではなく、DOが存在しなくなったためである。図2、図3の同じデータをもとにして、時間の対数に対してSODをプロットすると図4に示す直線が得られる。この直線の式は、

$$\text{SOD (mgO}_2\text{/cm}^2\text{)} = 0.11654 \log \frac{t}{h} - 0.03508 \quad (1)$$

となる。直線と $\log t$ 軸との切片における時間 t はSOD反応が始まる前の遅れ時間 (lag time) であり、ここでは2.00時間であった。

さて、SODは泥中の有機物および無機物の酸化に消費される酸素量である。有機物の酸化反応は生物に依存する部分が大いと考えられる。そ

図4 静置法 SOD vs. $\log t$ (錦大沼)

の意味で泥を含んだBODであるということができる。

Orford³⁾はBOD曲線について、BOD量を $\log t$ に対してプロットすると、広い範囲にわたって直線が得られることを示した。この際も誘導期が存在する。

一般に生物酸化過程において、反応に関与する微生物がある時間 (lag time, 誘導期) をかけてある程度数に増殖した後、反応が進行するようになる。

W. Wang⁴⁾は底泥表面に例えば水酸化鉄が生じるとそれが保護皮膜となり底泥の酸化を抑制すると考え

$$\text{SOD} = b \log t + C \quad (2)$$

を導いた。我々の実験において、底泥表面に肉眼的には緊密な水酸化鉄あるいは保護皮膜的な物質の存在は認められなかったが、Wangの式と類似の①式が実験的に得られた。底泥の酸化反応に

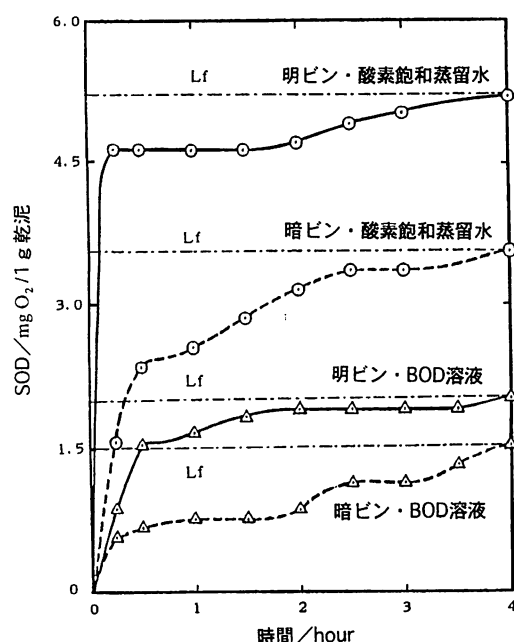


図5 攪拌法 SOD vs. t
(錦大沼 湿試泥量 3 g 水温25℃)

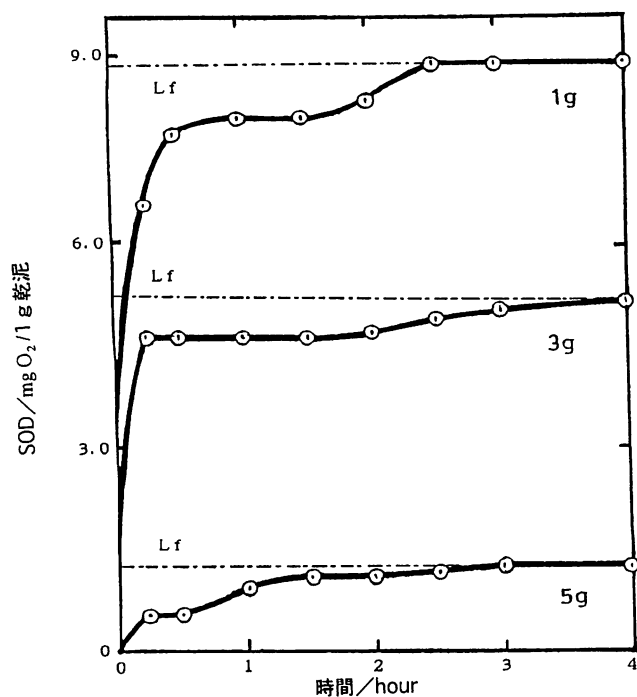


図6 攪拌法 SOD vs. t
(錦大沼 酸素飽和蒸留水 水温25℃)

対して抑制的に働くのは保護皮膜ではなく、SOD成分や酸素の底泥中の拡散等移動過程が酸化反応に対して抑制的に働き、微生物の増殖過程等種々の要因があるが総括的に①式のように表現されるのであろう。

この静置法では底泥の単位面積当りの酸素消費速度を求めることができる。しかし、底泥が究極的に消費する酸素量を知ることはできない。

ii) 攪拌法：錦大沼湿底泥約3.0 gを精秤して300ml BODビンに入れ、蒸留水あるいはBOD希釈水を満たし攪拌し、DO濃度を測定した。時間に対して乾泥1 g当りの酸素消費量をプロットすると図5に示したような曲線が得られる。これをSOD曲線ということにする。蒸留水およびBOD希釈水を用いたそれぞれの場合、予期に反して、光が存在すると酸素消費量が多いことがわかる。BOD試験の際、光合成の影響を避けるため光を遮断して行うが、SOD試験ではその必要はない。

蒸留水、BOD希釈液で行った二つの場合ともに、光の有無によらず曲線の形は類似している。曲線は試験開始後急速に立ち上がり、1分以内にありSOD停滞をつくり、再びSODが増加しだし、またあるSOD値において停滞する。最後の停滞値を最終SOD値 L_f とした。この曲線の形は二つのBOD停滞をもつBOD曲線の形にも類似し

ている。

明ビン、蒸留水を用いて試料湿底泥の量を変化させて、測定を行ったSOD曲線を図6に示す。縦軸には乾燥底泥1 g当りの酸素消費量で示してある。試料泥量が1, 3および5 gであると、 L_f の値はそれぞれ8.89, 5.20および1.26 mgO₂/1 g乾泥となり、試料泥量が少ないほど測定酸素消費量が多い。

明ビンとBOD希釈水を用いてSOD測定を行うと、試料湿泥量が1, 3および5 gのとき、 L_f 値はそれぞれ、4.75, 3.35および1.54 mgO₂/1 g乾泥であり、試料泥量が少ないほど1 g当りの L_f 値は大きい。また、曝気蒸留水を使用した方が最終SOD値が大きい。有機物を消費するバクテリア等の生存環境を良好とするためにBOD試験においては、栄養塩を含むBOD希釈水を使用する。しかし、SOD測定の場合、以上の結果からわざわざ外部から栄養塩を入れる必要はない。

さて、明ビン、酸素飽和蒸留水を用いたSOD測定において、任意の試料量 y g (乾泥換算)のSOD値を試料量1 gのSOD測定値で割った値 $SOD(y)/SOD(1)$ を y に対してプロットすると、図7に示すように、 y が増加すると直線的に減少する。また、時間が、1, 2, 3および5時間の値も3 gのとき、それぞれ0.58, 0.57, 0.57および0.58ならびに試料5 gのとき、0.11, 0.13,

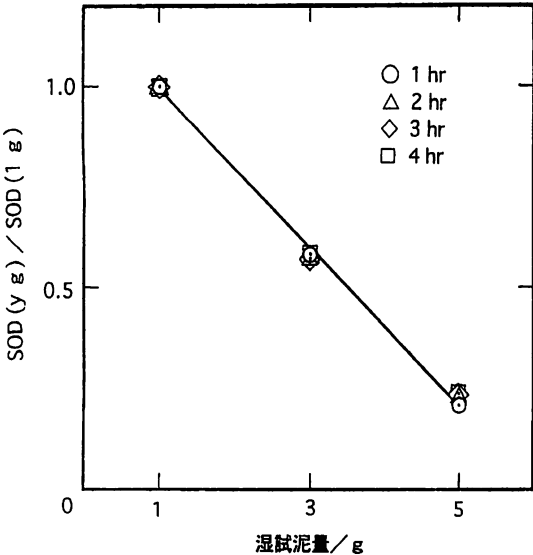


図7 湿試泥1 g との対比図（錦大沼）
水温25℃ 明瓶
酸素飽和蒸留水使用

0.14 および 0.14 となり $SOD(y) / SOD(1)$ の比は時間が一定であるとほぼ一定の値となる。

明ビン・BOD 希釈水を用いた測定においても、値において多少のバラツキはあるが傾向はほぼ同様である。BOD においてその脱酸素速度は L を BOD 値として、

$$\frac{dL}{dt} = -KL \tag{3}$$

によく合うことが知られている。この脱酸素係数 K を求める方法に Thomas の方法があるが、いま SOD についても上式が成立するとして、Thomas の方法を用いて K を求めてみた。錦大沼底泥について、明ビン・酸素飽和蒸留水、試料量 1, 3, および 5 g の場合 K の値はそれぞれ 1.23, 1.20 および $0.95h^{-1}$ であった。この値により、底泥が最初に有していた SOD 成分量 L_0 を計算できる。すなわち、③式を積分して初期条件を入れると、

$$L = L_0 \exp(-Kt) \tag{4}$$

時間 t における SOD は $L_0 - L$ であるので、

$$SOD = L_0 [1 - \exp(-Kt)] \tag{5}$$

試料量 1, 3 および 5 g の場合、それぞれ 10.45, 5.99 および $1.41mgO_2/g$ 乾泥となり、 K の値に大きな差がなくても L_0 の値は大きく異なってくる。明ビン・BOD 希釈液、暗ビン・酸素飽和蒸留水、暗ビン・BOD 希釈液の場合の結果を表1に示す。

錦大沼底泥について、明ビン・酸素飽和蒸留水

表1 脱酸素係数 K と SOD 成分量 L_0
— 錦大沼 —

錦大沼湿底泥量 / g 〔温度 25℃、特に示す以外時間 4 h〕			K / h^{-1}	$L_0 / mgO_2 g^{-1}$
明 ビン	蒸留水	1	1.23	10.45
		3	1.20	5.99
		5	0.95	1.41
	BOD液	1	1.20	5.90
		3	0.88	4.04
		5	0.84	1.71
暗 ビン	蒸留水	3	1.13	2.32
		3 (9 h)	0.67	2.53
		3 (16 day)	0.49	6.59
	BOD液	3	0.51	1.64
		3 (9 h)	0.41	1.86
		3 (9 day)	0.42	4.72

を用いて $3 \times 10^5 s (= 3.47day)$ の間 SOD 測定を行うと、SOD 値 $8.77mgO_2/g$ 乾泥で一定値となる。これが L_0 と考えてよいであろう。計算値は明ビン、酸素飽和水、試料量 1 g の際の SOD 値に近い。

4. 結 論

SOD 測定において、静置法、攪拌法それぞれに特長がある。静置法においては、単位面積当りの底泥の平均酸素消費速度が求まり、攪拌法では、単位質量当りの酸素消費量が求まる。静置法、攪拌法で得た SOD 値はこのように異なる意味をもつので、その値を用いる際にはその場合に適合した意味をもつ値を使用しなくてはならない。攪拌法において、さらなる検討を要するが、最終 SOD 値を求めた。堆積底泥が最終的に消費する酸素量と消費速度は底泥の上にある水の質に大きく影響する。錦大沼においては底泥直上の DO 濃度は常にほとんどゼロである。この底泥の消費速度は、

$$SOD (mgO_2/cm^2) = 0.11654 \log \frac{t}{h} - 0.03508$$

であり、攪拌法による最終 SOD 値は $8.77mgO_2/g$ 乾泥であった。湖底における水の流れがなく、底泥の消費速度が大きければ、底泥上の DO はほ

とんどなくなってしまうのである。また仮に錦大沼で底泥がまき上げられるようなことがあれば、単位質量当りの酸素消費量が大きいのので貧酸素水塊をつくる可能性は大きい。

5. 謝 辞

本研究を行うにあたり、底泥試料を苫小牧市環境監視センターの皆様に採取して頂いた。また、実験の一部を新井優美、太田久恵、杉山真弓、遠藤由紀子氏に担当して頂いた。ここに記して感謝の意を表する。

6. 文 献

- 1) 小山忠四郎；水処理技術，**16**，19（1975）.
- 2) 杉本昭典；”水質汚濁”p.344（1975）技報堂.
- 3) H. E. Orford in ”Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes”，ed. B. J. McCabe and W. W. Eckenfelder, Vol. 1, p.121, Reinhold（1956）.
- 4) W. Wang；Water Research, **15**, 475（1981）.
（平成8年11月29日受理）