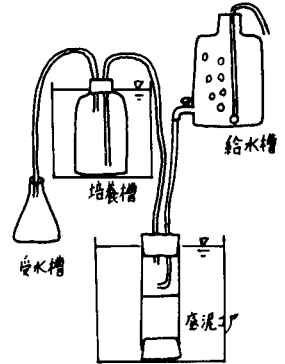


山口大学工学部 O正員 河田正夫 正員 中西 弘
東京設計 正員 宇野良治

1 はじめに 我々は先に, N, Pが実際の水域において, どの程度CODに変換しているのかを明らかにするために, ΔCOD ならびにN, PのTODへの変換率という概念を導入した解析方法を提案した。しかし, TODとCOD, BOD等の換算係数や, TODとN, Pの間の量論的な関係についての検討が不十分であったので, 本報告では, これらの点に明らかにするとともに, P変換率の季節変化の実例とその値が100%を大中に上回ることもある原因についても若干の考察を加えた。

2 実験方法 ① 分析試料の調製 換算係数を求めるための試料として, 底泥コアと培養槽をくみ合わせて図1のような培養装置を作り, 室内でプランクトンを含む試料海水を調製した。出来るだけ, 自然の状態を再現するために, プランクトンの種源, 栄養源として, 新鮮な底泥コア(φ10cm)を用いた。培養槽は4,000~6,000ルクスで昼光色蛍光灯で24時間連続照明を行なった。海水は給水タンクにおいて, 空気あるいは窒素曝気し, 半連続的に通水した。底泥コアと培養槽は水槽に収め, 水温を18°と28°Cの条件とした。これを10系列つくり, できるだけ自然に近い多種多様なプランクトン集団を得た。分析試料にはこの培養槽流出液そのままか, あるいは, これを種として別に2Lシリンダーに, し尿処理水, 下水処理水, 底泥振とう水などを栄養源として種々に濃度を変え(TNとして0.1~2ppm程度), バッチ培養したものを用いた。 ② 分析方法 用いた方法は表1



の通りである。なおss COD_{acid}のように前に添字ssを付したものは, フットマンGF/Cで濾過し, 少量の蒸留水で洗ったもののSS分についての分析値であり, Filの添字は洗液を含まない濾液の分析値である。

③ COD_{al}/Pの経時変化を求める実験 下水処理水を栄養源として, N 1.1ppm, P 0.12ppmとした海水に, プランクトン種4種類を接種して, バッチ培養を行ない, プランクトンの増殖に伴うCOD/Pの変化を観察した。SSは積分球式濁度計の相対濁度(%)の値に1.2倍して換算した値である。

3 実験結果 ① 換算係数 重要な指標間の関係を, 直線関係を仮定して最小自乗法で求めた傾きと, 個々の比率の平均値の形で表1にまとめて示した。これらの数値につき, 以下に若干の考察を行なう。まず, Stummの式より, ($\Rightarrow \text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1 + 138\text{O}_2$), 植物プランクトンのTOD/TOC = 3.47であり, 津田らの報告している表2(14)の係数を用いると, $\text{TOD}/\text{COD}_{\text{acid}} = 2.26 \dots (15)$, さらに(1)の関係から $\text{TOD}/\text{BOD}_5 = 3.97 \dots (17)$ となる。また $\text{TOD}/\text{COD}_{\text{al}} = 3.86 \dots (18)$ となる。これに対して, ss COD_{cr}とss COD_{acid}, al 基の関係はそれぞれ, 2.63, 4.50であり, 先の2.26, 3.86という値は低くすぎるようにみえるが, これはCODの三つの測定方法の酸化率の差がSS部分に適用されたときにより拡大する傾向があるためと思われる。次に(9)で $\text{ss COD}_{\text{cr}}/\text{ss TP} = 131$ だから, $\text{COD}_{\text{cr}}/\text{TOD} = 131/143 = 0.92$, 同様に(10)より $\text{ss COD}_{\text{cr}}/\text{ss N} = 17.5$ だから, $\text{COD}_{\text{cr}}/\text{TOD} = 17.5/19.7 = 0.89$ となる。このことは植物プランクトンのCOD_{cr}酸化率が90%程度であることを示しており, 既報で用いた $\text{TOD}/\text{N} = 19.7$, $\text{TOD}/\text{P} = 143$ を一応標準的の換

COD _{acid}	Mn, AgSO ₄ , 30分加熱, JIS法
COD _{al} 基	Mn, アルカリ, 30分加熱, ヨード滴定
COD _{cr}	Cr, AgSO ₄ , 2時間 連続加熱
BOD _{5, 10}	20°C 常法 5日, 10日
TN	SeO ₂ ・硫酸による分解, インドフェノール
TP	過硫酸カリ分解, アスゾルビン酸法

算係数としておくことは、沿岸部の海水 表2 植物プランクトンを含む海水試料の換算係数

試料についても妥当であることが確認された。

② 徳山湾定常のp変換率季節変化
前項で確認した係数を用いて、徳山湾の6定常において、TP, BODの4年間の表層水データから、p変換率を計算し、季節変化をみた。表3はそのうち2定常についての結果を示したものであるが、7月には600~700%といった100%をはるかに越える変換率を示している。この原因としては、種々の換算係数が季節的に変動することもあるが、

		分析項目		最小自乗法		比率の平均		試料数
		Σ	Σ	Y	Σ/Y	Σ/Y	標準偏差	
1	培養実験	COD _{acid}	BOD ₅	0.81	1.76	1.81	0.57	15
2		COD _{al} $\frac{N}{100}$	BOD ₅	0.72	1.07	1.13	0.36	15
3		COD _{acid}	BOD ₁₀	0.98	1.42	1.57	0.27	10
4		COD _{al} $\frac{N}{100}$	BOD ₁₀	0.98	0.78	0.79	0.14	10
5		COD _{acid}	COD _{al} $\frac{N}{100}$	0.91	1.71	1.72	0.41	28
6		ss COD _{acid}	ss COD _{al} $\frac{N}{100}$	0.96	2.08	1.81	0.51	25
7		ss COD _{cr}	ss COD _{al} $\frac{N}{100}$	0.94	4.50	4.45	1.31	24
8		ss COD _{cr}	ss COD _{acid}	0.994	2.63	2.65	0.67	9
9		ss COD _{cr}	TP- $\frac{N}{100}$ P	0.84	107*	105	50	23
10		ss COD _{cr}	ss N	0.96	17.5	21.5	9.7	15
11	東京湾	COD _{acid}	BOD ₅	0.54	1.52	1.75		
12	(一部三果)	COD _{al} $\frac{N}{100}$	COD _{acid}			0.58		40
13	瀬内海	COD _{al} $\frac{N}{100}$	COD _{acid}	0.92		0.43	0.091	
14	(津田)	COD _{acid}	TOC	0.89		0.652	0.177	18
15	徳山湾定常	BOD ₅	COD _{al} $\frac{N}{100}$	0.74	1.11	0.95		120

* ss P に補正すれば 107/0.72 = 131 となる。

それだけでは説明することはできない。

③ COD_{al}/P の培養経過時間による変化を表4にまとめて示した。この比率は経時的に増大するが、これをpの変換率の形で比較したのが表5である。αは培養初発からのCODの増加量に $2.26 \times 1.71 = 3.86$ の換算係数で ΔTOD

表4. COD/P の培養経過時間による変化

	*	0	35	57	80 hr
SS	A	1.3	9.4	10.3	6.7
	B	1.3	6.4	13.0	10.9
	C	1.0	2.8	4.4	6.4
	D	0.3	1.3	4.3	12.6
mg/l (濃度)換算					
COD _{al} P	A	23	38	61	48
	B	25	23	44	50
	C	21	29	66	67
	D	23	21	37	60
全体					
COD _{al} P	A	12	21	40	26
	B	13	14	28	28
	C	7	18	37	38
	D	—	4	14	34

* A~D はプランクトン組成による。

表3 徳山湾表層水のp変換率 (546~549)

採取時期	p変換率 %				TP mg/l
	mon.	max.	ave.	標準偏差	
4月	27	93	50	49	68
5	14	98	56	77	88
6	105	138	125	129	122
7	38	675	205	133	121
8	17	161	70	105	109
9	0	104	43	78	57
10	10	438	121	62	55
11	0	81	23	54	54
12	0	51	27	36	70
1	10	186	64	33	65
2	0	26	14	40	59
3	0	107	41	35	61
観測前					
4月	27	97	58	92	38
5	23	135	80	116	68
6	145	314	208	197	69
7	53	717	304	245	68
8	175	278	222	190	35
9	0	86	44	107	41
10	18	94	57	52	39
11	0	187	55	45	52
12	0	62	23	49	45
1	26	138	69	37	45
2	0	62	20	76	36
3	41	207	137	72	36

表5 変換率 α, α_{ss} の培養経過時間による変化 (%)

経過時間 hr	α = $\Delta TOD_P / TOD_P$				α _{ss} = $\Delta TOD_{ss} / TOD_P$			
	0	35	57	100 hr	0	35	57	100 hr
A	0	30	116	291	0	47	102	126
B	0	0	75	79	0	38	76	67
C	0	32	140	186	0	33	74	80
D	0	0	61	222	0	11	31	110

とし、これを $1/43 \times TP$ で除した値であり、α_{ss} は培養初発からの COD_{ss} の増加量に $2.26 \times 2.08 = 4.70$ の換算係数で ΔTOD_{ss} として計算した。これより、培養液全体の換換率は100 hr後には最高300%に達するものがあるが、SSの部分については換換率は100 hr後でも100%を大きく越えることはない。

4 まとめ 以上の検討により、次のことなどが明らかとなった。① COD_{acid}, COD_{al}, BOD₅ のTODへの換算係数をそれぞれ、2.26, 3.86, 3.97と修正する。② NとPのTODへの標準的な換算係数は既報のごとく、それぞれ19.7, 143と考えておいてよい。③ pの変換率が夏期100%を大きく上回る主な原因はpがリサイクルして用いられ、CODを生産していくことにあると思われる。