

1. 目的 一般に環境指標は次のような要件を具備することが望ましい。①. 分析者が異なっても、同一試料に対する分析値が同じになるという分析法上の再現性とばらつきの少なさ。②. 分析値の指示内容が明確で、何を測定したのかはきりしていること。③. 環境に対し分析値が重要な意味を有し、環境の良悪の判断に役立つこと。「底質調査法」等に定める底質COD値は、底質の汚染の程度をかなり総合的に表わしている指標として使われているため、これらの要件について沿岸底泥を例に検討を加えた。

2. 分析法の問題点 最も一般的底質COD分析法としては、環境庁通達による「底質調査方法」に定める方法である。これは、アルカリ性過マンガン酸カリ法により酸素消費量を測定するものである。分析フローを右図に示す。この分析法における供試底泥量(10g wet), 酸化剤濃度(0.1N), 酸化反応温度と時間(100℃ 15分)などの影響を、底泥を用いて検討した。結果を図2~4に示す。図2より、COD値の高い底泥は供試量の影響が大きく、供試量をふやすと測得値が小さくなるのがわかる。測得値のばらつきは、COD10%以上の底泥では供試量による差はほとんどなく、のちとして1~2%であった。同一当量の添加でも、添加酸化剤濃度が高いほど測得値は大きくなる(図3)。図4より、COD30%の底泥では、100℃水浴中20分の条件下でも酸化が完了していないことがわかる。結局、図1のフローでは、COD値の高い底泥に対しては反応条件が甘く酸化反応が完了しない。供試量/酸化剤比の変化などによる反応速度の変動が、測得値を大きく変動させてしまうという不安定性を有していることがわかる。

3. 酸化力の検討 図1の分析法で、総有機物の酸化率を調べた。安定した無機物にまで酸化分解されるに要する理論上の酸素要求量(TOD)を算定し、これと測得COD値との比を酸化率とした。ここで、供試総有機物量は、0.1gと小さく、酸化分解の反応はほぼ完了していると思われる。BOD₁、JIS酸性法CODの酸化率測定例とともに、表1に結果を示す。酸性法に比して酸化剤濃度が高いなどによりやや高い酸化率となっている。フマル酸や酢酸に対しては極めて低い酸化率である。底質COD値も、有機COD値と同様に、生物分解可能な有機物濃度とは直接には結びつかないことがわかる。

4. 沿岸海域での分布例 底質CODの沿岸域平面分布は、底質の粒度組成に大きく依存する。粒度をよく反映するILとCODとの関係

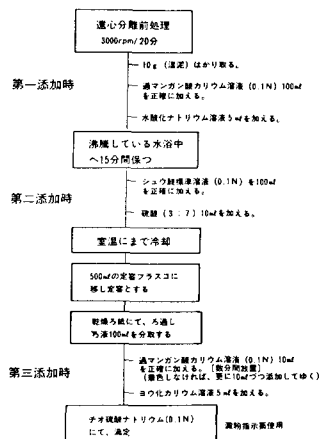


図1 分析操作フロー図

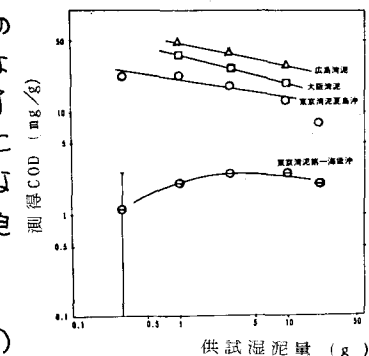
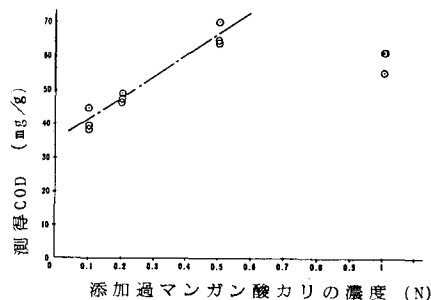
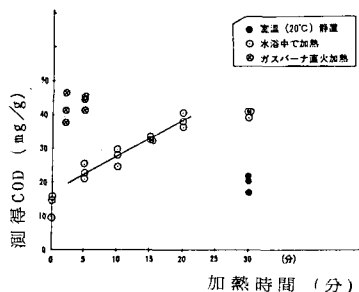


図2 供試底泥量の影響

図3 添加過マンガン酸カリ濃度の影響
(供試底泥量・湿泥1g)図4 加熱時間の影響
(供試底泥量・湿泥1g)

を、大阪湾泥についてプロットすると図5のようになる。この例では、IL（つまり粒度）が決まれば、その底泥のCODはほぼある範囲の値に限られてくることを意味している。この範囲を大きく逸脱した底泥は、通常の底泥とは異なる影響を受けた泥として区別できる。同湾のCODと底泥含有T-N、T-Pとを比べると、あまり強い結びつきはないが、有機物の高い泥は栄養塩濃度も高くなる傾向がみられる。

底泥中のCODの鉛直分布の判定例を図6に示す。下層泥は表層泥よりもCOD値が低くなる傾向があり、この例では、表層泥と20cm深泥とで2割近くの差がある。こうした鉛直分布は、底泥への有機粒子の堆積と分解の過程により決められていると思われる。堆積粒子の起源や径路を考慮して、直上水中の粒子のCODを広島湾等で測定した。水中に垂下した広口円筒びんに捕集した沈降粒子を新生堆積物とよび、捕集深を毎に分析した。海底表面上を雲のように流動している浮泥、および底泥表層についても分析した。表2に結果を示す。新生堆積物のCODは、海底より離れた上層で捕集されたものほど高い値を示し、底面に近づくにつれて巻き上げた泥の混入の影響を受け、浮泥の値に近づく。底泥表層の値は、浮泥よりもやや低い値となっている。沈降に伴う酸化分解の影響と思われる。一方、嫌気状態におかれた底泥は、浮泥直後の値よりも高い値を示すことがある。嫌気的分解の影響と思われる。

このように底質COD値は、底質中の有機物の挙動を知るうえでの重要な指標であることが確認できた。

5. 結論 ① 底質CODは、分析法上の不安定要因を含んでいる。COD値の高い有機物に富む底泥については、酸化反応終了後の残留酸化剤量を当初添加量の1/2以上となるように、有機物/酸化剤の量比をそろえる必要がある。こうした観点からの最適供試量を、表3に示す。② 底質COD値の指し示す内容については不申瞭さがある。しかし、底泥をめぐる有機物環境を考える上で重要であり、良い判断基準となる。ことに他の指標と組合わせて用いると、種々の情報が得られる。底泥深さや平面分布にも留意して、サンプリングによるばらつきに考慮を払う必要がある。

参考文献 1). 図尺：ヤ6回工 PP.1~10.

2). 徳平ら：用水と排水、Vol.12 No.2 PP.10~20.
3). 細川5：港湾技術資料, No.368

表3 最適供試泥量

供試底泥のCOD値	最適供試泥量
1 mg/g	40 g
5 mg/g	8 g
8 mg/g	5 g
10 mg/g	4 g
20 mg/g	2 g
40 mg/g	1 g

最適供試泥量は、0.1N 酸化剤 50 ml を消費する量として算定した。

表1 純有機化合物の酸化率

純有機化合物	理論値 COD g/g	測定値 COD g/g	酸化率 COD/TOD %	COD/TOD %	BOD/TOD %	COD(Acid)/TOD %
グルコース $C_6H_{12}O_6$	1.07	0.676	0.58~0.6	63	54~56	56
デンプン $(C_6H_{10}O_5)_x$	1.18	0.583	0.47~0.51	49	40~43	61
グルコース+デンプン(1:1)	1.13	0.633	0.32	56	28	—
リグニン 不明	—	0.663	—	—	—	—
蛋白質・アミノ酸						
L-グルタミン酸 $HOOCCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$	0.980	0.635	0.56~0.75	65	58~77	6
D-グルタミン酸	0.980	0.627	—	64	—	—
L-アスパラギン酸 $HOOC-CH_2CH(NH_2)COOH$	0.722	0.536	0.36	74	50	—
プロピオン酸 CH_3CH_2COOH	1.51	0.029	—	2	—	8
低級脂肪酸						
酢酸 CH_3COOH	1.07	0.009	0.76~0.92	1	71~85	7
酒石酸 $[CH(OH)COOH]_2$	0.533	0.496	—	93	—	93
アルコール						
エチルアルコール C_2H_5OH	2.09	0.502	1.60	24	72	11
芳香族化合物						
フェノール C_6H_5OH	2.38	2.129	1.46~1.86	89	61~78	63~73

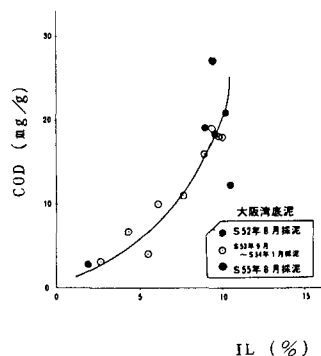


図5 大阪湾のIL-COD図

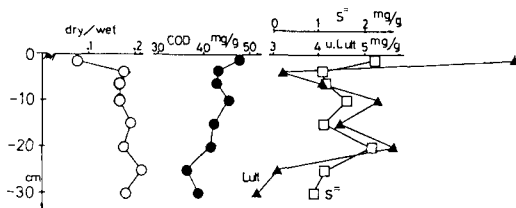


図6 底質鉛直分布

表2 底泥への起源物質のCOD (広島湾)

土砂の種類	乾泥率	COD(mg/g) (サンプリング数)	unit Lwt/g unit Lwt/COD
新生堆積物			
底上1m	3.6 mg-dry/ml	79.9 ± 1.1 (n=2)	31. *
底上2m	2.1 mg-dry/ml	85.9 ± 0.4 (n=2)	45. *
底上4m	1.2 mg-dry/ml	100.2 ± 0.6 (n=2)	
浮泥層	0.144 g-dry/g-wet	48.8 ± 3.5 (n=3)	2.1* (n=3)
浮泥層 (大阪湾)	0.230	38.4 ± 1.8 (n=3)	3.1 (n=4)
山土 (マサチ)	1.00	<1 (n=3)	0
無機人工海水 (10 cc)	—	0.001 ± 0.0009 (n=5)	
底泥表層	0.308	31.3 (n=2)	3.53 (n=4)
	~0.318	~22.1 (n=2)	0.16 ~0.11
底泥表層			
28℃ 嫌気 14日貯置後	(0.148)	57.4 (n=2)	
18℃ 嫌気 14日貯置後	(0.164)	52.7 (n=2)	