

# 底質の悪化による海水への二次的汚染

(第一報)

荒川 清・手賀 圭子

産業廃水中の有機沈降物により底質が悪化され、底棲生物に影響を与えていると各所でいわれている。底棲生物の影響も廃水中の可溶性物質によるもの、沈降有機物に対する嫌忌、有機沈降物による底質の還元性酸酵による棲息不能などが考えられるが、更に悪化底質による底層水の溶存酸素の消費及び底質中の悪質な間隙水の溶出交換などのため2次的に底層水が汚染されることによる影響が考えられる。

このような考え方による底層水汚染に関して、予備的研究の結果を得たので報告する。

## 実験及び考察

### 1. 止水状態における底質による海水に対する影響

標準泥及び悪化泥(標準泥にパルプ工業廃水の沈降物に加え海水を流通して還元泥質としたもの)を大型ビーカーに3~4cm程度の厚さに入れ、上部より静かに海水を加え、流動パラフィンを約1cmの厚さに浮上せしめて、空気よりの酸素補給を出来るだけ防ぐようにして放置し、適時サイホンにより採水して溶存酸素を測定し、底質による溶存酸素に対する影響の結果を第1表に示す。

第1表 止水状態における底質のD.O.に対する影響

経過時間	溶 存 酸 素 O <sub>2</sub> cc/L			
	標 準 泥		悪 化 泥	
	溶 存 量	溶 存 率	溶 存 量	溶 存 率
0	4.747	100	4.747	100
7	3.748	78.95	2.777	58.50
22	2.931	61.74	1.736	36.57
28	2.703	56.94	1.347	28.37
46	2.018	42.51	0.978	20.60
70	1.375	28.96	0.214	4.50

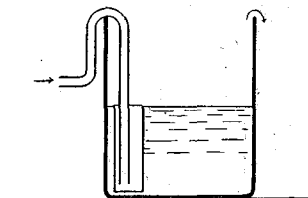
結果より見れば、悪化泥については70時間後には約95%の酸素消費があるに反し、標準泥では約70%であり、また時間的の酸素消費の傾向は初期に多い傾向が見られ、また泥の性質による影響は硫化物に大きな原因があるように考えられる。

### 2. 海水流通状態における底質の悪化と海水に対する影響

A 冬季に第1図Aに示す如き装置

### 使用泥質の化学的性質

泥 質	COD mg/g	I. L. %	Sulfide H <sub>2</sub> S/g		Dry Matter %	D. O. Loss cc/g
			Free	Total		
標準泥	14.31	12.50	0.084	0.453	38.25	0.450
悪化泥	27.68	14.37	0.284	4.213	37.20	0.964



き装置に標準泥及びパルプ工業廃水沈降物0.5, 1.0%を出来るだけ均等に混じた泥質を入れ、サイホンを流して海水を300cc/sec. 流通し、各泥質について

(1) C. O. D. (KMnO<sub>4</sub>法)

(2) 硫化物(富山氏法)

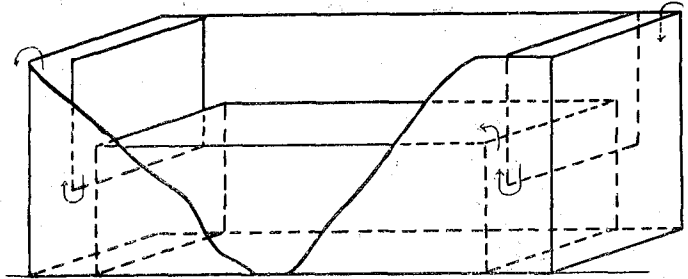
(3) I. L. (常法)

海水については底層水の (1) D. O. (2) 沃度消費量を1週間毎に測定し、底質の悪化による海水に対する影響の結果を第2表に示す。

結果より考えれば、有機物の混入量は少なく、また冬季による海水の低温によるものか、硫化物の生成量は少なく泥質の悪化は余り進行しなかったが、底層水の溶存酸素は悪化泥が標準泥に比較して約10%少なく、更に沃度消費量は増加することにより有機物混入により弱い乍らも底層水に影響が認められる。

B 夏季に第1図Bに示す装置(高さ35cm, 長さ50cm, 巾10cm)に標準泥及び5%バルブ廃水沈降物の混入泥を入れ、600cc/minの海水を流通せしめ前回同様泥質についてC.O.D. 硫化物, I. L, 更に泥質の間隙水(泥質の遠心分離上澄液を間隙水とした)のC.O.D. 及び硫化物の測定、底層水については溶存酸素及び P-amino dimethyl aniline による Methylene blue 発色法の硫化物の測定を行い第3表I, IIにその結果を示す。

第1図 実験装置 B



第2表 海水流通における泥質の変化と底層水に対する影響  
1月10~2月6日(海水温度9~11°C)

経過日数	区別	Dry matter %	C.O.D mg/g	Sulfide H <sub>2</sub> S mg/g		I. L %	D. O. cc/L	I <sub>2</sub> Loss H <sub>2</sub> Scc/L
				Free	Total			
0	P <sub>1</sub>	24.27	55.0	0.035	0.268	12.60	—	—
	P <sub>2</sub>	27.94	41.9	0.025	0.227	13.68	—	—
	Cont	26.17	44.2	0.059	0.297	11.74	—	—
7	P <sub>1</sub>	26.96	38.9	0.042	0.758	11.30	5.74	—
	P <sub>2</sub>	27.19	38.6	0.036	0.561	12.42	5.01	—
	Cont	27.68	30.2	0.032	0.102	11.00	5.91	—
14	P <sub>1</sub>	39.19	17.2	0.035	0.170	—	5.05	0.27
	P <sub>2</sub>	30.15	24.7	0.107	0.228	—	5.40	0.13
	Cont	31.89	13.6	0.029	0.121	—	5.55	0
21	P <sub>1</sub>	28.15	39.2	0.061	0.333	12.25	6.03	0.32
	P <sub>2</sub>	28.33	41.8	0.052	0.292	12.10	5.14	0.52
	Cont	29.32	35.2	0.021	0.212	12.28	6.21	0.14
28	P <sub>1</sub>	28.63	43.4	0.046	0.295	14.33	5.14	0.23
	P <sub>2</sub>	30.49	37.5	0.030	0.232	15.64	4.85	0.93
	Cont	28.43	30.4	0.053	0.203	13.95	5.31	0.19

第3表I 海水流通における経過日数と泥質の悪化傾向 (7月12日~9月17) (海水温度25~28°C)

経過日数	標準泥										悪化泥							
	C.O.D. mg/g	I. L. %	Dry matter %	Sulfide H <sub>2</sub> S mg/g		Pore water				C.O.D. mg/g	I. L. %	Dry matter %	Sulfide H <sub>2</sub> S mg/g		Pore water			
				Free	Total	C.O.D. mg/L	Sulfide H <sub>2</sub> S mg/L		C.O.D. mg/L				Sulfide H <sub>2</sub> S mg/L	Free	Total	mg/L	Sulfide	
							Free	Total									Free	Total
0	34.2	12.59	27.27	0.023	0.178	44.4	0.17	1.37	—	—	—	15.26	26.34	0.010	0.122	147.8	0.87	2.66
7	26.4	11.31	26.20	0.026	0.109	26.4	—	2.08	34.0	13.89	25.08	0.161	0.868	120.5	0.75	4.57	—	—
14	26.4	10.74	25.91	0.012	0.303	15.3	—	—	38.1	15.17	25.05	—	1.359	85.4	—	3.40	—	—
21	20.9	12.75	26.13	0.023	0.117	17.4	—	—	37.2	14.99	26.57	0.237	2.167	93.4	—	—	—	—
28	13.8	12.77	26.35	0.028	0.369	—	—	4.10	39.1	15.15	24.82	0.112	3.615	—	6.19	17.81	—	—
35	22.8	12.75	23.84	0.043	0.543	22.5	—	—	55.6	14.18	23.97	0.313	3.585	147.8	—	—	—	—
42	15.4	11.20	39.05	0.011	0.094	13.9	—	—	51.4	14.22	24.47	0.378	3.708	93.4	—	—	—	—
49	25.7	10.56	27.38	0.019	0.501	14.1	—	—	57.4	14.85	24.91	0.136	4.290	209.9	—	—	—	—
56	17.8	14.79	25.69	0.028	0.187	7.5	—	—	58.1	17.33	24.84	0.356	4.375	196.9	—	—	—	—
67	21.5	12.41	27.37	0.039	0.074	—	—	—	55.8	14.18	27.09	0.362	4.345	—	—	—	—	—

第3表Ⅱ 底層水の溶存酸素の低下（7月12日～9月17日）

経過 日数	標準泥		悪化泥		流通海水	
	D. O. cc/L	%	D. O. cc/L	%	C. O. cc/L	%
0	2.800	76.2	2.715	73.9	3.676	100
1	3.167	95.7	3.157	95.4	3.309	100
3	2.667	71.6	1.313	35.4	3.724	100
4	3.550	93.2	2.597	68.2	3.810	100
5	3.528	93.3	2.581	68.2	3.782	100
7	3.848	93.6	0.398	9.6	4.113	100
14	2.840	91.0	2.640	84.6	3.120	100
21	2.263	72.9	—	—	3.102	100
28	2.577	94.5	2.287	83.8	2.728	100
35	0.928	54.4	0.502	29.4	1.705	100
42	1.425	88.9	1.413	88.1	1.603	100
49	1.400	95.5	1.038	70.8	1.466	100
56	4.051	96.3	3.920	93.2	4.205	100
67	3.320	78.1	2.720	64.0	4.250	100

結果より底質悪化の傾向と溶存酸素の低下は必ずしも一致せず、初期における溶存酸素の低下は流入海水が泥質と接触し、少量の浮上泥質の攪拌、沈降などに起因しているものと考えられ、その後硫化物の生成により溶存酸素の低下が見られ、溶存酸素の消費は悪化泥においても30~40%の如きある程度の平衡を保っているのは何等かの関係があるように考えられ流通海水と泥質との接触に、また底層水中の硫化物は量的に少ないためか認めることが出来なかったが、泥質中に多量の硫化物があれば泥質との攪拌により、底層水中の硫化物は極めて多量に現われて来る。

3. 間隙水の溶出、置換について

実験2のBによれば間隙水中に多量の硫化物が認められるのに、底層水中に硫化物を得られなかったことより間隙水の溶出、

置換がどのように行われるものかを知るために、第1図Bに示す装置を用い、実験方法としては Rhodamine Bの海水溶液中に試泥を入れ充分に均質となし、放置により泥質を沈降せしめたものを装置に満し、海水を流通して一定時間に海水を除き、泥質の一部を取り上げ遠心分離による上澄液中の Rhodamine Bを初期の上澄液中の Rhodamine Bを標準として日立製分光光度計を用い、その吸光度の低下より間隙水の海水による置換とした。

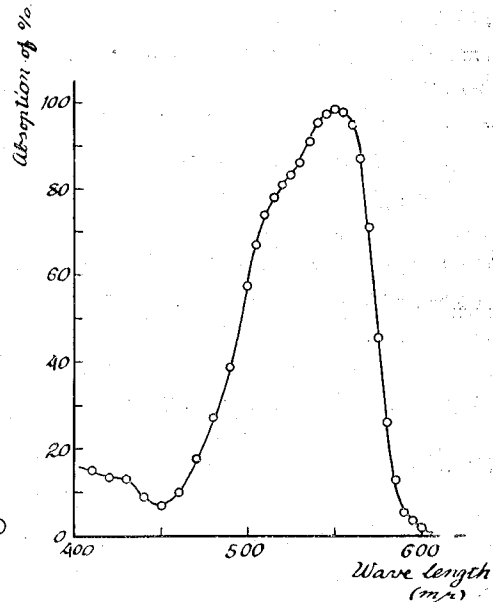
A. Rhodamine B液の波長選択性

Rhodamine B 海水溶液の分光光度計による各波長の吸収率を第2図に示し、最大吸収率を示す 550m $\mu$ の波長を用いて行うこととした。

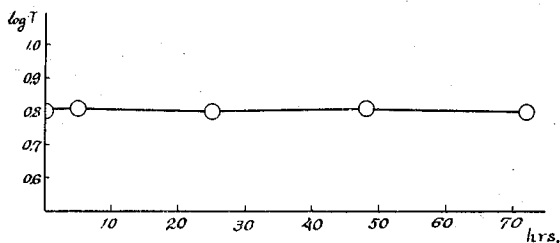
B. 泥質中の Rhodamine B 溶液の吸光度の変化。

間隙水の置換を測定するに当り Rodamine Bが泥質中で、なんらかの影響を受けるか否かを検するため、Rhodamine B 海水溶液中に均質化、放置沈降した泥質を瓶に取り密栓して保存し、一定時間に振盪混和を行い一部取り出し、遠心分離上澄液を光度計によ

第2図 Rhodamine B 海水液の波長と吸収率の関係



第3図 泥質中の Rhodamine B 溶液の吸光度の変化



り吸光度の変化を測定し、使用可能時間を求め、その結果を第3図に示す。その結果より測定した範囲内の72時間の間では殆んど変化はなく、誤差も僅少であることを認めた。

#### C Rhodamine B 海水溶液の海水稀釈との関係

泥質の遠心分離上澄液を原液として海水を用いて順次稀釈をなし、光度計にて吸光度を測定の結果第4図の如く直線となり Lambert の法則の適用が出来、Rhodamine B 含量は吸光度に比例することが認められた。

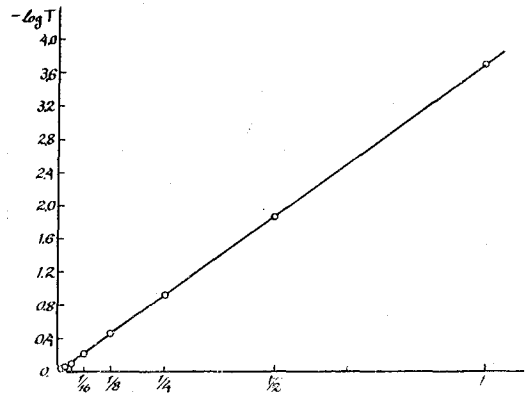
#### D 砂質及び泥質中の間隙水の置換

第1図Bの装置に Rhodamine B を含む海水に沈降せしめ、従って間隙水の中に色黒を含んだ砂質及び泥質をそれぞれ満し、5.5cm/sec. の流速及び0.15cm/sec. 流速における色素置換の状態を第5図に示す。

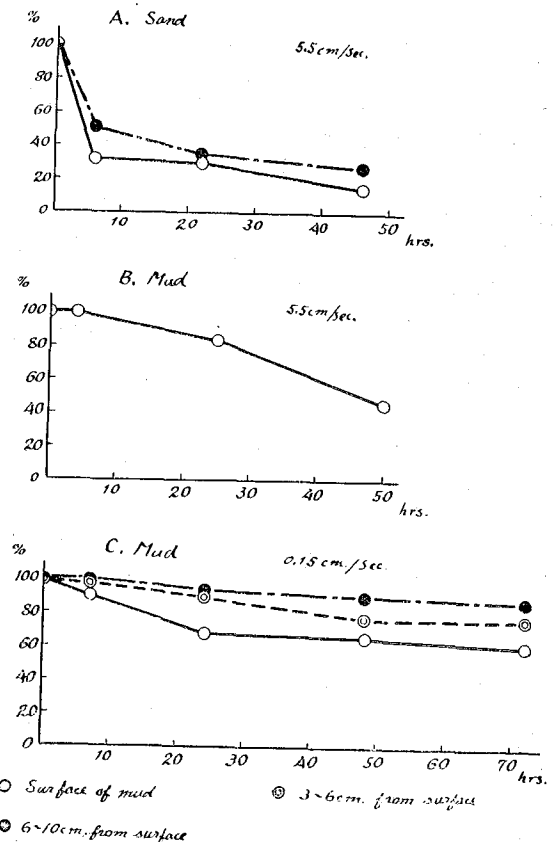
結果より見ればA, B図の比較により50時間後砂質で約80%, 泥質で60%の置換の値を示すように底質の粒度の大きさが置換に関係し、また表層は底層より大きいことが見られ、更に間隙水の置換はB, Cの両図より流速に関係する傾向があることも解る。

今までの結果を総合して考えた場合一応海域における底層の流速を0.1ノット(約5cm/sec)程度とした場合、間隙水の置換は表層において約60%であることから、前に示した有機物5%混入の如き悪化底質におけるC. O. D. 200mg/L Sulfide 17.8mg/L. の間隙水でも時間当りの置換は小さく間隙水の置換により底層水を急速に完全に汚染するものとは思われず、悪化底質による底層水への影響は、しばしば見られる一般的底質のように泥表より1cm程度の深さまでの酸化層が出来ていると同様に、泥表1~2cm, 程度の還元泥が影響の主原因となり溶存酸素が約30~40%減少する程度であろうが、多量の有機沈降のある場合、または海水の交換が悪い地域であれば、更に種々の影響が重なるものと思われる。

第4図 Rhodamine B 溶液の稀釈と吸光度との関係

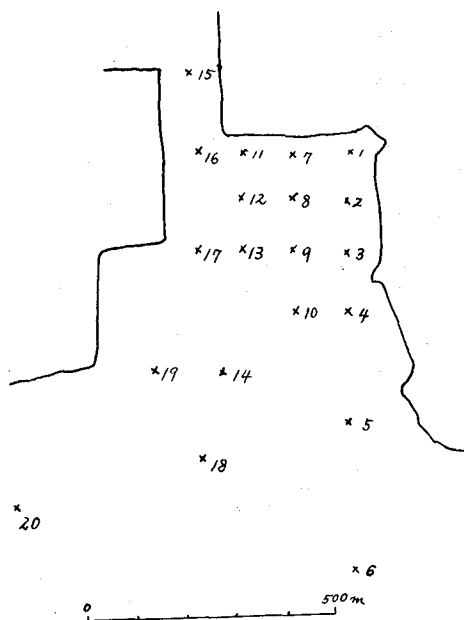


第5図 間隙水の置換と時間との関係



このことは第6図に示す広湾におけるパルプ工業の廃水分散域に見られるように、湾奥のため海水の置換もよくない環境に多量の有機沈降物を含む廃水のため第4表に示すように浮遊物はある区域に多量に沈降し底質を非常に悪化し、殊に多量の硫化物が生成されているのが見られ、先に著者などが提唱したC.I曲線より見れば、底質は腐敗泥の傾向をたどり、廃水自体の影響もあるうが奥部の底層水の溶存酸素は外部に比較して非常に減少し、干潮時に水深の減少による水圧の低下のため底質よりメタンなどが浮上し、更に船舶の交通による波浪が海底までに及ぶ場合底層が攪拌されて、先きに述べたように硫化物を多量に含む間隙水の底層水への溶出などのため溶存酸素の減少を助長しているのが見られる。

第6図 広湾調査st図



第4表 広湾における底質の性質 (32—8—29日)

st.	C. O. D mg/g	I. L, %	乾物 %	硫化物全 mg/g	間隙水 C. O. D mg/L	底層水中 D. O cc/L
1	27.07	5.40	35.82	3.610	618.9	0.170
2	31.26	31.45	19.46	2.900	—	0.334
3	110.25	20.79	22.42	3.070	209.9	
4	99.67	19.65	25.18	4.634	—	
5	20.33	8.99	46.77	0.438	31.4	
6	15.70	8.32	50.87	0.612	25.1	
7	121.33	22.94	24.76	3.811	—	1.831
8	59.22	24.83	21.19	4.294	279.0	1.294
9	100.50	18.43	23.84	3.343	497.8	
10	68.06	14.98	31.29	2.611	365.9	
11	145.61	25.56	22.46	3.909	—	0.772
12	107.85	18.47	22.39	2.972	575.9	2.179
13	73.80	16.03	27.31	2.664	545.4	
14	52.90	14.74	30.91	1.252	163.3	
15	76.48	18.50	35.80	2.525	596.5	
16	85.92	13.43	25.45	2.098	427.2	0
17	81.36	15.32	24.07	3.218	278.9	0
18	18.05	10.26	33.70	0.866	44.9	
19	27.46	8.70	44.31	0.492	172.2	
20	19.90	8.20	43.00	0.348	170.4	

影響外域の層別D. O.

深度 m	D. O. cc/L
0	5.781
1	5.777
2	5.572
3	5.038
4	5.046
5	4.840