汽水湖沼である宍道湖における成層に伴う貧酸素化と COD (Mn) との関係

山 室 真 澄^{*,†} 神 谷 宏^{**} 石 飛 裕^{***}

Relationship between Hypoxia Due to Stratification and COD (Mn) at Brackish Lagoon, Lake Shinji

Masumi YAMAMURO^{*,†}, Hiroshi KAMIYA^{**} and Yu ISHITOBI^{***}

* Geological Survey of Japan, AIST, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan

** Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, 582-1 Nishihamasadocho, Matsue 690-0122, Japan

*** Environmental Research Organization for Nature and Human Being, 200 Nishimochidacho, Matsue 690-0815, Japan

Abstract

To elucidate the mechanism underlying the development of hypoxia, we observed the in situ consumption of oxygen at the bottom of a lake and carried out an oxygen consumption experiment using lake sediments and bottom water at an oligohaline brackish lagoon, Lake Shinji. We also measured the decreases in the indices of organic materials (COD (Mn), COD (Cr) and TOC) on the basis of the decrease in dissolved oxygen concentration. During the in situ observation of the bottom of the lagoon, the polyhaline water supplied by a neighboring polyhaline lagoon, Lake Nakaumi, showed an increase in oxygen concentration due to the supply of oxygen from surface water. Because the intensity of hypoxia at the observation point was correlated with the wind velocity, we assumed that the hypoxia occurs only when the circulation within the stratification becomes weak. The decrease in oxygen concentration in the sealed bottom water did not correspond to the indices of organic materials. It took more than two days for the dissolved oxygen concentration to decrease to a value near zero during the oxygen consumption experiment with bottom water and sediments. These results suggest that preventing the long-term stratification is more effective for preventing hypoxia than reducing the organic loads expressed in COD (Mn) for Lake Shinji.

Keywords: COD (Mn); COD (Cr); TOC; Dissolved oxygen concentration; Brackish water

1. はじめに

水中の有機物濃度が増加すると、その分解時に酸素が消費されて貧酸素化しやすくなる。日本では水域における有機物汚濁指標として、河川では生物化学的酸素要求量 (BOD)、湖沼および海域では化学的酸素要求量 (COD) を用い、水域毎に定めた基準値以下にすることが義務づけられている (「水質汚濁に係る環境基準について」環境庁告示第 59 号, 1971 年 12 月 28 日)。

BOD は光を遮断した状態で、一定容積の容器内の水試料を 20℃ で一定期間 (通常 5 日間) 保った場合の、溶存酸素の消費量として計測される。これに対して COD は、水中の有機物を酸化剤で分解する際に消費される酸化剤の量を酸素量に換算したもので、世界的には重クロム酸カリウムで酸化する方法 (以下、COD (Cr)) が一般的だが、日本では湖沼においては日本工業規格 K0102 (工場排水試験方法) に準拠して、硫酸酸性で過

マンガン酸カリウムにより沸騰水浴中 (100℃) で 30 分間反応させたときの消費量を測定し、試料中の有機物の汚濁度を算出する (以下 COD (Mn))。

河川では BOD、湖沼では COD (Mn) が使われることについて、河川は流下時間が短く、その短い時間内に河川水中の酸素を消費する生物によって酸化されやすい有機物を問題にすればよいのに対して、湖沼は滞留時間が長く、有機物の全量を問題にする必要があること、また湖沼には光合成により有機物を生産し、酸素の消費・生成を同時に行う藻類が大量に繁殖していることから、BOD の測定値が不明瞭になることなどによるとされる¹⁾。しかし COD (Mn) と COD (Cr) による各種有機物の酸化率を検討した報告では、COD (Cr) はおおむね 100% であるのに対して、COD (Mn) は酸化力が非常に弱く、これを有機物の指標とするには問題が大きいことや、諸外国における COD (Cr) と比較できないとの問題点が、COD (Mn) が環境基準として設定された 1971 年以前か

* (独)産業技術総合研究所地質情報研究部門 〒305-8567 つくば市東 1-1-1 第 7 事業所

** 鳥根県保健環境科学研究所 〒690-0122 松江市西浜佐陀町 582-1

*** 自然と人間環境研究機構 〒690-0815 松江市西持田町 200

† 連絡先: yamamuro@k.u-tokyo.ac.jp

ら指摘されていた²⁾。

水中の有機物濃度の増加は、酸素の消費を増やす方向で貧酸素化をもたらす。一方、酸素消費が少なくても、酸素供給が少なれば貧酸素化は進行する。湖沼や内湾などの閉鎖性の強い水域では、水が成層することにより、表層からの酸素供給が著しく減少する。とくに汽水湖沼や内湾の河口近くは塩分成層が生じやすいことから、有機汚濁負荷の増加による酸素消費速度の増加よりも、成層による酸素供給速度の減少の方が貧酸素化への寄与が大きい可能性がある³⁾。

このように貧酸素化をもたらす有機汚濁負荷の指標として日本で環境基準とされているCOD (Mn)については様々な問題点が指摘されていることから、環境省に設けられた「今後の水環境保全に関する検討会」において、河川や湖沼でも海域と同様に底層溶存酸素濃度や透明度・透視度などCOD (Mn)を補完する指標の検討を行うほか、汽水域の扱い等の検討を進める必要があるとしている⁴⁾。

以上の背景から本研究では、①COD (Mn)は貧酸素化をもたらす有機物の指標として適切かどうか、②汽水湖沼での貧酸素化は、水中の有機物濃度の削減によって防ぐことができるか、の2点を検討した。

2. 方法

2.1 調査水域

本研究は湖沼水質保全特別措置法の指定湖沼のひとつである、島根県の宍道湖で行った (Fig. 1)。宍道湖は、島根県東部に位置する全国第6位の面積 (81.8 km²) を有する湖で、1級河川斐伊川水系の下流域を構成し、大橋川を介して、同じく指定湖沼である中海とつながっている。斐伊川水系には大小200以上の河川があるが、宍道湖へは斐伊川をはじめ約30の河川が直接流入する。うち斐伊川が淡水流入量の7割を占める。宍道湖・中海では、斐伊川などの流入河川から淡水が、日本海から境水道を通じて海水が流入することで汽水域を形成し、宍道湖の塩分は3.7 PSU、中海の塩分は上層が15.5 PSU、下層が27.6 PSUである⁵⁾

Fig. 1 Sampling points in Lake Shinji and neighboring water area in 2005. Numbers in the lagoon denote the water depth (m).

2.2 宍道湖現場における酸素消費過程

宍道湖における高塩分水の侵入状況と酸素消費過程の現場観測を行った。まず2005年8月1日から18日まで、自記記録式溶存酸素計 (三洋測器製, MDO) と自記記録式電気伝導度計 (アレック電子社製, COMPACT-CT) を用いて、湖心部S3地点 (Fig. 1) で観測を行った。センサーの設置位置は湖底から0.4 mとした。

次に2005年9月8日から10月11日まで、Fig. 1に示した4地点において観測を行った。S13地点では湖底上0.5 m, 1.0 mで電気伝導度、湖底上0.5 mで溶存酸素濃度を測定した。S1地点では湖底上0.2 m, 0.4 m, 0.6 m, 0.8 m, 1.0 mで電気伝導度を、0.4 mで溶存酸素濃度を測定した。S12地点では湖底上0.2 m, 0.4 m, 0.6 m, 0.8 m, 1.0 mで電気伝導度を測定した。S3地点では湖底上0.2 m, 0.4 m, 0.6 m, 0.8 m, 1.0 mで電気伝導度を、0.4 mで溶存酸素濃度を測定した。測定間隔は10分に設定した。電気伝導度はアレック電子社製COMPACT-CT、溶存酸素濃度はアレック電子社製小型メモリー式溶存酸素計 (COMPACT-DOW) と光学式メモリー溶存酸素計 (COMPACT-OPTODE) を使用した。溶存酸素濃度の観測値のうち、スパイク状に10 mg・L⁻¹以上にまで上昇している部分はノイズとして削除した。

2.3 宍道湖における酸素消費過程に関する実験的検討

宍道湖湖心部 (S3地点) の堆積物と底層水を対象に、堆積物と底層水を合わせた系と底層水だけの系を実験室に再現した。検討対象は堆積物と底層水それぞれの酸素消費への寄与、また底層水については加えて有機物指標 (COD (Mn), COD (Cr), TOC) との関係とした。

2005年8月23日にS3地点でセンサーによる水質観測を行ってから、柱状堆積物と底層水を採取し、「堆積物と底層水 (= コア)」、および「底層水 (= 密栓瓶)」だけの系を準備した。堆積物採取直前にバンドーン型採水器を用いて底層水を採水した。柱状堆積物は専門のダイバーを雇用して採取した。堆積物直上水の高さは、予備実験により、スターラーの攪拌によって堆積物表面が巻き上がり、かつ直上まで水が攪拌される深さとして40 cmが得られていた。このため堆積物はアクリル管 (内径84 mm 高さ102 cm) の下から60 cmの位置にビニールテープを巻き、その位置まで差し込んで採取するようにしたため、2本の柱状堆積物の直上水の高さは約40 cmであった。

実験室に持ち帰った底層水は30分曝気して飽和にしたものを500 mL容量の密栓瓶8本に分注し、残りの底層水についてCOD (Mn), COD (Cr) およびTOCの測定を行った。現場底層水の水温が約28℃だったので、28℃暗条件で密栓瓶をインキュベートし (三洋電機株式会社製インキュベーターMIR-553), 4, 7, 9, 14日後にそれぞれ2本ずつ溶存酸素濃度, COD (Mn), COD (Cr) およびTOCの測定を行った。測定方法は溶存酸素濃度が隔膜電極法 (東亜ディーケーケー株式会社製DO-55G), COD (Mn) がJIS K 0102 17, COD (Cr) がJIS K 0102 20, TOCがJIS K 0102 22.2 (測定装置: 島津製作所TOC-5000) を用いた。COD (Cr) の測定はJIS K 0102に従うと塩化物イオンのマスキングに硫酸水銀を0.4 g添加するようになっているが、今回の実験では硫酸水銀を3.0 gと過剰に添加した。

柱状堆積物は表面が攪乱されないように静かに底層水を抜き、密栓瓶に分注したものと同一、飽和にした底層水を注入した。アクリル管内部は溶存酸素計(東亜ディーケーケー株式会社製, DO-55G)に付属するスターラーで常時攪拌した。実験開始前にも、直上水中の懸濁物の動きから、堆積物直上まで攪拌されていることを確認した。アクリル管には気密性を保ったまま溶存酸素電極が取り付けられ、水温 28℃ における溶存酸素濃度の時間変化が観測された。水温の制御にはヤマト科学株式会社製クールライン CLH300 を使用した。

秋季には柱状堆積物を用いた同様の実験を 2005 年 11 月 25 日から 27 日まで行った。

3. 結果

3.1 宍道湖現場における高塩分水の侵入および酸素消費過程

2005 年 8 月に行った湖心部 S3 における電気伝導度・溶存酸素濃度の観測結果、および風速⁶⁾の関係を Fig. 2 に示す。表層と底層の電気伝導度の差から、調査期間中は常に塩分成層が形成されていると考えられた。このとき底層の溶存酸素濃度は一様に減少、もしくは貧酸素化しているのではなく、高塩分水の流入に伴う溶存酸素濃度の上昇³⁾(8 月 4 日, 16 日)や、風によって成層下部へ酸素が供給されている可能性が示唆された。とくに、8 月 10 日から 8 月 15 日にかけては下層への高塩分水の侵入はなく、成層内部は停滞していたと考えられた。しかし、溶存酸素濃度は 1 日単位で増加減少を繰り返していた。この期間は海陸風が吹いており、昼間に $8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の風が吹き、夜間は風がやむパターンを繰り返していた。下層の溶存酸素濃度は日中に風が強くなると少し時間をおいて上昇し、風がやむ夜間に減少する傾向が見られた。成層状態で風が吹いた場合、成層の上層は風と同じ向きの流れが生じ、成層下部は補償流として風と反対方向の流れが生じるので³⁾、境界における摩擦によって溶存酸素の豊富な上層から下層への酸素の供給があると考えられる。したがって、この期間における下層の溶存酸素濃度の上昇は、風に駆動された塩分躍層上部からの酸素供給によると考えられ、風によって下層の溶存酸素濃度が上昇する現象があることが明らかとなった。以上より、この期間における溶存酸素濃度は、風による酸

Fig. 2 Change in the dissolved oxygen concentration (---), electric conductivity 40 cm above the bottom (—) and surface (●) at S3 of Lake Shinji and wind velocity (gray bar) observed at Matsue Local Meteorological Observatory⁶⁾ during August 2005.

素の供給と、堆積物等による酸素消費とに対応して変動し、このときの風速と溶存酸素濃度の変動から、風速 $8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の風により成層内部へ酸素が供給されると考えられた。

2005 年 9 月 8 日から 10 月 11 日まで行った観測では、8 月に行った調査とは異なり、溶存酸素濃度(湖底上 40 cm)が、 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ を下回ることがほとんどなかった(Fig. 3)。10 月 2 日以降は顕著な塩分成層が継続していたが、8 月にしばしば観測されたような、 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ を下回る貧酸素化は生じなかった。

宍道湖出口にあたる S13 地点では電気伝導度の変動が大きく、中海からの高塩分水が頻繁に侵入していたと解釈された(Fig. 4)。S13 地点では高塩分水の流入と同時に溶存酸素濃度が低下する場合(例えば Fig. 4 の 9 月 23 日)と、溶存酸素濃度が上昇する場合(Fig. 4 の 9 月 26 日午後)が観測された。このため、電気伝導度と溶存酸素濃度にはほとんど相関がなかった($r^2=0.02$)。

9 月 20 日から 9 月 30 日までの S13 (湖底上 50 cm) および S13 より 2.6 km 上流の S1 での電気伝導度(湖底上 20 cm) および溶存酸素濃度(湖底上 40 cm)を検討したところ、9 月 23 日午前 0 時に S13 を通過した高塩分水は、同日 6 時 40 分に S1 に到着していた(Fig. 5A)。また、S13 では高塩分の通過とともにほぼ無酸素となっていたが、S1 到着時には溶存酸素濃度が回復していた(Fig. 5B)。この原因として、中海から湧昇した貧酸素化した高塩分水は、堆積物上を移動するにつれて上層との境界からの酸素供給が堆積物での消費を上回り、溶存

Fig. 3 Change in the dissolved oxygen concentration 40 cm above the bottom (bold gray line) and electric conductivity 20 cm above the bottom (dashed line) and 60 cm above the bottom (solid line) at S3 of Lake Shinji during autumn 2005.

Fig. 4 Change in the dissolved oxygen concentration (dashed line) and electric conductivity (solid line) 50 cm above the bottom at S13 of Lake Shinji during autumn 2005.

酸素濃度が上昇したためと解釈された。

湖心部 S3 では 10 月 2 日から 10 月 10 日まで頻繁に高塩分水が侵入していた (Fig. 3)。S3 における電気伝導度、溶存酸素濃度、および風速に関して検討を行ったところ、底層 40 cm に達する高塩分水の顕著な侵入が 5 回認められ、10 月 7 日以外の 4 回の侵入において溶存酸素濃度が上昇していた (Fig. 6)。また、風速 $6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度の風が吹く場合も溶存酸素濃度は上昇しており、8 月に行われた調査 (Fig. 2) と同様の現象が確認された。

3.2 宍道湖における酸素消費過程に関する実験的検討

3.2.1 夏季の結果

柱状堆積物と底層水を採取した 2005 年 8 月 23 日 9 時の湖心では、水深 4 m 以深に高塩分水が存在し、水深

Fig. 5 Change in electric conductivity (A) and dissolved oxygen concentration (B) at S1 (—) and S13 (---) of Lake Shinji. Electric conductivity was measured at 20 cm above the bottom at S1 and 50 cm above the bottom at S13. Dissolved oxygen was measured at 40 cm above the bottom at S1 and 50 cm above the bottom at S13.

Fig. 6 Change in the dissolved oxygen concentration 40 cm above the bottom (----) and electric conductivity at 20 cm (---), 40 cm (—) and 100 cm (—) at S3 of Lake Shinji and wind velocity observed at Matsue Local Meteorological Observatory⁶⁾ (gray bar) during autumn 2005.

5 m 以深では貧酸素化していた (Fig. 7)。

曝気した底層水を各コアに注入した直後の溶存酸素濃度は、コア 1 で $7.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、コア 2 で $7.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。堆積物直上水の溶存酸素濃度は、8 月 23 日 12 時から夕方まで 30 分おき、以後、夜間をのぞき 1 時間毎に測定した。堆積物直上水における溶存酸素濃度は、実験開始から 6 時間は線形で減少したが、時間が経過するにつれて減少速度が低下し、実験を終了した 8 月 27 日午前 9 時にはコア 1 で $0.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、コア 2 で $0.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ まで低下した (Fig. 8)。

上記実験では堆積物と底層水の双方によって酸素が消費されている。そこで底層水だけの酸素消費速度を測定し、合わせて酸素消費過程が COD などの有機物指標の値にどのように反映されているのか、密栓瓶での濃度変化に基づいて検討した (Table 1)。密栓瓶には空気曝気により飽和させた底層水を入れたが、2 週間後には溶存酸素濃度は $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ にまで低下していた。この時 TOC は 9 日間で $3.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ から $2.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ に減少したが、14 日後は 9 日後より若干増加していた。COD (Mn) は 9 日間で $4.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ から $4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ に減少し、TOC 同様、14 日後は 9 日後より増加して、実験開始時より高い $4.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となった。

COD (Cr) について炭素で換算すると、理論上は TOC の約 2.7 倍の値となる。しかし、今回得られた COD (Cr) の数値はそれより大きく (Table 1)、塩化物イオンの影響²⁾が疑われた。COD (Cr) の測定は JIS

Fig. 7 Vertical profile of the dissolved oxygen concentration ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (solid circle) and electric conductivity ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) (open circle) at station 3 of Lake Shinji at 9AM 23 August 2005.

Fig. 8 Change in dissolved oxygen concentration in the experimental set from 23 to 27 August 2005. Core 1: open circle, Core 2: solid circle.

K 0102 に従うと塩化物イオンのマスキングに硫酸水銀を 0.4 g 添加するようになっており、この添加量で $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の塩化物イオンをマスキングできるとしている。しかし宍道湖水の塩化物イオンは $800 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ を超えること、また共存する塩化物イオンの 10 倍量の硫酸水銀を添加すればマスキングされるとされていることから⁷⁾、今回の実験では硫酸水銀を 3.0 g と過剰に添加した。この量で $6,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の塩化物イオン（電気伝導度で $20.4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）をマスキングできることになる。この方法で塩化物イオンの影響を排除できていたかを確認するために、サンプル水に塩化ナトリウムを加えることで、COD (Cr) の値がどのように変化するかを検討した。その結果、COD (Cr) の測定値と電気伝導度との間には正の相関が認められ (Fig. 9, $r^2=0.98$)、塩分の影響が除去されないことがわかった。

実験に使用した宍道湖水は電気伝導度がすべて $17.1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ であったため、Fig. 9 で得られた関係式の傾きを用いて、COD (Cr) の測定値について塩化物イオンの影響を補正したところ、測定開始時は $5.94 \pm 0.43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、4 日後が $7.60 \pm 0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、7 日後が $7.30 \pm 0.07 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ となった。塩分補正の有無に関わらず、測定開始から 4 日後、7 日後の COD (Cr) の値は、溶存酸素の値からは有機物分解が進んでいると考えられる

にも関わらず、逆に増えていた。

密栓瓶での溶存酸素濃度 (Table 1) は、実験開始後 4 日目が $6.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、7 日目が $5.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ で、14 日目に $1.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ に減少していた。この結果から 4 日目から 14 日目と 7 日目から 14 日目の減少量から酸素消費速度を計算すると、 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ および $0.68 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ となった。

堆積物と底層水を合わせた系では、93 時間後にコア 1 で $7.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、コア 2 で $6.82 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ の酸素濃度低下が生じていた (Table 2)。この減少速度を 1 日当たりに換算すると酸素消費速度は $1.79 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ となる。したがってこの実験系においては、底層での酸素消費のうち、約 3 割が底層水で消費されていたことになる。

3.2.2 秋季の結果

2005 年 11 月 25 日 13 時から 27 日 16 時まで、宍道湖心部の堆積物と底層水による酸素消費実験を夏季と同様に行った。実験水温も前回同様の 28°C 前後に保った。

溶存酸素濃度が少なくなるほど消費速度が小さくなる状況は、夏季に観測されたパターンと一致していた (Fig. 10)。また溶存酸素濃度が 0 になるまでの期間で除した酸素消費速度はコア 1 で $66.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、コア 2 で $61.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ であり (Table 3)、夏季に測定された速度 (Table 2) の 1.4 倍であった。

Table 1 Change in the various indicators of organic materials and dissolved oxygen in the air tight bottle.

Duration	COD (Mn)			COD (Cr)			TOC			Dissolved oxygen		
	Mean	SD	n	Mean	SD	n	Mean	SD	n	Mean	SD	n
Initial	4.20	0.01	2	20.7	0.43	3	3.01	0.12	3			
4 days	4.12	0.03	4	22.3	0.44	2	2.98	0.23	6	6.27	0.34	2
7 days	4.12	0.05	4	22.1	0.07	2	2.75	0.13	5	5.94	0.11	2
9 days	4.04	0.01	4				2.64	0.16	6	3.92	0.54	2
14 days	4.35	0.05	4				2.73	0.12	6	1.16	0.06	2

Fig. 9 Relation between electric conductivity and COD (Cr) using sample water.

Table 2 Oxygen consumption rate in the sediment-bottom water system using the acrylic cores (d=84 mm) in August 2005.

	Core 1	Core 2
Height of the water column (cm)	61.7	58.8
Decrease of dissolved oxygen in 93 h ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7.01	6.82
Oxygen consumption rate ($\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.26	0.24
Oxygen consumption rate ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	46.5	43.1

Fig. 10 Change in dissolved oxygen concentration in the experimental set from 25 to 27 November 2005. Core 1: open circle, Core 2: solid circle.

Table 3 Oxygen consumption rate in the sediment-bottom water system using the acrylic cores (d=84 mm) in November 2005.

	Core 1	Core 2
Height of the water column (cm)	47.1	43.0
Decrease of dissolved oxygen in 48 h ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	6.82	6.86
Oxygen consumption rate ($\text{mg} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.37	0.34
Oxygen consumption rate ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	66.9	61.5

4. 考察

4.1 酸素欠乏を招く有機物の指標としての COD (Mn) の有効性

島根県保健環境科学研究所が観測した 1999～2008 年度までの 10 年間の宍道湖全観測地点の底層水（湖底から 0.5 m）の各年度の COD (Mn) 値は、平均すると $4.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった（島根県保健環境科学研究所報, 1999～2008）。酸素消費速度の分析に用いた底層水の COD (Mn) 値は $4.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であり（Table 1）、平均的な濃度に近い底層水で実験を行ったと言える。

密栓した宍道湖底層水では、酸素が消費されるのに伴って、TOC 濃度は実験開始時より終了時の方が少なくなっていたが、COD (Mn) や COD (Cr) は逆に増えていた（Table 1）。COD (Mn) が酸化剤により酸化されやすい有機物を測定することで酸素消費に結びつく有機物濃度を測定しているとの趣旨からは、全有機物濃度である TOC よりも COD (Mn) の方が、有機物分解過程において低くなる方向に進むはずである。実際には逆に高くなる方向に移行したことは、底層水中に二価鉄・二価マンガン・硫化物などが存在しており、それらによる化学的酸素消費が COD として分析されていた可能性を示唆している。

もともと COD (Mn) に当たる KMnO_4 消費量は、1877 年にコレラの発生に伴う井戸水の水質判定として用いられ、これを 1886 年に日本薬局方における常水の有機物指標として用いることになった。1906 年に日本薬学会飲料水検査法に定められ、1957 年に水道法の水質基準省令に示された。1985 年にはおいしい水の要件として $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ が示され、さらに 1992 年には快適水質項目の目標値として定められた。昭和 40 年代から水道水源における有機汚濁の進行が深刻になるとともに、トリハロメタン問題の発生に端を発した消毒副生成物の問題から、工程管理上の有機物指標としての位置づけが決定した。このように COD は、本来は飲用水の有機汚濁の指標として用いられたものであった。COD (Mn) が実水域での有機物指標に採用され、COD (Mn) 値を用いて環境基準を設定した理由として、当時の湖沼の信頼できる水質データとして、水道水源の湖沼に限られるものの、 KMnO_4 による COD データがあったことが大きな要因であると考えられている¹⁾。

近年は燃焼酸化－赤外線式 TOC 計（JIS K010222）の測定精度や操作性が向上したとして、有機物濃度そのものである TOC を指標とすべきとの考えもある⁸⁾。しかし有機物濃度についても、その何割が易分解性などの基礎的知見が不足していることから、水域の貧酸素化を防止するための基準として用いる目的であれば検討の余地がある。例えば北極海に流入する陸源溶存有機物の半減期は 7.1 ± 3.0 年と報告されている⁹⁾。また外洋における溶存態有機物の年代を成分別に測定した報告では、溶媒抽出された脂肪分が 6,400～17,100 BP（1950 年を BP0 とするように換算した年代）と最も古く、タンパク質や炭水化物様物質の年代は、現代～3,000–4,000 BP と差が大きかった¹⁰⁾。このとき懸濁態有機物では、脂肪もその他の物質もほぼ現代の値を示していた。このことから、外洋における溶存態有機物は海水中の炭素量とし

て大きな割合を占めるものの、その大部分が細菌による分解を受けにくい、したがって酸素消費につながりにくい物質である可能性が高い。

本研究の結果でも、実験開始から 4 日後から 14 日後に溶存酸素濃度は $6.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ から $1.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ へと $5.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 低下したが、その間の TOC 濃度の減少は $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ で、大部分は分解せずに残っていた（Table 1）。また、実験開始から 9 日後の TOC は $2.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ と、14 日後の $2.73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ よりも $0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 低い値になっていたが、これは測定誤差と考えられた。このことから溶存酸素濃度減少量 $5.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ に相当する TOC の $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ という減少量は、誤差を多く含むと考えられる。

以上から COD (Mn)・COD (Cr)・TOC のいずれの指標についても、酸素消費に結びつく有機物指標としてその水中濃度を削減目標値に用いることは、妥当ではないと結論される。

4.2 汽水湖・宍道湖において貧酸素化が生じるメカニズム

島根県保健環境科学研究所による 1999～2008 年度までの 10 年間の定期観測において、夏季に塩分成層が観測される場合、成層内部は例外なく貧酸素化していた（島根県保健環境科学研究所報, 1999～2008）。本研究における柱状堆積物を用いた夏季の実験では、溶存酸素濃度が $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ から $0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ に低下するまで 60 時間かかった（Fig. 8）。また秋季の実験でも、溶存酸素濃度がゼロになるまでに 50 時間前後を要しており（Fig. 10）、成層が形成されてから貧酸素化するまでに 2 日以上かかる可能性が示唆された。

好気条件にあった 3 月時の宍道湖湖心部堆積物を用いて、今回の実験と類似した装置で酸素消費実験を行った結果では¹¹⁾、 25°C における酸素消費速度が $81 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 、 30°C においては $88 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ であり、本研究で夏季に採取した柱状堆積物で得られた速度（Table 2）より 2 倍近く大きかった。このように既報¹¹⁾での酸素消費速度が本研究より大きかった原因として、既報¹¹⁾では溶存酸素濃度が比較的高い状態から初期の減少期間だけで消費速度を計算しており、今回のように溶存酸素濃度がゼロになるまでの期間ではないことが考えられる。

底層水だけの酸素消費速度と底層水・堆積物による酸素消費速度との比較から、宍道湖底層での酸素消費の約 7 割は堆積物によると考えられた（3.2.1 節）。堆積物の酸素消費（SOD）は溶存酸素濃度に依存し、溶存酸素濃度が低ければ SOD が小さくなること、また好氣的微生物による酸素の親和性に関する半飽和定数とは無関係に SOD の溶存酸素濃度依存性が生じ得ることが、境界層理論を応用して理論的に説明されている¹²⁾。このことから、成層が形成されてから貧酸素化するまでに 2 日以上かかる速度を与えた本研究の結果の方が、既報¹¹⁾よりも宍道湖の現場での速度に近いと考えられる。宍道湖湖心部の湖底上 20 cm の溶存酸素濃度を 11 月に連続測定した結果から得られた現場での酸素消費速度は $1.3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ($54 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) と報告されており³⁾、本研究の結果と整合的である。

溶存酸素濃度がゼロになるのに時間を要するとの実験結果は、現場での観測結果（3.1 節）とも整合的であった。

Table 4 Multiple linear regression analysis between dissolved oxygen concentration against three independent variables (temperature, EC, COD (Mn)).

	regression coefficient	standard error	standard regression coefficient	t	p
Temperature	-0.281	0.038	-0.633	-7.454	<0.0001
EC	-0.000318	0.000071	-0.376	-4.442	<0.0001
COD	1.439	0.419	0.29	3.435	0.0011

S13 地点から 2.6 km 湖心方向にある S1 地点に高塩分水塊が同日 6 時 40 分に到着した時、S13 地点で観測されていた溶存酸素濃度の低下は観測されず、この原因として、中海から湧昇した貧酸素化した高塩分水は、宍道湖堆積物上を移動するにつれて表層からの酸素の供給が底層での消費を上回り、酸素濃度が上昇すると解釈された。S3 地点では、高水温時の予備調査では底層の貧酸素化が風速の低下に対応して生じていたことから (Fig. 2)、底層水の貧酸素化は、成層内部の流動が弱くなった場合に酸素の消費が供給を上回って発生すると考えられた。そこで、宍道湖水の溶存酸素濃度が有機物量の指標である COD に対応しているのか、成層状況を左右する塩分 (= 電気伝導度) や水温に対応しているのかを、島根県保健環境研究所による 1998 年度から 2002 年度までの 5 年間の定期観測データを用いて検討した。

宍道湖湖心部 S3 地点底層水の溶存酸素濃度、水温、電気伝導度、COD (Mn)、および COD (Mn) の粒子態と溶存態 ($n=60$ 、ただし溶存酸素濃度は $n=59$) の観測結果を用いて相関行列を計算したところ、溶存酸素濃度と最も相関関係が強いのが水温 ($r=-0.66$, $p<0.0001$) で、次が電気伝導度 ($r=-0.45$, $p=0.000$) だった。水温と電気伝導度の間には相関関係が認められないので ($r=0.17$, $p=0.185$)、これらは独立に溶存酸素濃度に影響を与えていると考えられた。さらに、溶存酸素濃度を従属変数に、水温、電気伝導度、COD (Mn) を独立変数にして重回帰分析を行ったところ、溶存酸素濃度とこれら 3 変数との相関は $r=0.79$ と高かった。しかし、水温と電気伝導度では回帰係数が負の値であったのに対して、COD (Mn) では正の値であった (Table 4)。このことから、宍道湖底層での溶存酸素濃度低下に寄与しているのは COD (Mn) として測定されている有機物量ではなく、酸素供給量を減少させる密度成層化と酸素消費を増加させる微生物代謝の増加であり、それぞれの支配因子として塩分 (電気伝導度) と水温が密接に関連していると結論できる。

宍道湖においては密度成層の形成に伴い数日かけて湖底に貧酸素水塊が形成される過程が報告されている³⁾。本研究ではこの様子を実験で再現するとともに、有機物濃度の指標として長年用いられてきた COD (Mn) が、酸素消費と直接には結びつかないことを明確にした。

5. 結語

本研究の堆積物と底層水を用いた酸素消費実験の結果から、宍道湖の底層水では 28℃ という高水温であっても、溶存酸素濃度がゼロまで低下するのは数日かかることが分かった。また本研究において COD (Mn) と溶存酸素濃度を同時に測定することにより、宍道湖では COD (Mn) として測定される有機物の分解によって酸素消費量が増えることよりも、湖水が停滞することによ

り酸素の供給が減少することが原因で貧酸素化が起きていることが明確に示された。この時、湖水の停滞の原因は、塩分上昇による成層状態の強化であった。塩分が上昇すると溶け込める酸素の量も減少するので、宍道湖においては塩分の上昇は二重の意味で貧酸素化の頻度を大きくする方向に働くと考えられる。

宍道湖や隣接する中海のような汽水湖沼は、そもそも河口部に形成されることから陸域から流入する物質が集積する位置にあり、その有機物を利用する魚介類を多産する水域である。シジミ漁が盛んな宍道湖だけでなく、サロマ湖や浜名湖など、内水面漁業が盛んな湖沼は汽水湖沼に多い。このような水域では COD (Mn) を指標として有機物濃度を削減することにより貧酸素化を減らすという試みは、汽水湖沼本来の機能と齟齬を来す危険がある。

以上より、宍道湖のような富栄養化して生産性が高い汽水湖沼においては、COD (Mn) を基準とした負荷削減ではなく、成層の強固化を防ぐことが有効な水質保全対策になると結論する。

謝 辞

本研究は平成 17 年度河川整備基金助成事業「宍道湖底層における酸素消費過程の解明」の援助を受けて行われたことを記して謝意を表する。

(原稿受付 2010 年 8 月 25 日)

(原稿受理 2011 年 2 月 28 日)

参 考 文 献

- 1) 井出慎司, 今井章雄, 田中佐代子 (2006) 湖沼における有機物汚濁指標の歴史的背景と問題点, 用水と廃水, **48**, 235-245.
- 2) 徳平淳, 宇井純, 市川新, 近藤準子 (1970) 衛生工学者のための水質学 (11) - II 水質学各論 -, 用水と廃水, **12**, 90-100.
- 3) 中村由行, 井上徹教, 足立義彦, 石飛裕, 嘉藤健二, 山室真澄 (1999) 汽水湖沼における底層水質の急変現象と溶出の非定常過程, 海岸工学論文集, **46**, 1031-1035.
- 4) 今後の水環境保全に関する検討会 (2009) 今後の水環境保全の在り方について (中間取りまとめ), <http://www.env.go.jp/water/confs/fpwq/torimatome/02.pdf> (2011 年 2 月時点).
- 5) Kamiya, H., Ohshiro, H., Tabayashi, Y., Kano, Y., Mishima, K., Godo, T., Yamamuro, M., Mitamura, O. and Ishitobi, Y. (2011) Phosphorus release and sedimentation in three contiguous shallow brackish lakes, as estimated from changes in phosphorus stock and loading from catchment. *Landscape Ecol Eng*, **7**, 53-64.
- 6) 気象庁 気象統計情報, <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> (2011 年 1 月時点).
- 7) 橘治国, 真柄泰基, 那須義和 (1994) 7.2 化学的酸素消費量 (COD) 7.2.2 ニクロム酸カリウム法, 「水の分析 - 第 4 版 -」(日本分析化学会北海道支部編), pp.236-239, 化学同人, 京都.
- 8) 福島武彦, 相崎守弘, 松重一夫, 今井章雄 (1999) 湖沼の有機物指標, 水環境学会誌, **20**, 238-245.
- 9) Hansell, D. A., Kadko, D. and Bates, N. R. (2004) Degradation of terrigenous dissolved organic carbon in the western Arctic Ocean, *Science*, **304**, 858-861.
- 10) Loh, A. N., Bauer, J. E., and Druffel, E. R. M. (2004) Variable

- ageing and storage of dissolved organic components in the open ocean, *Nature*, **430**, 877-881.
- 11) 神谷宏 (1984) 底層における酸素消費速度について, 島根県衛

- 生公害研究所所報, **26**, 61-62.
- 12) 中村由行 (1993) 底質の酸素消費過程における濃度境界層の役割, 水環境学会誌, **16**, 732-741.

[論文要旨]

低鹹汽水湖である宍道湖における酸素消費過程の現場観測と、宍道湖湖心部堆積物と底層水を用いた酸素消費実験を2005年の夏季と秋季に行った。実験においては酸素消費と共に、有機物指標（COD（Mn）、COD（Cr）、TOC）の濃度がどのように変化するかを検討した。現場観測では、隣接する中海から湧昇する貧酸素化した高塩分水が、宍道湖堆積物上を移動するにつれて溶存酸素濃度が上昇する状況が観測された。また成層内部の溶存酸素濃度は風によって引き起こされる湖水の流動に影響されており、底層の貧酸素化は風速の低下により成層内部の流動が弱くなった場合にのみ発生すると考えられた。底層水を用いた実験では、溶存酸素濃度の減少と有機物指標との間に対応が認められなかった。底層水と堆積物を用いた酸素消費実験では、溶存酸素濃度がゼロになるまでに2日以上を要した。これらの結果から、COD（Mn）であらわされている有機物量を削減するよりも成層状態が長期に渡らない対策を立てる方が、宍道湖での貧酸素化の緩和に有効であると考えられた。

キーワード：COD（Mn）；COD（Cr）；TOC；溶存酸素濃度；汽水