

報 文

環境測定における過飽和溶存酸素への一考察

A Study on the Supersaturated Dissolved Oxygen
in the Environment

高岡 和 則*・吉村 忠与志*

ABSTRACT

The previous investigations of the environmental water frequently reported that a saturation of dissolved oxygen (DO%) in the water were larger than 100%, e.g., the high value such as 200%¹⁾. The diurnal changes of the supersaturated state of dissolved oxygen in the water was investigated by bubbling the air or oxygen gas into the water. The experimental results showed that the supersaturated phenomenon of dissolved oxygen in the river water were not caused by a dissolution of air or oxygen gas into the water, but by a photo-synthesis action of microorganism containing chlorophyll, such as algae, which evolves the oxygen gas.

摘 要

環境測定値の報告の中で溶存酸素飽和度 (DO%) が100%以上、例えば200%という高い値¹⁾が見られる。そこで、空気や酸素の吹き込み実験を行ない、溶存酸素 (DO) の過飽和状態での経時変化などを追求した。その結果、河川水の DO が過飽和状態となるのは、空気や酸素ガスの混入溶解によるのではなく、河川水中に酸素を発生する何かが存在することがわかった。それは藻類のようなクロロフィルを含む微生物が繁殖して光合成作用を進行させた結果であった。

1 緒 言

溶存酸素 (DO) とは、遊離の酸素ガスとして水中に溶けているものであり、水中に存在する化学的に活発な物質であり、自然環境においては、そこに生ずる化学変化を大きく左右する。従って、水中の溶存酸素を知ることは、水環境を考える上で欠くべからざるものといえる²⁾。

ところで、報告されている環境測定値をみると、水中の DO が異常に高い値、例えば25°Cで16 ppmという値が記載されていることがある。近年、DOメータなる便利な測定機器が開発され、その機器による測定値

が記載されているため、測定誤差が存在するのではないかと疑いたくなるような値である。そこで今回、著者らは、DOの過飽和状態の原因を検討し、環境測定における過飽和溶存酸素の是非を考察した。

2 実 験

2.1 試 水

著者所属機関の防火用水池 (深さ75 cm) から採水した水、福井県一級河川の日野川の白鬼女橋下にて採水した水、上水道水、そして蒸留作製した蒸留水をそれぞれ試水として使用した。

2.2 DOの測定

* 福井工業高等専門学校, 工業化学科

TAKAOKA, Kazunori, YOSHIMURA, Tadayosi
Department of Industrial Chemistry, Fukui Technical College.



図-1 DO過飽和水の作製方法

DO測定には、(株)日科機YSI57型DOメータを使用した。一定温度下の実験は恒温槽中で行なった。

2.3 DOの過飽和水の作製

上水道水を試水として1ℓをポリエチレンビン(3ℓ用)に採水して、20℃恒温槽中で約2時間放置後、図-1のような3種の方法でDOの過飽和水の作製を試みた。図-1-aの方法は20℃の試水にアスピレータを用いて空気を試水に吹き込むもの、図-1-bは前述と同じ20℃の試水をビンごと手にもち激しく振り空気を混入させるもの、図-1-cは同様の20℃の試水にポンペから酸素ガスを1kg/cm²の圧力で3分間吹き込み酸素ガスを溶解させるものである。

2.4 光照射

人工的光照射には、暗室で東芝メタルハライド灯(4MT-103H-B)を用い、光電池照度計(東芝SPI71型)で38000ルクスの光照射実験を行なった。

3 実験結果と考察

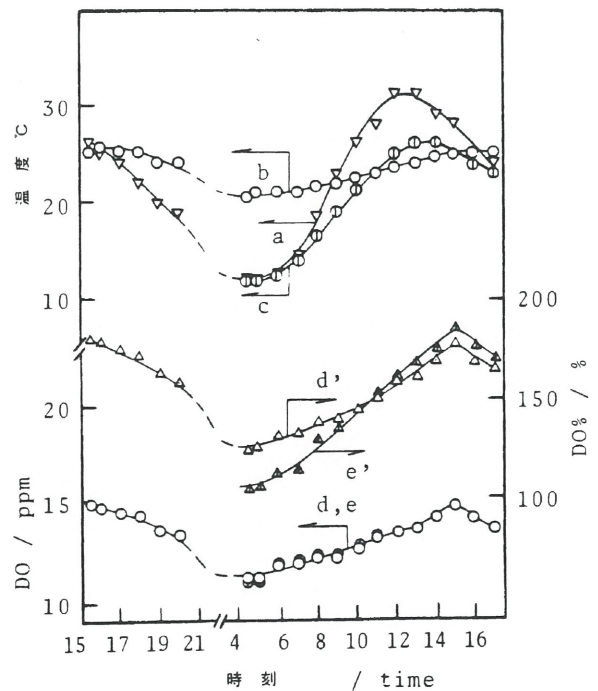
3.1 自然環境におけるDO値の変動

池沼の水温、pH、溶存酸素量(DO)などを測定してみると、1日のうちにかかなり変化することがわかっている。菊地(1930)³⁾、倉茂(1931)⁴⁾、洞沢(1932)⁵⁾、吉村(1937)⁶⁾、Weimann(1942)¹⁾をはじめ、戦後は、畑ら(1949)、伊藤ら(1955~1959)の研究が有名である⁷⁾。著者らにおいても *Microcystis* や *Scenedesmus* などの藻類が繁殖し、緑色を呈していた防火用水池の1日のDO値(深水10cmと40cm)と水温の変動を調べたので図-2に示す。この測定は昭和54年5月23、24日(晴れ)に行なわれたもので、気温が12時ごろがピークなのに対して、DO値は15時ごろに最高点に達していることがわかった。また、DO%の変動幅は102.8~176.2%であった。この変動は明らかに水中に存在する藻類の光合成作用と呼吸作用によ

るものである。すなわち、クロロフィルを有する藻類によって日光をとりこみ、式(1)の



光合成作用の反応に従い、水中の炭酸ガス(実際の河川水のCO₂ガス濃度は1ppm前後である⁸⁾)が消費され炭水化物が作られるとともに酸素が放出される。そのためにDOが過飽和状態となる。図-2の気温のピークに対するDOのピークの遅れは、式(1)の光合成反応の速度が気温や水温の上昇速度よりも遅いことによる



曲線 a, 気温; b, 深水40cmの水温; c, 深水10cmの水温; d, 深水40cmのDO値; e, 深水10cmのDO値; d', 深水40cmのDO%; e', 深水10cmのDO%

図-2 防火用水池の1日のDO値と温度の変化 (昭和54年5月の晴れた日に測定)

ものとする。日光がなくなる夜になれば、光合成は停止し呼吸作用だけが残る、式(1)の逆反応で酸素が消費され、炭酸ガスが水中に放出され、DOは減少する。

故に、藻類のようなクロロフィルを有する生物が生存している水中でDOを測定した時、異常に高い値を示すことがあることがわかった。

3.2 実験室的過飽和溶存酸素水

自然環境下において溶存酸素の異常に高い過飽和状態が存在することはわかったが、クロロフィルを有する生物の生存下以外では過飽和状態は起こらないのだろうか。そこで、実験室的にDOの過飽和状態の水の作製を試みた。図-1はその過飽和水の作成に用いた三種の方法を図示したもので、aは空気を吹き込むだけ、bは激振し空気を乳濁混入させる、そしてcは酸素ガスを吹き込む方法である。三種の方法によるDO飽和水のDO値を各吹き込み（攪拌）時間毎に測定した値（20℃）を表1に示す。その結果から、空気の吹き込みや激振混入法では、DOはあまり変化せず、このぐらゐの実験条件では過飽和状態にはならないことがわかった。しかし、酸素ガスを吹き込む法では吹き込む量に応じてDOが20ppmをはるかに越える高い値が測定さ

表1 三種の方法によるDO飽和水のDO値（20℃）（DO₂₀=8.7）

吹き込み攪拌時間 方法* (分)	DO値 (ppm)				
	0	3	5	30	60
a 空気吹込	8.7	-	8.7	8.7	8.7
b 激振混入	8.2	-	8.7	8.7	-
c 酸素吹込	8.7	>20**	-	-	-

* 図-1のDO飽和水の作製方法

** DOメータの目盛オーバー値

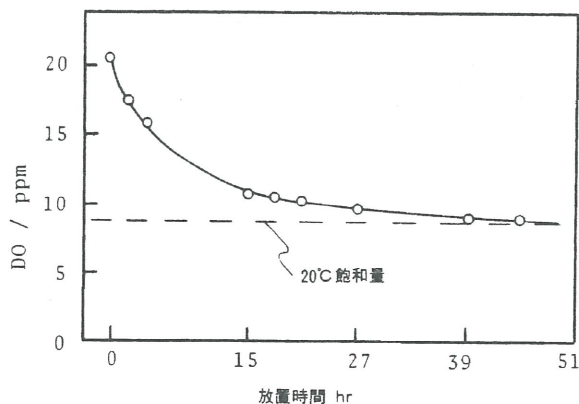


図-3 酸素ガスの過飽和水中のDO値の経時変化

れ、高い過飽和状態となることがわかったが、一定時間放置すると図-3のように飽和値に落ち着き、過飽和状態は維持されないことが明らかとなった。

以上のことから、河川水中への空気の混入や、堰のようなものによる攪拌作用だけではDOが過飽和状態とはならず水中に酸素を発生する何ものかが存在しない限り過飽和状態にはならないことがわかった。

3.3 溶解酸素ガスの逸散速度

先の酸素ガスの吹き込み実験で、一定時間後に溶解したはずの酸素ガスが逸散することがわかった。また、図-2で報告したように気温と水温とが1日のうちで逆転する現象が観察された。これらのことから、気温と水温との温度差が、酸素ガスの逸散速度にどう影響を及ぼすかを検討した。その結果を図-4に示す。この実験は、先程と同様に酸素ボンベから酸素ガスを試水8ℓに吹き込み、DO値が12.3ppmになった時から放置時間を測ってDO値の経時変化を測定した。試水温度は24℃と一定に保ち、実験を行なった暗室温度を32℃、19℃、13℃そして10℃と変えて測定したところ、図-4のような逸散速度の違いが観察された。

次に、この場合の逸散係数（ D ）を求める。酸素ガスは水中から逸散するとき、Fickの第二法則である

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

式(2)に従うものと考えられる。このとき、 C はDO濃度、 t は時間、 x は水面からの距離を表わすものとする。初期条件（ $x > 0, t = 0, C = C_0$ ）と境界条件（ $x = 0, t > 0, C = C_1$ ）において式(2)を解くと式(3)のようになる³⁾。

$$\frac{C - C_1}{C_0 - C_1} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (3)$$

逸散という現象を考えると、 $C_1 \ll C_0$ であるから、 $\partial C / \partial x$ を求めると式(4)となる。

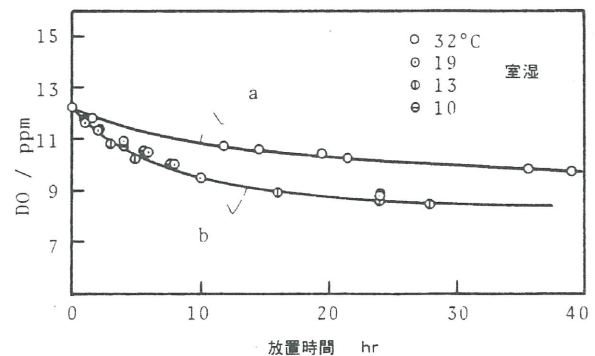


図-4 酸素の逸散における室温と水温（24℃一定）との温度差の影響。曲線a、室温>水温；b、室温<水温

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{(C_0 - C_1)}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4 D t}\right) \quad (4)$$

単位面積当りの逸散量はFickの第一法則より $D \times \partial C / \partial x$ で表わされるから式(4)は式(5)となる。

$$D \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{D(C_0 - C_1)}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4 D t}\right) \quad (5)$$

水面 ($x = 0$) では式(6)が成立する。

$$\left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{D(C_0 - C_1)}{\sqrt{\pi D t}} \quad (6)$$

単位面積当りの逸散総量 Mt は式(7), (8)で与えられる。

$$Mt = \int_0^t \left(D \frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} dt = \int_0^t \frac{D(C_0 - C_1)}{\sqrt{\pi D t}} dt \quad (7)$$

$$= 2(C_0 - C_1) \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

ところで、図-4の実験時の Mt は式(9)で表わされる。

$$Mt = (C_0 - C) \times \frac{V}{A} \quad (9)$$

このときの V は試水の体積で 8.0ℓ であり、 A は容器の単位面積で 545 cm^2 であったので、式(9)を式(8)に代入すると、式(10)となる。

$$(C_0 - C) = 0.136 (C_0 - C_1) \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$(C_0 - C) = \text{Slope} \times \sqrt{t} \quad (11)$$

図-4での逸散時のDO値の経時変化に対して式(11)の関係を導入すると、 $(C_0 - C)$ と \sqrt{t} との間に原点を通る直接関係が成立した。その傾きから、DOの逸散係数 D を求めた。このとき、 $C_0 = 12.3 \text{ ppm}$ であり、 C_1 は境界水面でのDO値であるが、文献¹⁰⁾によると水蒸気中の酸素ガスの拡散係数は $0.282 \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるから水面から逸散した酸素ガスは直ちに大気中に拡散していくものと考えられる。そこで、この C_1 を無視小と仮定すると逸散係数 D は表2のような値が求められる。故に、DO値逸散係数は室温 > 水温の条件下では逆の室温 < 水温の条件下の値の21%に相当することがわかった。Wilkeら¹¹⁾によれば水中での酸素ガスの拡散係数は20%で $1.80 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であるから、いずれの場合も大きい値が求められている。これは、温度差による水面での境膜物質移動係数を正確にとらえる必要を示唆しているといえる。故に、 $(C_0 - C_1) \approx C_0$ とは仮定せず、 $(C_0 - C_1)$ 項を考慮した逸散係数を求めればよいのであるが、現在の時点では実験条件が正確におさえられていないので、今後、検討する予定である。

自然環境の中では、気温と水温の温度差があること

表2 室温と水温 (24°C) との温度差がある場合のDOの逸散係数

室温 (°C)	式(10)の傾き (ppm/sec ^{1/2})	逸散係数 D (cm ² /sec)
32	6.4×10^{-3}	4.6×10^{-5}
19	1.4×10^{-2}	2.2×10^{-4}
13	1.4×10^{-2}	2.2×10^{-4}
10	1.4×10^{-2}	2.2×10^{-4}

が多く、過飽和状態のDOの逸散に多少なりともその影響を及ぼしていることが明らかとなった。

3.4 光照射による影響

クロロフィルを有する生物の生存の有無と光照射との関係をよりはっきりさせるために、図-5のような実験を行なった。クロロフィルを有する生物をほとんど含まない試水 (a) として蒸留水を、そして、その生物を含む試水 (bとc) として防火用水池 (緑色を呈していた) より採水した水と日野川白鬼女橋下で採水した水をそれぞれ使用した。光照射による温度上昇を除くために恒温槽で試水の温度は $24 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に調整した。この光照射 (38000ルクス) の結果、試水 (a) はDOほとんどDOの変化を見せないのに対して、試水 (bとc) は光照射時は過飽和状態を維持している。しかし、一旦、照射を中止すると (図-5では破線)、DOは減少し、クロロフィルを有する生物の光合成が停止されたことがはっきりわかる。その後、数時間後に再び光照射を始めると、生物が勢おいついたようにDOは上昇した。故に、自然水が安定なDOの過飽和状態を維持するには、クロロフィルを有する微生物が生存することと同時に、日光の照射が必要条件であることがわかった。

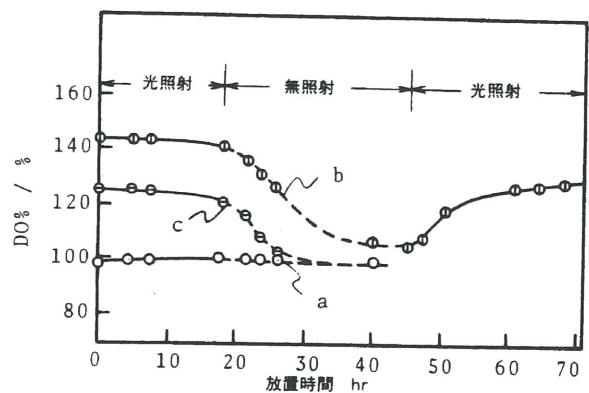


図-5 微生物の有無と光照射との関係。曲線 a, 蒸留水; b, 防火用水池の水; c, 日野川の水

4 結 語

溶存酸素の過飽和状態の原因を以上のように調べ、環境測定における過飽和溶存酸素の是非について議論を進めた所、次のような事項が結論として言える。

- 1) DOの過飽和状態にはクロロフィルを有する生物の生存と日光の照射が必要条件である。
- 2) 光合成の反応のピークは気温や水温の上昇のピークより遅い。
- 3) 河川水中への空気の混入や堰のようなものによる攪拌作用だけではDOは過飽和状態とはならないこと。
- 4) 過飽和状態のDOの逸散は気温と水温との温度差に影響を受ける。

終りに臨み、本研究において貴重なデータの測定に従事した久島俊和、五十嵐清和、斉藤裕美、および宇野一郎氏に感謝します。

引用文献

- 1) R. Weimann; Biologie der Teich (Liebmann), (1942).
- 2) 半谷高久; "水質調査法", 丸善 (1960), p.203.
- 3) K.Kikuchi; "A comparison of the diurnal migration of plankton in eight Japanese lakes", Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser., B5 (1930), p.1.
- 4) 倉茂英次郎; "濠の水素イオン濃度と日中変化と日射量との関係", 気象集誌, vol. 9 (1937), p. 9.
- 5) 洞沢勇; "水の汚濁と浄化", 理学書院 (1973), p. 48.
- 6) 吉村信吉; "湖沼学", (1937).
- 7) 水野寿彦; "池沼の生態学", 築地書館 (1971), p. 43.
- 8) 岡本剛, 後藤克己, 諸住高; "工業用水と廃水処理", 日刊工業新聞社 (1973), p. 9.
- 9) J.Crank; "The Mathematics of Diffusion", Oxford University press (1956).
- 10) 日本化学会, "化学便覧, 基礎II". 丸善 (1975), p.606.
- 11) Wilke and Chang; A. I. Ch. E. Journal, vol.1 (1955), p. 264.

新 刊 案 内

わかり易い公害分析・計測基礎講座

工業技術院大阪工業技術試験所環境計測研究室長

日 色 和 夫 編著

本書は、約1年半にわたって「環境技術」に連載された「わかり易い公害分析・計測基礎講座(1~16)」を、関連読者の要望により1冊にまとめたものです。

環境試料の分析・計測の実務にたずさわっている技術者や、これからこの分野の仕事を始めようとする人達が、分析・計測の操作を正しく行うためにはどうしたらよいかをわかり易く解説してあります。また、分析・計測の業務に直接関係しない方々でも、この仕事がいかに重要であり、またいかなる理論から組み立てられた技術体系であるかが理解していただけたらと思います。

内

容

第1講 吸光光度法

第2講 原子吸光法

第3講 けい光光度法

第4講 発光分光分析法

第5講 けい光X線分析法

第6講 ガスクロマトグラフ分析法

第7講 ガスクロマトグラフ一質量分析(GC-MS)法

第8講 ポーラログラフ分析法

第9講 イオン電極法

第10講 サンプルング法

第11講 BOD, CODの測定法

第12講 TOD, TOCの測定法

第13講 溶媒抽出法

第14講 イオン交換法

第15講 滴定法

〔B5判, 113頁 定価1,800円 送料200円〕

〔申し込先〕 〒550 大阪市西区京町堀1丁目14-25 (京二ビル) 環境技術研究会