

運輸省港湾技術研究所

港湾技術研究所 報告

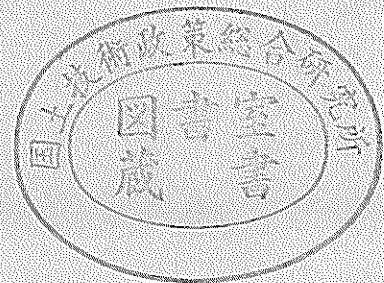
REPORT OF
THE PORT AND HARBOUR RESEARCH
INSTITUTE
MINISTRY OF TRANSPORT

VOL. 24

NO. 3

SEPT. 1985

NAGASE, YOKOSUKA, JAPAN



港湾技術研究所報告 (REPORT OF P.H.R.I.)

第24巻 第3号 (Vol. 24, No. 3), 1985年9月 (Sept. 1985)

目 次 (CONTENTS)

1. Characteristics of Ocean Waves off Cape Nojima in the Northwestern Pacific, Measured with a Discus Buoy
..... Koji KOBUNE, Hiroshi SASAKI and Noriaki HASHIMOTO 3
(ディスクス・ブイで観測された野島崎沖海域の波浪特性
.....小舟浩治・佐々木弘・橋本典明)
2. Decay of Mechanically Generated Waves in an Opposing Wind
.....Hiroichi TSURUYA, Shin-ichi YANAGISHIMA
and Yoshikuni MATSUNOBU.....31
(逆風による波の減衰に関する実験的研究.....鶴谷広一・柳嶋慎一・松延嘉國)
3. Development of PHRI Geotechnical Centrifuge and its Application
..... Masaaki TERASHI.....73
(遠心力載荷装置の開発とその適用.....寺師昌明)
4. 最大エントロピー原理 (MEP) を用いた方向スペクトルの推定
..... 橋本典明・小舟浩治 123
(Estimation of Directional Spectra from the Maximum Entropy Principle
.....Noriaki HASHIMOTO and Koji KOBUNE)
5. 底質 COD の測定における前処理と加熱処理.....堀江 毅・関根好幸..... 147
(Pre-treatment and Heat Processing on Sediment COD Measurement
.....Takeshi HORIE and Yoshiyuki SEKINE)
6. コンクリート中の鉄筋の腐食に及ぼす塩素の影響に関する研究
..... 大即信明..... 183
(Research on the Influence of Chloride on Corrosion of the Embedded Steel
Bars in ConcreteNobuaki OTSUKI)
7. 土運船運航計画手法の開発 奥山育英..... 285
(Barge Traffic Systems Planning in a Large-Scale Reclamation
..... Yasuhide OKUYAMA)

5. 底質 COD の測定における前処理と加熱処理

堀江 毅*・関根好幸**

要 旨

底質 COD の測定に際し、供試泥の前処理や分析操作段階の加熱処理などの測得 COD 値に影響する要因を実験的に検討した。供試泥の前処理については、含水比の変化および空気との接触機会の増加による影響について検討した。加熱処理については、試料底泥の酸化反応速度特性と加熱時間の設定法について考察を加えた。まず、底質 COD をより正確に測定するためには、現行の加熱時間15分では不十分であり、これを30分以上にまで延長することが望ましいことを示した。また、加熱前の常温放置時間についてはそれほど厳密に統一することを要しないのに対し、加熱後では加熱時間の設定が不十分であると測得 COD 値に影響することが明らかになった。一方、試料底泥の含水比は取扱いやすさや試料底泥を反応フラスコに採った際の乾泥重量を考慮して、適当な値となるよう調整する必要があることを示した。試料底泥の脱水方法については空気との接触による酸化の機会の少ないことから遠心分離による方法が望ましいことを指摘した。また、乾泥重量の差異に対しては乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量の関係から導かれた一次式により、任意の乾泥重量について安定した COD の補正值が得られた。

* 海洋水理部 海水浄化研究室長

** 海洋水理部 海水浄化研究室

5. Pre-treatment and Heat Processing on Sediment COD Measurement

Takeshi HORIE*

Yoshiyuki SEKINE**

Synopsis

Several factors sensitive to sediment COD are experimentally investigated, concerning with the pre-treatment of sediment, and with the heat processing of the chemical analysis. The pre-treatment of the sediment is carried out with connection to the water content and the exposure time with the atmosphere. The heat processing of the analysis is investigated with respect to the oxydation property of the sediment and the heating period. As the results of the investigation, the following items are clarified; i) the conventional heating period, 15 minutes, is not enough to obtain a reasonable value of sediment COD, and should be extended to 30 minutes, ii) the cooling period after the heating would be sensitive to the COD value, iii) water content of the sediment should be adjusted by the consideration of the dry weight and the plasticity, iv) the dehydration of the sediment is recommendable to use the sentrifugal separator from the viewpoint of the protection against atmospheric oxydation, and v) the linear regression of the dry weight of the sediment to the titration mass of Sodium Thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) can conveniently modify the measured value and determine the stable value of COD.

* Chief of Purification Hydraulics Laboratory, Marine Hydrodynamics Division

** Member of Purification Hydraulics Laboratory, Marine Hydrodynamics Division

目 次

要 旨	147
1. ま え が き	151
2. 供試泥の前処理に付随する測得 COD 値のばらつき	151
3. 加熱処理での問題点の検討	154
3.1 加熱時間と測得 COD 値	154
3.2 加熱前の酸化反応の影響	158
3.3 加熱後の酸化反応の影響	160
4. 前処理を施すことによる影響	160
4.1 含水比の変化	160
4.2 空気との接触	164
4.3 各種前処理を施した実験データでの検討	167
5 ま と め	169
参 考 文 献	170
付 図・付 表	171

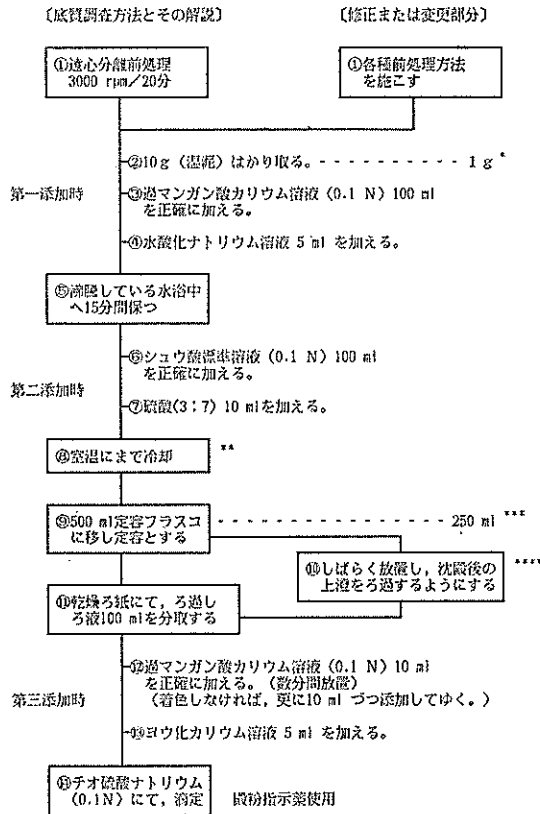
1. まえがき

底質 COD は、底質の有機物濃度を表す指標として最も頻繁に用いられており、今後も環境をめぐる各種施策の策定・施行に際してこの指標に課せられる役割はますます大きくなるものと思われる。底質 COD を求めるための分析操作は、通常、環境庁水質保全局長通達（環水第120号 昭和50年10月28日）別添「底質調査方法」¹⁾の中の「過マンガン酸カリウム (0.1 N) による酸素消費量」に定められた方法に基づいて行われている。しかし、分析操作のすべての過程がこの通達別添によって必ずしも詳細かつ明確に規定されているわけではない。たとえば、底質採取後、現場から実験室に運び、分析操作に至る以前に、試料底泥の水分を減じ取扱いやすくすることなどを目的として試料底泥に“前処理”を施す場合がある。この前処理に関して「底質調査方法」では、「分析時の試料の調整」として、「3000 rpm で20分間遠心分離し、その沈殿固形物を分析試料とする」としているが、実際には、遠心分離以外にも種々の方法をとっているの

が実状である。このような前処理方法の違いにより、異なった COD 値が測得される可能性があると考えられる。また、底質 COD 測定の分析操作過程のうち特に測得 COD 値に対する影響が大きいと思われる加熱処理について、「底質調査方法」では「沸騰している水浴中に15分間保つ」とされているが、この時間のもつ意味を明らかにする必要があると考えられる。これらの他にも、分析操作の微妙な違いから測得 COD 値に影響が表れることが考えられる。本研究では、底泥の前処理方法を含め、底質 COD 測定の分析操作過程において測得 COD 値に対する影響が大きいと考えられる過程について、一連の詳細な実験を行い検討を加え、底質 COD 測定法の問題点を指摘するとともに、それらの対策についていくつかの提言を行おうとするものである。

2. 供試泥の前処理に付随する測得 COD 値のばらつき

採取した底泥は水分が多く、そのままの状態では COD 測定に際しての取扱いが困難であるため、通常、



* 含有有機物量が多い底泥では、反応フラスコに採る試料底泥量が多くなると、酸化剤の酸化能力を越えたり、酸化反応条件（加熱処理条件）の設定の仕方による未反応分の残存被酸化可能有機物量が多くなりして、見掛け上のCOD値が低くなる可能性がある。

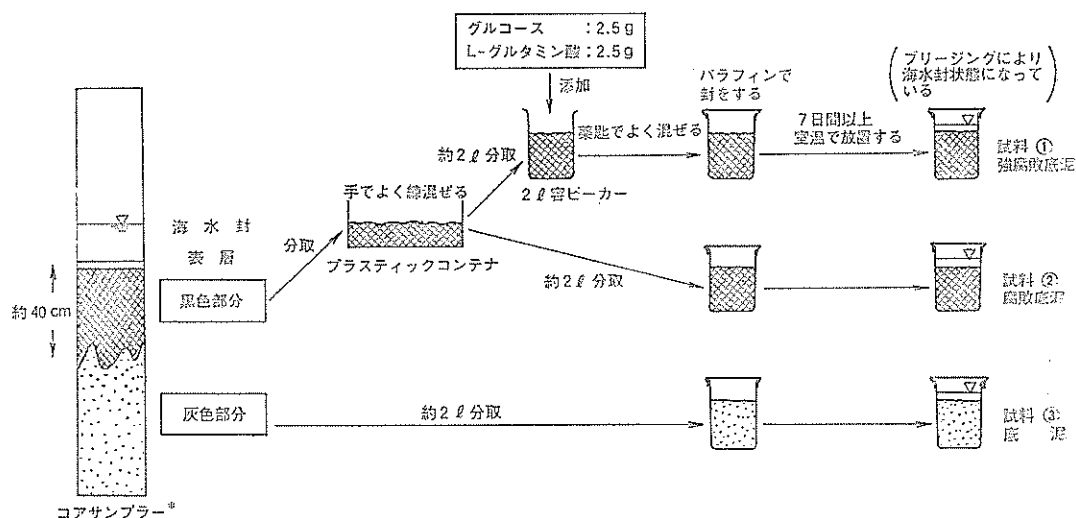
** 室温約 20°C に保たれた恒温室において、90分間放置しても反応フラスコ内容物温度は室温にまで低下するに至らない。そこで、30°C 以下にまで低下した後次に次の操作へ移ることとした。この場合、冷蔵庫を使用しての冷却は、反応フラスコ内容物の温度管理が困難であり、また、急激な冷却による内容物への影響についても不明な点が多いためこれを避けた。また、流水による冷却も考えられるが、やはり、水温ならびに内容物温度の管理に手間を要するため今回は行わなかった。

*** 蒸留水の使用量をおさえられる。

**** 過時間の短縮を目的とした。この際、予備実験として沈殿後の上澄液と上澄液を分取した後の沈殿粒子を含む液の相方について分析を行い、両者間に測得 COD 値の顕著な差異の生じないことをあらかじめ確認した。

なお、『底質調査方法とその解説』では、試料底泥の代わりに「水 50 ml を取り、これについて上に述べた方法（左図に示される方法）と同じ操作で空試験を行っておく必要がある」としている。しかし、水 50 ml を取ることは、反応フラスコ内の過マンガン酸カリウムの総量は変わらないが、溶液の濃度が 2/3 に希釈されることになる。また、定容操作においては、空試験の場合 500 ml 容メスフラスコを使用することとなり誤差範囲の問題からも好ましくないと考えた。さらには、水 50 ml を取ることは、蒸留水を分析に供するのであるから水自体のもつ COD 値を測得することの問題はないと考えられるが、この操作を行うことにより外部から過マンガン酸カリウム消費量に影響を及ぼす物質の混入する機会を増すなどの弊害が考えられる。したがって、水 50 ml を取る操作は行わず全くの空の反応フラスコに過マンガン酸カリウムを添加して空試験とした。

図-1 底質 COD 分析操作の流れ図



* コアサンプラー内の底泥は、黒色部分・灰色部分のいずれも強い硫化物臭のある粘土シルト質泥であった。

図-2 試料底泥の調整

遠心分離あるいは吸引ろ過による脱水その他の前処理が施されている。この前処理方法の統一は徹底されておらず、現実には分析者によって各種の方法がとられている。たとえば、遠心分離あるいは吸引ろ過による脱水を施す方法のほか、空気にさらす（風乾）方法、ろ紙により吸水する方法などである。本研究においては、まず、このような各種の前処理を施した試料底泥に対してどのような COD 値が測得されるかを検討することとした。

底質 COD の分析は、『底質調査方法とその解説』(環境庁水質保全局水質管理課編)中の「過マンガン酸カリウム (0.1 N) による酸素消費量」に準拠して行ったが、一部の操作については、図-1右側に示すような修正または変更を行った。

なお、今回分析に供した試料底泥は、昭和56年度に広島湾にてコアサンプラー(内径 20cm)により採取され、そのままの海水封状態で実験室に運ばれ室温(約 20°C)で静置されていた底泥に、図-2に示すような調整を施して得た3種類のものである。

前記3種類の試料底泥についておのおの後述する前処理を施し実験に供した。一前処理当たりの試料底泥の量は 20g(wet) 以上である。

イ) 無処理底泥による測定; 底泥採取後、前処理を施さない(無処理)でそのまま直ちに分析を行った。この場合、反応フラスコに採る試料底泥の量によって、

Case 1-1.: 1g(wet)

Case 1-2.: 0.5g(wet)

の2ケースを行った。

ロ) 冷蔵保存底泥による測定; つぎに、試料底泥を 100 ml 容ビーカーに約 100 ml 分取しパラフィンで封をし、冷蔵庫内(4°C)で保存した後に無処理のまま分析した。この場合、冷蔵保存の時間によって、

Case 2-1.: 24時間

Case 2-2.: 7日間

とした。

ハ) 遠心分離処理底泥による測定; 一方、試料底泥に遠心分離(3000 rpm)による間隙水の脱水を施した後に分析した。この場合、遠心分離の時間によって、

Case 3-1.: 5分間

Case 3-2.: 20分間(「底質調査方法」による)

とし、さらに、

Case 3-3.: “Case 3-2.”の上澄液(間隙水) 10 ml を底泥の場合と同様の方法により分析

とした。

ニ) 風乾処理底泥による測定; また、試料底泥をろ紙(5 C)上に放置して空気にさらした後に分析した。この場合、風乾時間によって、

Case 4-1.: 1時間

Case 4-2.: 24時間

Case 4-3.: 7日間

とした。

ホ) 吸引ろ過処理底泥による測定; その他、以下に列記する測定を行った。すなわち、

Case 5.: ろ紙(5 C)上の試料底泥に30分間吸引ろ過をかけた後に分析

底質 COD の測定における前処理と加熱処理

表-1 設定した各種の前処理方法

Case	前処理方法
イ) 1-1	無処理で直ちに分析 (基準とする)
1-2*	"1-1" の試料底泥量を 0.5 g (wet) とする
ロ) 2-1	24時間冷蔵 (4℃)
2-2	7日間冷蔵 (4℃)
ハ) 3-1	3000 rpm で5分間遠心分離
3-2	3000 rpm で20分間遠心分離
3-3**	"3-2" の上澄液 (間隙水) 10 ml について底質と同様の方法で分析
ニ) 4-1	1時間空気にさらす
4-2	24時間空気にさらす
4-3	7日間空気にさらす
ホ) 5	30分間吸引ろ過
ヘ) 6	30分間吸引ろ過後, さらに1時間空気にさらす
ト) 7	ろ紙間に挟み約 200 gf で3分間押さえ付ける

* "1-2" 以外は試料底泥量 1g (wet)

** 底質 COD の測定方法で間隙水のみ COD 値を求める

ヘ) 吸引ろ過後風乾処理底泥による測定;

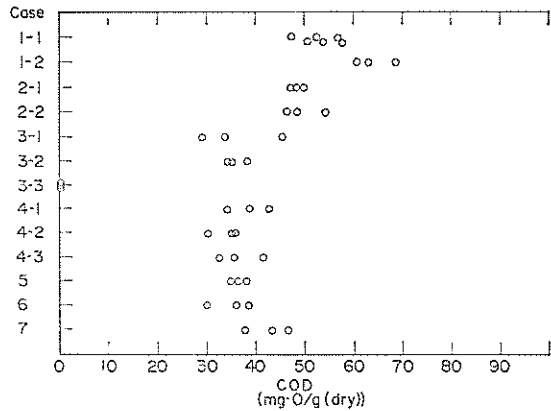
Case 6.: ろ紙 (5C) 上の試料底泥に30分間吸引ろ過をかけた後, さらに, そのままの状態 で1時間空気にさらした後に分析

ト) ろ紙吸水処理底泥による測定;

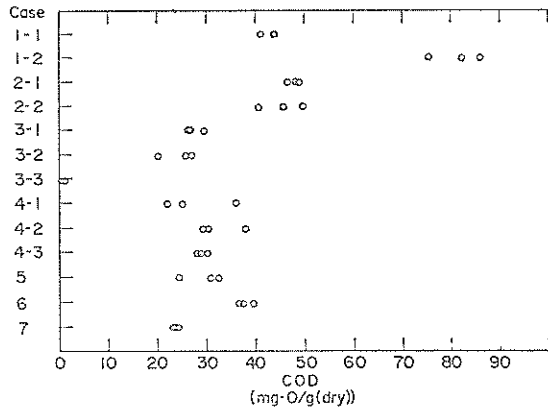
Case 7.: 試料底泥をろ紙 (5C) 間に挟み, 約 200 gf で3分間押し付け水分をろ紙に吸収させた後に分析

これらの測定ケースをまとめ表-1に示す。

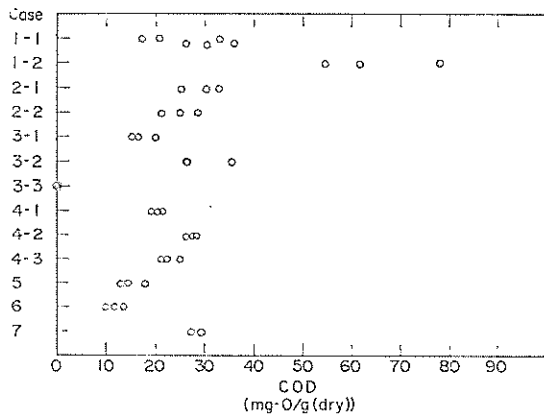
以上の各ケースの分析結果を図-3に示す。(a) 図は強腐敗底泥, (b) 図は腐敗底泥, (c) 図は底泥の結果である*。一般的には前処理を施した場合のほうが, 無処理の場合よりも測得 COD 値が低くなる傾向にある。特に腐敗の進んだ底泥については2割程度低くなっており, この傾向が顕著である。図-3によると前処理方法の相異なるによる測得 COD 値の差異と同様に, 同一前処理方法内部における測得 COD 値のばらつきが大きく出ている。この原因としては分析の際の諸条件, すなわち, 反応フラスコに採る試料底泥量のばらつき, 試薬添加の際の操作や室温にまで冷却する際の操作の差異, 加熱処理の際の諸条件 (沸騰水浴中での加熱の際の水温変化や加熱時間差など) の違いから生ずる誤差, さらに, 分析者の熟練度などからおこる誤差などが考えられる。これらの



(a) 試料①: 強腐敗底泥について



(b) 試料②: 腐敗底泥について



(c) 試料③: 底泥について

図-3 各種前処理を施した場合の測得 COD 値

* 付図-I 参照。“試料①: 強腐敗底泥”のみについて補足的に行った実験結果を示す。

原因のうち測得 COD 値のばらつきに最も大きく影響すると考えられる加熱処理過程での問題点を明らかにするため、以下において詳細な検討を行うこととした。また、試料底泥量に関しては、前処理を施すことによる影響をふまえて後に検討を行うこととした。

3. 加熱処理での問題点の検討

3.1 加熱時間と測得 COD 値

2. の実験結果から、測得される底質 COD 値は同一の前処理方法をとられた試料底泥であっても、分析過程における微妙な操作の違いに大きく支配されると考えられた。このため、分析過程で測得 COD 値に最も大きく影響する加熱処理 (図-1; プロセス⑤) についての実験を行った。

以降の実験においては反応フラスコに採る試料底泥量は 1.0 g(wet) を基準とした。この際、許容範囲は 0.98 ~ 1.02 g(wet) とし、極力 1.00 g(wet) となるようにした。沸騰水浴中で加熱する際に、反応フラスコを入れることによる加熱槽内の水温低下や、反応フラスコを置く位置による温度差の発生を抑制するには、できるだけ容量の大きな加熱槽を使用することが望ましい。しかし、今回使用した器具 (ウォーターバス) は 300 ml 容の三角フラスコ 6 本を入れることができる程度の容量の小さなものであったため、反応フラスコを入れてゆく際の時間間隔を考慮し、ウォーターバス内に 5 本以上の反応フラスコが同時に入らないようにした。さらに、ウォーターバスのふたと反応フラスコの側壁との間にアルミホイルを用いて覆いを施すことにより水温低下を極力抑えることとした。また、反応フラスコの沸騰水浴中への出し入れを秒単位の精度で行い加熱時間を厳密に 15 分とした。さらに、試薬添加に関しても添加時期の差による酸化反応量の差異を生じないように留意した。このように、分析に際しては試料底泥量を 1.00 ± 0.02 g(wet)、沸騰水浴中での加熱は水温を終始 100°C に保ち厳密に 15 分間、および、試薬添加に至る際の操作間の時間差を生じないようにすることを基準として、加熱処理における測得 COD 値への影響に関する比較検討を行った。

まず、無処理の試料底泥 1.0 g(wet) について、沸騰水浴中での加熱時間のみを変化させて、これに伴う測得 COD 値の変化を測定した。

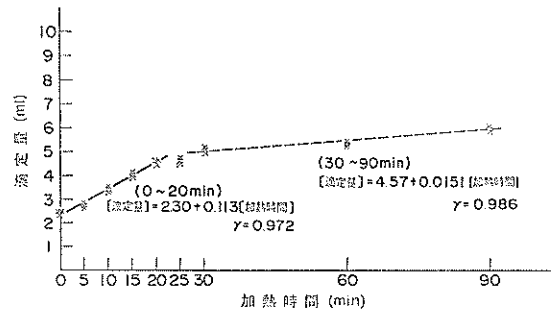


図-4 沸騰水浴中加熱時間とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係
(試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 1 の実験データについて一次回帰)

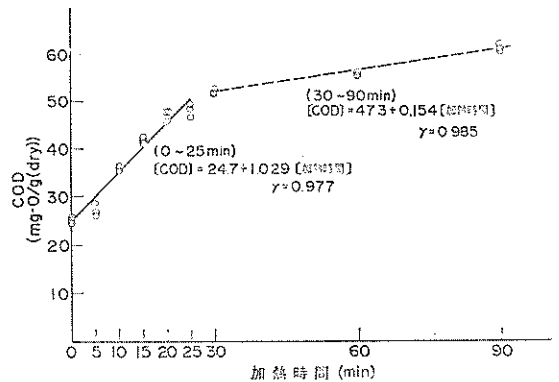


図-5 沸騰水浴中加熱時間と測得 COD 値の関係
(試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 1 の実験データについて一次回帰)

加熱時間に対するチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量変化および測得 COD 値変化の状況は、それぞれ図-4および図-5に示されるとおりになる。これより、加熱時間に対するそれぞれの関係は、2段階の一次回帰式として近似される*。

加熱時間と過マンガン酸カリウムの消費量 (チオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量に定数を乗じた値) との関係の回帰式を以下の方法で検討した。すなわち、過マンガン酸カリウムの消費速度 dX/dt が反応速度定数 K に等しく、過マンガン酸カリウムの消費量 X が加熱時間 t と一

* 付図-II, 付図-III, および、付表-I, 付表-II参照。付図-II, 付図-III のそれぞれの (a') 図には、図-4 に示した (RUN 1) 実験データに対し対数回帰式による近似式を示し、それぞれの (b) 図には、試料底泥量 1.0 g(wet) について行った

他の実験シリーズ (RUN 2) の結果を示し、またそれぞれの (c) 図および (c') 図には、試料底泥量 0.5 g(wet) とした場合の結果およびこれに対し対数回帰式による近似式を示した。これらの回帰式をまとめ付表-Iおよび付表-IIに示す。

次の関係となる零次反応速度式

$$\frac{dX}{dt} = K \quad (1)$$

とした場合、また、酸化反応が進行するにつれて過マンガン酸カリウムの濃度および被酸化可能有機物の濃度が低下し、これに伴い反応速度も低下するいわゆる一次以上の反応と考えた場合で、反応速度（過マンガン酸カリウムの消費速度）が過マンガン酸カリウムの残存濃度に対して比例関係を有する一次反応速度式

$$\frac{dX}{dt} = K_1(X_m - X) \quad (2)$$

X : 過マンガン酸カリウムの消費量 (ml)

X_m : 過マンガン酸カリウムの当初量
(0.1 N 100ml)

t : 反応時間 (沸騰水浴中での加熱時間)
(min)

K_1 : 一次反応速度定数 (ml/min)

とした場合と、さらに、被酸化可能有機物の残存濃度も考慮した二次反応速度式

$$\frac{dX}{dt} = K_2(X_m - X) \{(Y_m - Y)/A\} \quad (3)$$

Y : 被酸化可能有機物の消費量
(消費酸素量換算値 mg-O)

Y_m : 被酸化可能有機物の当初量
(消費酸素量換算値 mg-O)

K_2 : 二次反応速度定数 (ml/min)

A : 過マンガン酸カリウム溶液 (0.1 N) 1ml
の酸化する被酸化可能有機物量
(消費酸素量換算値 0.8 mg-O/ml)

とした場合とについてである。 $t=0$ のとき $X=X_0$ として、それぞれの微分方程式を解くと、零次反応速度式は

$$X = X_0 + Kt \quad (4)$$

となり、また、一次反応速度式は

$$\frac{1}{X_m - X} = \frac{1}{X_m - X_0} \cdot e^{K_1 t} \quad (5)$$

となり、さらに、二次反応速度式は

$$\frac{X_m - X}{(Y_m/A) - X} = \frac{X_m - X_0}{(Y_m/A) - X_0} \cdot e^{K_2 \cdot A \cdot \{X_m - (Y_m/A)\} t} \quad (6)$$

となる。これらの式に、

$$X = \frac{250}{100} (b - t) \text{ (ml)}$$

$$X_m = 100 \text{ (ml)}$$

$$Y_m = A \cdot f_{(Na_2S_2O_3)} \frac{250}{100} (b - t)_{\max} \text{ (mg-O)}$$

$$\frac{250}{100} : \frac{[\text{定容時のメスフラスコ容量}] \text{ (ml)}}{[\text{被滴定液の分取量}] \text{ (ml)}}$$

$(b - t)$: チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1 N)
滴定量 (各 t に対する実験値) (ml)

$(b - t)_{\max}$: チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1 N)
滴定量の収束値 (図-4よりの推定値と
する) (ml)

$f_{(Na_2S_2O_3)}$: チオ硫酸ナトリウム溶液の力価

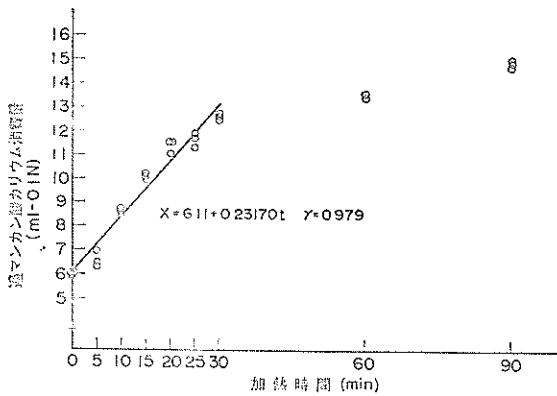
を代入して、零次反応速度式については一次回帰式として、一次および二次反応速度式については指数回帰式として実験式を求めると、沸騰水浴中での加熱時間 t に対する過マンガン酸カリウム消費量 X の関係は、零次、一次および二次反応速度式について、図-6に示されるようになる。(a)~(c) 図については、加熱時間 0~30分までのデータを用いた回帰式であり、(c') 図は、加熱時間 0~90分までの全データを用いた回帰式である*。

これらの結果によると、いずれの回帰式を用いても前半の高反応速度範囲 (加熱時間30分まで) における測得 COD 値との一致は良い。しかし、後半の低反応速度範囲 (加熱時間30分以降) の測得値まで含めて一つの回帰式で表現することには無理がある。

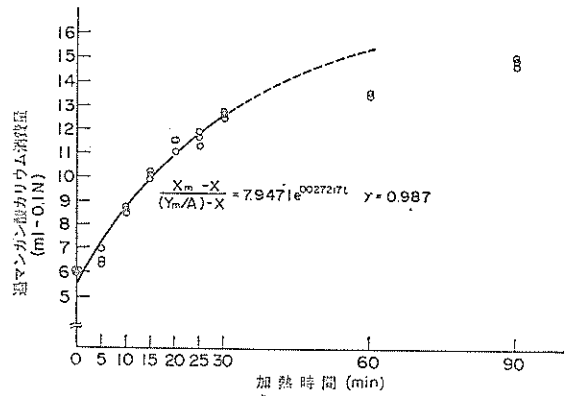
図-6をさらに詳細にみると、加熱時間5分での測得値が回帰式の下方にずれる傾向を示している。これは反応フラスコを沸騰水浴中へ入れた時点から反応フラスコ内容物の温度が一定値に達するまでの温度上昇途上の範囲においては、温度差による反応速度の変化の影響を考慮する必要があることを示している。すなわち、十分に温度が上昇しきらない範囲での反応速度は遅く、温度が上昇するにつれて反応速度が速くなると考えられる。加熱開始からの反応フラスコ内容物の温度上昇の状況を図-7に示す**。これより、反応フラスコ内容物の温度は、加熱を始めてから10分間くらいまでにほぼ一定値に達していることがわかる。よって、温度上昇による反応速度へ

* 付図-IV、付図-V、および、付表-III 参照。付図-IV には、試料底泥量 1.0 g(wet) について行った他の実験シリーズ (RUN 2) での結果を示し、付図-V には、試料底泥量 0.5 g(wet) とした場合での結果を示す。また、これらの回帰式をまとめ付表-III に示す。

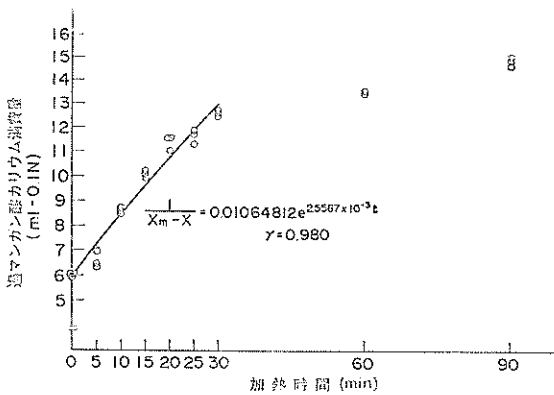
** 付図-IV 参照。(b) 図には、試料底泥量 1.0 g(wet) について行った他の実験シリーズ (RUN 2) での状況を示し、(c) 図には、試料底泥量 0.5 g(wet) とした場合での状況を示す。



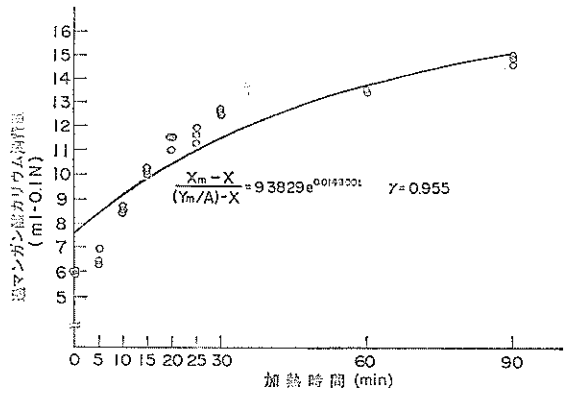
(a) 零次反応速度式として0~30分で一次回帰



(c) 二次反応速度式として0~30分で指数回帰



(b) 一次反応速度式として0~30分で指数回帰



(c') 二次反応速度式として0~90分で指数回帰

図-6 沸騰水浴中加熱時間と過マンガン酸カリウム消費量の関係
(試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 1 の実験データについて)

の影響範囲は、加熱開始後10分間程度とみなすことができる*。

このように考えると、図-8に概念図を示すように、沸騰水浴中での加熱時間に対する過マンガン酸カリウム消費量の関係(チオ硫酸ナトリウム溶液滴定量,あるいは、測得 COD 値でも同様の関係)は、第一段階として反応フラスコ内容物の温度上昇により反応速度の変化量を生ずる範囲、第二段階として過マンガン酸カリウムの濃度および被酸化可能有機物の濃度の変化量に対して得られる反応速度式として表される範囲、さらには、第三

* 付図-VII, 付図-VIII, 付図-IX, および, 付表-III 参照。加熱時間10分未満のデータを除いて, それぞれの反応速度式を回帰式に求めると付図-VII, 付図-VIII, 付図-IX のようになる。これらの回帰式をまとめ付表-III に示す。

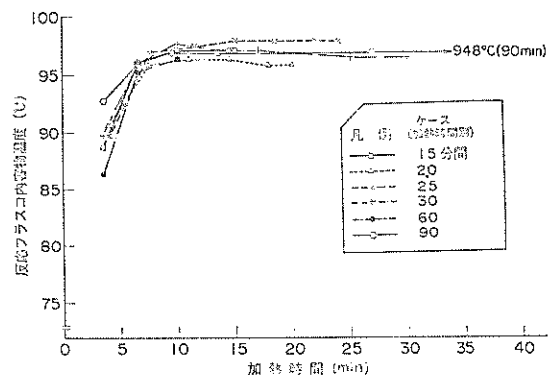


図-7 沸騰水浴中加熱時間に対する反応フラスコ内容物温度上昇の状況
(試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 1 について)

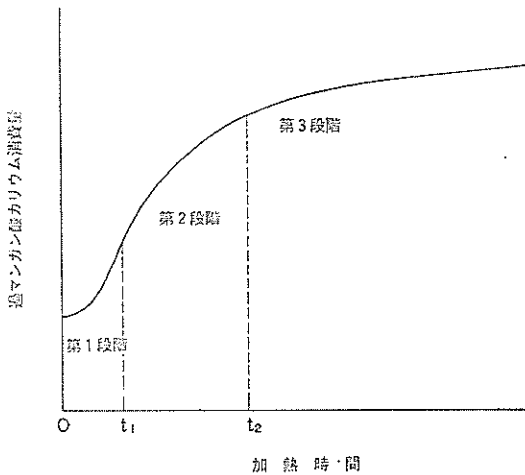


図-8 沸騰水浴中加熱時間に対する過マンガン酸カリウム消費速度の変化を示す概念図

段階として反応速度の鈍化する点以降では第二段階における反応速度式の反応速度定数より小さい値の反応速度定数の反応速度式で表される範囲のように、計3段階に分けて考えられる。

しかしながら、反応フラスコ内容物の温度上昇途上の反応、すなわち、前述の第一段階の全反応過程への寄与は小さいと考え得るため、実用的にはこれを無視し反応過程を図-4に示したように2段階の一次反応過程として表現するのが妥当であろう。

いずれのように考えても、反応速度の大きい範囲で加熱を打ち切るかたちとなっている場合は、反応速度が鈍化する点以降に加熱を打ち切るかたちとなっている場合に比べて、加熱時間誤差 Δt に対する測得 COD 値の変化量 $\Delta[\text{COD}]$ は大きくなる。たとえば、図-5についてみると、加熱時間誤差 $\Delta t = 1$ 分に対し、反応速度が鈍化する点以前の30分未満の加熱時間では、測得 COD 値の変化量 $\Delta[\text{COD}] = 1.02(\text{mg-O/g(dry)})/\text{min}$ 、30分以上の加熱時間では、 $\Delta[\text{COD}] = 0.0959(\text{mg-O/g(dry)})/\text{min}$ となり1桁違ってくる。

分析に供する試料底泥中の被酸化可能有機物と酸化剤との反応速度に違いを生ずる要因としては、同一の試料底泥間についての場合、酸化剤の濃度、加熱処理条件の違いなどが考えられ、異なる試料底泥間においては、さらに含有有機物の成分および量の違いなども考えられる。また、これらの要因により反応速度のみでなく、反応速度の鈍化する点での COD 値が変わってくることで、

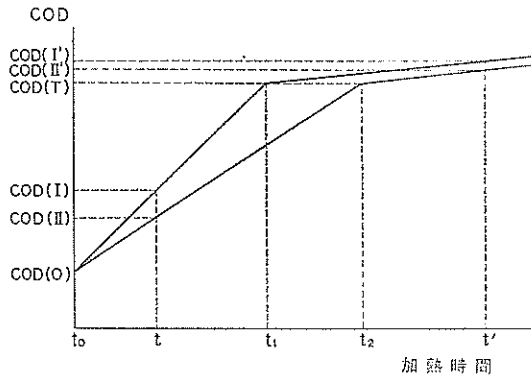
さらに、加熱処理を開始する以前に、酸化剤を添加すると同時に含有有機物中の硫化水素やメタンなどの強い還元物質が速やかに反応することにより現れると考えられる加熱時間 $t=0$ での COD 値 (初期 COD 値) に、すでに差を生ずる場合がある。2種以上の試料底泥の測得値を比較する場合、これらの反応速度、反応速度の鈍化点での COD 値および $t=0$ での初期反応量 (初期 COD 値) などの相異が重なり合うことによって種々のパターンがあり得る。図-9にその代表的なパターンを示す。(a) 図のように反応速度の鈍化点に達するまでの反応速度のみが異なる場合は、反応速度の鈍化点での COD 値を $\text{COD}(T)$ とすると、加熱時間の極めて短い範囲を除いて、加熱時間 t_2 までの間の任意の加熱時間 t における反応速度の速い試料底泥の COD 値 $\text{COD}(I)$ および反応速度の遅い試料底泥の COD 値 $\text{COD}(II)$ と、加熱時間 t_2 以降の任意の加熱時間 t' における反応速度の速い試料底泥の COD 値 $\text{COD}(I')$ および反応速度の遅い試料底泥の COD 値 $\text{COD}(II')$ との関係は、

$$\begin{aligned} & |\text{COD}(I) - \text{COD}(II)| \\ & > |\text{COD}(I') - \text{COD}(II')| \end{aligned}$$

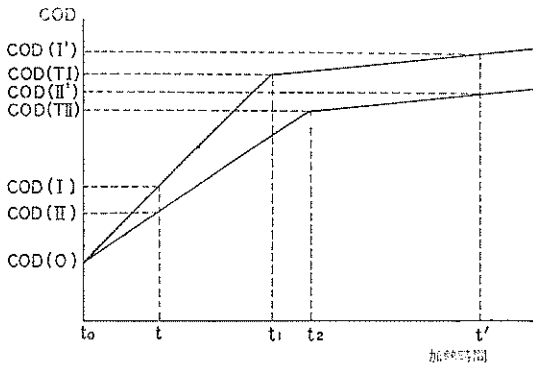
となる。すなわち、加熱を打ち切る時間が t_2 以前では、反応速度の違いにより COD 値の差が大きく評価される。また、(b) 図および (b') 図のように反応速度の鈍化点での COD 値も異なる場合には、反応速度の速い試料底泥の鈍化点での COD 値 $\text{COD}(TI)$ が、反応速度の遅い試料底泥の鈍化点での COD 値 $\text{COD}(TII)$ より小さいと、(b') 図のように加熱時間 t_0 を境にして COD 値の大小関係が逆転することもある。一方、(c) 図および (c') 図のように初期 COD 値の異なる場合もある。これらの場合、反応速度が鈍化点の前においても後においても同じであれば、初期 COD 値の大きい試料底泥の反応速度の鈍化点 t_1 と初期 COD 値の小さい試料底泥の反応速度の鈍化点 t_2 が $t_1 \leq t_2$ においては、初期 COD 値の大きい試料底泥および小さい試料底泥の反応速度が鈍化する点以前の任意の加熱時間 t におけるそれぞれの COD 値 $\text{COD}(I)$ および $\text{COD}(II)$ と、反応速度が鈍化する点以降の任意の加熱時間 t' におけるそれぞれの COD 値 $\text{COD}(I')$ および $\text{COD}(II')$ との間には

$$\begin{aligned} & \frac{|\text{COD}(I) - \text{COD}(II)|}{\text{COD}(I)} \\ & \geq \frac{|\text{COD}(I') - \text{COD}(II')|}{\text{COD}(I')} \end{aligned}$$

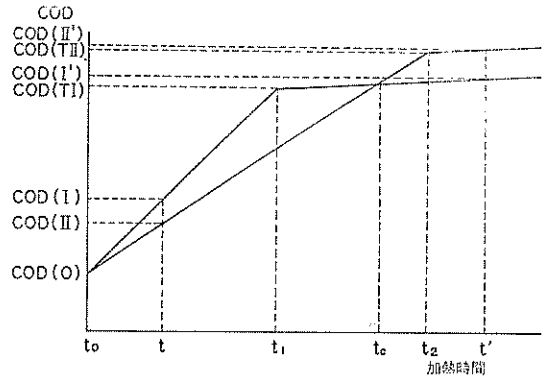
の関係が成立する。すなわち、反応速度の鈍化点以降の



(a) 反応速度のみが異なる場合



(b) 反応速度および反応速度の鈍化点が異なる場合



(b') 反応速度および反応速度の鈍化点が異なる場合で COD 値の大小関係が逆転する場合

図-9 反応速度などの違いによる COD 値の現れ方の概念図(次頁へつづく)

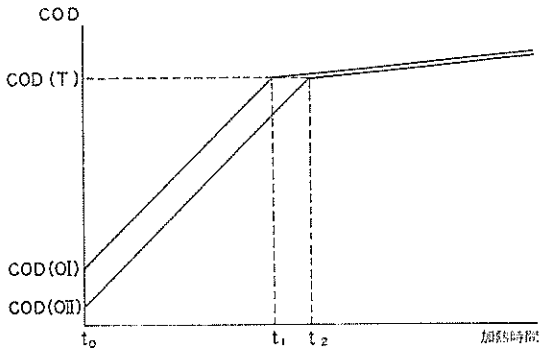
ほうが両試料底泥間の測得 COD 値の相対的な差異は、鈍化点以前より小さい。このような反応速度、反応速度の鈍化点での COD 値および初期 COD 値などの違いが重なり合うことにより、(d) 図および (d') 図のように加熱を打ち切る時間によって測得 COD 値の大小関係が次々と変わる不都合が生ずることもあり得る。このような不合理が生ずることにより、COD 値の相対的な解釈が不明瞭となる。したがって、反応速度が鈍化する点以降で加熱時間を設定することが望ましい。すなわち、試料底泥中の被酸化可能有機物と酸化剤との反応がほぼ終了するに十分な加熱時間を設定する。しかし、これが作業時間の延伸等のため困難であり、反応速度が鈍化する点以前に加熱を打ち切る形で加熱時間を設定する場合には、少なくとも絶対的な COD 値の安定性の面から定められた加熱時間を秒単位の精度をもって特に厳守する必要がある。

3.2 加熱前の酸化反応の影響

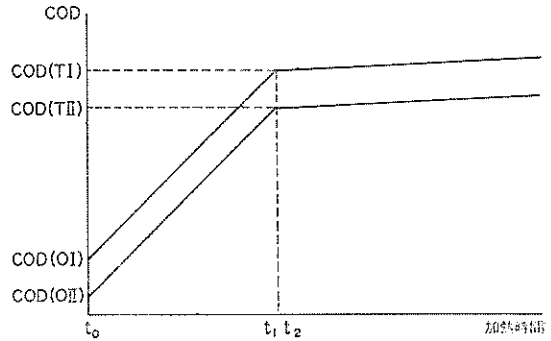
次に酸化剤(過マンガン酸カリウム溶液(0.1 N) 100 ml)を添加後、沸騰水浴中での加熱処理を開始するまでの時間的差異による影響を調べることにした。すなわち、図-1のプロセス③~⑥間において室温(約 20°C)で放置していることにより反応する有機物量がどの程度であるか、また、その量が沸騰水浴中での加熱処理後の測得 COD 値にどのように影響するかについて検討することとした。実験は室温での放置時間に対し、室温放置のみ(加熱処理を施さない)でシュウ酸標準溶液を添加して反応を打ち切った場合(図-1のプロセス⑥をとばした場合)と、室温放置後に沸騰水浴中で15分間加熱処理を行った後に打ち切った場合(図-1のとおりに行った場合)とを比較して影響をみることにした。

この結果、図-10に示されるようになり、室温放置のみで得られる COD 値は、放置時間が長くなるに連れて

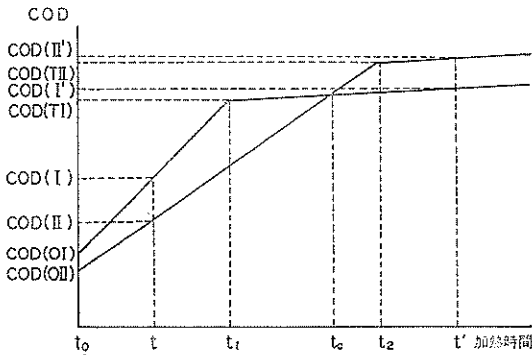
底質 COD の測定における前処理と加熱処理



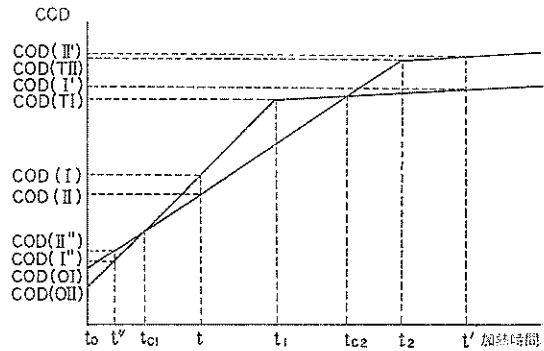
(c) 初期反応量のみが異なる場合



(c') 初期反応量および反応速度の鈍化点が異なる場合



(d) 反応速度, 反応速度の鈍化点および初期反応量が異なる場合



(d') 反応速度, 反応速度の鈍化点および初期反応量が異なる場合で COD 値の大小関係が次々と変わる場合

図-9 反応速度などの違いによる COD 値の現れ方の概念図 (つづき)

30~60分までは高くなってゆき、放置時間60分でのCOD値は0分でのCOD値に比べ約3割(約8mg-O/g(dry))高となる。これに対し、室温放置の後に加熱処理を行った場合は、室温での放置時間が長くなるのに従って測得COD値は、0.017(mg-O/(dry))/分程度とわずかではあるが高くなる傾向にある。しかし、今回行った実験の放置時間範囲(0~90分)では、各放置時間での測得COD値のばらつき範囲程度の差にとどまる。すなわち、加熱処理を施す以前の室温放置中に酸化剤と反応する有機物量の差異による測得COD値への影響はほとんど現れない。したがって、放置時間およびその差が大きくなることは好ましくないが、酸化剤を添加してから沸騰水中での加熱処理を開始するまでの間の時間をそれほど厳密に統一する必要はないようである。

このことは、次のような考察からも推測することができる。ある反応系の温度と反応速度との関係をアルレニウスの式により

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (7)$$

K : 反応速度定数

T : 絶対温度

E : 活性化エネルギー

R : 気体定数

として表す。すなわち、

$$\ln K = -\frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (8)$$

において、反応温度 T_1, T_2 のときの反応速度定数を K_1, K_2 とすると、これらの比 K_2/K_1 は

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (9)$$

となる。式(9)において、過マンガン酸イオンとシュウ酸イオンの活性化エネルギー E を 25 kcal/mol、気体定数 R を 2.0 cal/°K/mol として、反応温度 20°C と 95

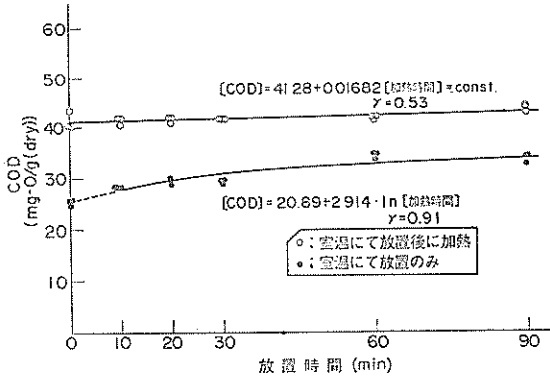


図-10 加熱前の室温放置による酸化反応の影響

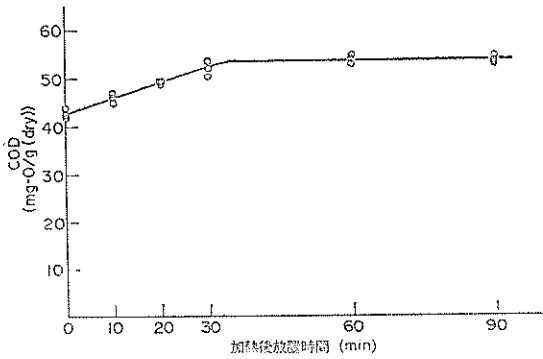


図-11 加熱後の室温放置による酸化反応の影響

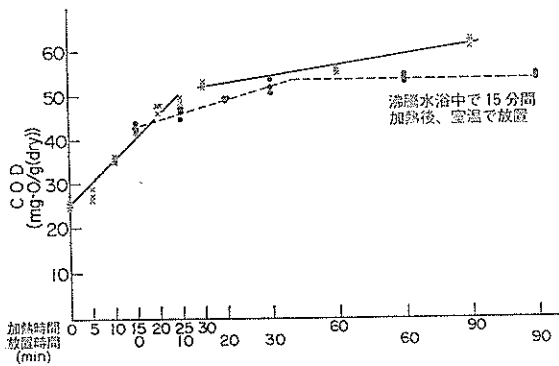


図-12 加熱を打ち切り室温放置した場合と加熱を継続した場合との COD 値の現れ方の比較 (RUN 1 の実験データとの比較)

°C との反応速度定数の比 K_{95}/K_{20} を算出すると、 5.9×10^3 となり、加熱中の反応速度定数に対して室温での反応速度定数は極めて小さく、室温放置での反応量の差は無視しうることがわかる。

3.3 加熱後の酸化反応の影響

次に、沸騰水浴中より反応フラスコを取り出してから、シュウ酸標準溶液を添加して酸化反応を打ち切るまでの時間的差異による影響を調べることとした。すなわち、図-1のプロセス⑥~⑥間の時間的差異による影響を調べることとした。実験は沸騰水浴中で15分間加熱した後に、シュウ酸標準溶液を添加するまでの間の室温での放置時間を変化させて、加熱処理後直ちに添加した場合の測得 COD 値との比較検討をすることとした。

この結果を図-11に示す。室温での放置時間が30分を経過するあたりまでは反応が進行し、それ以降は測得 COD 値が50数 mg-O/g(dry) でほぼ一定値を保っている。図-12に、3.1で検討した沸騰水浴中での加熱を15分間で打ち切らずにそのまま継続した場合と、15分間で打ち切った後に室温放置した場合との測得 COD 値の現れ方の比較を示す。加熱を継続した場合の反応速度の鈍化点における測得 COD 値も50数 mg-O/g(dry) であった。ただし、さらに加熱を継続した場合には測得 COD 値は一定値を保たず徐々に高くなった。また、反応速度は、加熱継続中の鈍化点以前では $1.029(\text{mg-O/g(dry)})/\text{分}$ 、鈍化点以降では $0.154(\text{mg-O/g(dry)})/\text{分}$ であるのに対し、加熱後室温放置中の一定値に至る放置時間30分までは $0.32(\text{mg-O/g(dry)})/\text{分}$ であった*。加熱後室温放置中の反応フラスコ内容物の温度低下の状況は、図-13に示されるようになる。ちなみに、放置時間30分近傍での温度は40数 °C であった。

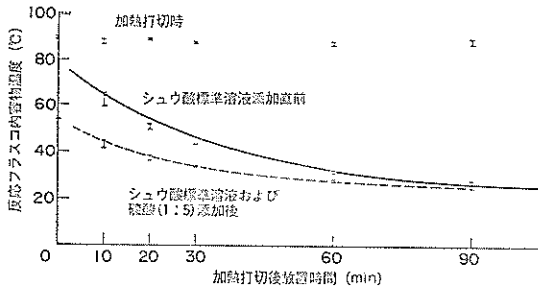
これらの結果によると、加熱を打ち切る時間が反応速度の鈍化する点以降であれば、反応フラスコを沸騰水浴中より取り出した後に室温において放置しても、測得 COD 値への影響はそれほど大きくないと考えられる。しかし、反応速度が鈍化する点以前では、沸騰水浴中より反応フラスコを取り出してからシュウ酸標準溶液を添加するまでの時間を厳密に統一する必要がある。

4. 前処理を施すことによる影響

4.1 含水比の変化

各種の前処理を施すことにより試料底泥の性状に変化を生じる。この性状の変化の差異により測得 COD 値に

* 付図-X, および, 付表-IV 参照。付図-Xには, 3.1で行った他の実験シリーズ (RUN2) との比較を示した。また, これらの反応速度を付表-IV にまとめて示した。



放置時間と反応フラスコ内容物温度低下の関係を

$$\frac{dT}{dt} = -k(T - T_N)$$

t : 加熱打ち切り後の放置時間 (min)

T : 放置時間 t における反応フラスコ内容物温度 (°C)

T_N : 反応フラスコ内容物温度の収束値 (室温) (°C)

k : 定数

で表し、これを解き $T_N = 22^\circ\text{C}$ において、実験値より指数回帰式を求めると、任意の放置時間 t に対する内容物温度は $T = 56.84e^{-0.02577t} + 22$ となる。

図-13 加熱打ち切り後の室温放置時間に対する反応フラスコ内容物温度低下の状況

差異を生じる可能性がある。この性状の変化による測得 COD 値への影響をここで整理すると次のようなことが考えられる。

i) 含水比の変化

- a) 同じ湿泥重量の試料底泥を反応フラスコに採っても、含水比が異なると乾泥重量は違ってくる。
- b) 間隙水の含む有機物量が試料底泥全体の有機物量に対して占める割合が違ってくる。
- c) 含水比の低下に伴い試料底泥の液性が低下することにより塊が生じやすくなり、前処理を施した後の試料底泥は均一に混ぜ難くなったり、また、酸化剤との接触が十分になされない可能性がある。

ii) 空気との接触

前処理過程において試料底泥が空気と触れ合うことにより酸化、飛散しやすい物質の影響が現れる。

iii) ろ紙などの使用による影響

ろ紙への有機物の吸着、あるいは、極端な場合にはろ紙からの有機物の混入の可能性がある。

そこでまず前処理を施すことによる試料底泥の性状の変化のうち、含水比の変化に着目し測得 COD 値に与える影響を検討した。

(1) 試料底泥中の乾泥重量の変化

反応フラスコに採る試料底泥量が湿泥重量と同じであっても、含水比が異なれば乾泥重量は違ってくる。各種の前処理を施した場合、いずれの方法をとっても含水比に変化を生ずる。「底質調査方法」⁹⁾ においては、試料底泥量を「湿泥 10g (昭和50年通達以前では 1g)」と規定している。しかし、底質 COD は「乾泥 1g あたりの消費酸素重量を mg 単位で表した値」であるから、乾泥重量の変化によって測得 COD 値は変わってくるのが考えられる。したがって、ここでは以下のようにして反応フラスコ内の試料底泥量を変えて、それに伴う測得 COD 値の変化をみる実験を行った。

a. 試料底泥量を一定 (1.0g(wet)) として含水比を変化させた場合

まず、底泥採取後、空気との接触を極力避けるように注意して等分した試料底泥のそれぞれに、遠心分離をかける前処理を施すことにより間隙水を抜く。このとき、遠心分離をかける時間および回数を変えて数段階に含水比の異なる試料底泥を得るように調整した。これらの試料底泥のそれぞれについて COD 値を測定し、含水比を低下させることによる測得 COD 値への影響をみた。あわせて、このときのチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量の変化のようすについても検討した。この滴定量は、反応フラスコに採った試料底泥の乾泥重量で除して COD 値とする以前の、被酸化可能有機物による過マンガン酸カリウムの消費量、ひいては、消費酸素重量自体に対応する値である。

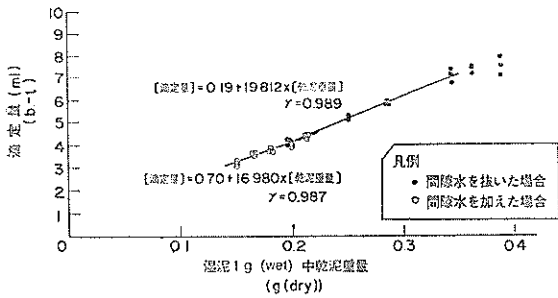
また、補足的に、等分した試料底泥に同じ試料底泥から遠心分離により抽出した間隙水を加え、数段階に含水比を高くした試料底泥についてもそれぞれ COD 値を測定し、含水比を高めることによる測得 COD 値への影響をみた。同様に、このときのチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量の変化についても検討した。

b. 含水比を一定として試料底泥量を変化させた場合
次に、前処理を施さない試料底泥について、反応フラスコに採る試料底泥量を変化させて、測得 COD 値の変化をみた。この場合、含水比一定の同一試料底泥であるから、湿泥重量と同じ割合で乾泥重量も変化する。あわせて、このときのチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量の変化のようすについても検討した。

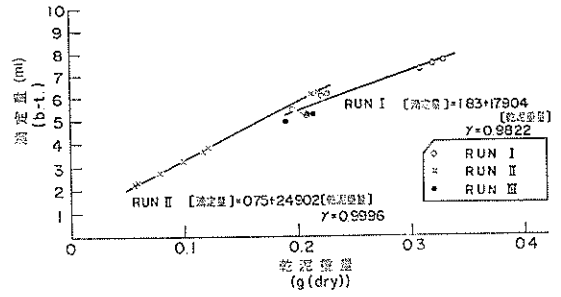
さらに、a. および b. のいずれの場合も、各試料底泥の間隙水について底質 COD の測定方法により底泥と同様の方法で COD 値を測定した。

これらの結果を a. について 図-14 に、b. について 図-15 に示す*。それぞれの図中 (a) 図は乾泥重量に対す

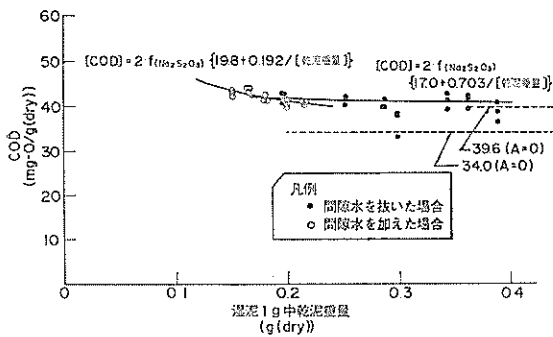
* 付表-V 参照。乾泥重量と滴定量・COD 値の関係をまとめ付表-V に示す。



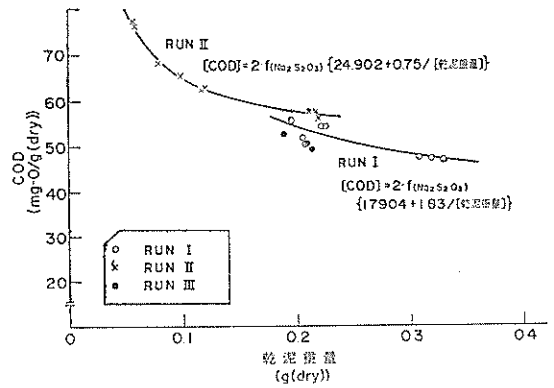
(a) 乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係



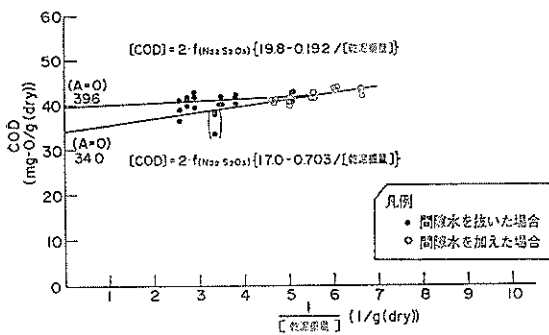
(a) 乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係



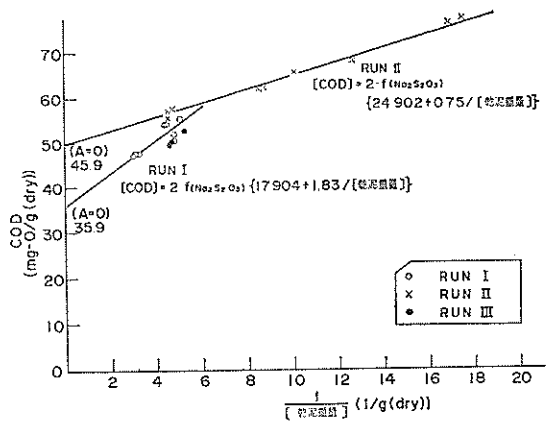
(b) 乾泥重量と測得 COD 値の関係



(b) 乾泥重量と測得 COD 値の関係



(c) 乾泥重量の逆数と測得 COD 値の関係



(c) 乾泥重量の逆数と測得 COD 値の関係

図-14 試料底泥量一定 (1.0 g(wet)) として含水比を変化させた場合

図-15 含水比一定として試料底泥量を変化させた場合

底質 COD の測定における前処理と加熱処理

るチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量, (b) 図は同じく測得 COD 値であり, (c) 図は乾泥重量の逆数に対する測得 COD 値の関係を示している。

まず, 滴定量の変化についてみると, 前述した a. 含水比を変化させた場合も, b. 試料底泥の湿泥重量自体を変化させた場合も, 乾泥重量に対して滴定量は一次関数的に増加している。すなわち, 同一反応条件下で, 酸化剤 (過マンガン酸カリウム溶液 (0.1 N) 100 ml) の酸化能力を越えない範囲であれば, 反応フラスコに採った試料底泥中の被酸化可能有機物量のすべてが酸化され試料底泥の乾泥重量に対する一次関数として現れる。今回の実験においては, いずれの場合も酸化能力限界内の一次関数として表される範囲であったといえる。

しかし, 酸化能力限界を越える量の被酸化可能有機物を含む場合は, その一部を未反応のまま残存することとなる*。ここで, 過マンガン酸カリウム溶液 (0.1 N) 100 ml で酸化可能な有機物量は, 消費酸素重量に換算して 80 mg-O であるから, 試料底泥中の被酸化可能有機物濃度, すなわち, 測定可能な COD 値の上限 x mg-O/g(dry) と反応フラスコに採る試料底泥の乾泥重量 W_s g(dry) との関係は,

$$x = \frac{80}{W_s} \quad (10)$$

であり, 図-16 に示すようになる**。

たとえば, 被酸化可能有機物濃度 40 mg-O/g(dry) 以上の試料底泥の場合, 乾泥重量が 2.0 g(dry) で過マンガン酸カリウム溶液 (0.1 N) 100 ml を消費しつくしてしまい, 被酸化可能有機物の一部を残存することとなる。ここで, 反応フラスコに採る試料底泥量を環境庁違に従って「湿泥 10g」とした場合, 含水比が 450% 以下では乾泥重量が 2.0 g(dry) 以上となってしまうこととなる。このような場合, 含水比の低下に伴いさらに乾

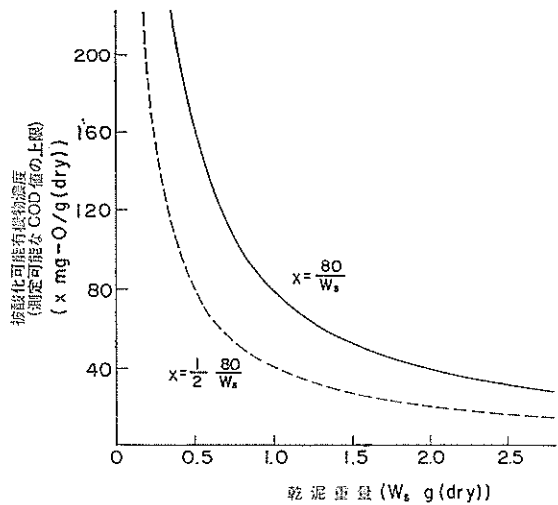


図-16 試料底泥中の被酸化可能有機物濃度と乾泥重量との関係

泥重量が増してゆくと, 測得 COD 値は見掛け上小さくなってゆくことになる。さらに, 試料底泥中の被酸化可能有機物を十分に酸化しきるためには, 酸化反応終了時の残存過マンガン酸カリウムの濃度が, 添加当初濃度の 1/2 以上であることが望ましい¹⁾。したがって, 分析に際しては 図-16 に示される破線のように, 試料底泥の乾泥重量と被酸化可能有機物濃度との関係を考慮する必要がある。たとえば, 被酸化可能有機物濃度 40 mg-O/g(dry) の試料底泥であれば, 乾泥重量が 1.0 g(dry) 以下となるように反応フラスコに採る試料底泥量を考慮する必要がある。

次に, COD 値についてみると, 乾泥重量の増加に伴って減少の傾向を示している。その原因については以下のように考えられる。すなわち, COD 値を算出する式は

$$[\text{COD}] = \frac{0.8 \cdot (b - t) \cdot f_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)} \cdot (250/100)}{W_s} \quad (\text{mg-O/g(dry)}) \quad (11)$$

0.8: チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1 N) 1 ml は消費酸素 0.8 mg に相当

(mg-O/ml)

(b - t): チオ硫酸ナトリウム溶液滴定量 (ml)

$f_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)}$: チオ硫酸ナトリウム溶液の力価

(250/100): ([定容メスフラスコ容量]

/[被滴定液の分取量]) (ml/ml)

W_s : 反応フラスコに採った試料底泥の乾泥重量 (g(dry))

* 被酸化可能有機物量 = 被酸化有機物量 + 残存被酸化可能有機物量
被酸化可能有機物量 = 含有有機物量 × 酸化率

酸化率は, 過マンガン酸カリウム溶液 (0.1 N) 100 ml により酸化される有機物量の理論値に対する実験値の割合であり, 有機物の種類により異なる。純有機化合物による実験では, その種類により 1~90% と大きく異なる¹⁾。

** アルカリ性下での過マンガン酸カリウムの酸化反応は, Mn の価数が (7+) から (4+) に 3 価変化する。規定度は, (7+) から (2+) に 5 価変化する酸性下での反応で調整している。ここで反応フラスコ内の酸化反応が終始アルカリ性下で起こっていれば, 式 (10) は

$$x = \frac{3}{5} \frac{80}{W_s}$$

とする必要がある¹⁾。(図-16 中の破線の式にも 3/5 を乗ずる必要がある。)

であり、実験より滴定量 ($b-t$) は乾泥重量 W_s の一次関数

$$(b-t) = A + B \cdot W_s \quad (\text{ml}) \quad (12)$$

として表されるから、乾泥重量と滴定量を示す実験式より式(12)における定数 A および B を得ることにより、COD 値は乾泥重量 W_s の関数、あるいは、湿泥重量 W と含水比 w の関数として表される。すなわち、

$$[\text{COD}] = 2 \cdot f_{(\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot \left\{ \frac{A}{W_s} + B \right\} \quad (\text{mg-O/g(dry)}) \quad (13)$$

あるいは、

$$[\text{COD}] = 2 \cdot f_{(\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot \left\{ \left(\frac{w}{100} + 1 \right) \frac{A}{W} + B \right\} \quad (\text{mg-O/g(dry)}) \quad (14)$$

w : 試料底泥の含水比 (%)

W : 反応フラスコに採った試料底泥の湿泥重量 (g(wet))

と表される。また、定数 $A=0$ の場合に COD 値は

$$[\text{COD}] = 2 \cdot f_{(\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot B = \text{const.} \quad (\text{mg-O/g(dry)}) \quad (15)$$

となり、試料底泥の乾泥重量、すなわち含水比に無関係な一定値が得られる。図-17 に A の値の変化による測得 COD 値の現れ方の概念図を示す。すなわち、滴定量 ($b-t$) と乾泥重量 W_s の関係を示す直線の $W_s=0$ における ($b-t$) 切片の値 A が $A \neq 0$ の場合に、乾泥重量の変化に対して測得 COD 値に変化を生じることになる*。この場合、 $A > 0$ では測得 COD 値は乾泥重量に対して減少関数、 $A < 0$ では増加関数となる。したがって、この A の値の変化が何に起因するものであるかを検討することが必要となるが、本論文の範囲では、この点については追究しきれていない。今後の課題としたい。

* 付図-XI, 付図-XII, および、付図-XIII 参照。3.1で行った加熱時間に対する測得 COD 値の関係をみる実験で (図-4, 図-5, 付図-II, 付図-III 参照), 試料底泥量を 0.5 g (wet) とした場合の滴定量および測得 COD 値と試料底泥量が 1.0 g (wet) である場合に対するこれらの値の割合をそれぞれ付図-XI, 付図-XII に示す。これによると試料底泥量が 2 倍になると、滴定量は 2 倍になるが、測得 COD 値に対しては試料底泥量の変化による差異はみられないように思われる。しかし、これは、加熱時間をパラメータとして乾泥重量に対する滴定量のプロットおよび加熱時間と滴定量の関係を示す直線上の各加熱時間における滴定量を示す点を結んだ直線を付図-XIII に示すと、滴定量 ($b-t$) 切片の値 A が $A \neq 0$ であったことによるものであることがわかる。

(2) 間隙水中の有機物による影響

試料底泥より抽出した間隙水について、底質の COD を求める場合と同様の分析方法によって得られる間隙水の COD 値について検討する。

今回の実験に供した試料底泥中の間隙水の場合の測得 COD 値は、小数点以下 2 桁程度と試料底泥全体での測得 COD 値に比べて極めて低い値で、試料底泥全体の COD 値に占める間隙水に含まれる有機物量による分の割合は小さく、その影響は無視し得た。しかし、逆に間隙水に含まれる有機物量の示す分の割合が大きく、無視し得ないような試料底泥の場合、間隙水と土粒子自体の量比の差異により底泥全体での COD 値が変化することも考えられる。このような含有有機物濃度の高い間隙水を含む試料底泥については、今後の検討課題として、間隙水の含有有機物濃度のみを変化させて試料底泥全体の COD 値への影響をみることや、また、含有有機物濃度の高い間隙水と土粒子の量比を変化させて試料底泥全体の COD 値の変化をみることなどが必要と考えられる。

(3) 含水比の低下によるその他の影響

以上のほか、前処理を施すことによる含水比の低下に伴い試料底泥の物理的性状は、塑性状態へ移行しないまでもその液性は低下して、前処理を施した後の試料底泥を均一に混ぜ合わせる事が困難となる傾向にあった。また、反応フラスコへ採り入れた試料底泥が塊状になつたまま、酸化剤との接触が十分に起こらないなどの影響も生じることが考えられる。したがって、沸騰水浴中での加熱中にも、試料底泥が塊状のままであるような場合には、加熱中にガラス棒を用いて塊をほぐすような操作が必要と思われる。

4.2 空気との接触

次に、試料底泥を空気にさらすこと (風乾) による測得 COD 値への影響を検討した。ここでは、2.で行った実験の“Case 4.”および補足的に“試料①: 強腐敗底泥”のみについて風乾時間を

Case 8-1.: 1時間

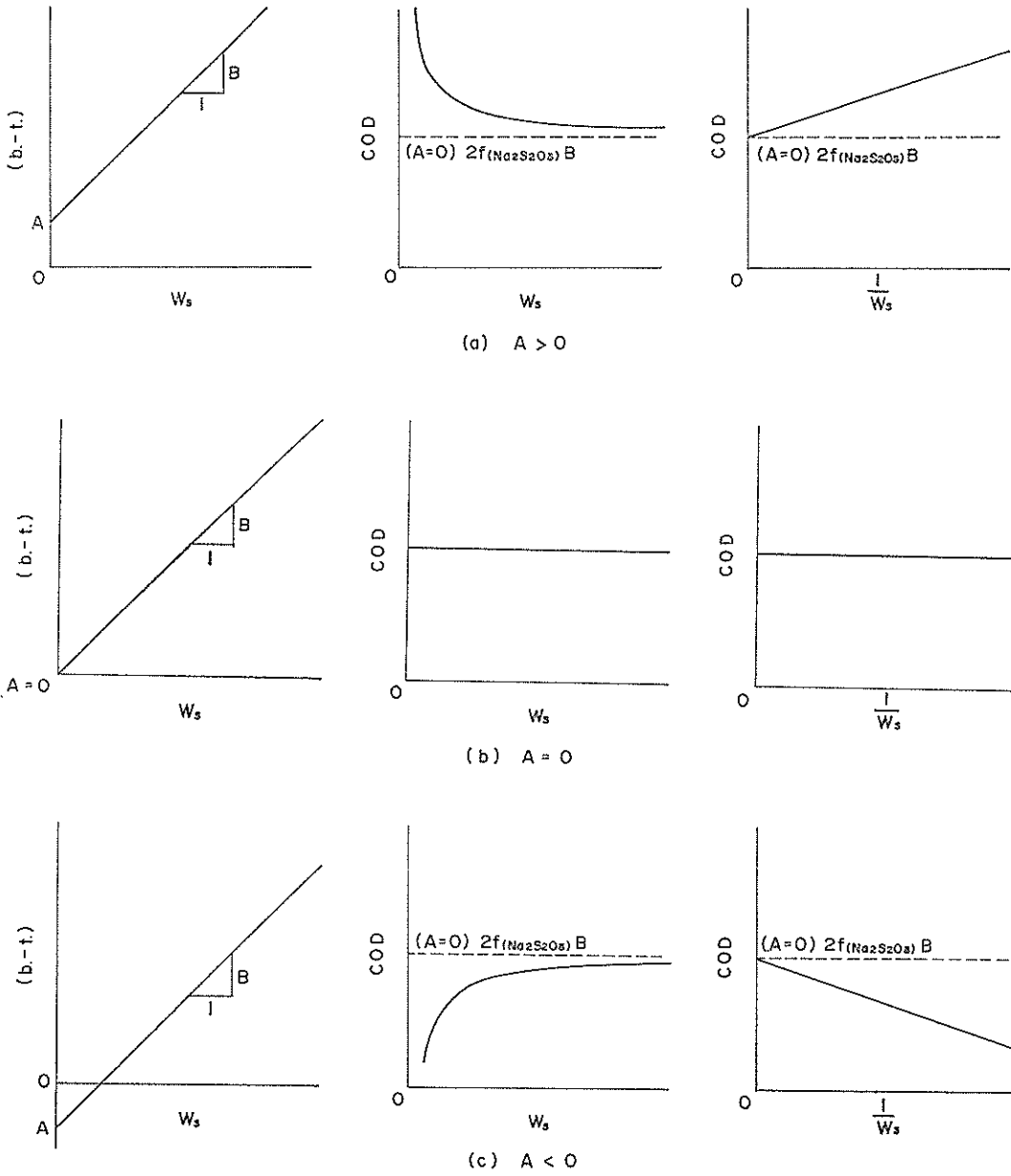
Case 8-2.: 3時間

Case 8-3.: 24時間

Case 8-4.: 72時間

として行った実験の結果について考察を行う。図-18 に示されるように、今回の実験に供した試料底泥では、空気にさらすことにより測得 COD 値は急激に低下している。空気にさらす時間が 1 時間未満ですでにこの影響は出つくし、以降は空気にさらす時間を延ばしても、その長さに無関係にほぼ一定の COD 値を得た。また、空気にさらすことによる影響を受けやすい物質は、腐敗の進

底質 COD の測定における前処理と加熱処理



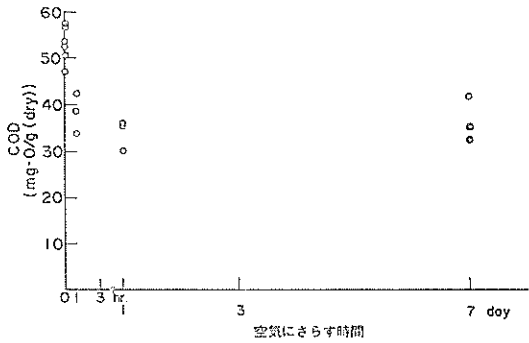
測定量： $(b-t) = A + B \cdot W_s$ (ml)

測得 COD 値： $[COD] = 2 \cdot f(Na_2S_2O_8) \cdot \left\{ \frac{A}{W_s} + B \right\}$ (mg-O/g(dry))

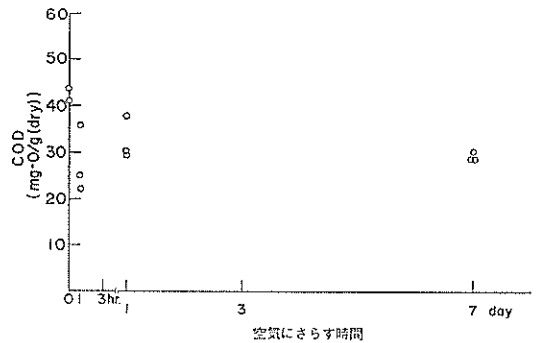
W_s : 乾泥重量 (g(dry))

$f(Na_2S_2O_8)$: チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1 N) の力価

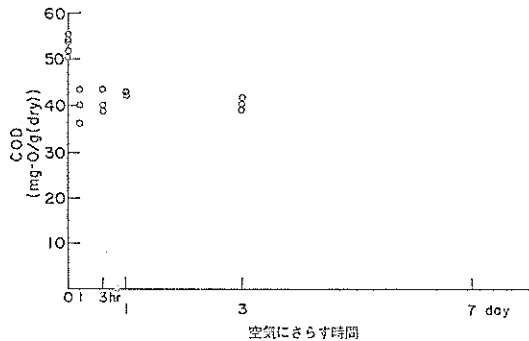
図-17 “A” の値の違いによる COD 値の現れ方の概念図



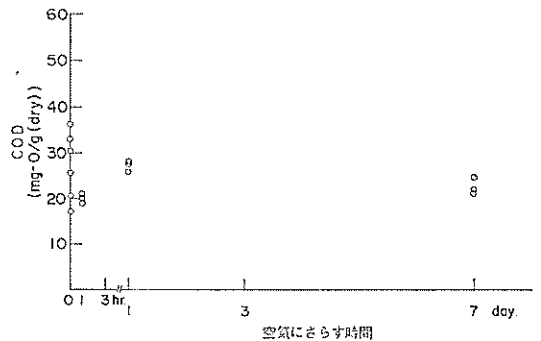
(a) 試料①: 強腐敗底泥について



(b) 試料②: 腐敗底泥について



(a') 試料①: 強腐敗底泥の補足について



(c) 試料③: 底泥について

図-18 試料底泥を空気にさらすことによる影響 (風乾時間と測得 COD 値との関係)

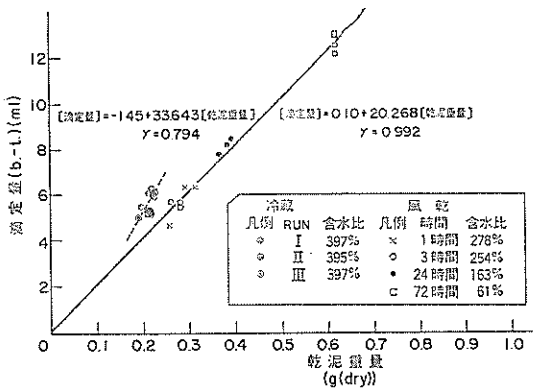
んだ底泥により多く含まれていると考えられる。すなわち、(c) 図に示される“試料③: 底泥”では、この影響は顕著ではないが、(b) 図に示される“試料②: 腐敗底泥”，さらには、(a) 図に示される“試料①: 強腐敗底泥”と腐敗の進んだ底泥になるに従ってこの影響は顕著である。

空気にさらすことによる影響としてまず考えられることは、空気にさらした場合のほうがさらさない場合に比べて測得 COD 値が低くなることであるが、これは、試料底泥が空気にさらされることにより、含有有機物中の硫化水素やメタンなどの強い還元物質が速やかに空気中の酸素と反応したり空気中へ飛散したりして、酸化剤に

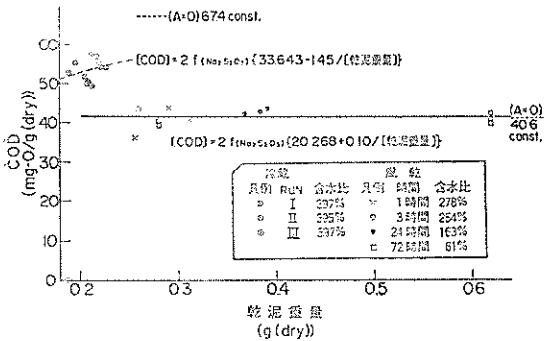
より酸化される有機物量が減少したためと考えられる。次に考えられることは、空気にさらすことにより試料底泥中の水分が空気中に蒸発したり、あるいはろ紙上での風乾であるから、ろ紙による吸水発散作用により含水比が低下することによる二次的な影響である。初めに考えた空気にさらすこと自体による影響が出つくした後、すなわち、今回の実験においては空気にさらす時間が1時間以上である場合での、乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量、乾泥重量と測得 COD 値、乾泥重量の逆数と測得 COD 値の関係を Case 8. のデータについて図-19 に示す*。(a) 図で乾泥重量と滴定量の関係を見ると、無処理の試料底泥による測点群の直線関係と、空気にさらした試料底泥による測点群の直線関係は伴に顕著である。ここで、 $W_0=0$ における (b.-t.) 切片をみると、無処理の測点群で負、前処理の測点群ではほぼ0である。これよりこの試料底泥に関しては(b) 図をみると、前処理の測点群では測得 COD 値はほぼ一定であり、無処理の測点群では乾泥重量の増加に伴い増加傾向とな

* 付図-XIV 参照。72時間空気にさらした後の試料底泥は、水分の蒸発散によって固態となりろ紙上で素焼状に固っていた。このため固った試料底泥を乳鉢ですりつぶし細い粒状とした後に分析に供した。こうした処理による影響が測得 COD 値に現れる可能性も考えられるので、付図-XIV に72時間空気にさらした場合のデータを除いて得たそれぞれの回帰式を示す。

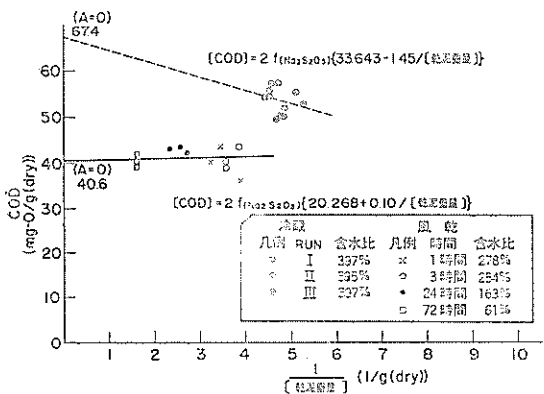
底質 COD の測定における前処理と加熱処理



(a) 乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係



(b) 乾泥重量と測得 COD 値の関係



(c) 乾泥重量の逆数と測得 COD 値の関係

図-19 試料底泥を空気にさらすことによる影響 (試料①: 強腐敗底泥の補足について)

る。(c) 図は乾泥重量の逆数に対する測得 COD 値の直線関係を示す。

以上の結果、試料底泥を空気にさらすことは極力避ける必要があるといえる。すなわち、前処理を施す際には空気に接触する機会の多い方法は避けることが望ましい。また、分析段階においては試料底泥を反応フラスコに採った後に直ちに酸化剤を添加し、空気との接触をすばやく断つようにすることが主要な留意事項であると考えられる。

なお、前処理を施す際にろ紙を使用する方法では、有機物のろ紙への吸着、あるいは極端な場合にはろ紙からの COD 値に影響する物質の混入などにより測得 COD 値に差異を生ずる可能性があるといった問題も考えられる。また、分析を行った実感としてろ紙を使用した場合、試料底泥の取扱いが容易でなかった。

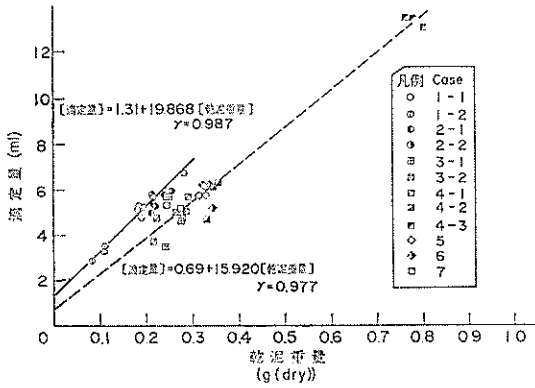
4.3 各種前処理を施した実験データでの検討

図-3 に示される実験結果について、Case 1-1., Case 1-2., Case 2-1., Case 2-2. の無処理の試料底泥の測得 COD 値群と、Case 3-1., Case 3-2., Case 4-1., Case 4-2., Case 4-3., Case 5., Case 6., Case 7. の各種前処理を施した試料底泥の測得 COD 値群とに大別し、4.1 (1) および 4.2 と同様の検討を行った。これより、図-20 に“試料①: 強腐敗底泥”、図-21 に“試料②: 腐敗底泥”、図-22 に“試料③: 底泥”のそれぞれの結果を示す*。(a) 図には乾泥重量の差異に対するチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量の関係を一次回帰直線として表し、これより得られる式 (12) における定数 A および B より乾泥重量に対する測得 COD 値の関係を (b) 図に示し、さらに (c) 図には乾泥重量の逆数に対する測得 COD 値の関係を示した**。

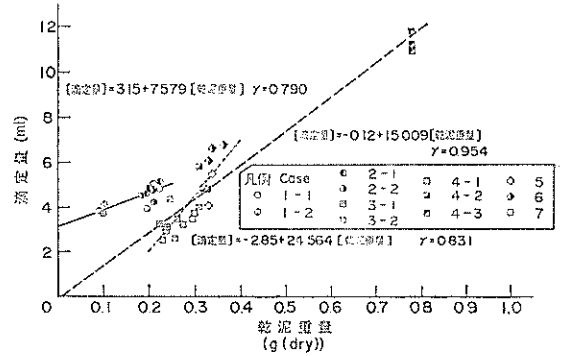
これにより、全般的には 4.1 (1) および 4.2 で検討した場合と同様の傾向がみられる。また、試料底泥の腐敗度によって検討すると、腐敗の進んだ“試料①: 強腐敗底泥”では、無処理および前処理を施した場合のいずれも乾泥重量と滴定量との間にほぼ 1 に近い高い相関があり、“試料②: 腐敗底泥”でも相関性を否定できない。これに対し、“試料③: 底泥”では相関性は低く、乾泥重量の差異以外の因子、たとえば、試料底泥自体の不均一性などに起因するばらつきが出ていると考えられる。

* 付図-XV 参照。“試料①: 強腐敗底泥”について行った補足実験結果についての結果を示す。

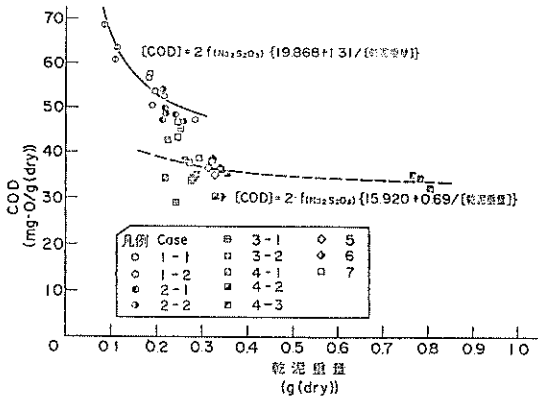
** 付表-VI 参照。乾泥重量と滴定量・COD 値の関係をまとめ付表-VI に示す。



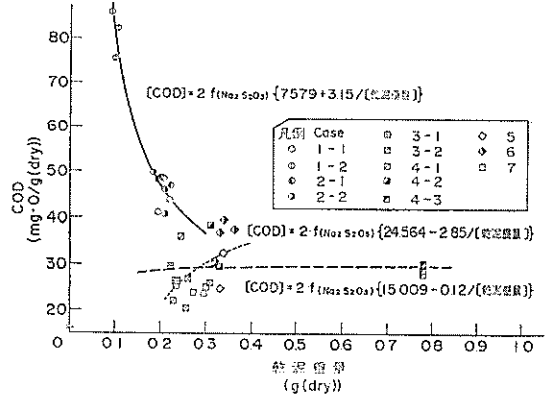
(a) 乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係



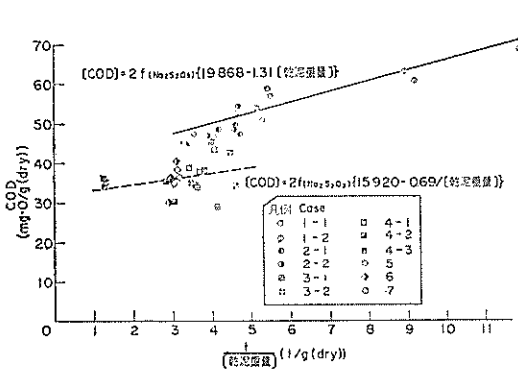
(a) 乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係



(b) 乾泥重量と測得 COD 値の関係

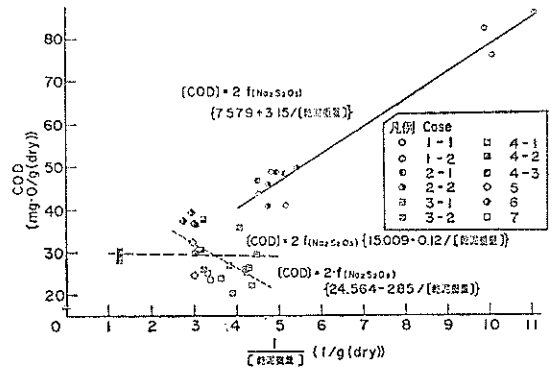


(b) 乾泥重量と測得 COD 値の関係



(c) 乾泥重量の逆数と測得 COD 値の関係

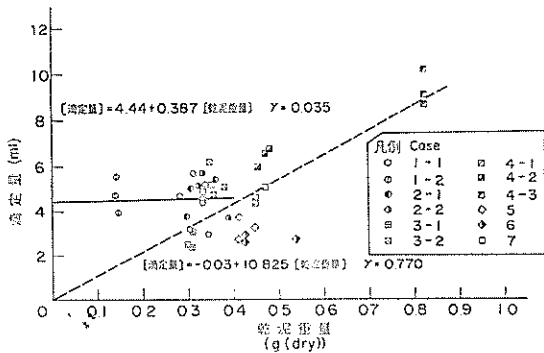
図-20 各種前処理を施した実験データに対する検討
(試料①: 強腐敗底泥について)



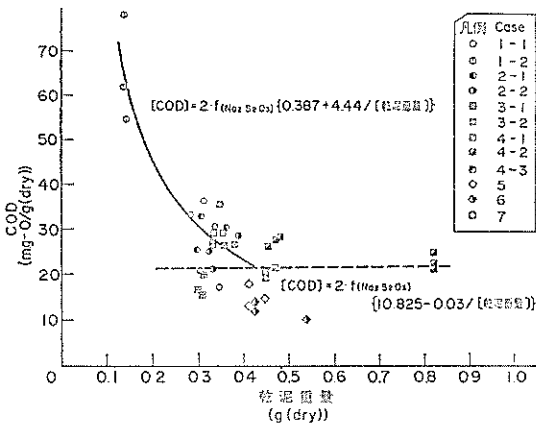
(c) 乾泥重量の逆数と測得 COD 値の関係

図-21 各種前処理を施した実験データに対する検討
(試料②: 腐敗底泥について)

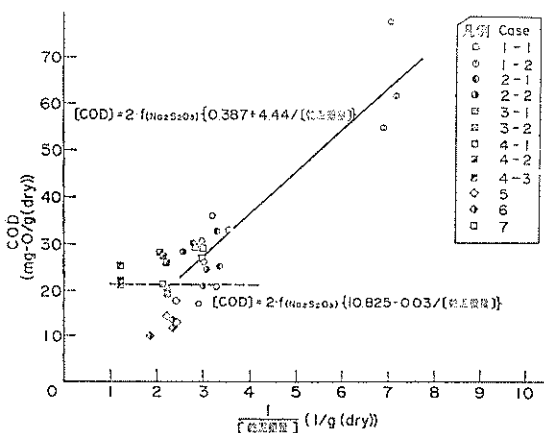
底質 COD の測定における前処理と加熱処理



(a) 乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係



(b) 乾泥重量と測得 COD 値の関係



(c) 乾泥重量の逆数と測得 COD 値の関係

図-22 各種前処理を施した実験データに対する検討 (試料③: 底泥について)

5. まとめ

底質 COD の測定における前処理と加熱処理が測得値に与える影響について一連の実験を行った結果、つぎのようなことが明らかになった。

1) 沸騰している水浴中へ保つ (図-1参照; プロセス⑤) 時間と測得 COD 値の関係は、反応フラスコ内容物の温度が一定値に達するまでの上昇途上において、温度差の反応速度に対する影響が現れる第一段階、酸化剤の残存濃度あるいは被酸化可能有機物の残存濃度に関する一次以上の反応速度式として近似される第二段階、さらに反応速度が鈍化する点以降では、第二段階の反応速度式の反応速度定数の値よりも小さい反応速度定数をもつ反応速度式で近似される第三段階の計 3 段階の反応系として考えられる。

2) 今回の実験に供した試料底泥の場合、第一段階は加熱開始後10分間程度の範囲であり、第二段階と第三段階の境は加熱開始後30分間近傍であった。

3) 加熱時間は、酸化反応のほぼ完了する反応速度が鈍化する点以降の第三段階 (たとえば、30分間以上) に設定するようにすることが望ましい。しかし、これが困難な場合には、定められた加熱時間を特に厳守する必要がある。

4) 酸化剤 (過マンガン酸カリウム) を添加してから沸騰水浴中での加熱を始めるまでの間 (プロセス③~⑤間) の時間は、それほど厳密に統一する必要はない。これに対し、加熱を終了してからシュウ酸標準溶液を添加するまでの間 (プロセス⑥~⑥間) の時間は、設定した加熱時間が第三段階であればそれほど厳密に統一する必要はないが、第一段階および第二段階であれば特に厳密に統一する必要がある。

5) 試料底泥に前処理を施すことにより試料底泥が空気と接触する機会が多くなって、無処理底泥に比べて COD 値は低くなる傾向にある。この意味から遠心分離による前処理方法が他の方法に比べて都合がよい。

6) 反応フラスコに採る試料底泥量のばらつきや、前処理を施すことによる含水比の変化に伴う乾泥重量の差異により COD 値が変動する。

7) 乾泥重量の差異による COD 値の変動に対しては、実際に分析段階において試料底泥量を乾泥重量で同一にそろえることは困難である。このため、乾泥重量に対するチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係を示す直線の切片 A および傾き B を得て、次式により乾泥重量 1g (dry) あたりの値を求め COD 値とする。

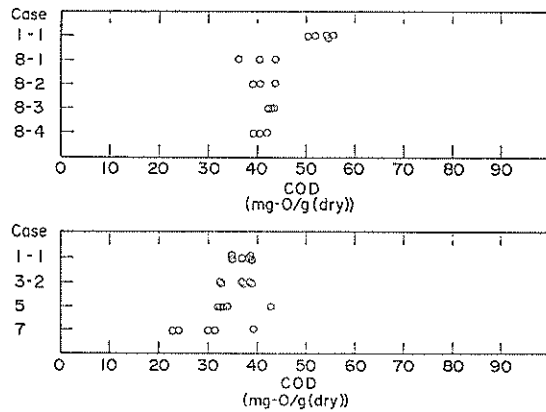
$$[\text{COD}] = 2 \cdot f_{(\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot \{A + B\}$$

最後に、本研究は、昭和54年から60年の間に行った底質浄化工法に関する技術開発ワーキンググループ（コーディネータ：佐藤昭二 当時港湾技術研究所次長および田中則男 同所海洋水理部長）において話題提供されたのを契機に取り組んだものである。この間、第二、三、四、および五港湾建設局海域整備課、ならびに港湾局環境整備課の関係各位より暖かい御支援を頂いた。また、細川恭史 第四港湾建設局海域整備課長（当時港湾技術研究所海洋水理部主任研究官）には本研究の初期における研究方針について貴重な御意見を頂いた。さらに、三好英一研究官（海洋水理部海水浄化研究室）には分析技術につき終始懇切な御指導を賜った。これらの各位に対しここに記して深く感謝致します。（1985年6月27日受付）

参 考 文 献

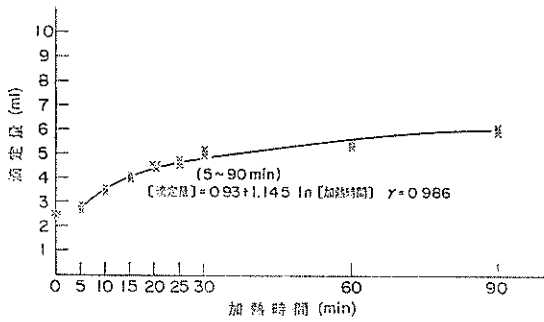
- 1) 細川恭史・三好英一：底質 COD 測定法の検討，港湾技研資料，No. 368，1981年3月。
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課編：底質調査方法とその解説，日本環境測定分析協会，1979年。
- 3) 米倉 勉：反応速度論からみた COD 公定試験法の問題点，PPM，Vol. No. 6，1980年，pp. 2~9。
- 4) 千葉県環境保全研究所編：底質調査方法と解説，1979年。

付 図 ・ 付 表

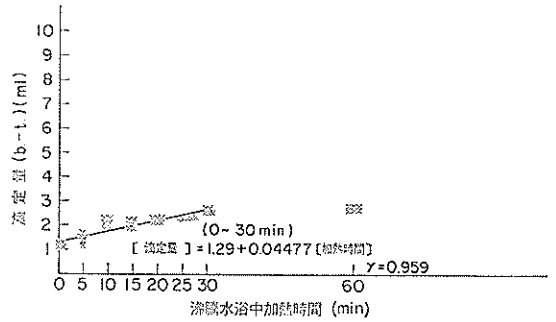


付図-I 各種前処理を施した場合の測得 COD 値
(試料①：強腐敗底泥での補足について)

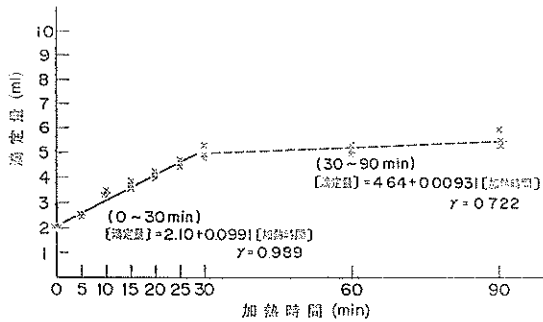
付 図 ・ 付 表



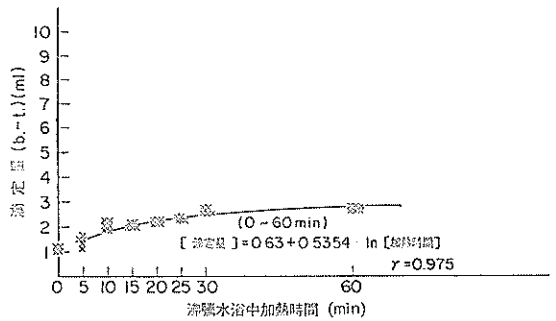
(a') 試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 1 の実験データについて対数回帰



(c) 試料底泥量 0.5 g(wet) の実験データについて一次回帰



(b) 試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 2 の実験データについて一次回帰



(c') 試料底泥量 0.5 g(wet) の実験データについて対数回帰

付図-II 沸騰水浴中加熱時間とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係

付表-I 加熱時間とチオ硫酸ナトリウム溶液の滴定量の関係

一次回帰: [滴定量] = A + B · [加熱時間]

対数回帰: [滴定量] = A + B · ln [加熱時間]

図	試料底泥量	回帰式	前 半				後 半			
			データ	A	B	r*	データ	A	B	r*
図-4	1.0 g(wet) RUN 1	一次回帰	0~20 min	2.30	0.113	0.972	30~90 min	4.57	0.00151	0.986
付図-II (a')	1.0 g(wet) RUN 1	対数回帰	5~90 min	0.93	1.145	0.986	—	—	—	—
付図-II (b)	1.0 g(wet) RUN 2	一次回帰	0~30 min	2.10	0.0991	0.989	30~90 min	4.64	0.00931	0.722
付図-II (c)	0.5 g(wet)	一次回帰	0~30 min	1.29	0.04477	0.959	—	—	—	—
付図-II (c')	0.5 g(wet)	対数回帰	5~60 min	0.63	0.5354	0.975	—	—	—	—

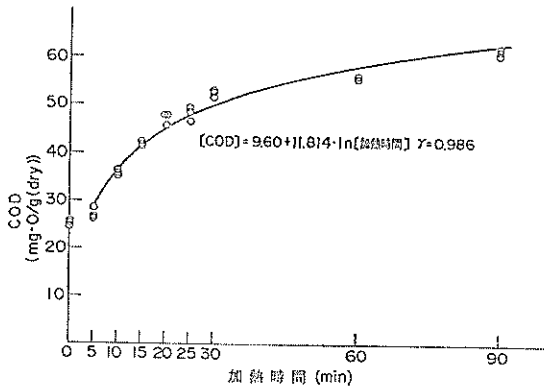
* r: 相関係数

r ≥ 9: 高度に相関あり

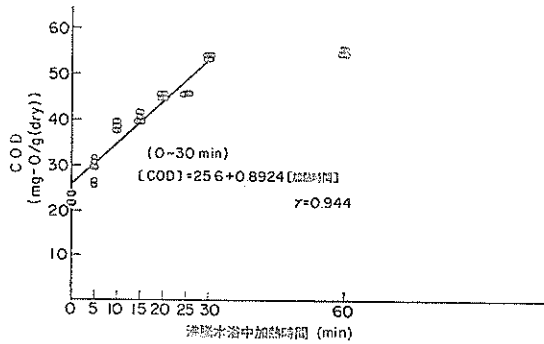
9 > r ≥ 8: 相関あり

8 > r: 相関なし

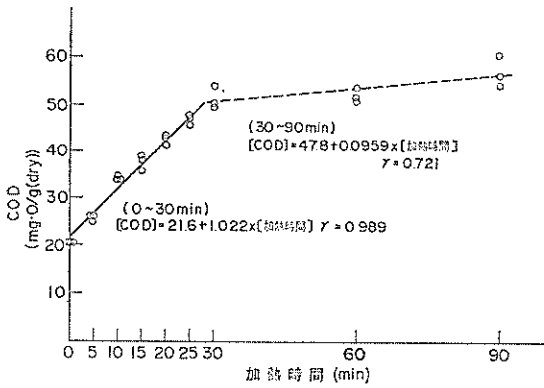
底質 COD の測定における前処理と加熱処理



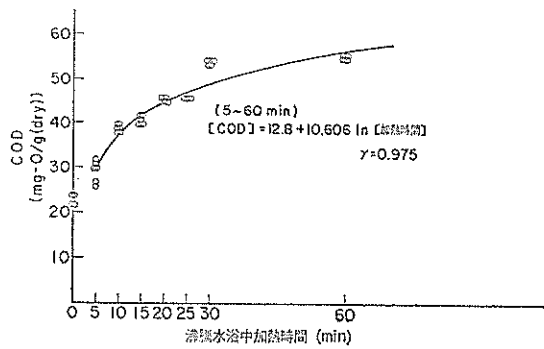
(a') 試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 1 の実験データについて対数回帰



(c) 試料底泥量 0.5 g(wet) の実験データについて一次回帰



(b) 試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 2 の実験データについて一次回帰



(c') 試料底泥量 0.5 g(wet) の実験データについて対数回帰

付図-III 沸騰水浴中加熱時間と測得 COD 値の関係

付表-II 加熱時間と測得 COD 値の関係

一次回帰 : $[COD] = A + B \cdot [加熱時間]$

対数回帰 : $[COD] = A + B \cdot \ln[加熱時間]$

図	試料底泥量	回帰式	前 半				後 半			
			データ	A	B	r*	データ	A	B	r*
図-5	1.0 g(wet) RUN 1	一次回帰	0~25 min	24.7	1.029	0.977	30~90 min	47.3	0.154	0.985
付図-III(a')	1.0 g(wet) RUN 1	対数回帰	5~90 min	9.60	11.814	0.986	—	—	—	—
付図-III(b)	1.0 g(wet) RUN 2	一次回帰	0~30 min	21.6	1.022	0.989	30~90 min	47.8	0.0959	0.721
付図-III(c)	0.5 g(wet)	一次回帰	0~30 min	25.6	0.8924	0.944	—	—	—	—
付図-III(c')	0.5 g(wet)	対数回帰	5~60 min	12.8	10.606	0.975	—	—	—	—

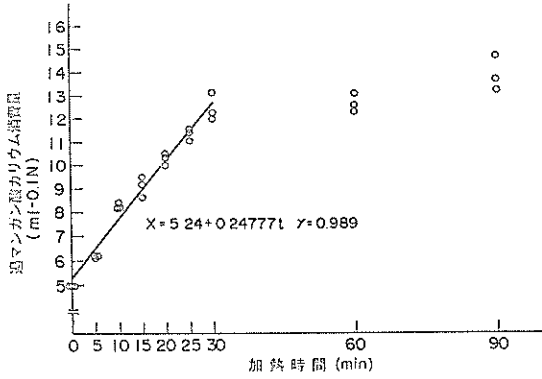
* r : 相関係数

r ≥ 9 : 高度に相関あり

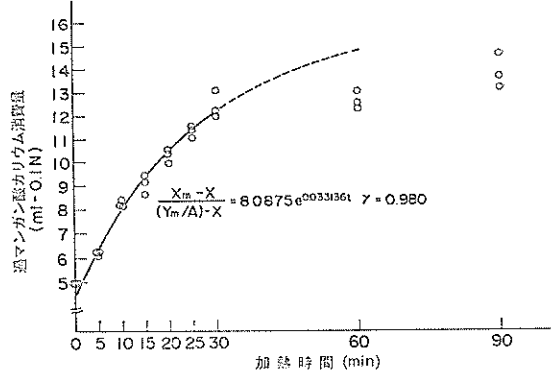
9 > r ≥ 8 : 相関あり

8 > r : 相関なし

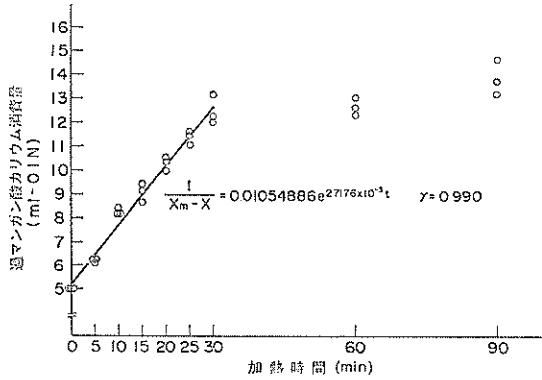
付 図 ・ 付 表



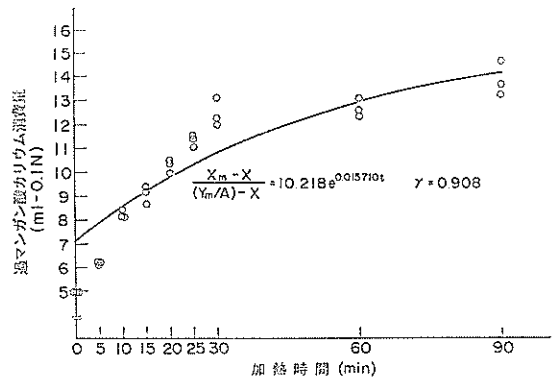
(a) 零次反応速度式として 0～30分で一次回帰



(c) 二次反応速度式として 0～30分で指数回帰



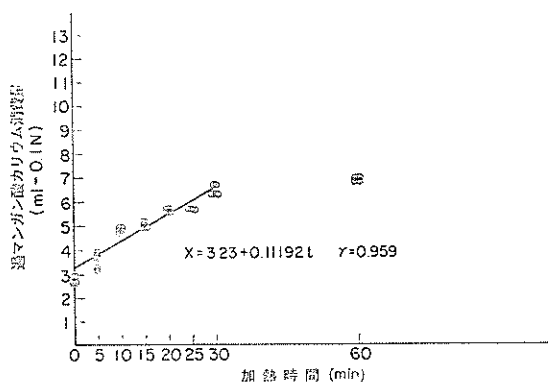
(b) 一次反応速度式として 0～30分で指数回帰



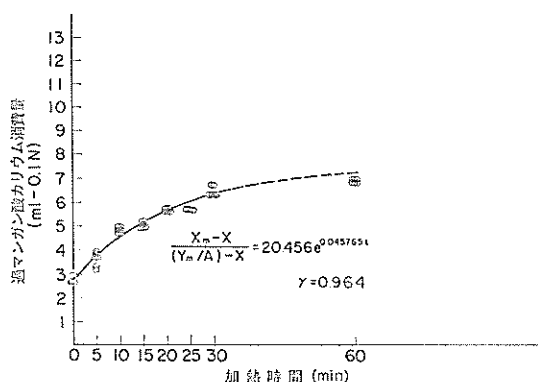
(c') 二次反応速度式として 0～90分で指数回帰

付図-IV 沸騰水浴中加熱時間と過マンガン酸カリウム消費量の関係
(試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 2 の実験データについて)

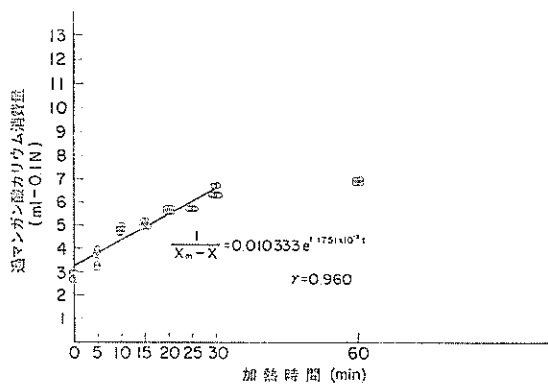
底質 COD の測定における前処理と加熱処理



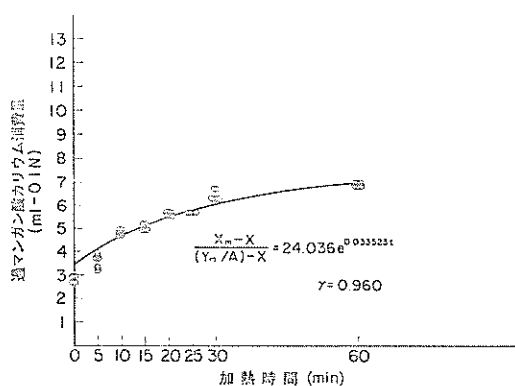
(a) 零次反応速度式として 0～30分で一次回帰



(c) 二次反応速度式として 0～30分で指数回帰



(b) 一次反応速度式として 0～30分で指数回帰



(c') 二次反応速度式として 0～60分で指数回帰

付図-V 沸騰水浴中加熱時間と過マンガン酸カリウム消費量の関係
(試料底泥量 0.5 g(wet) の実験データについて)

付 図 ・ 付 表

付表-III 沸騰水浴中加熱時間と過マンガン酸カリウム消費量の関係

零次反応速度式(一次回帰式) : $X = a + b \cdot t$ $a = X_0$ $b = K$

一次反応速度式(指数回帰式) : $\frac{1}{X_m - X} = a \cdot e^{b \cdot t}$ $a = \frac{1}{X_m - X_0}$ $b = K_1$

二次反応速度式(指数回帰式) : $\frac{X_m - X}{(Y_m/A) - X} = a \cdot e^{b \cdot t}$ $a = \frac{X_m - X_0}{(Y_m/A) - X_0}$ $b = K_2 A [X_m - (Y_m/A)]$

図	試料底泥量	反 応 速 度 式	デ - タ	a	b	r*	Y _m /A	X ₀	K(or K ₁ or K ₂)
図-6 (a)	1.0 g(wet) RUN 1	零次	0~30 min	6.11	0.2317	0.979	17.5	6.11	0.2317
図-6 (b)		一次	0~30 min	1.065 × 10 ⁻²	2.557 × 10 ⁻³	0.980		6.09	2.5567 × 10 ⁻³
図-6 (c)		二次	0~30 min	7.947	2.722 × 10 ⁻²	0.987		5.62	4.1238 × 10 ⁻⁴
図-6 (c')		二次	0~90 min	9.383	1.490 × 10 ⁻²	0.955		7.66	2.2576 × 10 ⁻⁴
付図-IV(a)	1.0 g(wet) RUN 2	零次	0~30 min	5.24	0.2478	0.989	16.25	5.24	0.2478
付図-IV(b)		一次	0~30 min	1.055 × 10 ⁻²	2.718 × 10 ⁻³	0.990		5.20	2.7176 × 10 ⁻³
付図-IV(c)		二次	0~30 min	8.088	3.314 × 10 ⁻²	0.980		4.43	4.9457 × 10 ⁻⁴
付図-IV(c')		二次	0~90 min	10.218	1.571 × 10 ⁻²	0.908		7.16	2.3448 × 10 ⁻⁴
付図-V(a)	0.5 g(wet)	零次	0~30 min	3.23	0.1119	0.959	7.5	3.23	0.1119
付図-V(b)		一次	0~30 min	1.033 × 10 ⁻²	1.175 × 10 ⁻³	0.960		3.22	1.1752 × 10 ⁻³
付図-V(c)		二次	0~30 min	20.456	4.577 × 10 ⁻²	0.964		2.75	6.1845 × 10 ⁻⁴
付図-V(c')		二次	0~60 min	24.036	3.352 × 10 ⁻²	0.960		3.48	4.5303 × 10 ⁻⁴
付図-VII(a)	1.0 g(wet) RUN 1	零次	10~30 min	7.07	0.1904	0.966	17.5	7.07	0.1904
付図-VII(b)		一次	10~30 min	1.075 × 10 ⁻²	2.132 × 10 ⁻³	0.967		7.01	2.1319 × 10 ⁻³
付図-VII(c)		二次	10~30 min	8.089	2.655 × 10 ⁻²	0.976		5.86	4.0233 × 10 ⁻⁴
付図-VII(c')		二次	10~90 min	10.486	1.296 × 10 ⁻²	0.964		8.80	1.9636 × 10 ⁻⁴
付図-VIII(a)	1.0 g(wet) RUN 2	零次	10~30 min	6.05	0.2125	0.980	16.25	6.05	0.2125
付図-VIII(b)		一次	10~30 min	1.063 × 10 ⁻²	2.371 × 10 ⁻³	0.980		5.95	2.3708 × 10 ⁻³
付図-VIII(c)		二次	10~30 min	7.713	3.529 × 10 ⁻²	0.958		3.77	5.2675 × 10 ⁻⁴
付図-VIII(c')		二次	10~90 min	11.703	1.332 × 10 ⁻²	0.887		8.43	1.9887 × 10 ⁻⁴
付図-IX(a)	0.5 g(wet)	零次	10~30 min	3.96	7.957 × 10 ⁻²	0.959	7.5	3.96	7.9568 × 10 ⁻²
付図-IX(b)		一次	10~30 min	1.040 × 10 ⁻²	8.430 × 10 ⁻⁴	0.958		3.95	8.4302 × 10 ⁻⁴
付図-IX(c)		二次	10~30 min	21.014	4.464 × 10 ⁻²	0.919		2.88	6.0322 × 10 ⁻⁴
付図-IX(c')		二次	10~60 min	27.466	3.006 × 10 ⁻²	0.949		4.00	4.0617 × 10 ⁻⁴

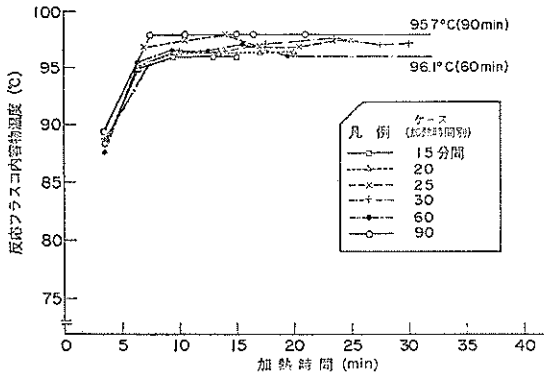
* 相関係数

r ≥ 9 : 高度に相関あり

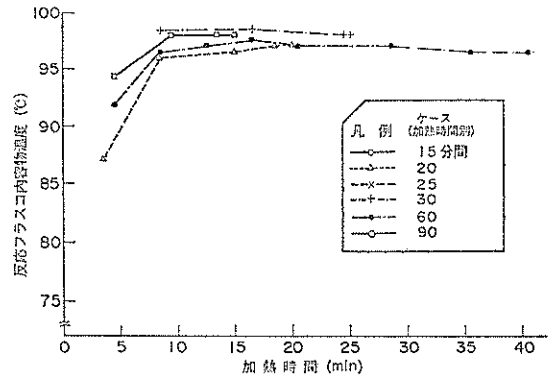
9 > r ≥ 8 : 相関あり

8 > r : 相関なし

底質 COD の測定における前処理と加熱処理

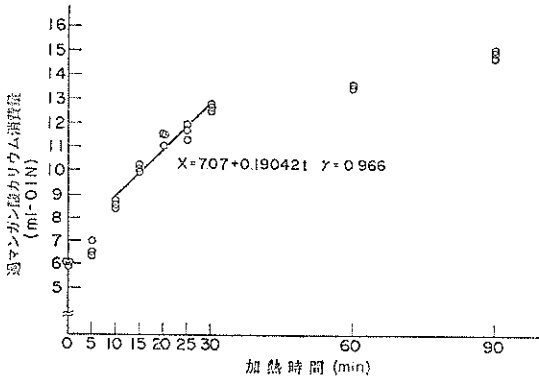


(b) 試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 2 について

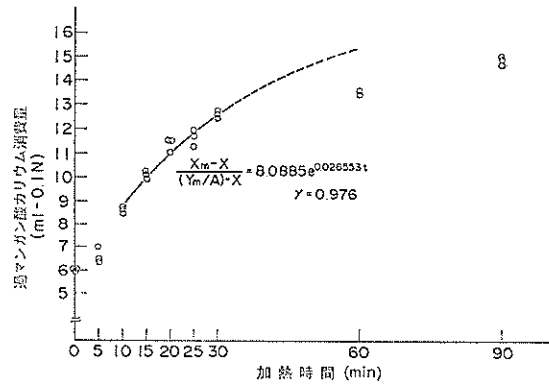


(c) 試料底泥量 0.5 g(wet) について

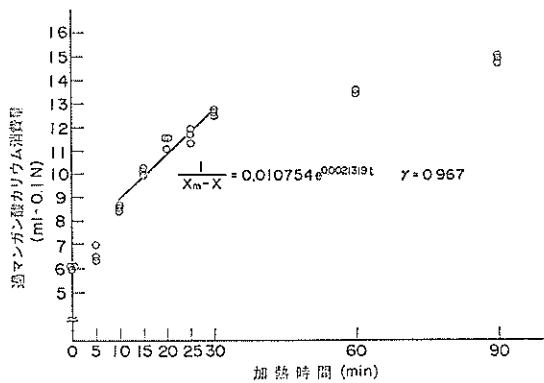
付図-VI 沸騰水浴中加熱時間に対する反応フラスコ内容物温度上昇の状況



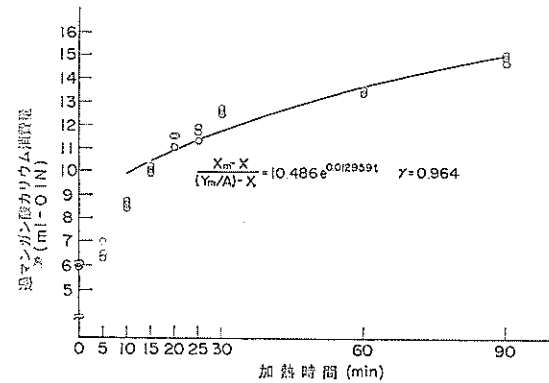
(a) 零次反応速度式として10~30分で一次回帰



(c) 二次反応速度式として10~30分で指数回帰



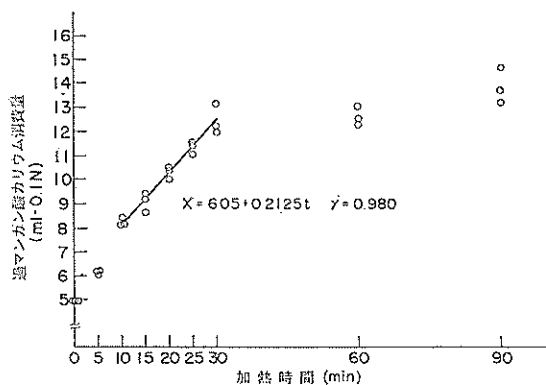
(b) 一次反応速度式として10~30分で指数回帰



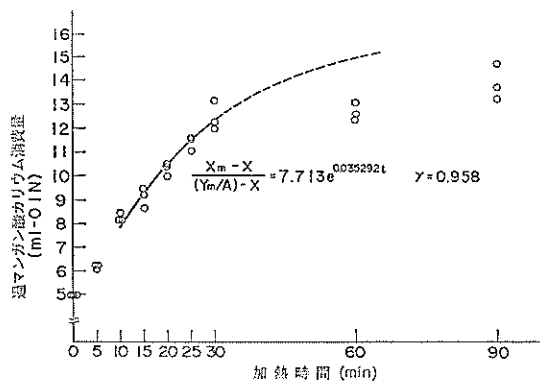
(c) 二次反応速度式として10~90分で指数回帰

付図-VII 沸騰水浴中加熱時間と過マンガン酸カリウム消費量の関係
(試料底泥量 1.0 g(wet) RUN 1 の実験データについて) その2

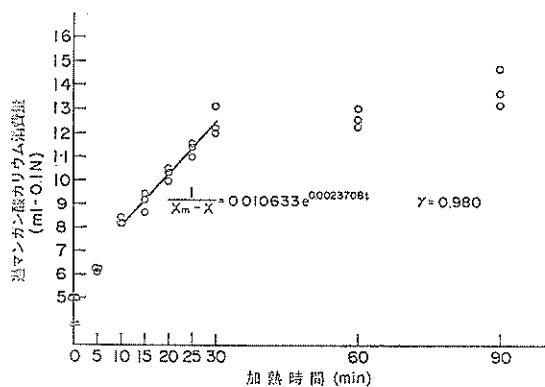
付 図 ・ 付 表



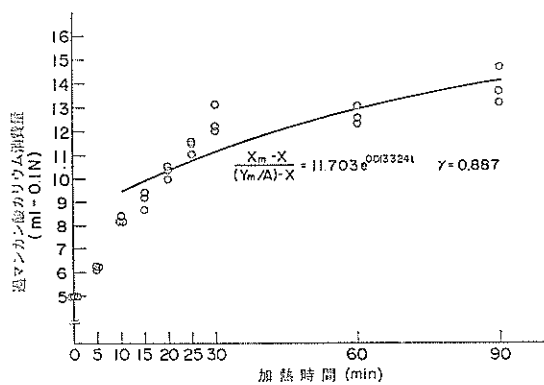
(a) 零次反応速度式として10~20分で一次回帰



(c) 二次反応速度式として10~30分で指数回帰



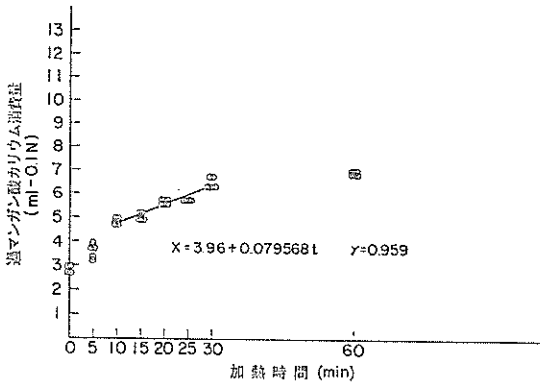
(b) 一次反応速度式として10~30分で指数回帰



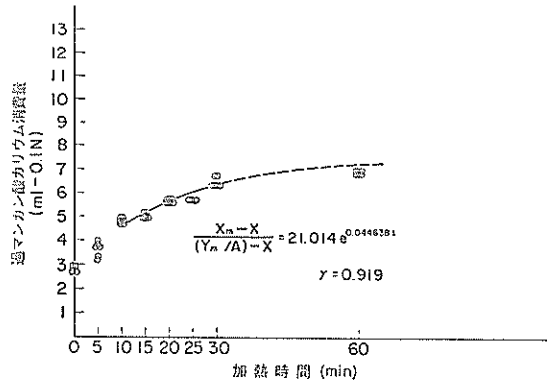
(c') 二次反応速度式として10~90分で指数回帰

付図-VIII 沸騰水浴中加熱時間と過マンガン酸カリウム消費量の関係
(試料底泥量 0.1 g(wet) RUN 2 の実験データについて) その 2

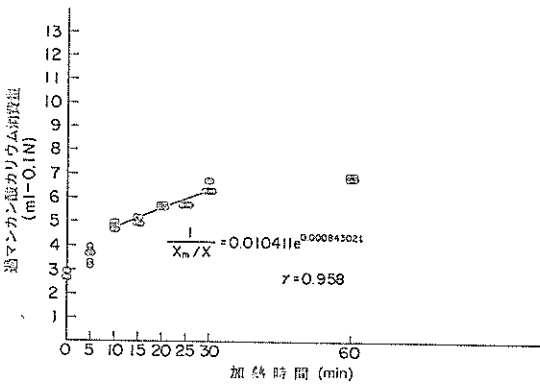
底質 COD の測定における前処理と加熱処理



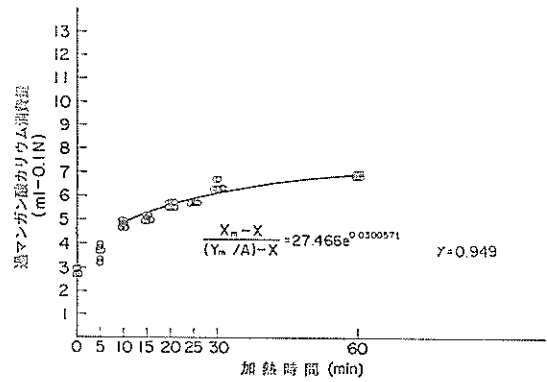
(a) 零次反応速度式として10~30分で一次回帰



(c) 二次反応速度式として10~30分で指数回帰

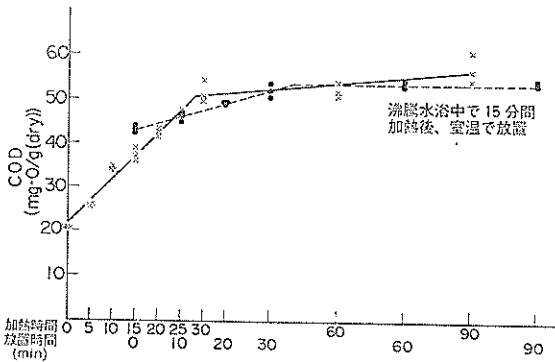


(b) 一次反応速度式として10~30分で指数回帰



(c') 二次反応速度式として10~60分で指数回帰

付図-IX 沸騰水浴中加熱時間と過マンガン酸カリウム消費量の関係
(試料底泥量 0.5g(wet) の実験データについて) その2



付図-X 加熱を打ち切り室温で放置した場合と加熱を継続した場合との COD 値の現れ方の比較
(RUN 2 の実験データとの比較)

付表-IV 酸化反応速度の比較

反 応 速 度	鈍 化 前	鈍 化 後
RUN 1	1.029	0.154
加熱継続中 RUN 2	1.022	0.0959
加熱後放置中	0.32	0

単位: (mg-O/g(dry))/分

付 図 ・ 付 表

付表-V 乾泥重量と滴定量・COD 値の関係(1)

$$[\text{滴定量}] = A + B \cdot [\text{乾泥重量}]$$

$$[\text{COD}] = 2 \cdot f_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot \{B + A / [\text{乾泥重量}]\}$$

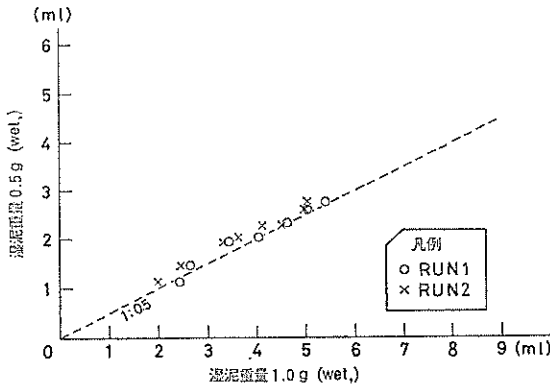
Case	A	B	r*	DATA 数	備 考	
a. [含水比変化 試料底泥量一定]	間隙水を抜く	0.19	19.812	0.989	15	図-14
	間隙水を加える	0.70	16.980	0.987	15	図-14
b. [含水比一定 試料底泥量変化]	RUN I	1.83	17.904	0.982	8	図-15
	RUN II	0.75	24.902	0.9996	9	図-15

* r : 乾泥重量と滴定量の相関係数

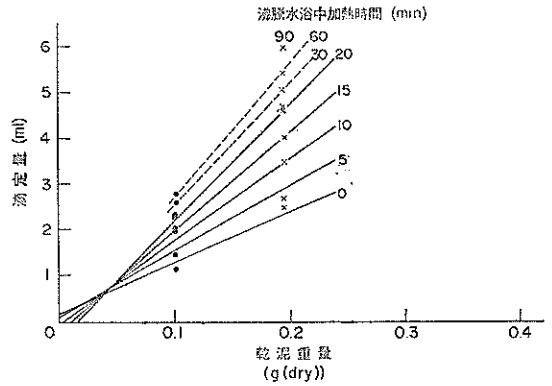
r ≥ 9 : 高度に相関あり

9 > r ≥ 8 : 相関あり

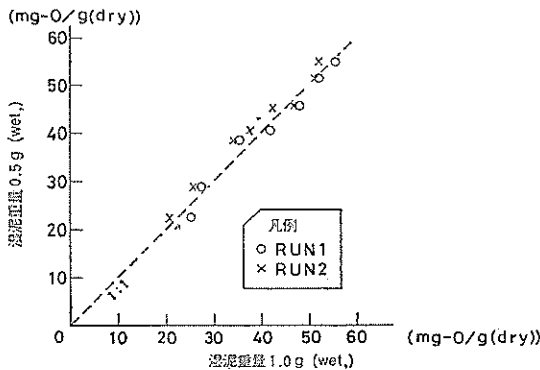
8 > r : 相関なし



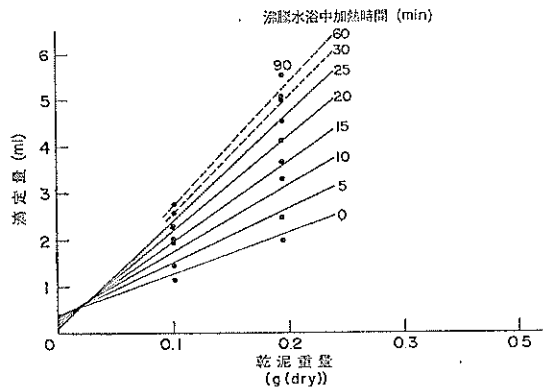
付図-XI 試料底泥量 0.5g(wet) の場合の 1.0g (wet) の場合に対するチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の割合



(a) 3.1 で行った実験の RUN1 のデータについて



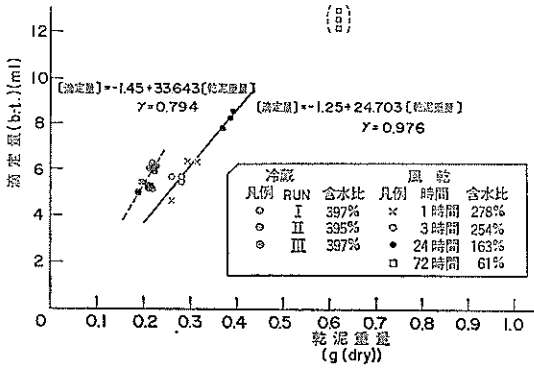
付図-XII 試料底泥量 0.5g(wet) の場合の 1.0g (wet) の場合に対する測得 COD 値の割合



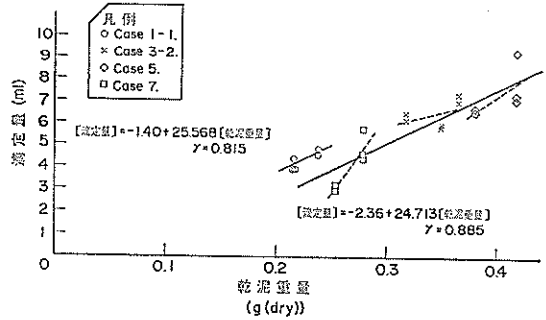
(b) 3.1 で行った実験の RUN2 のデータについて

付図-XIII 乾泥重量と加熱時間とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係

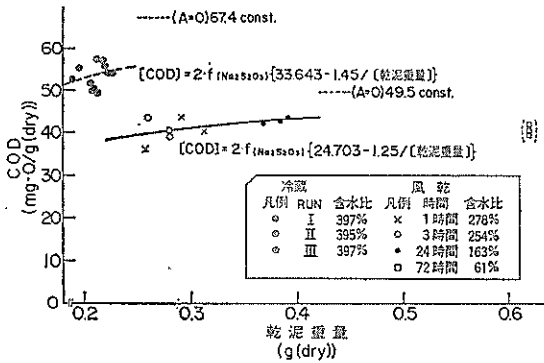
底質 COD の測定における前処理と加熱処理



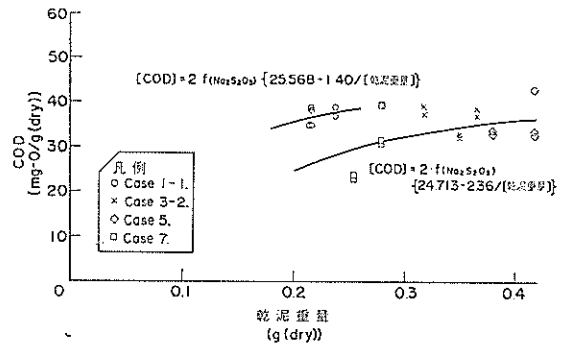
(a') 乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係



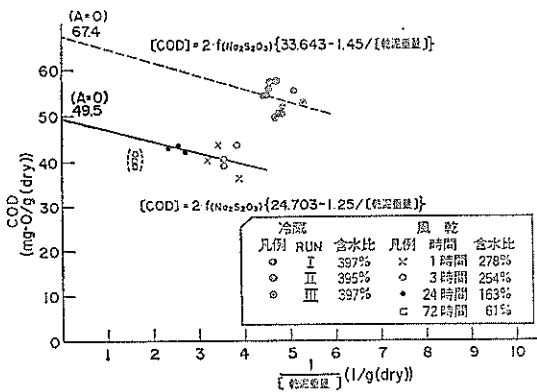
(a) 乾泥重量とチオ硫酸ナトリウム溶液滴定量の関係



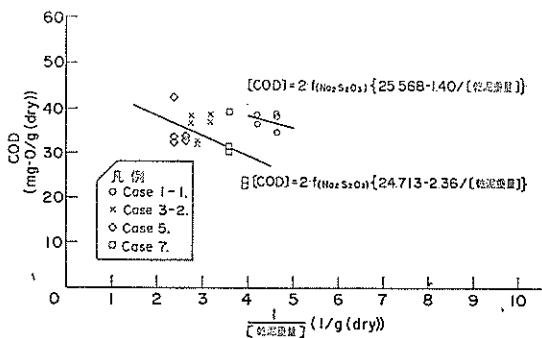
(b') 乾泥重量と測得 COD 値の関係



(b) 乾泥重量と測得 COD 値の関係



(c') 乾泥重量の逆数と測得 COD 値の関係



(c) 乾泥重量の逆数と測得 COD 値の関係

付図-XIV 試料底泥を空気にさらすことによる影響
(試料①: 強腐敗底泥の補足について 72 時間のデータを除いた場合)

付図-XV 各種前処理を施した実験データに対する検討
(試料①: 強腐敗底泥の補足について)

付 図 ・ 付 表

付表-VI 乾泥重量と滴定量・COD 値の関係(2)

$$[\text{滴定量}] = A + B \cdot [\text{乾泥重量}]$$

$$[\text{COD}] = 2 \cdot f_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot \{B + A/[\text{乾泥重量}]\}$$

試 料	Case	A	B	r*	DATA 数	備 考
①	無処理 1	1.31	19.868	0.987	9	図-20
	1, 2	1.48	18.440	0.970	15	
	前処理 3~7	0.69	15.920	0.977	24	図-20
	3~7(4-3omit)	1.96	11.476	0.630	21	
②	無処理 1	3.23	6.826	0.778	6	図-21
	1, 2	3.15	7.579	0.790	12	
	前処理 3~7	-0.12	15.009	0.954	24	図-21
	3~7(4-3omit)	-2.85	25.564	0.831	21	
③	無処理 1	4.94	-1.922	0.181	9	図-22
	1, 2	4.44	0.387	0.035	15	
	前処理 3~7	-0.03	10.825	0.770	24	図-22
	3~7(4-3omit)	2.59	4.126	0.196	21	
補足①	無処理 1-1	-1.40	25.568	0.815	6	付図-XV
	前処理 3-2, 5, 7	-2.36	24.713	0.885	16	付図-XV
風乾補足①	無処理 1-1	-1.45	33.643	0.794	12	図-19
	前処理 8-1~8-4	0.10	20.268	0.992	9	図-19
	8-1~8-3	-1.24	24.703	0.976	12	付図-XIV

* r : 乾泥重量と滴定量の相関係数

r ≥ 9 : 高度に相関あり

9 > r ≥ 8 : 相関あり

8 > r : 相関なし