

沿岸底泥からの栄養塩の溶出過程のモデル化

細川 恭史*・三好 英一**・堀江 毅***

1. 目 的

富栄養化した沿岸海域の水質管理にとって、底泥の役割は大きい。夏期の成層期に底層水が貧酸素化すると、底泥からの栄養塩の溶出が促進される。溶出した栄養塩が有光層へ運ばれるとプランクトンの増殖に利用され、

生産された有

機物は海域内

の COD 濃度

を大きく高め

る。粒状有機

物はやがて底

泥に沈積し、底質を悪化させる。水と底泥とこのような相互作用は、海域内の栄養循環にとって重要である。特に流入負荷と同程度の溶出負荷が見込まれる内湾域では、水質に及ぼす溶出負荷の影響は大きい¹⁾。

このような栄養塩の循環過程において、溶出を削減することにより水質の改善が可能と考えられる。このためには、どのような条件下で溶出がどの程度抑制されるかの検討が必要となる。すでに著者らは、底層海水の温度・溶存酸素濃度(DO)による栄養塩溶出速度の変化状況についていくつかの実験を実施し²⁾、現象面の理解を深めてきた。今後は、底泥からの溶出機構を把握し、溶出過程をモデル化し、さらに各種条件下での溶出速度の予測へと進めてゆくことが課題となる。従来、水・底泥界面での物質のやりとりに対しての地球化学的アプローチは多いが、水質改善のための栄養塩溶出過程のモデル化は、中西らの窒素(N)、リン(P)に関する試み³⁾がある程度である。そこで本文では、栄養塩溶出の周年変化の挙動再現と、底泥への浚渫・覆砂施策による溶出抑制効果の評価手法の検討を主目的とし、複雑な溶出機構自体の再現性よりは、モデルの単純化とパラメータ値の客観化に重点をおいた。

2. 溶出機構の理解

* 正会員 工修 運輸省港湾技術研究所 海洋水理部主任研究官
 ** 運輸省港湾技術研究所 海洋水理部海水浄化研究室
 *** 正会員 工博 運輸省港湾技術研究所 海洋水理部海水浄化研究室 長

2.1 溶出機構の検討

大阪湾湾奥部の西宮沖底泥を対象に栄養塩の溶出機構を考へてみる。対象底泥の不攪乱採泥のために、20 cm 径×100 cm 長のアクリル製円筒容器を用いている。採泥深は通常 30~50 cm である。底泥性状を表-1に示す。

表-1 大阪湾々奥部より採取した底泥の性状

採泥日	泥 深	底 質											間隙水水質	
		土質	乾泥率, I.L., %	COD, mg/g	T-N, mg/kg	T-P, mg/kg	T-C, mg/g	硫化物, mg/kg	Ca-P, mg/kg	Al-P, mg/kg	Fe-P, mg/kg		NH ₄ -N, mg/l	PO ₄ -P, mg/l
S55-8	0~10 cm	シルト	0.336	9.5	27.4	2 360	510	24.4	1.62	—	—	—	4.8	2.3
S56-8	0~15 cm	シルト	0.256	9.0	31.7	2 490	699	25.5	1.5	88	163	321	5.2	2.5
	50~60 cm	粘土	0.397	7.9	22.3	1 580	439	16.7	0.2	188	46	229	11.8	2.6

溶出速度の測定にはこの円筒容器をそのまま用いている。採泥後直ちに恒温室内に静置し、容器内直上海水(70~50 cm 水深)の栄養塩濃度の経時変化を測定し、1 m² あたり 1 日あたりの溶出速度を求めている。栄養塩の溶出のうち、P はほとんどリン酸態リン(PO₄-P)の形で溶出しており、N はアンモニア態窒素(NH₄-N)が多く有機態窒素の溶出も起きている。

底泥層内の可溶栄養塩濃度の分布を調べてみる。昭和 55 年 8 月採泥試料につき、採泥直後に泥深 5 cm ごとに区切り、各区切りごとに遠心分離操作により間隙水を取り出し、含有 PO₄-P 濃度を測定した結果が図-1(a)

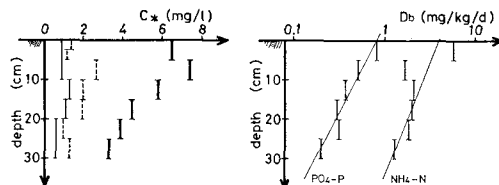
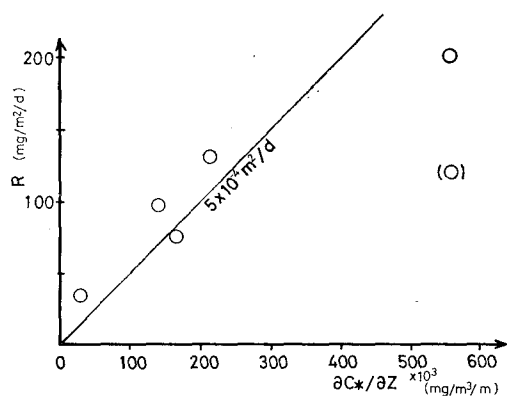


図-1 (a) 間隙水中 PO₄-P 濃度鉛直分布測定例
 (b) PO₄-P 供給速度鉛直分布例

の細実線である。また、採泥後 28°C 恒温室内で 2 週間の溶出実験を実施し、実験終了後に泥深 2.5~5 cm ごとに間隙水を取り出し、測定した濃度を破線で示してある。この時の溶出速度は 24 mg/m²/d であった。間隙水中の濃度分布は、泥深 10 cm 付近で極大となり表層へ向かって漸減している。また、溶出実験時の直上海水中 PO₄-P 濃度は 0.2 mg/l と間隙水濃度比して更に 1 オーダー

図-2 表層泥間隙水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度勾配と溶出速度

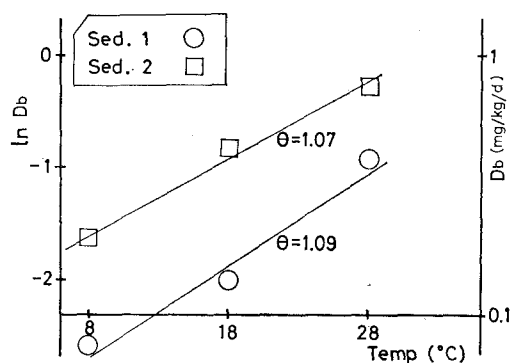
程度低い。同様な分布は $\text{NH}_4\text{-N}$ についても認められる。従って、溶出機構を可溶栄養塩の間隙水から直上水への拡散として扱えることができる。ちなみに、温度条件の異なる環境下での $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶出速度を、表層間隙水と直上水との濃度勾配に対しプロットすると図-2のようになる。濃度勾配が大きいほど溶出速度が高く、拡散現象として扱えることを裏付けている。

図-1 より 30 cm 深までの間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 量を見積もると、当初 260 mg/m^2 含まれていたが、2 週間の溶出量は 340 mg/m^2 に達し、最終日にはさらに 400 mg/m^2 存在していることになる。泥粒子から間隙水へ可溶塩の供給が伴っており、溶出による濃度減少を補っている。また、酸化泥による可溶 $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着作用は、拡散場での消費（貯留）過程と考えて良い。

2.2 構成各過程の検討

溶出を、供給・消費過程を含む鉛直方向への一次元拡散現象として扱う。泥粒子からの供給・泥粒子への吸着・間隙水中の拡散の各過程のモデル化を考える。

(1) 泥粒子からの供給過程 底泥粒子中の有機栄養塩は、微生物の分解作用により無機化され可溶栄養塩となる。無機化分解による可溶塩供給速度は、湿泥を各泥深ごとに密封し嫌気状態で数週間静置し、間隙水中へと溶解してきた栄養塩量から算定できる。図-1 (a) の太線は、溶出実験終了後に 28°C で 3 週間気密静置した時の間隙水濃度分布を示している。乾泥 1 kg あたり 1 日あたりの供給速度の鉛直分布は図-1 (b) のようになる。供給速度は表層泥が最も高く、泥深が大きくなるにしたがって指数関数的に減少している。これは、表層泥ほど易分解性の有機栄養塩が多いことを意味している。泥深に対し供給速度の対数値をプロットした場合の回帰直線の傾きは、この地点泥に対しては、おおむね $0.05/\text{cm}$ となるが表層付近では $0.08/\text{cm}$ 程度となる。供給速度は温度にも左右され、8, 18, 28°C で静置すると同一泥の供給速度は図-3 のように変化する。結局、供給速度は泥深 z と温度 T の関数として次のように書ける。

図-3 $\text{PO}_4\text{-P}$ 供給速度の温度依存性

$$D_{b,T} = D_{b,20} \cdot \exp(-k \cdot z) \cdot \theta^{(T-20)} \quad (1)$$

ここで、 $D_{b,T}$ は $T^\circ\text{C}$ での供給速度 (mg/kg/d)、 k は泥深による減少係数で $0.05 \sim 0.08$ ($1/\text{cm}$)、 θ は温度係数 1.09 である。

(2) 泥粒子への吸着作用 底泥微細粒子は砂よりも比表面積が大きく、粒子表面へ栄養塩を吸着する。特に酸化的環境下では共存 Fe イオンの作用を介し $\text{PO}_4\text{-P}$ の不溶化と吸着が生じ、還元的環境下では再び可溶化・脱着が可逆的に起こる。吸着作用はフロインドリッヒ式などで記述され、単位粒子への吸着量 q は、平衡時の溶解濃度 C に対し次のように書ける。

$$q = C^n / \alpha \quad (2)$$

ここで α , n は系に特有な係数で、シルト粒子と栄養塩との組合せでは $n=1$ としても良い。 α は分配係数と呼ばれ溶液の好気嫌気度で左右される。 $\text{PO}_4\text{-P}$ の初期の溶解濃度 C_0 を変えたとき、底泥粒子への吸着量の変化から α を算定できる³⁾。溶液の DO 濃度に対し算定 α をプロットすると図-4 のようになる。ばらつきは大きい

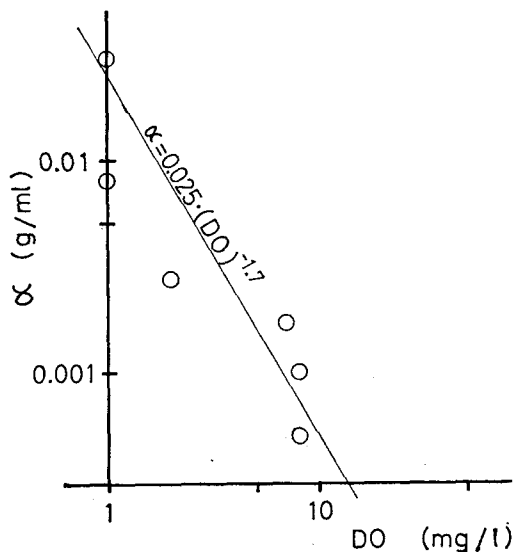


図-4 溶存酸素濃度による分配係数の変化

が、次の関係式が求まる。

$$\alpha = 25 \times 10^{-3} \cdot DO^{-1.7} \dots\dots\dots (3)$$

大阪湾澳では底泥表面での酸化層の厚さは、冬期でも高々数 cm 程度であり、それ以深は常に嫌氣的である。

(3) 間隙水中の拡散過程 柱状試料セルに静かに直上水を上載し、直上水中のトレーサーが間隙水中へ侵入拡散してゆく状況から、間隙水中の拡散係数を求めることができる⁴⁾。ここでは、トレーサーとして塩分を用い、蒸留水もしくは2倍の塩分水を上載し、直上水の増加もしくは減少から底泥の見かけの拡散係数を求めた。結果を表-2に示す。表-2には間隙率を考慮に入れた有効拡散係数と、有効拡散係数を塩素の分子拡散係数で除した屈曲率とが示してある。シルト質底泥は、よく締め固まっていれば $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ の拡散係数が見込まれる。

表-2 柱状試料による拡散係数の測定結果

材 質	真比重	粒度	間隙率	上載水	見かけ拡散係数	有効拡散係数	屈曲率
		mm			$\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	$\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	
砂	2.63	3	0.42	蒸留水	6.6	2.8	3.1
細 砂	2.66	0.4	0.44	蒸留水	6.4	2.8	3.2
カキガラ片	2.0~2.3	数 cm	0.83	蒸留水	11.0	9.1	1.8
底泥シルト	2.5	0.07~	0.85	蒸留水	4.2	3.6	4.8
				高塩水	4.2	3.6	4.8
底泥・細砂			0.57	蒸留水	5.7	3.2	3.6
1:1 混合				高塩水	3.6	2.0	5.7

一方、図-2より溶出円筒底泥表層付近での見かけの拡散係数を直線の勾配として求めると1オーダー高い値 ($6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) となる。表層間隙水の溶出作用による濃度減少や間隙率・温度などの差を考えても両者の違いは説明できない。ゴカイなどの底生生物の巣穴や生物的作用などにも影響されているようである。

3. 溶出過程のモデル化

3.1 モデル化とモデルの特性

以上の知見をもとに、底泥からの溶出速度を数値計算により求められる。拡散場の基礎式を示す。

$$\begin{aligned} \frac{\partial CV}{\partial t} = & \partial V \cdot \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) / \partial z \\ & + \frac{V}{\phi} \cdot D_b \cdot \tau_0 \cdot \exp(-kz) \theta^{(T-T_0)} - \frac{V}{\phi} \cdot \frac{C}{\alpha} \end{aligned} \dots\dots\dots (4)$$

ここで $C(z, t)$ は間隙水濃度、 D は C の間隙水中の拡散係数、 V は間隙水体積、 ϕ は底泥乾重量あたりの間隙水量比である。

対象栄養塩として $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を考える。吸着過程は、拡散・分解に比して早い反応であると思われ、ここでは常に吸着平衡が保たれているとする。また吸着過程は底泥酸化層厚を考慮し表層1cmでのみ、 $\text{PO}_4\text{-P}$ に対してのみ生起すると考える。拡散係数や間隙水含水率は間隙率と関係づけられるが、簡単のため泥深にかかわらず一定とする。すると、泥深の刻みを1cmとして次

のように差分化できる。

第1層

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{1}{\phi \alpha^{i+1}} + 1 \right) C_i^{i+1} - \left(\frac{1}{\phi \alpha^i} + 1 \right) C_i^i \right] / \Delta t \\ & = \frac{2 \cdot D}{\Delta z \cdot \Delta z} (C_0^i - C_i^i) + \frac{D}{\Delta z \cdot \Delta z} (C_i^i - C_i^i) \\ & \quad + \frac{1}{\phi} \cdot D_b \cdot \tau_0 \cdot \exp \left(-k \cdot \frac{\Delta z}{2} \right) \cdot \theta^{(T-T_0)} \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

第n層

$$\begin{aligned} & [C_{n+1}^{i+1} - C_n^i] / \Delta t \\ & = \frac{D}{\Delta z \cdot \Delta z} (C_{n-1}^i - 2C_n^i + C_{n+1}^i) \\ & \quad + \frac{1}{\phi} \cdot D_b \cdot \tau_0 \cdot \exp \left(-k \cdot \left(n - \frac{1}{2} \right) \cdot \Delta z \right) \cdot \theta^{(T-T_0)} \end{aligned} \dots\dots\dots (6)$$

C_j^i は $t=i$ での第 j 層の間隙水濃度を示し、 $j=0$ で直上海水の濃度を示す。式(5)右边第1項が溶出に相当する。 $D_b \cdot \tau_0$ の値は図-1(b)により決まってくるから、直上水の温度と DO を与えれば数値的に解ける。別の地点へは、表層値 D_b と鉛直減少係数 k とを測定すれば容易に拡張できる。西宮沖底泥に対し、表-3に示す値を用い

表-3 パラメーター値一覧表

記 号	名 称	値	単 位
Δz	泥 深 の 区 切	0.01	(m)
ΔT	タイムステップ	0.1	(d)
α	分 配 係 数	$25 \times 10^3 \times DO^{-1.7}$	(g/m ³)
D	拡 散 係 数	5×10^{-4}	(m ² /d)
$D_{b,20}$	表層分解速度	0.525×10^{-6}	(gP/g/d)
		3.42×10^{-6}	(gN/g/d)
k	鉛直減少係数	7.5	(m ⁻¹)
θ	温 度 係 数	1.09	(—)
ϕ	乾泥間隙水比	2.9×10^{-6}	(m ³ /g)

てみる。温度・ DO を一定にして計算すると、溶出速度は温度が高ければ100日余の計算でほぼ定常となる。温度・ DO 値の溶出速度への感度を調べると、溶出速度は大きくは温度によって決定されるが、 $\text{PO}_4\text{-P}$ に関しては短期的には DO の効果に左右されることがわかる。

3.2 周年変化の計算

直上水の温度・ DO の周年変化は、観測値をもとに図-5のように与える。図-5で丸印は昭和56年度の観測値である。溶出速度は、計算開始後3年目から同じ周年変化をくり返すようになる。 $\text{PO}_4\text{-P}$ および $\text{NH}_4\text{-N}$ の溶出速度周年変化を図-6に示す。図中の丸印は、現地に円筒を打設し直接測得したり採泥後室内で測得した速度の値である。測得データーの数が少ないが、溶出速度の再現はほぼ満足できるものである。一方、図中に点線で示す表層5cmまでの平均間隙水濃度は、表-1の実測値に比し $\text{NH}_4\text{-N}$ で高く $\text{PO}_4\text{-P}$ で低い。濃度鉛直分布

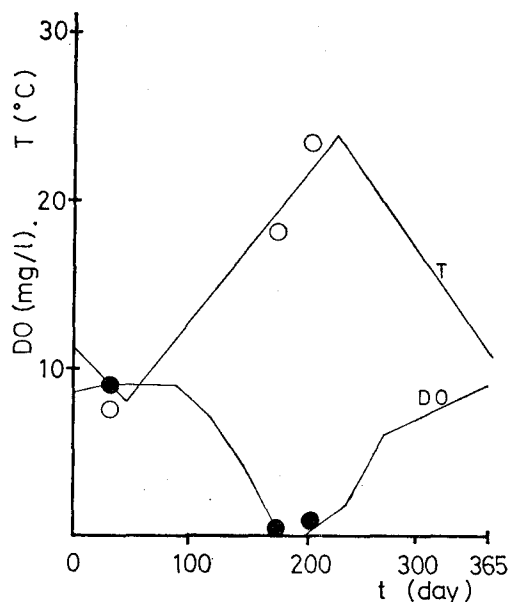


図-5 底層水水温・溶存酸素濃度周年変化

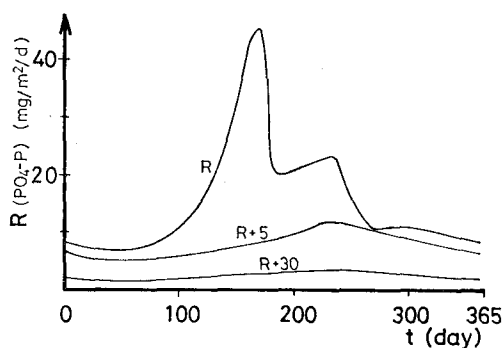


図-7 覆砂効果の計算結果(覆砂後4年目の溶出速度)

を外から与えており、評価できない。夏期の大阪湾泥につき円筒容器にて80 cm深程度採泥後、室内にて表層の40 cmを除去し、溶出速度を測定すると、ややばらつくものの除去しない円筒での溶出速度に対し6~9割程度減少しており、計算結果と同様な傾向が見られた。覆砂を施すと、覆砂層により直上水までの拡散距離がのび、砂層以下に栄養塩が貯留される。図中の周年変化は計算

開始後4年目の溶出速度である。明らかに溶出は抑制されているが、速度値は年を経るごとにわずかず上昇を続けている。なお、覆砂時の計算では砂層での吸着を考慮せず、そのため速度値が高目になりまた周年変化パターンがなめらかになっている。また、夏期の速度のピークが秋に移行してくる。

周年変化の計算より一年間の分解供給量を求め、泥深方向に加積して年間の溶出量と比較すると、このモデルでは溶出

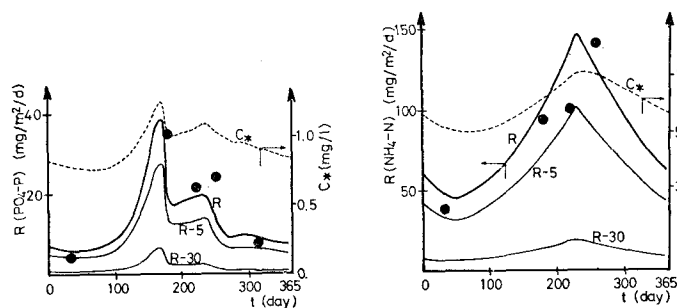


図-6 溶出速度・表層間隙水濃度の周年変化および浚渫効果の計算結果

のピークは20 cm付近に表われ、図-1に比しやや深い。拡散係数に $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ を用いると間隙水濃度は1オーダー高くなる。

4. 浚渫・覆砂による溶出抑制効果

図-6には、底泥を5 cmおよび30 cm浚渫した場合の溶出速度の周年変化を同時に示してある。また、図-7には、底泥上に $D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ の砂層を5 cmおよび30 cm上載した場合の $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度周年変化を示してある。ここで、浚渫・覆砂後も底泥への新たな沈降物の堆積は考えていない。

浚渫を施すと底泥の深い層が第1層として露出してくるため D_b が小さくなり、系内の供給速度は減少する。そのため溶出速度は大きく減少し、30 cm程度の浚渫で溶出速度は9割程度減少している。 D_b の減少は、底泥のDO消費の減少も伴い、底層水DO濃度の上昇にも寄与があり、この面からの溶出削減効果も考えられる。しかし、本モデルではDO濃度は浚渫後も同じ周年変化

に見合う量は表層より15 cm深までの底泥から供給されていることになる。表層付近の底泥性状が溶出に大きく寄与しているといえよう。

5. 結 論

- (1) 栄養塩の溶出機構を、間隙水中の拡散および底泥粒子からの供給、消費として理解しモデル化を行なった。
- (2) このモデルを用い、室内実験より求めたパラメーター値を与えて溶出速度の周年変化を計算した。現地観測による溶出速度変化を比較的良く再現できた。
- (3) 溶出には底泥の表層付近からの寄与が大きく、浚渫などによりこの部分を処理すると溶出抑制に効果的であることがわかった。

今後、更に酸素の循環や、水からの沈積物の作用などを含め水と底泥との相互作用について検討し、水質改善の効果について評価・考察をすすめたい。最後に、運輸省第三港湾建設局には、底泥試料等の提供を受けた。深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 細川恭史: 沿岸域物質循環ボックスモデルによるパラメータの感度解析, 第 16 回水質汚濁学会講演集, pp. 268~269, 1982.
 - 2) 細川恭史・三好英一・堀江 毅: 栄養塩溶出速度の温度・DO 依存性について, 港湾技研資料 No. 405, 39 p., 1981.
 - 3) 平城高志ら: 富栄養水域における底質評価に関する研究 (その 3), 第 16 回衛工討論会講演論文集, pp. 147~152, 1980.
 - 4) 寺島 泰・熊木 徹: 数種の多孔性材料中における水分子の有効拡散係数, 土木学会論文報告集, 256 号, pp. 91~94, 1976.
-