

微小酸素電極を用いた濃度境界層の微細構造の把握

中村 由行*・井上 徹教**・Fatos Kerciku***・左山 幹雄****

1. 緒 言

湖沼・海底の表層堆積物における物質代謝は、水圏生態系における物質循環において重要な役割を担っている。そこでの代謝速度を推定する手段として最も一般的に行われてきたのは、水・堆積物界面を通過する酸素のフラックス(Sediment Oxygen Demand, 以下 SOD とする)を測定する方法である。従来より酸素フラックスを計測する様々な方法が提案されてきたが、近年、空間分解能の非常に高い微小酸素電極を用いて溶存酸素(以下、DO とする)濃度分布を測定し、得られた濃度勾配からフラックスを求める方法が行われはじめ注目を浴びている(例えば、Joergensen and Revsbech, 1985; 左山, 1990)。

SOD に関しては Nakamura and Stefan (1994) が乱流境界層理論を用いて流速依存性を示しているが、水・堆積物界面近傍における DO 濃度変化は高々数 mm のオーダーで起こっており、従来の測定方法ではその濃度変化の様子を捉えることができなかった。しかし、微小酸素電極を用いて界面近傍の DO 濃度分布を測定すれば、水理条件がどのように DO 濃度分布及び界面でのフラックスに影響を及ぼすかについて、直接知見を得る事ができる。

微小酸素電極を用いて現場での SOD を測定するために、測定系を現場海底に設置して計測する方法も試みられているが、一般にはかなりの熟練と労力を要する。そのため、実験室において比較的手軽に、かつ、現場の値を精度良く推定できる測定系の開発が求められている。本研究では、そのような要求に答えられる測定系(堆積物プロファイラー)を試作し、その測定系に未攪乱堆積物コアを設置し、様々な条件のもとでの水・堆積物界面近傍における DO 濃度分布と SOD の変化を計測した。

2. 実験内容

(1) 実験装置

実験に用いた微小酸素電極を図-1に示す。電極は

- * 正会員 工博 九州大学助教授 工学部建設都市工学科
- ** 学生会員 九州大学大学院 工学研究科博士課程
- *** 九州大学大学院 工学研究科修士課程
- **** 理博 通産省工技院資源環境技術総合研究所

Clark 型複合電極であり、先端を尖らせた 2 本の径の違うガラス製円管を組み合わせた形となっている。内側と外側のガラス管の間は電解液 (KCl 溶液) で満たされており、これら 2 本のガラス管の間はエポキシ樹脂により密閉・固定されている。内側のガラス管の内部には白金線が通されており、先端のみが電解液に接し、その他の部分はガラス管によって覆われた形となっている。外側のガラス管の先端部はシリコンの皮膜で覆われており、これが隔膜の役割を果たす(左山, 1990)。

この微小酸素電極を図-2に示すような装置に設置して測定を行った。これはステンレス製架台に長さ 190 mm, 幅 120 mm, 高さ 50 mm のアクリル製矩形水槽が取り付けられたものであり、水路床部には堆積物コアを取り付けられるようにネジきりの加工がなされている。上・下流部には整流板が設置されており、水槽内に満たされた直上水は、上流側と下流側を連結するパイプの途中に設けられた循環ポンプ(イワキ: MD-30RM-N)によって循環される。水槽内の流速は、ポンプコントローラーを用いてポンプへの入力周波数を変化させることにより、調節することが可能である。レーザー流速計を用いて水槽内流速測定を行い、流速とポンプコントローラーの設定値(周波数)との関係を予め求めておいた。堆積物コアには内径 8 cm, 高さ 30 cm のアクリル製の円形パイプを用いて、対象とする現場の堆積物を乱さないように採取したものを用いた。パイプは水槽床部にネジ込

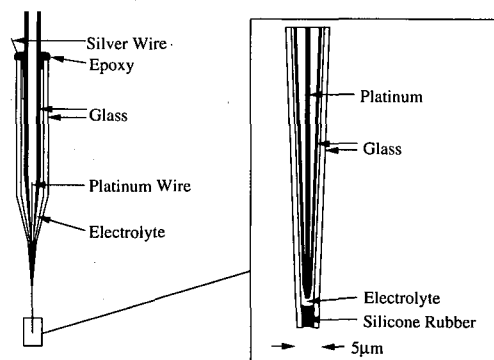


図-1 微小酸素電極概略図

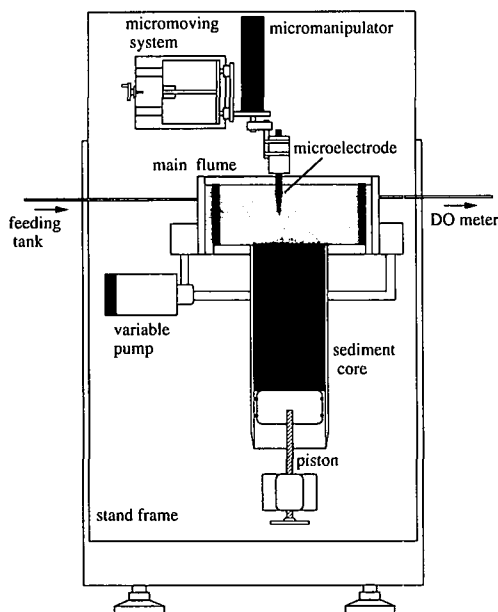


図-2 実験装置概略図

で一体化できる。水路上方には水平方向のトラバース装置が設置されており、さらにそこには鉛直方向のトラバース装置として電動シリンダー（オリエンタルモータ：CPMS17B-05D）が取り付けられている。微小酸素電極はこの電動シリンダーに取り付けられており、上記の2つのトラバース装置を組み合わせることで、測定箇所の正確な3次元的位置決めが可能となる。水・堆積物界面の位置は実体顕微鏡（Olympus SZ6045）及び偏光フィルター付き照明装置（NPI, PICL-SX）を用いて界面に微小酸素電極の先端を合わせ、シリンダーの読みから決定した。今回用いた電動シリンダーは $1\mu\text{m}$ 単位での正確な位置決めが可能である。またプログラムを設定することにより、任意の位置（鉛直方向）での任意計測時間の測定を複数回繰り返すことが可能である。微小酸素電極からの出力値は、ピコアンメーター（Keithley 486型を一部改良）で増幅された後ペンレコーダー（理化電気、R-60）により連続的に記録される。また、水槽の上流・下流端には供給水の注入及び排出のための口が取り付けられており、口を密閉すれば循環系での実験を行うことができる。また、供給水を連続的に注入口から注入し、かつ排出すれば連続培養系での実験を行うことも可能である。

(2) 採泥地点及び測定方法

堆積物コアには、汽水湖である宍道湖の湖心部から採取した未攪乱堆積物を用いた。宍道湖は島根県東部に位置するわが国を代表する汽水湖であるが、他の多くの湖沼と同様、西端の斐伊川からの都市排水の流入等の影響

を受けて近年富栄養化が深刻な問題となっている。宍道湖湖水は大橋川・中海を介して日本海と連絡しているため、天文潮や低気圧の通過による日本海の海面上昇に伴い、海水の逆流が不定期に起こっている。この時宍道湖湖心部底層には厚さ数10cmの明確な高塩水層が形成され、しばしば貧酸素化がおり、底層水へのリンの蓄積がみられる。このためリンの全供給量のうち、湖底部からの溶出が大きな割合を占めている可能性が考えられる。

堆積物コアの採取には上記のアクリルパイプを用い、採泥と同時に現場付近の水温・DO濃度等の測定も行った。採取した堆積物コアを肉眼で観察したところ、いずれのコアにおいても上部数mmに茶褐色の層（酸化層）が、その下に黒い還元層が確認された。

採泥したコアはすみやかに実験室に持ち帰り、上記実験装置に設置した。その後、堆積物界面を乱さないように直上循環水を静かに水槽及びパイプに満たした。堆積物直上循環水に用いる水は、採泥現場付近で採取した水を濾紙（Whatman GF/C）で濾過したものを用いた。さらにポンプのコントローラーを調節することにより、直上水流速を所定の値に設定した。

一本のコアに対して流速条件や測定位置を変えて数十回づつ鉛直濃度分布を計測した。その後キャリブレーション用にサイフォンで直上水を採水した後、コアを取り外し、堆積物の間隙率や堆積物単位体積当たりの酸素消費速度 R などの測定を行った。

微小酸素電極の校正は2点キャリブレーションによった。すなわち、各コア測定開始直前と終了直後の直上水をフランピンに採取し、ウィンクラー法により求めたDO濃度値と、底泥中の嫌気層における値（0 mg/l）の2点で校正した。ここで、直上水のDO濃度はDO鉛直プロフィール測定の間直線的に変化したと仮定して、プロフィール測定前後のDO濃度から推定した。また、底質中のDO濃度が深さ方向に変化しなくなった時の濃度が0（mg/l）であるとした。

3. 測定結果及び考察

(1) 測定点の代表性・流速変化に対する応答性の検討

最初に測定手法を確立する目的で、コア内の場所による濃度分布の相違や流動の変動に対する応答性を調べた。底泥は宍道湖湖心から1995年11月22日に採泥したものを中心に用いた。底泥の表面は厚さ約5mmの褐色の酸化層で覆われ、ペントスの存在やその活動に基づく起伏はなく、流体力学的に十分滑らかであった。同一のコア内でDO濃度分布が流下方向にどのように変化するかを調べた調査の一例を図-4に示す。図は流速0.33

cm/sでの計測結果である。ここで流下方向を x 軸、幅方向を y 軸、鉛直方向を z 軸(鉛直上向きを正、界面を $z=0$)とした(図-3参照)。同一条件下の実験においても、流下方向には濃度境界層厚さが変化しており、その結果を受けて酸素の浸透厚さにも差が生じている。これは堆積物表面が水路床に対して微妙に傾斜していることや、水路の助走区間が短いために、境界層が十分発達していないことなどが原因と考えられる。計測結果を見ると濃度境界層の厚さは0.5 mmに満たない程しかなく、酸素の浸透厚さも1~2 mm程度である。この結果から、水・堆積物界面付近のDO濃度の変化を調べる場合には、100 μm 以下の分解能での計測が必要であると考えられる。

次に、流速をステップ的に変化させたときのDO濃度分布の応答の様子を図-5に示す。平均流速0.33 cm/secの条件で安定した鉛直濃度分布を計測し(図中の□)、急に平均流速を0.18 cm/secに変化させ、5~25分後及び35~50分後にDO濃度分布を計測した。50分以降ではDO濃度分布に変化は見られなかったの

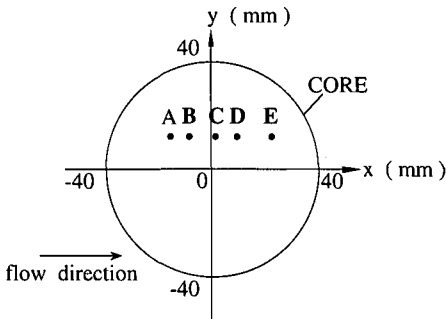


図-3 コア平面図
(A~Eは図-4における測定点を表す)

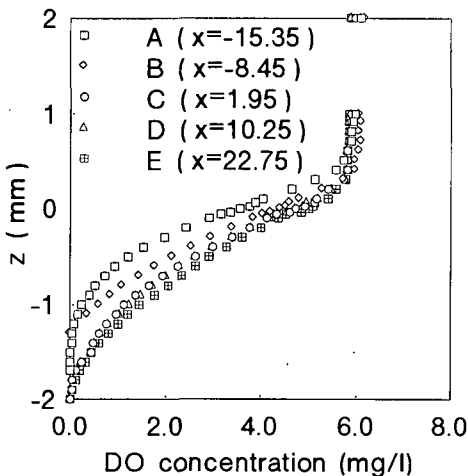


図-4 流下方向によるDO濃度分布の違い
($y=12.45$, $u=0.33$ cm/s)

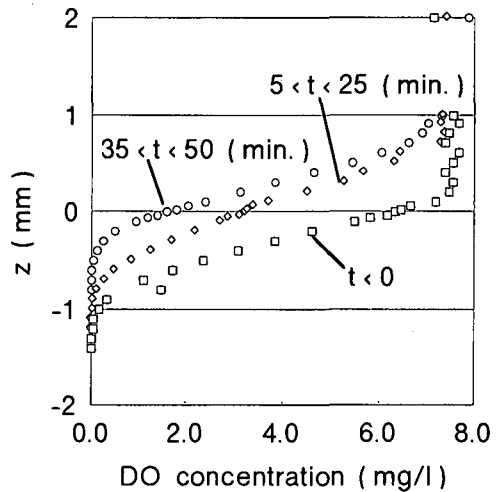


図-5 ステップ的な流速変化に伴うDO濃度分布の応答の様子。 $t=0$ において、直上水平流速を0.33 cm/sから瞬間的に0.18 cm/sに下げた場合。

35~50分間で定常状態に達していたと考えられる。この結果から、流速が変化した時のDO濃度分布の応答時間は約30分程度であると考えられる。

(2) DO濃度分布と流速との関係

以上に述べたように測定点の代表性、流速変化に対する応答性に対する知見を得ることができた。それらの情報をもとに、濃度分布に対する流速の影響を調べた。直上水流速を変化させ、それぞれの流速に対して定常に達したときのDO濃度分布を図-6に示す。これを見ると直上水流速の増加に伴い濃度境界層厚は減少し、界面における濃度勾配は増加していく様子が良くわかる。この事は、流速の増加に伴いSODが増大することを表しておりこれを受けてDOの浸透厚(penetration depth)も

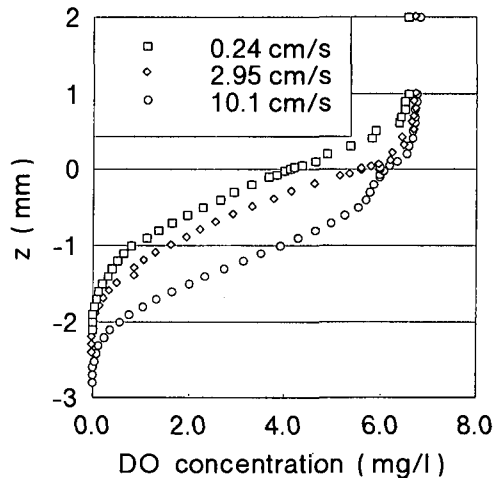


図-6 DO濃度分布の流速に対する依存性

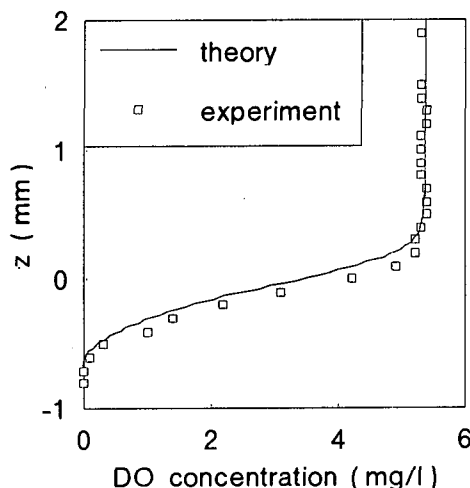


図-7 理論解と実験値との比較

流速の増加に伴って増大している。

流速に対するDO濃度分布の依存性に関しては, Nakamura and Stefan (1994) が乱流境界層理論を用いて解析している。彼らによると水・底泥界面近傍の DO 濃度分布は次式により与えられる。

$$\frac{C_o(z_+) - C_o(0)}{C_o - C_o(0)} = \frac{1}{2\pi} \ln \left| \frac{z_+^2 + \sqrt{2} Sc^{-1/4} n^{-1} z_+ + Sc^{-1/2} n^{-2}}{z_+^2 - \sqrt{2} Sc^{-1/4} n^{-1} z_+ + Sc^{-1/2} n^{-2}} \right| + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\sqrt{2} Sc^{-1/4} n^{-1} z_+}{Sc^{-1/2} n^{-2} - z_+^2} \right) \quad (\text{in the water})$$

$$C_o(z) = \frac{1}{2} \frac{R}{D_s} z^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{R}{D_s} \delta_s + \frac{C_o(0)}{\delta_s} \right) z + C_o(0) \quad (\text{in the sediment})$$

ここで C_o は DO 濃度, Sc はシュミット数, $n(=0.124)$ は定数, $+$ は摩擦速度及び動粘性係数を用いた無次元量, $-$ は鉛直方向の平均値, D_s は底質中の酸素の見かけの拡散係数, R は底泥単位体積当りの酸素消費速度, $\delta_s = \sqrt{2D_s C_o(0)/R}$ は酸素の浸透厚さである。彼らにより得られた理論解と実験結果との比較を行った結果を図-7に示す。これを見ると, 理論解は濃度境界層厚や界面における DO 濃度等の実験値を良く再現していることがわかる。特に界面における濃度勾配は実験結果とほぼ変わらない値をとっており, このことから界面における DO 濃度勾配に分子拡散係数を乗じて SOD を求める方法が確立されたものと考えられる。

(3) pH, Eh の微細構造

pH, Eh に関しても先端が約 1 mm の微小な電極 (インターメディカル製) を用いて微細構造の計測を行った。図-8 には穴道湖における DO 濃度, pH, Eh の鉛直分布を示している。DO 濃度が減少する数 mm 下で Eh が減

少をはじめ, その深さは目視による酸化層厚さとほぼ一致した。これは酸素が消費された後, 硝酸・マンガン・三価鉄・硫酸等が順に酸化に用いられ, その間にはあまり還元にならないことが原因であると考えられる。さらに pH も Eh に類似した分布であり, 下層ほど pH が下がっている。これは嫌気層による有機物の蓄積が原因であると考えられる。両者の分布は窒素・リンの循環に密接に関わっており, 可能な限り微小な硝酸・リンあるいは硫化物イオン電極等を用いた計測を行って, 物質変換の機構と速度を明かにする必要がある。

(4) フラックス推定手法に関する考察

本装置は, 定量ポンプを用いて所定の水質の水を供給する連続培養系としても用いることができる。そこで, 水槽上部に上ぶたを取り付けた密閉型として連続培養実験を行い, 流入・出水の濃度差から底質の酸素消費速度を求め, 濃度勾配から求める方法によって得た値と比較した。

連続培養系から求めた SOD は $1.63 \text{ (g/m}^2\text{/day)}$ であった。この値は DO 濃度分布の勾配から求めた推定値 (約 $1.0 \text{ (g/m}^2\text{/day)}$) の約 1.6 倍となった。この原因として第一に水理条件の違い, 第二に bioturbation の影響, 第三に表面積の評価の誤差が考えられる。DO 鉛直プロファイルを求めた実験では, 水槽上部から DO センサーを出入れするため, 水槽の上ぶたを外してあり開水路流となっている。一方, 連続培養系での実験では上ぶたを取り付けた密閉系にしてあるため, 上ぶた近傍も底

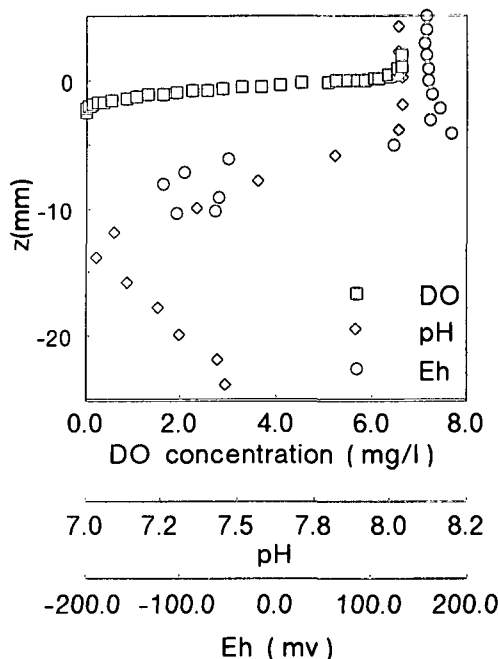


図-8 穴道湖堆積物における DO 濃度, pH, Eh の分布

表-1 各実験系の特徴

	連続培養系	矩形循環式水路	堆積物プロファイラー
堆 積 物	未攪乱 ○	攪乱 ×	未攪乱 ○
流 速 分 布	人工的 ×	対数分布則 ○	一部対数分布則 △
現場再現性	○	×	○

面近傍と同様に流れが減速される。従って同じポンプ出力（周波数値）でも水・底泥界面直上の流れが異なっていた可能性がある。これは、今後レーザー流速計等を用いて詳しく検証する予定である。また、一般には（連続）培養系で得られた値（total flux）と拡散フラックスとの差はbioturbationの影響であると考えられている。しかしながら、bioturbationの影響を正確に見積もるためには、ベントスの種類と個体数密度を計測する必要がある。矢道湖での実験では、1本のコア内にヤマトスピオが一個体、ユスリカ科幼虫が二個体確認されている。また、DO濃度の勾配から求める方法では、界面は完全に水平で平らであると仮定して計算を行っている。このため、界面に凹凸等があれば、表面積を過小評価していることとなり、その結果、SODを小さく見積もっている可能性がある。

次に実験系自体の持つ問題点を整理してみよう。今回用いた実験系では水槽の助走区間が短かったため、流速分布が対数分布則をとらなかった。そこで水槽の助走距離をより長くとして、整流板で発生する乱れの影響を無くし、流速の対数速分布を実現させることが第一の課題である。ポンプ自体も測定流量を考慮して吐出圧力等の能力を検討するべきである。さらに現在の実験系では水温のコントロールを行うことができないため、この点についても改良の余地がある。

以上のような装置の改良を施したうえで、濃度境界層の流下方向に対する発達の様子などより詳細な計測を行えば、現場の堆積物界面での酸素の移動フラックスを正確に見積もることが可能になる。また、そうして得られた結果は水圏生態系における物質循環を把握する上で、有用な知見となることが期待される。

現在水・堆積物界面における物質の移動フラックスを求めるための実験には様々な方法が提案されているが、いずれも一長一短があり、その測定法は必ずしも確立されていない（表-1参照）。例えば著者らが試みている三種類の実験系の特徴を比較したのが表-1である。矩形の長い水路に底泥を敷く方式（中村ら、1995）では、堆積物を未攪乱の状態で行うことができないため、乱流

構造とフラックスの関係など基礎的な研究には適しているが、現地での値を推定することは困難である。一方、堆積物コアを用いた連続培養系実験系（中村ら、1996）ではプロベラなどの人工的な流れ場となり、現地での流況とはかなり異なる。堆積物プロファイラーを用いた実験系は両者の長所を兼ねており、実験室において比較的簡便に、かつ迅速に計測を行えるため、界面での物質移動フラックスの推定に有効な方法であると考えられる。

4. 結 言

水路下部に未攪乱底泥コアを取り付けた実験系において、微小酸素電極を用いてDO鉛直プロファイルの計測を行った。測定点の代表性・流速変化の応答に関する基本的な知見を得、今後のDO濃度分布の微細構造の測定方法が確立された。また、界面直上の濃度境界層におけるDO鉛直方向濃度勾配と、分子拡散係数との積によりSODが推定できる事が示された。

謝辞：矢道湖での実験・分析にご協力頂いた島根県衛生公害研究所水質科の皆さんに感謝します。また本研究は、一部文部省科学研究費補助金、一般研究（c）「流れ系における水・底泥界面での物質移動に関する研究」（研究代表者：中村由行）の補助を受けた。

参 考 文 献

- 中村由行・柳町志志・井上徹教（1995）：水・底泥界面での物質移動速度に及ぼす底面粗度の影響，海岸工学論文集，第42巻，pp. 1046-1050.
- 中村由行・井上徹教・山室真澄・神谷 宏・石飛 裕（1996）：未攪乱底泥コアを用いた連続培養系での酸素消費・溶出実験，海岸工学論文集，第43巻，pp. 1091-1095.
- Joergensen, B. B. and Revsbech, N. P. (1985): Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnol. and Oceanogr.*, Vol. 30, No. 1, pp. 11-122.
- Nakamura, Y. and H. G. Stefan (1994): Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: Theory, *J. Envir. Eng., ASCE*, Vol. 120, pp. 996-1016.
- Sayama M. A method to measure oxygen microprofiles in the surface sediment. (1990): *Pro. Adv. Tech. Conf.* Vol. 2. pp. 63-71.