

湾奥部における水一底泥間の窒素・リンのフラックス

今村正裕*・松梨史郎*

1. はじめに

陸起源の汚濁物質の流入する閉鎖的な湾では、COD に加え窒素・リンについても環境基準・排水基準が設定されている。湾内における窒素・リンの循環を予測し評価するにあたっては、水質と底質との相互関係を明らかにすることが重要な課題である。しかし、水一底泥間における窒素・リンのフラックスに関しては、データの取得方法が未だ確立されておらず、データ数も乏しい。

堀江・細川（1984）は大阪湾を対象に、観測及びモデルによって底泥中のリンについて検討している。また、李ら（1996）は瀬戸内海を対象に、水-底質間での溶存酸素と栄養塩の授受を考慮したボックスモデル作成し、流入負荷と水質の応答性について検討している。一方、干潟では中田・畑（1994）が、底質内のコンパートメントを細分化し、底質と直上水とのモデル結合を試みている。このようなモデルで負荷削減の評価等を行うにあたり、モデルに応じた観測・実験データの蓄積が急務の課題とされている。

そこで本研究では、栄養塩を中心とした底質の調査、底泥からの窒素・リンの溶出実験を行った。さらに、これらの実験・観測の結果を踏まえ底質モデルを構築し、東京湾奥部の底泥中の物質濃度、及び底泥からの栄養塩フラックスの変化を検討した。

2. 調査対象および調査内容

調査地点を図一に示す。調査は、東京港内における4点(St. 2, 11, 25, 35)に地点を設け、平成7年9月・平成8年1月・6月の計3回(溶出実験は11月も含め4回)実施した。以下に調査及び実験方法を示す。

(1) 底質調査

調査項目は、間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ ・ $\text{NO}_3\text{-N}$ ・ $\text{NO}_2\text{-N}$ ・ $\text{PO}_4\text{-P}$ ・ pH ・ DO ・ ORP 、底泥を構成する有機態の窒素・リン、無機態の窒素・リンとした。現場で乱さない柱状コアを採取し、試料を 2 cm 間隔で切断し、表層から 10 cm までの試料 (計 5 層) について分析を行った。各試料

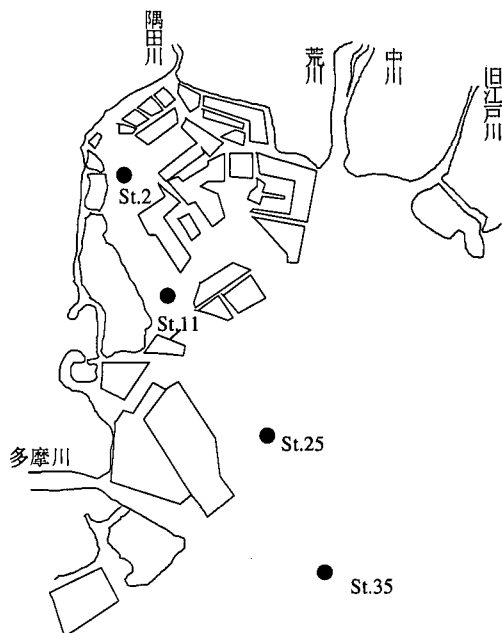
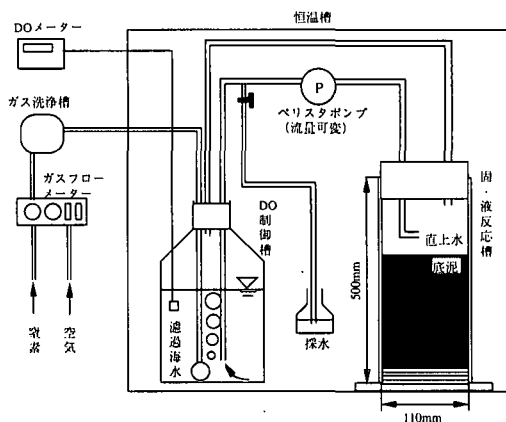


図-1 観測点概要図



図一2 溶出実験装置

は、遠心分離により固液を分離し、間隙水は吸光度法により分析した。遠心分離による残渣は酸抽出後、水相分については吸光度法、残渣分はCHN分析計により窒

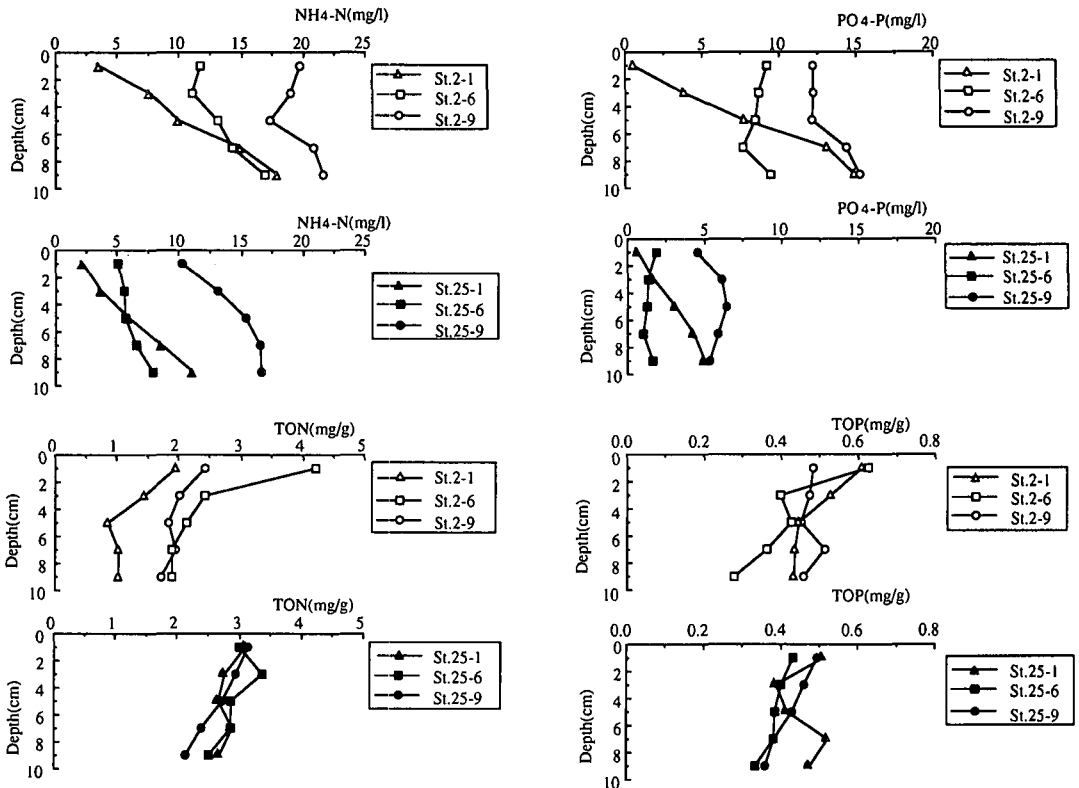


図-3 底泥内物質濃度 ($\text{NH}_4\text{-N}$, TON, TOP)
(St. 2-9 は St. 2 の 9 月の値を示す。以下同様)

素・リンを分析し有機態と無機態に分画し、吸着態の窒素・リンを算出した。

(2) 溶出試験

図-2 に溶出実験に用いた実験装置を示す。溶存酸素濃度及び水温が制御できる装置を用いた。調査項目は、 $\text{NH}_4\text{-N}$ ・ $\text{NO}_3\text{-N}$ ・ $\text{NO}_2\text{-N}$ ・ $\text{PO}_4\text{-P}$ とした。溶出実験は、上記と同じ柱状コア試料を用いた。溶出実験の条件を表-1 に示す。恒温槽での水温、溶存酸素濃度の条件を、サンプル採取時の条件に設定し、一定に保ちながら直上水の無機態窒素・リン濃度の経時変化を測定し、底泥からの窒素・リン溶出速度を算定した。

また、実験前と後で底質中の有機物濃度の測定を行い、有機物分解速度を算出した。

3. 現地調査結果

(1) 間隙水中と底泥を構成する物質濃度

図-3 に底泥中の窒素・リンの各形態の濃度分布を示す。間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ は、四季を通し鉛直方向に増加する傾向を見せた。また底泥を構成する有機態窒素(TON)は逆に減少する傾向を示した。東京港付近の底泥は、図-4 の間隙水中の酸化還元電位の結果から判断できる

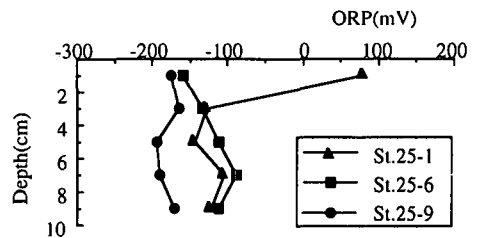


図-4 底質内 ORP 鉛直分布

ように表層部位でもかなり嫌氣的である。以上のことから推測すると、 $\text{NH}_4\text{-H}$ の鉛直方向への増加は、有機態の脱アミノ化が進行しているためと推測できる。底泥間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度がもっとも高い 9 月の値を三河湾(松永, 1988)・琵琶湖(Kamiyama, 1978)、大阪湾(細川ら, 1982)の観測結果と比較すると各々が 16 mg/l, 1.4 mg/l, 5.0 mg/l であり、今回の観測結果の方が若干高い。また、間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び底泥を構成する有機態リン(TOP)も窒素と同様に 9 月が高い傾向を示している。大阪湾における底泥中のリン酸塩濃度 (2~5 mg/l) (細川ら, 1982) と比較すると、東京湾奥部の夏場はかなり高いことがわかる。

表-1 溶出速度実験条件

設定条件	1月	6月	9月
水温 (°C)	10	16	20
直上水 溶存酸素濃度 (mg/l)	9	4	0

表-2 底泥からの窒素・リン溶出速度

測定点	無機態窒素 (mg/m ² /day)			PO ₄ -P (mg/m ² /day)		
	1月	6月	9月	1月	6月	9月
St. 2	-70.7	83.5	40.6	-10.1	64.6	25.6
St. 25	15.4	46.6	33.6	13.3	21.1	10.6

(2) 窒素・リン溶出実験

溶出試験の結果を表-2に示す。窒素は6・9月の暖候期に高く、リンもまた同様の傾向を見せた。溶出試験前の底泥内物質濃度は高く、直上水との濃度差も大きかったことから、溶出速度が増加したと考えられる。1月は逆に海水から底泥への供給が起こっている。6月に最大の溶出速度を見せたのは、冬季と比較し温度が上昇し酸素濃度も若干低下し、窒素・リンの吸着や分解速度に影響を与え、TON、NH₄-Nの酸化または溶出がスムーズに進んだことも原因と考えられる。

琵琶湖における窒素・リンの溶出試験結果例(宗宮, 1991)では、窒素が好気条件で2~4 mg/m²/day前後、嫌気条件で45~65 mg/m²/day、またリンは好気条件で0.4~1.4 mg/m²/day、嫌気条件で10~25 mg/m²/dayであった。これらと比較すると、窒素・リンともに嫌気条件下において近い値であった。

4. 底質モデルの構築

(1) 基礎式

底質モデルは、底泥を構成する有機態物質、間隙水中の無機態物質、底泥粒子に吸着している無機態物質よりなる。底質表層部における酸素濃度は低く、底泥中の反応は直上水の溶存酸素が関与するものとする。図-5にモデルの概念図を示す。また、基礎式を以下に示す。

a) 底質を構成する有機態窒素 (SON (gN/g))

$$\frac{\partial \text{SON}}{\partial t} = \frac{W_y \sigma_{NY} Y + W_E E}{\Delta h \rho_s (1 - \phi)} - \frac{W_{\text{sed}} \text{SON}}{\Delta h} - K_{\text{SON}} (\text{SON} - \text{SON}_0) = (\text{堆積}) - (\text{分解}) \quad \dots \dots \dots (1)$$

b) 間隙水中の無機態窒素 (SDIN (gN/m³))

$$\frac{\partial \text{SDIN}}{\partial t} = -K_{\text{NK}} \frac{\text{SDIN} - N}{\Delta h^2 / 2} + K_{\text{SON}} (\text{SON} - \text{SON}_0) \rho_s (1 - \phi) / \phi - D_{\text{ENT}} \text{SDIN} - K_{\text{NFD}} \text{SDIN}$$

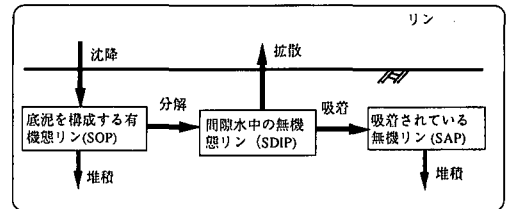
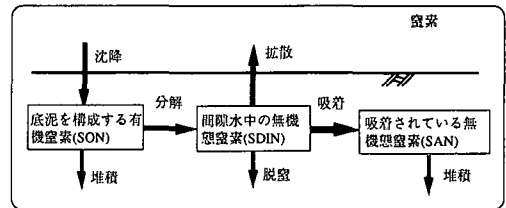


図-5 底質モデルの概念図

$$= -(\text{拡散}) + (\text{分解}) - (\text{脱窒}) - (\text{吸着}) \quad \dots \dots \dots (2)$$

c) 底質粒子に吸着されている無機態窒素 (SAN (gN/g))

$$\frac{\partial \text{SAN}}{\partial t} = -\frac{W_{\text{sed}} \text{SAN}}{\Delta h} + \frac{K_{\text{NADS}} \text{SDIN} \phi}{\rho_s (1 - \phi)} = -(\text{堆積}) + (\text{吸着}) \quad \dots \dots \dots (3)$$

d) 底質を構成する有機態リン (SOP (gP/g))

$$\frac{\partial \text{SOP}}{\partial t} = \frac{W_y Y + W_E D}{\Delta h \rho_s (1 - \phi)} - \frac{W_{\text{sed}} \text{SOP}}{\Delta h} - K_{\text{SOP}} (\text{SOP} - \text{SOP}_0) = (\text{堆積}) - (\text{分解}) \quad \dots \dots \dots (4)$$

e) 間隙水中の無機態リン (SDIP (gP/m³))

$$\frac{\partial \text{SDIP}}{\partial t} = -K_{\text{PK}} \frac{\text{SDIP} - P}{\Delta h^2 / 2} + K_{\text{SOP}} (\text{SOP} - \text{SOP}_0) \rho_s (2 - \phi) / \phi - K_{\text{PADS}} \text{SDIP} = -(\text{拡散}) + (\text{分解}) - (\text{吸着}) \quad \dots \dots \dots (5)$$

f) 底質粒子に吸着している無機態リン (SAP (gP/g))

$$\frac{\partial \text{SAP}}{\partial t} = -\frac{W_{\text{sed}} \text{SAP}}{\Delta h} + \frac{K_{\text{PAID}} \text{SDIP} \phi}{\rho_s (1 - \phi)} = -(\text{堆積}) + (\text{吸着}) \quad \dots \dots \dots (6)$$

ここに、Y, E, N, D, Pは直上水の濃度を表し、Y:クロロフィルa(植物プランクトン懸リン)、E:非生物体有機態窒素、N:無機態窒素、D:非生物体有機態リン、P:リン酸懸リンである。また、W_y, W_E, W_D:それぞれクロロフィルa, 非生物体有機態窒素, 非生物体有機態リンの沈降速度、σ_{Ny}:換算係数、ρ_s:土の比重、Δh:底泥層厚、φ:底泥間隙率、W_{sed}:堆積速度、SON₀, SOP₀:分解不可能な窒素・リン、K_{NK}, K_{PK}:窒素・リン

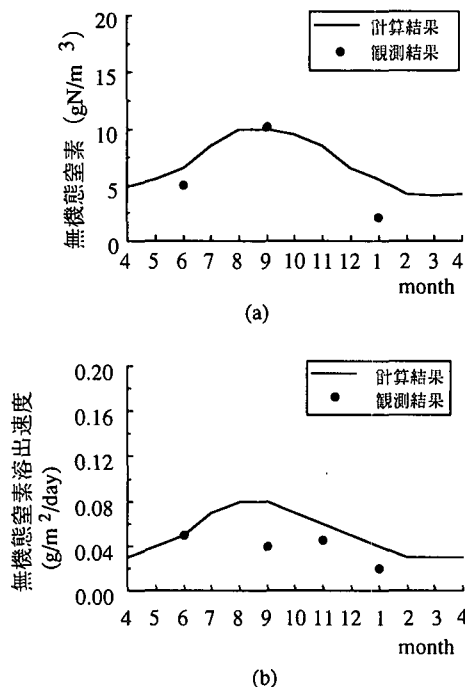


図-6 底質中物質濃度の計算結果

の拡散速度である。

底泥を考慮した水質モデルに関する研究は少なく、例えば堀江・細川 (1984) は、底泥のリン循環に着目しリンのみの物質循環を検討している。また浮田ら (1985) は、底泥表層での鉄の存在、硝化・脱窒まで考慮したモデルで、海域の水質を評価している。底泥内における細かな生化学的反応まで考慮した場合には、パラメータが多くなり、負荷削減の効果を見積もる上では、不確定要素が多くなる。

本底質モデルは、水-底泥間のフラックスを予測する事を目的として、最低限の情報によって計算が可能になるよう構築した。対象とする東京湾奥部の底質は、酸化還元電位から判断して、好気的な層がほとんどない。そのため、底泥内は表層のみの1層で扱えるものとしてモデル化した。

(2) 生物・化学項

基礎式中の生物・化学項の関数形を以下に示す。

a) 底質を構成する有機態窒素・リン

植物プランクトンと非生物体有機態窒素・リンを堆積項に入れ、沈降速度によって底質への供給量を算出した。堆積速度を別途与え、物質が下層へ抜けるようにした。分解に関しては、一般的に温度の指数関数で表現する場合が多い (堀江・細川, 1984; 浮田ら, 1985)。脱窒速度は本モデルでは、実験によって得られた結果を参考に温度の関数として与えた。

表-3 底質モデルパラメーター値

記号	名 称	値	単位
ϕ	間隙率	0.9	—
ρ_s	比重	2.4×10^3	g/m^3
W_{SED}	推移速度	10^4	m/day
K_{NK}	窒素の拡散係数	8.5×10^{-6}	m^2/day
K_{PK}	リン拡散速度	8.5×10^{-6}	m^2/day
D_{ENIT_0}	最大脱窒速度	0.05	1/day
KD_{DO}	脱窒項溶存酸素半飽和定数	2	g/m^3
K_{NADS}	窒素吸着速度	0.44	1/day
K_{PADS_0}	リン最大吸着速度定数	0.05	1/day
K_{ADO}	リン吸着の溶存酸素半飽和定数	2	g/m^3
K_{SON_0}	20°Cでの窒素分解速度	0.008	1/day
K_{SOP_0}	20°Cでのリン分解速度	0.008	1/day
θ_{DEN}	温度係数 (脱窒)	1.07	—
θ_{KN}	温度係数 (窒素分解)	1.07	—
θ_{KP}	温度係数 (リン分解)	1.07	—

$$K_{SON} = K_{SON_0} \cdot \theta_{KN}^{T-20} \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここに K_{SON_0} (1/day) : 20°Cでの窒素分解速度, θ_{KN} (—) : 温度係数である。

$$K_{SOP} = K_{SOP_0} \cdot \theta_{KP}^{T-20} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここに K_{SOP_0} (1/day) : 20°Cでのリンの分解速度, θ_{KP} : 温度係数である。

b) 間隙水中の無機態窒素・リン

底質を構成する有機態窒素が分解され、間隙水中の無機態窒素となる。生成された無機態窒素の一部は底質に吸着され、一部は脱窒され、最終的に直上水との濃度差でやりとりを行う。吸着速度は今回測定していないが、底質中での物質吸着実験例を参考に定数を与えた。

最近の研究で好気条件においても脱窒を行う微生物の存在が明らかになっている。湾奥部の底質は嫌気的であり脱窒速度が他の微生物反応と比較し速い反応であること、それに加え NO_3 があまり蓄積してないことを考慮し、本モデルでは直上水の溶存酸素濃度と水温の関数とした。

$$D_{ENIT} = D_{ENIT_0} \cdot KD_{DO} / (KD_{DO} + O) \cdot \theta_{DEN}^{T-20} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここに D_{ENIT_0} (1/day) : 最大脱窒速度, KD_{DO} (g/m^3) : 脱窒速度項の溶存酸素半飽和定数, O (g/m^3) : 直上水溶存酸素濃度, θ_{DEN} : 温度係数である。

間隙水中のリンは、分解によって生成され、一部は吸着される。吸着速度は一般に酸素の関数で表される。本モデルでは、文献値及び実験値を参考に直上水最下層の溶存酸素濃度の関数とした。

$$K_{PADS} = K_{PADS_0} \cdot O / (K_{ADO} + O) \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここに K_{PADS_0} (1/day) : リン最大吸着速度定数, K_{ADO} (1/day) : 溶存酸素半飽和定数, O (g/m^3) : 直上水溶存酸素濃度である。

c) 底質粒子に吸着している無機態窒素・リン

吸着された無機態窒素・リンは一部、下層へ堆積するようにした。

(3) 入力データと底質パラメーター

表-3に底質モデルに使用したパラメーターについて示す。直上の水質として、松梨(1996)が同水域で計算した水質モデルによる年間の計算結果(St. 25)を用い、底泥中の物質濃度と底泥からの分子拡散による溶出について検討した。クロロフィルa及び非生物体有機物の沈降速度はセディメントトラップで観測した値を与えた(0.5 m/day: St. 25)。脱窒速度は、直上水中の溶存酸素濃度と水温の関数とし、文献値を与えた。

計算は、底質の初期条件として St. 25 の測定結果を用い $\Delta t = 3600$ s で、底質内の物質濃度が周年にわたり定常になるまで計算を行った。結果の安定性を確認したところ、最初の2年間の計算で年間の定常な周期解が得られた。

(4) 計算結果

窒素の周年の計算結果と観測値の結果を図-6に示す。底泥からの窒素・リンの溶出速度は、間隙水濃度と底泥直上水の無機態濃度の勾配から算出した。底泥表層部における無機態窒素は、6月から9月にかけての増加が表現できている。また底泥からの窒素溶出速度も、暖候期の溶出の増加傾向を再現できた。観測回数は少ないが、底質表層部の物質濃度は観測値に近い値を示した。計算から予測されるフラックスは、20~90 (窒素)、0.5~10 (リン) mg/m²/day と実験結果に近い値を得ることができた。

5. 結 語

(1) 底質中の物質濃度の観測と、室内実験による窒

素・リンのフラックス測定を行った。その結果、底泥間隙水における無機態の窒素・リン濃度は9月がもっとも高かった。さらに、溶出速度も6月・9月が高くなる傾向を示した。

(2) 底泥の観測結果に基づいて底質モデルを構築し、東京湾奥部の東京港に適用を図った。これらの結果は、暖候期の底泥中の窒素・リン濃度、底泥からの窒素・リン溶出速度の増加傾向を再現できた。

以上の結果から、水-底泥間の物質循環や負荷削減効果の評価を行うにあたり、有用な知見となると考えられる。

参 考 文 献

- 浮田正夫・中西 弘・河合泰治・松村和紀 (1985): 富栄養水域における底質評価に関する研究, 土木学会論文集, 第357号, II-3, pp. 235-242.
- 宗宮功編 (1991): 自然の浄化機構, 技報堂出版, 24 p.
- 中田喜三郎・畑 恭子 (1994): 沿岸干潟における浄化機能の評価, 水環境学会誌, 17 卷, pp. 158-166.
- 細川恭史・三好英一・堀江 毅 (1982): 沿岸底泥からの栄養塩溶出のモデル化, 第29回海岸工学講演会論文集, pp. 570-574.
- 堀江 毅・細川恭史 (1984): 海底泥中のリンの挙動モデルについて, 港研報告, 第23 卷, 第2 号, pp. 49-74.
- 松永捷司 (1988): 伊勢湾の水質と物質循環, 水質汚濁研究, Vol. 11, No. 7, pp. 405-409.
- 松梨史郎 (1996): 都市河川の流入する湾奥部における流動・水質モデルの開発, 電中研報告, No. U 96009, 32 p.
- 李 寅鉄・浮田正夫・関根雅彦・中西 弘 (1996): 水・底質モデルによる瀬戸内海の水管理に関する研究, 土木学会論文集, No. 545/II-36, pp. 101-112.
- Kamiyama K., S. Okuda and A. Kawai (1978): Studies on the release of Ammonium Nitrogen from the bottom sediments in freshwater regions., Jap. J. Limnol., 39, 4, pp. 176-180.