都市河川河口域の底質特性と貧酸素化への影響 -現地調査と底質モデルによる解析-

Sediments in the Mouths of Urban Rivers and Their Influence on Hypoxia - Analysis by Field Surveys and Numerical Model -

入江政安¹・寺中恭介²・山口とも³・西田修三⁴

Masayasu IRIE, Kyosuke TERANAKA, Tomo YAMAGUCHI and Shuzo NISHIDA

In some of urban tidal rivers on polluted riverbeds with high loads of nutrients water masses with the minimal concentration of DO near the bottom appear between the river mouths and the upper freshwater areas. Field surveys and numerical analysis are carried out to clarify the mechanism of the appearance in two rivers in Osaka. The 1D numerical benthic model of the type of Wijsman et al.(2002) are applied and represents the observed data well. The sediment is the most polluted in the area with the minimal concentration of DO. The cause of the above minimization is not the wastewater of sewage plants and would be relatively fast sedimentation rate, the high concentration of sulfide in pore water because of the full supply of sulfate in saline water and the resuspension of the sediment with reducing substances such as sulfide.

1. はじめに

大都市の河川河口域は、上流からの汚濁した河川水や 閉鎖性の強い港湾に接続する地形が原因となり、水質汚 濁や貧酸素化が進んでいることが多い. 著者らのこれま での研究(入江ら,2008)により、大阪市内都市河川に おいても塩水侵入部で貧酸素化が起き、底層のDO濃度 が極小となる水域が現れることが分かっている (図-1). 大阪市内河川以外にも、例えば、三浦ら(2009)は同様 の都市中小河川である目黒川河口部でDO極小域が発生 し、この水塊が原因となって発生する小規模青潮の発生 機構についてモデル化し、解析している. 都市河川河口 部でのDO極小域出現の原因としては感潮域特有の物理 機構や生物化学的作用,下水処理場の位置と排水,地形 や水深などの河川形状に加えて, 堆積物の分布特性など が予想される. なかでも, 堆積物を分析することは, 底 質そのものの底層水貧酸素化への影響だけではなく,上 記の諸機構の影響を解明することにも有用である. そこ で本研究では, 現地において採泥し, 室内分析を行うと ともに、主要な還元物質である硫化物の鉛直濃度分布の 再現を目的とした底質モデルを構築することにより,都 市河川河口域におけるDO極小水域発生のメカニズムを 明らかにする.

1 正会員 博(工) 大阪大学助教大学院工学研究科地球総合 工学専攻

2 学生会員 大阪大学大学院工学研究科地球総合工学 車攻

3 学生会員 大阪大学大学院工学研究科地球総合工学 専攻

4 正会員 工博 大阪大学教授大学院工学研究科地球総合 工学専攻

2. 研究の方法

(1) 対象水域の概要

大阪市内河川は古くは堀割として開削され、舟運に利用されていたため、分合流を繰り返し、流下の形態は複雑を極めている。図-2に本研究対象領域の概要図を示す。図-1で示したDO極小域の近くに下水処理場がある木津川と下水処理場のない安治川がある。先ずはこの下水処理場からの処理排水が底質やDOの縦断分布に及ぼす影響を評価する必要がある。また、上流側からは汚濁した寝屋川河川水と比較的清浄な大川からの河川水が流入するが、寝屋川と大川の水位と潮汐の影響により、木津川方面は安治川方面に比べて、寝屋川河川水の影響を受けやすい。これらの点から、現地観測は2河川を対象とした。

河口部の下流側は大阪港と接続しており、水深は12~14mである.図-3に木津川河口部における塩分およびDO、濁度の縦断分布を示す.DO極小域は水深がそれまで平坦な河床勾配である河川が急に深くなる地点の下流側に位置している.縦断方向で見ると、上流側から、塩水楔の先端、濁度最大域、DO極小域の順となる(入江ら、2008).DO極小域の底泥は潮時に関わらず常に海水と接触している.

(2) 現地観測および室内実験の方法

観測は、2008年9月27日に実施した. 観測地点を図-2に示す。下げ潮時から干潮時に地点A3、A4、A5、K4、K3、K2、K1の順に採泥・採水・水質調査を行い、上げ潮時にA1、A2、A3、A4、A5において採水・水質調査を行った(底質調査を実施していない沖側の測点A1、A2については本論文では言及しない)、水質調査では、各調査地点に

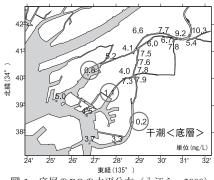


図-1 底層のDOの水平分布(入江ら, 2008) (2006年4月, 丸囲みが極小値)

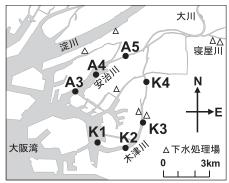


図-2 観測地点図

おいて水温・塩分・DOを測定した。 観測層は水温・塩分に関しては0.1m間隔,DOに関しては1.0m間隔である。採水調査では,バンドン式採水器により上層(水面下0.5m)および下層(水底上0.5m)で採水を行った。水質分析項目はT-N, NH_4-N , NO_2-N , NO_3-N ,T-P, PO_4-P , SiO_2-Si である。 底質調査では直径11cmのT0リルパイプを用いて泥深0-2, 2-5, 5-10, 10-15, 15-20cm層の底泥を分取し,泥温・ORPを測定するとともに,底質分析用として実験室に持ち帰った。持ち帰った試料は以下の通り分析を実施した。同時に,直径10.6cm,高さ50cmの塩化ビニルパイプを用い,底質が約25cmの厚さになるように,かつ乱さないように,1地点につき2本採取し,底泥による酸素消費速度実験に用いた。

a) 底質分析

ORP, 強熱減量, T-S, Al-P, Fe-P, Ca-Pを測定し, またK1, K2, K3, K4においては, 0-2cm, 2-5cm, 5-10cm, 10-15cmの4層でT-N, T-Pも測定した.

b) 間隙水分析

5層に分割したサンプルから、遠心分離によって間隙水を取り出し、各層における間隙水中の $\Sigma H_2 S$ 、DTN、 $N H_4 - N$ 、 $NO_2 - N$ 、 $NO_3 - N$ 、DTP、 $PO_4 - P$ について分析を行った。

c) 酸素消費速度調査

底泥・直上水中・再懸濁した濁質による酸素消費速度

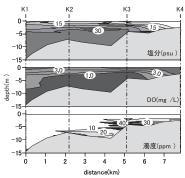


図-3 塩分・DO・濁度の縦断分布 (2008年9月27日干潮時)

を分けて測定した. いずれも現場水温に保った実験室内において、用いる直上水はろ過せずそのまま実験に用いた. 不攪乱柱状泥を用いた底泥による酸素消費速度実験は装置内の直上水のDOを飽和状態とした後開始し、0、2、4、6、8、10、12時間後にDO計によりDOを測定した. 直上水による酸素消費速度の測定には底面上0.5mで採水した直上水を用いて、同様に計測した. 濁質による酸素消費速度は地点K3にて採取した底質と直上水を用いて実験を行った. 4つのボリ瓶に直上水を2.5Lずつに分けて曝気を行い、DOが飽和状態となった後、3つのポリ瓶には底質を適量懸濁させてSS濃度を調整した試料を作成した. それぞれのSS濃度は608.0mg/L、316.0mg/L、150.5mg/Lである. 残り1つのポリ瓶の直上水は底質を懸濁させず、そのままの状態で実験を行った. 直上水のSS濃度は11.6mg/Lであった.

(3) 底質モデルによる数値解析

Wijsman ら (2002) を基に、底泥中の土粒子および間 隙水中における各物質間の生物化学的相互作用の鉛直1 次元モデルを構築した(図-4).表-1に有機物の無機化過 程の反応と本研究で織り込んだ項目を示す. この底質モ デルは国内では永尾ら(2008)によって東京湾に適用さ れたモデルにも組み込まれている. モデルは底質内の窒 素および硫黄の化合物・イオンを要素とし、有機物の堆 積が無機化する過程は窒素によって表現している. 有機 物が堆積した後, 底泥内の有機態窒素は, 有酸素の状態 では溶存酸素 (DO) を用いた分解が行われる. 無酸素 の状態になると、海水中から供給される硫酸イオンを用 いて, 硫酸還元菌が有機物を無機化する. これらの結果, 無機化されることにより発生し、土粒子から間隙水中に 脱着するアンモニア態窒素 (NH₄-N) は海水中より濃度 が高くなり、濃度差による拡散が行われ、海水中に回帰 する.

一方で,還元状態下において有機物の分解が行われた場合,間隙水中の硫化物($\Sigma H_2 S$ と表記,H S:や S^2 の総計)濃度が上昇する.この際海水中から供給される水酸化鉄

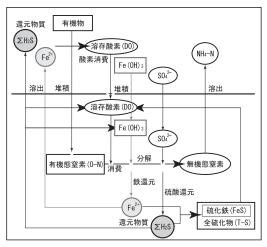


図-4 底質モデルの概要

 $(Fe(OH)_3)$ が依然残存していれば、硫化物イオンは Fe^{2+} により酸化され、硫化鉄 (FeS) となりその場に蓄積する (この際同時に酸素が供給される). Fe^{2+} が存在しなければ、 ΣH_2S はイオンのまま底泥中に蓄積し、間隙水中から海水へと拡散する。本研究では、得られている観測データがモデルの項目に比べて少ないため、特に間隙水中の硫化物 (ΣH_2S) 濃度の現地調査結果に対する再現性を確保した上で、各地点の底質特性の要因と貧酸素化への影響を解析する。

3. 分析および実験の結果

(1) 都市河川河口域の底質特性

各地点のORPは-443~-343mVの間にあり、底泥は強い還元状態であった. 硫酸還元反応はORPが-200mV以下になると発生しやすくなるとされ(井上,1998;入江,2007)、全層にわたって下回っている. 大阪湾底泥の強熱減量は2.6~10.0%(大阪府,2009)であるのに対して、今回の強熱減量の分析結果は全地点において10~21%の高い値を示しており、河口域全体に多量の有機物が堆積していることが分かる. 特に安治川の地点A5の表層で30%と飛びぬけて高い値を示している.

図-5に底泥土粒子中に含まれる全硫化物(T-S)と間隙水中の硫化物イオン(Σ H₂S)の鉛直分布を示す。海域の栄養塩階級区分ではT-Sが1.0mg/g以上の海域を腐水域と定めている。つまり,安治川の $3.56\sim5.76$ mg/g,木津川の $2.87\sim7.95$ mg/g は非常に高い値である。また,全地点で間隙水中に硫化物イオンが検出されているため,強い還元状態であったことが分かる。地点によって鉛直分布の形態が異なり,2つに大別できる。一方は地点A5,K3,K4の3点のように泥深 $2\sim5$ cmの Σ H₂Sが最も高い地点であり,他方は上層で低く,漸増し,下層でほぼ同じになるその他の地点である。また,鉛直方向平均値で

表-1 底泥内の無機化過程(太字はモデルに組み込まれた項目, x, yは有機物内のそれぞれ, N/Pモル比, C/Pモル比を示す.) (Wijsmanら, 2002)

反応系	反応式		
有酸素下分解	(CH ₂ O)x(NH ₃)y(H ₃ PO ₄)+xO ₂ +yH ⁺		
有政系工力肝	\rightarrow xCO ₂ +y NH ₄ ⁺ +HPO ₄ ²⁻ +2H ⁺ +xH ₂ O		
脱窒	$(CH_2O)x(NH_3)y(H_3PO_4)+4/5xNO_3^++(4/5x+y)H^+$		
加至	$\rightarrow x$ CO ₂ +y NH ₄ +2/5xN ₂ + HPO ₄ ² +7/5xH ₂ O		
マンガンによる	(CH2O)x(NH3)y(H3PO4)+2xMnO2+(4x+y)H+		
異化的還元	$\rightarrow xCO_2 + 2xMn^{2+} + yNH_4^+ + HPO_4^2 + 2H^+ + 3xH_2O$		
鉄による	$(CH_2O)x(NH_3)y(H_3PO_4)+4xFe(OH)_3+(8x+y)H^+$		
異化的還元	$\rightarrow xCO_2 + 4xFe^{2+} + yNH_4^+ + HPO_4^2 + 2H^+ + 11xH_2O$		
硫酸還元	$(CH_2O)x(NH_3)y(H_3PO_4)+1/2xSO_4^{2-}+(1/2x+y)H^+$		
INLEX AS 71	\rightarrow xCO ₂ +1/2x Σ H ₂ S+yNH ₄ + HPO ₄ ²⁻ +H+xH ₂ O		
メタン還元	(CH2O)x(NH3)y(H3PO4)+yH+		
/ / · ////	$\rightarrow 1/2xCO_2+1/2xCH_4+yNH_4^++HPO_4^2+2H^+$		

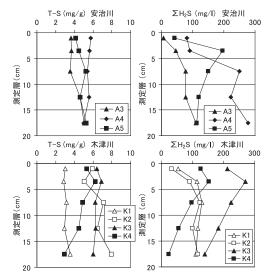


図-5 土粒子中T-S(左)および間隙水中 Σ H₂S(右)の鉛直分布

見でも、地点A4およびK3の Σ H₂Sが他点の2倍近い値を示している。観測結果から、地点A5・K4は潮時によって直上水が淡水となることもあるが、その他の地点では直上水は常に海水であると考えられる。その上、A4・K3は他点に比べて無酸素状態となる期間が長いため、底質中に含まれる硫化物イオンが特に多くなっていると考えられる。また、上流側の地点(A5、K4)では、直近下流の測点(A4、K3)と比べて、硫化物イオン濃度が低くなっているが、潮時によって直上水の塩分濃度や、溶存酸素濃度が大きく変化する地点であるためだと考えられる。紙幅の都合で、全ての結果を載せることはできないが、他の項目においても、概ね地点A3、A5、K1、K2と地点A4、K3、K4の2つに大別でき、下水処理場の有無に係る影響は底質においては認められなかった。

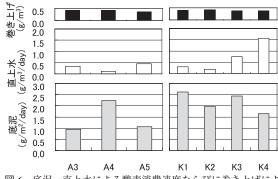


図-6 底泥・直上水による酸素消費速度ならびに巻き上げによる酸素消費量

(2) 河口域の酸素消費の特性

図-6に各地点における底泥・直上水・巻き上げによる 酸素消費速度を示す、底泥による酸素消費速度(単位面 積あたり)は、実験開始から12時間後までの各実験装置 における直上水のDO変化量と経過時間から算出した. な お,実験では直上水をろ過せずに用いたため,直上水中 のみの場合の酸素消費速度も同時に測定し、得られた酸 素消費速度から直上水による消費速度を差し引いた値を 用いている. 直上水による酸素消費速度は単位体積あた りの消費速度で示している。また、巻き上げによる酸素 消費速度は、巻き上げ時に発生する還元物質の拡散によ る酸素消費を想定し、濁質による酸素消費速度実験にお ける実験開始から30分後までの変化量とその地点の底層 直上水中のSS濃度観測値から算定している。底泥による 酸素消費速度は、安治川では地点A4で2.24g/m²/day、木 津川では地点K1で2.61g/m²/day, K3で2.52g/m²/dayと他 点に比べて高い値を示した. 地点A4・K3では間隙水中 の硫化物イオン濃度がともに高い地点であったため、酸 素消費速度が大きくなったと考えられる. また. 直上水 の濁度の高い地点A5, K3, K4 (図-3) では直上水中の 酸素消費も大きい.

4. 底質モデルによる再現計算

(1) 計算条件

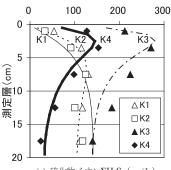
木津川で得られた観測結果の再現を試みた.底泥内は鉛直方向に1cm×20層で分割し,全20層20cmとした.反応速度や半飽和係数の中には本来各適用水域において決定されるべきものもある.しかし,本研究では堆積速度やMn濃度等計測できていない項目も多いため,パラメータについてはWijsmanら(2002)を踏襲している.底質内の各物質の初期濃度はほぼゼロとし,観測結果を上手く再現できるよう,水中からの堆積速度と各フラックスについてキャリブレーションを行い,表-2に示す値を,直上水中の各物質濃度は表-3に示すように設定した.底泥内の土粒子中および間隙水中の各物質濃度が定常とな

表-2 堆積速度およびフラックス (キャリブレーション結果) (堆積速度:cm day¹, フラックス:μ mol cm² day¹)

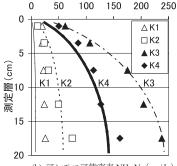
項目	K1	K2	K3	K4
堆積速度	0.01	0.12	0.21	0.18
MnO2フラックス	3.01	3.01	3.01	3.01
Fe(OH)₃フラックス	0.07	2.4	0.63	1.4
FeSフラックス	0.07	1.6	6.3	2.9
FeS2フラックス	0	0	0	0
有機物フラックス	0.1	1.4	5.3	4
難分解性有機物比	0.7	0.7	0.5	0.65

表-3 直上水の水質の設定値(mg L-1)

項目	K1	K2	K3	K4
硫酸イオン濃度	2500	2500	2500	1600
硫化物イオン濃度	0	0	0	0
溶存酸素濃度	0	0	0	0
硝酸態窒素濃度	0.07	0.07	0.07	0.07
アンモニア態窒素濃度	0.008	0.008	0.008	0.008



(a) 硫化物イオンΣH₂S (mg/L)



(b) アンモニア態窒素 $\mathrm{NH_4\text{-}N}$ $(\mathrm{mg/L})$

図-7 木津川の各地点における硫化物イオンとアンモニア態窒素濃度の底泥内鉛直分布(点が観測値,線が計算値)

るまで計算を行った。各点における堆積速度の違いにより、定常状態になるまで300日 \sim 4000日の計算期間を要した。

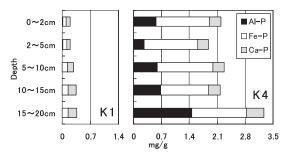


図-8 土粒子中の無機態リンの形態別鉛直分布

(2) 計算結果

底泥間隙水中の硫化物イオン ΣH_2S 濃度と NH_4 -N濃度の鉛直分布について,観測値と計算値を図-7に示す.K3における ΣH_2S 濃度やK1における NH_4 -N濃度に観測値と計算値にずれが認められるが,パラメータに全地点同一の値を与えている割には良い再現性が得られている。Wijsmanら(2002)のモデルは,本対象領域のように,底泥の性状が多様な場合においても適用可能であることを示唆するものである.

港湾域とその近傍の地点K1, K2においては, 鉄イオ ンの供給速度より貧酸素化による ΣH₂Sの生成速度が大 きいものと考えられ、鉄イオン不足による ΣH₂Sの蓄積 が認められる.一方で,河川水に接触する上流側の地点 K4においては、上流から鉄イオンが供給されやすく、硫 酸イオンが供給されにくいため、底泥下層では硫化鉄に なり沈殿し、ΣH₂S濃度が低くなっている.これはいず れ硫化鉄となりうるFe-Pが多い(図-8)こととも符合し、 この地点の底泥は潜在的な水中への無機態リン溶出能力 を持つことも示している. さらに、表-2に示すキャリブ レーション結果と合わせて考えると、地点K4上層のΣH、S 濃度が大きくなるのは, 鉄イオンと硫酸イオンの供給環 境に加えて, 堆積物の堆積速度が大きいことが原因であ ると推測される.一方,直上水がDO極小値をもつ地点 K3では、ΣH₂S濃度の鉛直分布形状はK4とほぼ同じで、 底泥内の生物化学的反応の定性的状況はほぼ同様である と考えられるが、K4に比してΣH₂S濃度が高いのは、底 泥が海水と常に触れる水域で、硫酸イオンの供給が多い ことが原因であると考えられる. 結果として, 硫化物の 溶出速度が最大となるのもK3であり、この水域がDO極 小となる一因になっているものと考えられる.

5. まとめ

本研究では、現地調査と室内分析および底質モデルを 用いた解析を通じて、都市河川河口域の底質特性と底質 が貧酸素化に与える影響を明らかにし、特にDO極小域が 発生する要因について検討した. 以下に主な結論を示す.

- (1) 下水処理場がない安治川と下水処理場のある木津川 での採泥・分析の結果、本研究で分析対象とした底質 および底泥による酸素消費速度に及ぼす下水処理場の 影響は認められなかった.
- (2) DOが極小となる水域の底質は最も汚濁しており、表層間隙水中における硫化物濃度が高くなっている.底泥による直接的な酸素消費だけではなく、直上水中あるいは巻き上げによる還元物質の水中への拡散による酸素消費も無視できない.
- (3) 底泥内の有機物,鉄や硫黄の循環を考慮した底質1次元モデルを構築し、多様な性状をもつ河口域の底質について良好な再現性を得た.また、都市河川河口域の底質の性状とその要因について定性的に明らかにした.
- (4) 港湾域とその近傍の底泥は鉄イオン欠乏による硫化物イオンの蓄積が認められる。一方で、河川水に接触する上流側の底泥においては、鉄イオンが供給されやすく、硫酸イオンが供給されにくいため、底泥下層では硫化鉄になり沈殿し、ΣΗ,S濃度が低くなっている。
- (5) 直上水がDO極小値をもつ地点の底泥は、海水と常に接触するため硫酸イオンが供給されやすく、堆積速度も速いものと推測される. 結果として、硫化物の溶出速度が最大となり、この水域がDO極小となる一因になっているものと考えられる.

謝辞:本研究は社団法人近畿建設協会による研究助成により実施されたものである.記して,深甚の謝意を表する.

参考文献

井上裕雄(1998):沿岸の環境圏,平野敏之監修,フジテクノシステム,pp.597-601.

入江政安・中辻啓二・寺中恭介 (2007) :大阪湾阪南港の浚渫 窪地における底質環境に関する調査研究,海岸工学論文集, 第54巻, pp.1091-1095.

入江政安・西田修三・庄路友紀子(2008):都市域の感潮河 川網における水質構造とその潮汐応答性,水工学論文集, 第52巻,pp.1099-1104.

大阪府(2009):おおさかの環境ホームページ,大阪府域河川 等水質調査結果,水質測定計画に基づく底質測定結果,

http://www.epcc.pref.osaka.jp/center_etc/water/keikaku/index4.html. 永尾謙太郎・畑 恭子・芳川 忍・細田昌広・藤原建紀 (2008) : 水質改善対策の評価を目的とした浮遊系 – 底生系結合生態 系モデルの開発と適用,海岸工学論文集,第55巻,pp.1191-

三浦 心・堀田哲夫・根岸 均・鶴田泰士(2009): 都市河川汽水 域における青潮の発生機構に関する調査と解析, 水工学論 文集, 第53巻, pp.1453-1458.

Wijsman, J. W. M., P. M. J. Herman, J. J. Middelburg and K. Soetaert (2002): A Model for Early Diagenetic Processes in Sediments of the Continental Shelf of the Black Sea, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 54, pp.403-421.