

巻上げに伴う再浮遊泥による栄養塩変動過程の モデル化に関する研究

RESEARCH ON MODELING OF THE NUTRIENT DYNAMICS WITH RESUSPENSION SEDIMENTS

永尾謙太郎¹・日比野忠史²・村上和男³

Kentaro NAGAO, Tadashi HIBINO and Kazuo MURAKAMI

¹学生会員 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム (〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1)

²正会員 工博 広島大学大学院 工学研究科社会環境システム (〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1)

³正会員 工博 武蔵工業大学 工学部都市基盤工学科 (〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)

This paper deals with nutrient dynamics caused by sediments resuspension in oxygen-depleted offshore area. It is considered that ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) adsorbs to sediments and nutrient cycling varies with decomposition of particle organic matter in resuspended sediments in laboratory experiments.

As a result, for one thing, Water-sediment partition of $\text{NH}_4\text{-N}$ which indicates sorbable amounts is formulated using dissolved oxygen in water column. For another, as well as the time when it is stationary culture when it is suspension culture for sediments, concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ variation in water column is related C/N ratio in sediments and it is indicated that concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ variation have a seasonality pattern from laboratory experiments.

Key Words : ecosystem model, adsorption, C/N ratio, bio-degradation, mineralization, $\text{NH}_4\text{-N}$, laboratory experiments

1. はじめに

従来, 植物プランクトンによる内部生産過程を底質とともに組み込んだ水質モデルが提案され, 閉鎖性内湾に適用されてきた(例えば, J.M.Zaldivar et al.¹⁾). これらの水質モデルでは水-底泥間の栄養塩フラックスの評価に重点が置かれたモデルが多く, 水質モデルと底質モデルの相互関係は省略されることが多い. しかし内湾での栄養塩等の物質循環を考慮するためには海水と底泥の相互作用が不可欠であり, 底泥直上での流動場の変動が栄養塩濃度に及ぼす影響を無視することはできない.²⁾⁻⁴⁾

流動場の変動が栄養塩濃度に及ぼす影響のひとつに底泥の巻上げが挙げられる. 底泥が巻上げられることによって生じる現象としては, 主に①間隙水中の溶解性物質の拡散, ②酸素消費物質(ODU)の拡散, ③底泥による溶解性物質の吸脱着, ④底泥中に存在するバクテリアや原生動物などの微生物群と懸濁態有機物の再浮遊・再懸濁などが考えられる. これらの現象が相互に関係し, 底層水の貧酸素化や底泥からの栄養塩溶出を助長しているものと考えられる.

本研究の目的は, 巻上げが水質に及ぼす影響のなかで栄養塩類の水・底泥間の吸脱着特性(③)と懸濁

態有機物の分解・無機化過程(④)を把握することである.

2. 底泥巻上げに伴う栄養塩変動過程

巻上げにより再懸濁した底泥による水質への影響は単に酸素消費ポテンシャルの大小としてモデル化されることが多いのが現状である. しかし海中に再浮遊した底泥が栄養塩に及ぼす影響は無視できないと考えられる. 巻上げられた底泥が窒素の循環に及ぼす影響は図-1に示される. この循環図はC.Lancelot et al.によるモデルを基に考えられた⁵⁾. 底泥中に存在する懸濁態有機窒素(PON)は易分解性と難分解性, 分解に対して不活性な部分に分けられる. PONが分解され, 溶存態有機窒素(DON)が生成されるが, 一部は底泥に吸着されPONとして見積もられる⁶⁾. 次にDONは単量体の溶存態有機窒素へと無機化される. 単量体の溶存態有機窒素はバクテリアや原生動物によって利用されるが, この時, バクテリアや原生動物は自身のバイオマスの構成比を維持するために, 一定のC/N比で有機物を摂取する⁷⁾. そのため単量体の溶存態有機物のC/N比がバクテリアや原生動物が必要とするC/N比よりも多い場合,

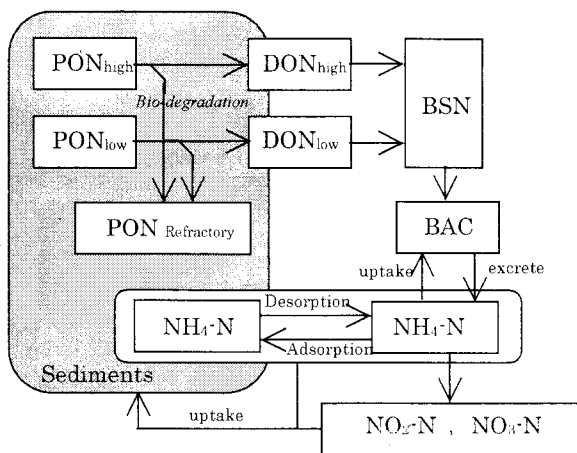


図-1 再懸濁した底泥が及ぼす窒素の循環図

ここでPON_{high}は易分解性懸濁態有機窒素, PON_{low}は難分解性懸濁態有機窒素, PON_{Refractory}は分解に関して不活性部分の懸濁態有機窒素, DON_{high}は高分子化合物の易分解性溶存態有機窒素, DON_{low}は高分子化合物の難分解性溶存態有機窒素, BSNは単量体の溶存態有機窒素, BACはバクテリア, NH₄-Nはアンモニア態窒素, NO₃-Nは硝酸態窒素, NO₂-Nは亜硝酸態窒素を表している。

すなわちバクテリアや原生動物の成長に窒素が制限されている場合には, 単量体の溶存態有機窒素の不足を補うために水中に存在するアンモニア態窒素(NH₄-N)が利用される。逆に成長に炭素が制限されている場合は, 成長に余分な単量体の溶存態有機窒素がNH₄-Nの形で水中に排出される。

次に水中に存在しているNH₄-Nは, 底泥により吸着作用を受ける。堆積物中においてNH₄-Nは間隙水中に存在する以外にも底泥に吸着されて存在しているため, 波や流れによって底泥が巻上がる際, NH₄-Nは底泥から脱着し, 非常に短いスケールで底泥直上水のアンモニア態窒素濃度を上昇させる⁸⁾。また吸着されているNH₄-Nは溶存態で存在しているときよりも硝化などの生物項に関する反応速度が減少すること⁹⁾も報告されている。このようにNH₄-Nの底泥への吸脱着形態を把握することにより, 底層での栄養塩の循環を精度よく再現できるようになる。

以下では底泥の巻上げ過程において前述した有機懸濁物質の分解・無機化過程と栄養塩の底泥への吸脱着過程について室内実験をおこなったものを説明する。

3. 栄養塩類の水・底泥間の吸脱着特性

底泥が巻上げられ水中に浮遊することによって生じる栄養塩の浮遊泥への吸脱着の定量化には, 底泥の巻上げの程度によって変わる栄養塩の吸脱着速度および, 吸脱着が平衡状態に達した時の栄養塩の底泥への吸着量を把握する必要がある。すなわち, 一般的に式(1)のように表される分配係数を用いた吸着保存式について, 吸着速度パラメータ K_d を物理擾

表-1 吸脱着過程の実験に用いた底泥の性状

含水比(%)	強熱減量(%)	酸化還元電位(mv)	中央粒径(μ m)	土粒子の比重(-)
495.7	14.2	-119	50.0	2.546

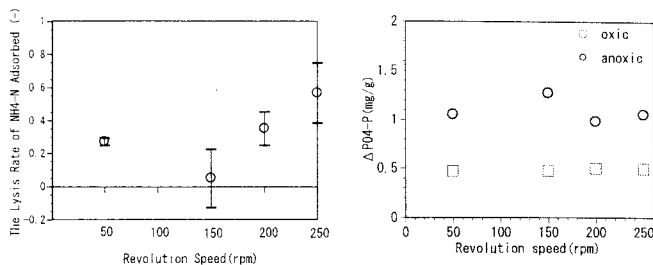


図-2 回転数の変化によるNH₄-N, PO₄-Pの吸脱着形態
NH₄-Nについては2サンプルの平均と標準偏差を示している。正は脱着, 負は吸着を表す。PO₄-Pに関しては, 振とう後の濃度と振とう前のろ過海水の濃度との濃度差(濃度増分)を示す。

乱の強度の関数, 分配係数 K_d を溶存酸素の関数として表現する必要がある。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_r \cdot (K_d \cdot C - q) \quad (1)$$

ここで q は底泥への吸着量(mg/g), C は液相栄養塩濃度(mg/l)である。

(1) 物理擾乱の変化による吸脱着形態の変動

a) 実験試料

実験に用いられた海水および底泥は広島県呉湾において柱状採泥により採取された。表-1に実験に用いた底泥の性状を示す。底泥は採泥後, 実験室に持ち帰り2mmのふるいにかけ, マクロベントス以上を取り除き, 100℃で約24時間炉乾燥したものを使用した。また海水はガラス繊維ろ紙(Whatman, GF/B)でろ過し, pHは希塩酸により溶存酸素飽和状態(エアレーション)では8.0, 無酸素状態(亜硫酸ナトリウム添加:1.5mg/l)では7.4に調整された。

b) 実験方法

三角フラスコ(200ml)に海水100mlと乾燥泥0.1gを懸濁させ, 振とう機により三角フラスコを振とうさせる。その後, 10分の懸濁水を採取し, ろ過した(Whatman, GF/B)ものを分析試料とした。実験は振とう機の回転数を50, 150, 200, 250rpmとした4つのパターンで行われた。吸着態のNH₄-Nの抽出には塩化カリウム液浸出方法¹⁰⁾を用いた。

c) 実験結果

図-2は物理擾乱の変化に対するNH₄-NとPO₄-Pの液相濃度の変動を示している。NH₄-Nは酸素飽和状態において底泥混入による濃度変動分を実験開始前の底泥に吸着されていたNH₄-N濃度で無次元化した

ものを示し、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は振とう後の濃度のろ過海水濃度からの増加分を酸素飽和状態と無酸素状態において示している。吸着されていた $\text{NH}_4\text{-N}$ が液相に脱着する形態は回転数の変動に対応しており、擾乱強度が強くなるに従って脱着量も増加する傾向にある。これに対し $\text{PO}_4\text{-P}$ の脱着量は擾乱強度(10分間の振とう)を変動させても変わらないことがわかる。

(2) 再懸濁した底泥による栄養塩の分配特性

任意の栄養塩濃度における単位土粒子あたりの栄養塩の吸着量(mg/g)を算出する。

a) 実験試料

実験に用いた底泥は前述の実験と同様に乾燥させた泥である。実験海水は任意の栄養塩濃度で実験を行うため、人工海水(内外化学製品)を3.0%の濃度で溶解させたものを用いた。また溶存酸素飽和状態、無酸素状態についても前述の実験と同様に作成した。

b) 実験方法

任意の濃度の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の人工海水中に乾燥泥を懸濁させ、規格瓶(130ml)を用いて220rpmで振とうさせながら懸濁状態を保持する。そして12時間内の液相の栄養塩濃度を測定することで、液相濃度減少分を底泥への吸着量として算出し、液相濃度と底泥への吸着量の関係から原点回帰式の傾きをもって吸着実験の K_d とする。

c) 実験結果

図-3は酸素飽和状態での液相濃度 $\text{NH}_4\text{-N}$ および $\text{PO}_4\text{-P}$ の時系列を示す。100℃で炉乾燥した乾燥泥を使用することで、一時的に生物活動を停止することができる。したがって図-3における濃度の変動は吸着のみによる減少であると考えることができる。 $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着は速やかに吸着平衡に達することが知られており¹¹⁾、本実験では濃度に多少ばらつきが見られるが、1時間後以降、吸着は平衡状態に達していると考えられる。また $\text{PO}_4\text{-P}$ に関しては振とう中、底泥に吸着されることはなく、脱着した $\text{PO}_4\text{-P}$ は常に溶存していることがわかる。図-4は無酸素状態での液相濃度 $\text{NH}_4\text{-N}$ および $\text{PO}_4\text{-P}$ の時系列を示す。無酸素状態で底質への吸着現象は生じていないことがわかる。以上の分配実験において吸着平衡に達した濃度から底泥への吸着量を算出し、そのときの液相濃度との関係(図-5)により式(2)を用いて吸着が観察された $\text{NH}_4\text{-N}$ について分配係数 K_d を推定した。

$$q(\text{mg/g}) = K_d(\text{l/g}) \cdot C(\text{mg/l}) \quad (2)$$

図-6は算出された分配係数を溶存酸素とプロットしたものであるが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ に対して平城ら¹²⁾が算出した $\text{PO}_4\text{-P}$ と同様に分配係数が溶存酸素に指数的に比例していると仮定すると分配係数は比例定数を0.1として式(3)のように定式化できる。

$$K_d(\text{l/g}) = 0.1 \times \text{DO}(\text{mg/l})^{1.6} \quad (3)$$

4. 懸濁態有機物の分解・無機化過程の定量化

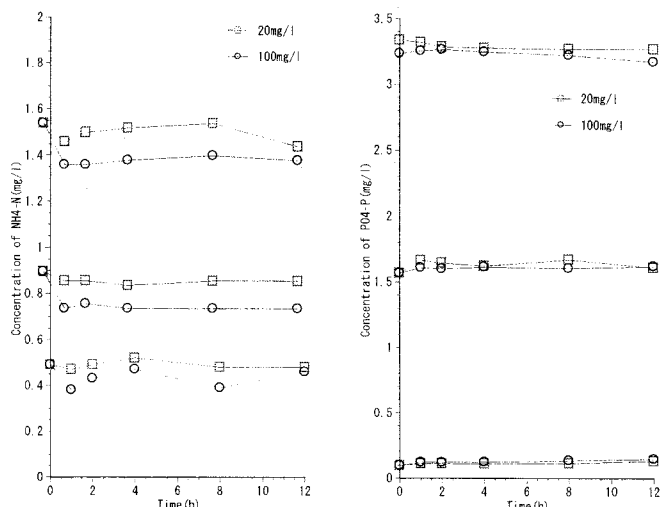


図-3 酸素飽和状態における液相濃度の経時変化
凡例は実験サンプルの底泥混入量を示す

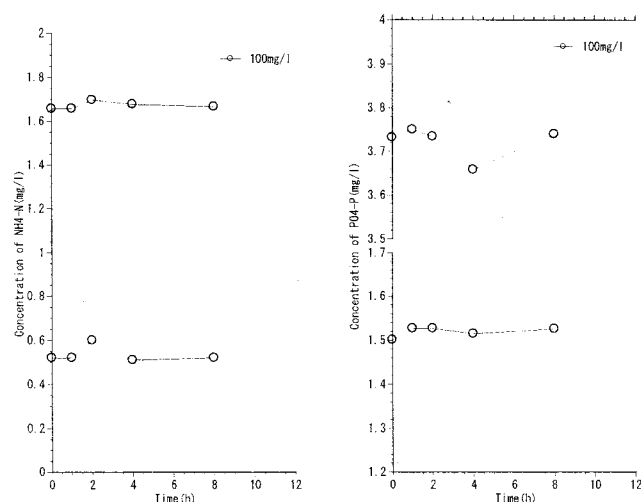


図-4 無酸素状態における液相濃度の経時変化
凡例は実験サンプルの底泥混入量を示す

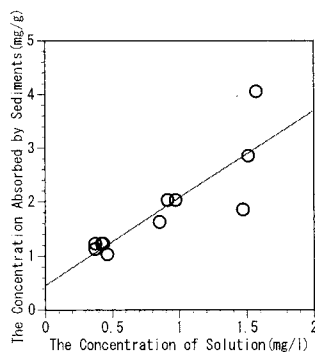


図-5 液相濃度と底泥への吸着量の関係

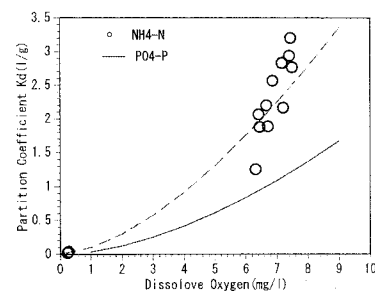


図-6 溶存酸素と分配係数の関係

巻上げられた底泥に含まれる有機物が分解・無機化され、栄養塩を生成する過程を底質の変化とともに考察するために、2003年8～9月に海底に埋設されたセジメントトラップにより採取された沈降泥(9月沈降泥)と同年11月に柱状採泥により採取された堆積泥(11月堆積泥)を用いた。表-2にこれらの底泥の性状を示す。

a) 実験方法

表-2 分解・無機化過程の実験に用いた底泥の性状

	強熱減量 (%)	酸化還元電 位(mv)	C/N ratio(-)	間隙水 NH ₄ -N(mg/l)	間隙水 PO ₄ -P(mg/l)
11月堆積泥	14.2	383	10.6	1.04	0.705
9月沈降泥	17.1	67.8	7.53	43.2	0.404

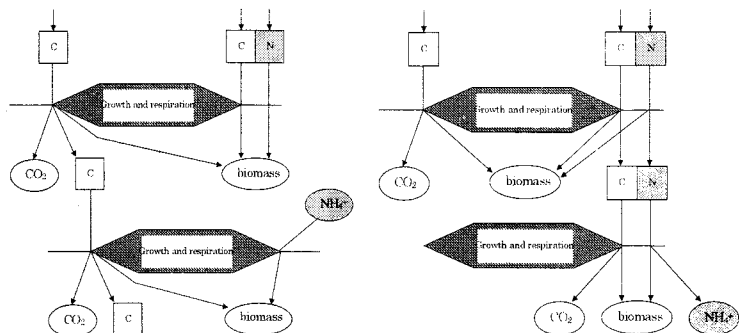


図-8 微生物群の同化過程

左図:窒素制限下, 右図:炭素制限下 (T.R.Anderson)⁷⁾ 窒素含有化合物(C/N比:3.96)と窒素を含有しない化合物が微生物(バクテリア, 原生動物)に同化される過程を示す. 同化の際に呼吸として排出される炭素を除く, 単量体の溶存態有機物のC/N比が微生物のC/N比(バクテリア:5.1, 原生動物:5.5)よりも大きい場合は窒素制限下, 小さい場合は炭素制限下となる.

三角フラスコ(200ml)に200mlのろ過海水と上記の底泥を湿潤状態で10mg混入し, 振とう機により220rpmで振とうさせ擾乱を与える. そして120時間内での液相の栄養塩の経時変化を測定した. バクテリアや原生動物などの生物活動による栄養塩への影響と吸着などの非生物活動の影響を細分区分別するために, アジ化ナトリウムを0.02%の濃度で溶解させ, 生物活動を停止させた試料と生物活動がある状態の試料との2つのパターンで実験を行った.

b) 実験結果

図-7には上記の実験結果が示されている. 図は式(4)により底泥混入直後の液相の栄養塩濃度:Cを算出し, その値を基準とした変動差を示している.

$$C = \frac{W_w \cdot C_s / 10^3 + Q \cdot C_0}{Q + W_w / 10^3}, \quad W_w = \frac{W \cdot w}{\rho(10^2 + w)} \quad (4)$$

ここで W_w は間隙水の容積(ml), W は底泥混入量(g), ρ は間隙水の密度(g/ml), w は含水比(%), C_s は間隙水の栄養塩濃度(mg/l), Q はろ過海水の容量(l), C_0 はろ過海水の栄養塩濃度(mg/l)である.

NH₄-Nは, 9月沈降泥において生物活動が存在する場合に生物活動がない場合に比べ, 濃度が増加している. またNH₄-Nの硝化に伴いNO₂-N, NO₃-N濃

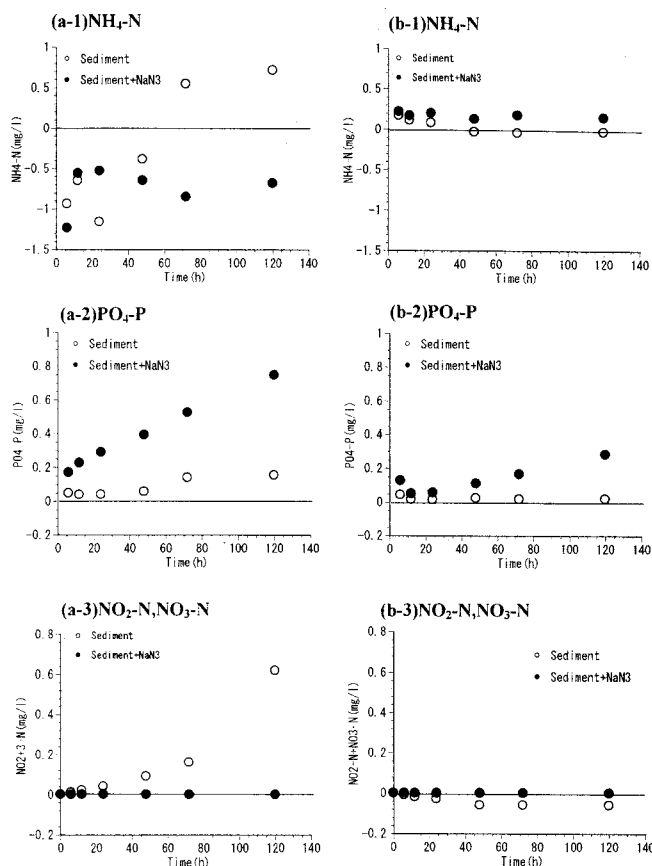


図-7 実験における栄養塩の変動特性

左列(a):9月沈降泥, 右列(b):11月堆積泥

度も指数的に増加している. 一方, 11月堆積泥においては, 生物活動がない場合に比べ, 生物活動が存在する場合に濃度が減少する傾向にある. 図-8にはバクテリアによる溶存態有機物の同化過程が示されている. 単量体の溶存態有機物(BSN, BSC)のC/N比によってNH₄-Nが排出, あるいは摂取されるかが決定されるが, T.R.Anderson⁷⁾によるとバクテリア寄与の場合, 単量体の溶存有機物のC/N比が10.2を境に窒素制限と炭素制限に分けられる. 実験に用いた試料の懸濁態有機物質のC/N比から判断すると(表-2), 実験結果(図-7(a-1,b-1))は単量体の溶存有機物(BSN,BSC)が, 9月沈降泥において炭素制限下, 11月堆積泥において窒素制限下であったことによる反応である.

さらに懸濁態有機物のC/N比は, 懸濁態有機物の分解速度に大きな影響を与える. 図-1に示される窒素の循環図のPON, POCの分解過程において, PON, POCのC/N比から難分解成分と易分解成分の構成比の情報を知ることができる¹³⁾. 相馬らのモデル⁶⁾では易分解性有機物のC/N比を6.67, 難分解性有機物のC/N比を7.30としている. またHerve Claustre et al.¹⁴⁾は海域上層からの有機物の供給が少なく, かなり分解が進んだ底泥のC/N比が13.6であることも報告している. このようにC/N比が懸濁態有機物の分解能の分画に影響していることは既知であるが, PON, POCという単一のパラメータからは易分解

性画分、難分解性画分、分解に関して不活性部分の画分がどのくらいの割合で底泥中に存在するかは判断できず、その定義も難しい。したがって広域にモデルを適用するならば、懸濁態有機物のC/N比から分解速度を与えることが望ましい。そのためには実験データの蓄積とそのデータから構築されたモデルの適用限界を把握するが必要になる。

また $\text{PO}_4\text{-P}$ は両試料とも生物活動を停止させた場合に濃度は時間とともに増加しているのに対し、生物活動がある場合は濃度に大きな変動はない。これは底泥から脱着した $\text{PO}_4\text{-P}$ が、速やかに生物に利用されているためと考えられる。

5. おわりに

卷上げられた再浮遊泥が栄養塩変動に及ぼす影響について室内実験をもとに考察した。以下に主要な結論を示す。

- (1) 懸濁状態の底泥の $\text{NH}_4\text{-N}$ に対する吸脱着速度は、物理的な擾乱の変化に対して大きく変動するのに対して、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は物理擾乱の変化に対して一様の吸脱着形態を示した。これは $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着速度が $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着速度に比べ、非常に速いことが原因であると考えられる。
- (2) 懸濁時の底質による $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着過程を示す水・底泥間の分配係数は、溶存酸素を変数として定式化($K_d = 0.1 \cdot \text{DO}^{1.6}$)できた。
- (3) 生物活動による再浮遊泥からの $\text{NH}_4\text{-N}$ の排出はC/N比に関係しており、 $\text{NH}_4\text{-N}$ が排出されるのは、短期的なスケールでみると夏季などの一次生産量が高い時期に植物プランクトンの沈降などでC/N比が低下する場合であると考えられ、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の溶出形態には季節性があることが実験からも示された。
- (4) 今後、モデルを現地への適用するためには物理擾乱の変化に対する吸脱着速度を定量化すること、底泥のC/N比の違いによる分解・無機化形態を実験的に明らかにし、精度の良い分解・無機化速度をモデルに組み込むことが必要である。

参考文献

- 1) J.M.Zaldivar, E.Cattaneo, M.Plus, C.N.Murray, G.Giordani, P.Viaroli: Long-term simulation of main biogeochemical events in a coastal lagoon: Sacca Di Goro (Northern Adriatic

- Coast, Italy), *Continental Shelf Research*, Vol.23, pp.1847-1875, 2003.
- 2) 中村由行, 御子神学, H.Gステファン: 閉鎖性水域における底質の酸素消費速度-流れの影響のモデル化, 海岸工学論文集, 第40巻, pp.986-990, 1993
- 3) 細井由彦, 村上仁士, 上月康則: 底泥による酸素消費に関する研究, 土木学会論文集, No.456/II-21, pp.83-92, 1992
- 4) 井上徹教, 中村由行: 流速が堆積物からの栄養塩溶出速度に及ぼす影響, 海岸工学論文集, 第49巻, pp.1001-1005, 2002
- 5) C.Lancelot, J.Staneva, D.Van Eeckhout, J.-M.Beckers and E.Stanev: Modelling the Danube-influenced North-western Continental Shelf of the Black Sea. II:Ecosystem Response to Changes in Nutrient Delivery by the Danube River after its Damming in 1972, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol.54, pp.473-499, 2002
- 6) 相馬明郎, 左山幹雄: 酸素・窒素・炭素動態の鉛直微細構造を表現する沿岸域堆積物表層物質循環モデルの開発, 海岸工学論文集, 第49巻, pp.1231-1235, 2002
- 7) Tomas R.Anderson: Modelling the influence of food C:N ratio, and respiration on growth and nitrogen excretion in marine zooplankton and bacteria., *Journal of Plankton Research*, Vol.14, pp.1645-1671, 1992
- 8) Berner R.A.: Inclusion of adsorption in the modeling of early diagenesis, *Earth & Planetary Science Letters*, Vol.29, pp.333-340, 1976
- 9) Simon N.S.: Nitrogen cycling between sediment and shallow-water column in the transition zone of the Potomac River and Estuary. II.The role of wind driven resuspension and adsorbed ammonium, *Estuarine, Coastal & Shelf Science*, Vol.28, pp.531-547, 1989
- 10) 日本土壌肥料学会・土壌環境分析法編集委員会: 土壌環境分析法, 博友社, 1997
- 11) 左山幹夫: 堆積物表層における物質循環と栄養塩の溶出, 沿岸の環境圏, 第1編, 第2章, pp.104-116, 1998
- 12) 平城高志, 中西弘, 浮田正夫, 河合泰治: 富栄養化水域における底質評価に関する研究(その3), 第16回衛生工学研究討論会講演論文集, pp.147-152, 1981
- 13) 小池勲夫, 向井宏, 菊池永祐, 中田喜三郎, 鷺見栄一: 海底境界層における窒素循環の解析手法とその実際, 社団法人 産業環境管理協会, 2000
- 14) Herve Claustre, Serge Andre Poulet, Robert Williams, Fouad Ben-Mlih, Veronique Martin-Jezequel and Jean-Claude Marty: Relationship between the qualitative nature of particles and copepod faeces in the Irish Sea, *Marine Chemistry*, Vol.40, pp.231-241, 1992