

栄養塩の溶出及びSODに関する室内実験手法の提案

Proposal of Experimental Methods for Nutrients Release and SOD

中村由行^{*}・井上徹教^{**}・小松利光^{***}・柳町武志^{**}・Fatos Kerciku^{**}

山室真澄^{****}・神谷宏[○]・石飛裕^{○○}・左山幹雄^{○○○}・前田広人^{○○○}

By Yoshiyuki NAKAMURA, Tetsunori INOUE, Toshimitsu KOMATSU, Takeshi YANAGIMACHI, Fatos KERCIKU,
Masumi YAMAMURO, Hiroshi KAMIYA, Yu ISHITOBI, Mikio SAYAMA and Hiroto MAEDA

Three kinds of experimental methods are proposed to investigate nutrient release rate from the sediment and sediment oxygen demand (SOD). The first method is a continuous-flow incubation method with non-disturbed core sample of the sediment, and is suitable for conventional use. The second is performed with a rectangular, closed flume, which should be used for fundamental research to investigate, i.e., hydrodynamic control of mass transfer. The third one consists of a rectangular flume and a non-disturbed core sample, which addresses an accurate, standard method and is coupled to measurements with microelectrodes. Advantages and disadvantages of these methods are discussed.

Keywords: mass transfer, SOD, phosphate release rate, experimental methods

1. 目的

栄養塩の溶出や酸素の移動フラックス等、水・堆積物界面における溶質の移動フラックスを評価することは、湖沼や沿岸海域における物質循環の把握、及び環境アセスメントの一環として重要である。しかしながら、これらのフラックスを計測するために従来様々な実験が行われてきたが、未だに標準となるような試験法は確立されていないのが現状である。この理由は、物質のフラックスが堆積物直上の水理条件に依存する事がごく最近になって認識される様になったためである。従って、底泥からの溶出量や底泥の酸素消費速度(SOD)を精度良く推定するためには、水理条件をコントロールできる実験系を確立する必要がある、この為には水工学の知識を必要とする。

試験法は、主に現場法と室内法とに大別される。現場チャンバー法は海底(又は湖底)堆積物の一部を直接チャンバーで覆い、その直上水を閉鎖性に保ち、その濃度変化からフラックスを測定しようとするものである。しかしその様な装置の設置には多額の費用がかかり、操作には熟練を要する。

室内実験法に関しては、培養法と濃度勾配法が挙げられる。培養法は、現場チャンバー法と同様に、直上

-
- | | | | | |
|-----------------|-----|----|---------------------|--------------------------------------|
| [*] | 正会員 | 工博 | 九州大学助教授 | 工学部建設都市工学科 (〒812 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1) |
| ^{**} | 学生員 | | 九州大学大学院 | 工学研究科水土木学専攻 (〒812 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1) |
| ^{***} | 正会員 | 工博 | 九州大学教授 | 工学部建設都市工学科 (〒812 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1) |
| ^{****} | | 理博 | 通産省工業技術院地質調査所 | (〒305 茨城県つくば市東1-1-3) |
| [○] | | | 島根県環境生活部環境保全課 | (〒690 島根県松江市殿町1番地) |
| ^{○○} | | 理博 | 島根県衛生公害研究所水質科 | (〒691-01 島根県松江市西浜佐陀町582-1) |
| ^{○○○} | | 理博 | 通産省工業技術院資源環境技術総合研究所 | (〒305 茨城県つくば市東1-1-3) |
| ^{○○○○} | | 理博 | 鹿児島大学講師 | 水産学部微生物学講座 (〒890 鹿児島県鹿児島市下荒田4-50-20) |

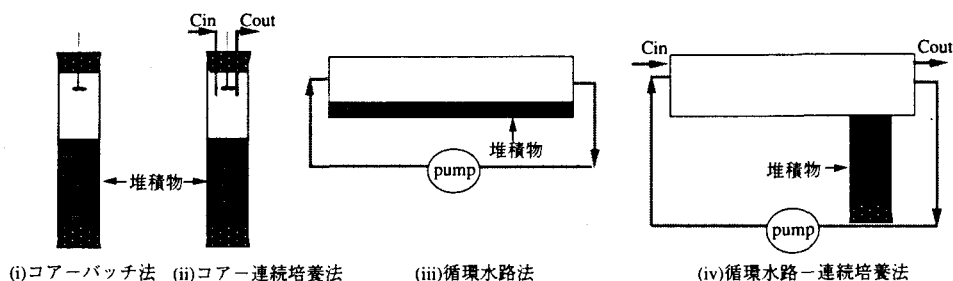


図-1 各実験法の模式図

水の濃度変化からフラックスを推定する方法であるが、それらは(i)コアバッチ法、(ii)コア連続培養法、(iii)循環水路法、(iv)循環水路-連続培養法の4法に大別される(図-1参照)。コアバッチ法²⁾では現場堆積物を未攪乱で採取できるという長所を持つものの、直上水の栄養塩濃度等の実験条件が時々刻々変化するため、フラックスに及ぼす各因子の影響度を把握しにくいという欠点がある。これに対し、コア連続培養法³⁾では一定の直上水が連続的に供給されるため、実験条件を定常に保つことができる。しかし、これらの未攪乱堆積物コアを用いた実験では、直上水の水利条件はプロペラ等の攪拌に頼らなければならない、その流れは必ずしも現場の状況を再現しているとは言えない。直上水の水利条件に関しては、細井ら⁴⁾及び中村ら⁵⁾が循環水路を用い、流速や粗度等の水利条件をコントロールした実験を行っている。しかしながらこの実験系では堆積物が攪乱されており、現地の値を正しく推定するためには不適切である。以上のことを踏まえると、循環水路に未攪乱堆積物コアを取り付けた実験系⁶⁾ならば、水利・堆積物の各条件共に現場の状況を再現した実験を行うことが可能であると思われる。

濃度勾配法は間隙水中の濃度勾配に拡散係数を乗じて物質移動フラックスを推定するものであるが、これには間隙水分析により濃度勾配を求める方法と微小電極を用いて濃度分布の微細構造を把握する方法とがある。水・堆積物界面近傍における濃度変化は数mmあるいはそれ以下のオーダーで変化しているため、間隙水分析法ではそれに応じた分解能を確保することが困難であり、正確な濃度勾配を測定することができない。さらに、見かけの拡散係数の推定も困難であるため、正確なフラックスの評価には不向きであると考えられる。これに対し、微小電極を用いれば数十 μm オーダーの分解能が期待できるため、粘性底層内の正確な濃度勾配を求めることができ、これに分子拡散係数を乗じることで拡散フラックスを容易に推定することができる。

本研究では、上記の点を踏まえ、水・堆積物界面での物質移動フラックスを評価するための3種類の実験を行った。それぞれの実験によって得られた知見を比較し、水・堆積物界面での物質移動速度を研究・評価する手法として、目的に応じた最適な実験方法を提案する。

2. 実験内容

2.1 コア連続培養法

実験装置を図-2に示す。この系では下流部に配置されたポンプにより生じる負圧によって供給水がサンプルコア内に、サンプルコア内の水がDOメーター(TOA製DO meter DO-25A)に送られる連続培養系となっている。

従来おこなわれた実験系の多くは、batch実験によるものであり、そこではDO濃度をはじめ実験条件が時々刻々変化するため、物質移動速度に及ぼす各因子の影響度を把握しにくいという欠点があった。この事を避けるため、本実験は図-2に示すような連続系として、可能なかぎり定常状態を作り出すことを目指した。また、供給水流量を変化させることで、直上水の堆積物との接触時間(直上水の滞留時間)が変わ

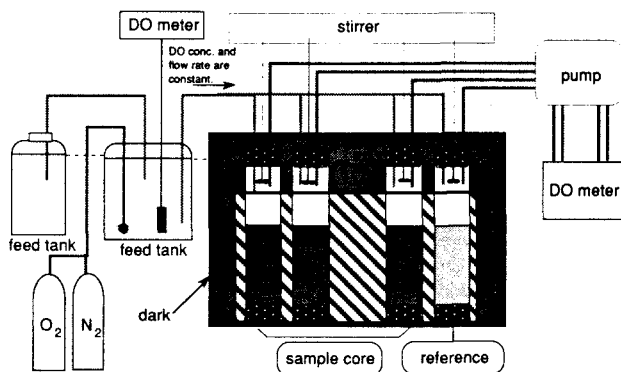


図-2 コア連続培養法での実験装置

り、最終的に定常状態となった時の直上水のDO濃度条件を変える実験を行うことができる。

サンプルコアはアクリルパイプ(内径8.5cm)を直接堆積物に差し込むことにより乱さないように採取し、恒温水槽内は採泥時の現場水温にあわせる。サンプルコア内の水の搅拌は水・堆積物界面より約12cm上方に設置したプラスチック製のプロペラによって行い、プロペラの回転速度を変化させることで水理条件を容易に変化させることができる。別途行った流速測定の結果から、搅拌速度と直上水の流速との関係がわかっている。供給水は採泥現場付近の底層水を採取後すみやかに実験室に持帰り、濾紙(Whatman GF/C)で濾過し、窒素・酸素混合ガスで曝気しDO濃度を調製したものをを用いる。本実験系では供給水への栄養塩添加やpHの調整により実験条件をステップ的に変化させ

その応答を調べることが可能であるが、今回の実験では行っていない。またリファレンスコアとして堆積物の代りにガラスビーズを用いたものをサンプルコアと併せて設置し、フラックスの計算に用いる。

結果の一例として、DO濃度とリン濃度の経時変化を図-3に示す。ここでRUN1におけるCORE1,3の滞留時間はそれぞれ約3時間及び約1時間50分であり、RUN2ではそれぞれ約3時間及び約4時間であった。このため、RUN1におけるCORE1,3のDO濃度はそれぞれ約0.9 mg/l及び約1.1 mg/l、RUN2ではそれぞれ約0.6 mg/l及び約0.2 mg/lとなった。その影響を受けてRUN1ではCORE1の方が、RUN2ではCORE3の方がPO₄-P濃度が高くなっている。こうして得られた実験結果より次式を用いてフラックスFluxの計算を行った。

$$V \frac{dC_{out}}{dt} = Q \cdot C_{in} - Q \cdot C_{out} + Flux \cdot A \quad \dots (1)$$

ここで、Vはコア内直上水体積、Qは流量、C_{in}・C_{out}はそれぞれ流入水・流出水の溶存物質濃度、Aは堆積物表面積を表す。

SODと搅拌速度との関係を調べたものが図-4である。これをみると搅拌速度(流速)の増加に伴いSODも増大することがわかる。しかし直上水のDO濃度条件をかえた二つの実験系の結果を比較するとDO濃度が小さいときの方が小さなSODの値をとっている。これは同じ搅拌条件でも、直上水のDO濃度が小さいときには界面付近でのDOの濃度勾配が小さくなるためであると思われる。つまり、図に示した実験範囲では拡散による酸素の供給が律速段階となり、SODの量を支配していたものと考えられる。

現場におけるリンの濃度分布の変化より求めたリン溶出速度の推定値と、実験結果から得られた値を図-5に示す。これをみるとDO濃度が大きくなるにつれてリンの溶出フラックスは抑えられ、DO濃度が約2mg/lでリンの溶出は止まることがわかる。さらに、現場観測からの推定値と実験結果との間には良い一致が見られ、本実験方法の現場再現性が確認された。

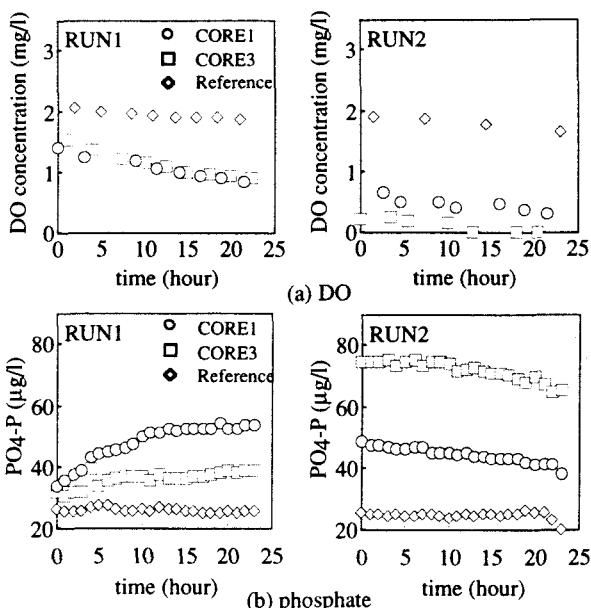


図-3 コア連続培養法での実験結果

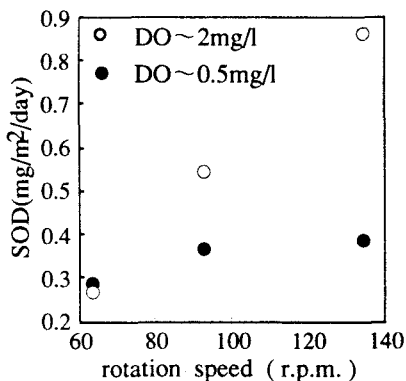


図-4 搅拌速度とSODの関係

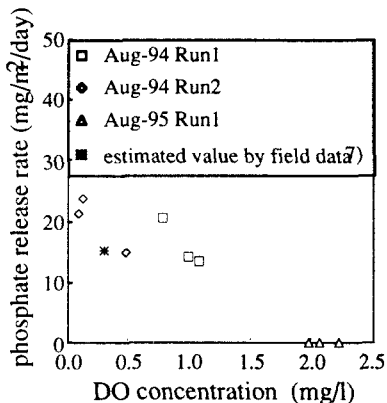


図-5 DO濃度とリンの溶出フラックスとの関係

2.2循環水路法

実験はDOの収支をとりやすくするため、図-6に示すような密閉型の矩形循環式管水路を用いた。本実験では管水路を用いているために流速分布は対数則分布となっており、水理条件が水・堆積物界面における物質移動フラックスに及ぼす一般的な影響を捉えることができる。水路中央部には堆積物を敷き詰めるための深さ10cm、長さ1mの窪みを設けている。水路下流部にはDOメーターが取り付けられており、水路内のDO濃度の時間変化をモニターできるようになっている。さらに、循環用ポンプ・バルブ・流量計・サンプリングコック・恒温装置を設置することにより流量・水温の正確なコントロールと実験中のサンプリングを行うことが可能になっている。

実験は堆積物を敷き詰め、静かに水道水を注入した後ポンプを動作させ、水路内の水温が目的の温度に達した後、数時間経過してから実験を開始する。測定項目はDO濃度に加えて、適当な時間間隔で採水を行い、水中での酸素消費速度 r や栄養塩濃度等を測定する。また、用いる堆積物及び流速条件によっては界面が水理学的に滑面であるため、底面粗度の効果を積極的に変える目的で、3mm角及び5mm角の亚克力製の棧粗度を一定間隔で水路床部に配置する。こうして得られた実験結果をもとに、以下の式により界面でのフラックスを求める。

実験は堆積物を敷き詰め、静かに水道水を注入した後ポンプを動作させ、水路内の水温が目的の温度に達した後、数時間経過してから実験を開始する。測定項目はDO濃度に加えて、適当な時間間隔で採水を行い、水中での酸素消費速度 r や栄養塩濃度等を測定する。また、用いる堆積物及び流速条件によっては界面が水理学的に滑面であるため、底面粗度の効果を積極的に変える目的で、3mm角及び5mm角の亚克力製の棧粗度を一定間隔で水路床部に配置する。こうして得られた実験結果をもとに、以下の式により界面でのフラックスを求める。

$$V \frac{dC}{dt} = \text{Flux} \cdot A$$

.....(2)

ここで、 V は直上水体積、 C は溶存物質濃度、 A は堆積物表面積を表す。

実験結果の例を図-7に示す。これを見ると直上水のDO濃度の増加に伴いSODも増加していることがわかる。また、流速が増加すると、SODも相対的に大きな値をとることがわかる。図-8は流速条件を一致させ粗度を変化させた場合の結果である。これを見ると滑面より粗さが増加するに従ってSODは増加するが、ある粗さで極大値をとった後、減少することがわかる。また、直上水のDO濃度の減少に伴いSODも減少している様子が見てとれる。

堆積物のBOD測定のため、一定体積の堆積物を懸濁させた水を密閉容器に入れ、そこでのDO濃度の変化の様子をモニターする実験を行った。その結果、堆積物単位体積あたりの酸素消費速度 R のDO濃度への依存性は確認されなかった。そのため、上記のようなSODのDO濃度への依存性は、濃度境界層内の拡散輸送が全体の反応速度を律速していることによるものと考えられる。

2.3循環水路一連続培養法

微小電極は本実験装置(図-9参照)で用いた。ステンレス製の架台に取り付けられた長さ19cm、幅12cm、高さ5cmの矩形水路の下部に未攪乱堆積物コアを直接取り付けられるようになっている。水槽下部には堆積物押し上げ装置が設置され、堆積物の界面を水路床に合わせることができる。水路内の水はポンプによって循環され、別途設けたポンプコントローラーを用いて水路内の流速を変化させることが可能である。水路には供給水取入口と流出水排出口が各々設置されており、連続培養系での実験を行うことが可能である。堆積物

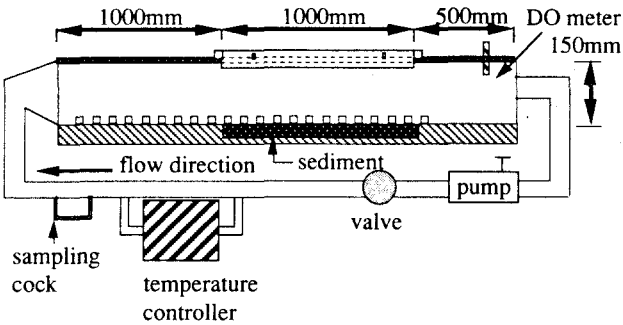


図-6 循環水路法概略図

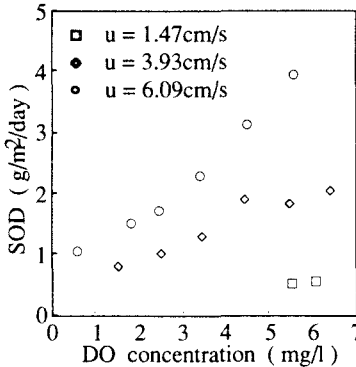


図-7 SODの流速に対する依存性

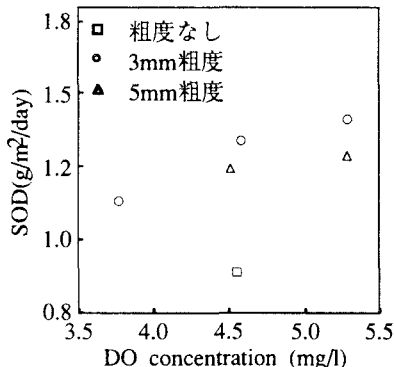


図-8 SODの粗度に対する依存性

コアには内径8cmの亚克力性の円形パイプを用いて採取した未攪乱堆積物コアを用いる。水路上部には水平方向トラバース装置と鉛直トラバースのための電動シリンダー(オリエンタルモータ:CPMS17B-05D)があり、電極の3次元的な位置決めが可能である。電極からの出力値は、ピコアンメーター(Keithley 485型)を介してペンレコーダーにより記録される。

実験に用いた微小酸素電極を図-10に示す。電極は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⁸⁾。実験には先端が約5 μ mの微小酸素電極と1 μ mピッチで自動的にトラバース可能な高性能の鉛直トラバース装置を用いるため、水・堆積物界面近傍の詳細なDO濃度分布を計測することが可能である。

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-11に示す。これを見ると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が増加する様子がわかる。これ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)も流速の増加に伴い増大している。

3. 実験系の比較

Nakamura and Stefan⁹⁾はSODと流速の関係を与える。近似解として次式を導いている。

$$SOD^* = \left\{ -1 + (1 + U_*^2)^{1/2} \right\} / U_* \quad \dots (3)$$

ここで、各変数は以下のように定義した無次元数である。

$$SOD^* = SOD / \sqrt{2D_s R C_0}, \quad U_* = \beta u \sqrt{2C_0 / D_s R}$$

$$\beta = 2\sqrt{2(n/\pi)} (C_f/2)^{1/2} Sc^{-3/4} \quad (\text{for smooth surface})$$

ここで、 D_s は堆積物中の見かけの拡散係数、 R は堆積物単位体積当たりの酸素消費速度 C_0 はDO濃度、 u は流速、 $n(=0.124)$ は定数、 C_f は底面抵抗係数、 Sc はSchmidt数を表す。上記の三つの実験より得られた結果とNakamura and Stefan⁹⁾による理論解との比較を行ったものが図-12である。これを見ると理論解は微小電極

を用いた実験結果はよく再現しているものの、循環水路法・コア連続培養法に対しては過小評価をしていることがわかる。これは実際の堆積物表面には多少の凹凸が存在するのに対し、理論では界面を完全に平面であると仮定しているため表面積を過小評価した結果となっていること、また、ペントスによる攪乱(バイオターベーション)の影響を考慮していないためと考えられる。

本研究では水・堆積物界面における物質移動フラックスの評価法として、3種類の実験装置を提案した。これらの実験装置にはそれぞれ特徴があり、研究の目的に応じて最適な装置を用いることができる(表-1参照)。

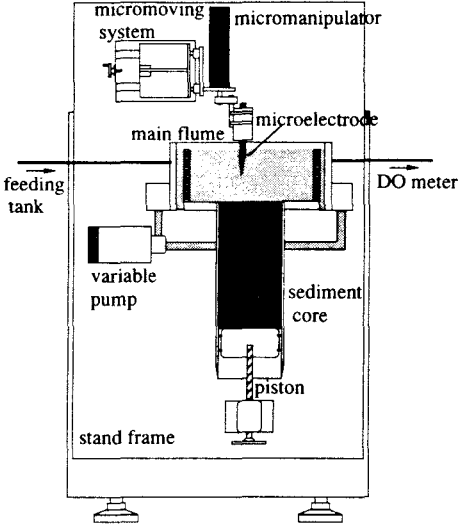


図-9 循環水路-連続培養法概略図

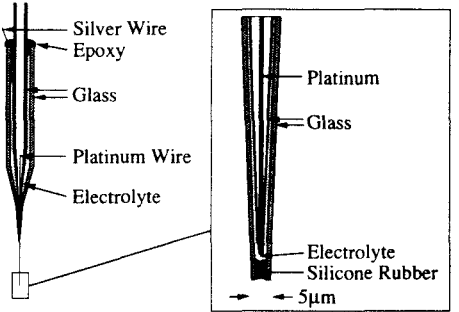


図-10 微小酸素電極概略図

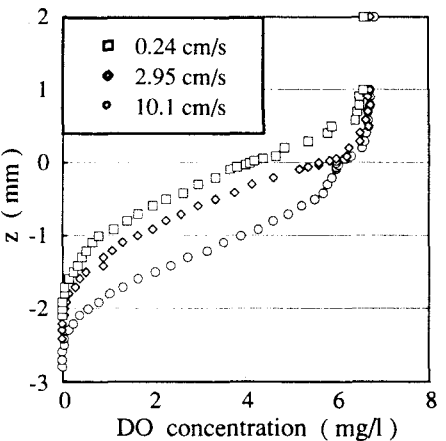


図-11 DO濃度分布の流速に対する依存性

表-1 各実験系の特徴

(◎：非常に良い、○：良い、△：やや劣る、×：劣る)

	コアバッチ法	コア連続培養法	循環水路法	循環水路-連続培養法
堆積物	◎	◎	×	◎
流速分布	×	×	◎	◎
直上水定常性	×	◎	×	◎
Flux感度	◎	△	○	△
経済性	◎	○	○	△
電極との組合せ	○	○	○	◎
基礎的研究手法	△	△	◎	○
試験法	△	○	△	◎

コア連続培養法は、その現場再現性が確認されたため、例えばアセスメント業務等において、現場でのフラックスを簡便に評価することに適している。また、理想的な水理条件を作り出すことができるという点から、流れや粗度など水理学的要素の影響をプロセスとして研究するためには循環水路法が最も優れていると言える。さらに、既に述べたように、水・堆積物間のフラックスを正確に見積もるためには直上水の水質・水理条件を一定に保つ事が重要であるため、濃度境界層の微細構造の把握を含めた高精度試験法としては循環水路-連続培養法が最も有効な方法であると考えられる。

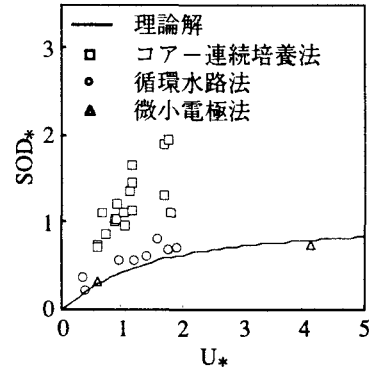


図-12 理論解と実験結果との比較

謝辞

本実験及び分析にご協力頂いた島根県衛生公害研究所・琵琶湖研究所の皆さんに感謝致します。また、本研究の一部は国立機関公害防止等試験研究「富栄養化湖沼における食物連鎖を利用した水質浄化技術に関する研究」(代表者：山室真澄)の一環として行われたものである。研究の実施にあたっては、「ウエスコ土木技術振興基金」及び「前田記念工学財団」から補助を受けた。ここに記して深甚なる謝意を表す。

参考文献

- 1) 日本海洋学会編：沿岸環境調査マニュアル[底質・生物篇]、恒星社厚生閣、1986。
- 2) 細見正明・須藤隆一：霞ヶ浦底泥からの窒素及びリンの溶出について—高浜入を中心として—、国立公害研究所研究報告、第51号、pp. 191-217. 1983。
- 3) 中村由行・井上徹教・山室真澄・神谷宏・石飛裕：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. 1996。
- 4) 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。
- 5) 中村由行・柳町武志・井上徹教：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. 1995。
- 6) 中村由行・井上徹教・Fatos Kerciku：微小酸素電極を用いた濃度境界層の微細構造の把握、海岸工学論文集、第43巻、pp. 1081-1085. 1996。
- 7) 神谷宏・石飛裕・井上徹教・中村由行・山室真澄：夏季宍道湖の底層水に蓄積する栄養塩の起源、陸水学雑誌、第57巻、pp. 313-326. 1996。
- 8) Sayama, M. A method to measure oxygen microprofiles in the surface sediment. : Pro. Adv. Tech. Conf., Vol. 2, pp. 63-71. 1990。
- 9) Nakamura, Y. and H. G. Stefan : Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: Theory, J. Envir. Eng., ASCE, Vol. 120, pp. 996-1016. 1994。