

京都大学工学部	正会員	北尾高嶺
京都大学工学部	学生員	鈴木秀男
京都大学工学部	学生員	瓜生昌弘

1.はじめに

湖、沼、内湾などにおける富栄養化の進行は、上層水と直接面している底泥から溶出してくる栄養塩類の影響が少なからずあると考えられる。栄養塩類の溶出に影響する因子を把握し、溶出量を定量的に把握することができれば、水質汚濁の予知、あるいはこれに対する有効な手段を見出すための示唆を得ることになるだろう。本研究では、富栄養化の影響因子の一つであるリンに着目し、淡水系における底泥からのリンの溶出機構の一端を明らかにするため、2で述べるような実験を行い、簡単なモデル化の提案を行った。

2. 実験方法

琵琶湖の南湖および北湖において、エクマンバージ型採泥器によって採泥したものを試料として用いた。試料を各々よくみそさせて均一にしたのち、5lの広口ガラスびんに約12kgの湿泥を投入し、4lの蒸留水を、泥をまきあらないように注入した。最初約2週間空気曝気を行い、上層水を好気的な状態に保ったあと、約40日間窒素ガスで曝気を行い上層水を嫌気的状態に保った。そしてその間に、 PO_4^{3-} 、Fe、Mnの濃度の経時変化、上層水のORPの経時変化、底泥表層の状態変化を観測した。なお実験はすべて温度20°Cのところでおこなった。

3. 実験結果と考察

採泥地点を異にする6個の試料を用いて実験を行ったが、各々ほぼ同じようなリンの溶出のしきみを示した。空気曝気を行うことにより底泥表面に酸化層が形成されはじめ、2週間後には約5mmにまでなった。この空気曝気を行ってからは PO_4^{3-} 、Fe、Mnとも検出限界以下の濃度ではなくて溶出し始める。窒素曝気を行つては上層水を嫌気的状態に保つて、そこでの各元素の経時変化を図1(北湖の底泥試料)、図2(南湖の底泥試料)に示す。上層水が好気状態のときは形成される酸化層は、窒素曝気を行い上層水を嫌気状態にしてもすぐには消滅せず、外見的な変化、つまり酸化層の色の変化は約3週間くらいの変化せず、酸化層の衰退ないし消滅の過程とともに PO_4^{3-} の溶出量が増大してはじめている。これは上層水の好気、嫌気にならわらず底泥表層に酸化層が形成されていることは一種のフィルターの役割をして PO_4^{3-} は溶出しないことを示している。また図1、図2、より PO_4^{3-} の溶出のしきみは、長期間においてはほぼ直線的な溶出のしきみであることがわかる。

図3、図4に、南湖、北湖の各々の試料の底泥濃度と PO_4^{3-} 濃度の相関関係を示した。この図は両者の間に明確な比例関係があり、底泥から PO_4^{3-} がFeと併せて溶出してきていることを示している。ただ図4については途中一時的に空気を混入し、底泥濃度が減少したため、その後では又

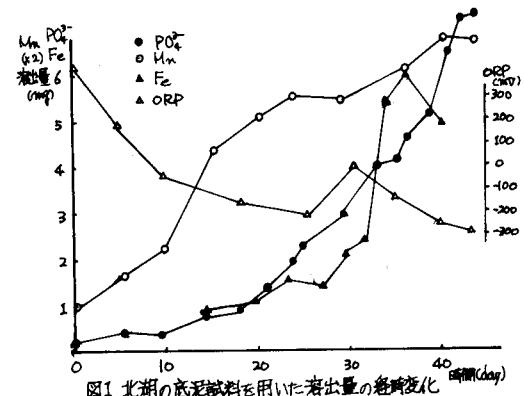


図1 北湖の底泥試料を用いた溶出量の経時変化

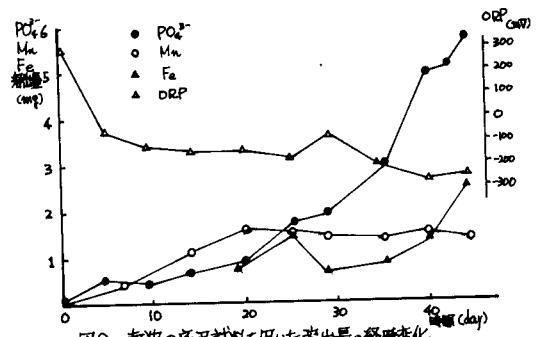


図2 南湖の底泥試料を用いた溶出量の経時変化

きな差があるみられることは比例関係が成り立っている。

南湖、北湖各々の試料についてマンガン濃度とPO₄³⁻濃度との関係を図5、図6に示した。Mn濃度が低い領域ではリンの濃度の増大に比べてMn濃度が急激に上昇してきておりMnの方がリンよりも先に溶出してきており、その後マンガニコリンと呼ばれる同時に溶出してくる。そして最終的にはMnに関係なくリンが溶出してきていく。このことからPO₄³⁻の溶出がおこる泥中の酸化還元電位は、Mn(IV)に還元される電位より低い電位であると推定される。

上層水のORPとPO₄³⁻の濃度の関係については、北湖の底泥試料を用いたものについては約-220mV附近、南湖の底泥試料を用いたものについては約-200mV附近を中心としてORPの減少とともにPO₄³⁻の濃度が急激に上昇してきている。これはPO₄³⁻を溶出させる反応が、ORPの値がこの付近でおこることを示している。

溶出してくるリソシの形態については、6つの試料の結果みみると、PO₄-P/T-Pの割合は61.2%~74.8%の範囲で溶出してきており、PO₄³⁻の形態が、溶出してくるリソシの大部分をしめていることわかる。

4.

上層水が好気状態から嫌気状態になってしまったときのPO₄³⁻の溶出現象について、つぎのような基本的考え方をもって、モデル化をこころみた。①底泥の間げき水中のPO₄³⁻の移動については、Fickの拡散方程式を用う。②底泥と間げき水中のPO₄³⁻濃度との間には、 $q = kC$ の関係が成立し、酸化層の消滅とともに、 k が小さくなる。つまり、底泥中のPO₄³⁻が間げき水へ移行する。

基礎式は式(1)のようによく用いられる式になる。

$$f \frac{\partial C}{\partial t} + (1-f)P \frac{\partial q}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad \dots (1)$$

ここで

f : 空隙率

P : 底泥の密度

D_e : 底泥内の拡散係数

C : 間げき水の濃度

q : 底泥の濃度

式(1)において、 $q = kC$ の k は時間の関数であり、式(1)の解析解は求められない。そこで実験条件にあう境界条件を定め、数値解析によるモデルのシミュレーションを行った。この詳細については、講義時に述べる予定である。

5. 今後の研究方向

本研究ではリソシの溶出に関しては底泥の酸化還元の状態、とくに表層における酸化層の生成、消滅などの影響因子であることを明らかにしたが、こうして底泥の酸化還元の状態、酸化層の生成消滅を定量的に把握していく必要があるだろう。また底泥中において、リソシが間げき水中に移行する機構を解明し、間げき水から上層水への移行について論する必要があるだろう。

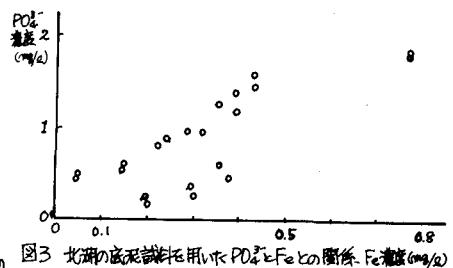


図3 北湖の底泥試料を用いたPO₄³⁻とFeとの関係

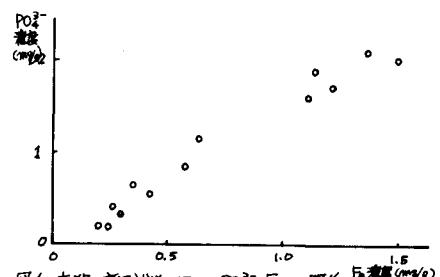


図4 南湖の底泥試料を用いたPO₄³⁻とFeとの関係

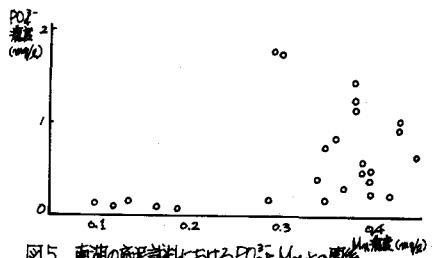


図5 南湖の底泥試料におけるPO₄³⁻とMnとの関係

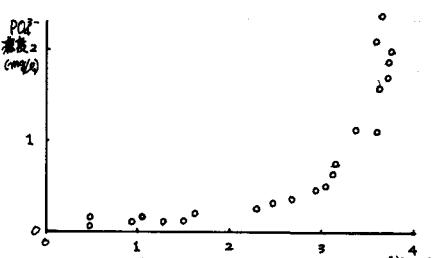


図6 北湖の底泥試料におけるPO₄³⁻とMnとの関係