

II-435

感潮河川底泥部における物質変換のモデル化と脱窒機能の評価

九州大学工学部 ○学生員 永友功一
同 上 正 員 大石京子
同 上 正 員 楠田哲也

1.はじめに 河川感潮域の底泥中には、海水由来の物質と陸水由来の物質の双方が供給される。これらの物質は底泥中に存在する微生物による生化学変化を受け、また微生物のエネルギー代謝に必要な有機物は、比較的分解の進んだ状態で蓄積される傾向にある。本研究では、①生分解性の有機物を溶存態と粒子態に分け、それらの量を実験的に推定した。②底泥を一次的に取り扱い鉛直方向に層状分割し、有機物酸化、硝化、脱窒、硫酸還元等の諸反応を考慮した物質変換モデルを構築した。③このモデルを用いてシミュレーションを行い実験結果と比較検討した。④上層水中から底泥中へ供給される溶存酸素、硝酸性窒素濃度の設定値を変えてシミュレーションを行い、底泥の脱窒機能の評価を行った。対象域は佐賀県六角川の河口より約3.5kmの地点の河川水中および底泥中である。

2.生分解性有機物量の検討 物質変換をモデル化する際には、底泥内に供給される生分解性の有機物量を把握する必要がある、ここではそれらを粒子態有機炭素(POC)と、溶存態有機炭素(DOC)に分けて考えた。有機物組成を $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16} \cdot H_3PO_4$ と仮定するとPOCの堆積量は乾燥泥を試料としたBOD試験結果より底泥単位体積当り60 mg/l(0.122mg/g.drySS)程度以上あることが解った。また底泥の間隙水を試料としたBOD試験結果より、DOCはほぼ100%が易分解性と考えられ、その濃度は図-1より10mg/l程度であり、底泥中において鉛直方向に大きな濃度差は認められない。

3.物質変換機能のモデル化 底泥を1次的に取り扱い鉛直方向に層状分割したモデルを構築した。モデル中では有機物酸化、硝化、脱窒、硫酸還元、粒子態有機物の加水分解、アンモニア生成、の諸反応を考慮した。以下にモデル式を示す。

モデル式

物質変換速度式

$$A_1 = \frac{C_{DO}}{K_{S,DO,R_1} + C_{DO}} \quad B_1 = \frac{C_{DOC}}{K_{S,DOC,R_1} + C_{DOC}} \quad E_1 = \frac{C_{NO_3}}{K_{S,NO_3,R_1} + C_{NO_3}}$$

NH_4^+ -N酸化

$$R_1 = \frac{1}{Y_{NS}} \cdot \mu_{NS} \cdot \frac{C_{NH_4}}{K_{S,NH_4} + C_{NH_4}} \cdot A_1 \cdot X_{NS} \quad (1)$$

NO_2^- -N酸化

$$R_2 = \frac{1}{Y_{NB}} \cdot \mu_{NB} \cdot \frac{C_{NO_2}}{K_{S,NO_2,R_2} + C_{NO_2}} \cdot A_2 \cdot X_{NB} \quad (2)$$

NO_3^- -N還元

$$R_3 = \frac{1}{Y_{Denit}} \cdot \mu_H \cdot (1 - A_3) \cdot B_3 \cdot E_3 \cdot X_H \quad (3)$$

NO_2^- -N還元

$$R_4 = \frac{1}{Y_{Denit}} \cdot \mu_H \cdot \frac{C_{NO_2}}{K_{S,NO_2,R_4} + C_{NO_2}} \cdot (1 - A_4) \cdot B_4 \cdot X_H \quad (4)$$

硫酸還元($C_{DO} > 0$ の時 $X_{SRB} = 0$)

$$R_5 = \frac{1}{Y_{SRB}} \cdot \mu_{SRB} \cdot \frac{C_{S_{O_4}}}{K_{S,S_{O_4}} + C_{S_{O_4}}} \cdot (1 - E_5) \cdot B_5 \cdot X_{SRB} \quad (5)$$

粒子態有機炭素の加水分解($C_{DO} > 0$ の時 $X_{SRB} = 0$)

$$R_6 = k_{H,POC} \cdot C_{POC} \cdot (X_H + X_{SRB}) \quad (6)$$

酸素呼吸

$$R_7 = \frac{1}{Y_H} \cdot \mu_H \cdot A_7 \cdot B_7 \cdot X_H \quad (7)$$

粒子態有機窒素の加水分解($C_{DO} > 0$ の時 $X_{SRB} = 0$)

$$R_8 = k_{H,PON} \cdot C_{PON} \cdot (X_H + X_{SRB}) \quad (8)$$

アンモニア生成($C_{DO} > 0$ の時 $R_9 = 0$)

$$R_9 = k_{H,DON} \cdot C_{DON} \cdot (X_H + X_{SRB}) \quad (9)$$

物質収支式

$$F_i = D_i \cdot e^2 \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z}$$

好気性従属栄養菌(嫌気条件下で脱窒を行なう)

$$\frac{\partial X_H}{\partial t} + u \frac{\partial X_H}{\partial z} = Y_{Denit} \cdot R_3 + Y_{Denit} \cdot R_4 + Y_H \cdot R_7 - k_{d,H} \cdot X_H \quad (10)$$

NH_4^+ -N酸化菌

$$\frac{\partial X_{NS}}{\partial t} + u \frac{\partial X_{NS}}{\partial z} = Y_{NS} \cdot R_1 - k_{d,NS} \cdot X_{NS} \quad (11)$$

NO_2^- -N酸化菌

$$\frac{\partial X_{NB}}{\partial t} + u \frac{\partial X_{NB}}{\partial z} = Y_{NB} \cdot R_2 - k_{d,NB} \cdot X_{NB} \quad (12)$$

硫酸還元菌

$$\frac{\partial X_{SRB}}{\partial t} + u \frac{\partial X_{SRB}}{\partial z} = Y_{SRB} \cdot R_5 - k_{d,SRB} \cdot X_{SRB} \quad (13)$$

溶存酸素

$$\frac{\partial C_{DO}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{DO}}{\partial z} = \frac{\partial F_{DO}}{\partial z} - a_1 \cdot R_1 - a_2 \cdot R_2 - a_7 \cdot R_7 \quad (14)$$

NH_4^+ -N

$$\frac{\partial C_{NH_4}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{NH_4}}{\partial z} = \frac{\partial F_{NH_4}}{\partial z} - R_1 - a_5 \cdot R_5 - a_7 \cdot R_7 + R_9 \quad (15)$$

NO_2^- -N

$$\frac{\partial C_{NO_2}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{NO_2}}{\partial z} = \frac{\partial F_{NO_2}}{\partial z} + R_1 - R_2 + R_3 - R_4 \quad (16)$$

NO_3^- -N

$$\frac{\partial C_{NO_3}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{NO_3}}{\partial z} = \frac{\partial F_{NO_3}}{\partial z} + R_2 - R_3 \quad (17)$$

粒子態有機炭素

$$\frac{\partial C_{POC}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{POC}}{\partial z} = -R_6 + \alpha \cdot (k_{d,NS} \cdot X_{NS} + k_{d,NB} \cdot X_{NB} + k_{d,H} \cdot X_H + k_{d,SRB} \cdot X_{SRB}) \quad (18)$$

溶存態有機炭素

$$\frac{\partial C_{DOC}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{DOC}}{\partial z} = \frac{\partial F_{DOC}}{\partial z} - a_3 \cdot R_3 - a_5 \cdot R_5 + R_6 - R_7 \quad (19)$$

粒子態有機窒素

$$\frac{\partial C_{PON}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{PON}}{\partial z} = -R_8 + \beta \cdot (k_{d,NS} \cdot X_{NS} + k_{d,NB} \cdot X_{NB} + k_{d,H} \cdot X_H + k_{d,SRB} \cdot X_{SRB}) \quad (20)$$

溶存態有機窒素

$$\frac{\partial C_{DON}}{\partial t} + u \frac{\partial C_{DON}}{\partial z} = \frac{\partial F_{DON}}{\partial z} + R_8 - R_9 \quad (21)$$

X:菌体濃度(mg/l)、C:基質の濃度(mg/l)、 μ :最大比増殖速度(1/hr)

K_s :飽和定数(mg/l)、Y:収率(mg Cell/mg Sub)、 k_d :死滅係数(1/hr)、

D:拡散係数(cm^2/hr)、 e :空隙率、 u :堆積速度(mm/day)、

α, β :死滅菌体の基質化率、 $k_{H,i}$:加水分解速度(l/mg/hr)、

a_1 : NH_4^+ -N酸化に使われる酸素量($mg O_2/mg NH_4^+$ -N)、

a_2 : NO_2^- -N酸化に使われる酸素量($mg O_2/mg NO_2^-$ -N)

a_3 :酸素呼吸に使われる酸素量($mg O_2/mg DOC$)、

a_4 :脱窒に使われる炭素量($mg DOC/mg NO_3^-$ -N)、

a_5 : SO_4^{2-} 還元に使われる炭素量($mg DOC/mg SO_4^{2-}$)、

a_6 :酸素呼吸に使われるアンモニア性窒素量($mg NH_4^+$ -N/mg DOC)、

a_7 : SO_4^{2-} 還元に使われるアンモニア性窒素量($mg NH_4^+$ -N/mg SO_4^{2-})、

NS: NH_4^+ -N酸化菌、NB: NO_2^- -N酸化菌、

H:好気性従属栄養細菌、SRB:硫酸還元菌

対象とする微生物は、好気性従属栄養細菌、硝化菌、硫酸還元菌であり、好気性従属栄養細菌は嫌気条件下では脱窒菌として働く通性嫌気性菌とした。また死滅菌体はPOCに含めた。物質変換速度をMonod型で与え、物質収支式中では、粒子態物質は堆積により、溶存態物質は拡散作用によって供給されるとした。

4. シミュレーション 各態窒素濃度、硫酸イオン濃度、有機物濃度の初期値を実測結果に基づいて定め、モデル式を用いて初期値の影響が無くなる時間まで計算を行った。なお、上層水中溶存酸素濃度を4.0mg/l、底泥の堆積速度を1mm/dayと設定した。河口付近底泥における溶存態物質の鉛直分布の実測値を図-1に、シミュレーション結果を図-2に、POC量の実測値とシミュレーション結果を図-3に示す。実測値において、微生物の基質であるDOCの底泥中濃度が直上水中の濃度よりも高くなっているのは、底泥表層付近で増殖した従属栄養細菌によるPOCの加水分解によってDOCが供給されるためであり、この事はBOD試験によるPOC濃度のピークが表層付近にあることから解る。POC、DOC濃度について、シミュレーション（図-2、3）においても同様な結果が得られた。

底泥中では物質の鉛直分布に従って特徴的な微生物反応が起こっている。比較的好気状態にある表層付近において、まず有機物酸化と硝化が主反応となっている。次いで底泥中が嫌氣的になるに従って硝酸塩、亜硝酸塩が利用されるようになり、脱窒が生じる。感潮域の底泥は海水の混入により高濃度の硫酸イオンを含み、脱窒によって硝酸塩が減少した部位において基質となる有機物が存在すれば、次いで硫酸還元反応が起こる。硫酸イオンと保存性物質である塩素イオンの比が河川水中よりも底泥中で低い値を示したことから硫酸還元反応が実際に起こっていると考えられる。これらの物質変換を考慮し、シミュレーションによって各態窒素濃度、硫酸イオン濃度についても実測値に近い分布を得ることが出来た。

5. 河口部底泥における脱窒機能の評価 底泥内の脱窒量は上層から供給される酸素、炭素、窒素量に依存している。河川水中では好気反応である硝化が起こっていると考えられ、対象域河川水中の窒素は、そのほとんどが硝酸性窒素である。底泥中での脱窒反応によって硝酸性窒素が消費された結果、その濃度勾配に従って上層水中から底泥中への硝酸性窒素のフラックスが生じる。底泥の脱窒機能の評価するために、上層水中の硝酸性窒素濃度、DO濃度の設定値を様々に変えてシミュレーションを行い、それぞれの場合の底泥中への硝酸性窒素のフラックスを計算した結果を図-4に示す。（なお、POCの堆積量は36mg/l/day、上層水中から底泥中へのフラックスを正とした。）これより、上層水中の硝酸性窒素濃度は高いほど、また溶存酸素濃度は低いほど、フラックスは大きくなることが解る。脱窒が起こるためにはC/N値が理論的には0.9以上でなければならない。各々の計算において底泥中のC/N値を計算したところ、最小値でも2.6（上層水中の溶存酸素濃度0.1mg/l、硝酸性窒素濃度10.0mg/lに設定した場合）であった。これより底泥中には脱窒に必要な有機炭素源が十分含まれていると言える。

6. おわりに 対象としている感潮河川底泥部内は環境条件、および河川水、海水によって輸送されてくる物質の量と質に応じた複雑な物質変換系を持っている。本研究では底泥中の物質変換機構が解明されたと同時に構築したモデルによって物質の鉛直分布を表現することが可能になった。また底泥の脱窒機能は水域の水質浄化に重要な役割を果たしており、今後は、その強化策を検討することが本研究の一課題である。

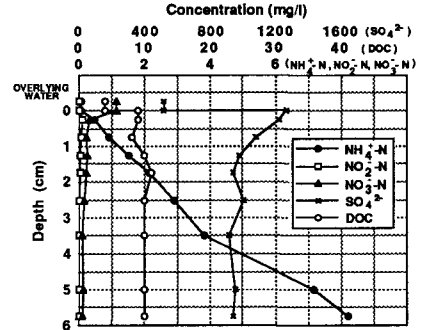


図-1 溶存態物質の鉛直分布（実測値）

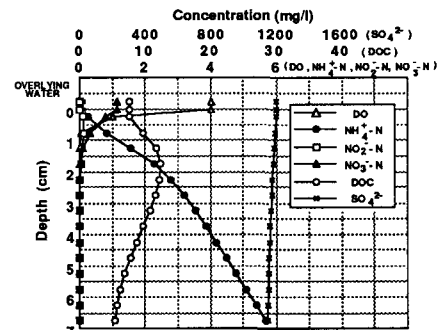


図-2 溶存態物質の鉛直分布（シミュレーション値）

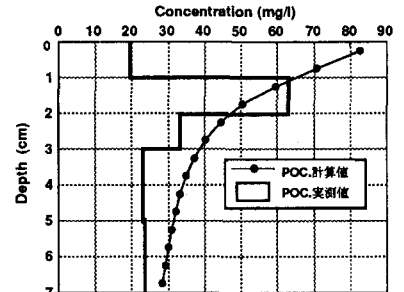


図-3 粒子態有機炭素量の鉛直分布（実測値、シミュレーション値）

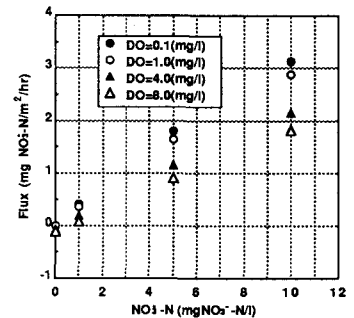


図-4 上層水中溶存酸素濃度、硝酸性窒素濃度の違いによる、底泥中への硝酸性窒素のフラックスの変化