

感潮河川底泥部における物質変換のモデル化に関する基礎的研究

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

1. はじめに

河川の感潮域は、陸水由来の物質と海水由来の物質の双方が堆積し易い場所である。これらの堆積物は底泥中に存在する微生物による生化学的変化を受け、微生物のエネルギー代謝に重要な有機物は比較的分解が進んだ状態で蓄積される傾向にある。本研究では、①生分解可能な有機物量を溶存態と粒子態に分けて実験により求めた。②底泥を1次元的に取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。対象域は佐賀県六角川の河口付近（河口より約4km）及び六角橋付近（河口より約11km）の底泥である。

2. モデル化

モデル式

物質変換式

$$A_1 = \frac{C_{DO}}{K_{S,DO,R1} + C_{DO}} \quad B_1 = \frac{C_{DOC}}{K_{S,DOC,R1} + C_{DOC}}$$

$$E_1 = \frac{C_{NO_3}}{K_{S,NO_3,R1} + C_{NO_3}}$$

NH₄⁺-N酸化

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

NO₂⁻-N酸化

$$R_2 = \frac{1}{Y_{NB}} \cdot \mu_{NB} \cdot \frac{C_{NO_2}}{K_{S,NO_2,R2} + C_{NO_2}} \cdot A_2 \cdot X_{NB} \quad (2)$$

NO₃⁻-N還元

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

NO₂⁻-N還元

$$R_4 = \frac{1}{Y_{Denitr}} \cdot \mu_H \cdot \frac{C_{NO_2}}{K_{S,NO_2,R4} + C_{NO_2}} \cdot (1 - A_4) \cdot B_4 \cdot X_H \quad (4)$$

硫酸還元(C_{DO}>0の時X_{SRB}=0)

$$R_5 = \frac{1}{Y_{SRB}} \cdot \mu_{SRB} \cdot \frac{C_{SO_4}}{K_{S,SO_4} + C_{SO_4}} \cdot (1 - E_5) \cdot B_5 \cdot X_{SRB} \quad (5)$$

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

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

溶存態有機窒素の加水分解 (C_{DO}>0の時X_{POC}=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)

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

NH₄⁺-N酸化菌

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

NO₂⁻-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

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

NH₄⁺-N

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

NO₂⁻-N

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

NO₃⁻-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(mgCell/mgSub), k_d:死滅係数(1/hr),D:拡散係数(cm²/hr), ε:空隙率, u:堆積速度,α, β:死滅菌体の基質化率, k_H:加水分解速度(1/mg·hr),a₁:NH₄⁺-N酸化に使われる酸素量(mgO₂/mgNH₄⁺-N),a₂:NO₂⁻-N酸化に使われる酸素量(mgO₂/mgNO₂⁻-N),a₇:溶存態有機炭素消費に使われる酸素量(mgO₂/mgDOC),a₃:脱窒に使われる炭素量(mgDOC/mgNO₃⁻-N),a₅:SO₄²⁻還元に使われる炭素量(mgDOC/mgSO₄²⁻),NS:NH₄⁺-N酸化菌, NB:NO₂⁻-N酸化菌,

H:好気性従属栄養菌, SRB:硫酸還元菌

生分解性有機炭素を粒子態(POC)と溶存態(DOC)に分け、死滅菌体は前者に含めた。DOCは従属栄養細菌によるPOCの加水分解によって供給されるものとした。溶存態の物質は拡散によって、粒子態の物質は底泥の堆積作用によって供給されるものとした。なお、底泥の堆積速度を1mm/dと設定した。底泥内の物質は微生物による有機物酸化、硝化、脱窒、硫酸還元、加水分解の反応によって変換されるとし、物質変換速度をMonod式によって表現した。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ものとした。

3. 結果と考察

生分解可能な有機物量を求めるため、間隙水と乾燥泥(50℃)を基質とするBOD試験を行った結果、DOCはほぼ100%、POCについては乾燥泥質量当り0.001%以上が生分解性であることが解った。この結果からモデルではDOCが易分解性有機炭素として有機物酸化、脱窒、硫酸還元によって消費されるものとした。前記のモデル式を用いて定常状態に至るまでのシミュレーションを行った結果を図-1に、実測値を図-2(溶存態物質)、図-3(粒子態有機炭素)に示す。DOCの濃度は実測値(図-2)より10mg/l程度であり、鉛直方向に大きな差は認められない。これは種々の微生物が混在する底泥中では、DOCは消費されながら一方で河川水中からの拡散、POCの分解によって供給されているためと考えられる。このシミュレーション結果は実測値とほぼ一致していることが分かる。

底泥中で脱窒が生じるためのC/Nの理論値はDOC換算で1.0程度であるが、実際の比率は、河川水中で約3.5、底泥中で28.2以上であった。これより底泥内において脱窒に必要な有機物は十分存在していると考えられる。

感潮域の底泥には海水の混入により、高濃度の硫酸イオンや塩素イオンが存在する。脱窒によって硝酸塩が減少した部位において微生物の基質となる有機物が存在すれば、硫酸イオンが電子受容体として利用されるようになる。海水中の $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 値は0.140であるのに対して、対象域の河川水中では0.116であった。底泥間隙水中では深さ0~1.0cmまでが0.085、1.0~2.0cmまでが0.076、2.0~6.0cmまでが0.084であり河川水中の $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ に比較して値が小さいのは底泥中で硫酸還元が生じているためと考えられる。実測より底泥間隙水のpH値は約8.0で鉛直的な変化がほとんど見られなかった。硫酸イオンの還元態として H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} が考えられるが、間隙水のpH値より大半は HS^- の形で存在していると考えられる。間隙水中の硫化物イオンを S^{2-} として実測した結果、極めて低濃度であった。底泥中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 値が深さ1cmで急激に減少することから、還元された硫酸イオンは、硫化鉄として安定して存在するものと考えられる。

図-3にPOCのシミュレーション値と実測値を示す。(式)-18がPOCの収支式である。シミュレーション結果において深さ1.0~2.0cmにPOCのピークがあるのは、この深さに従属栄養細菌量のピークがあり、その死滅菌体による供給が最大になるためと考えられ、これは実測値と同様な傾向を示している。また実測値では表層1.0~2.0cmでのピークが大きい。底泥表層に沈降した有機物の多くは底生動物が食し、その排泄物や死骸が微生物にとって摂取可能なものとなっている事もその原因と考えられる。

4. 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。従って微生物の基質となる有機物の量と質は底泥内における窒素変換、その他の反応に対する重要な要因となる。ここでは生分解性有機炭素をPOCとDOCに分け、DOCの供給源としてPOCからの加水分解を考慮したシミュレーションによって実測値とほぼ一致する結果を得ることができた。今後、更にその質についても明らかにし、底泥内の微生物種の分布を知る必要があると考えられる。

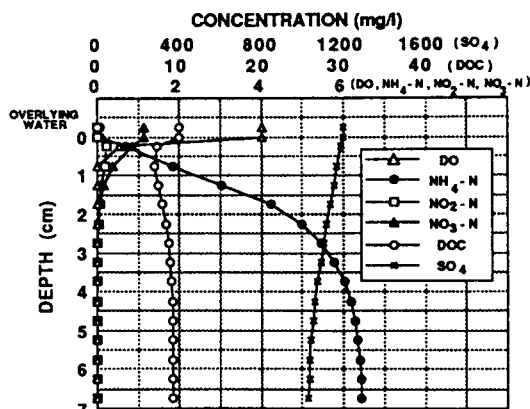


図-1 シミュレーションによる溶存態物質の鉛直分布

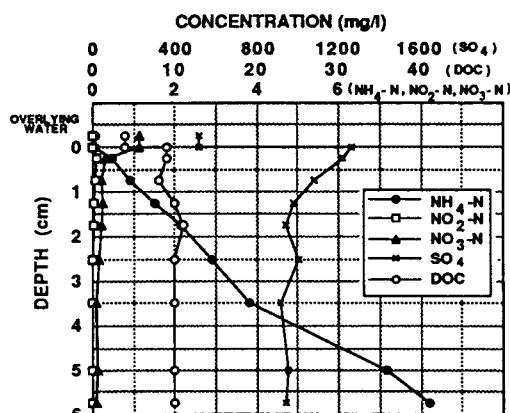


図-2 溶存態物質の鉛直分布 (実測値)

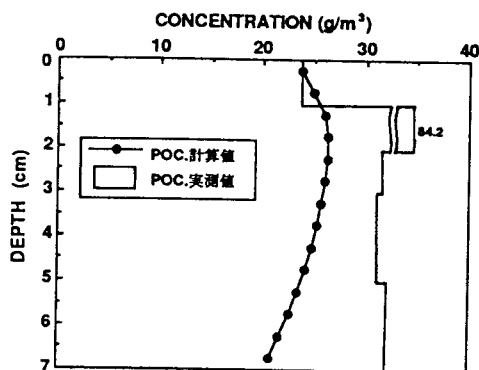


図-3 単位体積当たり粒子態有機炭素量