

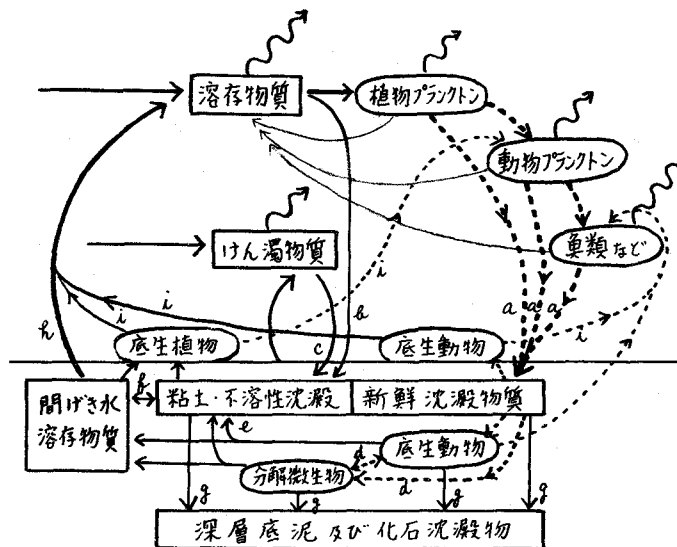


図1 底泥と水との物質交換

を無機化して再び水域に帰還させる栄養塩再生の場として底泥をとらえることができよう。このような立場からみれば、底泥と水との物質交換を考えることは、一次生産の研究などと並んで非常に重要であることがわかる。

底泥を中心とした物質交換の機構は次の三段階に分けて考えることができる。(a)~(i) 図中記号)

- ① 堆積機構 生物遺骸の沈殿(a)、溶解性物質の吸着、沈殿(b)、SSの物理的沈殿(c)
- ② 泥中の変化機構 有機物の分解無機化(d)、吸着沈殿平衡の移動(e)(f)、腐植化、化石化(g)
- ③ 溶出機構 間げき水よりの濃度拡散(h)、生物の体排泄摂食活動によるもの(i)

泥の研究を行なう場合にはこれら動態解析に先行、並行して現存状態を捉える静態分析も行なう必要がある。関与する要素が複雑であるため、数多くの泥について多くのデータもとリ、統計学的手法で要素の取捨選択を行なう必要がある。これらの関係が総合的に整理されて、「富栄養化の進行度はいくつ程度か」、「底泥の汚濁源としての寄与は現在のいくつ程度か、排出源規制改善後はどうか」、「N、Pの環境容量は」といった問いに答える糸口がでるものと思われる。本報告は③の溶出機構を知るために行なった実験のうち、定性的予備実験の結果を中心として報告する。参考のため、西瀬戸における底質調査から得られた重要な成果を3点だけ挙げてお

- ① 間げき水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、TS(全硫化物)は比較的水の富栄養度をよく反映している。
- ② TN、TPと強熱減量の間には正相関がみとめられる。
- ③ 間げき水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ とTN、TPの間にはあまり相関がない。

3 実験方法 採泥はエックマンバージ型採泥器で行ない、採取してよく水をきり、10~15 cmの泥層をバットの中で混ぜ合わせ、1~2リ容広口ポリビンに満杯密栓してもちかえる。20℃に通常4~5日放置したのち、上の水をのき、よく混合して湿泥試料とした。間げき水は10,000 r.p.m. 15~20分湿泥試料を遠沈した上清をNO5Bのろ紙にてろ過し分析に供した。溶出実験の係水試料は、図2~4については8,000 r.p.m. 5分の遠沈上清を、図5以降についてはNO5Bのろ紙でろ過したのち分析に供した。

溶出実験は次に示すような色々な方法で行なった。実験結果を示す図にそれぞれ用いた方法の記号を記してあ

る。 A. 広口ポリビン(250ml容)のバッチ静置溶出実験 A-1 初発時より静置 A-2 初発時振とう(15分)
 B. ビーカー(0.5, 1l容), 流動パラフィンシール, 連続静置溶出実験 (パラフィン 50~100ml)
 静置のみ一定位置よりサイホンで試料採取し, B-1-1 初発時より静置 B-1-2 初発時よりあげ
 試料採取時, 上水のみジャーテスターにて30分間 低速搅拌... B-2
 C. 溶出実験用透明塩ビ製円筒容器(3.5l容) N₂シール, 連続静置溶出実験 試料採取時バイアロミ
 ーターで上水のみ低速搅拌(5分)し, 採水量だけ新しい海水を補給する。通常滞留日数5日間とした。
 実験は20°C恒温で行ない, 作業時以外は暗条件とした。

分析方法として NH₄-Nについては, 図3までは環境庁の海域調査方法によるインドフェノール法を, 図5以降は, フェノール, 次亜塩素酸ソーダを増強したインドフェノール改変法によった。PO₄-Pについては吐酒石, アスコルビン酸で還元する, Harwoodらの方法により分析した。

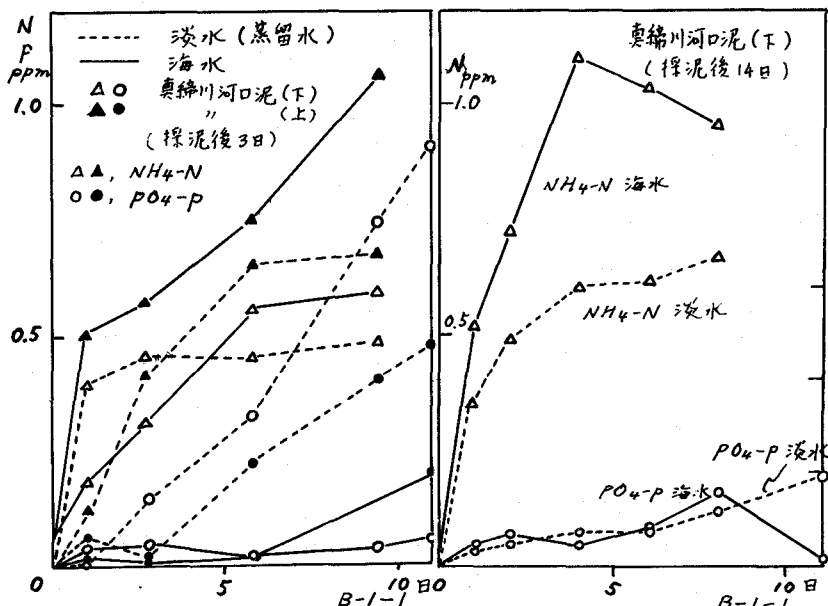


図2 海水と淡水の相異と泥風乾の効果 (両実験とも湿泥50g/l)

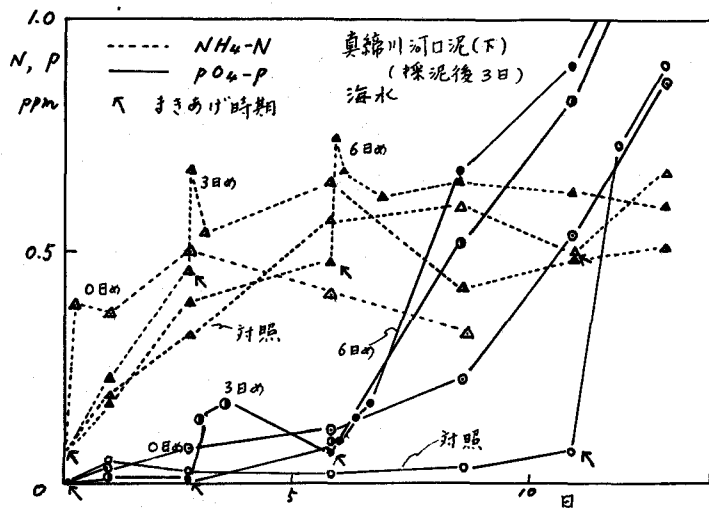


図3 溶出におよぼす まきあげの影響 B-1

4. 実験結果と考察

① 感潮域のNH₄-N

PO₄-P (以下略してN, Pと云う)の溶出

(海水と淡水の相違)

図2に示るごとくN

の溶出は一般に海水の方

が多いように思われ, と

くに淡水と接することの

多い上流部(河口より約

0.7km)の泥の方にそ

の傾向が強い。一方Pの

溶出は淡水の方が大きく

海水に接することの多い

下流部(河口より0.2~0.3

km)の泥についてその

傾向が著しい。Nの場合は海水の陽イ

オンによるイオン交換のためであろう。P

の場合は, 同時に測定したDOの変化を

みると, 淡水として蒸留水を用いたせい

が, DOの減少が淡水よりも海水の方が

早いにもかかわらず, 淡水の溶出の方が

大きいのは, 不溶性沈殿の再溶解がある

ためと考えられる。

(乾泥効果)

湿泥を外気にさらしたまま放置してお

くと, 水分は蒸発して, 表面から泥の酸

化が進行する。この場合, 図2右図と左

図の同じ記号を比較してみると, Nの溶

出は増加し, Pは逆に減少する。この傾

向は別の実験で、下水処理場埋立地の汚泥を用いた場合も同様であった。酸化されることによって有機物の無機化が促進され、Nの溶出は増加するが、Pは好気条件では無機化してもすぐ吸着沈殿により不溶化してしまうためであろうと思われる。

② 泥のまきあげ効果 前ページ図3の実験は、B-1の方法で行なっているので、正確に代表濃度を測定してあらず、Nの後期は、還元性物質の定量阻害により測定値にばらつきがあるようで、大体的傾向しかつかめないが、次のことがいえる。Nは間引き水の中のものかすぐに洗い出されるが、すでに濃度勾配かになつた時期にまきあげても、その効果はあまりない。しかし現場においては、溶出したNはたえず大量の水に希釈拡散されるので、この効果は大であろう。一方Pはまきあげの効果はすぐには表われず、表面泥の更新、上層水の酸素消費促進により底泥表面の還元状態をはやめる効果があるようである。底層が十分嫌氣的である時には、現場においても、まきあげの効果大であろうが、一般にはこの影響はPについては大きくなかろう。

③ 上層水の汚濁度との関係 上層水のグルコースを0, 10, 20 ppmになるように添加してその影響をみたところ、Nについては顕著な変化はないが、Pについては、図4に示すごとく、かなりの溶出促進がみられた。同時に測定したDOをみると、添加量の多いものほどDOの減少がはやく、また初期のまきあげはその傾向を

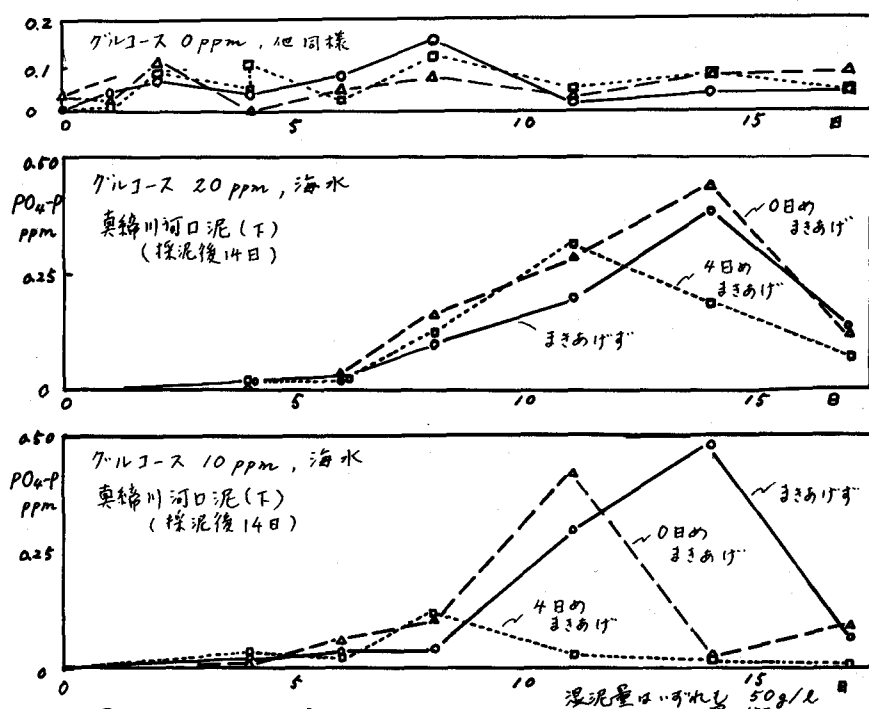


図4 PO_4-P 溶出に及ぼすグルコース添加の影響 B-1

助長している。11~15日ごろからのPの再吸着は添加したグルコースの消費にともなう。DOが回復してくるためと思われる。しかしDOはこの時期0.4~1.0 ppmと以外に低い。実際に、底層付近に酸化鉄によるものらしき黄褐色が観察され、流新パラフィンのシールを通して空気が少しづつ交換するのであろう。

グルコース添加のDOが2~4日の間に0~0.2 ppm程度に低下したのに対して、無添加のそれは10~15日にや

と0.7~1.0 ppm程度に低下したのみであった。

④ 泥の厚さの影響 2つの宇部泥について実験を行ない、異った厚さの泥の上に10 cm 海水をはり、一定期間放置後、溶出しているN, P量を相対比で表わしたのが図5である。Pはいずれも5 cm以下のごく表層のみの関与が考えられ、一方、Nについては、12 cm 以下深が溶出に関与していることがうかがえる。

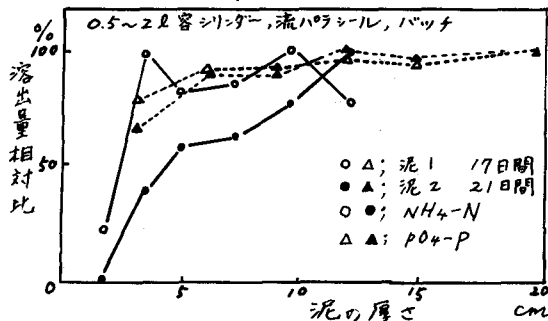


図5 泥の厚さとN, P溶出の関係

⑤ 好嫌気度とN, P 溶出の関係 今までの静置溶出実験では、Nは溶出量と時間の関係を両対数紙にプロットすれば、勾配 $\frac{1}{2}$ の直線にある傾向がつかないが、一方、Pはしばらくの誘導期を經てのち、S字カーブを描いて溶出することが一般に観察された。当初からDO一定の水と接触させてやれば、Pの溶出もN同様の傾向を示めるのではないかとこの予想のもとに実験を試みた。まずDO=0の水と泥土試料について、方法Cにより溶出をみたところ、5試料とも、ある程度先の予想を満足させるパターンを示めた。次いでDOを段階的に変え、延べる試料の泥について同様の実験を行なった。(図6) 試料泥はあらかじめ $1.5 \times 1.5 \text{ mm}$ のビニール製あみでこし、見ごみをといた。DOの調整は N_2 ばう気と重硫酸ソーダ (DO 1 ppm 相当分) の添加によりDO=0の水を調整し、これとDO飽和海水と一定の割合に混合した。一般にNは、DOの高い程、PはDOの低い程溶出が大きい。採水時上水攪拌、採水量 ($500 \text{ ml} / 2.5 \text{ l}$) の補充を行なう実験条件では分子拡散を満足できず、両対数紙プロットの勾配は $\frac{1}{2}$ よりやや大きい傾向がある。より定量的な実験がなされねばならないが、大方当初の予想に合うものであると考えられる。DO 3~4 ppmでもPの溶出がみられ、また方法Aによる40条の別の実験データのDOと溶出P濃度の関係をもても、一般にDOが何ppm以上ならPの溶出はないとは現段階では云えない。いずれにしても、P溶出のモデル化にはDOの条件を組み込まねばならない。

⑥ 生物の影響 (微生物の役割) 採泥後約4ヶ月経過した微生物以外の底生動物類の死滅したと思われる宇部泥を用い、還元剤と水銀剤の添加効果を調べ、3連の実験値の平均を図7に示した。Nについては、あまり効果が顕著でないが、Pは4つの条件でかなりの差が観察された。微生物の働きとしては、水や泥表面の

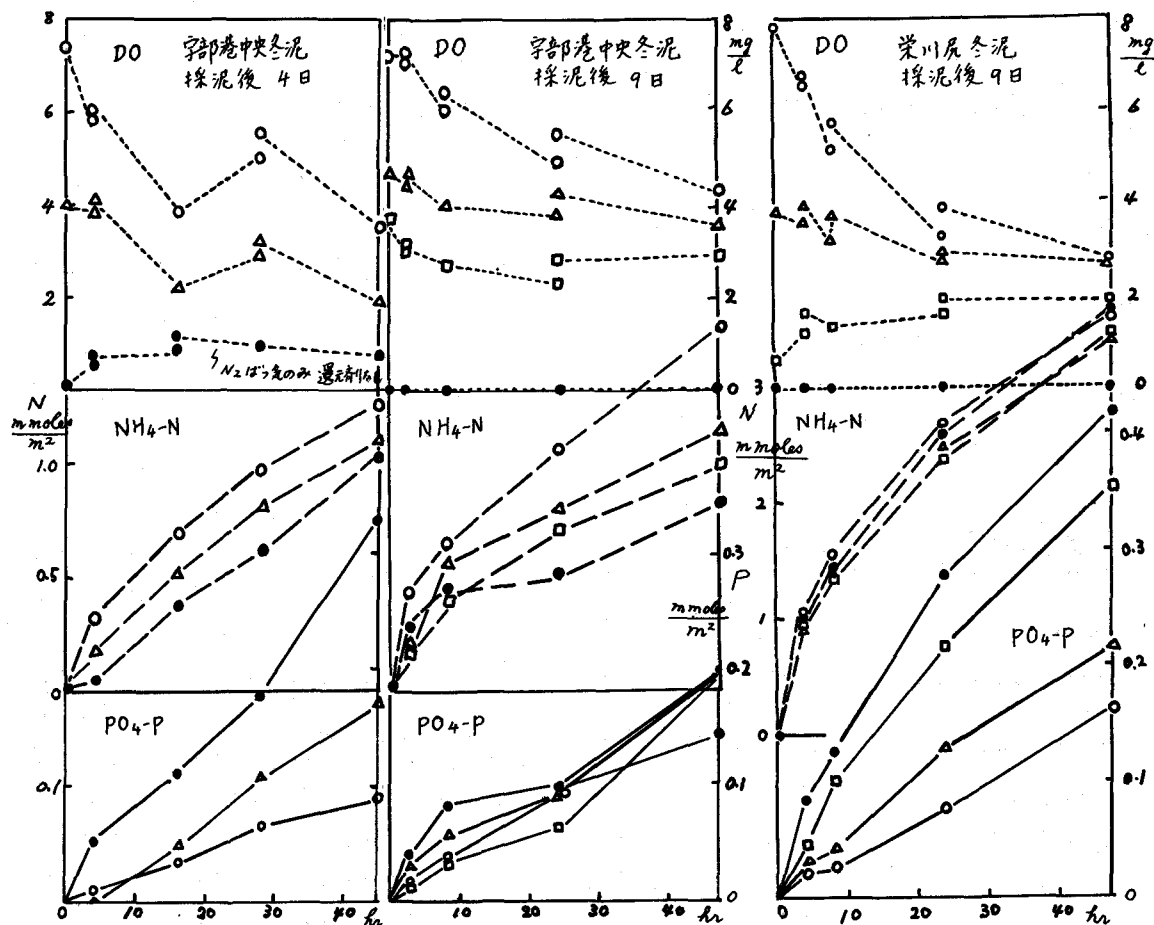


図6 好嫌気度とN, P 溶出

実験方法 いずれもC, 泥5cm厚

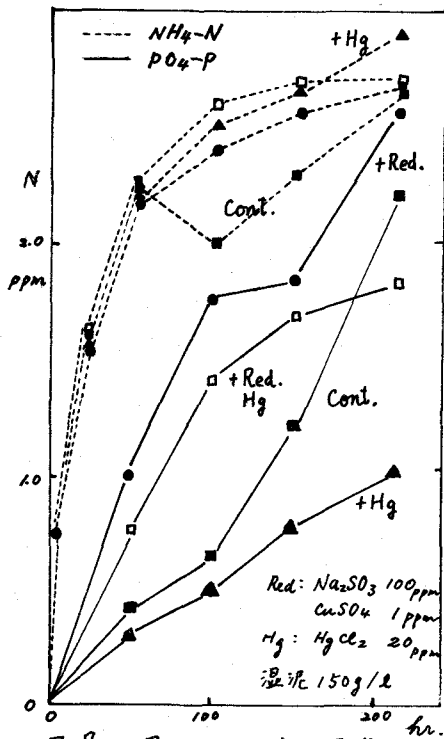


図7 還元剤と水銀の影響
B-2-1, 宇部泥 ($N \pm 12.7, P \pm 15.6$)

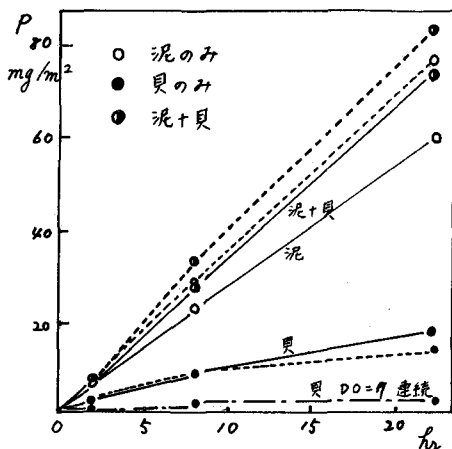
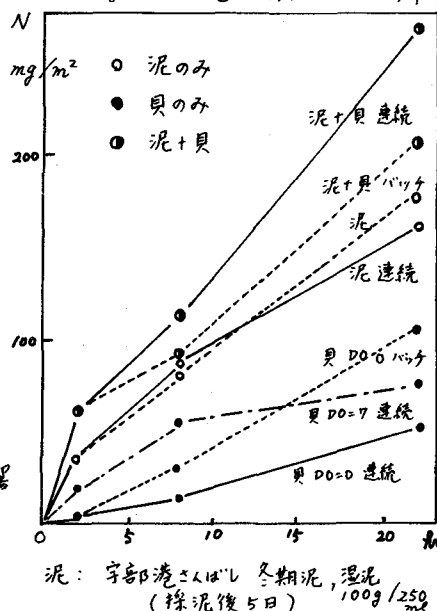


図8 溶出に及ぼす貝類の影響
----- 250ml 広口ホリビン バッチ実験
—— 同, 連続実験, いずれも DO=0
----- 同, 同, DO=7 ppm

DOを消費すること、微生物自身の代謝活動により、NとPを分解することなどが考えられる。還元剤を添加したバッチについてもHgによる溶出阻害がみられることから考えると、後者の働きもかなりある可能性がある。210時間後のそれぞれの溶出量からみると、前者、後者の働きが相半ばするとも考えられる。

(貝類の影響) 試料泥調整時に分離した小さな巻貝を一試料ppmにつき、11~13個体(重さにして1.65~2.50g)を添加し貝類の影響をみた結果が図8である。貝の密度としては高密度であるが、連続実験の結果からは、Nの40%、P920%は貝によることがわかる。バッチ実験ではその比率は半分程度に小さくなる。貝のみのN溶出が連続とバッチで2倍程度の差があるのは、連続の場合は80%の試料採取(約180mlずつ)の際に濃度勾配の更新と若干の酸素のとりこみがあることなどの理由による。また貝からの溶出は、DO大なるほど、Nは増大し、Pは逆にDO小なるほど、溶出が増加することは注目値する。貝DO0のN溶出が後期にDO=7より逆転するのは、貝の完全な死後の自己分解の進行によるものであろう。底生動物の影響は、これらの他、底泥表面の攪乱の効果にも注意を払う必要がある。いずれにしても、底生動物などの溶出に及ぼす影響は無視することはできない。

① 間引き水のN、P濃度と溶出の関係



方法B-2-1による溶出実験の最大日溶出量と間引き水濃度の関係は、Nではよい相関性がある。Pでもややその傾向はある。(図9)

方法A-2による溶出実験の、湿泥あたり間引き水中のN、P量と同じく溶出量の関係も、Nは3日の、Pは7日のデータをプロットすると図10左図のご

くになる。N、Pともかなりの正の相関がみとめられる。また初発時振とう後の1hr溶出量を間引き水中のN、P量と比較すると図10の右図のごとくになり、Nは勾配1より大、Pは勾配1より小である。Nは間引き水を洗い出してのち、なお吸着しているNも一部溶出され、一方Pは間引き水中の全部が出てきておらずを示している。このように、N、P溶出においては、間引き水の濃度がその鍵をにぎっているように思われる。底質調査の項目として、これらを採用すれば、手軽な富栄養度指標として有用である。

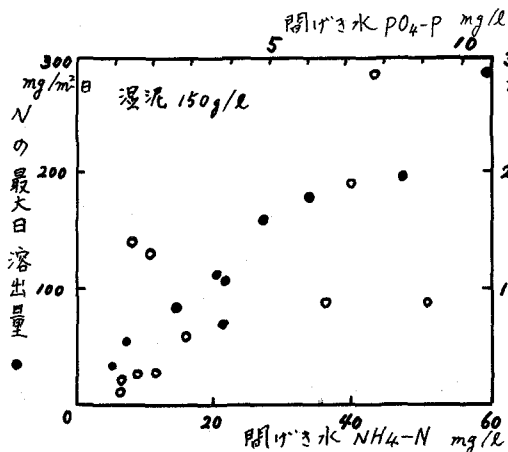


図9 溶出速度と開けき水濃度の関係
新南陽沖泥 B-2-1
開けき水中 P $\mu\text{g/g wet}$

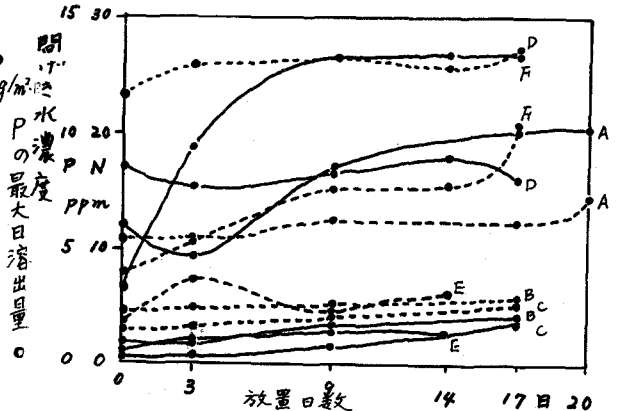


図11 開けき水の $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の経時変化
宇部沿岸泥 (冬期泥) 20°C
密栓放置
--- $\text{NH}_4\text{-N}$
— $\text{PO}_4\text{-P}$

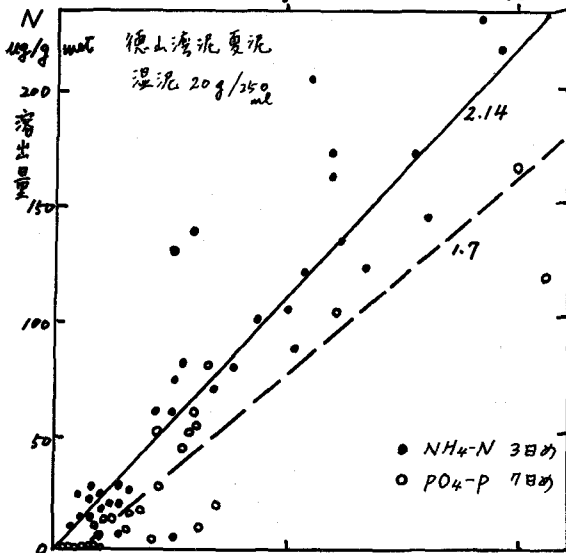


図10左 A-2 開けき水中 N $\mu\text{g/g wet}$

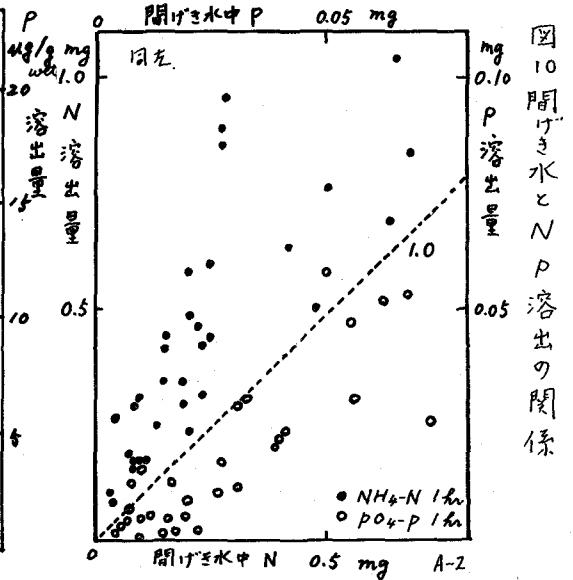


図10 開けき水と N P 溶出の関係

⑧ 開けき水濃度の経時変化 採泥後実験開始までの放置の間に、泥はかなり変化する。底生動物の多い泥では、これが死んで高濃度の N と P を遊りする。宇部湾周辺の6試料泥について、開けき水濃度の経時変化を追ったのが図11である。AやF泥のように、かなりの濃度の増加がみとめられるものもある。溶出モデル確定のための定量的実験には以下が、1週間程度放置して安定化した泥を用いる必要がある。

5 総括 以上、N、Pの溶出に関する定性的予備実験の概要を報告した。比較的抗散モデルにのりやすいNにしても、底泥開けき水中の濃度拡散現象と、固形部分からのNの開けき水への補給現象をくみ合わせて考えなければならない。また、室内実験から現場における定常的な溶出速度を年間通じて知ることは、当面の実験が生物の影響を除いて行なわれること、採泥の際、泥をかきまぜて垂直分布を均一化してしまうことなどの理由から、非常に困難である。なお多くの実験と解析をつみかさねていかねばならない。

6 謝辞 この研究を進めるにあたり、実験にたずねられた当研究室の卒業生、池迫、後藤、井町、鳥屋、田川の諸氏と研究室の諸氏に厚く感謝いたします。

7 引用文献 J. Harwood, et al ; Wat. Res. 3 (6) 417 (1969)