

九州大学工学部 中村由行、井上徹教、Fatos Kerciku

工技院資環研 左山幹雄 鹿児島大学水産学部 前田広人

1.はじめに

湖沼・海底の表層堆積物における物質代謝は、水圏生態系における物質循環において重要な役割を担っている。しかし、水・堆積物界面近傍の溶存物質の濃度変化は高々数mmオーダーで変化しており、それを従来の方法で直接測定するのは困難である。表層堆積物における代謝速度を推定する手段として最も一般的に行われてきたのは、界面を通過する酸素のフラックス(Sediment Oxygen Demand、以下SODとする)を測定する方法である。従来より酸素フラックスを計測する様々な方法が提案されてきたが、近年、空間分解能の非常に高い微小酸素電極を用いて溶存酸素(以下、DOとする)濃度分布を測定し、得られた濃度勾配からフラックスを求める方法が行われはじめ注目を浴びている(例えば、Joergensen and Revsbech, 1985 ; Sayama, 1990)。微小酸素電極を用いれば、界面近傍のDO濃度分布及び界面でのフラックスについて、直接知見を得る事ができる。また、堆積物からのリンの溶出にとって重要なパラメーターとなるpHやEhに関しても、同様な微小電極が製作され、その微細な測定が可能となっている。微小電極を用いて現場での分布を測定するために、測定系を現場海底に設置して計測する方法も試みられているが、一般にはかなりの熟練と労力を要する。そのため、実験室において比較的手軽に、かつ現場の値を精度良く推定できる測定系の開発が求められている。本研究では、そのような要求に答えられる測定系を試作し、未攪乱堆積物コアを用いて水・堆積物界面近傍におけるDO濃度、pH、Ehの分布を計測した。

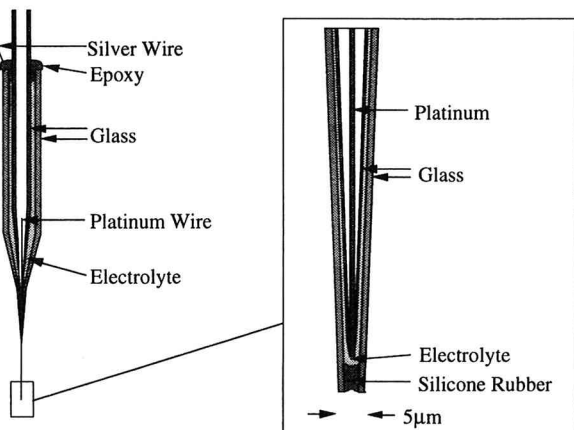


図-1 微小酸素電極概略図

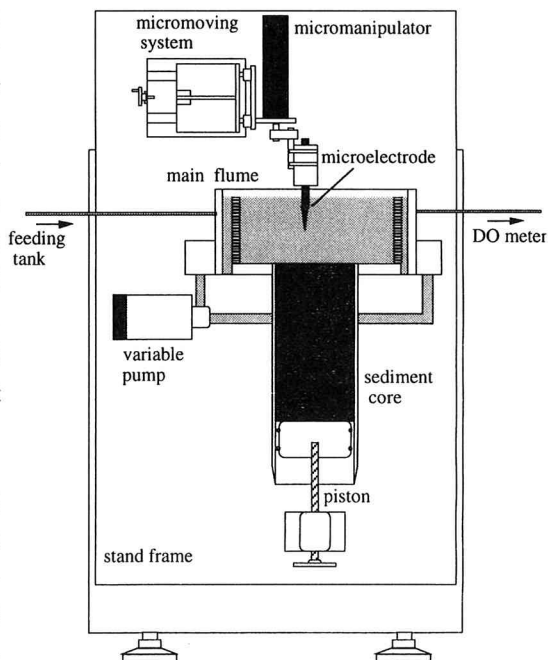


図-2 実験装置概略図

2.実験内容

(1)実験装置 実験に用いた微小酸素電極を図-1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(Sayama, 1990)。pH及びEhの電極(インターメディカル製)については、一般に用いられている電極と同様の原理(構造)であるが、先端の径は約1mmとなっている。

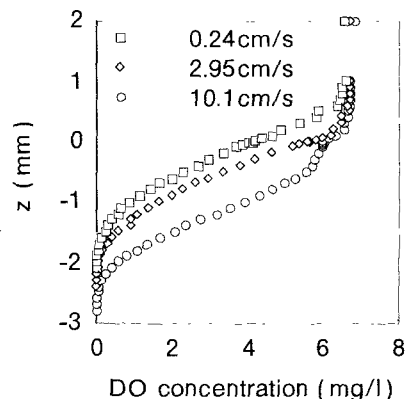
これらの微小電極を図-2に示すような装置に設置して測定を行った。これはステンレス製架台に長さ190mm、幅120mm、高さ50mmの亚克力製矩形水槽が取り付けられたものであり、水路床部には堆積物コアを取り付けられるようにネジきりの加工がなされている。水槽内に満たされた直上水は循環ポンプ(イワキ: MD-30RM-N)によって循環され、流速はポンプコントローラーを用いて調節することが可能である。レーザー流速計を用いて水槽内流速測定を行い、流速とポンプコントローラーの設定値(周波数)との関係を予め求めておいた。堆積物コアには内径8cm、高さ30cmの亚克力製の円形パイプを用いて、対象とする現場の堆積物を乱さないように採取したものを用いた。パイプは水槽床部にネジ込んで一体化できる。水路上方には水平方向のトラバース装置が設置されており、さらにそこには鉛直方向のトラバース装置として電動シリンダー(オリエンタルモータ: CPMS17B-05D)が取り付けられている。微小電極はこの電動シリンダーに取り付けられており、上記の2つのトラバース装置を組み合わせることで、測定箇所の正確な3次元的位置決めが可能となる。水・堆積物界面の位置は実体顕微鏡(Olympus SZ6045)及び偏光フィルター付き照明装置(NPI, PICL-SX)を用いて界面に微小電極の先端を合わせ、シリンダーの読みから決定した。今回用いた電動シリンダーは1 μ m単位での正確な位置決めが可能である。またプログラムを設定することにより、任意の位置(鉛直方向)での任意計測時間の測定を複数回繰り返すことが可能である。微小酸素電極からの出力値は、ピコアンメーター(Keithley 486型を一部改良)で増幅された後ペンレコーダー(理化電気、R-60)により連続的に記録され、pH及びEhの値はメーターの出力値を直接読み取る。また、水槽の上流・下流端には供給水の注入及び排出のための口が取り付けられており、口を密閉すれば循環系での実験を行うことができ、供給水を連続的に注入口から注入し、かつ排出すれば連続培養系での実験を行うことも可能である。

(2)採泥及び測定方法 堆積物は1995年11月に宍道湖及び地中海から採取した。堆積物コアの採取には上記の亚克力パイプを用い、採泥と同時に現場付近の水温・DO濃度等の測定も行った。採取した堆積物コアを肉眼で観察したところ、いずれのコアにおいても上部数mmに茶褐色の層(酸化層)が、その下に黒い還元層が確認された。採泥したコアはすみやかに実験室に持ち帰り、上記実験装置に設置した。その後、堆積物界面を乱さないように直上循環水を静かに水槽及びパイプに満たした。堆積物直上循環水に用いる水は、採泥現場付近で採取した水を濾紙(Whatman GF/C)で濾過したものを用いた。さらにポンプのコントローラーを調節することにより、直上水流速を所定の値に設定した。DO濃度の測定は、一本のコアに対して流速条件や測定位置を変えて数十回づつ鉛直濃度分布を計測した後、キャリブレーション用にサイフォンで直上水を採水した。DO濃度分布測定終了後、pH及びEhの測定を各2回ずつ行った。その後コアを取り外し、堆積物の間隙率や堆積物単位体積当たりの酸素消費速度Rなどの測定を行った。

3.測定結果

直上水流速を変化させたときのDO濃度分布を図-3に示す。これを見ると直上水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は増加していく様子が良くわかる。この事は、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)も流速の増加に伴って増大している。

図-4には地中海におけるDO濃度、pH、Ehの鉛直分布を示している。DO濃度が減少する数mm下でEhが減少をはじめ、その深さは目



DO concentration (mg/l)

図-3 DO濃度分布の
流速に対する依存性

視による酸化層厚さとはほぼ一致した。これは酸素が消費された後、硝酸・マンガン・三価鉄・硫酸等が順に酸化に用いられ、その間にはあまり還元的にならないことが原因であると考えられる。さらにpHもEhに類似した分布であり、下層ほどpHが下がっている。これは嫌気層による有機物の蓄積が原因であると考えられる。両者の分布は窒素・リンの循環に密接に関わっており、可能な限り微小な硝酸・リンあるいは硫化物イオン電極等を用いた計測を行って物質変換の機構と速度を明らかにする必要がある。

4. 考察

流速に対するDO濃度分布の依存性に関しては、Nakamura and Stefan (1994)が乱流境界層理論を用いて解析している。彼らによる

と水・堆積物界面近傍のDO濃度分布は次式により与えられる。

$$\frac{C_d(z) - C_d(0)}{C_0 - C_d(0)} = \frac{1}{2\pi} \ln \left[\frac{z^2 + \sqrt{2} Sc^{-1/4} n^{-1} z + Sc^{-1/2} n^{-2}}{z_0^2 + \sqrt{2} Sc^{-1/4} n^{-1} z_0 + Sc^{-1/2} n^{-2}} \right] + \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{\sqrt{2} Sc^{-1/4} n^{-1} z}{Sc^{-1/2} n^{-2} - z^2} \right) \quad (\text{in the water})$$

$$C_d(z) = \frac{1}{2} \frac{R}{D_s} z^2 + \left(\frac{1}{2} \frac{R}{D_s} \delta_s + \frac{C_d(0)}{\delta_s} \right) z + C_d(0) \quad (\text{in the sediment})$$

ここで C_0 はDO濃度、 Sc はシュミット数、 $n(n=0.124)$ は定数、 μ は摩擦速度及び動粘性係数を用いた無次元量、 z は鉛直方向の平均値、 D_s は底質中の酸素の見かけの拡散係数、 $\delta_s = \sqrt{2 D_s C_d(0) / R}$ は酸素の浸透厚さである。彼らにより得られた理論解と実験結果との比較を行った結果を図-5に示す。これを見ると、理論解は濃度境界層厚や界面におけるDO濃度等の実験値を良く再現していることがわかる。特に界面における濃度勾配は実験結果とほぼ変わらない値をとっており、このことから界面におけるDO濃度勾配に分子拡散係数を乗じてSODを求める方法が確立されたものと考えられる。

5. 結論

水路下部に未攪乱堆積物コアを取り付けた実験系において、微小電極を用いてDO濃度・pH・Ehの鉛直プロファイルの計測を行っ

た。その結果、本実験系は、実験室において比較的簡便にかつ迅速に計測を行えることがわかった。さらに、今後の溶存物質濃度分布の微細構造の測定方法が確立された。また、界面直上の濃度境界層におけるDO鉛直方向濃度勾配と、分子拡散係数との積によりSODが推定できる事が示された。

謝辞

宍道湖での実験・分析にご協力頂いた島根県衛生公害研究所水質科の皆さんに感謝します。また本研究は、一部文部省科学研究費補助金、一般研究(c)「流れ系における水・底泥界面での物質移動に関する研究」(研究代表者：中村由行)の補助を受けた。

参考文献

Joergensen, B.B. and Revsbech, N.P. (1985): Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnol. and Oceanogr.*, Vol. 30, No.1, pp. 11-122.

Nakamura, Y. and H. G. Stefan (1994): Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: Theory, *J. Envir. Eng., ASCE*, Vol. 120, pp. 996-1016.

Sayama M. A method to measure oxygen microprofiles in the surface sediment. (1990) *Pro. Adv. Tech. Conf.* vol.2.

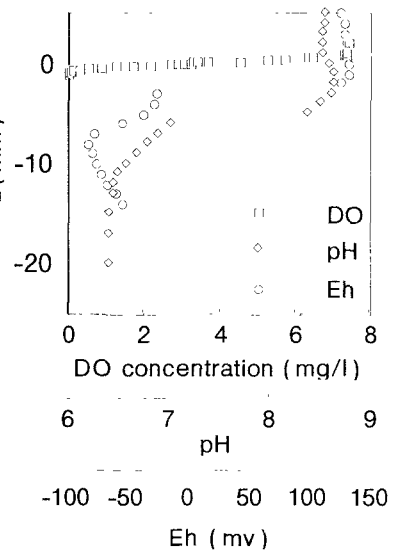


図-4 中海におけるDO濃度、pH、Ehの分布

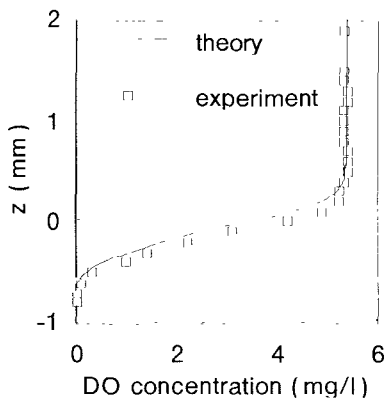


図-5 理論解と実験値との比較