

B-19

微小電極を用いた河川底泥中の酸素の生成および消費機構の解析

八戸工業大学大学院工学研究科土木工学専攻 中村 吉志
同上 佐藤 久

1 はじめに

河川に流入する汚濁物質には人為的に発生するものと山林や地下水から流出するものがあるが、都市域を流れる河川では下・廃水処理水や未処理の生活排水が主な汚濁負荷になっている。また、都市域の河川では自浄能力をこえた汚濁物質が排出される場合があり、このような河川では河口の感潮域にまで汚濁物質が輸送される。水質汚濁が進行した河川感潮域では、上流から輸送された有機物や海水に含まれる硫酸塩(SO_4^{2-})が底泥内で還元され、アンモニア(NH_4^+)や亜硝酸(NO_2^-)などの栄養塩や硫化水素(H_2S)などの有害物質そして温室効果ガスであるメタン(CH_4)が発生すると考えられる。栄養塩や有害物質の発生を抑制するには、河川底泥内に一定濃度以上の酸素(O_2)を保持することが必要になる。 O_2 は大気からの移動や河川内での光合成によって増大する。光合成は河川の有光層内に存在する底泥の表層で活発に生ずる。底泥内での O_2 濃度の増加は、底泥内で生成された NH_4^+ 、 NO_2^- 、 CH_4 、 H_2S 等の還元性物質の再酸化を促進する。この反応は底泥から水中への有害物質や栄養塩の溶出抑制に重要な役割を果たしている。

以上の背景から、河川底泥内で生じる光合成活性を解析する研究が行われてきた¹⁾。これらの報告では、主の微小電極を用いて底泥内の O_2 濃度分布を測定し、 O_2 生成速度を算出することにより光合成活性を求めている。 O_2 微小電極は感応部が僅か数 μm のセンサーであり、測定に先立ち底泥の前処理を必要としない、空間分解能が高い(数 $10\mu\text{m}$)、時間分解能が高い(数 s)、底泥の構造を攪乱する可能性が低い、等の理由から、底泥内および底泥近傍の O_2 濃度分布を測定する方法として現在最も信用できる方法である²⁾。

そこで本研究では、青森県八戸市内を流れる新田川の河川底泥内 O_2 濃度分布を O_2 微小電極を用いて測定した。さらに照射強度の違いによる底泥内の O_2 消費活性を検討した。

2 実験装置および実験方法

2.1 河川水質の測定

2001 年 4 月から 8 月の間に河川水水質を測定した。測定地点は青森県八戸市を流れる新田川河口付近にかかる柳橋から上流約 100m とした。この地点は感潮域に相当する。水質測定項目は、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、硝酸(NO_3^-)、 SO_4^{2-} 、 H_2S 、BOD、COD、DO、pH、水温とした。 NH_4^+ はインドフェノール青吸光光度法により、 NO_2^- 、 NO_3^- 、および SO_4^{2-} は陰イオン分析用カラム (Shim-pack IC-AI :Shimadzu) を装備したイオンクロマトグラム (HIC-6A:Shimadzu) により、 H_2S はメチレンブルー法により、DO は DO メーターにより、pH および水温は pH メーターにより、それぞれ測定した。

2.2 微小電極を用いた河川底泥内 DO 濃度分布の測定

底泥の採取は容積 50mL のプラスチック製シリンジ (直径 3cm) を長さ約 5cm に切断し筒状にした、底泥サンプラーを用いて行った。底泥の形状を崩さぬように底泥サンプラーを底泥に約 4cm 挿入し、上部および下部を密閉することで底泥を採取した。底泥の上部は河川水で満たした。これを直ちに実験室に持ち帰り、河川水を満たしたフローセル(容積 ; 約 800mL)内に、底泥表面がフローセルの底面と同じ高さになるように底泥サンプラーを固定した。エアーポンプとパストゥールピペットを用いて水面に空気を吹き付け、約 2cm/s

の流速を与えた。フローセルは幅 6cm 高さ 3cm のドーナツ型の水路であり、河川水はよどみなく循環した。フローセル内で底泥を約 30 分間馴養した後、本研究室において作成した酸素微小電極を用いて河川底泥内の DO 濃度分布を測定した。微小電極はマイクロマンピュレーター (MM スタンダード Z 昇降ステージ MM-60V-HI および X・Y ステージ MM-60X・Y-HI：中央精機株式会社) に固定し、コントローラドライバ (CAT-D：中央精機株式会社) により制御した。全ての測定は河川水の水温を 25℃ に保ち行った。

照射光強度が河川底泥内の DO 濃度分布に及ぼす影響を解析するためハロゲンランプを用いて底泥表面に光を照射した。照射から約 30 分後、上記と同様の方法で微小電極による測定を開始した。測定終了後照射光強度を変更し約 30 分経過した後、次の測定を行った。照射光強度の指標として光合成光量子束密度 [$\mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$] を光量子計 (BQM 型：藤原製作所) を用いて測定した。

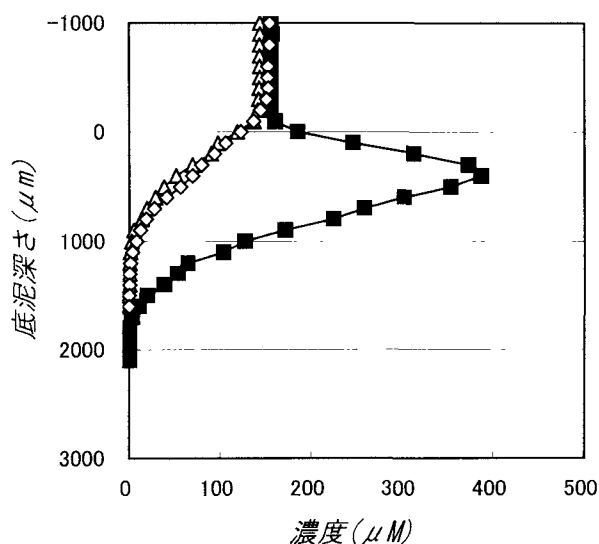
2.3 河川底泥単位体積あたりの O_2 消費活性 ($R(\text{O}_2)$) および全 O_2 消費活性 ($J(\text{O}_2)$) の算出

測定した濃度分布から $J(\text{O}_2)$ ($\mu \text{ mol/cm}^2/\text{h}$) を、河川底泥と液本体間に存在する濃度拡散層内の O_2 濃度分布を濃度勾配 (dC/dx) として、Fick の拡散方程式から算出した。さらに測定した O_2 濃度分布から $R(\text{O}_2)$ を佐藤らの方法に準拠し算出した³⁾。

3 結果と考察

照射強度が河川底泥に及ぼす影響

照射強度が河川底泥内の O_2 濃度分布に及ぼす影響を検討するため照射強度が $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ および $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ の条件における O_2 濃度分布を Fig. 1 に示した。照射強度 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ の O_2 濃度は、河川水中では $145 \mu \text{ M}$ であったものの底泥表面では $120 \mu \text{ M}$ に減少し、底泥内 $1100 \mu \text{ m}$ で枯渇しそれ以深では底泥は嫌気状態になっていた。照射強度 $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ の O_2 濃度は、河川水中では $155 \mu \text{ M}$ であったものの底泥表面では $185 \mu \text{ M}$ に増加し底泥内 $400 \mu \text{ m}$ では約 $390 \mu \text{ M}$ にまで増加し、その後底泥内 $1800 \mu \text{ m}$ で枯渇しそれ以深では底泥は嫌気状態になっていた。その後、照射強度 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ の条件で底泥を培養し再度 O_2 濃度を測定したところ、 O_2 濃度分布は光照射前に測定した結果と同様であった。これらの測定



- ◇：照射強度 前 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$
- ：照射強度 $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$
- △：照射強度 後 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$

Fig.1 河川底泥内 O_2 濃度分布

結果から Fick の拡散方程式を用いて計算された $J(\text{O}_2)$ は、照射強度 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ の時は $0.085 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ 、照射強度 $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ の時は $-0.479 \mu \text{ mol/cm}^2/\text{s}$ であった。このことから照射強度 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ では O_2 は河川水から底泥内へ輸送され消費されていたが、照射強度 $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ では生成され底泥から河川水へ輸送されていたことがわかる。底泥表面で O_2 の生成つ

まり光合成が起きていたことがわかった。

さらに $R(O_2)$ を実測した O_2 濃度分布より求め、その結果をFig. 2に示した。この計算結果から、照射強度 $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ では底泥表面から $500 \mu \text{ m}$ までに O_2 の生成が見られ、その $R(O_2)$ は最大 $27 \mu \text{ mol/m}^3/\text{s}$ であった。また Fig.2 の斜線部で比べると光合成が生じ O_2 濃度が増加した照射強度 $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ では、光合成が起きなかった照射強度 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ よりも $R(O_2)$ が増加していることがわかった。この原因としては暗条件下で硫化鉄等の懸濁態の還元性物質がこの領域に蓄積していたことが考えられる。

4 結論

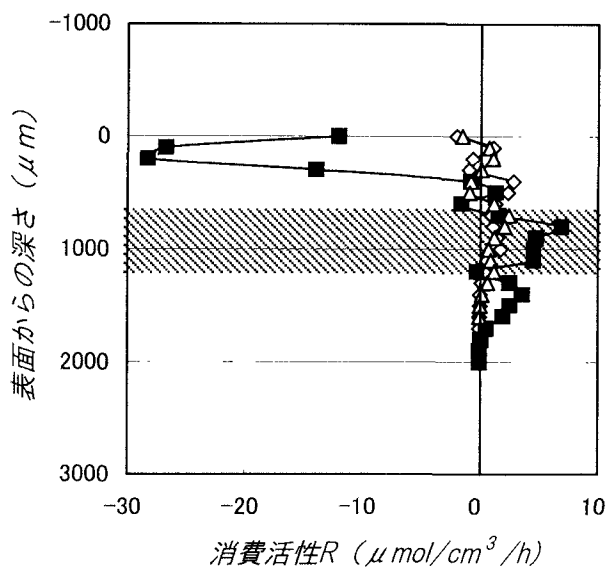
本研究では、 O_2 微小電極を用いて河川底泥内の照射強度の違いによる O_2 濃度に与える影響について検討した。

その結果、以下の結論を得た。

- (1) 微小電極を用いることで、 $\mu \text{ m}$ オーダーで河川底泥内の O_2 生成および O_2 消費機構が解析できた。
- (2) 照射強度 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ では、光合成が起こらず、照射強度 $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ では、表面約 $300 \mu \text{ m}$ の領域で光合成が起きた。
- (3) 照射強度 $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$ では、底泥内 $800 \mu \text{ m}$ 付近で $R(O_2)$ が増大することが明らかになった。

5 参考文献

- 1) Jorgensen, B. B. and Boudreau, B. P. (2001) Diagenesis and sediment-water exchange. In The benthic boundary layer (Edited by Boudreau, B. P. and Jorgensen, B. B.), pp.211-244. Oxford University press, New York.
- 2) 小池 勲夫 編 (2000) 海底境界層における窒素循環の解析手法とその実際、社団法人産業環境管理協会。
- 3) 佐藤 久、岡部 聡、渡辺 義公 (1999) 微小電極および FISH 法を用いた生物膜内アンモニア酸化細菌菌体密度および活性分布に及ぼす流入基質 C/N 比の影響評価、水環境学会誌、22(9)、763-769。



◇ : 照射強度 前 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$

■ : 照射強度 $2000 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$

△ : 照射強度 後 $10 \mu \text{ mol photons / m}^2/\text{s}$

Fig.2 O_2 消費活性分布