

2. 底泥－水間の物質移動に関する調査

研究予算：運営費交付金（治水勘定）

研究期間：平 12～平 17

担当チーム：水循環研究グループ（水質）

研究担当者：鈴木穰，津森ジュン

【要旨】

本調査は、富栄養化対策の観点から底泥－水間の栄養塩類の移動現象を解明することを目的としている。

平成 16 年度はダム貯水池における底層環境改善実験、及び、採取した底泥サンプルを用いた栄養塩溶出試験や酸素消費速度試験などを行った。その結果は以下に示す通りである。

- 1) 平成 15 年度に引き続き貯水池底層への酸素供給実験を行い、水柱の水温、DO 及び ORP をセンサーで連続観測するとともに、酸素供給の有無による水柱の酸化環境と栄養塩濃度の変化を観測した。この結果、好氣的環境でのリンの溶出抑制と嫌氣的環境でのリン溶出の傾向が確認され、また、指標としての ORP の有効性が示唆された。
- 2) 高濃度酸素水の供給前後で底泥試料を採取し、静置状態・嫌気条件で溶出試験を行った結果、底泥への酸素供給によって底泥の $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶出ポテンシャルが低下する傾向が把握できた。
- 3) 貯水池底泥を用いた振とう回分溶出試験を行い、栄養塩類の溶出速度と溶出ポテンシャルに及ぼす諸因子の影響を定量的に評価した。その結果、嫌気条件下では初期リン溶出速度が顕著に大きいことが、2 日間ほどでその溶出は終了すること、溶出リンは底泥中では Fe などと結合していたと考えられること、好気条件においても緩速ながらリンは溶出し、最終的に嫌気条件における溶出量の 25～50%程度まで溶出することが明らかになった。

キーワード：底泥，栄養塩，溶出，DO，ORP，モニタリング

1.はじめに

流域からの汚濁負荷の他に、底泥からの汚染物質の溶出が水質改善の遅れの原因となっており、また同時に、棲息する生物環境にも悪い影響を与えている。効果的な底泥の対策を立てるため、また、将来の水質を予測するために、底泥に含まれる栄養塩類等の汚染物質の変化機構を解明し、底泥が水質に与える影響を評価する手法の確立が求められている。

このため本調査においては、①底泥からの栄養塩などの溶出機構の解明、②底泥から水への栄養塩等溶出量推定方法の提案、③底泥からの栄養塩等の溶出量推定のための試験方法の提案、を達成目標として研究を行っている。

16 年度は、上記達成目標のうち、①に関して、溶出機構に影響する要素の明確化と溶出速度の把握を行うため、「貯水池底泥中栄養塩類の形態と溶出特性」の関係を検討し、②に関して、底層環境条件から溶出量を推定する方法を開発するため、「底層環境の相違による底泥性状の変化」について調査し、③に関して、溶出量推定に用いる指標を検討するため、「溶出量推定のためのモニタリングシステムの開発」を実施した。

2.調査の内容

2.1 溶出量推定のためのモニタリングシステムの開発

底泥からの栄養塩類などの溶出量を推定するため、14 年度より湖沼等の現地における水柱及び表層底泥のモニタリングシステムを検討している。これは、水温、DO 及び ORP センサ等による連続測定を行うことにより貯水池内環境を把握し、その結果から栄養塩類の溶出を推定するとともに、測定結果を活用した効率的な運転制御を行いながら、高濃度酸素水を底層部に供給することにより底層環境を改善することを目的としている。本実験は、(独)土木研究所、横河電機(株)と松江土建(株)の共同研究として実施している。

三春ダム牛楨前貯水池において平成 15 年 7 月から 9 月に実施した高濃度酸素水による底層環境改善システム¹⁾の結果に関し、現地実験と水温、DO 及び ORP センサーによる連続モニタリングの値と栄養塩類の溶出量との関係について検討を行った。モニタリング装置等の配置を図 1 に示す。

また、実験条件を表 1 に示す。Run1 では、吐出流量 $90\text{m}^3/\text{h}$ 、酸素供給は行わずに運転を行い、続く Run2 において酸素供給を開始した。溶解装置出口で測定した吐出水の DO は、運転開始から約 5 時間で $50\text{mg}/\text{l}$ に達し、その後は概ね $50\sim 60\text{mg}/\text{l}$ で推移した。Run3 では高濃度酸素水の吐出量を $30\text{m}^3/\text{h}$ に低下させ、攪拌および酸素供給の効果を調べた。Run4 では装置の運転を全面的に停止し、攪拌も酸素供給も行わない状態での水質変化を調査した。

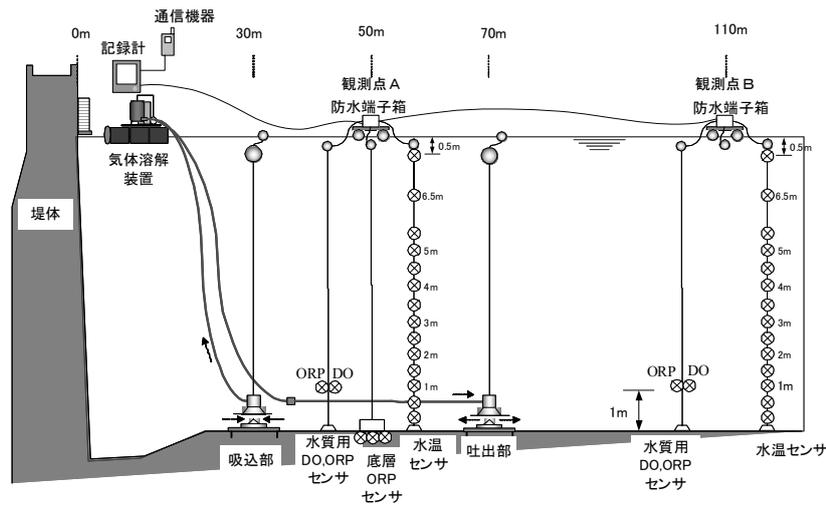


図-1 連続測定装置の概要

表-1 実験条件と稼働状況

Run No.	期間	日数	吐出流量 (m ³ /h)	酸素供給	稼働時間 (h)	稼働時間率 (%)
1	7/23~7/28	6日間	90	無し	59	47.9
2	7/30~8/12	14日間			142	44.6
3	8/12~8/19	8日間	30	有り	151	90.4
4	8/20~9/2	14日間	0	無し	0	0
5	9/3~9/18	16日間	30	有り	323	88.9
6	9/19~9/25	7日間	0	無し	0	0

Run5 では再度、高濃度酸素水の吐出量を 30m³/hとして運転を行い、酸素供給が底層水質に与える影響を調べた。Run6 は、Run4 と同様に酸素消費過程を調査するため、装置の運転を停止した。

Run2 では水温による自動制御の結果、稼働時間率（実験期間に対する装置運転稼働時間の割合）が約 45%となる間欠運転となった。Run3 及びRun5 では流量を 30m³/hとしたところ、稼働時間率が約 90%とほぼ連続運転となった。

2.1.1 水温、DO 及び ORP の経時変化

図-2 に B 地点の水温と DO の経時変化を示す。表層部は 0.5m 水深、中層部は 3.0m 水深、そして底層部は吐出口開口部がおおよそ 5.8m 水深に位置することから吐出高さの上下となる 5.0m と 6.0m 水深での値をプロットしている。

吐出流量の大きな Run1 および Run2 において、底層 5.0m と 6.0m 水深の水温が同程度になっていたことから装置の稼働により底層水が攪拌混合されたものと推測される。しかし、水深 3.0m の水までも混合されることはな

かった。一方、吐出流量を低下させた Run3 と Run5 では、底層 5.0m と 6.0m 水深で水温が異なっていたことから、水深 6.0m 付近の底層水のみが流動していたと考えられる。なお、Run5 最終日において、全水深でほぼ同程度の水温となったが、この原因は 9 月 13 日から 17 日の降雨と、平均気温の低下により循環期に入ったことによると考えられる。

Run2 の開始により、それまで中層 3.0m 以深でほぼ 0 であった DO が、底層部 5.0、6.0m において上昇した。このため、表層から底層に向けて好気、嫌気、好気の互層の溶存酸素構造が形成された。なお、Run3 後半で中層 3.0m の DO が上昇しているが、これは降雨流入により表層部と中層部が混合したことによると考えられる。その後、運転停止に伴い、Run4 では水深 6.0m、5.0m、3.0m の順に下層より再び酸素が減少する傾向を示した。

ORP の変化は、底層 5.0m、6.0m の DO が 0mg/l となるよりも遅れて生じており、実験期間中の観測では、常に DO 変化よりも遅れて ORP が変化する傾向が見られた。

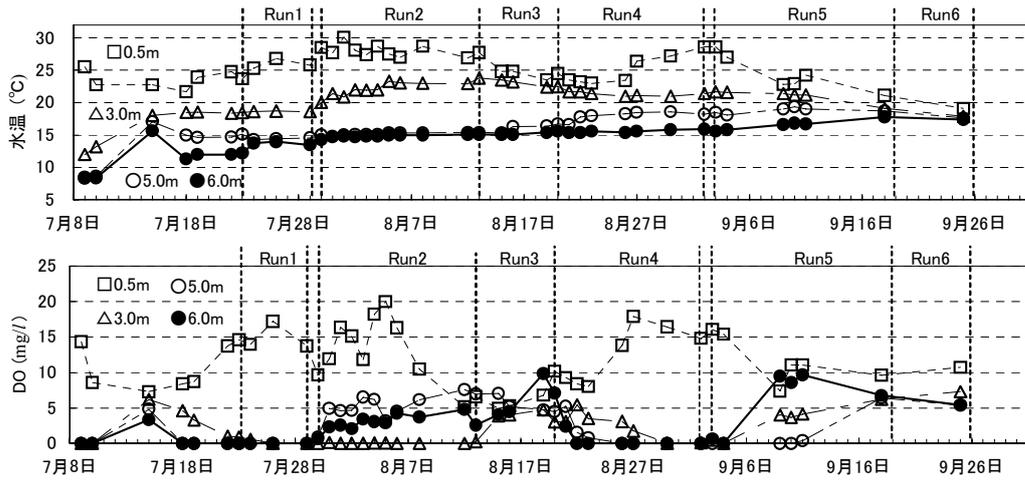


図-2 B地点の表層 0.5m, 中層 3.0m及び底層 5.0, 6.0m水深での水温, DO濃度の経時変化

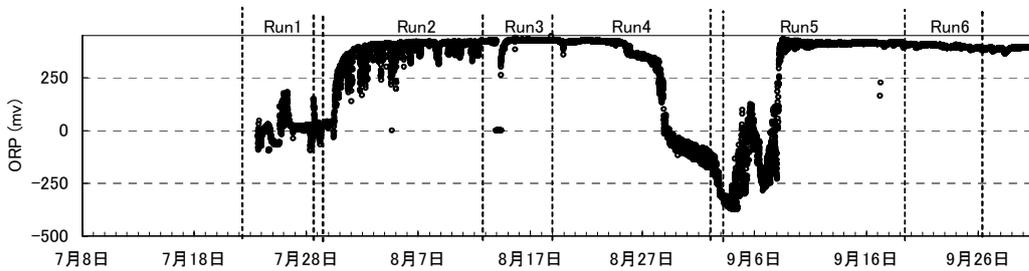


図-3 ORPの経時変化(B地点の湖底より1m上での連続観測結果)

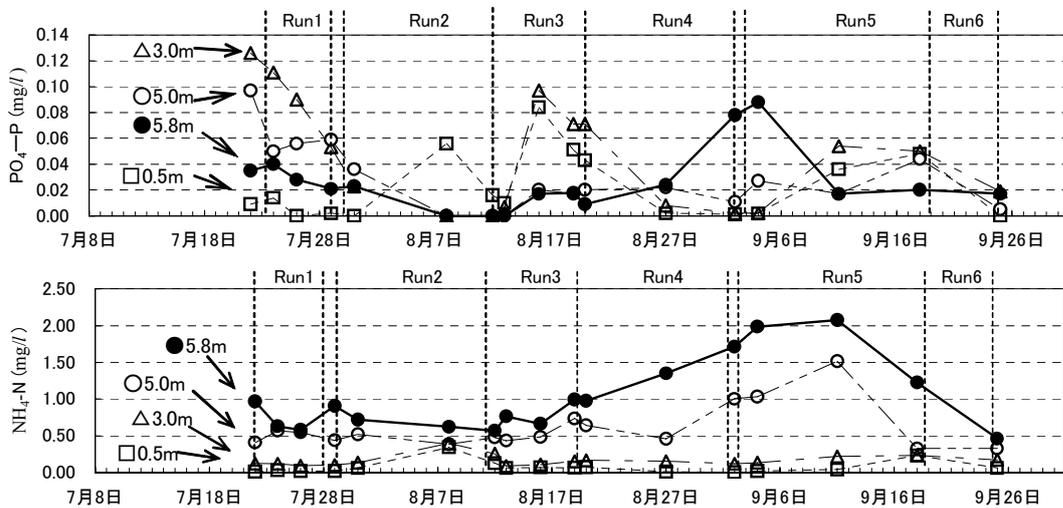


図-4 B地点の表層 0.5m, 中層 3.0m及び底層 5.0m, 5.8m水深での $PO_4\text{-P}$, $NH_4\text{-N}$ の経時変化

2.1.2 底層環境の変化による栄養塩類濃度の変化

図-4に、B地点の $PO_4\text{-P}$, $NH_4\text{-N}$ の経時変化を、表層0.5m, 中層3.0m, 底層5.0mと5.8mの各水深における測定結果について示す。

底層5.8mの $PO_4\text{-P}$ 濃度はRun2開始によって低下し、酸素供給中は0.02mg/l以下がほぼ維持された。しかし、酸素供給を停止したRun4においては、 $PO_4\text{-P}$ 濃度は上昇

し、最高で約0.09mg/lに達した。このように酸素供給により $PO_4\text{-P}$ 溶出濃度の管理が可能であり、直接的にはDO濃度が指標となる。しかし、リンの溶出減少傾向は直上水のORPと、より相関があるように見受けられるので、今後指標としての検討を進める必要がある。なお、表層や中層で高い $PO_4\text{-P}$ 濃度が観測されることがあったが、これは主に降雨に伴う流域からの負荷によると考えられ

る。

NH₄-N についても、酸素供給により底泥からの溶出が抑制される傾向を示したが、その程度はPO₄-Pほどには顕著でなかった。

2.2 底層環境の相違による底泥性状の変化

2.2.1 調査方法

高濃度酸素水の供給による底泥性状の変化を調べるため、平成16年7月から9月にかけて表-2に示す条件にて実験を行った。図-5に示した牛糞前貯水池の調査地点AとBにおいて、酸素供給実験(Run1)開始前の平成16年7月26日と酸素供給開始9日目の8月5日および酸素供給停止17日目の8月23日、酸素供給実験(Run2)再開後25日目の9月24日の計4回、底泥を採取した。なお、高濃度酸素水の吐出地点および湖水の吸込み地点は図-5に示すとおりである。

表-2 実験条件と稼働状況

Run No.	期間	日数	吐出流量 (m ³ /h)	酸素供給	稼働時間 (h)	稼働時間率 (%)
1	7/28~8/6	10日間	90	有	201	83.6
2(1)	8/30~9/8	10日間	90	有	212	88.2
2(2)	9/9~10/1	23日間	90	有	48	8.7

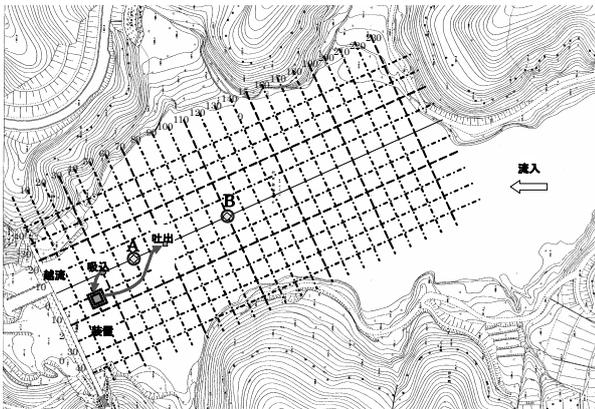


図-5 調査地点の概要

KB型柱状採泥器(離合社製)を用いて、アクリル製円筒型カラム(直径4cm×高さ100cm)に厚さ30cmの底泥を採取した。各地点3本を採取して実験室に持ち帰り、2本は溶出実験(好気条件、嫌気条件)に、残りは酸素消費速度実験に供した。溶出実験と酸素消費速度実験は20°Cの恒温室にて図-6に示す実験装置を用いて行ったが、底泥上に満たした水は、貯水池の湖底上0.5mから別途採水した現地水を0.45μmのメンブレンフィルターにてろ過したものを用いた。

溶出実験においては、直上水を置換後、Air曝気による好気条件(DO8mg/L以上)と窒素曝気による嫌気条件(DO2mg/L以下)で実験を開始した。分析用試料の

採取は、実験開始日を0日目とし、1、2、3、4、7、9、12、15、20日目を目安に実施した。採水した試料は、オートサンプラーにて、NH₄-N、NO₂-N、NO₃-N、TN、PO₄-P及びTPの分析を行った。また、採水時には、水温、DO、pH、ORPを測定した。

酸素消費速度実験においては、溶出実験と同様に、別途採水した現地水(飽和水)に置換し、気相に窒素パージを行いながら、DO、pH、ORPの測定を0、1、2、3、4、7、10日目に実施した。

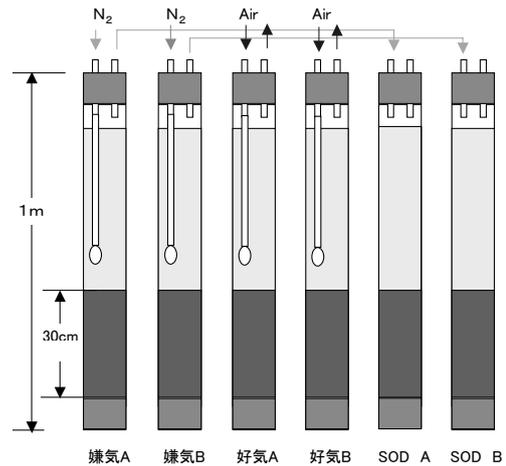


図-6 溶出実験装置の概要

2.2.2 実験結果

(1) 底泥溶出実験

調査地点AとBにおける溶出実験の結果をPO₄-P、NH₄-Nについて図-7に示す。また、嫌気条件における溶出速度(5日までの初期および20日目までの期間から算出)を表-3に、PO₄-P溶出速度を図示したものを図-8に示す。

嫌気条件における底泥からのPO₄-P溶出速度は、初期の値が、20日目までの平均的な溶出速度に比べて1.0~1.6倍のやや大きい値を示した。A、B地点ともに、酸素供給開始前に比べ、酸素供給開始9日目の底泥において溶出速度は低い値となり、高濃度酸素水の供給による底泥表面の改善効果が認められた。また、吐出口に近いA地点においてその効果は大きく、酸素供給停止17日目の底泥においても、PO₄-Pの溶出速度は酸素供給開始9日目の溶出速度と同等であった。これは酸素供給により酸化状態となった底泥の表面性状が、酸素供給停止後もしばらく維持されていたことによると考えられる。

酸素供給再開25日目(9月24日)の底泥においては、B地点において高濃度酸素水の供給による効果が再度認められたものの、A地点では溶出速度が高い値を示した。これは酸素供給実験(Run2)時に、吐出水による底泥の巻き上げが生じ、底泥表面の上下置換による影響と9

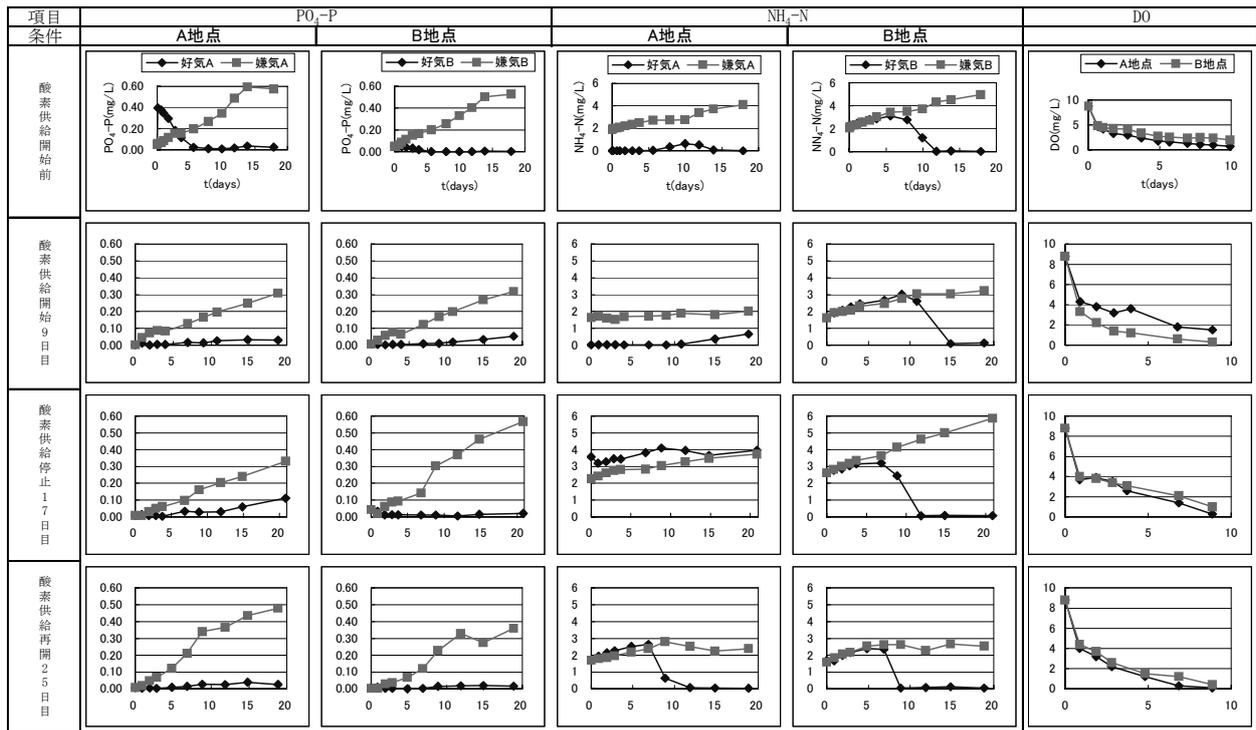


図-7 溶出実験および酸素消費速度実験の結果

表-3 溶出実験結果 (嫌気条件)

条 件	PO ₄ -P mg/m ² /day		NH ₄ -N mg/m ² /day	
	A地点	B地点	A地点	B地点
①酸素供給開始前	14.8(17.5)	13.3(19.3)	53.3(89.9)	76.5(134.6)
②酸素供給開始9日目	7.7(12.5)	8.9(10.6)	9.8(6.5)	46.7(98.5)
③酸素供給停止17日目	7.3(8.6)	13.0(9.9)	30.7(83.1)	71.7(109.2)
④酸素供給再開25日目	14.2(17.1)	10.6(10.0)	21.7(70.3)	23.2(137.4)

* () 内は初期溶出速度

表-4 底泥酸素消費速度

条 件	酸素消費速度 mg/m ² /day	
	A地点	B地点
酸素供給開始前	3.7×10 ³ (237)	3.6×10 ³ (181)
酸素供給開始9日目	2.9×10 ³ (223)	3.7×10 ³ (202)
酸素供給停止17日目	3.8×10 ³ (274)	3.5×10 ³ (233)
酸素供給再開25日目	3.5×10 ³ (314)	3.2×10 ³ (307)

* () 内は2日目以降の酸素消費速度

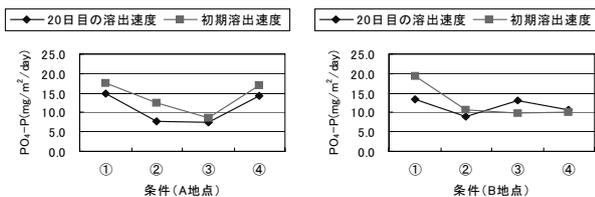


図-8 PO₄-Pの溶出速度 (地点比較)

月9日以降、底層における水深方向の水温差が小さくなり、過度の混合を防止する目的で設置された酸素供給制御装置が作動したため、酸素供給稼働時間が短くなったことによるものと考えられる。

NH₄-Nの溶出速度は、酸素供給開始前に比べ、酸素供給開始9日目のA、B地点ともに低い値を示した。また、A、B地点とも、酸素供給停止17日目の溶出速度は一時的に上がったが、酸素供給再開25日目には溶出速度が下ったことから、底泥への酸素供給により、底泥の表面

性状がNH₄-Nを放出しにくい状態になっていたことが示唆される。

なお、好気条件においては、嫌気条件に比べPO₄-Pの溶出が顕著に抑えられていたことから、PO₄-PはFe、Mn等の酸化状態にあるイオンとの結合によって、溶出しにくくなっていたと考えられる。

(2) 底泥酸素消費速度実験

酸素供給実験開始前後の底泥を用いた酸素消費速度実験の結果を図-7に示す。D0はそれぞれ初期の1日間で急減し、その後は緩やかに低下した。これより、主な酸素消費は初期1日間で起こったことが確認された。底泥の初期酸素消費速度を表-4に示す。酸素供給前後において、A、B地点とも、初期酸素消費速度に大きな差は見られなかった。

これら高濃度酸素供給前後の底泥を用いた溶出実験

と酸素消費速度実験の結果より、底泥への酸素供給は、底泥の $\text{PO}_4\text{-P} \cdot \text{NH}_4\text{-N}$ 溶出ポテンシャルを低下させることができるが、酸素消費ポテンシャルは低下させることが難しいことが明かになった。また、 $\text{PO}_4\text{-P}$ については、好気条件によって顕著に溶出速度が抑えられる結果が得られた。

2.3 貯水池底泥中栄養塩類の形態と溶出特性

底泥から溶出する栄養塩類は閉鎖性水域の富栄養化に大きく関与している。利水と水質保全の観点から、底泥中における栄養塩類の形態と含有量、好気と嫌気下における溶出ポテンシャルを的確に評価することが、対象水域に適した制御・改善技術を講じる上で有効と考えられる。本研究では、国土交通省直轄の三春ダム牛糞前貯水池を調査対象域として、コア採泥器にて採取した底泥を用いた回分式溶出実験を行い、窒素やリンの溶出挙動が好気、嫌気、水温、底泥の深さ方向での位置、時期などによって、どのように変化するかを溶出速度と溶出量の視点から検討した。また、採取した底泥に対する有機物、窒素及びリンの含有量とリンの形態などの性状項目を分析することにより、同水域における底泥性状の鉛直分布と季節変化特性を評価し、その上で、回分式溶出実験の結果と関連付けることを通じて、底泥による栄養塩類の溶出ポテンシャルを考察した。ここでは、リンの結果について報告する。

2.3.1 実験方法

国土交通省東北地方整備局所管の三春ダムの牛糞前貯水池を調査対象域とした。本ダムとの分離堰からそれぞれ50m, 150m, 230m離れた貯水池内のA, B, Cの3地点を対象に、2003/12, 2004/1, 2004/3, 2004/5, 2004/7及び2004/10の計6回で直径4cmのコアサンプラーによる採泥をそれぞれ行った。採取した底泥コア(厚さ約35cm)を窒素雰囲気の中で2cmずつ切り出し、含水率、強熱減量、炭素、窒素及びリンの分析に供した。ただし、リンについては、全リン、有機態リン、無機態リン及び難溶性リンのほか、結合型の無機態リンとして、Ca型リン、Al型リン、Fe型リンに分画した。

回分式溶出実験は底泥スラリーを用いて嫌気と好気の下で行った。底泥は表層0~2cm, 中層14~16cm及び下層28~30cmの3層(以下、それぞれSL, ML及びBLと称す)とした。各々の底泥層の遠沈泥を2g秤とって300mlのpH調整済みのMilli-Q水(嫌気の場合では脱酸素済みのMilli-Q水)を入れた反応器(500mlの三角フラスコ)に加えたのち、反応器を10秒程度激しく振り混ぜ、光を遮断した条件下で振盪(120rpm)を開始させた。実験期間中

における好気と嫌気の保持状況を確認するため、反応器内における溶存酸素(DO)の濃度を断続的に測定した。好気実験の場合には、DOの値が8.5 mg/L付近で変動し、振盪攪拌により酸素が十分に供給されていたこと、また、嫌気実験の場合には、湿潤窒素ガスを混合液中にまで連続的に導入することにより、DOがないことを確認した。水温は20°Cに設定した。

所定の時間間隔で反応器から混合溶液を採取し、遠心分離(3000rpmで3分間)・ろ過(0.45 μm のPTFEフィルター)の後に、ろ液中の窒素($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$)とリン($\text{PO}_4\text{-P}$)を定量した。

2.3.2 実験結果

図-9に、好気と嫌気下における $\text{PO}_4\text{-P}$ の経時変化を示す。 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出濃度は好気に比べて嫌気の方が、また、下層に比べて上層と中層底泥の方がそれぞれ高い値を示している。リンの溶出濃度は初期において直線的に上昇し、その後、徐々に一定の値に収束していくため、直線の勾配を初期溶出速度とみなし、その収束値を最大溶出量とみなした。

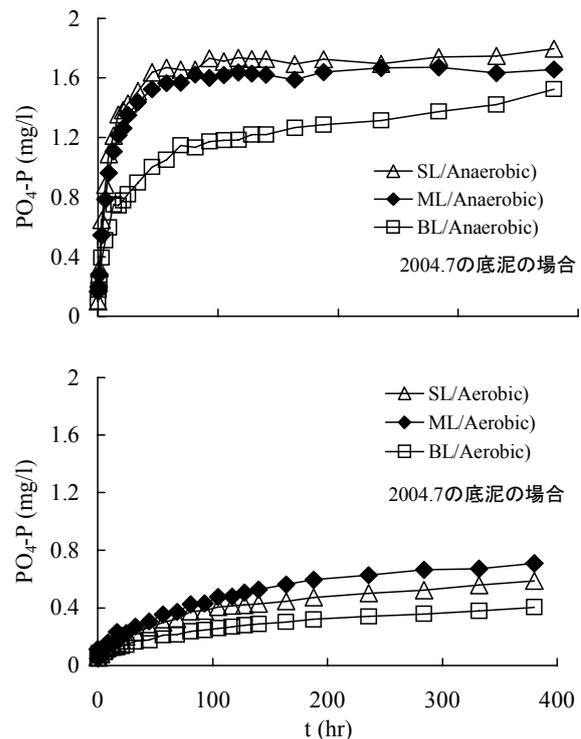


図-9 好気と嫌気下におけるリンの溶出挙動(20°C)

各々の採泥時期におけるリンの初期溶出速度を図-10に、対応の最大溶出量を図-11に示す。好気と嫌気とも、リンの初期溶出速度は2004年1月/好気を除いた殆んどの場合において、上層底泥の方が最も速く、上層・中層・下層の順で遅くなっている。好気と嫌気下における上層

底泥からのリンの初期溶出速度の値はそれぞれ 0.6～7.3 と 9.9～75.5 ($\mu\text{g hr}^{-1}/\text{g-dry SS}$)であり、好気に比べて嫌気の方が著しく速いことがわかった。一方、最大溶出量については、嫌気の方で高い値を示しているが、好気との差は初期溶出速度での差に比べて小さくなっている。好気下でリンが溶出されるのは好気性微生物による底泥中有機物の分解を通じて生じたものと考えられる。それに対し、嫌気下では、嫌気性微生物による有機物の分解によるよりも、硫酸還元菌などの関与によってFeやAlなどの結合型のリンが解離して溶出したことによる寄与が大きいと考えられる。

及びCa-Pであることが推測される。

リンの溶出量とこれら3種類の結合型リンの含有量との関係をそれぞれ回帰分析にて調べたところ、いずれの場合も高い相関は認められないものの、Fe型の方で相関係数が最も高い($r=0.5$)ことが示された。リンの溶出量と含有量の比を見かけの溶出ポテンシャルとして評価すると、上層底泥の場合には、全体の結合型のリン(0.51～1.08 mg-P/g-SS)の約50～100%に相当する分は嫌気条件下で速やかに溶出されたことがわかる。

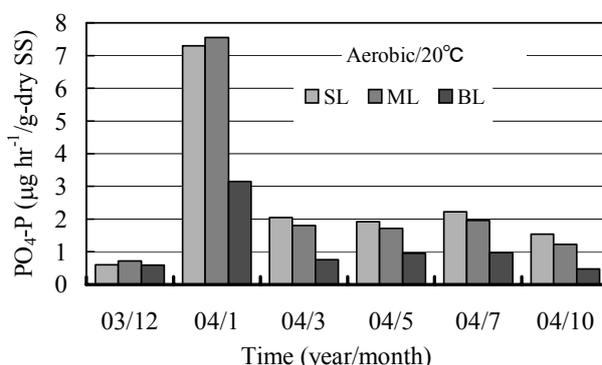
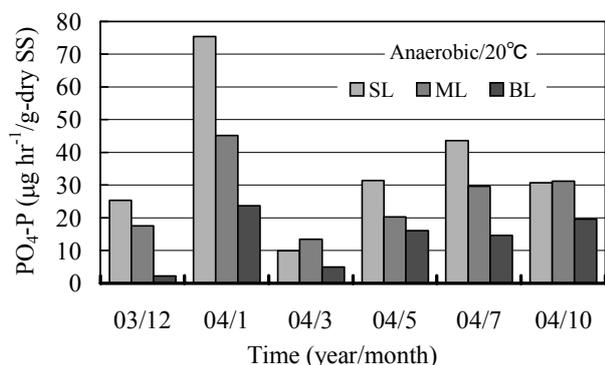


図-10 好気と嫌気下におけるリンの初期溶出速度の季節変化(20°C)

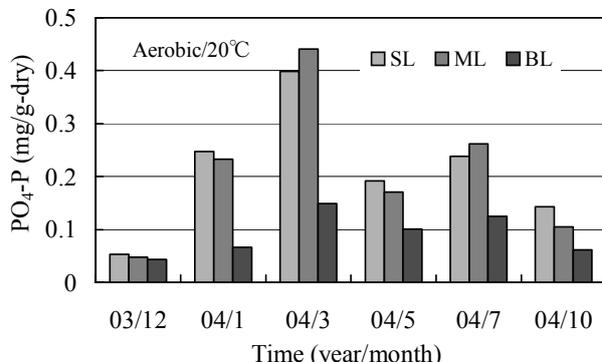
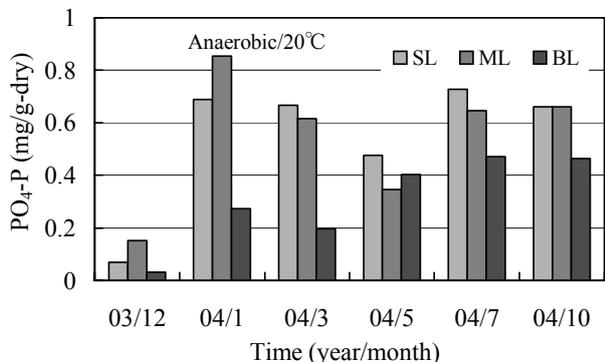


図-11 好気と嫌気下におけるリンの最大溶出量の季節変化(20°C)

図-12 に、嫌気下におけるリンの溶出量と底泥中における全無機態リン、Fe、Al 及び Ca の結合型リン、全有機態リンの含有量との関係を示す。難溶性リンを含めた全無機態リンと有機態リンに比べて、結合型のリンの方で、リンの溶出量との関係を示すプロットが 1:1 line の下方の近い範囲に分布していることは、同結合型のリンが嫌気下で優先的に溶出されたことを示唆している。Fe、Al 及び Ca 単体の標準酸化還元電位(25°C)はそれぞれ 0.771、-2.07 及び -2.84 (V)であり、その値が高い反応では還元態になりやすいことを考えると、対応の結合型リン (Fe-P、Al-P 及び Ca-P) の溶出順位は Fe-P、Al-P

3. まとめ

富栄養化対策の観点から底泥-水間の栄養塩類の移動現象を解明することを目的として、ダム貯水池における底層環境改善実験、及び、採取した底泥サンプルを用いた栄養塩溶出試験や酸素消費速度試験を行い、以下の結果を得た。

1) 貯水池底層への酸素供給実験を行い、水柱の水温、DO 及び ORP をセンサーで連続観測するとともに、酸素供給の有無による水柱の酸化環境と栄養塩濃度の変化を観測した。この結果、好氣的環境でのリンの溶出抑制と嫌氣的環境でのリン溶出の傾向が確認され、また、指標とし

てのORPの有効性が示唆された。

2) 高濃度酸素水の供給前後で底泥試料を採取し、静置状態・嫌気条件で溶出試験を行った結果、底泥への酸素供給によって底泥のP04-P, NH4-N溶出ポテンシャルが低下する傾向が把握できた。

3) 貯水池底泥を用いた振とう回分溶出試験を行い、栄養塩類の溶出速度と溶出ポテンシャルに及ぼす諸因子の影響を定量的に評価した。その結果、嫌気条件下では初期リン溶出速度が顕著に大きい、2日間ほどでその溶出は終了すること、溶出リンは底泥中ではFeなどと結合していたと考えられること、好気条件においても緩速ながらリンは溶出し、最終的に嫌気条件における溶出量の25~50%程度まで溶出することが明らかになった。

以上の結果により、達成目標①「底泥からの栄養塩などの溶出機構の解明」に関しては、溶出機構に影響する要素の明確化と溶出速度の把握を行い、達成目標②「底泥から水への栄養塩等溶出量推定方法の提案」に関しては、底層環境条件と溶出量の関係を明らかにし、達成目標③「底泥からの栄養塩等の溶出量推定のための試験方法の提案」に関しては、溶出量推定のための水質指標の明確化を行った。

なお、本調査は、運営交付金（治水勘定）により実施されたものである。

参考文献

- 1) 佐々木稔, 田中宏明, 李建華, 和田順之輔, 中村圭吾, 柴田省三, 田中克知, 福井真司: 底層環境改善のためのモニタリング技術と活用, 学会誌「EICA」, Vol.7, No.2, pp237-240, 2002.11.
- 2) 細見・須藤: 手賀沼における栄養塩類収支, 国立公害研究所研究報告, 第117号, pp. 69-86, 1988.

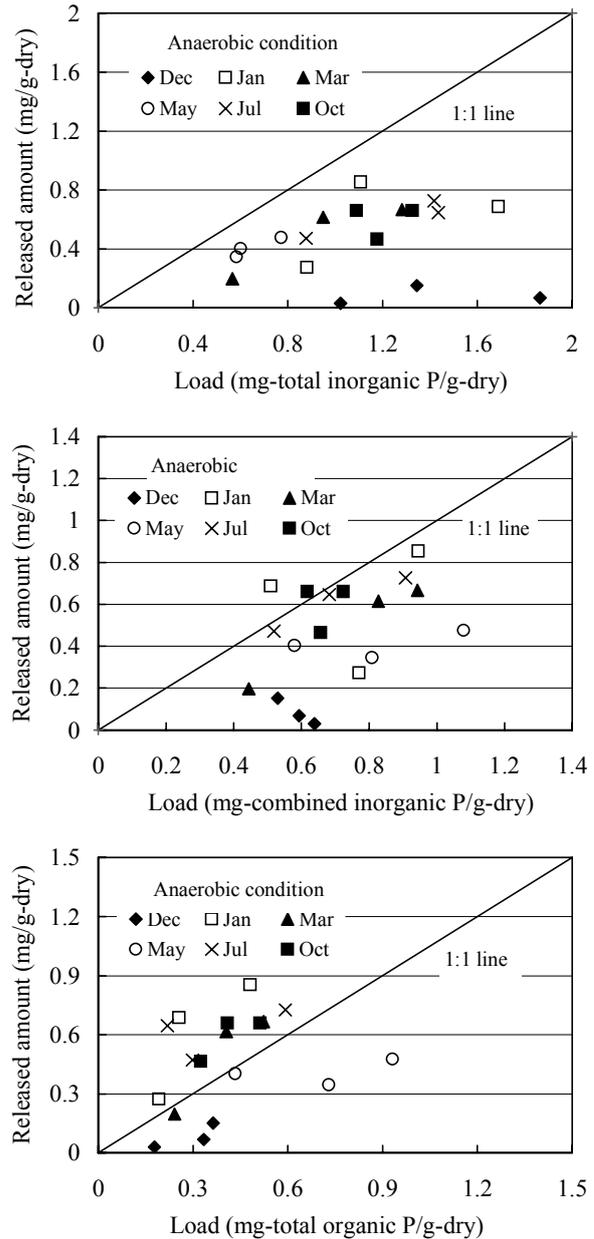


図-12 リンの含有量と最大溶出量との関係(20℃)