

〈研究発表〉

貧酸素化した阿蘇海底層への外海水供給効果 —— 底質による酸素消費とリンの溶出特性に着目して ——

森 颯 人¹⁾, 佐藤 圭 輔²⁾, 矢澤 大 志²⁾
川口 衛¹⁾, 樋口 能 士²⁾

¹⁾ 立命館大学大学院 理工学研究科
(〒 525-8577 滋賀県草津市野路東1丁目1-1 E-mail: rv0048ss@ed.ritsumei.ac.jp)

²⁾ 立命館大学 理工学部
(〒 525-8577 滋賀県草津市野路東1丁目1-1 E-mail: k-sato@fc.ritsumei.ac.jp)

概 要

汽水湖・阿蘇海底層を対象に、貧酸素化した底層水と酸素リッチな外海水とを連続的に交換する実験を行い、水相中の DO がどのように回復するかをモニタリングした。また、この回復過程と底質酸素消費速度 (SOD) やその影響因子との関連性を分析するとともに、底質からのリン溶出特性がどのように変化するかを形態別 (易溶解性, Fe 型, Al 型, Ca 型) に分析した。結果として、リン溶出には交換可能なリン (易溶解性・Fe 型) の含有比率や還元性の強さが影響していることが確認された。SOD は H₂S など化学的な酸素要求の影響により高い値 (1.21~1.71 gO/m²/day) を示したが、1 HRT (1 回) 程度の海水供給によって DO が徐々に回復し、それによりリン溶出も抑制される傾向が確認された。

キーワード：汽水湖、底質酸素消費速度 (SOD)、貧酸素底層水、リン溶出動態 (形態別)、海水交換

原稿受付 2019.7.22

EICA: 24(2・3) 78-83

1. はじめに

排水基準や下水道整備に伴い高度経済成長期に発生した水質汚濁は、徐々に改善されてきたが湖沼における環境基準達成率は依然として低い現状にある。特に汽水湖においては達成率がおよそ 10% と報告されている¹⁾。多くの汽水湖では海水流入の影響を受けて塩分成層が形成され、鉛直混合が阻害されるため底層にて貧酸素化が進行しやすい。それに伴い底層環境は嫌気状態になるため、底質からの栄養塩類の溶出や青潮などの環境問題が発生している現状にある。このような中で一部の水域において底層溶存酸素に関わる環境基準の制定²⁾や、浚渫や覆砂などの湖沼底層環境改善が行われてきた。しかし、それらの改善策により浚渫窪地が発生するなど、必ずしも貧酸素化の改善に至らないケース³⁾や生態系への影響⁴⁾が懸念される等、新しい課題に直面する可能性も報告されており、その効果や機構が十分に評価できていない現状にある。

そこで本研究では、底層環境改善策の 1 つである海水交換の効果の評価するために、貧酸素底層水と酸素飽和海水とを連続的に交換する実験を行い、DO およびリン溶出特性が経時的にどのように変化するかを分析した。DO の回復過程については、底質酸素消費速度 (SOD: Sediment Oxygen Demand) やその影響因子との関係を分析し、一方、リンの溶出過程について

は、底質および底層水 (直上水) の形態別リン濃度を定量することによって、DO 回復との関連性を分析した。一方、現地底質が有するリンの溶出ポテンシャルを評価するため、貧酸素条件下の溶出試験も合わせて実施された。

2. 方 法

本研究では京都府北部に位置する阿蘇海を研究対象水域とした。阿蘇海は天橋立により外海 (宮津湾) から隔てられた閉鎖性汽水湖であり、富栄養化による牡蛎の大量発生や底質の軟泥化などが問題となっている⁵⁾。

阿蘇海における底質サンプリング調査は、夏季 (2017 年 9 月 19-20 日, 2018 年 9 月 19-22 日) および冬季 (2018 年 3 月 24-25 日, 2019 年 3 月 19-20 日) に実施された。サンプリング地点は、阿蘇海に流入する最大河川の野田川河口部 (地点 A)、湾央最深部 (地点 B) および湾奥部 (地点 C) の 3 地点に設定された (Fig. 1)。採泥作業は調査船上から行い、表層底質試料はエクマンバージ採泥器 (宮本理研工業製) を、柱状試料は HR 型不攪乱柱状採泥器 (離合社) を用いてそれぞれ採泥された。また、採泥された試料は不攪乱・冷蔵状態で実験室へ運搬された。

2018 年夏季の表層底質試料は、リンの溶出ポテン

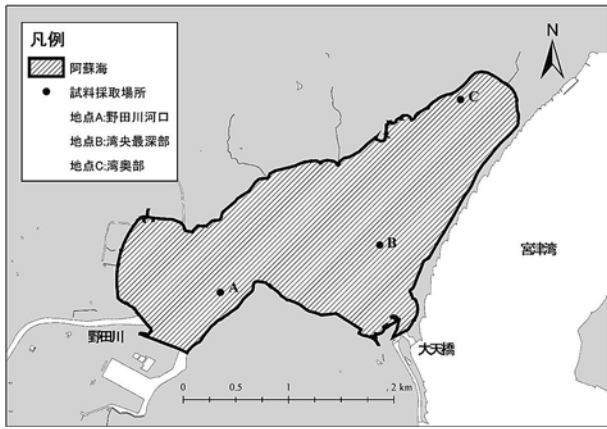


Fig. 1 Sampling points of water and sediment in Aso-kai Lagoon

シャルの分析に用いられた。まず、底質と現地直上水（孔径 $1\ \mu\text{m}$ でろ過および窒素置換済み）とを、底質の重量比が 10% になるように窒素雰囲気下でバイアル瓶（100 mL 容）に封入した。同一条件で用意された 6 つの混合試料を 3 地点分（計 18 試料）用意し、巡回振とう機を用いて攪拌（260 rpm）し続け、規定日数経過後（0, 2, 4, 15, 18 および 21 日後）に、液相（直上水）に対しては $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 H_2S 、AVS、TOC、pH および ORP が、固相（底質）に対しては形態別のリン濃度（易溶解性、Fe 型、Al 型および Ca 型）がそれぞれ測定⁶⁾された。

柱状試料は SOD 測定試験、栄養塩類溶出試験（静置条件）および海水交換試験に用いられた。SOD 測定試験は底質調査法⁷⁾を参考に行い、不攪乱状態の採泥管をそのまま利用して 20°C 恒温環境において実施された。柱状試料の水相部分は、試験開始時に現地直上水（孔径 $1\ \mu\text{m}$ GF/B でろ過済み）を十分に曝気した海水に全て置換し、水相上端は外部からの酸素供給を断つために流動パラフィンで遮断した。また、柱状試料の泥相が乱れない程度に水相上層を連続的に攪拌（40 rpm）し、水相中層に設置された DO 計（PS-2196、島津理化製）にて DO の経時変化が測定され

た。本試験においては、一般に、試験開始直後に化学的な DO 消費が優先され、その後生物学的な DO 消費が優先するため、DO の消費速度は時間と共に漸減していく⁸⁾。SOD の算出には、序盤の DO 消費量（6～10 時間）が一般的に用いられているため、本研究においてもこれに倣って 10 時間あたり DO 消費量を利用した。

SOD 測定試験後の柱状試料に対して栄養塩類溶出試験（静置・貧酸素条件）が実施された。本試験は 1 週間程度継続され、一部を除いて 5 日目までの毎日と 7 日後にそれぞれ直上水の採水（100 mL/回）を行った。採水は貧酸素条件を維持しながらガラスシリンジとチューブを用いて行い、採取後速やかに pH、ORP、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ および H_2S が測定された。

次に海水交換試験には、2018 年夏季および冬季の柱状試料が用いられた。栄養塩類溶出試験後に、直上水中のリン濃度が概ね平衡状態に達したと判断された試料に対して試験を行った。現地で採水された直上水（孔径 $1\ \mu\text{m}$ でろ過済み）を十分に曝気し、これを外海水と見立てて、貧酸素化している柱状試料内の直上水と一定流量（ $0.6\sim 0.9\ \text{mL}/\text{min} \approx 0.05\sim 0.07\ \text{vol}\%/ \text{min}$ ）で交換した。流量の設定条件については、SOD 測定試験の結果を参照して決定した。給排水は電動ポンプを用い、供給水海水が直接排水されないように、水相内の供給水流入口のチューブ先端は排水口のそれと一定距離の位置に設置された。また、試料内の直上水濃度を均一化するため、底質泥相が攪乱されない程度に水相上層を攪拌（40 rpm）しながら、水相中層に設置された DO 計（PS-2196、島津理化製）を用いて DO の経時変を測定した（Fig. 2）。夏季試料に関しては試験開始後 1, 3, 4, 6, 12, 20 および 24 時間に、冬季試料に関してはリン溶出動態を把握するために、試験開始後 0, 1, 2, 3, 4, 11, 24, 48 および 96 時間に採水（100 mL/回）を行って、pH、ORP、 $\text{PO}_4\text{-P}$ および H_2S が測定された。

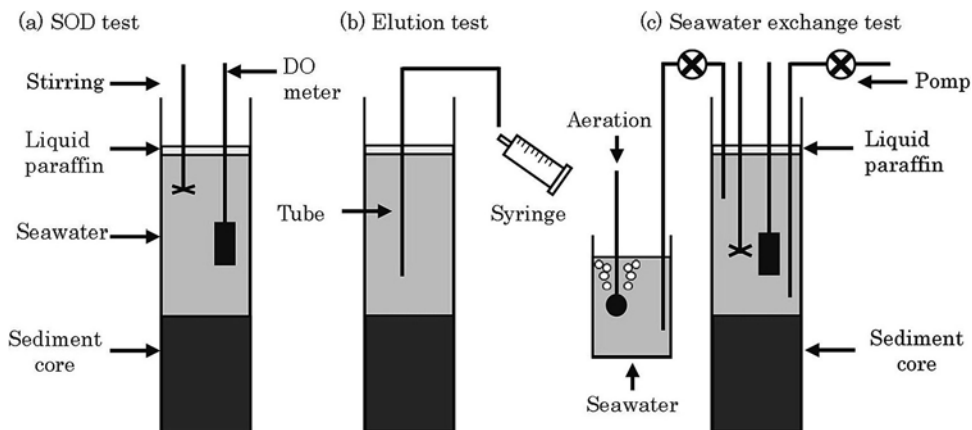


Fig. 2 Experimental and operation methods: (a) the SOD test, (b) the elution test, in the steady state condition, (c) the seawater exchange test.

3. 結果

3.1 底質からのリン溶出試験

溶出試験（振とう攪拌）により得られた、底質からのリン溶出ポテンシャルおよび底質中の形態別リン変化を **Fig. 3** に、DOC および AVS の経日変化を **Fig. 4** に示した。リン溶出量は、最終的（21 日目）に 0.5~0.9 mg/L 程度となり、初期濃度に比べれば数倍~5 倍程度まで上昇する結果が得られ、そのポテンシャルは大きいことが確認された。本試験中には pH がやや減少（8 程度から 7.5 程度）し、TOC および AVS が増加している傾向が得られたことから、嫌気分解の進行に伴って Fe-P を含む易溶解性リンからの移行と溶出が促進され、水相中リン濃度の上昇に寄与したものと推察された。一方、溶出過程（経日変化）の結果からは、金属態リンの変化も同時に寄与している可能性が示唆され、振とう速度（260 rpm）の影響も含めて試験系の検討が必要であると考えられた。

もう一方の栄養塩類溶出試験（静置条件）における測定結果を **Fig. 5** 示した。夏季・冬季共に湾中央最深

部（地点 B）においてリン溶出量は最大値を示した。リン溶出量と ORP には負の相関があることが知られているが⁹⁾、実際に地点 B は最深部であり長期間にわたって強い嫌気状態にあったことが影響していると考えられる。また、底質中の交換可能なリン（易溶解性、Fe 型）が溶出に寄与している¹⁰⁾とされ、地点 B におけるそれらは 1.4 倍程度高いことも本実験で確認された。そのため、底質からのリン溶出には底層環境および底質性状が複合的に影響しているものと推察された。

3.2 SOD 試験とその影響因子

夏季および冬季における SOD 測定結果を **Table 1** 示した。季節間の比較では大差は見られなかったが、地点間の比較では夏季のみに最大 1.4 倍程度の差が確認された。夏季における年度間の差異からは明確な関係が確認できなかったものの、特に 2017 年度夏季の地点 A の底質に関しては、台風出水による堆積物の影響を受けてやや低い SOD になったものと予想された。これらの値にはややバラツキがあるものの、総じて高い水準にあり、琵琶湖の SOD (0.45~1.09

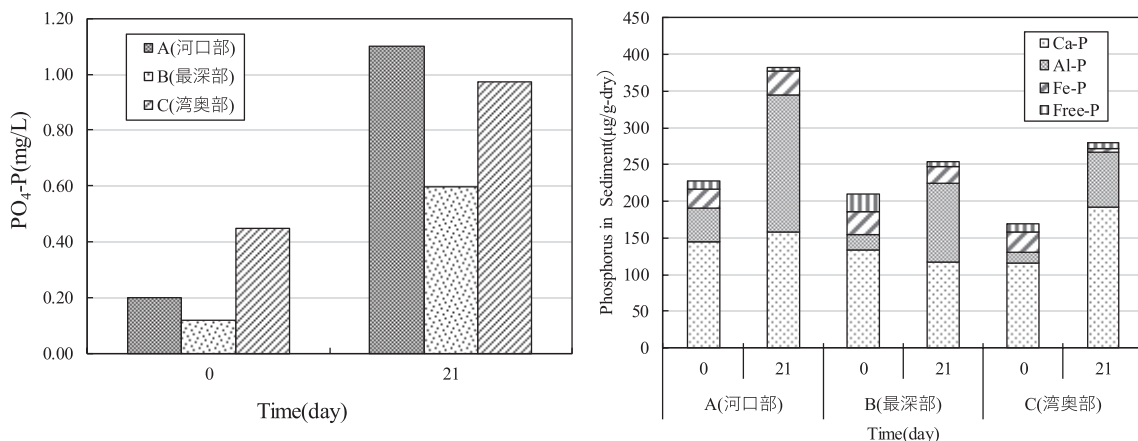


Fig. 3 Experimental result in the elution test (Shaking Condition) : Daily change of 4 forms (*i.e.*, soluble Fe-bound Al-bound Al-bound Ca-bound) of the phosphorus in over-sediment water and sediment

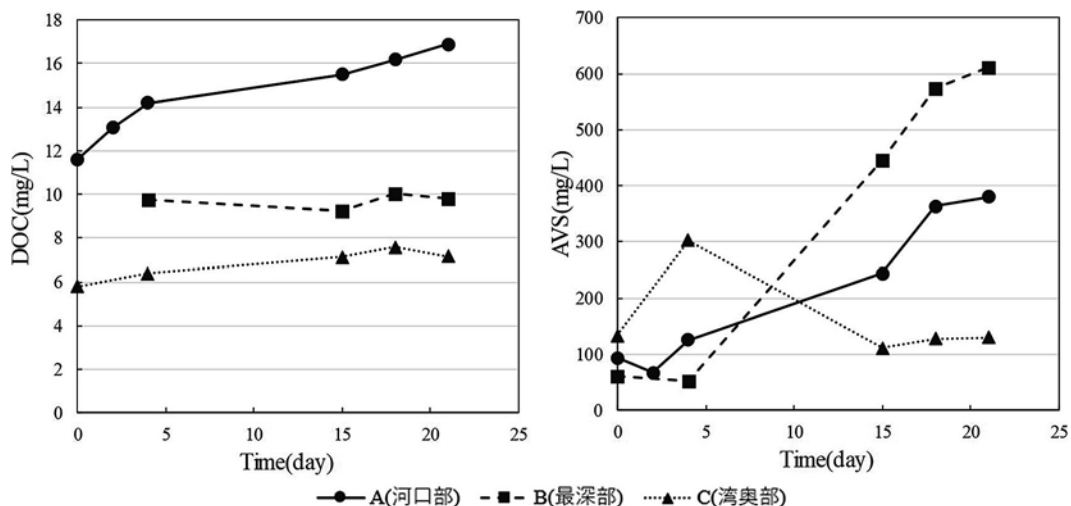


Fig. 4 Experimental result in the elution test (Shaking Condition) : Daily change of DOC and AVS in over-sediment water

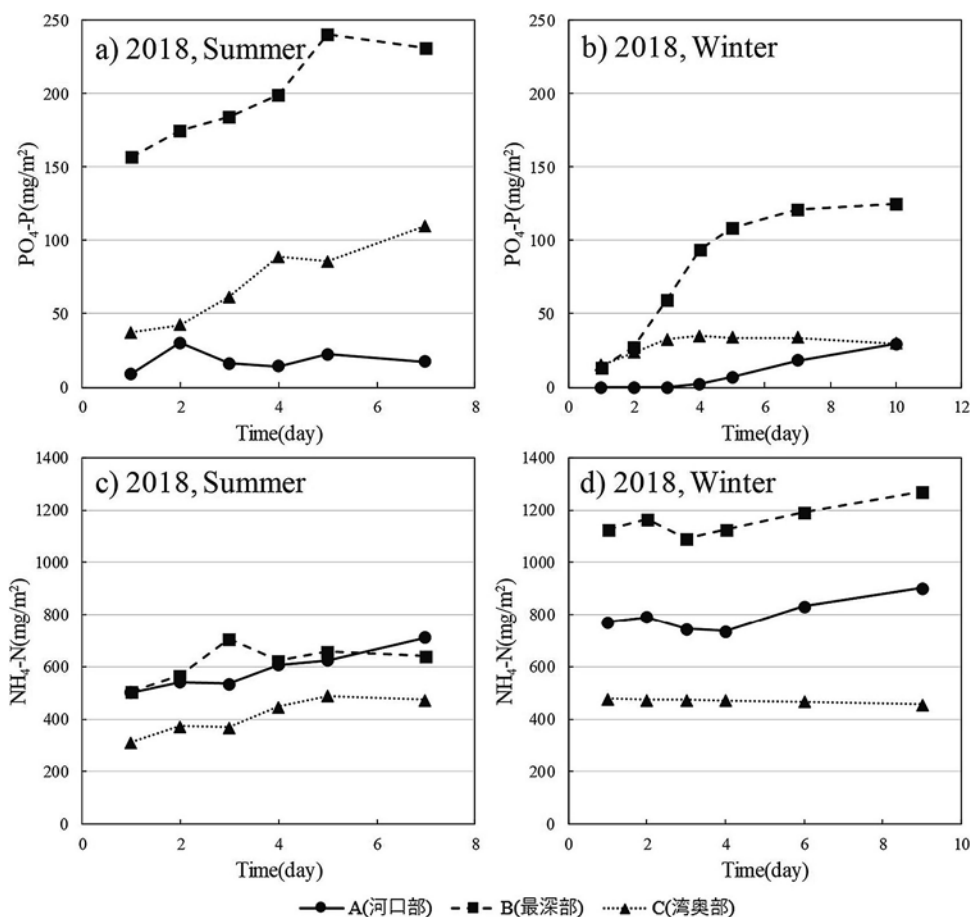


Fig. 5 Experimental result in the elution test (Steady state Condition) : Daily change of $PO_4\text{-P}$ and $NH_4\text{-N}$ in over-sediment water on summer and winter sediments

Table 1 Experimental result in the SOD test on summer and winter sediments

		A (河口部)	B (最深部)	C (湾奥部)	
SOD ($gO/m^2/day$)	Summer	2017	1.21	1.54	1.71
		2018	1.67	1.23	1.38
	Winter	2018	1.47	1.41	1.34

$gO/m^2/day$)¹¹⁾ に比べて 1.5~3 倍程度の値となっていた。汽水湖では海水流入の影響を受けて硫化水素が発生しやすく、それらによる酸素消費が一因となっている。このように、SOD の大きさには底層表層の性状 (含水率や還元物質の含有濃度など) が影響していると考えられ⁹⁾、サンプリング時の現場環境などに留

意して分析する必要がある。

3.3 海水交換試験

Fig. 6 に夏季底質を対象とした海水交換による DO の経日変化を示した。地点 B, C ともに柱状試料中における水相体積の 1 回分相当の交換 (1 HRT) で DO は徐々に回復する傾向を示した。海水交換に伴い試料中の H_2S や $NH_4\text{-N}$ が速やかに検出されなくなったことから、主に化学的酸素要求関連物質 (TOD 成分) が優先的に酸化されたと考えられ、その量は曝気後の海水 8 mg/L 程度 (水相体積相当) と同等と推定

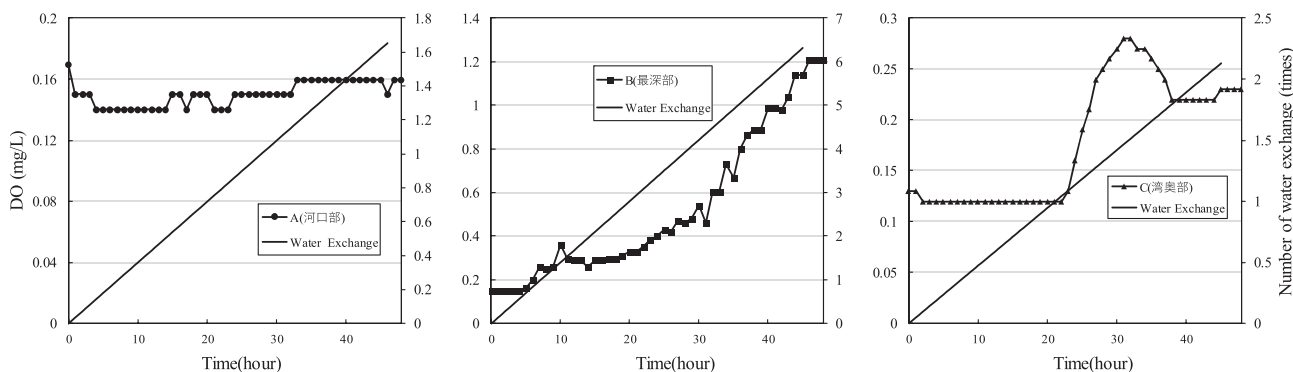


Fig. 6 Experimental result in the seawater exchange test : Hourly change of DO and seawater exchange rate in the over-sediment water on 2018 summer sample

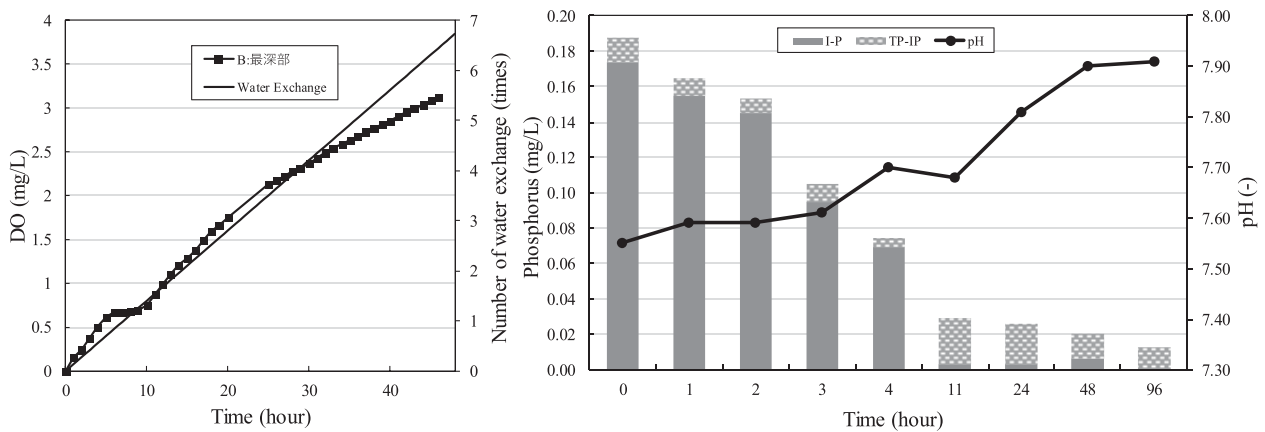


Fig. 7 Experimental result in the seawater exchange test: Hourly change of DO phosphorus and seawater exchange rate in the over-sediment water on 2018 winter sample

された。DOが上昇し始めた後は、生物的酸素要求量+系外に排出される酸素量（いずれも水相DO濃度依存性あり）と、それよりも十分に大きい値に設定された供給酸素量との差分に応じてDOが徐々に回復する。

次に冬季底質（地点B）を対象とした海水交換によるDOとリン濃度の経日変化をFig. 7に示した。この結果からも1滞留時間程度でDOの回復が停滞した後、その後、徐々にDOが回復する傾向が示された。この結果には、交換流量がやや大きく設定（3.8 ml/min）されたこと、DO計のセンサーが水相内のやや上方に設置されたこと、夏季試料と比べ溶出試験（静置条件）と海水交換試験の期間が短かったことなどが影響したものと考えられた。水相部分のリン濃度は、試験開始後に経時的に減少し数時間程度で半分、DOが回復し始めている11時間経過以降では1/4程度以下まで大きく減少した。リン形態に着目すると、特に11時間経過以降においてリン酸態リンが大きく減少し、無機結合態リンや有機態リンが優位に増加（半分以上の割合）した。海水交換に伴うリン濃度の希釈効果のみを仮定すると、予測されるリン濃度の計算値と実測値との差が経時的に大きく開いていくことから、リンと金属水酸化物との共沈・沈殿により水相中のリン濃度が減少したと考えられた。さらに、海水交換試験の進行に伴い柱状試料表層において酸化層の形成が確認されており、それらにより底質側からのリン溶出の抑制効果も示唆された。

4. まとめ

本研究では、汽水湖・阿蘇海底層を対象に、貧酸素化した底層水と酸素リッチな外海水とを連続的に交換する実験を行い、水相中のDOがどのように回復するかをモニタリングした。また、この回復過程と底質酸素消費速度（SOD）やその影響因子との関連性を

分析するとともに、底質からのリン溶出特性がどのように変化するかを形態別に分析した。その結果として、汽水湖底質からのリン溶出には、交換可能なリン（易溶解性・Fe型）の含有比率や還元性の強さが影響していると示唆された。SODは H_2S など化学的な酸素要求の影響により高い値（1.21~1.71 gO/m²/day）を示したが、海水交換によるDO回復過程においても、このSOD値に応じて、1HRT（1回分の水交換）程度の交換量を超えたあたりから、明確なDO回復が認められた。また、このDO回復過程においては、水相中のリン濃度の明確な減少も同時に確認され、それらは金属水酸化物との沈殿や底質表層における酸化層形成による溶出抑制効果によるものと推定された。

謝辞

本研究は、本研究は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業（平成26~30年度）、(湖)河川財団の河川基金助成事業（平成26~27年度、平成28~29年度）および、JSPS KAKENHI Grant Number JP 18055870による支援を受けて実施されました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 環境省：平成27年度公共用水域測定結果，160pp.，2015
- 2) 環境省：底層溶存酸素量の類型及び基準値，2016
- 3) 武田和也，石田基雄：土砂採取に伴う浚渫窪地における顕著な貧酸素化現象について，愛知県水産試験場研究報告，第10号，pp.7-14，2003
- 4) 高柳淳二，坂之井和之，佐合純造，鈴木穰，田中宏明，阿部千雅，津森ジュン，中菌孝裕，尾崎正明，山下洋正，南山瑞彦，天野邦彦，中村圭吾，時岡利和：閉鎖性水域の底泥対策技術に関する研究，土木研究所，重点プロジェクト研究，50pp.，2001-2005
- 5) 京都府：阿蘇海環境づくり協働会議，2019年6月20日閲覧
- 6) 江川美千子，菅原庄吾，清家泰：硫化ナトリウム溶液を用いる湖底堆積物中無機態リンの連続分画抽出/吸光光度定量法，

- BUNSEKI KAGAKU Vol. 66, No. 7, pp. 495-502, 2017
- 7) 環境省 水・大気環境局：底質調査法, pp. 6-7, 2012
 - 8) 入江政安, 窪田勇輝, 中辻啓二, 西田修三：都市海浜における底質の非一様性を考慮した酸素消費量の推定, 海岸工学論文集, 第54巻, 2007, 土木学会, pp. 1026-1030
 - 9) 川口衛, 佐藤圭輔, 森颯人, 管原庄吾：汽水湖阿蘇海における底質酸素消費速度の推定とリン収支の定量評価, EICA, 23(2・3)152-163
 - 10) 細見正明, 須藤隆一：湖沼底泥からのリン溶出モデルに関する研究, 衛生工学研究論文集, 第23巻, pp. 15-28, 1987
 - 11) 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター：琵琶湖底質調査報告書, 44pp., 2011-2013