

港湾技研資料

TECHNICAL NOTE OF
THE PORT AND HARBOUR RESEARCH INSTITUTE
MINISTRY OF TRANSPORT, JAPAN

No. 405 Dec. 1981

栄養塩溶出速度の温度・DO依存性について

細 川 恭 史
三 好 英 一
堀 江 毅

運輸省港湾技術研究所



目 次

要 旨	3
まえがき	3
1. 底泥からの栄養塩溶出速度測定の意味	3
1.1 内湾水質におよぼす底泥の影響	3
1.2 N, Pの存在量と供給量からみた底泥の役割	5
1.3 既応の溶出速度測定例	6
2. 溶出速度の測定方法	7
2.1 溶出速度測定原理	7
2.2 溶出速度を求めるための室内実験法	9
3. 溶出速度のばらつきの測定	12
3.1 溶出装置の大きさなどによる測定速度の差	12
3.2 現地底泥を用いたばらつき試験	15
4. 溶出速度の温度・D Oへの依存性	16
4.1 溶出速度へ影響をおよぼす因子	16
4.2 温度・D Oへの依存性実験	17
4.3 温度依存性追補試験	32
4.4 依存性モデル式の検討	35
5. 結論および今後の課題	36
5.1 結 論	36
5.2 今後の課題	37
あ と が き	38
参 考 文 献	38
記号一覧表	39

Dependency of Nutrient Release on Temperature and DO

Yasushi HOSOKAWA*
Eiich MIYOSHI**
Takeshi HORIE***

Synopsis

Phosphorus and nitrogen are considered the chief cause of excessive phytoplankton blooms in eutrophic bays. These nutrients are also supplied from silty bottom sediments which is containing much organics and nutrients.

A laboratory study was conducted to determine the effect of temperature and dissolved oxygen (DO) on the release of soluble phosphorus and nitrogen from quiescent sediments. Using the sediments from Osaka Bay and Hiroshima Bay in the cylindrical core samplers, release experiments were made reflecting various combinations of temperature and DO conditions. Release rate of $\text{PO}_4\text{-P}$ is influenced both temperature and DO. Release is increased in rate under the condition of high temperature and low DO. Release rate of $\text{NH}_4\text{-N}$ is changed mainly by temperature. Model equation on the dependency is proposed to predict the change of the release rate. For lessening the phosphorus load from sediments, it proves to be effective to maintain aerobic condition in lower water.

* Senior Research Engineer, Marine Hydrodynamics Division

** Member of Purification Hydraulics Laboratory, Marine Hydrodynamics Division

*** Chief of Purification Hydraulics Laboratory, Marine Hydrodynamics Division

栄養塩溶出速度の温度・DO依存性について

細川 恭史*
三好 英一**
堀江 毅***

要 旨

富栄養化した内湾域では、底泥からの栄養塩の溶出が水質に対して大きな影響をおよぼしている。舞い上がっていない底泥からの栄養塩の溶出速度は、温度・直上海水中の溶存酸素(DO)・底泥内含有栄養塩量・生物の作用などに左右され、季節的場所的に変化している。

本論文は、まず栄養塩溶出速度を測定する意義を、富栄養化海域での栄養塩循環の中で示している。次いで、溶出速度の測定方法と精度について検討し、溶出速度の温度・DO依存性について実験・検討をしている。その結果、温度が上昇するほどリンおよびアンモニアの溶出速度が増大すること、リンの溶出はDOに大きく依存し直上海水が嫌気化すると溶出速度が増大することなどが明らかになった。さらに、温度・DO依存性に対し実験式を提示し溶出速度の変化を見積もれるようにした。また、溶出機構の解析を行ない、温度・DO依存現象の構造を把握し、今後の課題を明らかにした。

まえがき

富栄養化した内湾や湖沼では、底泥に栄養塩が蓄積し、蓄積栄養塩の水系への溶出・再帰が水質に対して大きな負荷となっている。すなわち、窒素・リンなどの栄養塩に富んだ水域では、適度な水温・日照下、活発な光合成活動が植物プランクトンの増殖を促進する。増殖した植物プランクトンは、やがて分解しながら沈降するが浅い水域では分解が進まないうちに底泥へ達する。こうして底泥には、分解途中もしくは未分解の有機物が蓄積する。蓄積した合成有機物は、底泥中で徐々に微生物学的作用により無機化分解される。合成有機物中の含有栄養塩も無機化により可溶性栄養塩となる。可溶性無機栄養塩は、直上水へと溶出し、溶出した栄養塩は再び光合成に利用されることとなる。栄養塩のこうした循環過程の中での底泥の評価のためには、底泥から水系への栄養塩の回帰・溶出の速度を測定することが重要な課題となる。

底泥からの栄養塩の回帰速度に関する研究は少ないが、一般に、対象湖沼や内湾の水理的・水質的な性格や状態によってかなりの差があり、底泥直上水の溶存酸素濃度(DO)や泥温、風による攪乱度の違い、漁業による(特に底曳網など)底泥表面の攪乱などによって溶

出速度が著しく異なってくるとされている。しかし、温度やDOへの依存性に関する系統的な実験例は、ほとんど見当たらない。

そこで、ここでは、まず第一に、現場での栄養塩の溶出速度を再現よく測定する室内実験手法を検討し、次いで、溶出速度を左右する因子と左右のされ方との関係性を検討した。有機底泥の除去による水質改善の試みなども行なわれつつあり、富栄養化対策として、水質浄化効果検討のための技術的課題をより明確にしようと試みた。

1. 底泥からの栄養塩溶出速度測定の意義

1.1 内湾水質におよぼす底泥の影響

流れの小さい閉鎖的な内湾では、流下土砂や海域内含有有機物粒子が沈積しやすい。有機質に富む微細粒径の底泥は、直上水との間でさまざまに影響しあっている。

底泥内では物質の移動が小さく、そのため水中と異なり特定物質が局所的に高濃度で存在することが可能である。したがって、水中とは異なったpH条件、酸化還元条件や還元物質の蓄積など、特異な環境条件となっている場合がある。内湾の有機底泥は、未分解有機物の分解に対し直上水からの溶存酸素の供給と底泥中への侵入が遅く、底泥のごく表層を除き一般に酸素の不足した嫌気

* 海洋水理部主任研究官(水質解析担当)
** 海洋水理部海水浄化研究室
*** 海洋水理部海水浄化研究室長

的状态となっている。有機物の嫌氣的分解が進むと底泥内に保持されている海水中の硫酸イオン(SO_4^{2-})の酸素分子まで利用され、硫化物イオン(S^{2-})が生成される。Sイオンは強い還元物質で、酸素を急激に消費する。また有機物のうちの蛋白質などは、分解されアミノ酸類からアンモニア塩などの簡単な分子構造のものとなる。¹⁾こうした分解に伴い、有機物中に含まれていた不溶栄養塩類も、可溶性構造へと徐々に変化する。

底泥の直上水水質への影響は、底泥内の分解活動を反映して、①直上水中の溶存酸素の消費・直上水への酸素消費物質の供給、②直上水への栄養塩類の溶出、③ビタミンやキレート物質など生物の増殖を刺激する物質の溶出、などの物質の収支に影響をおよぼす作用のほか、④底生生物の生活の場・植物プランクトンの孢子類の越冬

の場、などとしての作用を有している。静止時の底泥とけん濁時の底泥では、物質の供給・消費の作用の大きさや機構が異なり、季節が変わると底泥内の活性も変化するため作用の大きさが異なる。また供給物質によっては、他の直上水水質によって供給作用が変化するものもあり、例えば、リン酸塩(PO_4^{3-})の供給は直上水の溶存酸素(DO)濃度が小さいほど供給作用が大きいとされている。

底質の諸作用が水質をどのように変化させているか、大阪湾湾奥での観測²⁾を例にみてみよう。底質の作用は水温の高い夏期に活発になる。昭和52年8月の湾奥2地点(st.9とst.14)での水質鉛直分布を図-1に示す。両地点の位置は図-2の大阪湾湾奥に示してある。図-1より、夏期には表層に高温・低塩な陸域からの流入水が

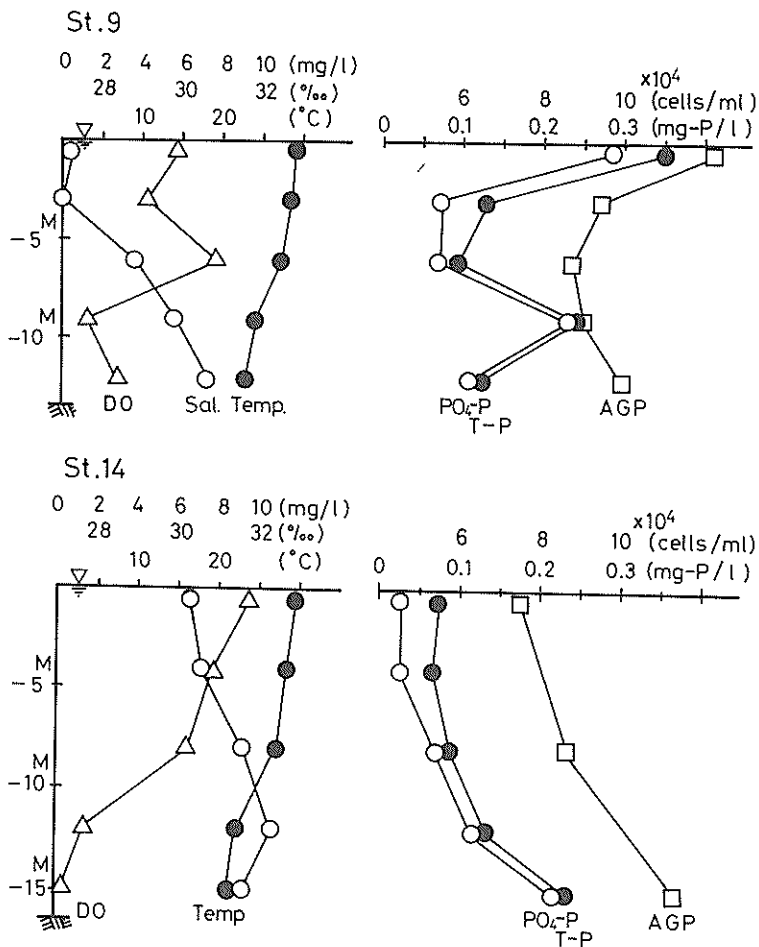


図-1 大阪湾湾奥での水質鉛直分布測定例
(昭和52年8月2日観測)

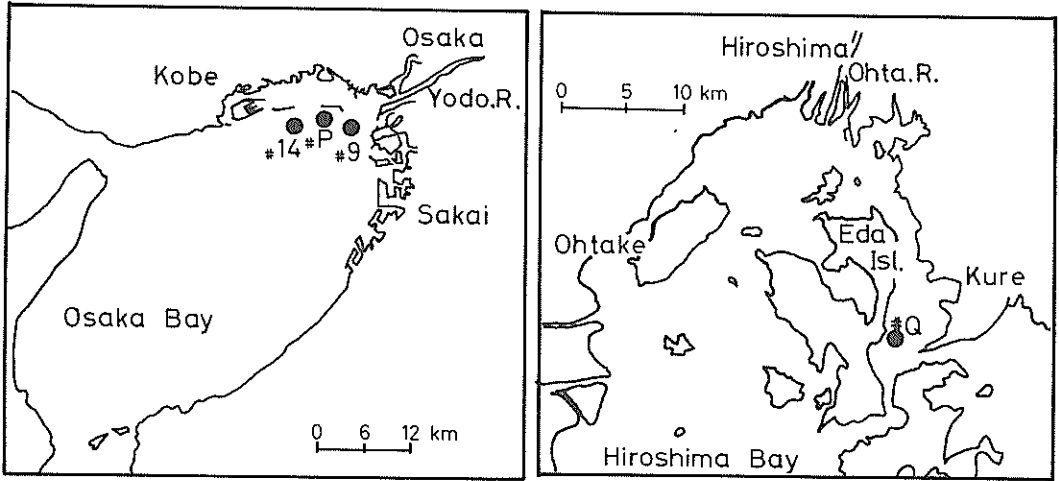


図-2 大阪湾・広島湾，採水・採泥位置

流れ，下層に低温・高塩な沖合からの海水が侵入し，躍層が形成されているようすがわかる。躍層により上下の混合はおさえられている。淀川に近いst.9では，河川流入水の影響で，表層でリン(P)の高濃度が観測されているが，低層にも高濃度の点が観測されている。ここで，T-Pは，無機のリソ酸の形のリソ(P₀₄-P)と有機のプランクトンなどの生体に合成されているリンなどをすべて含んだ総リン(Total-P)の濃度を示している。T-PとP₀₄-Pとの差は，有機態のPの濃度を示し表層で大きい。一方，下層ではT-PはほとんどP₀₄-Pの形で存在していることがわかる。これは，表層でのプランクトン濃度の高さ，下層でのプランクトンの少なさと対応している。無機質のP₀₄-Pは，有機態のPと異なり，植物プランクトンの増殖に直接に摂取・利用される。T-PもしくはP₀₄-Pの濃度は，溶存酸素(DO)濃度とも関係し，DOが低いとPが高い濃度となっている。st.14でも同様の傾向が見られ，表層を流れる河川起源のP濃度は低いが，下層のDOの低下・嫌気化を反映し，底泥起源と思われる高濃度のPが最下層で観測されている。図-1には，海産植物プランクトンを用いて測定したプランクトンの増殖能(AGP)も同時に示されている。プランクトンを増殖させる能力(ポテンシャル)も栄養塩濃度と同様な分布を示し，河川および底泥がプランクトンの増殖と光合成作用を支える大きな栄養供給源であることが判断できる。風や降雨などの影響で，高い増殖ポテンシャルを有する下層水が有光層へ持ち上げられると，プランクトンの急激な増加をも

たらす恐れがある。また，DOの分布から，底泥の酸素消費作用を知ることができる。

1.2 N, Pの存在量と供給量からみた底泥の役割

底泥の栄養供給源としての役割を，もう少し定量的に考えてみる。底泥内に未分解有機物などとして蓄積された栄養塩は，直上水へと再び溶出し回帰している。この蓄積の役割と回帰の役割を，底泥中の存在量(ストック)と底泥からの供給量(フロー)として評価し，水域での存在量や他の供給源とオーダーの比較を試みてみよう。

底泥から供給される栄養塩としては各種のものが考えられる。しかし，植物プランクトンの増殖にとってその栄養塩が不足しているがために増殖が制限されるという制限栄養塩は，必須量の大きさと海域内の存在量との関係からおおむね窒素(N)ないし(P)とされている。プランクトンの培養実験や，海域中での光合成によるCODの上昇と栄養塩濃度との統計解析によっても，大阪湾ではN, Pが制限栄養塩となっている^{2), 3)}と思われる。したがって底泥からの供給栄養塩としても，N, Pが最も重要であり，以下，N, Pについて考えていくことにする。

水域におけるN, Pの存在量は，大阪湾について城⁹⁾により次のように見積もられている。大阪湾海水中に含まれている各種の形態のN, Pは植物プランクトンの摂取・合成と排出・分解とにより，平面分布・鉛直分布や季節的変動が説明される。各形態別のN, P濃度は塩分量と密接な関係があり，流入河川水の負荷と拡散により大阪湾の平均的な栄養条件は決まってきた。植物プランクトン量を示すクロロフィル濃度は，N, P濃度と

相関がある。つまり、河川水の負荷が大きく、希釈の進行していない湾奥で大きな光合成活動が起こっている。したがって、塩分濃度とN、P濃度との年平均的な相互関係グラフと、年平均的な湾内塩分分布図とからN、Pの水域内の平均的な現存量が推定でき、T-Nとして約12000t、T-Pとして約1500tとの値を見積もっている。1971年を基準とした同湾へのN、Pの流入負荷量をそれぞれ215 t/d、2.45 t/dとし、N、Pの湾内滞留時間を約60日と推定している。

底泥中の存在量の概略を見積もってみよう。大阪湾表層底泥のT-N、T-P分布は湾奥で高く湾口に向かって低下している。既応の底質測定例¹⁾などを参考に次のように仮定しよう。平均的な底質含有T-N、T-P濃度を、1.6 mg/g、0.3 mg/gとし、乾泥率を0.4、見かけ比重を1.4 g/cm³としよう。水質に影響を与える有効泥深を10 cmとし、この深さまで底質は一様とする。すると1 cm²あたりの平均的な含有T-N、T-P量は次のようになる。

$$1 \text{ cm}^2 \text{ あたりの乾泥量(g)} = 1 \times 1 \times 10 \times 1.4 \times 0.4 \\ = 5.6 \text{ g}$$

$$1 \text{ cm}^2 \text{ あたりのT-N量 (mg)} = 5.6 \times 1.6 \div 9 \text{ mg}$$

$$1 \text{ cm}^2 \text{ あたりのT-P量 (mg)} = 5.6 \times 0.3 \div 1.7 \text{ mg}$$

大阪湾全域の面積は、水表面積で約 $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^2$ であるから、湾全域の底泥中に現存しているT-Nは $12 \times 10^4 \text{ t}$ 、T-Pは $2.4 \times 10^4 \text{ t}$ となる。

この値を、城の推定した水域中の現存量と比較すると、底泥中には、水域中の約10倍に相当するN、Pが蓄積されていることになる。底泥中の現存量の見積もりはかなり荒いものであり、今後データを取得し見積精度をあげる必要があるが、ともかく、大阪湾の栄養塩の存在形態や存在量を考える上で底泥は大きな役割を担っていることは明らかになった。

さて、こうした現存量の解析とともに、その移動の大きさの解析が重要となる。底泥中に蓄積された膨大な栄養塩が、非常に安定で不活性のものであり、直上水への回帰速度が極めて遅いものであるなら、直上水質にとっての意味は小さく、底泥は単なる最終蓄積場としてのみ考えればよいこととなる。プランクトンおよびその死滅物(デトリタス)などの沈降速度は、0.5 m/d程度とされ、また底質からの平均的な溶出速度は、Nで数十mg/m²/dからPで数mg/m²/d程度と思われる。大阪湾の平均水深を約20 mとすれば、沈降による底泥への堆積速度は、水域現存量から次のように見積もられる。

Nについての堆積速度(t/d)

$$= 12000 \times 0.5 / 20 = 300 \text{ t/d}$$

Pについての堆積速度(t/d)

$$= 1500 \times 0.5 / 20 = 30 \text{ t/d}$$

また、Nの平均溶出速度を10 mg/m²/d、Pの平均溶出速度を1 mg/m²/dとすると、湾全域での溶出量は次のようになる。

Nの溶出速度(t/d)

$$= 10^3 \times 1.4 \times 10^{13} \text{ (mg/d)}$$

$$= 140 \text{ (t/d)}$$

Pの溶出速度(t/d)

$$= 10^{-4} \times 1.4 \times 10^{13} \text{ (mg/d)}$$

$$= 14 \text{ (t/d)}$$

河川などからの流入負荷速度が上述のようにNで200 t/d、Pで25 t/d程度とすれば、堆積速度も溶出速度もほぼ同じオーダーであると推定される。これらの速度の残差が、沖合海域へと流出していく速度と思われる。溶出速度は、堆積速度と同程度であるから水質への正味の負荷は両者の差となり、量としては小さな値となることもあるが、沈降物と溶出物とでは栄養塩の形態にも差があり水質上の意味が異なり、一概に無視することはできない。また、特に夏期には、湾奥を中心に上記の仮定溶出速度よりも1オーダー高い速度となることもあり、季節や地域によっては流入速度を大きくしのぐことも考えられる。ともかく、溶出速度の見積りは、流入負荷や沈降の速度と同程度の意味を有しており、同程度の精度で見積る必要があることがわかる。

こうして、富栄養化した内湾域の栄養循環にとって、底泥が重要な役割を担っていることが理解できる。

1.3 既応の溶出速度測定例

底泥からの栄養塩の溶出については、海域の栄養レベルを上昇させ有機物生産を増進させ、良好な漁場を確保するとの観点から水産関係者による研究が行われてきた。奥田は^{4)~6)}松島湾内の底泥につき系統的な研究を行い、種々の知見を得ている。溶出速度については、径9 cm高さ40 cm程度のシリンダーを用い混合底泥を20 cm厚に詰め、fill and draw方式で直上海水約700 cc中の栄養塩濃度の変化を100日あまりにわたって調べている。⁴⁾混合底泥を詰めての実験であることから、開始直後の数日間に急激な溶出が起こるが、40日め以降はほぼ落ちついた一定の溶出量を観測している。Nの溶出としてはアンモニア態窒素(NH₄-N)、Pの溶出としてはリン酸態リン(PO₄-P)が重要であり、実験終了後の

底泥中可溶塩鉛直分布から、溶出栄養物質は表層から10 cmまでの泥中からほぼ供給されたことがわかった。

また、底泥中での可溶栄養塩の生成は、表面から0.5 cmまでの表泥で大きく、また泥温が高いほど大きいこと、⁵⁾現場湿泥を遠心分離して得られた間隙水の季節変化を調べると夏から初秋にかけてアンモニア・リン酸の濃度が上昇し冬に低下すること、⁶⁾など溶出速度に関係する底泥内の機構についてもある程度把握されている。また畑・水田土壌・河川泥などを対象に、土壌から液相へ溶出するリンの挙動を、液相の好嫌気度や含有イオンの影響として考察した例⁷⁾などもある。

底泥からの溶出速度へ及ぼす影響因子と影響のしかたについての微生物学的分解ならびに化学反応の観点からの整理は、小山⁸⁾が湖沼を対象に実証的に行ってきている。その結果、底泥表層の微生物による分解活性が、栄養循環に占める役割について明らかになってきた。化学反応式による整理は、化学量論的な取り扱いができるなど定量的な考察が可能となり、反応の条件についても検討ができるようになる。しかし、溶出速度を知るためには、反応速度論的アプローチが必要であり、温度、pHなどのほか、有機物分解の結果生じたORP（酸化還元電位）や供存イオン濃度の変化についてあらかじめ知っておく必要がある。

海域の富栄養化対策として底泥からの栄養塩の溶出については、中西らの研究^{9)~12)}が先進的である。まず、250 ml 広口びん、0.5 l ~ 1 l ビーカー、3.5 l 円筒容器などを用いて混合泥からの溶出実験を行い、上層水質（有機物濃度・好嫌気度）や泥厚の影響、底生生物の影響を調べている。⁹⁾また、溶出機構を底泥中の間隙水へ溶解している栄養塩濃度と結びつけ、有機物の分解・可溶化に伴う間隙水への栄養塩補給過程なども考慮した概念図を示している。¹⁰⁾現象の理解や溶出を左右させる因子の理解は深められたが、栄養塩の溶出速度の具体値については、値のばらつきや現地泥の不攪乱採取のむずかしさなどもあり、今一步の検討が必要だとしている。

こうした種々の室内実験は、溶出機構の把握に対し有力な解析手段となっている。しかし、水質への影響を考えるうえで評価しなければならぬ指標は、マクロ的な溶出のフラックス（単位時間単位面積あたりの溶出量・溶出速度）であり、フラックスの見積もりにとって必要な機構の把握であると思われる。底泥内で生起している機構の理解と関連づけから溶出現象をモデル化し、溶出量を見積もる方法もあるが、以上の研究例では溶出速度としての算定がなかったり、溶出速度と機構との結びつけが未確立であることが多い。

現場底泥を用いての溶出速度の測定と変化の把握は、中西らの研究例¹³⁾がある。底泥の人為的攪乱が大きくサンプルの代表性に疑問があるとしながらも、徳山湾底泥につき溶出速度の季節的変化・場所的分布を示し、溶出速度の実測値をもとに水質への影響を数値計算している。この例では、夏期には冬期に比して、Nの溶出速度で3~10倍、Pの溶出速度で3~30倍の値を示し、NよりPの速度のほうが季節的変動が大きい傾向を示している。これは、Pの溶出には温度のほかに表層泥酸化層の影響が絡んでいるためであるとしている。一方、Nの溶出は温度に大きく依存し、好嫌気条件の影響は小さいとしている。また、霞ヶ浦などの湖沼の混合泥を用い、影響因子の定量的把握を試みた村上らの研究例¹⁴⁾がある。高さ60cmの円筒に10cm程度底泥を敷き詰め、1~2週間の直上水水質変化から溶出速度を測定している。温度、直上水DO濃度、底泥質などの因子について溶出速度への影響を検討している。リンの溶出速度（mg/m²/d）を底泥のリン含有量（mg/g）に比例するとし、比例係数は直上水のDO濃度により10から2.2以下まで変化するとしている。温度の影響は、温度定数 θ に温度差のべき乗がかかる指数式を示しており、データー数は少ないが、 θ の値としては1.05から1.095などとしている。溶出速度を決める底泥質は、村上らの示す総含有量（TP）ではなく、鉄と結合したリン（Fe-P）の量であるとの検討例^{14)~15)}もある。中西らは、遠心分離操作による連続抽出実験により、可給態リン量（間隙水中に溶解しているリンの含有量）を測定し、¹⁶⁾溶出速度と結びつけている。

生物の影響を、現場底泥の薬品による滅菌により比較した例¹⁷⁾もあり、滅菌率は溶出速度が数日間で急速に減少するなどの微生物の作用を示した結果を得ている。

溶出におよぼす影響因子は、これら諸研究の結果から①温度、②好嫌気度、③底泥の質、④底生生物および底泥中微生物の作用、などが主であることが理解できる。因子の影響のおよぼしかたについて、現地不攪乱泥を用いての調査と、定量的な関数化の試みは少ない。水質への底泥の影響を把握するためにも、溶出速度測定データの蓄積や影響因子との関連づけが必要である。

2. 溶出速度の測定方法

2.1 溶出速度測定原理

現場海域では、底泥は直上水から沈積物を受けとり、可溶物質を溶出している。両者の量は、必ずしも均衡しているとは限らないが、底泥からの溶出は短期的には定

常とみなすのが自然であろう。つまり、短いタイムスケール内では、溶出量は一定としてよいと思われる。浮田らは、泥厚5cm程度に敷きつめた溶出実験より、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の溶出量は実験時間 t の $1/2$ 乗に比例するとし、理論的根拠として半無限拡散場での拡散式の解を示している。¹⁰⁾

すなわち、底泥内濃度 C_* が深さ z 、時間 t の関数であるとし、無限深さの底泥が、十分大きな容積の海水と接しているとする。最初濃度 C_{*0} が深さ方向に一定で、海水と接している $z=0$ での濃度 C_b も一定としよう。そのときの底泥内の濃度 $C_*(z, t)$ は次のように表せる。

$$\frac{\partial C_*}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_*}{\partial z^2} \quad (1)$$

$$\text{I. C.} \quad C_*(z, t) = C_{*0} \quad (2)$$

$$\text{B. C. I} \quad C_*(0, t) = C_b \quad (3)$$

$$\text{B. C. II} \quad C_*(\infty, t) = C_{*0} \quad (4)$$

拡散係数 D は、 z にかかわらず一定

この式は簡単にとけ、次の解を得る。

$$C_*(z, t) - C_{*0} = (C_b - C_{*0}) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (5)$$

ここで、 $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi$ で定義される

誤差関数。

さらに $z=0$ での底泥から海水への移動量(C_* のフラックス) R は、次式で示される。

$$R = -D \frac{\partial C_*}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (6)$$

$$= \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (C_b - C_{*0}) \quad (7)$$

この解では、初期濃度 $C_*(z, 0)$ を深さ方向に一様と考えており、非定常場を想定した解のため C_* の移動量 R は時間 t とともに減少していくことになる。一方、現場底泥はすでに溶出・沈積作用を受けてきているため初期濃度としても深さ方向に勾配をもっている。またこの濃度は底泥内蓄積量が大きければ(あるいは底泥有機物からの分解・供給が早ければ)、若干の溶出によっては変化しないと思われる。ただし、泥深が浅く泥量が小さ

いと、溶出の進行に伴って泥内濃度の減少が目立ち、溶出速度の減少が生ずる。ここでは、現場での溶出の大きさの把握を目的とした溶出実験を考えており、十分な泥深がある場合について考えることとする。十分な泥深としてどのくらいが適切であるかは、実験期間と溶出速度とによって左右されると思われるが、後に検討することとする。

溶出量が時間にかかわらず一定であり、定常状態にあるとしよう。このような底泥を乱さないように採取し、その上に海水を載せた単位面積あたり単位時間あたりの溶出量(溶出速度)は、直上水濃度の時間変化より次のように求められる。

$$R = \frac{d(C \times V)}{dt} / A \quad (8)$$

R : 溶出速度 ($\text{mg} / \text{m}^2 / \text{d}$)

C : 直上水濃度 (mg / m^3)

V : 直上水体積 (m^3)

t : 時間 (d)

A : 溶出に寄与する底泥表面積 (m^2)

測定に際しては、現場の底泥、直上水を一部隔離し、隔離した底泥-直上水系の中で、直上水濃度を経時的に分析することになる。この場合、底泥表面積 A は変化しないとし、直上水体積 V は、濃度分析用採水により若干変化する。何回かの採水により系外へと運び出された溶出物質量の補正が必要となる場合は、次式により溶出フラックスが求められる。

$$R_n = \frac{C_n \times V_n \times \sum_{i=1}^{n-1} (C_i \times \Delta V_i)}{A \times t_n} \quad (9)$$

t_n : n 回めの採水時までの溶出時間 (d)

A : 底泥表面積 (m^2)

C_i : i 回めの採水により分析した直上水濃度 (mg / m^3)

V_i : i 回めの採水時の直上水体積 (m^3)

ΔV_i : i 回めの採水時の採水量 (m^3)

R_n : n 回めの採水時の濃度データによる、溶出速度 ($\text{mg} / \text{m}^2 / \text{d}$)

V を一定とする溶出実験装置では、隔離系からの採水により、系外の海水が隔離系内に流入してしまうことになる。このような装置では、海水中に元来溶解している対象物質が流入により系内に運び込まれることになる。 $\Delta V_i / V$ が十分に小さく、系外海水の対象物質濃度が、

C_i とほぼ同程度であれば運び込みの補正量は無視できる。運び込みが無視できない場合は、溶出速度は次式のようなになる。

$$R_n = \frac{C_n V_n + \sum_{i=1}^{n-1} (\Delta V_i \times (C_i - \overset{\circ}{C}_i))}{A \times t_n} \quad (10)$$

$\overset{\circ}{C}_i$: i 回目の採水時の系外海水の濃度 (mg/m^3)

特に、隔離系が角柱・円柱の場合、 V/A は水深 l で表される。上記(8)式~(10)式中の分子・分母を A で除せば、 V_i 、 Δl_i が l_i 、 Δl_i に置き換わり A が式中に表れなくなる。すなわち、柱の底面積 A を任意に選べる。

何回かの直上水濃度分析データから溶出速度を精度よく求める方法を考えてみる。(9)式または(10)式を用いると n 回の採水・分析により n 個の溶出速度値が求まる。 V/A が一定で、 $\Delta V/V$ も一定で十分小さいとすると、直上水質 C と採水時間 t によって速度の精度が決まってくる。溶出により直上水濃度 C は時間 t とともに上昇してくるため、水質分析精度・時間測定の精度は、時間とともによくなる。また、経過時間 t が小さいと、底泥隔離時の影響(例えば底泥の攪乱や巻き上がりなど)が残っている可能性もある。一方、経過時間が長くなると、直上水水質が当初の条件と大きく変わったり、底泥内の様態(1)式の C_0 など)が変わってくる可能性がある。採水回数が多いほど経時変化はよく把握できるが、直上水水深の減少も大きくなる。適切な実験期間や採水回数については検討の余地もあるが、 n 回の採水により算定される n 個の速度値は、お互いにばらつき、かつその精度も異なることが予想される。この場合、 n 個の速度値の

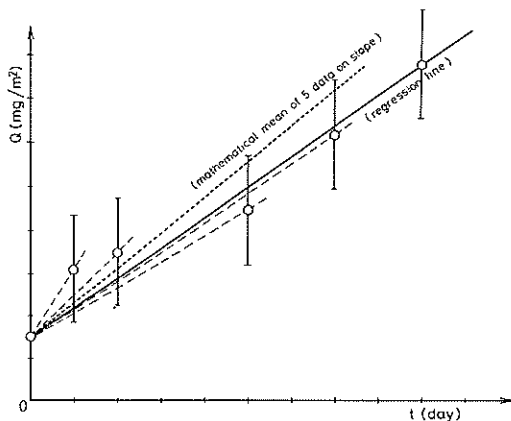


図-3 溶出フラックスの算定法(最小二乗法と n 個データの算術平均法との比較概念図)

算術平均(相加平均)をもって、溶出速度値とするよりも、次の最小二乗法による方法がより適切であろう。

すなわち、上記の(9)式または(10)式の分子は、直上水中に含まれている溶出物質の量(mg)を示している。溶出物質の量をたて軸に、経過時間 t を横軸にとり、 n 回の分析により求められた n 個の点をプロットする。分析期間中の速度が一定であれば、底面積当りの溶出物質量は時間に比例し、比例係数が速度値となる。したがって、 n 個のデータをを用いて最小二乗法でグラフ上の傾きを求め、底面積 A で除してやれば溶出速度値(溶出フラックス値)となる。

算術平均法と最小二乗法との比較のために、概念図を図-3に示した。この図の例では、当初の直上水含有量を含め6個のデータが取得され、当初量との差から5個の勾配が各観測値に対応して求められる。5個の勾配の算術平均(点線)は、最小二乗法(実線)に比して大きな勾配を与えることになる。

2.2 溶出速度を求めるための室内実験法

1) 実験装置

前節で述べたように、円柱型の装置を用いれば、溶出速度の算定には底面積が関係せず、実験管理上の都合で底面積が決められる。底面積が小さいと、①採泥場所のわずかな差によるばらつきが大きくなる、②採泥時に底泥を攪乱しやすくなる、③直上水量を採水量に比して大きくするためには直上水水深を大きくする必要がある、④直上水水量に対し壁面積の比が大きくなり、付着微生物の影響などの壁効果が大きくなる、などの欠点が生ずる。一方、底面積が大きくと、①採泥深さが同じでも採泥量が大きくなり重量が大きくなるなど、採泥操作がしにくくなる、②運搬が不便になる、などの欠点が生ずる。採泥方法によっては、あまり大きな底面積の円柱では採泥できなくなることがある。

また、採泥深さは、溶出に関与する底泥深以上の深さまで採泥する必要がある。溶出に関与する深さとしては、10cm~数十cmのオーダーであるとされている。底泥表面上に生息し、底泥中に潜るなど底泥を転耕する作用のある生物のうち、湾奥部などで卓越する典型的なものは、ヨツバネスピオとよばれるものである。こうした生物により底泥中にあけられた細穴は、表層から10cm深ぐらいまで顕著で、ときに30cm深まで達することも観察される。生物作用の影響がおよぶ深さも、採泥深の一つの目安となる。また、直上水水深は、溶出量に対して直上水濃度の変化の大きさを左右する。同一溶出量であっても、それを引受ける直上水体積が大きいと水質上の濃度変化は小さい。水質分析上の最小の分析限界濃度(これ

以下の低濃度では精度よく測ることはできないという最小の濃度)は、通常の水質分析手法ではそれほど低くなく、小さな溶出速度に対しては水深を深くできない。一方、実験条件を変えないためには、採水量に比して十分な量の直上水量を確保することが望ましい。

以上の諸要因を考慮して、当研究室では、図-4に示すようなアクリル製の円筒パイプを用いて室内溶出実験を行っている。径は20 cmで、底面積は約300 cm²、円筒の長さは100 cmであり、上・下に円板型のフタがつけられる。フタはゴムパッキンが外縁につけられており、4個もしくは8個の締めバネにより円筒本体に装着できる。パッキングとバネの作用により、フタの水密性が保たれている。さらに、パイプ長120 cm、200 cmなどの装置をも製作し用いている。

2) 採泥・運搬方法

このアクリル製円筒は、このまま現地の採泥筒として用いており、採泥装置自体を溶出実験装置として利用している。現場での溶出条件と同一の条件で溶出速度が測定できるように、実験を行う必要があるからである。現場での溶出が、底泥の質や鉛直構造、表面付近での状態などに左右されると予想されるため、採泥は現場底泥を乱さず変質させずに行うことが要請される。このため、図-5のような方法により採泥を行っている。まず、上・下フタをとりはずした円筒を、潜水夫の手により底泥表面に立てる(図中の①)。次いで、潜水夫の自重で、円筒を静かに底泥中へ押し込む(②)。採泥深に達するまで押し込んだあと、上フタを締め、円筒上部を水密にする。円筒内の底泥上には、現場直上海水が封じ込まれたことになる(③)。円筒を静かに引き抜く。上部が密封されているため、シルト質の底泥では、底泥が落下せずに円筒内に採取できる(④)。円筒下部が水中に出るまで引き抜いたあと、下部外壁の付着泥を手でかきとり、すばやく下フタを締める(⑤)。円筒を寝かせることなく垂直に水上まで引き上げれば、採泥は完了する。同時に、底泥直上の水を別途採水し、ポリビンなどにより運搬する。富栄養化した内湾の底泥は、一般にシルト質であり、泥深50 cm～80 cm程度までは、20 cm径の円筒の場合、この方法で採泥できる。押し込み時、円筒内の底泥は円筒壁との摩擦で少々泥面が下がる。20 cm径円筒で泥深30 cm程度まで押し込んだとき、円筒内の底泥表面が、在来底泥表面より下がる距離は、数cm程度である。溶出速度の測定にとって、この程度の押し下げは影響ないと思われる。円筒径が小さくなると押し下げ距離は増え、円筒径が大きくなると引き抜き時の採取泥の脱落がおりやすくなる。

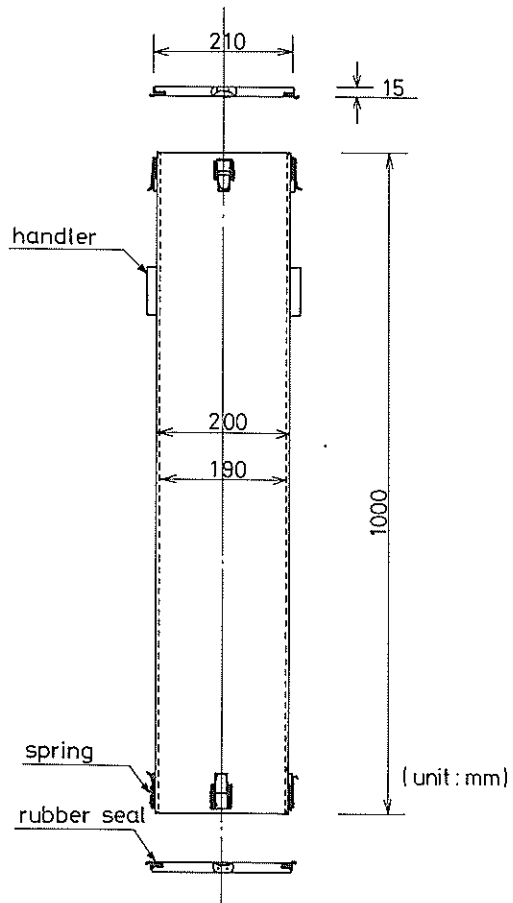


図-4 溶出実験用円筒パイプ(径20cm、長さ100cm、単位mm)

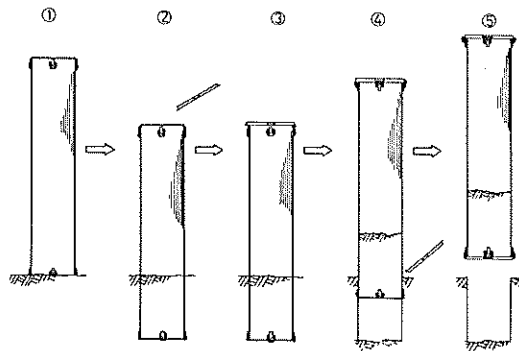


図-5 円筒パイプによる現場底泥の不攪乱採泥法

砂質底泥の採泥は、押し込み時の抵抗が大きくなり、引き抜き時の脱落が大きく、この方法では困難である。

採泥後の円筒コアの運搬に当たっても、採取時と同様な注意が必要である。採取泥の攪乱を防ぐために、振動を与えないくふうをするのは無論のことである。さらに、円筒中の直上水は上ぶたまで満杯にし、直上水が揺動しにくくするとよい。底質を変化させないためには、採泥後すみやかに溶出実験に供するとともに、運搬中も冷暗状態を保つようにするとよい。

3) 溶出実験法

実験室に搬入した円筒は、円筒内の直上水の入れ換えを行う。運搬水の攪乱が大きい場合や、運搬に時間がかかった場合などのほかに、同一地点泥につき種々の条件で溶出速度を測定・比較しようとする場合には、直上水の入れ換えが必要となる。つまり、運搬中に底泥から直上水への溶出がすすむと、次のような影響があると思われる。①直上水濃度が現地濃度に比して上昇しすぎると濃度変化が把握しにくくなる。また、②底泥と直上水の相互作用がすすみ、直上水が、現地海水と異なった水質となっている恐れがある。海水中の溶存酸素は底泥によって消費され、底泥けん濁時には特に消費速度が著しく早くなる。この結果、現地海水よりも嫌気的な状態となりやすい。さらに、③底泥のこうした作用は、けん濁状況などにより、円筒ごとと異なるため、同一地点からの採取泥でも同一の初期条件になっていない恐れがある。直上水の入れ換えはサイフォンチューブにより静かにを行い、底泥表面に浮かぶ浮泥を流出させないように、また注水時に底泥を巻き上げないように注意する。

直上水の入れ換え終了後、上ぶたを締め、室内からの異物の混入と、直上水の蒸発逸散を防ぐ。また、水深および泥深を測定し、記録する。

実験期間中、円筒は振動しないように静置しておく。一定温度での溶出速度を測定したいときには、恒温室や恒温水槽中に静置する。直上水水量が多いと熱容量も大きくなるため、簡単な空調装置でも水温はあまり変化しない。当研究室では、強制循環方式の送風器を有する実験用恒温室（設定温度に対する温度変動 ± 1 ℃以下）や、大容量の空調装置が作動している実験室などをおもに用い、小円筒による実験などを除いて恒温水槽は用いていない。

実験開始後、数日ごとに直上水の採水を行い直上水水質を分析する。同時に水深もしくは採水量を測定する。採水は、直上水の平均水質が測定できるように行う。例えば、①直上水の表層と底層の2か所からサイフォンで採水し、後で混合する、②直上水中に細長いガラス管を

静かに入れ、管の上端を指で密封し鉛直的に採水する、③底泥を巻き上げないように注意しながらゆっくりと直上水を攪拌・混合し、その後若干の沈静時間をおいた後直上水をサイフォンで採水する、などの方法がある。直上水内での水質の鉛直分布は大きくなく、円筒が静置されている場の温度条件などにより微小な対流が直上水内で起こり、水質を均一化しているようである。採水量は水質の分析に必要な量のほか、器具などのとも洗いなども考慮してやや多めにする。水質の分析は直ちに行う。溶出対象物質（栄養塩類など）の水質分析のほかに、直上水水温、溶存酸素濃度、底泥表面の色調や生物の状況、泥深などの測定や観察が必要である。採水頻度、実験期間については、実験精度とともに次に検討する。

溶出実験期間中、底泥と接触していない直上水のみので円筒を用意し、直上水のそれ自身による水質変化を同時にチェックしておくことが望ましい。これをブランク試験とよぶ。

4) 実験の精度の検討

溶出速度の測定を、上記の方法で行ったときの測定の精度もしくは測定の下限について考えてみる。採水時の測定項目は、溶出物質の直上水中の濃度(C)と、直上水水深(l)および溶出経過時間(t)である。今、簡単のために、採水による直上水の減少は無視できるとすると、溶出速度は次式で決まる。

$$R = (C - C_0) \cdot l / t \quad (11)$$

ここで、 C_0 は実験開始時($t = 0$)の直上水濃度である。 C 、 l 、 t の測定誤差を ΔC 、 Δl 、 Δt とする。 t は通常1日～10日さらにはそれ以上(20～400時間)であり、 t の測定誤差は高々数分であることから、 $\Delta t / t$ は $1/1000 \sim 1/10000$ 程度であり、 Δt は t に対し無視できる。 R の測定誤差を ΔR とすれば、(11)式より ΔR は次のように求まる。

$$\begin{aligned} \Delta R &= (R + \Delta R) - R \\ &= (C + \Delta C - C_0)(l + \Delta l) / t - \\ &\quad (C - C_0)l / t \\ &= \{(C - C_0) \cdot \Delta l + \Delta C \cdot l\} / t \quad (12) \end{aligned}$$

(11)式を変形し、 $C - C_0$ を R 、 l 、 t で表し、(12)式に代入すれば、次式を得る。

$$\Delta R = R \frac{\Delta l}{l} + \Delta C \frac{l}{t} \quad (13)$$

この式の右辺第一項は、水深が浅いと誤差が大きくなることを示し、第二項は水深が大きく経過時間が短いと

誤差が大きくなることを示している。Cとlの測定精度を考え、右辺の二つの項を比較してみる。

対象とする栄養塩とリン酸態リン(PO₄-P), 総リン(T-P), アンモニア態窒素(NH₄-N)を考える。これらの分析法は種々存在するが、最も一般的な「海洋観測指針」¹⁸⁾の方法での分析精度は、これら三種の塩ともに0.1 μg at/l (Pでは3 mg/m³, Nでは1 mg/m³)程度の誤差と考えるとよい。沿岸海域中の濃度は、PO₄-P・T-Pで1~5 μg at/l, NH₄-Nで5~20 μg at/l程度である。実験中の直上水濃度の上昇は、溶出速度の大きさと直上水水深によって左右される。また、直上水水深lは、円筒パイプの全長から泥深を差し引いた長さで、泥深を0.3mとすればlは0.7mとなる。Δlは、物差で測定しても0.001m(1mm)程度である。したがって、Δl/lは、1/600~1/700程度であろう。

さて、(13)式の右辺の第一項は、Rの値が高々50 mg/m³/d(リンの場合)~300 mg/m³/d(窒素の場合)であることから、0.1~0.4 mg/m³/d程度の値となる。また第二項は、tを10日、lを0.7m、ΔCを3 mg/m³~2 mg/m³とすると、0.1~0.2 mg/m³/d程度の値となる。l=0.7m, ΔC=3 mg/m³, Δl=0.001mの場合のRとtによるΔRの大きさの相違、t=10dとした場合のRとlによるΔRの違いを、表-1に示

表-1 種々の条件下での溶出速度(R)の誤差

(単位: mg/m³/d)

溶出速度(R) 経過時間(t)	1	10	30	100
1 d	2.1	2.1	2.2	2.3
5 d	0.4	0.4	0.5	0.6
10 d	0.2	0.2	0.3	0.4
20 d	0.1	0.1	0.2	0.3

(ΔC=3 mg/m³, l=0.7m, Δl=0.001m)

溶出速度(R) 水深(l)	1	10	30	100
10 cm	0.04	0.1	0.3	1
30 cm	0.09	0.1	0.2	0.4
70 cm	0.2	0.2	0.3	0.4
100 cm	0.3	0.3	0.3	0.4

(ΔC=3 mg/m³, Δl=0.001m, t=10d)

した。ΔRの値は、tが小さいときを除いてそれほど大きな変化を示さず、予想誤差は2~0.1 mg/m³/d程度である。溶出速度の測定誤差を小さくするためには、溶出速度の大きな底泥に対しては直上水水深を30 cm以上の深さに、溶出速度の小さい底泥に対しては水深を100 cm以下の浅さにし、いずれも実験期間は5~10日間以上とするとよい。経過時間の短い場合、溶出速度の見積もりには大きな誤差を含んでいる恐れがある。

測定時の誤差のほかに、種々の誤差要因が考えられる。直上水水深(l)に関しては、水表面からの蒸発逸散や円筒下ぶたの締め不良による水もれなどで水深が変動する。底泥表面積(A)は、地盤表面の凹凸が生物活動によって変化したり、ヨツバネスピオなどの底生生物による底泥中へあけられた穴道などにより実質表面積が増加したりする。

結局、20 cm径、1 m長のアクリル製円筒による室内溶出実験では、溶出速度の誤差は、測定値に対し±0.5 mg/m³/d程度と予想され、実験条件の管理や生物的作用、さらに採水時のサンプリングエラーなどにより誤差が大きくなる可能性がある。測定下限速度は、直上水水深や経過時間によっても左右されるが、直上水水深0.7m, 経過時間10日とし、初期濃度に比して少なくとも30 mg/m³程度の濃度増加が必要とすれば、2 mg/m³/dとなる。1 mg/m³/d以下の溶出速度は、水深を浅くし採水量をへらし実験期間を長くするなどのくふうが必要と思われる。

溶出速度を、直上水の経時変化より求めるためには、経時的に直上水濃度を数多く測定することが望ましい。濃度観測のためには直上水を採水する必要があり、採水による水深減少量が著しいと実験条件の同一性に疑問が生ずる。1回の採水量が500 mlとすると、径20 cmの容器では水深減少量は約2 cmになる。15日間の実験期間中10回採水を行うと水深減少量は20 cmに達する。最終日にも直上水深を30 cm以上に維持するためには、当初50 cm以上の水深が必要である。1回の採水量は、直上水水質の分析項目数などにより決まってくる。PO₄-P, NH₄-Nの2項目のみなら100 mlあまりでも分析は可能である。

3. 溶出速度のばらつきの測定

3.1 溶出用装置の大きさなどによる測定速度の差

溶出速度測定のための室内実験方法については、前章で考察してきたが、ここでは実際に底泥を用いて溶出速度を測定し、装置・泥深などにより測得速度がどう変化

するか検討してみた。

1) 実験方法

溶出実験に用いる円筒パイプの径および長さの影響を調べるため、4種の径(20cm・10cm・8cm・5cm)の円筒合計16本に、泥深10cmまたは30cmに同一泥を敷き詰めた。同一海水を各円筒に分注し、この直上海水中の PO_4-P 濃度の経時変化を測定した。円筒径と泥深の組合せで、計6ケースの実験を実施した。

使用した底泥は、大阪湾内数地点からエクマンバージ採泥器により採泥後、1~2年間室温で放置しておいたもの計40lで、手で十分混合し、さらに還元剤として亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)を添加した。海水10lを混合泥に加えて水封し、強還元状態で室温中に1週間放置し、底泥が腐敗し黒色となっていることを確認後使用した。この底泥の性状は表-2のとおりである。IL, GODともに比較的小さく、分解が進んだ砂混り泥である。

表-2 使用した混合泥の性状

乾泥率	IL %	GOD mg/g	T-N mg/g	T-P mg/g
0.339	7.81	2.98	1.90	0.40

使用した海水は、久里浜湾奥よりバケツで採水した表層水で、測定の結果 PO_4-P 125 μg at/l (388 mg

$/m^3$) NH_4-N 196.2 μg at/l (2747 mg/ m^3)と、非常に高い栄養塩濃度を示した。

直上水の採水は、実験開始時のほかに、1・3・5・7・10・12日めの計7回行い、その都度、溶存酸素濃度(DO), PO_4-P 濃度, NH_4-N 濃度および水温・水深を測定した。

2) 実験結果

実験期間中の水温は、 $20^\circ \pm 1^\circ C$ の範囲内にあった。直上水DOは、全期間にわたって0.5 mg/l以下であり、嫌気の状態が保たれていた。底泥内に添加・混入させた還元剤(Na_2SO_3)の影響と思われる。同時に直上水の NH_4-N 濃度分析の際に、残留還元剤の作用で発色が妨害され、 NH_4-N 濃度の測定値が経時的に徐々に低下した。このため NH_4-N の溶出速度は算定できていない。 PO_4-P 溶出速度は、0~7日めのデータ、および0~12日めのデータより求め、2つの溶出速度値は、円筒径、水深、泥深などとともに表-3にまとめてある。1回の採水量が小さいので、水深の減少量はかなり小さくなっている。各採水時ごとに測得した直上水 PO_4-P 濃度を、図-6にプロットしてある。直上水の濃度としては、同一径・同一泥深ケースごとに平均したものをを用い、標準偏差を上下にのばした線の幅で示している。標準偏差を平均で除した変動係数値は、濃度について、最も大きい場合でも1割程度である。

表-3 円筒の大きさなどによる溶出速度の差

No.	ケース	装置形状 (円筒径-泥深-水深)	泥深 (実測値) cm	初期水深 (実測値) cm	減少水深 (実測値) cm	PO_4-P 溶出速度				溶出速度比 0~12日目 /0~7日目	
						0~7日目 (r) mg/ m^2 /d	平均値 (σ)	0~12日目 (r) mg/ m^2 /d	平均値 (σ)		
1	I	20 - 10 - 90	14.6	8.54		5.96 (.780)	5.96	1.27 (.318)	1.27	0.21	
2	II	20 - 30 - 70	34.5	6.55	約 0.4	18.66 (.982)	19.37 (1.12)	11.59 (.927)	1.271 (0.79)	0.66	
3			36.5	6.35		18.51 (.977)		13.35 (.957)			
4			33.3	6.67		20.95 (.986)		13.18 (.928)			
5			15.5	8.45		2.4		7.16 (.948)			7.16
6	IV	10 - 30 - 70	34.7	6.53	1.6	13.81 (.961)	13.56 (0.40)	12.62 (.983)	1.117 (1.04)	0.82	
7			35.3	6.47	1.4	13.00 (.967)		10.26 (.972)			
8			35.3	6.47	1.6	13.88 (.950)		10.63 (.960)			
9			V	8 - 10 - 20	10	19.3		2.5			12.66 (.984)
10	10	19.0			2.5	13.90 (.979)	9.30 (.937)				
11	10	18.2			2.4	13.57 (.967)	13.71 (0.62)	9.01 (.938)			
12	10	15.3			2.3	13.84 (.980)	8.41 (.905)				
13	VI	5 - 10 - 30	10	18.5	2.5	14.58 (.786)	14.64 (.993)	9.78 (.950)	9.10 (0.61)	0.69	
14			11.4	2.86	1.1	14.64 (.993)		9.95 (.956)			
15			13.7	2.63	1.10	11.89 (.980)		13.23 (1.12)			8.54 (.962)
16			11.2	2.88	1.1	13.17 (.971)		8.82 (.941)			

3) 考察

まず、図-6を見ると、直上水水深の浅いケースほど濃度の上昇が大きいことがわかる。標準偏差の幅を見ると、直上水深の最も浅い径8 cm水深20 cmのケースでやや大きくなっている。また、泥深10 cmのケースについてみると、水深が浅いケース（径5 cm水深30 cm および径8 cm水深20 cmの2ケース）では、濃度の上昇が時間とともに鈍化し、水深が深いケース（径20 cm水深90 cm）では濃度上昇の傾向がうまく把握できない。実験開始後7日めを過ぎると、いずれのケースでも濃度上昇が頭打ちになっている。

表-3によれば、採水による水深の減少は径の小さな円筒ほど大きい。直上水水深が浅いと水深減少の測得濃度への影響が大きくなる。開始後7日めまでの5個のデータより最小二乗法により算定した溶出速度と相関係数（時間と溶出量との相関）を見ると、直上水深90 cmのケースで著しく低い速度、低い相関係数となっている。このケースは、図-6で濃度上昇のはっきりしない2つのケースに相当する。この2ケースを除き、ほかの4ケースについて、各ケース内の円筒間の溶出速度のばらつきをみると、標準偏差で0.5~1 mg/m²/d程度となっており、径5 cm水深20 cmの円筒間でやや大きい。平均値では、4ケース間の差はあまりなく、ほぼ13.5 mg/m²/d程度の値である。ただ、径20 cm水深70 cmのケースでは、ほかの円筒ケースに比して5割ほど高い平均速度となっている。混合泥を上から敷きつめる際の泥の攪乱や壁への付着などが、泥量が大きいため大きな影響を与えた可能性などが考えられる。

開始後12日までの7個のデータにより算定した速度値も、7日めまでの速度値とはほぼ同様な傾向が見られる。7日めまでの平均速度値に対して12日めまでの平均速度値の比をみると、いずれも6~8割となっている。速度の減少は、泥深10 cmのケースのほうが、泥深30 cmのケースよりもやや大きい。

4) 結論

実験装置の大きさや水深・泥深などの影響を調べた。13 mg/m²/d程度の溶出速度を有する混合泥を用いての実験から次のことがわかった。

① 直上水水深は、溶出速度に対し大きすぎると濃度上昇がうまく把握できず、溶出速度値の算定にあたって相関係数が低下する。直上水水深が浅いと水深減少による濃度のばらつきは大きくなるが、水深測定精度が確保され水深減少の補正が正しくなされれば溶出速度のばらつきとしてはそれほど大きくなる。ただ、実験条件の維持の観点からは、水深減少は小さいほうがよく、径

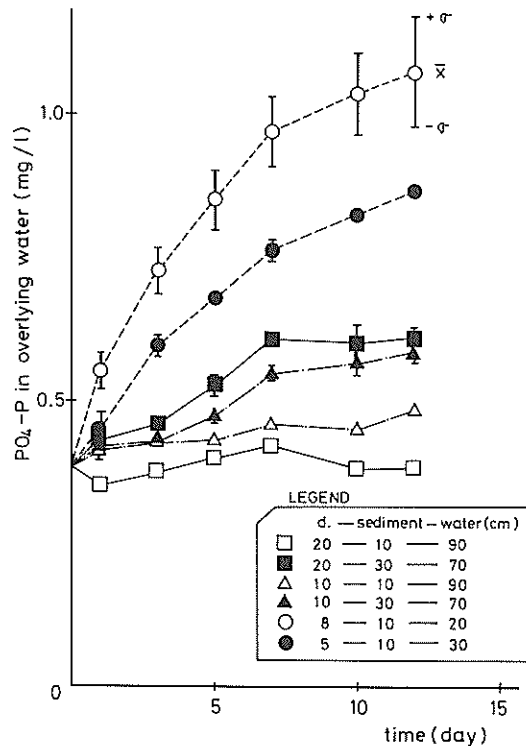


図-6 各種円筒径・採深・水深ケースの直上水PO₄-P濃度経時変化図（平均値 \bar{x} と標準偏差 σ を示してある。水深90 cmの2ケースについては、 $n=1$ のため観測値をプロットしてある。

の小さい円筒ではある程度の水深が必要であろう。

この実験では1回の採水量が小さいため、水深20 cm程度でも速度が算定できており、溶出速度が小さいため、水深90 cmでは速度算定に不都合であった。

② 泥深は、あまり浅いと溶出速度が経時的に急激に減少する。ここでは、混合泥（泥内は均一化されている）を用いての実験なので、現地泥の溶出状態の再現との見地からは、泥深について検討することができない。しかし、泥深が10 cmの場合、泥深が30 cmの場合に比して溶出速度の減少率がやや大きい。溶出に關与する泥深は10 cm程度ともいわれているが、それ以上の深さを確保しておくことが望ましい。

③ 円筒径は、5 cm、8 cm、10 cmの間では溶出速度の測定値に影響がなかった。20 cmの径では、当初の7日間ではやや高い値となったが、12日間での値ではほかの径の速度と似た値になっている。ほかの径の円筒に比して泥量が大きく安定にやや時間がかかったためと

思われる。円筒径自体による速度の測得値の差は、採取泥の状態が同じであれば、小さいものと思われる。

3.2 現地底泥を用いたばらつき試験

大阪湾の同一地点（正確には数m程度に隣接した地点）から同時に採取した底泥を用い、溶出速度のばらつきの大きさを調べた。

(1) 実験方法

採泥位置は大阪湾湾奥部の西宮防波堤の沖約5kmの地点で、図-2にstPとして示した点である。採泥は昭和56年6月に実施した。図-4に示すアクリル製円筒5本を用い、泥深40~50cm程度まで乱さないよう採泥した。同時に同地点の底泥上1mの高さから海水を採水した。5本の円筒と海水は冷暗状態で24時間以内に港湾技術研究所へ運び込んだ。搬入後直ちに、各円筒内の海水を静かに捨て、別容器にて搬入した現地海水と入れ換えた。5本の円筒に共通な現地海水は、あらかじめ窒素ガスを吹き込み溶存酸素を追い出した嫌気的水としてある。直上水を満たした各円筒は恒温室内に直立固定した。直上水の採水は、開始時のほか1・2・3・5・7・9・12・19日に実施し、 PO_4-P および NH_4-N 濃度を分析している。採水時ごとに、水深・水温・DOを測定している。

2) 実験結果

直上水水温は、実験期間中 $21^{\circ}\pm 0.5^{\circ}C$ の範囲内に維持されていた。DOは、実験期間中おおむね $1mg/l$ 以下であり、最高でも $2.5mg/l$ であった。泥深および底泥質の各円筒間の差異を除き、ほぼ同一の条件で溶出測定が測定されていると思われる。底泥表層には大量のゴカイ類（ヨツバネスピオ）が観察されたが、定量的な把握はなされていない。また、円筒によっては、底泥内に大きな空隙を含んでいるものもあった。実験終了後に円筒

筒内から採泥した底泥表層の性状を表-4に示す。

各円筒の PO_4-P 、 NH_4-N の溶出速度の算定結果を表-5に示す。溶出速度は、7日めまでの6個のデータに基づくもののほか、12日めまで（8回の採水）、19日めまで（9回の採水）のデータにより求めた値も並べてある。

3) 考察

表-5に示す溶出速度の経時変化を考える。 PO_4-P の溶出速度は、12日め以降やや減少する傾向にある。 NH_4-N の場合は、7日め以降に大きな濃度上昇がありすぐに頭打ちもしくは減少している。目視観察によると、底泥表層部に大量に生息していたヨツバネスピオが、嫌気条件下4~7日めに弊死している。7日め以降の NH_4-N の一時的上昇は、溶出というよりこうした底生生物の死滅分解の影響と思われる。7日めまでの溶出速度をみると、 PO_4-P 溶出速度の高いものは NH_4-N 溶出速度も高い関係にある。

溶出速度のばらつきを考える。表-5には、5本の円筒のおのおのに対して求めた5個の速度値について、平

表-4 5本の円筒内の表層泥の性状
(大阪湾湾奥・昭和56年6月採泥)

円筒番号	乾泥率	I L 多	COD mg/g	T-N mg/g	T-P mg/g
1	0.243	10.17	40.0	2.78	0.73
2	0.237	10.01	38.8	3.38	0.81
3	0.239	9.58	38.1	2.75	0.68
4	0.235	9.92	49.1	2.60	0.74
5	0.236	9.69	40.3	2.68	0.74
平均値	0.238	9.87	41.3	2.84	0.74
標準偏差(σ)	0.0032	0.239	4.47	0.311	0.04
変動係数(σ/\bar{x})	0.013	0.024	0.108	0.109	0.058

表-5 5本の円筒による溶出速度測定値のばらつき

円筒番号	泥深 cm	水深 cm	PO_4-P 溶出速度			NH_4-N 溶出速度			平均 DO	
			0~7日目 (r) mg/m ² /d	0~12日目 (r) mg/m ² /d	0~19日目 (r) mg/m ² /d	0~7日目 (r) mg/m ² /d	0~12日目 (r) mg/m ² /d	0~19日目 (r) mg/m ² /d	0~7日目 mg/l	0~12日目 mg/l
1	37	63	20.0 (.995)	17.4 (.990)	13.4 (.964)	62.5 (.964)	148.7 (.888)	134.6 (.911)	0.9	1.4
2	48.5	51.5	43.6 (.999)	43.6 (.999)	32.1 (.968)	109.6 (.968)	193.3 (.941)	162.3 (.936)	0.7	0.9
3	47.5	52.5	17.8 (.982)	14.3 (.975)	10.2 (.930)	77.2 (.930)	127.0 (.905)	121.3 (.939)	1.5	2.2
4	39	61	32.7 (.986)	27.6 (.986)	22.6 (.975)	113.3 (.975)	174.9 (.912)	150.2 (.921)	1.3	2.5
5	44	56	51.0 (.996)	42.3 (.986)	28.9 (.924)	128.5 (.924)	157.9 (.990)	150.1 (.993)	0.6	0.6
ブランク	-	-	-1.6 (-.549)	-0.3 (-.174)	-1.1 (-.645)	5.2 (.546)	4.3 (.702)	4.4 (.808)	-	-
5サンプルの平均(\bar{x})			33.0	29.0	21.4	98.2	160.4	143.7		
標準偏差(σ)			12.9	12.2	8.5	24.5	22.6	14.2		
変動係数(σ/\bar{x})			0.39	0.42	0.40	0.25	0.14	0.10		
95.25の平均(\bar{x})			47.3	43.0	30.5	119.1	175.6	156.2		
標準偏差(σ)			3.9	0.7	1.6	9.5	17.7	6.1		
変動係数(σ/\bar{x})			0.08	0.02	0.05	0.08	0.10	0.04		

均値 \bar{x} と標準偏差 σ および変動係数 σ/\bar{x} を求めてある。 PO_4-P で4割、 NH_4-N で2.5割程度の変動係数値となっており、かなり大きいばらつきであることが示されている。7日めまでの溶出速度値と平均DOとを比べると、速度値はDOによって大きく変わり、DOが低いと大きな速度となっている。そこで、DOの低いNo.2,5と、それよりやや高いNo.1,3,4との2グループに別けて変動を求めてみる。 PO_4-P 、 NH_4-N の溶出速度ともに、前者で0.8割、後者で2.5~2.8割程度となる。DO条件をそろえると、特に PO_4-P 溶出速度のばらつきが小さくなることがわかる。

同一地点から採泥しても、円筒内に採取された泥質が1本ごとに違うこと(サンプリング誤差)に起因するばらつきを考える。5本の円筒から溶出実験終了後に採泥した5個のサンプルの泥質は、外観上も底質分析値も互によく似ている。表-4によれば、乾泥率やILの差はごくわずかで、粒度分布は類似していると考えられる。CODで示される有機物量もNo.4を除き類似している。栄養塩含有量T-N、T-Pでは、No.2でやや高く、5個のデータの變動係数は0.6~1割程度である。底質のT-N、T-Pと溶出速度とは相関性がややあるとも見れるが、溶出速度の2~4割の變動を説明できるほどではない。12日め以降の NH_4-N 溶出速度値に影響を与えている底生生物量の比較はできておらず、5個の円筒内でのヨツバネスピオの斃死量のばらつきなどは不明である。

(4) 結論

同一地点から採取した5本の円筒試料を用い溶出速度のばらつきを調べた。実験条件、特に直上水DO濃度の条件が同一で底泥表層の酸化還元状態が類似していれば、測得速度の誤差は1割程度と思われる。DOの設定条件がゆるくなると3~4割程度に達する。溶出速度の算定方式から考えると、溶出速度が小さく直上水水質の変化が微小な地点泥では、誤差はより大きくなるであろう。手で混合し均一化した実験のばらつきも、例えば表-3によれば、1割程度であり、実験自体のばらつきは、ほぼこの程度と思われる。

採取底泥相互のばらつきは不可避であるが、この実験では、T-N、T-Pで1割程度である。溶出速度がT-N、T-Pに直接左右されておらず、底質栄養塩のある部分に溶出が依存しているとも考えられる。シルトから砂質へ変化する海域や、波・流れ・流下土砂などで底質が変動している場所では、採泥地点のわずかの差によっても底質は大きく変わる。精度よく溶出速度を求めたいときは、同一地点から数多く採泥し、速度測定値のば

らつきに対処したほうがよい。

4. 溶出速度の温度・DOへの依存性

4.1 溶出速度に影響をおよぼす因子

同一底泥に対しても、底泥や直上水の状態によって溶出速度は変化する。海域における底泥の直上水への影響の季節変化を考えるうえで、また、同一泥に対し再現性よく溶出速度を求めるための実験条件を考えるうえで、影響因子と影響の大きさを見積もることは重要である。

1.3で見えてきたが、既応の実験例から^{4), 6), 10)} NH_4-N や有機態N(Org.-N)の溶出は底泥中の可溶 NH_4-N や可溶Org.-N濃度に左右され、可溶 NH_4-N や可溶Org.-Nは、底泥の不溶有機N類の微生物学的分解によって供給されるといわれている。したがって、 NH_4-N の溶出は、微生物学的活性を左右する因子(温度・pH・阻害物濃度など)と、可溶 NH_4-N の底泥中の移動を左右する因子(泥中の拡散係数に影響を与える因子)とにより影響される。このうち、卓越した影響を与える因子として、温度が考えられる。

さらに、 PO_4-P の溶出は、これら因子のほかに底泥表面の酸化還元状態に大きく影響されるといわれている。^{8)~10)}つまり、酸化状態では、鉄イオンの酸化が起こり不溶の第二鉄(Fe^{++})化合物が生成される。その際に不溶性のリン酸第二鉄を生じる。一方、還元状態では、鉄イオンの還元が起こり可溶の第一鉄(Fe^{+})が生成され、リン酸第一鉄を生じる。リン酸第一鉄の溶解度はまだそれほど高くない。さらに、硫酸還元菌の作用により、水中の硫酸イオン($SO_4^{=}$)が硫化物態のSにまで還元が進むと、活性の高い $S^{=}$ イオンは、第一鉄イオンと結合し、硫化鉄として沈澱する。硫化鉄の形成により第一鉄と切り離されたリン酸イオンは水中に可溶化してくる。鉄の酸化還元は、自然系のなかで可逆的に生起し、リン酸イオン(PO_4-P)の可溶-不溶化もこれにつれて可逆的に生起していると考えられる。したがって、 PO_4-P の溶出には、 PO_4-P の可溶-不溶を左右する因子(泥中の鉄イオン、 $SO_4^{=}$ イオン、酸化還元状態など)に影響される。海水中には鉄イオン、 $SO_4^{=}$ イオンは十分に含有されているから、卓越して影響をおよぼす因子としては表層泥を酸化させる要因である直上水DO濃度を考えればよい。図-1のように内湾底層水で、DO濃度の減少とともに PO_4-P 濃度の上昇が観察されるのは、こうした理由によるものである。

無論、底泥の性状(例えば含有有機物濃度や含有栄養塩濃度、間隙率など)が異なれば、同一温度・同一DOに対しても溶出速度は異なってくる。ここではとりあえ

ず、同一泥に対し、海域がどのような状況になったときにどのような溶出速度を示すのかを検討することにする。すなわち、溶出速度の温度およびDOへの依存性を考えていくことにしよう。

4.2 温度・DOへの依存性実験

同一地点から採取した底泥を用いて、温度、DOを変えたときの溶出速度の変化を調べた。温度とDOは個別に変化するが、冬場の低温時は、酸素溶解度も上がり、波浪による鉛直混合も大きいので、嫌気状態はほとんど生じないと考えてよい。したがって、実験条件としては、表-6のような、高温時の好気-嫌気の変化および好気条件下での温度の変化が中心となっている。対象泥は、大阪湾・広島湾の湾奥部の底泥で、各湾の水温の周年変動を考慮し、温度は8℃～28℃の区間から選んでいる。

(1) 実験方法

図-2にst. P, st. Qとして示してある。大阪湾湾奥西宮沖および広島湾呉沖の2地点から採泥した。2.2に記した方法に従って採泥・運搬し、実験室内にて同一直上水に置き換えている。実験は冬期泥と夏期泥とに対し行われ、それぞれ昭和54年11月、昭和55年8月に採泥された。温度は、恒温室を利用し水温を一定に維持し、DOは、窒素ガスとエア-との吹き込みにより設定濃度

に近づけるようにした。つまりDOの維持は毎朝DOメーターを用いてDO濃度を測定し、DOが不足すればエア-を、DOが過剰であれば窒素ガスをそれぞれ底泥を巻き上げないように吹き込んでいる。この方法では、DOのチェックが日に1度であるため、変動は避けられないが、おおむね設定値±2mg/lの範囲内におさまっている。高温での好気状態の維持は特にむずかしく、DOレベルは下がり気味となっている。一方、低温ではDOレベルは上がり気味となっている。嫌気状態の維持のため亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)を当量溶解混入させたケースについても溶出速度を測定している。

実験期間は2～3週間で、採水により直上水水質を分析するとともに採水時ごとに水深を測定している。採水は開始直後を頻度高く、2週間めからやや荒くしている。直上水水質は、冬期泥に対しては $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 T-P 、夏期泥に対しては $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 T-P 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を中心に分析しており、水温、DO、pH、COD、TOCも測定している。また、実験開始時と終了時に底質・間隙水の分析を行っている。開始時分析には、同一地点・同一方法で採取・運搬した底泥について、終了時分析には、各溶出筒ごとの底泥について、表層泥を用いて分析している。

表-6 温度・DO依存性実験 実験ケース

冬期泥

DO 温度	0mg/l	0mg/l + Na_2SO_3	2mg/l	4mg/l	8mg/l	DOコントロールせず
28℃	○	○	○	○	○	
18℃					◎	
8℃					○	

(採水日：0, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11日目)

夏期泥

DO 温度	0mg/l	0mg/l + Na_2SO_3	2mg/l	4mg/l	8mg/l	DOコントロールせず
28℃	○	○	○	○	○	
18℃	○	○			○	△
8℃	○					

(採水日：0, 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13日目)

△：広島湾泥のみ

2) 実験結果

冬期泥に対する実験結果を表-7に、夏期泥に対する実験結果を表-8にそれぞれ示した。温度条件の維持は極めて良好で、実測温度の平均値に対し±0.5℃程度の変動であった。一方、DOは実験開始時にやや高めな値であったが、以後は実測値の平均値に対し±1mg/l程度の変動であった。特に、亜硫酸ナトリウムを投入すると嫌気条件の維持が良好で、DO濃度は実験期間中おおむね1mg/l以下であった。温度・DOの条件は、ともに連日の実測値の平均値(Temp, DO)で代表させてよいと思われる。

実験期間中の、直上水の水質の変化は次のとおりであ

る。窒素関係の指標では、開始時にはNH₄-N 0.04~0.1mg/l、Kj-N 0.1~0.3mg/l程度であったものが、終了時には、NH₄-N 0.2~4mg/l、Kj-N 0.2~4mg/lといずれも著しく増加しているが、NO₂-N、NO₃-Nは好気条件下でのみ若干増加しているのにすぎない。底泥からの溶出は、おもにNH₄-Nまたは一部可溶性Org.-Nの形で生起していること、および好気下での硝化作用(NH₄-Nの酸化によるNO₂-N、NO₃-Nの生成)がゆっくり生起していることがうかがえる。リン関係の指標では、開始時にはPO₄-P、T-Pとも0.04mg/l程度であったものが終了時には0.04~0.8mg/l程度に増加しており、増加T-Pのう

表-7 冬期泥溶出実験結果(大阪湾泥・広島湾泥)

ケース	平均水温 (Temp) ℃	平均DO (DO) mg/l	溶 出 速 度		直上水水深			
			PO ₄ -P mg/m ² /d	(r)	T-P mg/m ² /d	(r)	初期水深 cm	期間中の 減少 cm
大阪湾泥								
28-0	28.4	1.3	2.91	(.980)	2.70	(.983)	63	12.5
28-0	28.7	0.2	2.80	(.991)	3.04	(.993)	65	11.5
+Na ₂ SO ₃ 28-2	28.7	1.9	2.70	(.973)	2.84	(.976)	65	7.5
28-4	28.9	2.5	4.1	(.983)	5.2	(.942)	63	10.5
28-8	28.9	5.9	5.6	(.994)	6.6	(.958)	62	9.0
28-BI	28.0	4.5	-1.9	(-.952)	-1.5	(-.865)	-	-
18-8-1	16.8	6.1	-0.7	(-.863)	0.6	(.204)	70	11.5
18-8-2	16.8	5.9	7.7	(.986)	8.7	(.962)	66	9.5
18-BI	16.5	9.1	0.2	(.980)	0.1	(.577)	-	-
8-8	6.1	9.1	-0.2	(-.601)	-0.3	(-.692)	67	25.0
8-BI	6.8	10.2	-0.2	(-.399)	-0.4	(-.725)	-	-
広島湾泥								
28-0	28.2	3.1	2.2	(.976)	1.8	(.966)	60	23.0
28-0-2	26.0	0.4	6.1	(.992)	6.8	(.977)	57	-
28-0	28.2	0.2	4.9	(.908)	4.8	(.904)	63	17.5
+Na ₂ SO ₃ 28-2	28.3	3.0	4.0	(.965)	3.4	(.941)	60	10.5
28-4	28.2	3.7	9.5	(.991)	9.0	(.969)	60	9.0
28-8	27.9	5.5	4.5	(.965)	3.4	(.853)	60	13.5
28-BI	28.1	7.9	-0.3	(-.482)	-0.1	(-.253)	-	-
18-8-1	16.8	6.7	0.4	(.684)	0.4	(.479)	54	10.5
18-8-2	16.9	6.7	0.5	(.713)	0.5	(.765)	54	8.0
18-BI	16.7	9.3	-0.3	(-.292)	-0.2	(-.509)	-	-
8-8	8.0	9.1	-0.2	(-.585)	-0.9	(-.661)	61	22.0
8-BI	7.6	10.6	-0.6	(-.709)	-0.5	(-.759)	-	-

ちのほとんどが PO_4-P である。底泥からの溶出は、ほとんど PO_4-P の形で生起していることがうかがえる。大阪湾冬期泥28℃のケースについて、直上水の PO_4-P 濃度変化を図-7に示す。また大阪湾夏期泥28℃、18℃の直上水の PO_4-P 濃度変化の一部を図-8に示す。CODは、低温・好気条件下ではやや減少するが、おおむね横ばいから上昇の傾向がうかがえる。TOCは、ばらつきと日間変動が大きい、開始後数日でピークに

達しその後減少する傾向がうかがえる。pHは、海水の通常値8.0~8.4程度であり、ほぼ安定していると思われる。

溶出速度は、冬期泥に対しては全期間(0~11日め)のデータを、夏期泥に対してはPに関しては7日めもしくは11日めまでNに関しては11もしくは12日めまでのデータを、それぞれ用いて最小二乗法で求めてある。夏期泥の実験では11日め以降に直上水濃度がばらつき、濃

表-8 夏期泥溶出実験結果(大阪湾泥・広島湾泥)

ケース	平均水温 (Temp) ℃	平均DO (DO) mg/l	溶 出 速 度				直 上 水 水 深	
			PO_4-P mg/m ² /d (r)	$T-P$ mg/m ² /d (r)	NH_4-N (r)	初期水深 cm	期間中の 減少cm	
大阪湾泥								
28-0	28.4	1.1	34.3 (.997)	33.4 (.979)	122. (.912)	64	24.3	
28-0 +Na ₂ SO ₃	28.6	0.6	37.7 (.991)	32.9 (.984)	202. (.939)	67.2	18.1	
28-2	28.7	2.4	23.7 (.988)	19.5 (.936)	131. (.929)	68	36.4	
28-4	28.8	3.2	18.6 (.973)	16.4 (.964)	140. (.796)	59	26.8	
28-8	28.6	4.6	16.1 (.802)	11.4 (.702)	96.4 (.836)	58.5	40.3	
28-BI	28.0	6.0	-0.0 (-.468)	-0.0 (-.560)	0.1 (.457)	-	-	
18-0	20.6	2.3	27.6 (.981)	20.8 (.962)	75.2 (.822)	61.	12.9	
18-0 +Na ₂ SO ₃	20.3	1.1	34.3 (.992)	31.1 (.949)	97.7 (.877)	64.5	12.3	
18-8	20.7	5.8	5.3 (.911)	4.7 (.801)	39.2 (.840)	61	21.5	
18-BI	19.9	7.0	0.0 (.528)	0.0 (.462)	0.1 (.294)	-	-	
8-0	7.8	4.3	1.4 (.568)	0.7 (.219)	34.9 (.725)	45.3	15.8	
8-BI	7.7	8.0	-0.1 (-.875)	-0.1 (-.562)	-0.1 (-.582)	-	-	
広島湾泥								
28-0	28.8	1.1	7.3 (.995)	6.5 (.823)	72.9 (.701)	65.	22.4	
28-0 +Na ₂ SO ₃	29.0	0.5	4.7 (.900)	4.4 (.842)	93.4 (.903)	64.	17.9	
28-2	29.2	3.6	2.9 (.825)	3.2 (.838)	29.2 (.913)	61.5	15.0	
28-4	29.2	4.2	1.4 (.651)	1.9 (.809)	30.5 (.859)	63.5	16.6	
28-8	29.0	5.0	1.1 (.805)	1.6 (.814)	36.1 (.860)	50.5	28.8	
28-BI	28.1	6.0	-0.0 (-.649)	-0.0 (-.079)	0. -	-	-	
18-0	20.5	2.0	3.0 (.929)	2.8 (.736)	49.1 (.867)	67.0	17.7	
18-0 +Na ₂ SO ₃	20.7	0.9	3.9 (.922)	3.4 (.707)	68.4 (.811)	55.5	16.2	
18-8	20.8	6.2	-0.6 (-.432)	-0.7 (-.232)	14.7 (.473)	56.5	18.3	
18-free	20.3	4.8*	-1.4 (-.636)	0.2 (.066)	17.7 (.796)	69.5	14.6	
18-BI	19.9	7.0	-0.0 (-.435)	0.0 (.004)	0. -	-	-	
8-0	7.3	4.3	-1.6 (-.697)	-0.7 (-.418)	10.3 (.878)	54.5	16.5	
8-BI	7.5	8.7	-0.0 (-.671)	-0.0 (-.236)	0. -	-	-	

* 6.4~4.3 mg/l の範囲で漸減

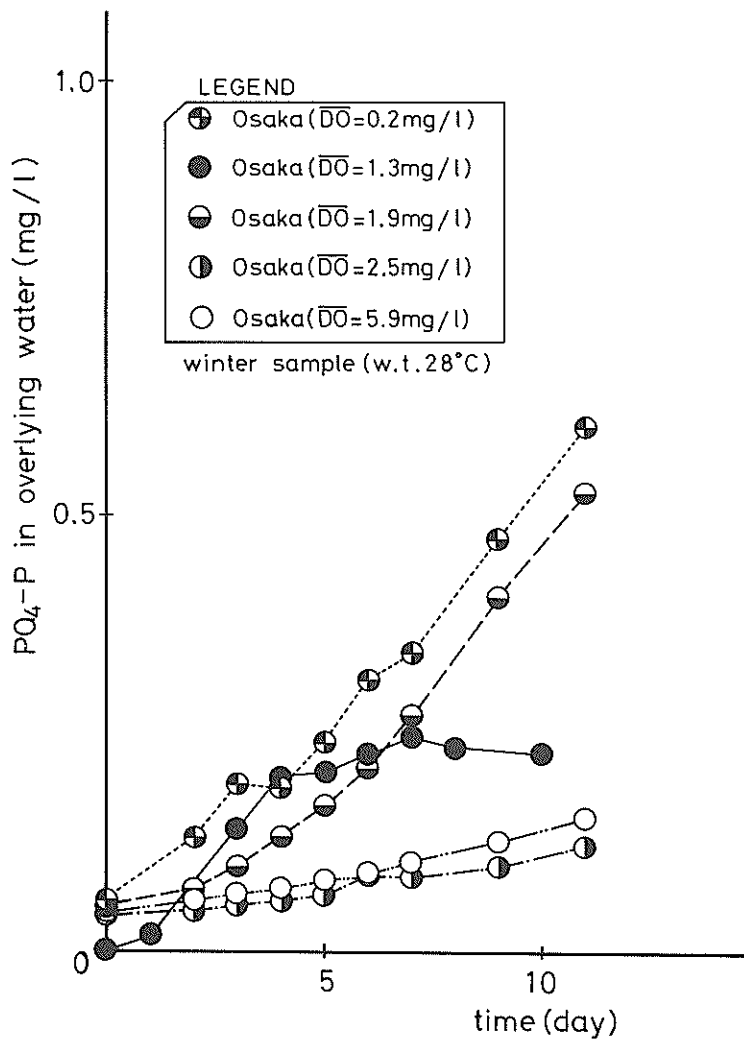


図-7 大阪湾冬期泥の溶出実験における直上水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度経時変化(水温28°C)

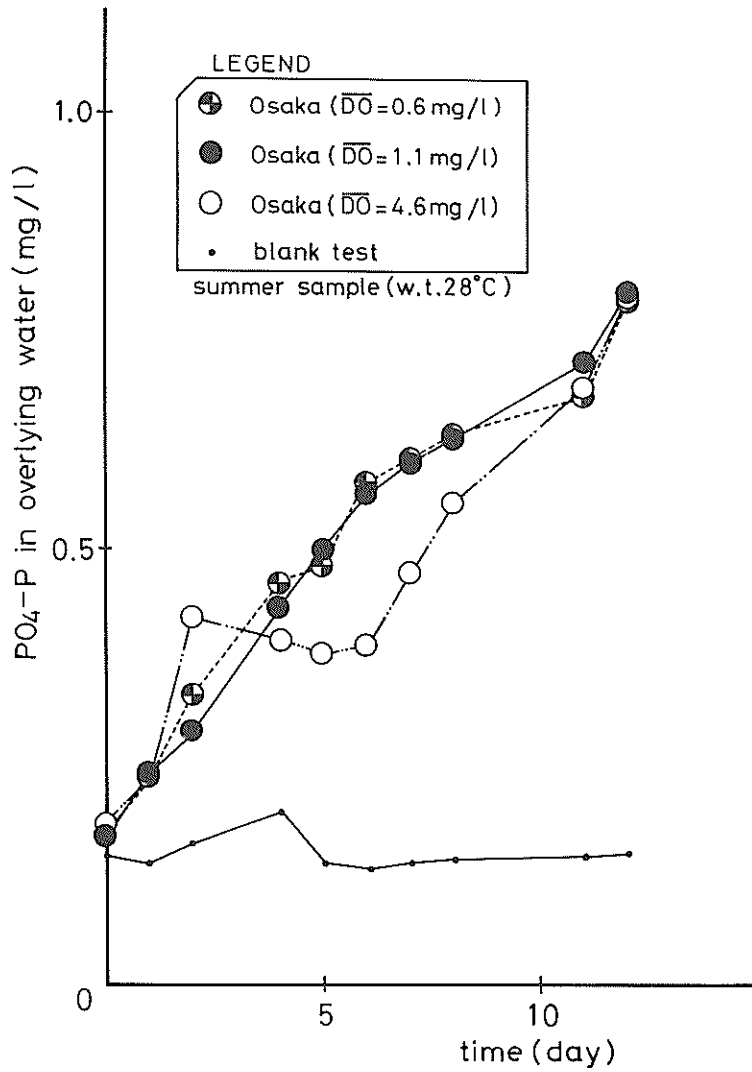


図-8(a) 大阪湾夏期泥の溶出実験における直上水 PO_4-P 濃度経時変化図(水温28°C)

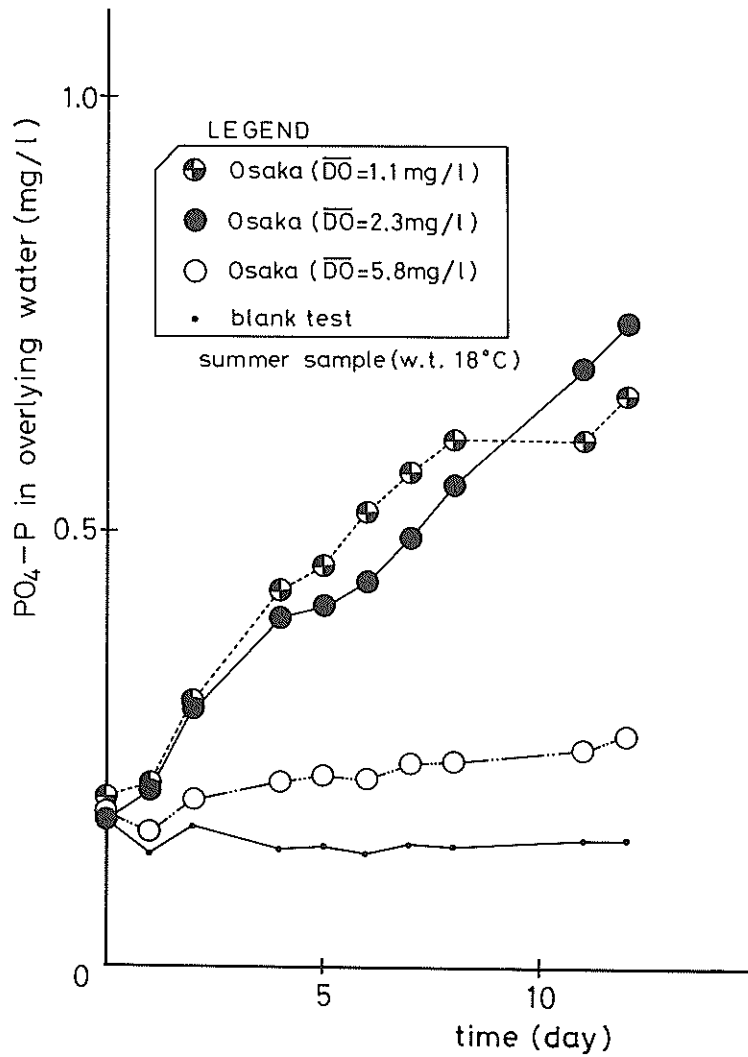


図-8 (b) 大阪湾夏期泥の溶出実験における直上水 PO_4-P 濃度経時変化図 (18°C)

度の大幅な減少が見られ溶出速度の算定データとしては使用できないと判断されるケースが多かったためである。また、溶出円筒下部ぶたからの水もれのため、直上水水深が急減してしまった冬期広島湾 28-0 ケースについては、新たに採泥し直して再実験している。表-7, 8 には最終日までの直上水の減少水深も記録されている。再実験に至らなかったケースでも、減少水深が 20~25 cm を超えている場合、下部からの水もれが大きく、溶出速度値を過小に評価している恐れがある。

底泥との接触を断った直上水の水質変化(ブランク試験)は、 PO_4-P 、 NH_4-N とも濃度の漸減傾向を示し、ブランクの溶出速度としては 0 もしくはわずかながら負の値となっている。各円筒の溶出速度とブランクの溶出速度との差が、真の底泥の寄与分となるが、ブ

ランク値が十分小さいのでここでは差を求めず、各円筒の算定値をそのまま底泥の溶出速度とした。

溶出速度値は、冬・夏期のいずれについても高温(28℃)で嫌氣的(DO 1mg/l 以下)状態で高くなり、大阪湾泥で最大 $30\sim 37\text{mg P/m}^2/\text{d}$ または $200\text{mg N/m}^2/\text{d}$ となる。広島湾泥でも同様な傾向が見られるが、最大値は $6\sim 7\text{mg P/m}^2/\text{d}$ または $90\text{mg N/m}^2/\text{d}$ となり大阪湾泥よりもかなり小さい。

冬期泥・夏期泥の各実験につき底質および間隙水の分析結果を表-9, 10 に示す。冬期泥に対しては表層から泥深 6cm 程度までをかき取り分析に供した。夏期泥に対しては、泥深 5cm 程度までの泥を分析に供した。直上水の排水が不十分な円筒では採泥時に残留水が混入し、乾泥率が小さくなっている。

表-9(a) 大阪湾冬期泥 底質・間隙水質分析値

ケース	底 質						間 隙 水 質					
	含水比 %	COD mg/g	IL %	T-N mg/g	S ⁼ mg/g	酸可溶 PO ₄ -P mg/g	PO ₄ -P mg/l	T-P mg/l	NH ₄ -N mg/l	T-N mg/l	TOC mg/l	Fe ⁺⁺ mg/l
開始時	257	47.8	9.8	-	2.48	0.30	1.06	1.06	5.08	5.74	4.8	0.4
終了時												
28-0	347	28.6	11.4	2.41	1.43	0.28	3.52	3.70	5.40	5.71	2.8	2.2
28-0 +Na ₂ SO ₃	895	57.6	9.8	5.78	2.98	(1.12)	3.10	3.12	3.64	9.49	3.3	1.4
28-2	298	25.6	9.8	2.75	0.60	0.46	2.73	2.85	3.13	8.00	1.5	2.4
28-4	320	25.0	9.8	2.66	0.32	0.41	1.94	1.94	2.89	5.72	3.3	5.8
28-8	311	24.0	9.8	3.79	0.66	0.35	1.30	1.30	2.99	4.91	1.9	2.1
18-8-1	305	23.3	9.8	-	0.61	0.33	0.43	0.43	0.96	2.91	1.0	4.2
18-8-2	310	26.7	9.7	2.41	0.50	0.39	1.84	1.84	2.20	5.66	1.4	4.3
8-8	298	21.2	9.9	2.67	0.75	0.33	0.30	0.30	1.40	2.66	1.8	1.6

表-9(b) 広島湾冬期泥 底質・間隙水質分析値

ケース	底 質						間 隙 水 質					
	含水比 %	COD mg/g	IL %	T-N mg/g	S ⁼ mg/g	酸可溶 PO ₄ -P mg/g	PO ₄ -P mg/l	T-P mg/l	NH ₄ -N mg/l	T-N mg/l	TOC mg/l	Fe ⁺⁺ mg/l
開始時	365	35.6	8.9	-	0.26	0.18	1.13	1.13	6.82	6.82	4.0	0.1
終了時												
28-0	161	12.5	9.8	1.66	0.49	0.11	0.56	0.56	1.18	3.68	1.9	0.3
28-0 +Na ₂ SO ₃	575	41.1	11.4	3.34	2.61	0.23	1.77	1.80	-	2.01	1.7	0.1
28-2	606	29.3	11.8	3.78	1.46	0.22	1.77	1.77	2.39	-	3.1	0.2
28-4	577	36.0	12.0	3.52	1.72	0.24	1.94	1.94	2.92	8.20	2.5	0.3
28-8	674	40.5	11.8	5.16	1.09	0.21	2.08	2.08	3.53	10.04	2.6	0.1
18-8-1	693	47.7	11.8	3.75	1.27	0.28	1.98	1.98	3.39	8.08	2.3	0.5
18-8-2	662	26.3	11.4	5.36	1.01	0.33	1.82	1.84	3.45	5.73	2.4	0.3
8-8	644	37.1	12.0	3.46	1.13	0.28	0.65	0.65	1.78	3.05	1.7	0.4

間隙水は、遠心分離器（3000～4000 rpm, 15分間）により底泥より分離している。間隙水のT-N, T-Pの分析は、中西らの方法²⁰⁾を参考にした。

3) 考 察

以上の実験結果をもとに、溶出速度の影響因子への依存性を考察してみる。他因子条件を同一にした状態で、特定の因子条件のみを変化させ、溶出速度との関係調べるという方法をとっている。ここで、外から与えた変動は温度とDOである。

① 温度依存性

溶出速度の温度依存性を見るために、DO条件が比較的良好に似た好気ケース（ $\overline{DO} \cdot 4 \sim 5 \text{ mg/l}$ ）、嫌気ケース（ $\overline{DO} \cdot 1 \text{ mg/l}$ ）につき、温度と溶出速度とをプロットしたのが図-9である。これらの図の横軸は

直上水の実測水温の平均値（ $\overline{T_{emp}}$ ）、たて軸には溶出速度(R)の自然対数値（ $\ln(R)$ ）をとってある。

微生物の分解活性の温度依存性は通常のように表される。²³⁾

$$r_T = k_{T_1} \times \theta^{(T-T_1)} \quad (14)$$

ここで r_T は $T^\circ\text{C}$ での活性もしくは速度、 k_{T_1} は温度 $T_1^\circ\text{C}$ での r_T の値、 θ は1.05ないし1.1に近い温度定数。この式との類比で溶出に関する温度定数をグラフから求めると、 $\text{PO}_4\text{-P}$ に対しては好気ケースで1.13、 $\text{NH}_4\text{-N}$ に対しては、1.05～1.03程度の値となる。いずれも温度に対してかなりばらつき、DO条件をより正確にそろえなければ θ の正しい値を求めることがむずかしいことがわかる。

表-10(a) 大阪湾夏期泥 底質・間隙水質分析値

ケース	底 質								間 隙 水 質							
	乾泥率	COD mg/g	IL %	T-N mg/g	T-P mg/g	T-C mg/g	S ⁻ mg/g	酸可溶 PO ₄ -P mg/g	PO ₄ -P mg/l	T-P mg/l	NH ₄ -N mg/l	T-N mg/l	COD mg/l	Fe ⁺⁺ mg/l	S ⁻ mg/l	
開始時	0.336	27.4	9.5	2.36	0.51	2.44	1.62	0.36	2.27	2.49	4.80	4.93	29.3	1.04	0.18	
終了時																
28-0	0.244	3.98	9.8	2.23	0.66	2.47	1.74	0.30	2.89	2.89	9.56	10.13	11.0	0.37	0.01	
28-0 +Na ₂ SO ₃	0.234	3.67	9.8	2.28	0.55	2.48	1.46	0.32	2.95	3.10	8.91	9.50	13.8	0.52	0.04	
28-2	0.229	3.99	10.4	2.35	0.73	2.52	1.78	0.34	2.38	2.45	6.61	7.94	9.7	0.46	0.07	
28-4	0.233	4.62	10.3	2.29	0.75	2.52	1.52	0.38	2.72	2.86	6.58	7.89	11.8	0.45	0.03	
28-8	0.238	3.87	9.9	2.82	0.77	2.44	1.49	0.41	1.77	2.04	4.58	6.16	8.6	0.31	0.01	
18-0	0.238	3.74	10.2	2.09	0.76	2.50	0.70	0.34	2.07	2.07	5.27	5.34	9.7	0.40	0.02	
18-0 +Na ₂ SO ₃	0.241	2.83	10.1	2.39	0.72	2.51	1.60	0.29	1.88	2.21	5.07	5.88	12.8	0.34	0.02	
18-8	0.234	4.31	8.9	2.15	0.74	2.42	1.54	0.31	1.41	1.41	3.59	3.83	10.6	0.30	0.02	
8-0	0.231	3.74	10.2	2.32	0.74	2.46	1.66	0.36	1.66	1.66	3.99	5.20	10.1	0.23	0.01	

表-10(b) 広島湾夏期泥 底質・間隙水質分析値

ケース	底 質								間 隙 水 質							
	乾泥率	COD mg/g	IL %	T-N mg/g	T-P mg/g	T-C mg/g	S ⁻ mg/g	酸可溶 PO ₄ -P mg/g	PO ₄ -P mg/l	T-P mg/l	NH ₄ -N mg/l	T-N mg/l	COD mg/l	Fe ⁺⁺ mg/l	S ⁻ mg/l	
開始時	0.313	2.67	9.4	2.56	0.45	3.09	1.45	0.22	1.90	2.70	2.82	4.98	2.89	0.02	1.51	
終了時																
28-0	0.148	5.74	11.7	2.96	0.81	3.14	1.78	0.28	1.88	2.49	1.02	2.33	10.5	0.04	5.65	
28-0 +Na ₂ SO ₃	0.140	6.11	11.7	3.43	0.89	3.17	2.52	0.23	1.82	2.77	0.89	5.55	14.5	0.01	7.53	
28-2	0.172	5.32	12.8	2.79	0.71	3.22	1.58	0.26	1.37	1.48	0.65	3.56	2.31	0.10	9.4	
28-4	0.156	5.67	13.4	2.92	0.78	3.12	2.06	0.22	1.38	1.43	1.22	3.91	2.18	0.09	9.9	
28-8	0.152	5.63	11.6	3.15	0.71	3.09	1.37	0.27	1.09	1.10	2.06	3.12	1.71	0.14	5.2	
18-0	0.164	5.27	12.3	2.93	0.68	3.06	1.33	0.21	1.22	1.22	1.19	3.00	2.13	0.12	3.20	
18-0 +Na ₂ SO ₃	0.147	5.92	13.1	3.07	0.76	3.14	1.88	0.25	1.65	1.65	0.63	4.52	1.55	0.16	2.35	
18-8	0.146	5.29	12.5	3.21	0.84	3.09	1.54	0.23	1.53	1.75	1.57	2.33	2.26	0.11	4.4	
18- Free	0.156	5.46	12.4	3.17	0.79	3.11	2.03	0.27	1.33	1.36	2.51	4.79	1.66	0.18	3.3	
8-0	0.163	5.08	11.3	2.92	0.71	3.10	1.69	0.27	1.09	1.35	1.74	3.97	1.71	0.19	5.6	

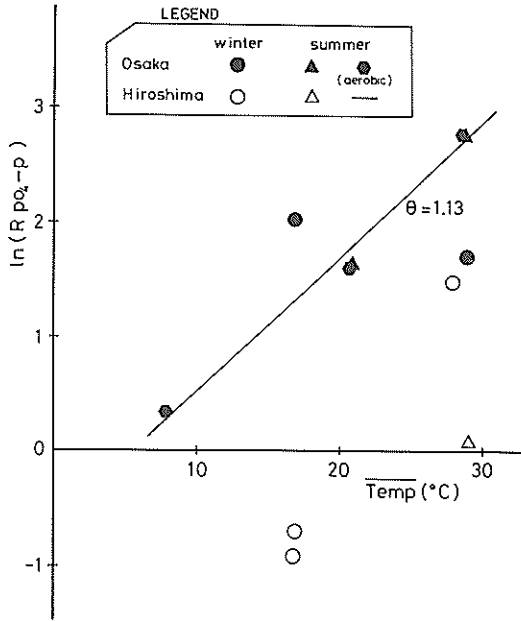


図-9(a) PO_4-P 溶出速度と温度との関係

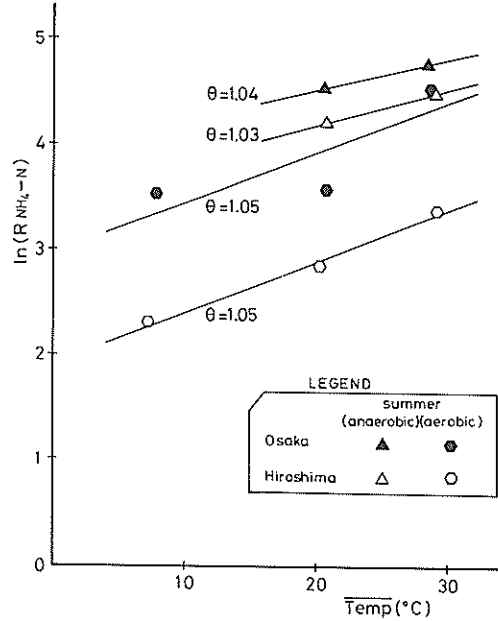


図-9(b) NH_4-N 溶出速度と温度との関係

② DO依存性

溶出速度のDO依存性を見るために、28℃での実験ケースにつき、DOと溶出速度値とをプロットしたのが、図-10である。採水ごとのDO測定値の平均値(\overline{DO})は、0~6 mg/lの間にあり、 PO_4-P ・ $T-P$ の溶出速度はDOが減少するにつれ大きくなる傾向がはっきり読みとれる。また、 NH_4-N の溶出速度は、強い嫌気条件下では大きくなるが、 PO_4-P に比してDO依存性は小さいように見える。

リンの溶出は、おもに PO_4-P の形で起こっていることから、 PO_4-P の溶出速度データを基に、DOの依存性をモデル化してみる。図-10(a)をよく見ると、大阪湾冬期泥に対してはDO 2 mg/lで大きく速度が変化している。DOが2 mg/l以下では、嫌気状態の溶出速度28 mg/m²/d、DOが2 mg/l以上では、好気状態の溶出速度5 mg/m²/dと考えるとよく合う。一方、大阪湾夏期泥に対しては、冬期泥のような境界DOが認められず、DO=0 mg/lで40 mg/m²/dから、DO=2 mg/lで28 mg/m²/dを通り、DO=5 mg/lで10 mg/lに達する直線にほぼのっている。夏・冬期を通じた全データに対しては、夏期泥に対する式が適合的である。広島湾泥は溶出速度値が低く、DOに対する変化はあまりはっきりしていない。DO 2 mg/l以下を

嫌気域、DO 5 mg/lを好気域、2~5 mg/lを過渡域と分けずれば、嫌気域で7 mg/m²/d、好気域で1 mg/m²/d、過渡域で両者を結ぶ直線と考えることもできる。いずれにせよ、両湾の底泥は好気域でも溶出速度が0となることはないようである。

③ 依存性の季節変化

両湾の底泥とも、採泥の季節によりDOへの依存性に若干のずれがでてきている。夏期泥と冬期泥の差異が季節的なものなのか、ほかの原理によるものなのかについては、さらにデータの蓄積がなければ即断できない。しかし、大阪湾の同じ地点(図-2のst. P)で、ほぼ1年後の昭和56年6月に採泥した底泥のデータが表-5にあり、嫌気時の溶出速度値と比較しても初冬期泥試料はやや低め、初夏~夏期泥試料はやや高めの傾向がうかがえる。こうした季節変動は、溶出速度算定のための実験期間(約2週間)に比して、底泥が長期的に受けてきた履歴的作用のためと思われる。

具体的には、冬期泥質は、夏期から秋期にかけての溶出-堆積作用の結果であり、54年夏の高温と貧酸素化のため採泥地点での溶出がかなり進行していたと思われる。可溶性リンの供給が小さかった可能性がある。一方、夏期泥は、55年夏の低温(冷夏とよばれた)と低層水のDOの維持から、採泥地点での溶出が抑えられていた結果、

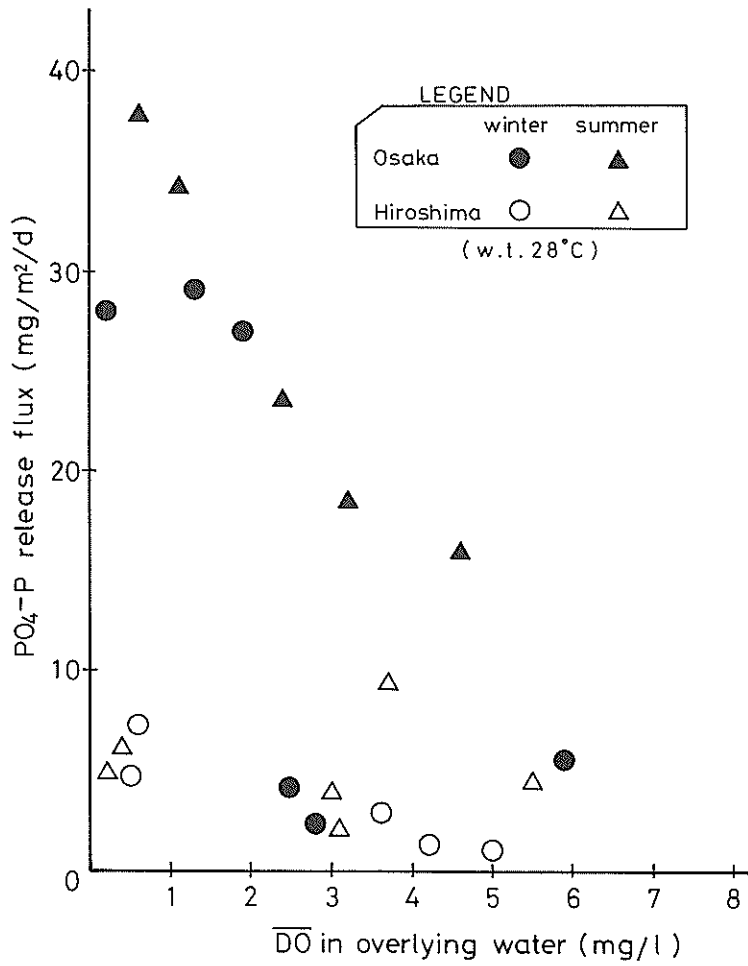


図-10(a) PO₄-P 溶出速度とDOとの関係(水温28°C)

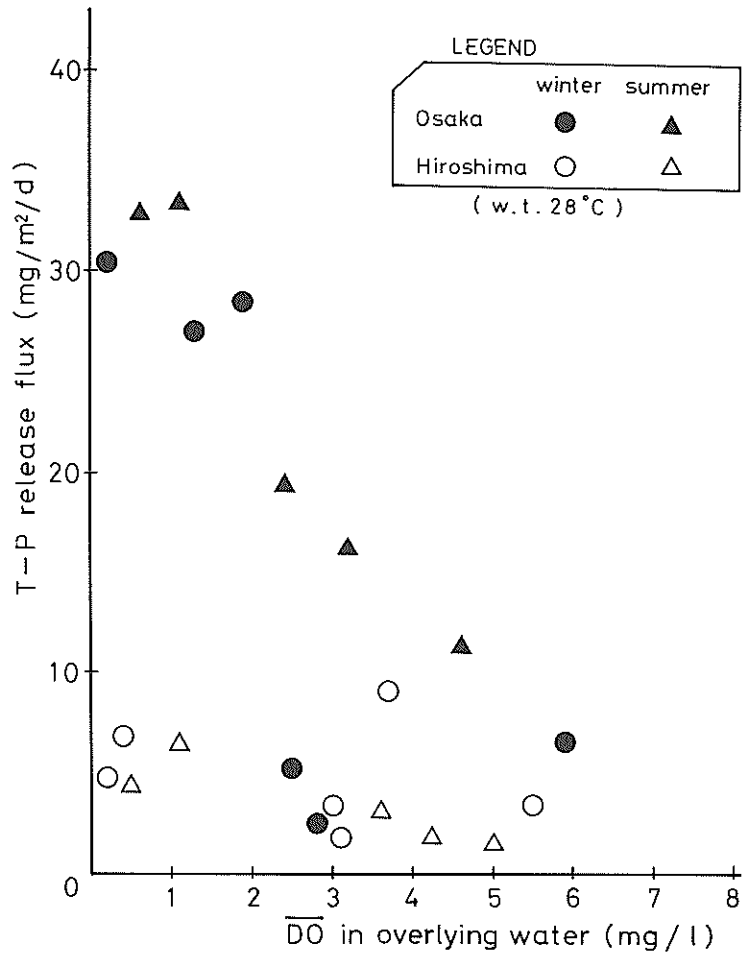


図-10(b) T-P溶出速度とDOとの関係(水温28°C)

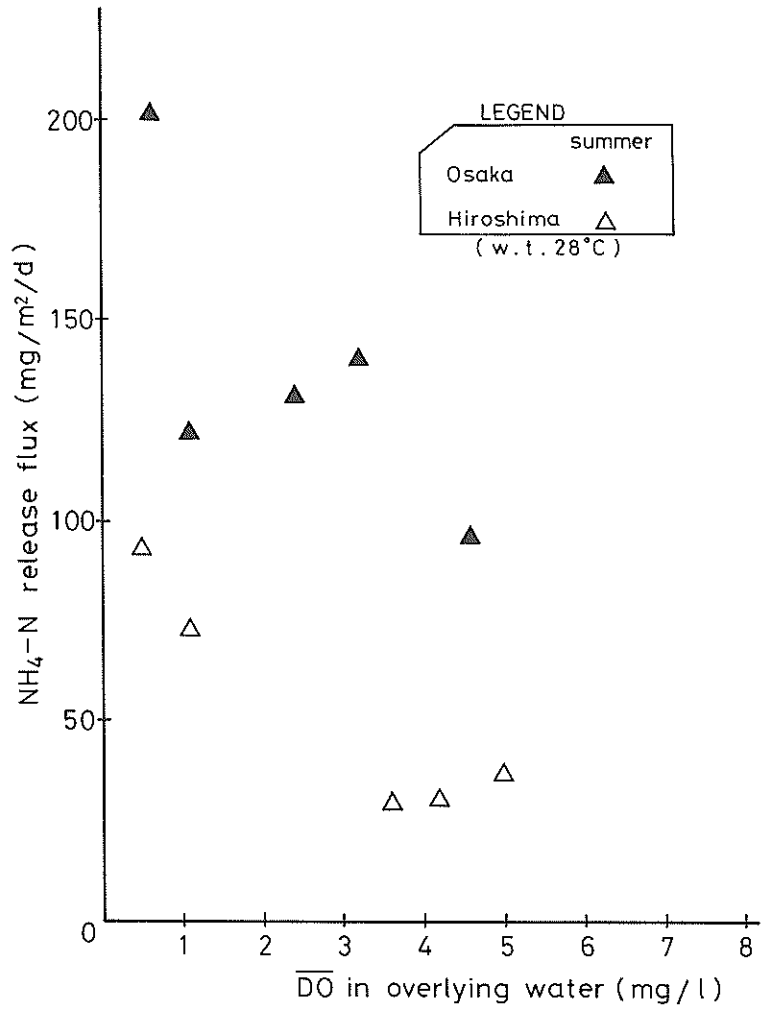


図-10(c) NH₄-N溶出速度とDOとの関係(水温28°C)

可溶性リンが底泥内に多く貯留されていた可能性がある。こうした履歴作用は、底泥内の機構に立ち入って解析しなければ解明されない。

また、同一地点からの採泥とはいえず、10本近い採泥円筒の相互間での泥質の差異の影響もあると思われる。しかし、底泥不撓乱の必要から、溶出実験開始時の各円筒内底質の差異は測定できない。

④ 溶出速度と底泥指標との関係

溶出を左右する底泥内の機構を解析する第一歩として溶出速度と底泥質指標との相関性を検討した。サンプル時の底質の差異の溶出速度への反映のしかたを考える際にも、こうした検討は必要であろう。

表-9, 10を見ると、底質のCOD, ILが、還元剤Na₂SO₃を投入したケースでやや高くなっているほかは、温度・DOケースでそれほど大きく変化しておらず、泥質は各円筒とも類似していたと思われる。広島湾泥では、COD, ILともに大阪湾泥より高く、かつばらつきがやや大きい。

底泥中の終了時のT-N, T-Pは、各円筒でそれほど大きな差異はなく、温度・DO条件での規則的な変化もない。これら指標についても、大阪湾泥より広島湾泥のほうが高い値となっている。大阪湾泥では乾泥1gあたりT-Nで約3mg, T-Pで約0.7mg含有しており、季節変動はあまりはっきりしない。

硫化物イオン(S²⁻)は、底泥の腐敗・嫌気化の指標であり、冬期泥では強い嫌気条件下に置かれた底泥で高い値となっている。しかし、夏期泥では、好気条件下でも高い値を示す場合がある。直上水の好気条件の設定も、底泥自体の酸化に至るまでには、かなり時間のかかるほどに腐敗の進んでいることもありうるようである。ここでも、広島湾のほうが高い値を示しており、また夏期泥のほうが冬期泥よりも高い傾向がある。底泥のORPの測定では、直上水が好気・低温条件でも、底泥のごく表層を除いて一般に嫌気状態であり、外観も黒色を呈していた。

希塩酸中に抽出される底泥中のPO₄-P²¹⁾を測定したものが、底泥のPO₄-Pとして記されている。底泥T-Pの2~5割程度が抽出されている。化学反応や微生物作用などで可溶化するリンの量を示していると思われるが、温度・DO条件での変化はあまり明確でない。冬期大阪湾泥では、NO₂S₂O₃投入ケースで高い値となっている。冬期泥より夏期泥で高い濃度を示しており、広島湾泥より大阪湾泥で高い濃度である。

溶出速度の季節的・地域的な傾向に対し、底泥のPO₄-Pがよく似た挙動を示してはいるが、温度・DOの変

化に対してはほとんど相関がなく、溶出速度の変化を説明する指標としては限界がある。ほかの底泥指標は、泥質の差異による溶出速度の変化に対してはともかく、温度・DOの差異による溶出速度の変化に対しては影響を与えているとは思われない。

⑤ 溶出速度と間隙水指標との関係

底泥中に含有されている水分(間隙水)中に溶解している各種物質濃度についても、底泥と同様に分析した。

間隙水中のT-Pは、そのほとんどがPO₄-Pの形であり、リンの溶出はPO₄-Pを考えればよいことを裏づけている。終了時の間隙水PO₄-Pは、温度の高いほど高い値となっており、同一温度内ではDOの低いケースほど高い値となっている。

間隙水は還元状態になっているためNO₂-N, NO₃-Nは普通存在しない。可溶性Nは、NH₄-Nと可溶性Org-Nとから成っている。実験開始時の構成をみると間隙水中のNの8~10割がNH₄-Nで占められているが、終了時には1/2~1/3さらに1/5程度にまで構成比を下げているようである。間隙水中の可溶性T-N(ほとんどKj-N)は、温度が高いほど終了時には増加する傾向がみられる。DOに関しては、夏期大阪湾でDOの低いほか高い濃度となっているほかは、明確な傾向がみられない。NH₄-Nも、温度が高いほど高い傾向がうかがえ、大阪湾泥ではDOの低いほど高い濃度となる傾向がうかがえる。

間隙水中の有機物濃度は、冬期泥に対してはTOC, 夏期泥に対してはCODで測られている。大阪湾泥よりも広島湾泥で高いようである。

Fe⁺⁺(2価の鉄イオン)は、夏期広島湾泥のようにSが高濃度であるとかえって低下するが、そうでなければ、低温・好気のケースで減少する傾向がある。冬期・夏期ともに大阪湾泥で高い値を示している。

さて、溶出物と直接関係あると思われる間隙水中のPO₄-P, NH₄-N各濃度と、溶出速度とを比較したのが、図-11である。NH₄-Nの溶出速度は、間隙水中のNH₄-N濃度(NH₄-N*)とよい相関がみられるが、一方PO₄-Pの溶出速度は、間隙水中のPO₄-P濃度(PO₄-P*)だけでは決まらないようである。PO₄-Pの溶出には、直上水DOもしくは底泥表層の嫌気度なども考慮に入れる必要がある。

底泥中の含有T-N(約2mg/g)に対して間隙水のNH₄-N(約5mg/l)は、含水比(約300%)を考えに入れて量比をとると、わずかに1%程度である。同様に、底泥中の含有T-P(約0.5mg/g)に対する間隙水PO₄-P(約2mg/l)の量比は、約1%である。つま

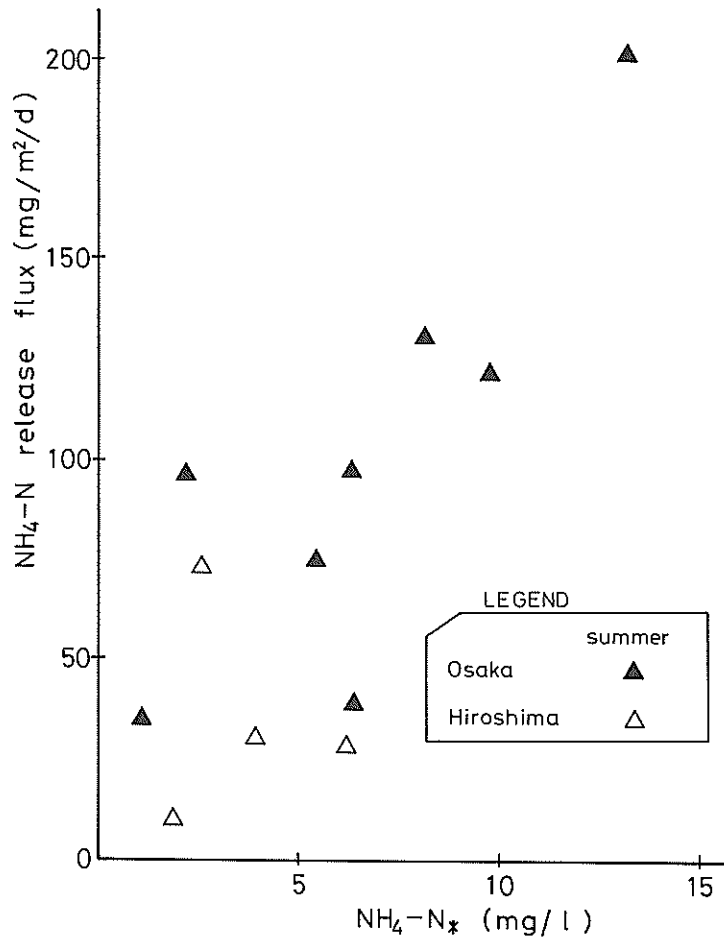


図-11(a) $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶出速度と間隙水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度との関係

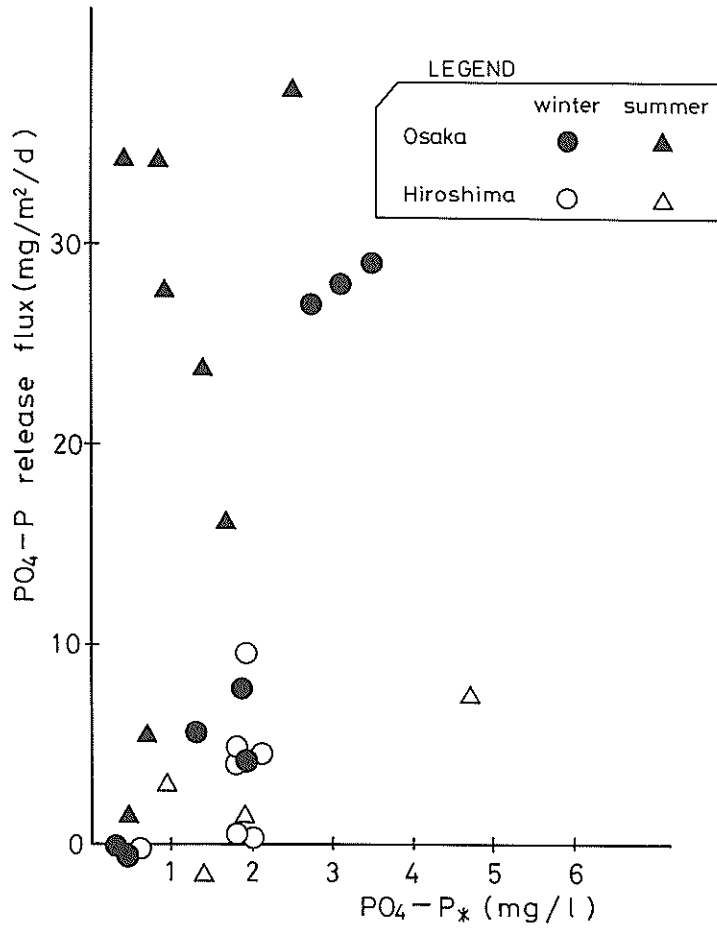


図-11(b) $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度と間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度との関係

り、底泥中には栄養塩が高濃度に蓄積されているが、直接溶出に関与する部分は、全蓄積量の数%程度であることになる。残りの9割余は、分解・可溶化を経て徐々に間隙水中へ溶解してくるものや、不活性な鉱物分子などを形作っているものなどで構成されていると思われる。

4) 結論

大阪湾・広島湾の現地泥を使用して、 PO_4-P 溶出速度のDO依存性と、 NH_4-N 、 PO_4-P 溶出速度の温度依存性とを検討した。

温度依存性は、温度の周年変化範囲では、高温ほど溶出速度がはやくなる。温度定数は、1.04ないし1.13程度と思われるが、DO条件の一致した実験ケースが少なく明確ではない。

DO依存性は、 PO_4-P の溶出に対し顕著である。DOが低く、嫌氣的であるほど溶出速度が大きくなるが、好気条件でも PO_4-P の溶出は認められる。好気域、過渡域、嫌気域に区分し、簡単な関係式をあてはめることができる。

底質への依存性の検討は、同一地点泥を用いたため行えない。しかし、温度・DO条件が底質間隙水の栄養塩濃度を左右し、さらに間隙水濃度が溶出速度を左右していることが、特に NH_4-N に関してはっきりした。 PO_4-P の溶出には、底泥表面の嫌気度なども影響していると思われる。間隙水 NH_4-N 濃度と NH_4-N 溶出速度とは、ほぼ直線関係にある。

以上の結論を表-11にまとめた。

4.3 温度依存性追補試験

特に温度依存性を見るために、好気条件・嫌気条件をよりそろえ、各種温度での PO_4-P 、 NH_4-N の溶出速度を測定した。底泥の同一性を保証するため、前節で用いた大阪湾冬期泥をいくつかの円筒から採取し手で

分混合したものを用いた。使用した溶出実験用円筒は、径8cm・高さ約40cmの2l容ガラス製生地シリンダーであり、下部からの水もれはいっさいない。

1) 実験方法

ガラス製2lシリンダーを用い、十分混合した大阪湾泥を泥深10cmの厚さに詰めた。これに静かに海水を注ぎ直上水とした。直上水の深さは約33cmである。嫌気条件用シリンダーには、あらかじめ窒素ガスを吹き込み溶存酸素を追い出した海水を注いだ。一方、好気条件用シリンダーには、あらかじめ空気を吹き込み溶存酸素を飽和させた海水を注いだ。温度は、28℃、18℃、8℃に設定した恒温室を利用して保った。28℃嫌気条件の設定ケースには、脱気海水にさらに NO_2SO_3 を溶解させ強い嫌気条件を保ったケース、底泥上に2cmの厚さに山土(74μm通過シルト分を海水に一昼夜浸してなじませたもの)を敷きつめたケースなども加えた。DO条件維持のための実験期間中の窒素ガス・空気の吹き込みは、直上水量が少なく実施していない。このためDO濃度は、亜硫酸ナトリウム添加ケースを除き当初の濃度から変化し、特にブランク海水はいずれも好気化している。実験ケースを表-12に示す。採水は開始時のほかに1・3・5・8日めに行い、 PO_4-P 、 NH_4-N の濃度を測定した。ただし、 Na_2SO_3 添加ケースについては NH_4-N の測定はできない。嫌気ケースについては、嫌気条件の維持できていた3日めまでのデータより、好気ケースについては8日めまでのデータより、それぞれ溶出速度を求めた。終了後底泥表層2cm程度の間隙水 PO_4-P 、間隙水 NH_4-N 濃度を求めた。

(2) 実験結果

28℃での実験ケースにつき、直上水濃度の経時変化を図-12に示す。 PO_4-P の濃度上昇は、嫌気ケースで

表-11 溶出速度の温度・DOの依存性

湾 因子	大阪湾泥	広島湾泥
温度 (T℃)	$R(T) = R(28) \cdot \theta$ $\theta = 1.04 \sim 1.13$	
DO (a mg/l)	$R(a) = \begin{cases} 40 - 6 \cdot a & (a \leq 5) \\ 10 & (a > 5) \end{cases}$ (夏期泥 28℃) $R(a) = \begin{cases} 28 & (a \leq 2) \\ 5 & (a > 2) \end{cases}$ (冬期泥 28℃)	$R(a) = \begin{cases} 7 & (a \leq 2) \\ 7 - 2(a - 2) & (2 < a \leq 5) \\ 1 & (a > 5) \end{cases}$ (夏・冬期泥 28℃)

表-12 実験ケース一欄

好嫌気度 温度	好気	嫌気	嫌気 Na ₂ SO ₃ 添加	嫌気 (山土シール)
28 °C	○	○	○	○
18 °C	○	○		
8 °C	○	○		

(採水日: 0, 1, 3, 5, 8日め)

大きく、5日め以降は濃度上昇が頭打ちになる。NH₄-Nの濃度上昇は、嫌気ケースと好気ケースとの差はPO₄-Pほど大きくない。好気ケースの場合、5日め以降に濃度減少が見られ、NH₄-Nが酸化によりNO₂-N、NO₃-Nなどに变化したためと思われる。

溶出速度の算定値などの実験結果を表-13に、また使用した混合泥の性状を表-14に示す。実験期間中の直上水温は、設定温度に維持されていた。DO濃度は、嫌気ケースでは平均DO (\overline{DO}) が2mg/l以下に維持されていた。好気ケースでは低温ほど平均DOが高く、6~8mg/lであった。PO₄-Pの溶出速度は、嫌気ケースで高く好気ケースで低い。また、嫌気ケース内では温度の高いほど大きな溶出速度となっている。NH₄-Nの溶出速度は、嫌気ケースでやや高いがその差は小さい。

NH₄-N溶出速度の算定には、濃度分析回数が少ないため8日め(最終日)までの5個のデータすべてを用いている。そのため、5日め以降の好気ケースでのNH₄-N濃度の減少を反映して、好気ケースで見掛け上溶出速度が小さくなっているものと思われる。温度の影響は、PO₄-P溶出速度と同様に、NH₄-Nの溶出速度でも高温ほど大きい傾向がある。海水のみのブランク値は小さい。底泥の上に山土を薄く載せてシールすると、PO₄-Pの溶出は1/10以下におさえられ、NH₄-Nの溶出は1/3程度に減少する。

3) 考察

温度依存性を考える。温度に対し、溶出速度の自然対数をプロットすると図-13のようになる。直線によく載っている。図より温度定数 θ の値を求めると次のようになる。

PO ₄ -Pに対し	好気ケース	$\theta = 1.04$
	嫌気ケース	$\theta = 1.09$
NH ₄ -Nに対し		$\theta = 1.09$

間隙水濃度は、PO₄-P、NH₄-Nともに大きな変化はみられない。

4) 結論

短期間の溶出における温度の効果は、底泥内での可溶物の移動のしやすさに対する作用としてより大きく効い

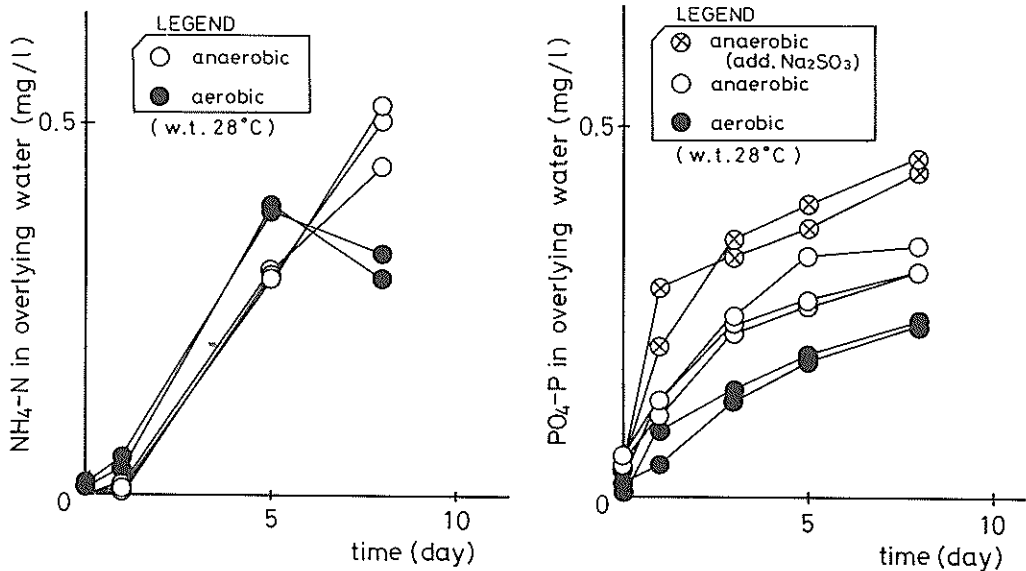


図-12 直上水NH₄-N・PO₄-P濃度経時変化図(水温28°C)

表-13 温度依存性溶出実験結果

ケース	底泥深 cm	覆砂深 cm	直上水 水深 cm	平均DO (DO) mg/l	溶 出 速 度		間 隙 水 水 質		
					PO ₄ -P mg/m ² /d (r)	NH ₄ -N mg/m ² /d (r)	PO ₄ -P mg/l	NH ₄ -N mg/l	
28℃									
好気-1	10	-	33	5.9	6.0 (.952)	10.5 (.905)	3.19	1.78	
-2	10	-	33	5.5	6.3 (.925)	9.6 (.871)	2.74	1.73	
-Bl	-	-	-	8.1	-0.0 (-.926)	0.2 (.726)	-	-	
嫌気-1	10	-	33	1.7	15.8 (.998)	13.1 (.988)	2.60	2.13	
-2	10	-	33	0.4	18.2 (.984)	14.4 (.998)	2.63	1.76	
-3	10	-	33	1.5	15.6 (.992)	15.2 (.999)	2.88	1.28	
嫌気+Na ₂ SO ₃									
-1	10	-	33	0.3	25.8 (.968)	- -	3.55	-	
-2	10	-	33	0.3	23.9 (.833)	- -	3.48	-	
嫌気-Bl	-	-	-	8.0	-0.1 (-.948)	0.6 (.969)	-	-	
嫌気+山土									
-1	10	3	31	2.0	-1.8 (-.983)	4.7 (.962)	0.07	1.33	
-2	10	2	30.5	2.1	-2.0 (-.945)	4.0 (.947)	0.10	1.68	
嫌気+山土+Na ₂ SO ₃									
-1	10	2	31	0.3	3.2 (.687)	- -	0.32	-	
-2	10	2	31	0.3	2.7 (.572)	- -	0.24	-	
嫌気+山土									
Bl-1	-	2	41	1.8	-0.7 (-.976)	1.0 (.861)	0.05	0.04	
-2	-	2	41	2.0	-1.0 (-.999)	0.5 (.862)	0.10	0.13	
18℃									
好気-1	10	-	33	7.2	3.9 (.892)	6.9 (.964)	2.71	1.62	
-2	10	-	32.5	7.7	4.3 (.946)	5.4 (.948)	2.72	1.65	
-Bl	-	-	-	9.6	-0.0 (-.034)	-0.0 (-.988)	-	-	
嫌気-1	10	-	33	1.6	7.3 (.993)	7.5 (.965)	2.34	1.20	
-2	10	-	33	0.6	7.5 (.998)	5.5 (.934)	2.76	1.25	
-Bl	-	-	-	9.2	-0.0 (-.960)	-0.0 (-.915)	-	-	
8℃									
好気-1	10	-	33	7.7	3.1 (.887)	1.7 (.293)	2.66	1.41	
-2	10	-	33	8.2	2.9 (.886)	-3.6 (-.711)	2.82	1.54	
-Bl	-	-	-	11.2	-0.0 (-.806)	-0.0 (-.550)	-	-	
嫌気-1	10	-	33	0.6	3.2 (.974)	2.2 (.790)	2.69	1.90	
-2	10	-	33.4	0.7	2.5 (.968)	3.0 (.782)	2.81	1.97	
-Bl	-	-	-	11.0	-0.0 (-.675)	-0.0 (-.100)	-	-	

表-14 温度依存性実験使用泥の性状

	泥 質				間 隙 水		
	比重	含泥率	IL %	COD mg/g	PO ₄ -P mg/l	T-P mg/l	NH ₄ -N mg/l
底 泥	2.44	0.292	9.7	2.68	2.34	2.50	4.18
(海水浸潤)	-	0.584	3.4	0.5 以下	-	-	-

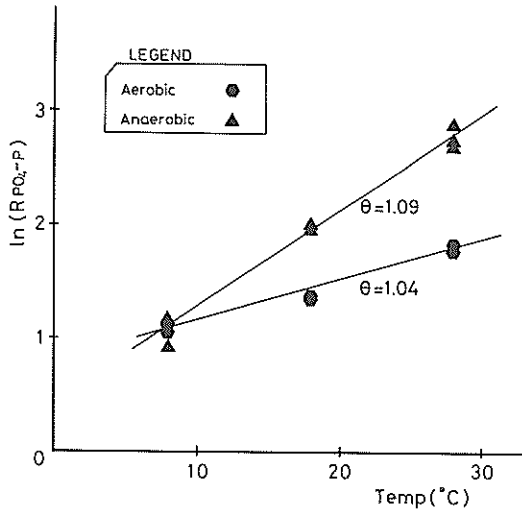


図-13(a) $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度と温度との関係(混合泥)

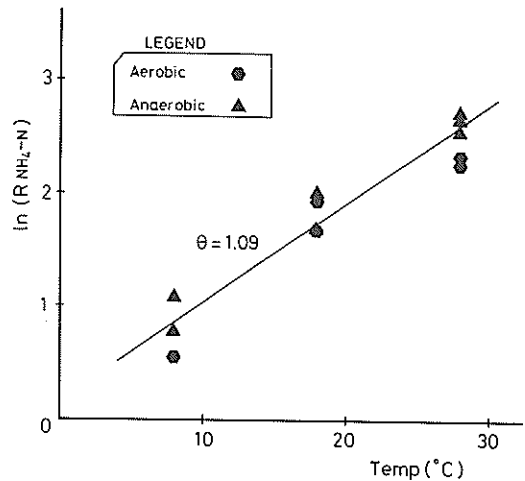


図-13(b) $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶出速度と温度との関係(混合泥)

ていると思われる。ここでの結果より、こうした現象に対しても(14)式の表現が適応できることがわかった。

4.2の実験で求めた θ 値ともよく類似しており、微生物作用に対する温度定数値(1.07~1.08)にも近い値となることから、底泥内の諸作用を含んだ総括的な温度定数値を考えてもよく、ここでは1.09とする。

4.4 依存性モデル式の検討

温度依存性およびDO依存性の実験結果より、両因子を含んだ溶出速度算定式を検討する。ここでは、①泥質は同一で、底泥による溶出速度の差異はないこと、②同一泥が異なる温度・DO条件下に置かれた場合の依存性が表現できること、の2つの前提がある。したがって、泥質の夏・冬の差についても極力無視することとした。また、これまでの実験結果は、温度・DOのそれぞれ一方を固定し他方を変化させる方法によるものであり、温度のみ・DOのみの依存性は知ることができても、両者の複合的な影響は把握できていない。例えば、大阪湾夏期泥 $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出速度についてDO依存性を書くと、28℃と18℃の各データはほぼ同じ直線上にのる。これより、夏期泥では温度よりもDOによって溶出速度が决定着てしまう傾向がうかがえる。こうした問題点はあるが、溶出速度の挙動を把握するために、とりあえずモデル化を試みることにする。

従来、溶出速度の挙動に対する研究は、温度の影響・DOの影響・含有有機物の影響に対する定性的な比較・ないしは1つの因子に対する定量的な比較を行っている

にすぎず、複合因子に対するモデル化の試みはまだ見当たらない。

ここでは、溶出速度の影響因子を、温度・DO・底泥の質の3つと考え、それぞれ独立して速度に作用するとした。すると、溶出速度(R)を表す式は、次のように書ける。

$$R = (T, a, s) = f(T) \cdot g(a) \cdot h(s) \quad (15)$$

ここで T は温度(℃)、 a はDO濃度(mg/l)、 s は底質の影響を代表する指標の濃度とする。今、 $h(s)$ は一定として、関数形を考えない。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶出に対しては $g(a)$ を一定とする。温度依存性実験から、 $f(T)$ は好気・嫌気にかかわらず同じ温度定数(θ)を用いても不自然でない。表-11などより、リンの溶出速度 $R(T, a)$ は容易に次のように求まる。

大阪湾泥(夏期泥)

$$R(T, a) = (40 - 6 \cdot a) \cdot \theta^{(T-28)} \quad (a \leq 5) \\ 10 \cdot \theta^{(T-28)} \quad (a > 5) \quad (16)$$

大阪湾泥(冬期泥)

$$R(T, a) = 28 \cdot \theta^{(T-28)} \quad (a \leq 2) \\ 5 \cdot \theta^{(T-28)} \quad (a > 2) \quad (17)$$

広島湾泥

$$R(T, a) = \begin{cases} 7 \cdot \theta^{(T-28)} & (a < 2) \\ (11 - 2 \cdot a) \cdot \theta^{(T-28)} & (2 < a \leq 5) \\ 1 \cdot \theta^{(T-28)} & (a > 5) \end{cases} \quad (18)$$

このように季節・場所により式が変わるのは、 $h(s)$ を無視したことによる。大阪湾泥について夏期泥の式を用い、モデル式によって算定した値を、4.2で実測した PO_4-P 溶出速度値と比較すると図-14のようになる。図-14には、夏期泥式を決める有力データとなった夏期28°Cでの値は除いてある。夏・冬期18°Cケースに対する予測値が過小であるほかは、やや大きめに見積もられている。

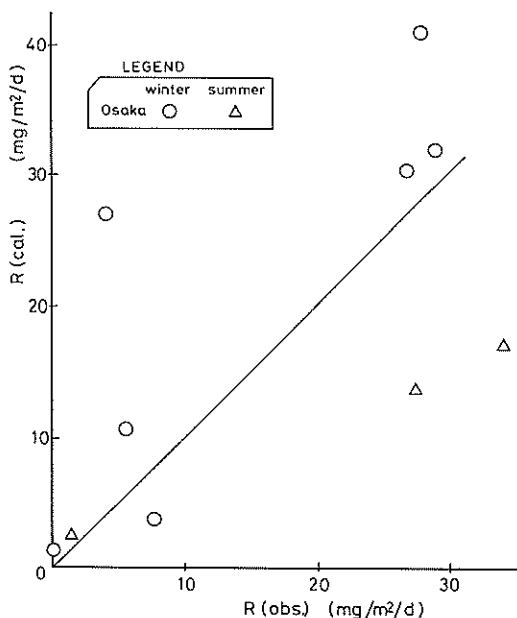


図-14 依存性モデル式の適合性
(大阪湾底泥に対し夏期泥式を適用しての比較)

ここで示したモデル式は、2週間程度の溶出実験結果であり、温度・DO条件が異なる場合に溶出速度がどう変わるかを示す式である。溶出速度の長期的変化、例えば周年変化については、溶出速度に対し影響を与える因子として底質の変化(嫌気度、可溶塩の含有量、可溶塩の供給に関する微生物活性、分解可能な堆積有機物量など)をも考慮に入れなければならない。変化速度が遅く、短期的には一定値とみなせても、長期的には溶出機構に大きく影響をおよぼすと考えられるからである。

5. 結論および今後の課題

5.1 結論

内湾底泥を用いて、底泥からの栄養塩類の溶出実験を行い、溶出速度を測定した。その結果以下の点が明らかになった。

1) 2週間程度の溶出実験に対しては、底泥深30cm以上、直上水深40~80cm程度の確保が望ましい。実験用円筒径は、結果にあまり影響がない。泥深が浅い場合、直上水深が浅い場合は、実験期間を短くせざるを得ない。

2) 泥深が確保されていれば、不攪乱泥の溶出速度は時間にかかわらずほぼ一定とみなせる。したがって、直上水水質と水深とから最小二乗法により溶出速度を算定できる。溶出速度の測定精度は、水質分析精度に大きく依存しており、直上水深が適切で底泥・直上水の温度・DO条件などが同一であれば、1割程度の変動係数となる。アンモニア態窒素・リン酸態リンなどの溶出速度は $1 \text{ mg/m}^2/\text{d}$ 以下になると装置のくふうなしにはうまく測れない。

3) リンは、リン酸態のリンとしておもに溶出する。窒素は、アンモニア態の窒素の割合が大きいが、可溶性有機態の窒素の溶出も起きている。直上水、底泥表層が好气的であっても、有機分に富むシルト質泥では、底泥内は嫌气的である。従って、酸化の進んだ亜硝酸態窒素や硝酸態窒素の溶出はなく、直上水中でのこれらの濃度の上昇は、溶出したアンモニア態窒素の水中での酸化の結果と考えられる。

4) リン酸態リンの溶出は、直上水の温度・DOに大きく依存し、温度が高いほど、DOが低いほど溶出速度が大きくなる。一方、アンモニア態窒素の溶出は、直上水温度に依存し、DOにも若干左右される。

DOのみ、もしくは温度のみを変化させたときの溶出速度の変化を測定した。温度の影響は、指数則の形式で表現でき、温度定数の値は、1.09程度である。一方、リン溶出に対するDOの影響は、嫌気域・過渡域・好気域に分けて直線で近似できる。好気条件下でも溶出速度は0とならないが、底層水の嫌気化防止は、底泥からの溶出削減効果としても大きなものがある。

両者の影響式を組合わせて、温度・DO依存式を作ることができる。この式より推定した値の適合性はあまりよくはない。底泥自体のばらつきによる実測値の変動のほか、依存式が影響機構そのものは表現していないことに原因が求められる。

(5) 溶出栄養塩の底泥中の存在場所として間隙水が考えられる。底泥表層における間隙水中の濃度と実測溶出速度とは、アンモニア態窒素の場合強い相関関係がある。底泥と直上水の境界では、間隙水と直上水の濃度差（濃度勾配）により溶出が起きていると考えてよい。一方、リン酸態リンでは間隙水濃度と溶出速度との間にはあまりはっきりした関係はみられない。直上水のDOの影響により、底泥と直上水との境界で、間隙水中の可溶性リンを不溶化する化学反応が起きているためと思われる。

溶出現象は、底泥内間隙水中の濃度分布に起因する拡散現象として把握され、比較的長い時間スケールでは、沈積有機物の無機化可溶化による間隙水への供給作用・間隙水内での物質移動・間隙水内での可溶-不溶化の化学反応などの組み合わせられた拡散場として理解するのが妥当である。

5.2 今後の課題

あまり多くない実験値よりモデル化を試み、いくつかの問題点を残しながらも、温度・DO依存性を提示した。この実験で明らかになったことを踏まえて今後の課題を評価してみる。

1) 温度・DO依存式の問題点について

実験値が少ないため、実験誤差・サンプリング誤差に対して十分な考慮が払われてはいない。また、実験例が少ないため、厳密に同一なDO条件下での実験値をひろい出せず、温度依存性の把握の精度が悪化している。このため、提示依存式からの推定は、推定値のまわりにか

りの幅をもたせる必要がある。実験例をふやし、結果の統計的処理などにくふうが必要である。

しかし、単に実験例をふやしても統一的高精度の依存性を提示することはむずかしいと思われる。広島湾泥と大阪湾泥のDO依存性がやや異なること、同じ大阪湾泥でも夏期と冬期とでもやはりやや異なること、などの実験結果から考えて、季節的・場所的な底質の差異を考える必要がある。底質の差異とは、底質の含有N、P濃度差のみにとどまらず、底質の含有N、Pの存在形態の差異についても考慮する必要がある。ちなみに、同一地点泥の含有N、P濃度は季節的にはあまり変化していない。存在形態の差異を考慮するためには、存在形態を変化させる構造を明示することになる。このため、底泥内の過程をブラックボックスとして、外から温度・DOを変化させて入力したときの溶出速度の変化を把握するという従来のアプローチでは実験例をふやしても十分ではないことになる。

2) 今後の課題

底泥内の栄養塩の存在形態のうち、溶出に対し関係が深く、重要なものは間隙水中の可溶塩である。間隙水濃度と溶出速度の関係から、溶出を間隙水内濃度勾配を推進力（driving force）とする拡散現象として理解できる。したがって今後の課題として次のものの理解と把握が重要となってくる。

① 間隙水中の可溶塩濃度の消長を左右する、可溶性・不溶化過程。可溶化過程としては、底泥中の含有有機物の微生物学的分解がおもである。底泥表面では、易分

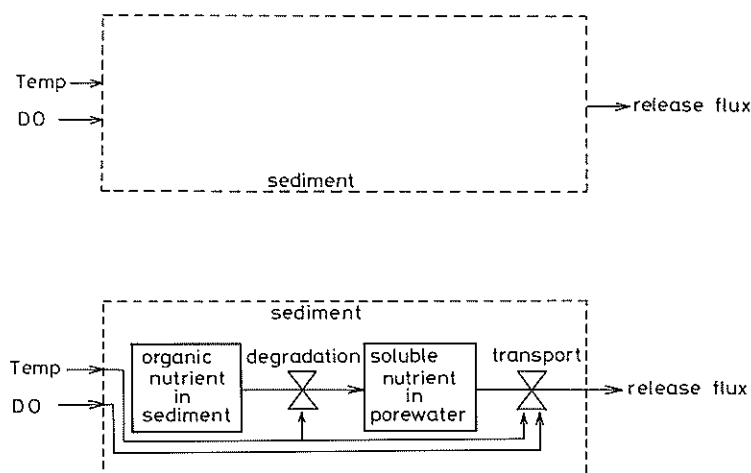


図-15 温度・DO依存機構の構造（概念図）

解有機物の酸化分解なども考えられる。一方、不溶化過程としては、不溶性・難溶性の化合物の生成がおもである。

② 間隙水中の可溶塩の移動しやすさを左右する見かけの拡散過程。この過程に対しては、底泥の空隙率や温度勾配、底生生物の掘ったミズミチなどが影響すると思われる。

特に、温度・DO依存性の観点から、底泥内の栄養塩の形態変化の構造について示すと、例えば図-15のような概念図になる。温度は、無機化過程と拡散過程に、DOは、底泥表面での不溶化過程に、それぞれ作用することになる。

あとがき

本研究は、底泥と直上水との相互作用のうちの栄養塩の溶出についての研究である。湖沼における栄養塩の内部負荷源として、近年底泥について注目されてきているが、溶出速度の温度・DO依存性についての統一的な定説は確立されていない。海域の富栄養化対策として、底泥からの溶出を削減する手法について、水質改善の効果や効率的な底質処理法の検討もなされてきている。底質からの栄養塩の溶出量は夏期に大きく、水質への影響も夏期に強い。溶出速度の季節変化は、温度の影響も大きい。底泥直上水の貧酸素化によっても溶出が促進されることから、溶出抑制にはDO濃度の改善も効果があると思われる。本研究の結果からも、リンの溶出に対しDOの作用の大きさが示されている。底泥の役割の評価や水質改善予測にとって、温度・DO依存性に関する実験とモデル化は重要な意義を有している。今後、ここで検討した方向に沿って、さらに詳細に検討を進めていきたい。

最後に、本実験の遂行にあたり、第三港湾建設局から底泥試料の提供をはじめ種々の御尽力をいただいた。また、底質浄化技術の研究WGの各位には、現場での問題点の提示をはじめ貴重な意見の交換ができた。港湾技術研究所次長佐藤昭二博士からは、上記WGのコーディネーターとして貴重な意見をいただいた。ここに記して深く感謝の意を表したいと思います。

(1981年9月30日受付)

参考文献

1) 細川恭史・三好英一：底質COD測定法の検討，港湾技研資料No. 368, 1981, 28 p.

- 2) 堀江 毅・細川恭史・三好英一：海水のAGP試験法とその適用，港湾技術研究所報告，Vol. 17 No. 2, 1978, pp. 49~80
- 3) 城 久：大阪湾における形態別リン，窒素の分布と季節変化およびその現存量について，水産海洋研究会報，No. 32, 1978, pp. 48~56
- 4) 奥田泰造：内湾底土中の可溶性栄養塩について，第3報 底土に含まれている可溶性栄養塩の海水中への溶出に関する二，三の考察，東北水研研究報告第4号，pp. 215~242, 1955
- 5) 奥田泰造：内湾底土中の可溶性栄養塩について，第5報 窒素並に磷の無機化に及ぼす貯蔵温度の影響，東北水研研究報告第9号，pp. 143~150, 1957
- 6) 奥田泰造：内湾底土中の可溶性栄養塩について，第6報 底土間隙水中に含まれている無機態の窒素並に磷の季節変化，東北水研研究報告第9号，pp. 151~164, 1957
- 7) 渡辺紀元：土壌よりのリンの溶出容量について(第1報)~(第4報)，水処理技術，Vol. 15 No. 6 Vol. 17, No. 3, Vol. 18, No. 4, Vol. 18 No. 6, 1974~1977
- 8) 小山忠四郎：湖沼堆積物の物質変化の機構に関する生物地球化学的考察，水処理技術，Vol. 16 No. 1, 1975, pp. 19~39
- 9) 浮田正夫・中西 弘：富栄養水域における底質評価に関する研究 その1，第10回衛生工学研究討論会講演論文集，1974, pp. 52~57
- 10) 浮田正夫・中西 弘・天谷満徳：富栄養水域における底質評価に関する研究 その2，第11回衛生工学研究討論会講演論文集，1975, pp. 63~68
- 11) 浮田正夫・中西 弘・天谷満徳：底泥よりのN, P溶出量推定における種々の問題点について(1)，(II) 用水と廃水，Vol. 17, No. 10および11, 1975, pp. 21~34およびpp. 16~25
- 12) 河合泰治・浮田正夫・中西 弘：底泥からの栄養塩の溶出，第15回衛生工学研究討論会論文集，1979, pp. 91~78
- 13) Murakami, K and K. Hasegawa: Release of nutrient from lake sediments, the 4th US/Japan experts' meeting on management of bottom sediments containing toxic substances, 1978
- 14) 細見正明・須藤隆一：湖沼底泥からのリン溶出に関する研究，水質汚濁研究，Vol. 2 No. 3, 1979, pp. 157~162
- 15) Allan, R.J, et, al.: Historical change and relationship to internal loading of sediment phosphorus forms in hypertrophied Prairie Lakes, J. Environ. Qual., Vol. 9 No. 2, 1980, pp. 199~206
- 16) 浮田正夫・河合泰治・中西 弘：富栄養化水域の底質評価のためのN, P等分析指標に関する検討，用水と廃水，Vol. 21 No. 7, 1979, pp. 73~83

- 17) Bates, M. H. and N. J. E. Neafus :
Phosphorus release from sediments
from Lake Carl Blackwell, Oklahoma,
Water Research, Vol. 14 No. , 1980,
pp. 1477 ~ 1481
- 18) 気象庁編：海洋観測指針，1970年
- 19) W, スタム・J. J. モーガン(安部喜也・半谷高久訳)
：一般水質化学 上・下，共立出版，1974, pp. 477
~ 525
- 20) 浮田正夫・蔵重由美子・中西 弘：窒素・リン分析
における種々の問題点について，用水と廃水，
Vol. 21 No. 2, 1979, pp. 18 ~ 36
- 21) 土壌養分測定法委員会：土壌養分分析法，養賢堂，
1970, pp. 239 ~ 245 参照。ここでは NH_4F は用
いず， 1NHCl 24時間抽出を2回くり返して
いる。
- 22) Hosokawa, Y., E. Miyoshi and T. Horie
：Oxygen uptake by resuspended sedi-
ment, 港湾技術研究所報告, Vol. 19 No. 3,
1980, p21 ~ 25

- s : 溶出に対し，底質の影響を代表する指標の
濃度
- T : 温度 ($^{\circ}\text{C}$)
- T_1 : 温度依存性を表すときの基準となる温度 ($^{\circ}\text{C}$)
- t : 時間 (d)
- t_n : n 回めの採水時までの経過時間 (d)
- V : 直上水体積 (m^3)
- V_n : n 回めの採水時の直上水体積 (m^3)
- ΔV_n : n 回めの採水時の採水量 (m^3)
- z : 底泥の深さ (m)
- Θ : 温度依存性の大きさを示す温度定数

記号一覧表

- A : 溶出に寄与する底泥表面積 (m^2)
- a : 直上海水中の溶存酸素 (DO) 濃度
(mg/l)
- C : 直上海水中の栄養塩濃度 (mg/m^3)
- C_b : 底泥一直上海水の境界栄養塩濃度 (mg/m^3)
- C_n : n 回めの採水により測定した直上海水中の
栄養塩濃度 (mg/m^3)
- C_n : n 回めの採水により装置内に流入してきた
装置外海水中の栄養塩濃度 (mg/m^3)
- C_o : 直上海水中の初期栄養塩濃度 (mg/m^3)
- ΔC : 海水中の栄養塩濃度に対する分析誤差
(mg/m^3)
- C_* : 底泥内で溶出に関与する栄養塩濃度
- C_{*0} : 底泥内で溶出に関与する初期栄養塩濃度
- D : 底泥内で溶出に関与する栄養塩の拡散関数
- k_{r1} : $T_1^{\circ}\text{C}$ での微生物の活性 ($1/\text{d}$)，溶出に
対しては， $T_1^{\circ}\text{C}$ での溶出速度
($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)
- l : 直上水水深。(m)
- Δl : 直上水水深に対する測定誤差 (m)
- R : 栄養塩の単位時間単位面積あたり溶出量。
すなわち溶出速度 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)
- R_n : n 回めの採水による測得データにより算
定された溶出速度 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)
- $R_{\text{NH}_4-\text{N}}$: NH_4-N の溶出速度 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)
- $R_{\text{PO}_4-\text{P}}$: PO_4-P の溶出速度 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)
- ΔR : 溶出速度に対する測定誤差 ($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)
- r_r : $T^{\circ}\text{C}$ における微生物の活性 ($1/\text{d}$)。溶出
に対しては， $T^{\circ}\text{C}$ における溶出速度
($\text{mg}/\text{m}^2/\text{d}$)

港 湾 技 研 資 料 No.405

1 9 8 1 · 1 2

編 集 兼 發 行 人 運 輸 省 港 湾 技 術 研 究 所

發 行 所 運 輸 省 港 湾 技 術 研 究 所
 橫 須 賀 市 長 瀬 3 丁 目 1 番 1 号

印 刷 所 日 青 工 業 株 式 會 社

Published by the Port and Harbour Research Institute
Nagase, Yokosuka, Japan.