

# 港湾技研資料

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

No. 562      Sept. 1986

ガストレーサーを用いた流水の再曝気係数の測定

細川 恭史

運輸省港湾技術研究所



# 目 次

要 旨 .....	3
1. はじめに .....	3
2. ガス交換と再曝気機構に関する既往の研究 .....	4
2.1 二境膜理論 .....	4
2.2 再曝気係数とガスの揮散との関係 .....	6
2.3 流水中での溶存濃度の分布 .....	7
3. ガストレーサー法による再曝気係数の測定理論 .....	8
3.1 既往の方法と問題点 .....	8
3.2 ガストレーサー法による解析 .....	8
4. 野外実験の実験方法 .....	9
4.1 対象河川 .....	9
4.2 使用トレーサーの特性 .....	10
4.3 トレーサーの投入および採水方法 .....	11
4.4 分析方法 .....	12
5. 実験結果の検討 .....	14
5.1 トレーサー濃度の測定結果 .....	14
5.2 再曝気係数の算定 .....	16
5.3 予測式と測得値との比較 .....	18
6. ま と め .....	19
参考文献 .....	20
記号一覧表 .....	21
付録 濃度測定結果 .....	21

## Field Measurement of Stream Reaeration Coefficient Using Gas Tracer

Yasushi HOSOKAWA\*

### Synopsis

Using the new gas tracer technique, the stream reaeration coefficient was measured in the field. Ethylene ( $C_2H_4$ ) is used as a tracer gas and a fluorescent dye, Rhodamine WT, as a dispersion and advection tracer. After the step type injection of both tracers, water samples are taken from three recoveries downstream.

The temporal distribution of the two tracers are compared and analyzed for the decay rate of the gas tracer. The volatilization rate of ethylene in the flow is estimated by the peak method and the mass method. The mean velocity, the mean depth and the longitudinal dispersion coefficient are also calculated by the results of the dye study. Estimated values of the hydraulic parameters and the reaeration coefficient are within a reasonable range and show good agreement with the predicted values through the theoretical formula or the semi-empirical one.

The gas tracer technique proves to be very useful for the study of the volatilization of  $CO_2$  or pesticides which will tend to be accumulated in the coastal sea.

---

\*Chief of Storm Surge and Tsunami Laboratory, Hydraulic Engineering Division

# ガストレーサーを用いた流水の再曝気係数の測定

細川 恭史\*

## 要 旨

水の流れにより水表面から水中へ酸素が溶解し、この溶解の速さを再曝気係数で表す。従来、酸素の再曝気係数測定には、溶存酸素の初期濃度を下げた後、再曝気による濃度回復を追跡する方法が専ら採用されてきた。ここでは、他の難溶性ガスをガストレーサーとして用い、流水中でのこのガスの溶存濃度の変化を追跡することにより揮散速度を見積もり、もって酸素の再曝気係数を算定する手法を実河川に適用して試している。すなわち、溶存物質濃度の流水中の変化を、1次元拡散式で近似し、1次元拡散式に揮散による減少項を加え、流下点での濃度変化より揮散速度を算定している。

対象とした河川は、米国ニューヨーク州にあるデラウェア河の支流の1つで、流量 $0.1 \text{ m}^3/\text{s}$ 程度の小河川である。用いたガストレーサーは、低分子曇炭化水素ガスのエチレン  $\text{C}_2\text{H}_4$  である。同時に非揮発性染料トレーサーとして、蛍光染料ローダミンWTを投入している。投入点より流下方向に800mまで、3カ所で5分ごとに採水を行い、蛍光光度計および簡易ガスクロマトグラフ計で両トレーサー濃度の時間的変化を測定している。

蛍光染料の濃度変化と比較してガストレーサーの変化では、大気への揮散による濃度減少が顕著である。染料の変化より平均流速が $14 \text{ cm/s}$ と見積もられ、ガストレーサーの変化等から揮散速度が $16/\text{d}$ と見積もられる。酸素とエチレンとの揮散速度比から酸素の再曝気係数を求めると、 $20^\circ\text{C}$ で $20/\text{d}$ となる。

この値を小河川へ提案されている再曝気係数予測式と比較すると、非等方性乱れに対するO'Connorの式の値と非常に近い値となる。

小河川の再曝気係数の実測を通し、ガストレーサー法の有効性を確認した。気液境界での物質移動現象の研究に対し、ガストレーサーの応用範囲は広いと思われる。

## 1. はじめに

気体と液体との境界面での運動量のやりとりについては、風波の発達過程に密接にかかわりのある現象であることから、特に注目されている。水表面での乱れの測定装置の進歩などにより、水面上を風が吹いている場合の水表面での現象は徐々に明らかになりつつある<sup>1)</sup>。一方、こうした物理現象の解明に伴い、物質のやりとりについても統一的に把握しようという試みがなされている<sup>2)</sup>。気液界面を通過しての物質の移動としては、環境上からは酸素が最も重要である。酸素の溶解速度を再曝気係数と呼び、河川および沿岸部に対し種々の検討<sup>3),4)</sup>がなされてきている。また、沿岸域生態系からは二酸化炭素の移動が重要であり、風速と関連づけての移動フラックスの見積もりが試みられ<sup>5),6)</sup>ている。最近では、農業等の有機塩素系毒物の挙動に関し、自然水中での分解が非常

に遅く長年にわたる蓄積が心配されているが、長期的挙動の解析にとって大気への揮散が大きなウエイトを占めてくることが示されつつある<sup>7),8)</sup>。

いずれの研究においても、大気と水中との気体の移動の理論や検証実験には、ガストレーサーを用いる必要があり、その扱い方や分析方法、解析法について議論の蓄積が当面必要である。ここでは、ガストレーサーを用いての自然水面からの揮散速度の実測と、その結果を用いての水面からの酸素の再曝気係数の算定を試みている。ガストレーサー法による再曝気係数の測定は、米国でいくつかの例がU. S. Geological Surveyの手により実施されている<sup>9),10)</sup>。しかし、完成された手法として我国で紹介された事はなく、実験手法や解析法はほとんど知られていない。

沿岸海域は、難分解性物質が最終的に流れ着く場所であり、また生態系から見て高い生産性を維持している場

\* 水工部 高潮津波研究室長

所でもある。沿岸海域の環境を保全するうえでも、気液境界面での物質の移動は重要な関心事である。

本論の構成は、まず2.でガス交換に関する既成の研究と理論を紹介し、3.ではガストレーサー法による再曝気係数の測定の根拠を説明している。4.以降、野外で実際に実施した調査について4.実験方法、5.結果の検討を行っており、6.まとめ、としている。

## 2. ガス交換と再曝気機構に関する既往の研究

### 2.1 二境界膜理論

#### (1) 二境界膜理論の概要

気液境界面を通じての物質の移動については、Lewis と Whitman の二境界膜理論<sup>1)</sup>で説明されることが多い。二境界膜理論によれば、気液境界面に接して気相側に薄い気相境界膜が、また液相側に薄い液相境界膜がそれぞれ存在するとしている。図-1に概念図を示す。図-1

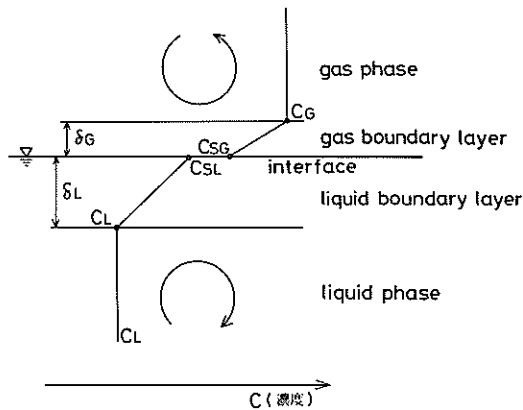


図-1 二境界膜理論概念図(気相の境界膜厚を $\delta_G$ 、液相の境界膜厚を $\delta_L$ とした場合)

には気相境界膜(気膜)と液相境界膜(液膜)が厚さ $\delta_G$ 、 $\delta_L$ として記入されている。気液を通じて存在するガスの分布を考えてみる。液相の液膜より深い部分は、熱や流れに起因する乱れが卓越している領域とされ、この領域では溶存物質の濃度は一様( $c_L$ )とみなせる。一方、気相の側も、気膜より上空の部分は、熱や風などでよく混合している領域とされ、同様に濃度は一様( $c_G$ )とみなせる。しかし、二つの境界膜中では、濃度勾配が生じ拡散によりガスのやりとりが起きている。液膜中では、深い部分の濃度( $c_L$ )から気液の接する面での濃度( $c_{SL}$ )へと濃度が増加し気膜中では、 $c_G$ から $c_{SG}$ へと変化している。Fick型の拡散であれば、ガスの移動の

フラックス( $N$ )は気相側、液相側それぞれに次式で書ける。

$$N = k_l (c_{SL} - c_L) \quad (1)$$

$$N = k_g (c_G - c_{SG}) \quad (2)$$

ここで、 $k_l$ 、 $k_g$ は拡散の速さを示す比例係数で[L/T]の次元を有することから、液膜もしくは気膜の移動速度などとも呼ばれている。膜内の拡散が分子拡散によるものであれば、水中および大気中での分子拡散係数をそれぞれ $D_L$ 、 $D_G$ として、 $k_l$ 、 $k_g$ を次のように書ける。

$$k_l = \frac{D_L}{\delta_L} \quad (3)$$

$$k_g = \frac{D_G}{\delta_G} \quad (4)$$

大気からの溶解過程も大気への揮散過程も、式(1)、(2)で記述できる。気膜を通過するフラックスと、液膜を通過するフラックスは定常状態を仮定すれば等しいから、式(1)、(2)は結局次のように書ける。

$$\begin{aligned} N &= k_l (c_{SL} - c_L) \\ &= k_g (c_G - c_{SG}) \end{aligned} \quad (5)$$

さて、気膜の境界面濃度( $c_{SG}$ )と液膜の境界面濃度( $c_{SL}$ )との関係は、そのガスの特性によって決まってくるであろう。ガスの溶解度は気体の分圧すなわち気相中の濃度に比例する、というヘンリーの法則が成立していると見なせると、両境界面濃度には次の平衡関係が成り立っている。

$$\mathcal{H} = \frac{c_{SG}}{c_{SL}} \quad (6)$$

ここで、 $\mathcal{H}$ は比例定数であり、無次元表示されたヘンリー一定数である。 $\mathcal{H}$ は、ガスによって個々の値を持ち、溶解のしにくさを表す。

式(5)、(6)より、 $c_{SG}$ 、 $c_{SL}$ を $\mathcal{H}$ で表せば、

$$N = K_L \left( \frac{c_G}{\mathcal{H}} - c_L \right) \quad (7)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{\mathcal{H} \cdot k_g} \quad (8)$$

となる。 $K_L$ を総括移動係数とよび、 $1/K_L$ を総括抵抗係数とよぶ。溶解であれば揮散であれば式(7)がガスの移動を

記述する式である。

(2) ガスの移動についての律則過程

式(8)より、総括抵抗は、液膜の抵抗 ( $1/k_l$ ) とヘンリー一定数により重みづけられた気膜の抵抗 ( $1/\mathcal{K} \cdot k_g$ ) との和となっている。したがって、両抵抗の大きさを比較すると、総括抵抗がおもにどちらの相によって決まっているのかが解り、ガスの移動を律則しているプロセスが液相側にあるのか気相側にあるのかが判断できる。多くのガスの場合、水中の分子拡散係数 ( $D_L$ ) は  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s のオーダーであり、大気中 ( $D_G$ ) では  $10^{-1}$  cm<sup>2</sup>/s のオーダーである。また、水に比して大気が動きやすいため、気膜厚 ( $\delta_G$ ) は液膜厚 ( $\delta_L$ ) に比して薄く、膜厚はガスの種類によって若干変わるもののオーダーとしてはほぼ同程度だと思われる。したがって、律則プロセスがどちら側にあるのかは、おもにヘンリー一定数の大小によっていると予想される。表-1に、いくつかのガスについての  $D_L$ ,  $D_G$  とともに  $k_l$ ,  $k_g$  の想定値などをあげ、液膜側の抵抗が総括抵抗の中に占める割合 ( $r_l$  %) の算定値をまとめてみる。ここで  $r_l$  % は次式で算定される。

$$r_l \% = \frac{K_L}{k_l} \times 100 \% \\ = \left( \frac{\mathcal{K} \cdot k_g}{k_l + \mathcal{K} \cdot k_g} \right) \times 100 \% \quad (9)$$

表中の  $k_l$ ,  $k_g$  は Liss<sup>5)</sup> が概算に用いた値、もしくは Liss と Slater<sup>12)</sup> が海洋での一般的な値としている値などを用いている。表より、 $r_l$  % が  $\mathcal{K}$  によって大きく変

化していることがわかる。 $k_l$ ,  $k_g$  の精度がかなり悪いが、 $r_l$  % の変化は  $k_l$ ,  $k_g$  の精度が向上してもほとんど同じであろう。特に  $\mathcal{K}$  の値の大きい難溶性ガスの  $r_l$  % は、式(9)からも容易に理解されるが、 $k_l$ ,  $k_g$  の値が多少変わっても 100% に近い値となる。このことは、難溶性ガスの揮散もしくは溶解は、液膜側の抵抗で律則されていることに他ならない。 $\mathcal{K}$  の値が小さくなるにつれ、少しずつ気膜側の抵抗も重要となりはじめ、水表面での大気の乱れの効果が無視できなくなる。

(3) 溶存濃度の変化

式(7)は、単位面積あたり単位時間あたりのガスの移動量 (フラックス) で表した移動式である。この式の右辺のカッコ内を見ると、 $c_g/\mathcal{K}$  は、大気中に一樣に存在するガス濃度 ( $c_g$ ) に平衡する溶存濃度を表している。そこで、平衡溶存濃度すなわち飽和溶存濃度を  $c_s$  と書き、水中に現に溶存している濃度 ( $c_L$ ) を  $c$  と書き直せば、式(7)は次のようになる。

$$N = K_L (c_s - c) \quad (10)$$

フラックス表示から、ガスの移動量 ( $m$ ) の変化もしくはガスの溶解濃度 ( $c$ ) の変化の式に書き直せば、

$$\frac{\partial m}{\partial t} = K_L \cdot A (c_s - c) \quad (11)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = K_L \cdot \frac{A}{V} (c_s - c) \\ = k_2 (c_s - c) \quad (12)$$

表-1 総括抵抗係数 ( $1/K_L$ ) に対する液膜の抵抗 ( $1/k_l$ ) の寄与の割合 ( $r_l$  %)

気体	分子量	$D_L$	$D_G$	$\mathcal{K}$	$k_l$	$k_g$	$r_l$ %
酸素 O <sub>2</sub>	32	[ cm <sup>2</sup> /s ] $2.4 \times 10^{-5}$	[ cm <sup>2</sup> /s ] $1.8 \times 10^{-1}$	29	[ cm/s ] $\sim 1 \times 10^{-3}$	[ cm/s ] $\sim 8$	99.999
エチレン C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28	$1.7 \times 10^{-5}$		8	*	*	99.91
二酸化炭素 CO <sub>2</sub>	44		$1.4 \times 10^{-1}$	1	$\sim 1 \times 10^{-3}$	$\sim 3 \times 10^{-1}$	99.6
硫化水素 SO <sub>2</sub>	64			$4 \times 10^{-2}$	*	*	84
D D T #	355			$1.6 \times 10^{-3}$	*	*	13
アンモニア NH <sub>3</sub>	17	$1.2 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-1}$	$7 \times 10^{-4}$	*	*	9
水 H <sub>2</sub> O	18	-	$2.8 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-5}$	*	*	-

\* 酸素、二酸化炭素の  $k_l$ ,  $k_g$  は Liss (1973)<sup>5)</sup> の用いた概算値。

他の気体の  $k_l$ ,  $k_g$  は、Liss と Slater (1974)<sup>12)</sup> にならい、一律に  $k_l = 6 \times 10^{-3}$  cm/s,  $k_g = 0.8$  cm/s としている。

# Mackay と Leinoren (1975)<sup>7)</sup> による。

などとなる。ここで、 $t$  は時間、 $A$  は大気と水との境界面の面積、 $V$  は濃度変化を考える対象水体積、 $k_2$  は  $K_L \cdot A/V$  を書き直した  $[1/T]$  の次元を持つ係数で、再曝気係数とよばれる。もし、自然の大気中にはほとんど存在しないガスであれば、 $c_g$  はゼロに近く、 $c_s$  は無視できるから、式(10)は

$$N = -K_L \cdot c \quad (13)$$

のように書け、これは存在濃度に比例して揮散するという一次反応型の式となる。式(10)も式(13)も、水中溶存濃度が平衡濃度に近づくように溶解や揮散が生起することを示している。

## 2.2 再曝気係数とガスの揮散との関係

### (1) ガスの移動を左右する因子

二境膜理論によれば、難溶性ガスの移動はおもに  $k_1$  によって律せられ、 $k_1$  は、ガスの分子拡散係数 ( $D_L$ ) と液膜厚 ( $\delta_L$ ) とで式(3)のように表されることになる。一方、液膜はある時間を経ると、より深い水と交換され更新されると考え、更新理論が提案された。Fick 型の拡散方程式を境界条件を与えて解くことにより、更新理論では、 $k_1$  は次のように表せる。

$$k_1 = \alpha \left( \frac{D_L}{\tau_p} \right)^{1/2} \quad (14)$$

ここで  $\tau_p$  は膜の更新時間、 $\alpha$  は更新の機構の考え方によって異なる係数で、間欠的更新を考えた Higbie<sup>13)</sup> は  $2/\sqrt{\pi}$ 、更新時間に関し液膜の年齢分布を考えた Dankwerts<sup>14)</sup> は 1 を与えている。 $\pi$  は円周率。また、O'Connor と Dobbins<sup>16)</sup> は、更新理論を発展させ、 $k_1$  につき次式を与えている。

$$k_1 = \left( \frac{D_L}{\tau_p} \right)^{1/2} \cdot \coth \left( \frac{\delta_L^2}{\tau_p \cdot D_L} \right) \quad (15)$$

この解で、更新時間  $\tau_p$  が非常に大きくなると  $k_1$  は式(3)

となり、 $\tau_p$  が 0 に近くなると Dankwerts の式 ( $\alpha = 1$  とした式(14)) となる。

二境膜理論、更新理論のいずれでも、 $k_1$  を左右する因子としては、①対象ガス固有の物性として液膜中での動きやすさ、および②対象とする気液境界での水理的条件として液膜厚もしくは更新時間、の両者があることとなる。この両者は互いに関連があり、それぞれの因子の作用の程度を分離・独立して測ることは、水が静止に近い状況でも困難のようである。静止時液膜厚を数 mm と測定した例もある<sup>16)</sup>。

### (2) 再曝気係数の実用式

$K_L$  もしくは  $k_1$  の関数形が理論のみから求められないことから、実河川の酸素再曝気係数 ( $k_2 = K_L \cdot A/V$ ) の予測式が半理論的もしくは経験的に検討され提案されている。半理論式としては、 $\tau_p$  を河床勾配、流速、水深などと結びつけている式が多い。種々の河川の再曝気係数と水量とを実測し、回帰式を求めて得た経験式もある。提案されている予測式の関数形や適用範囲などは、他の文献<sup>17),18)</sup> を参考にさせていただきたいが、一般には、次のような形で表示されている。

$$k_2 = B \cdot s^l \cdot u^m \cdot H^n \quad (16)$$

ここで、 $B$  は比例定数、 $s$  は河床勾配、 $u$  は流水の平均流速、 $H$  は流水の平均水深、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  はそれぞれの変数に対するべき係数。

最も良く用いられる酸素の再曝気係数予測式につき、定数、べき係数などをまとめて表-2 に示す。O'Connor 式、Tsivoglou らの式<sup>19)</sup> では、流水の規模により適用する式や定数を変えている。Churchill らの式<sup>20)</sup> は、米国河川に対する経験式である。我国では、O'Connor 式を発展させた村上の式<sup>9)</sup> などの提案もあるが、O'Connor 式が最も多く参考にされている。

以上の予測式の議論は、酸素の移動を取り扱ったものであり、酸素の再曝気係数を与える式である。他の難溶

表-2 酸素の再曝気係数予測式 ( $k_2 = B \cdot s^l \cdot u^m \cdot H^n$ ) ( $k_2$  は  $e$  を底とした値)

$k_2$ 予測式・条件	$B$	$l$	$m$	$n$	備考
O'Connor 式 <sup>15)</sup>					単位:
等方性流水	4.2	0	0.5	-1.5	$s$ [無次元]
非等方性流水	10.9	0.25	0	-1.25	$u$ [m/s]
Tsivoglou 式 <sup>19)</sup>					$H$ [m]
流量小	$3.1 \times 10^4$				$k_2$ [1/d]
流量大	$1.5 \times 10^4$	1	1	0	
Churchill 式 <sup>20)</sup>	5.03	0	0.969	-1.673	

性ガスについても同様の議論が展開でき、両者の関係につき次式で個々のガスの物性と結びつけられる。

$$\frac{k_2(\text{gas 1})}{k_2(\text{gas 2})} = \left(\frac{D_{L1}}{D_{L2}}\right)^i = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^j$$

(17)

ここで、 $k_2(\text{gas 1})$ 、 $k_2(\text{gas 2})$ はそれぞれガス1、2に対する再曝気係数、 $D_{L1}$ 、 $D_{L2}$ はそれぞれの水中での分子拡散係数、 $M_1$ 、 $M_2$ はそれぞれの分子量である。べき係数*i*は、2.2(1)での議論によれば1もしくは0.5となると予想される。しかし、①液膜厚や更新時間が水理条件のみで決まりガスの $D_L$ 等の物性に依存しないかどうか不明、②ガスによりヘンリー定数が異なり、難溶性ガス間でも $k_2$ に対する $k_1$ の寄与が違う場合がある、などから必ずしも1もしくは0.5とはならないようである。エチレン、プロパン、ベンゼンなどについては、酸素との $k_2$ の比を室内実験より求めた実測例<sup>(21),(22)</sup>がある。 $k_2$ の実測比を、 $D_L$ の比もしくは $M$ の比から説明しようとする、*i*、*j*ともに1と0.5との間をばらつくようになる。実用的には、室内実験の実測比が利用できるものは実測比を用いる方がよい。

### 2.3 流水中での溶存濃度の分布

#### (1) 溶存酸素濃度の分布

水質にとって最も重要な溶存酸素の濃度は、流水の流下にとまらず、移流・拡散の他に、有機物による消費、大気中からの溶解、底泥による消費などの作用を受ける。一方、水中の有機物は、その有機物が流下するにつれて消費する酸素の量(酸素要求量=Oxygen Demand)として表示される。有機物濃度も、移流・拡散の他に、酸素を消費しての分解や沈降、流下途中からの流入負荷や底泥からの溶出などの作用を受ける。溶存酸素と有機物の両者は、供給・消滅のある非保存物質であり、相互に影響を及ぼしながら流下していく。

河川の流下時間のスケールに合わせ、河川水中に自然に存在する微生物を用いて酸素消費量を測定するBOD試験値を有機物濃度として用いる。河川の流下を1次元拡散で近似すれば、溶存酸素濃度( $c$ )とBOD濃度( $L$ )とにつき次式で濃度分布<sup>(23)</sup>が表せる。

$$\frac{\partial L}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 L}{\partial x^2} - u \frac{\partial L}{\partial x} - k_1 L - k_2 L + L_a$$

(18)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - k_1 L +$$

$$k_2(c_s - c) - D_B \quad (19)$$

ここで、 $k_1$ はBODの分解速度係数[1/T]、 $k_2$ は酸素の再曝気係数[1/T]、 $k_3$ はBODの沈降等による消滅の係数[1/T]、 $D_z$ は流下方向の乱れによる拡散係数[L<sup>2</sup>/T]、 $u$ は流れの平均流速[L/T]、 $L_a$ は流下途中でのBOD負荷で、底泥からの溶出などを含む[M/L<sup>3</sup>T]、 $c_s$ は飽和溶存酸素濃度[M/L<sup>3</sup>]、 $D_B$ は底泥の酸素消費の大きさ[M/L<sup>3</sup>T]。

式(18)、(19)は、 $k_3$ 、 $L_a$ 、 $D_B$ を無視して解かれており、解の溶存酸素分布は酸素垂下曲線と呼ばれている。溶存酸素濃度分布の定常解を次に示す。

$$c_s - c = \frac{k_1 \cdot L_0}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] + (c_s - c_0) \cdot \exp(-k_2 t)$$

(20)

ここで、 $L_0$ は $x=0$ でのBOD濃度、 $c_0$ は $x=0$ での溶存酸素濃度、 $t$ は流下時間である。

富栄養化した水系では、式(19)の各項に加えて植物プランクトンの光合成による日中の酸素の供給が著しい。内湾域では春から夏にかけて、表層での酸素の過飽和濃度が観測されるが、植物プランクトンの作用によるものである。

式(19)の移流項を省略すると、砕波点での酸素供給が1次元拡散場を沖へと拡散してゆく場合の分布式となる。 $k_1$ 、 $D_B$ を省略したケースについての解は、筆者らにより別に示されている。<sup>(4)</sup>

#### (2) トレーサーの分布

水中での消費・分解される物質の濃度分布は式(18)のように書ける。流下途中での負荷や沈降がない溶存トレーサーの場合、式(18)の右辺第三項までで表される。

トレーサーの投入は、瞬時に一定量を投入する場合もあるが、流水に対しては一定時間に一定量を等負荷で投入するステップ投入の場合が多い。特に、溶解する率が不明なガストレーサーを使用する場合は、瞬間的投入では溶解量の測定が困難になるため、ステップ投入を採用するのが普通である。ステップ投入に対しては、投入時間を $\tau$ とし、投入時の投入点での濃度を $c_0$ とすれば、式(18)右辺第三項までの式は変数 $L$ を $c$ と書き直して次のような解<sup>(24),(25)</sup>となる。

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \exp\left(-\frac{k_1 x}{u}\right) \times$$



$$\left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x-u(t-\tau)(1+H')}{\sqrt{4D_z(t-\tau)}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x-ut(1+H')}{\sqrt{4D_z t}} \right) \right] \quad (21)$$

ただし、

$$H' = \frac{2k_1 D_z}{u^2} \quad (22)$$

ここで、 $H'$  は式(22)で定義される無次元係数でエシュアリー数などと呼ばれる。 $\operatorname{erf}$  は次式で定義される誤差関数。

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi \quad (23)$$

難溶性ガスに対しては、式(18)の消費・分解の項は揮散による減少の項と読み換えることができる。揮散過程が式(13)のように書けるガスでは、分解速度係数  $k_1$  をガスの再曝気係数  $k_2$  に書き換えれば、式(21)の解がそのまま適用できる。

瞬時の投入の場合の解は、投入時の投入量を  $M_d$  として次式で表される。

$$c(x, t) = \frac{M_d}{2A_c \sqrt{\pi D_z t}} \exp \left[ - \frac{(x-ut)^2}{4D_z t} - k_1 t \right] \quad (24)$$

ここで  $A_c$  は流水の断面積である。

### 3. ガストレーサー法による再曝気係数の測定理論

#### 3.1 既往の方法と問題点

酸素の再曝気係数の測定は、流入出や拡散がない系の場合、式(12)を用い、平衡から離れた濃度の平衡濃度への近づき方から求められる。実際の流水中においては、式(19)のように、種々の因子が作用して濃度が変化しているため、単なる濃度の時間変化のみでは  $k_2$  の値は算定できない。

従来用いられている流水中の酸素の再曝気係数の求め方は、おもに次の2通りの方法である。

(1) 式(19)の各係数 ( $k_1$ ,  $L_a$ ,  $D_B$ ,  $k_2$  等) をすべて個別に測定し、実測の溶存酸素濃度分布をうまく説明で

きる  $k_2$  値を捜し出す方法。 $D_B$  を測定するため、底泥酸素消費速度測定用のチャンパーを利用したり、光合成による溶存酸素の供給を測定するための明ビン・暗ビン調査を実施したりする必要がある。測定対象区間では各係数が変化しないと仮定していることになる。 $k_2$  値の見積りの精度は、各係数の  $k_2$  への感度にもよるが、最も荒い見積もりをした係数に左右されがちであり、各係数それぞれをていねいに測定する必要がある。

(2) 他の方法は、式(19)の解を利用する方法で、酸化剤もしくは還元剤を用いて初期濃度を変え、流下に従って酸素濃度分布の変化から  $k_2$  を見積もる方法である。式(20)の垂下曲線があてはまる場合では、いくつかの  $c_0$  に対して、流下距離  $x$  での濃度  $c$  を測定し、 $k_2$  を求める。この場合、式(20)右辺の第一項は、実測期間中不変であるとしている。この方法では、植物プランクトンの光合成の影響を避けるため、夜間に測定を実施するなどのくふうが試みられている。

諸因子の作用する酸素そのものの変化を直接に測定するこれらの方法に対し、他のガスを用いて、水面を通過する大気と流水との間の移動のみを測定する方法が試みられている。クリプトンガスを放射性同位元素でラベルし、クリプトンガスの揮散から再曝気係数を求める方法が U. S. G. S. の手により<sup>9)</sup> 試みられてきた。しかし、近年は、放射性同位元素の取り扱いが難しくなり、ほとんど用いられていない。これに代わって、炭化水素系の難溶性ガスを用いたガストレーサー法が注目されている<sup>10)</sup>。<sup>36)</sup> 難溶性ガスの溶存濃度の変化から揮散の速度係数を求め、酸素の再曝気係数を算定する方法である。

#### 3.2 ガストレーサー法による解析

ガストレーサー法の原理は次のようなものである。難溶性ガスを揮散トレーサーとし、蛍光染料を水理トレーサーとして両者を同時にステップ状に投入する。流下方向に2点以上の採水点を定め、各採水点で採水のうえ、両トレーサー濃度の経時変化を測定する。両トレーサーの濃度の差異が、揮散のみによるとし、差異が最も著しく表れるピーク濃度の差より揮散速度を見積もる。これを、ピーク法と呼ぶ。また、各採水点を通過したトレーサーの総量が、揮散のみにより減少しているとして揮散速度を見積もる。これを総量法と呼ぶ。両方法につき、具体的な方法を以下に述べる。

##### (1) ピーク法

ステップ状に投入されたトレーサーの濃度分布は、式(24)で表される。今、投入点から距離  $x$  だけ離れた採水点でのトレーサー濃度の経時変化を考えよう。投入開始時を時刻 0 とし、ピーク濃度が現れる時刻を  $t_M$  としよう。

$t_M$  は式(2)を時間で微分することにより求められ、次式で表される。

$$t_M(x) = \frac{x}{u(1+H')} + \frac{\tau}{2} \quad (25)$$

その時のトレーサーのピーク濃度 ( $\hat{c}$ ) は次式のようになる。

$$\hat{c}(x) = \frac{c_0}{2} \exp\left(-\frac{k_1 x}{u}\right) \times \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{x-u(t_M-\tau)(1+H')}{\sqrt{4D_x(t_M-\tau)}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x-ut_M(1+H')}{\sqrt{4D_x t_M}}\right) \right] \quad (26)$$

いま移流の効果が卓越した流水を考え、 $2k_1 D_x$  が  $u^2$  に比して十分小さく、従って  $H' \ll 1$  であるなら、揮散のある ( $k_1 \neq 0$ ) ガストレーサーと、分解・消滅のない ( $k_1 = 0$ ) 染料トレーサーとは、同時にピーク濃度をむかえることとなる。染料トレーサーのピーク濃度 ( $\hat{c}_d$ ) は、式(26)中の  $k_1$  を 0 とすることで得られ、 $\exp$  の項が常に 1 となる。すなわち、 $\hat{c}_d$  は次式で表される。

$$\hat{c}_d(x) = \frac{c_{d0}}{2} \left[ \operatorname{erf}\left(\frac{x-u(t_M-\tau)}{\sqrt{4D_x(t_M-\tau)}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x-ut_M}{\sqrt{4D_x t_M}}\right) \right] \quad (27)$$

誤差関数の級数展開などを考慮し、再び  $H' \ll 1$  を用いると、式(26)と式(27)の  $\operatorname{erf}$  の差の項 ( [ ] で括られた項 ) は等しいと見なせる。そこで、式(26)の濃度をガストレーサーのピーク濃度 ( $\hat{c}_g$ ) と書き直し、両トレーサーのピーク濃度の比を採ると次のようになる。

$$\frac{\hat{c}_g}{\hat{c}_d}(x) \cong \frac{c_{g0}}{c_{d0}} \exp\left(-\frac{k_1 x}{u}\right) \quad (28)$$

投入点でのトレーサー濃度 ( $c_{g0}$ 、 $c_{d0}$ ) の実測は、特にガストレーサーでは困難であるが、距離の差を流速で除した商 ( $\Delta x/u$ ) を横軸に、各採水点でのピーク濃度比の対数を縦軸にとってプロットすれば、傾きが揮散速度係数 ( $k_1$  または  $k_2$ ) となる。

$$k_2 = -\Delta \ln \left( \frac{\hat{c}_g}{\hat{c}_d}(x) \right) / (\Delta x/u) \quad (29)$$

## (2) 総量法

一次元拡散場での解析はピーク法で見てきたが、拡散の効果が小さく、トレーサーを含んだ水塊がそのまま流下するとして取り扱えば、より簡便に解析できる。採水点でのトレーサーの通過時間が、採水点までの流下時間に比して短かければ、通過トレーサーの総量が流下時間での存在量と見なせる。流下時間に伴うトレーサーの総量の減少は、揮散や分解などの減少過程によるものとし、近似的に式(28)の扱いができる。減少速度係数 ( $k_1$ ) は、各採水点での通過総量 ( $\operatorname{mass}(x)$ ) の対数を、各採水点の流下時間 (travel time) に対しプロットしてやれば傾きとして求められる。

$$k_1 = \frac{\Delta \ln(\operatorname{mass}(x))}{\Delta \text{travel time}} \quad (30)$$

ここで流下時間として  $x/u$  の値を採れるが、一般には、各採水点での濃度経時変化データより、時間に関する一次モーメントを求め、これを濃度の積分値で除したセントロイド時間 ( $t_c$ ) を採用する。平均流速 ( $u$ ) は、 $t_M$  に対し  $x$  をプロットしたときの傾きとして算定されるが、しかし、 $t_c$  はピーク時間  $t_M$  よりも流下時間を代表すると考えられるからである。 $t_c$  は次式で定義される。

$$t_c(x) = \int_0^\infty t \times c(x, t) dt / \int_0^\infty c(x, t) dt \quad (31)$$

## 4. 野外実験の実験方法

### 4.1 対象河川

対象とした河川は、米国東海岸のフィラデルフィアを通り大西洋へ注ぐデラウェア河の支流の一つで、ミドルマンガップ川と呼ばれている小河川である。この小河川は、ニューヨーク州キャッキル山地に源を發し、マンガップ川へ流れ込み、マンガップ川はキャッキル山地の南でデラウェア河へと注ぎ込んでいる。U. S. G. S. の調査によれば、デラウェア河へ流入する流入地点では、マンガップ川の年平均流量は約  $10 \text{ m}^3/\text{s}$ 、流域面積は約  $500 \text{ km}^2$  であり、夏期の月平均流量は、年平均流量の 2~4 割程度に低下する。分流のミドルマンガップ川は、途中で付近の村の下水処理場からの放流水を受け入れながら南流している。調査対象とした位置は、下水処理場の放流口より下流側であり、測定時の流量は  $0.1 \text{ m}^3/\text{s}$  前後と見込まれた。河床の標高は  $400 \text{ m}$  ほどであり、農業等への利水はそれほど大きくない。付近の状況を図-2 に示す。州道17号線を南東へ下ると小1時間ほどでニュー

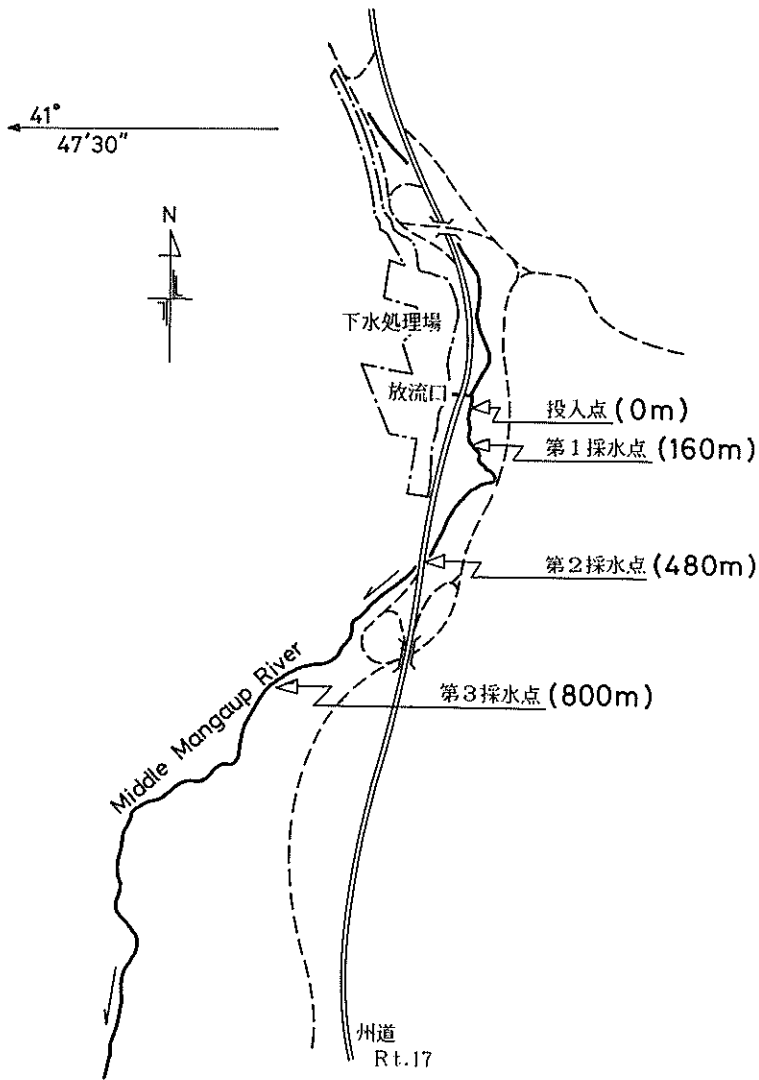


図-2 投入点・採水点付近図

ヨーク市に至る。

測定は1983年9月27日に実施されている。当日の天候は晴れである。下水処理場からの放流口付近は、やや川幅が広がり底泥はシルト混じり泥であるが、流下するとすぐに小石、礫を主とする河床となる。浅い河床をかきわけるように流下しているため、水深の実測値は場所により大きく変わる。地図より求めた河床勾配は  $s = 3.2 \times 10^{-3} \text{m/m}$  である。川幅は4~8m程度である。マンギングの粗度係数を0.05とし、径深10cmとしてマンギング式で平均流速を求めると20~25cm/s程度となる。

#### 4.2 使用トレーサーの特性

使用したトレーサーは、ガストレーサーとしてエチレン、染料トレーサーとして蛍光染料ローダミンWTである。

エチレンの特性は次のとおりである。分子式  $\text{C}_2\text{H}_4$  で、二重結合を1つ有する分子量28の低分子量炭化水素である。水中での拡散係数値、溶解度より算定した無次元ヘンリー定数の値は表-1に示してある。ヘンリー定数については、更に詳しい値も知られており、 $\text{atm}/(\text{mol}/\text{mol H}_2\text{O})$  単位で表示される  $20^\circ\text{C}$  での値<sup>27)</sup>は、

エチレンで  $10.2 \times 10^3$ , 酸素で  $4.01 \times 10^4$  である。エチレンと酸素の  $k_2$  の比は, Rathbun の室内実験による実測値<sup>21)</sup>があり, 分子拡散係数の比, 分子量の比とともに表-3 に示しておく。エチレンガスは, 水中の生物にとって酸素分圧を下げるという点で注意が必要であるが, ガストレーサーとして溶解させる濃度レベルでは, それ自体の生物への毒性はない<sup>22)</sup>ようである。

ローダミンWTは, 20%溶液が市販されている。この溶液は, 比重が1.15であるとされ,  $23.8 \times 10^7 \mu\text{g/l}$  に相当する。20%溶液では外見上赤く見えるが, 希釈するにつれ黄色に見える。蛍光染料のうちでは分解や吸着が小さく, 短時間の実験では保存物質として扱える。しかし, 紫外線に照らされると蛍光が落ちるとされ, 保存や運搬に際しては日光の照射を避ける必要がある。

#### 4.3 トレーサーの投入および採水方法

##### (1) 投入方法

ガストレーサーおよび染料トレーサーの両者とも, 同時にステップ状に投入し, 投入時間中各トレーサーの初期濃度 ( $c_{g0}$ ,  $c_{d0}$ ) が変化しないようにしたい。そのためには定量投入装置の使用などが考えられるが, ここでは簡便な方法を用いている。

##### 1) 染料トレーサーの投入

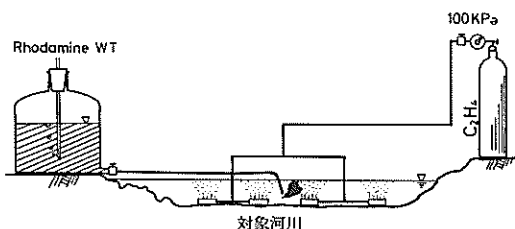
染料の投入は, マリヨット容器 (Marriott Vessel) とよばれる簡易な装置を, 20 l ビンをもとに作ってある。この装置は, 図-3 に示すように, 流出口がビンの下部にあり, 上部の口は1本のガラス管を除いてゴム栓で閉じられている。ガラス管は液中の中まで達しており, 容器ビンの空気スペースは, 直接外気とは接していない。容器内の水位が高いと, 液の流出に伴って空気スペースは陰圧となり, ガラス管を介して外気から空気の供給が徐々に行われる。このため, 水位が高いときでも流出量は制限されるようになっている。液の水位やガラス管径, 流出速度にもよるが, 水位が比較的高い時には流出量が比較的安定している。ガラス管を上下することにより, 外気の供給に必要な水頭差などの調整ができるが, 現地

投入点では随時メスシリンダーとストップウォッチで流出量をチェックし, 流出口につけたクリップ弁のねじを動かして流量を一定に保っている。

染料は, 比重が重いので, はじめに少量のメチルアルコール ( $\rho = 0.8$ ) で比重を1に調整し, 更に投入点での河川水を用いて所要の濃度に希釈している。このため投入染料の比重は河川水とほぼ同じとなり, 投入点での染料の浮上や沈積は全く見られない。

染料の希釈は, 投入点で河川水と完全に混合した時の濃度が  $10 \sim 20 \mu\text{g/l}$  となるように定める。ここでは, 河川流量  $0.1 \text{ m}^3/\text{s}$ , 投入時間 25 分, 初期濃度  $20 \mu\text{g/l}$  と想定して, 20%溶液 12.5 ml を希釈して 20 l として用いている。投入流量は 20 l を 25 分で投入し終えるよ

##### 投入方法



##### 採水方法

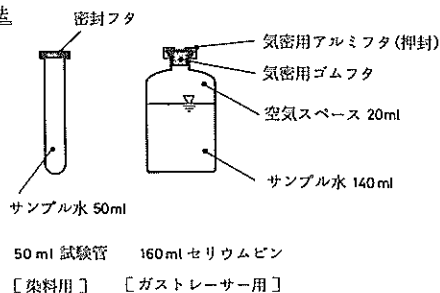


図-3 投入方法および採水方法概念図 (染料トレーサーとしてローダミンWT, ガストレーサーとしてエチレンを使用)

表-3 エチレンの特性

気 体	分子量 $M$	拡散係数 $D_L$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	実 測 $k_2$ 比	比		
				$(D_L/D_L)^1$	$(D_L/D_L)^{1/2}$	$(M/M)^{1/2}$
酸 素 $\text{O}_2$	36	$2.4 \times 10^{-5}$	1	1	1	1
エチレン $\text{C}_2\text{H}_4$	28	$1.7 \times 10^{-5}$	$0.87 \pm 0.02$	0.71	0.84	0.88

うに設定 (0.8 l/min) するはずであったが、当初の流出が 0.75 l/min であったのでこのままの流量で投入を続けている。投入は、ガストレーサーの都合で23分間継続し、打切っている。容器内残留液量も測定してある。

## 2) ガストレーサーの投入

ガストレーサーは、加圧ポンペ入りのエチレンガスを用いる。可燃性なので取り扱いには慎重に行う。図-3に示すように、T型分岐管を用い、微細気泡を発生させる4つのデフューザーから河川水へ均等に投入することとした。この4基のデフューザーを河床に、流れに直角となるように横断方向に設置し、ポンペから減圧弁と圧力計を経てガスを導いている。ガスの流量計は用いておらず、投入ガスの総量は測定できていない。圧力は、100 KPa を投入期間中維持するように弁の調整を随時行っている。投入後23分で圧力を保てなくなり、投入を打切っている。投入量に対する溶解量の比として定義される溶解効率、デフューザーや河川の水深、流量により左右されるため予め知ることはむづかしい。ガストレーサーに対しては、投入量から初期濃度を算定することは困難である。しかし、溶解効率1~10%程度とし、投入点での初期濃度が、使用した計測器の検出範囲を考慮した比較的高い濃度となるように注意している。

## (2) 採水方法

採水は、各採水点で濃度の立ち上がりから終了までをカバーできるように、予想される流達時間よりかなり前から5分ごとに実施する。ただし、最下流の第3採水点では、採水担当者の移動上のトラブルから立ち上がり部分の採水が行えず、欠測となっている。

各採水点の位置は、図-2に示してあるとおり、投入点から160m、480m、800mそれぞれ流下した点である。採水したサンプル数は、第1採水点で13、第2採水点で17、第3採水点で19である。

各トレーサーの採水方法は、トレーサーの濃度が正しく測定できるように、トレーサーの特性と測定装置の都合から次のように定めている。

### 1) 染料トレーサー

密封ふた付の50 ml ガラス製試験管を用い、流心から採水している。口まで採水後ふたをし、直ちに暗所に保存している。採水に際しては、河川水で2回とも洗いをしている。

### 2) ガストレーサー

160 ml 容量のガラス製のセリウムビン (serum bottle) を用いている。容量の誤差は1 ml 以下である。気密を保てる専用のゴムキャップと、更にその上から、気密のためのアルミの押封キャップとを併用している。

試水でも洗い後、流心からあわ立てないように静かに口まで採水する。すぐに20 ml のピペットを用いて、採取した試水から20 ml だけ除去する。ビン中には140 ml の水が残される。直ちにふたをし、気密を保ちこれも暗所に保存する。保存時間が泳ぐと、①ガストレーサーのゴムキャップへの吸着、②ガストレーサーのセリウムビン内での微生物学的分解、の恐れがある。①に対してはシリコンキャップの使用、②に対してはクロロフォルムの微量添加で対処できるが、保存時間を短縮することが最も望ましい。

採水方法を図-3に概念図として示してある。第1採水点では、流れが大きく2つに分かれており、大きい方の流れから採水している。しかし、投入点での混合が不十分な染料トレーサーの場合、他の流心を主に流れ去る恐れはあるようである。

## 4.4 分析方法

採水した試料は、採水後24時間以内に分析されている。

### (1) 染料トレーサーの分析

蛍光光度計 (ターナー社製) を用い、蛍光光度法にて濃度を測定している。20%溶液より作製した濃度標準液と蛍光光度計の読みとの関係を、検量線として図-4に示す。0.5  $\mu\text{g/l}$  程度までは濃度を検知できる。

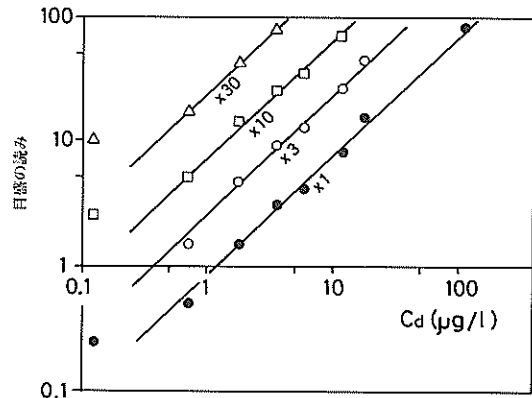


図-4 染料トレーサー (ロードミンWT) ( $c_d$ ) に対する検量線 (パラメーターは倍率)

### (2) ガストレーサーの分析

低分子量の炭化水素の分析方法としては、ガスクロマトグラフが最も一般的である。ガスクロマトグラフの分析については、JIS<sup>58)</sup>などにも規定・説明がある。気化した試料をキャリアガスによって分離管内を通過させ、通過しやすい低分子の成分から通過しにくい成分までを成分ごとに分離し、各成分濃度を検出器で検出すると

いうものである。通常キャリアーガスとして不活性な窒素ガスやヘリウムもしくは水素ガスなどが使われている。ここでは、キャリアーガスとして特別なガスを用いず装置周辺の大気をろ過して用いる簡易型的气相色谱グラフ装置（バイオーガスクロマトグラフ社 モデル1000）を用いている。キャリアーガスボンベが不要なため、携帯に便利であるが、大気中の不純物の影響もさげられず分析室の禁煙を厳守するなどの大気質の管理も必要となってくる。また、感度も悪くなり、微量の有機物の分析には不向きである。

装置に付属して販売されているエチレンガスの濃度標準ガスを用い、ガスの注入濃度に対し検出器の検出出力のピークの高さ（目盛の読み）をプロットすると、図5のような検量線となる。ここで、標準濃度のガスは、1および10 ppm (v/v) の2種である。途中の濃度は、標準ガスの採取量をへらし、注入濃度を見かけ上希釈して作っている。注入は1.0 mlのマイクロシリンジ（注射器）を用いている。

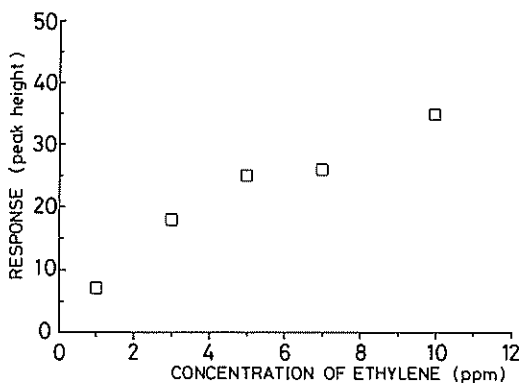


図-5 試料ビンの空気スペース中のガストレーサー（エチレン）（ $c_g$ ）に対する検量線

試料のエチレン濃度は、次の手順で測定している。まず試料のはいっているセリウムビンをよく攪拌した後静置し、20 ml容の空気スペースと140 mlの試水との間で、エチレンガス分圧～溶解濃度が平衡するようにする。ただし、この操作においては特に温める等の処理はしていない。次に、ゴムキャップの上からマイクロシリンジの針を直接差し込み、空気スペース内のエチレンと空気の混合気体を定容量（ここでは1 mlとしている）採取する。この際、空気スペース内で異常な圧力増加がない事をシリンジの動きから確認するとともに、水滴等の混入をさけるように注意する。定容量採取したマイクロシリンジは、直ちにガスクロマトグラフ装置に注入する。

注入は常に一定の強度となるようにする。分離管を通過し一定時間後に表れるピーク出力を記録計上に確認し、次の試料の分析に移る。

ピーク出力から空気スペース内のエチレンガス濃度が求められるが、当初140 mlの試水中に存在していたエチレンガスの濃度への換算が必要となる。これは、空気スペースと試水液との平衡状態が成立しているとすれば、エチレンガスの溶解度（つまりはヘンリー定数）を用いて換算比が計算できる。エチレンガスの試水から空気スペースへの揮発によっても、空気スペース内の圧力増加が無視でき、外気と同じ1気圧であるとすれば、容積比 ppm (ppm (v/v)) は次式で濃度 ( $\mu\text{g/l}$ ) に換算できる。

$$c_g (\text{air space}) = \frac{M}{22.4} x \quad (32)$$

$$M (\text{C}_2\text{H}_4) = 28$$

ここで、 $c_g (\text{air space})$  は空気スペースでのエチレン濃度 ( $\mu\text{g/l}$ )、 $M$  は分子量、 $x$  は容積比 ppm。

無次元ヘンリー定数を  $K$  とし、平衡を仮定すれば試水中の濃度 ( $c_g (\text{liquid})$ ) は次式となる。

$$c_g (\text{liquid}) = \frac{1}{K} c_g (\text{air space}) \quad (33)$$

ただし、 $c_g (\text{liquid})$  は  $c_g (\text{air space})$  と同じ  $\mu\text{g/l}$  の単位。

採水封入時には、空気スペースにはエチレンが存在せず  $c_g (\text{air space})$  はすべて試水から揮発したものであるから、 $c_g (\text{air space})$  を試水溶液中へ戻してやると、空気スペース (20 ml) と試水 (140 ml) との容積比から 1/7 の値となる。したがって、当初の試水中濃度 ( $c_g$ ) は次式で求まる。

$$\begin{aligned} c_g &= c_g (\text{air space}) + c_g (\text{liquid}) \\ &= \left( \frac{20}{140} + \frac{1}{K} \right) \times \frac{28}{22.4} \cdot x \quad (34) \end{aligned}$$

ヘンリー定数として、20°C で  $K=8$  を用いると次式となる。

$$c_g (\mu\text{g/l}) = 0.33 \cdot x (\text{ppm (v/v)}) \quad (35)$$

すなわち、換算比は  $0.33 (\mu\text{g/l}) / \text{ppm (v/v)}$  となる。検出器の出力では 1 ppm (v/v) 程度までは十分検出でき、試水濃度に換算すると  $0.3 \mu\text{g/l}$  に相当する。しか

し、低濃度になると、分離管等の影響で出力波形が扁平になりやすく、キャリアーガスを用いていない事の影響も受けやすくなる。定量的な測定には、これ以上の濃度が望ましい。

低濃度の水溶液濃度の測定には、水溶液の定量を加熱気化させ、ガスのみを取り出して測定する分離装置と、高感度のガスクロマトグラフとを組合せて利用する方法<sup>20)</sup>もある。

## 5. 実験結果の検討

### 5.1 トレーサー濃度の測定結果

投入点での染料トレーサーは、750 ml/min で23分間継続して投入されている。ガストレーサーも23分間定圧で継続投入されている。投入点の水温は17.5 °Cである。投入点から流下方向へ数断面で測定した河川幅の平均値は6.3 mである。また、測定した流量は0.11 m<sup>3</sup>/sであった。

各採水点での染料トレーサーおよびガストレーサーの測定結果を図-6、7に示す。両図とも横軸に投入開始からの経過時間を、縦軸に採水した試料中のトレーサー濃度をとっている。左から第1採水点、第2採水点、第3採水点の濃度の経時変化をそれぞれプロットし線で結

んである。測定濃度値は、本文末に付録としてまとめて載せてある。

#### (1) 染料トレーサーの濃度

図-6の染料トレーサーの経時変化を見る。第1採水点のピーク濃度は、投入点でのステップ状の投入の影響が残っており、10分間ほどピーク濃度が継続し、頂上が平坦な形となっている。第2採水点以降は、平坦な部分が消え、先がとがった形となっており、時間に関して左右非対称となっている。ピーク濃度は、採水位置が後になるにつれて低下している。右側に延びる尾の部分も、後の採水点ほど長くのびている。これらの性質は、染料トレーサーの濃度を与える式<sup>20)</sup>からも当然推察される。

更に、図-6を見ると、立ち上がりも、尾の最後も皆6.5 μg/lの濃度から始まりこの濃度で終わっている。分析精度から考え、明らかにバックグラウンド濃度が存在していると見なせる。下水処理場から放流された分解途上の有機物などが蛍光濃度を有し、これがローダミンWTを見かけ上6.5 μg/l存在しているように作用しているものと思われる。したがって、真の染料濃度は測得値よりバックグラウンド濃度(<c<sub>d</sub>>)を差し引いた値ということになる。

算定された値の濃度値を用いて、第1、第2の採水点

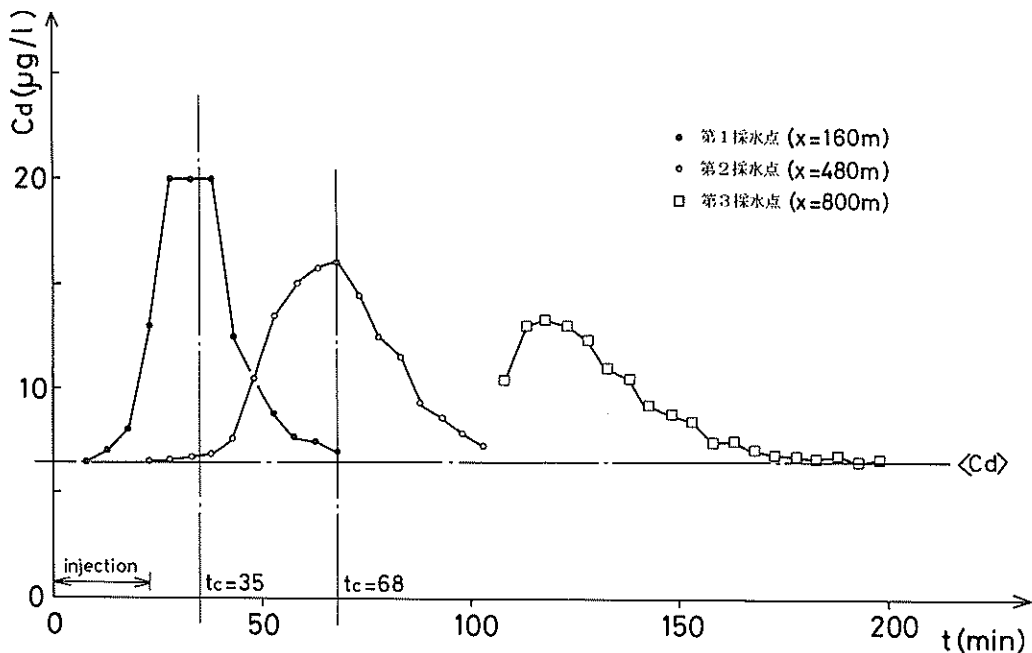


図-6 染料トレーサー(ローダミンWT)( $c_d$ )の経時変化

(●; 第1採水点( $x=160$  m), ○; 第2採水点( $x=480$  m), □; 第3採水点( $x=800$  m))

でのセントロイド時間 ( $t_c$ ) が求められており、図-6 の中に示してある。セントロイド時間は、式(31)に基づき、採水時刻 ( $t$ ) と算定濃度 ( $c_{g,d}$ ) との積の総和を、算定濃度の総和で除して求めている。図-6 では、セントロイド時間とピーク時間とはほぼ近い値となっており、濃度分布に関しては移流の効果が大きいことがうかがえる。

第1採水点でのピーク濃度を、投入点での初期濃度と見なして河川流量を算定してみる。投入点での染料投入量は、投入濃度と投入流量との積から求められ、次のようになる。

$$\begin{aligned} \text{投入量 } (\mu\text{g/s}) &= \\ 23.8 \times 10^7 \times \frac{12.5 \times 10^{-3}}{20} \times \frac{0.750}{60} & \\ \cong 1860 & \quad (36) \end{aligned}$$

この染料が河川流量 ( $Q$ ) と混合してピーク濃度 ( $13.5 \mu\text{g/l}$ ) になっているとすれば、

$$Q \text{ (m}^3\text{/s)} = \frac{1860}{13.5} \times 10^{-3} = 0.14 \quad (37)$$

となる。これは別に測定して求めた流量  $0.11 \text{ m}^3\text{/s}$  よりやや大きな値となっている。

## (2) ガストレーサーの濃度

図-7に、式(30)の換算をほどこした後の濃度変化を示してある。染料トレーサーとちがいで、第1採水点での濃度変化では、ピーク濃度が平坦な形になっていない。各採水点での濃度の経時変化の曲線は、図-6と同様に左右非対称である。ピーク濃度が流下距離に従って低下し、尾が長引く傾向も、染料トレーサーと同様の傾向が見られる。しかし、ピーク濃度の低下のしかたを両トレーサーについて比較してみると、図-8のように、ガストレーサーの低下の方が早いことがわかる。

エチレンは自然水系中には存在しないから、エチレン濃度のバックグラウンド値は考えにくい。ガスクロマトグラフによる検出波形は、エチレンのみの波が検出され付近に類似の分子量の波形は見られない。したがって、エチレン類似物質によるバックグラウンド値も考えにくく、ここでは、バックグラウンド濃度をゼロとして取り扱うこととする。

染料トレーサーと同様に、各採水点のセントロイド時間を求め、図中に示してある。ガストレーサーでの  $t_c$  は、ピーク濃度時刻より前にずれている。これは、尾の部分での濃度の低下が染料に比して大きいことをうかが

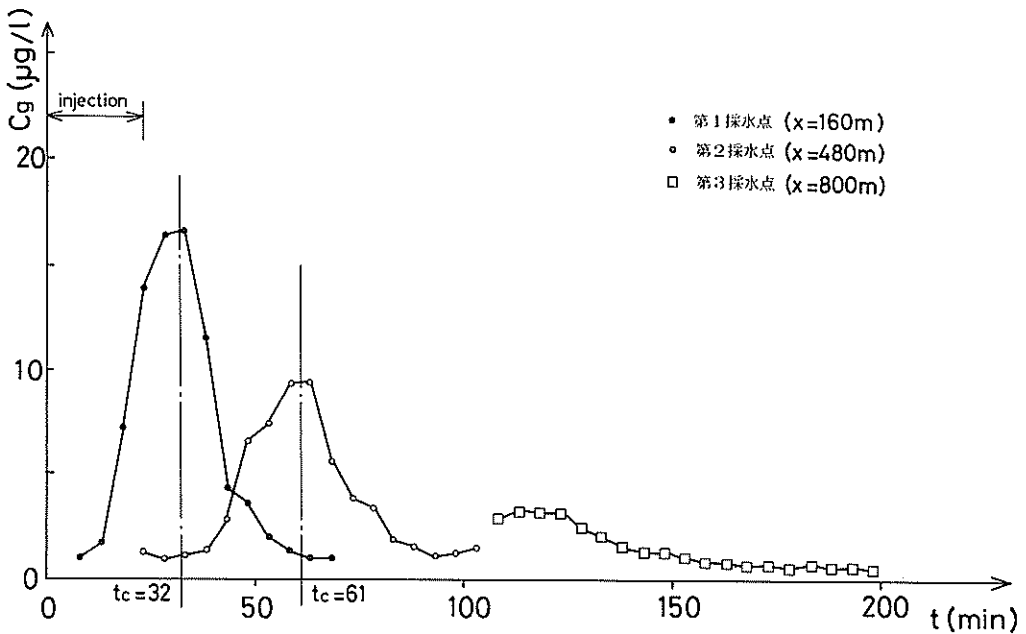


図-7 ガストレーサー(エチレン) ( $c_g$ ) の経時変化  
(●; 第1採水点 ( $x = 160 \text{ m}$ ), ○; 第2採水点 ( $x = 480 \text{ m}$ ), □; 第3採水点 ( $x = 800 \text{ m}$ ))



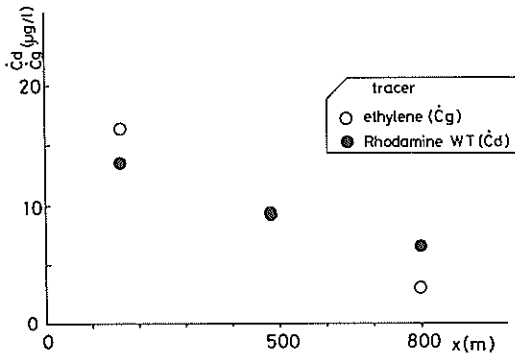


図-8 トレーサーのピーク濃度 ( $c_g$ ,  $c_d$ ) と流下距離 ( $x$ ) との関係

わせる。

(3) 両トレーサーの濃度変化のまとめ

両トレーサーのピーク濃度、ピーク濃度を測定した時間 ( $t_M$ )、セントロイド時間 ( $t_c$ ) および各採水点を通過したトレーサーの総量をとりまとめて、表-4 に示す。トレーサーの通過総量の算定に際しては、河川流量 ( $Q$ ) として式(7) で求めた値  $0.14 \text{ m}^3/\text{s}$  を用いている。

第3採水点では欠測があるため通過総量が算定できていない。また、ガストレーサーの投入点での溶解総量は溶解率が不明であり求められない。染料トレーサーの総量を見ると、投入時の総量  $2.56 \text{ g}$  に対し、第1採水点で  $2.68 \text{ g}$ 、第2採水点で  $2.78 \text{ g}$  となり、総量が保存されていると見なせる。 $Q$  を  $0.11 \text{ m}^3/\text{s}$  とすると、第1、2採水点でそれぞれ  $2.10 \text{ g}$ 、 $2.19 \text{ g}$  とやや小さな値となるが、両採水点間でのロスはないと見なせる。

両トレーサーの濃度変化の主たる相異点は次のとおりである。

1) 各採水点でのピーク濃度は、採水点が投入点から離れるにつれて減少してゆく。ピーク濃度の減少は、ガストレーサーの方が著しい。

2) ピークになる時刻は、ガストレーサーの方がやや

早い。

3) ガストレーサーの場合、 $t_c$  がピークの時刻より早く来る。

4) 流下するにつれ、ガストレーサーの総量は減少してゆく。染料トレーサーの総量は、測定期間の3時間程度では、保存されており分解・吸着はないと見なせる。

これらの相異は、ガストレーサーの揮散に起因するものであり、式(8) の  $k_1$  の値がゼロでないことにより説明される。

5.2 再曝気係数の算定

諸水理量および再曝気係数をトレーサー濃度の測定結果より算定してみる。

(1) 流速の評価

式(9)を用いて平均流速 ( $u$ ) を求める。染料トレーサーは、総量が保存され分解速度係数 ( $k_1$ ) をゼロと見なせるので、染料トレーサーの  $t_M$  を横軸に、採水点距離 ( $x$ ) を縦軸にとりプロットすれば傾きが平均流速 ( $u$ ) となる。投入点では、投入時間 ( $\tau$ ) が23分であり、 $t_M$  として  $\tau/2$  を与える。両トレーサーの  $t_M$  をプロットした図を図-9 として示す。 $t_M$  は、5分ごとの採水データより決めているので、おおむね  $\pm 5$  分程度の誤差があろう。第3採水点のみが両トレーサーともはずれ

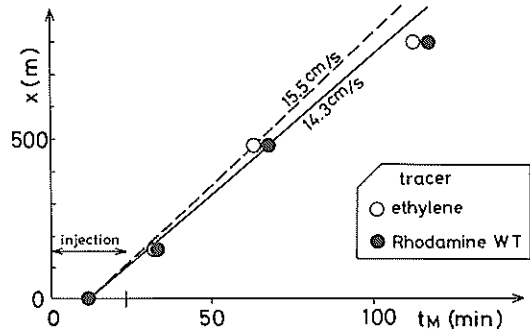


図-9 流下距離 ( $x$ ) と流下時間 ( $t_M$ ) との関係 傾きは  $u(1+H')$  となる。

表-4 染料トレーサーおよびガストレーサーの濃度変化

地点・距離	染料トレーサー				ガストレーサー			
	$\dot{c}_d$	$t_M$	mass	$t_c$	$\dot{c}_g$	$t_M$	mass	$t_c$
[m]	[ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]	[min]	[g]	[min]	[ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]	[min]	[g]	[min]
投入点	0	—	2.56	11.5	—	11.5	—	11.5
第1採水点	160	13.5	2.68	35	16.5	33	3.37	32
第2採水点	480	9.3	2.78	68	9.4	63	2.49	61
第3採水点	800	6.6	—	—	3.1	113	—	—

ている。第3採水点の位置が流下800m地点よりややずれていた可能性がある。第2採水点までの $t_M$ から傾きを求めると、染料トレーサーに対しては14.3 cm/s，ガストレーサーに対しては15.5 cm/sとなる。両者の差は、式(9)の $(1+H')$ に起因しており、ガストレーサーの揮散( $k_1 \approx 0$ )の結果である。平均流速は、14.3 cm/sと見積られる。

(2) 再曝気係数の算定

表-4に示された両トレーサーの測定結果を用い、ピーク法および総量法でガストレーサーの揮散速度係数( $k_2$ )を算定する。

ピーク法では、式(9)により算定できる。ここでは投入点からの流下時間( $x/u$ )の代わりに $t_M$ を横軸に、両トレーサーのピーク濃度比( $\hat{c}_g/\hat{c}_d$ )の対数を縦軸にとる。表-4のデータを用いてプロットすると図-10のようになる。第1採水点と第2採水点とのデータを用いる

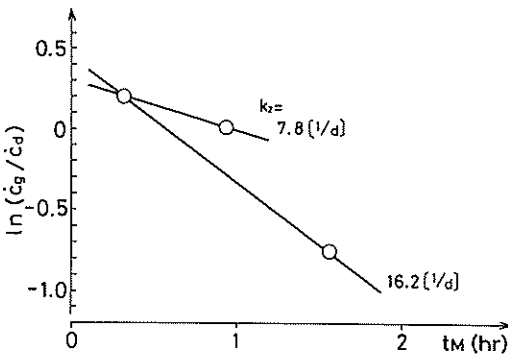


図-10 ピーク法によるガストレーサーの揮散速度係数( $k_2$ ) (エチレンガス, 17.5°C)

と $k_2 = 7.8/d$ ，第1採水点と第3採水点とのデータを用いると， $k_2 = 16.2/d$ となる。この値はエチレンガスの水温17.5°C時での揮散速度係数である。2つの値にかなりの開きがある。一般に、濃度の測得に影響のない限り、離れた地点間のデータを用いる方が、 $x$ および $\hat{c}_g/\hat{c}_d$ 比とも大きくなり算定精度が向上する。

総量法では、式(30)により算定する。第3採水点の通過総量が算定できないので、用いられるデータは、第1、第2の2か所の採水点のデータのみである。流下時間としては、各採水点の $t_c$ を用いることにする。 $t_c$ に対しエチレンの通過総量の対数をプロットすると図-11のようになり、傾きから $k_2 = 14.9/d$ となる。 $t_c$ の代わりに $t_M$ を用いても、2地点間の差29分に対し1分の差が生ずるのみで、 $k_2$ の見積もり値が約3%変動するにす

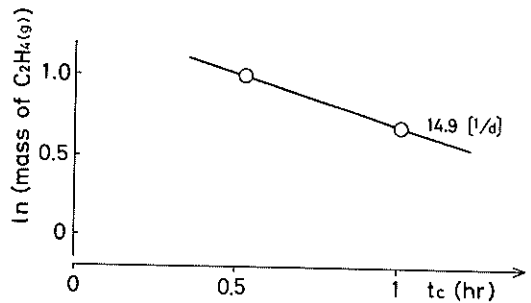


図-11 総量法によるガストレーサーの揮散速度係数( $k_2$ ) (エチレンガス, 17.5°C)

ぎない。

両法による算定値を比べると、第1採水点と第2採水点のデータを用いた場合、ピーク法が総量法より低い値となっている。第1採水点と第3採水点のデータを用いたピーク法では、第1採水点と第2採水点のデータを用いた総量法での値と非常に近い値となっている。算定方法の差異や流下距離の差異による $k_2$ の見積り精度については、更なる実験の積み重ねが必要と思われる。Rathbunは、 $k_2$ と流下時間との積が1以下になると誤差が急激に大きくなるとしている<sup>39)</sup>。臨接2採水点間での $k_2 \cdot t_M$ 積の差は0.4~0.5で、誤差が大きい恐れがある。第1~第3採水点間の値を採り、ここでは現地のエチレン揮散速度係数を16/dと見積られる。

酸素の再曝気係数への変換は、式(10)などによって行なえるが、ここでは表-3に示す実測された変換比を用いることにする。更に、水温の補正をし、20°Cでの再曝気係数値として示す必要がある。温度の補正は、温度係数( $\theta$ )の温度差乗として求められ、 $\theta$ の値としては、1.024が最も一般的である<sup>30)</sup>。したがって、20°Cの酸素再曝気係数( $k_2(\text{oxy.})$ )は次式で求められる。

$$k_2(\text{oxy.}) = \frac{k_2(\text{ethylene})}{0.87} \cdot \frac{1}{\theta^{T-20}}$$

(38)

ここで、 $k_2(\text{ethylene})$ はエチレンの揮散速度係数、0.87は表-3の換算比、 $\theta$ は温度係数1.024、 $T$ は $k_2(\text{ethylene})$ を測定した時の水温で17.5°Cである。

こうして算定した結果を、エチレンの揮散速度の算定値とともに表-5にまとめて示す。最も長い区間での算定値は、20/dとなる。

(3) 水深および拡散係数の評価

水理的な平均水深を5.2(1)で算定された平均流速( $u$ )をもとに評価する。河川の流量( $Q$ )および対象

表-5 エチレンの揮散速度係数および換算された酸素の再曝気係数（ $e$ を底とした値）（単位：1/d）

気体, 温度 手 法 使用データ	エチレン 17.5°C		酸 素 17.5°C		酸 素 20°C	
	総量法	ピーク法	総量法	ピーク法	総量法	ピーク法
第1～2採水点	14.9	7.8	17.1	9.0	18.2	9.5
第1～3採水点	—	16.2	—	18.6	—	19.8

区間の平均河川幅（ $W$ ）がわかれば、平均水深（ $H$ ）は次式で求められる。

$$H = \frac{Q}{u \cdot W} \quad (39)$$

$Q$ を $0.14 \text{ m}^3/\text{s}$ 、 $W$ を $6.3 \text{ m}$ 、 $u$ を $0.143 \text{ m/s}$ とすれば、 $H$ は $15.5 \text{ cm}$ となる。 $Q$ を $0.11 \text{ m}^3/\text{s}$ とすれば、 $12.2 \text{ cm}$ となる。いずれも流心の実測水深 $20 \text{ cm}$ よりかなり浅い値となる。

縦方向の拡散係数（ $D_z$ ）は、濃度の経時変化の2次モーメントから算定でき、Fisher はピーク濃度の10%濃度以下で指数的に濃度が減少するとして、モーメント法による算定式を示している<sup>31)</sup>。ここでは、式(39)の関係をを利用してガストレーサーデータからエスチュアリー数（ $H'$ ）を見積もり、別に算定された現場水温でのエチレンの $k_1$ 、 $u$ などの値を用いて $D_z$ を大略推定してみる。図-9で見積もられたエチレンガスの傾き（ $15.5 \text{ cm/s}$ ）より、 $H'$ は次のように算定される。

$$\begin{aligned} H' &= \frac{u(1+H')-u}{u} \\ &= \frac{15.5-14.3}{14.3} = 0.084 \end{aligned} \quad (40)$$

$H'$ の定義式は、式(2)で与えられ、したがって、 $D_z$ は、

$$\begin{aligned} D_z &= \frac{H' \cdot u^2}{2 k_1} \\ &= \frac{0.084 \times (14.3)^2}{2 \times 16.2 / (24 \times 3600)} \\ &= 4.6 \times 10^4 \end{aligned} \quad (41)$$

となり、 $5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{s}$ と算定される。河川の流下方向の拡散係数としては、妥当な値であろう。1より十分小として扱っている $H'$ が、この河川では $0.084$ というかなり大きな値を有していることがわかる。

### 5.3 予測式と測得値との比較

酸素の再曝気係数の測得値は、表-5のようにかなり高い値となっている。これに対して、小河川に適用される予測式の値を算定し、予測値と測得値とを比較してみよう。最も良く用いられる予測式は、表-2のうちのO'Connor式もしくはTsivoglou式であり、ここでも両式を用いて予測値を算定する。

O'Connor式は、流れの状況に応じて等方式と非等方式とを使い別けるようになっている。使い別けは、Chezy係数もしくは簡便に水深で区別し、それぞれ17以下もしくは $1.5 \text{ m}$ 以下では非等式を用いることとされている。対象河川は水深 $0.1 \text{ m}$ 強であり、流速を水深と河床勾配の積の平方で除して求めたChezy係数でも14となり、非等式の対象となる。表-2に示す非等式に、5.2で求めた水理量を代入して酸素の再曝気係数を求めると次のようになる。

$$\begin{aligned} k_2 &= 10.9 \times (3.2 \times 10^{-3})^{0.25} \times (0.155)^{-1.25} \\ &= 26.7 \end{aligned} \quad (42)$$

予測値 $27/\text{d}$ は、 $20^\circ\text{C}$ での測得値 $20/\text{d}$ よりやや大きな値である。ここで、平均水深（ $H$ ）としては、式(39)で求めた値 $15.5 \text{ cm}$ を用いており、水面から河床までの実測値ではない。流心の実測値 $20 \text{ cm}$ を採ると、 $k_2$ は $19/\text{d}$ となり、測得値に非常に近い値となる。

一方、Tsivoglou式では、河川流量が $10 \text{ cfs}$ （ $0.28 \text{ m}^3/\text{s}$ ）を境として、定数項が異なっている。対象河川の流量 $0.14 \text{ m}^3/\text{s}$ を考慮し、定数 $3.1 \times 10^4$ を選ぶと、酸素の再曝気係数は次のように算定される。

$$\begin{aligned} k_2 &= 3.1 \times 10^4 \times (3.2 \times 10^{-8})^1 \times (0.143)^1 \\ &= 14.3 \end{aligned} \quad (43)$$

予測値 $14/\text{d}$ は、測得値 $20/\text{d}$ よりやや小さい。

両式での予測に際しては、水理量が精度良く測定される必要がある。両式の関数型が異なるため、必要な水理係数（ $s$ 、 $u$ 、 $H$ ）のうち、どの係数が重要であるのかを比較し、予測式を用いる際の参考としたい。各予測式

を水理係数 ( $s, u, H$ ) で偏微分し、対象河川の  $s, u, H$  の値を代入してやれば、各予測式に対する水理係数の感度<sup>32)</sup>が求められる。

O'Connor 式に対しては、

$$\begin{aligned} \frac{\partial k_2}{\partial s} &= 10.9 \times 0.25 \times s^{-0.76} \times H^{-1.25} \\ &= 2.08 \times 10^3 \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial k_2}{\partial H} &= 10.9 \times (-1.25) \times s^{0.25} \times H^{-2.25} \\ &= -215 \end{aligned} \quad (45)$$

となる。一方、Tsvoglou 式に対しては、

$$\begin{aligned} \frac{\partial k_2}{\partial s} &= 3.1 \times 10^4 \times s^0 \times u^1 \\ &= 4.43 \times 10^3 \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial k_2}{\partial u} &= 3.1 \times 10^4 \times s^1 \times u^0 \\ &= 99 \end{aligned} \quad (47)$$

となる。ただし、河床勾配 ( $s$ ) は無次元 (m/m)、流速 ( $u$ ) は [m/s]、水深 ( $H$ ) は [m] の単位で与えている。表-6 に各水理量の  $k_2$  に与える感度をとりまとめておく。各水理量が 1 割の誤差を有している場合、予測式で算定した  $k_2$  値がどれだけの誤差を含むことになるのかも、表中の ( ) の内に記しておく。( ) 内の数字の単位は [1/d] である。O'Connor 式では、与えた水深 ( $H$ ) 15.5 cm に対し 1 cm 程度の誤差があ

ると、 $k_2$  としては 2/d 程度の誤差を生じることになる。水深に対して非常に高い感度を有していることになる。河床勾配 ( $s$ ) や流速 ( $u$ ) に比して小河川の水深は誤差が大きくなりがちであり、水深の見積もりに注意しないと O'Connor 式の予測は不安定なものとなることがわかる。また、Tsvoglou 式は、河床勾配、流速の両者に対して同程度の感度を有する。染料トレーサー実験により流速 ( $u$ ) が精度良く把握できても、勾配 ( $s$ ) は地形図からの読みとりによることになると、勾配の変化の大きな山奥小河川では不安が残る。いずれの式にもおのおの特徴があるが、小河川での酸素の再曝気係数の予測にはかなりの誤差が避けられず、正確な係数把握が必要な場合にはガストレーサーを用いる等の実測が望ましいということになる。

## 6. まとめ

新たな試みとして、難溶性ガストレーサーを用いて、予測のむずかしい小河川の再曝気係数を実測してみた。エチレンをガストレーサーとして、ロードミンWTを染料トレーサーとして用い、流水の流速、ガスの揮散速度係数、流下方向の拡散係数などを算定している。いずれの値も、ほぼ妥当なものである。ガストレーサー法により酸素の再曝気係数が測定できることを確認できた。さらに、ここでは採水・分析につき簡易な方法を試み、必要な精度を確保できる範囲内でガストレーサー法の煩雑さを解決している。同時に、浅い流水での再曝気係数の予測式につき、その適用上の留意点を指摘している。

本実験は、筆者が科学技術庁パートギャランティ研究員として米国ニューヨーク州マンハッタン大学へ留学していた際に実施したものである。実施に当たっては、同大学土木工学科の Dr. J. Connolly の指導を受け、同

表-6 酸素再曝気係数予測式の浅い流水 (ミドルマンガップ川) に対する感度表

( ) 内は、与えた水理量が 1 割の誤差を含む場合の予測  $k_2$  値の増減値を単位 [1/d] で示したものの。

水理パラメーター	$s$	$u$	$H$
現地値	[—]	[m/s]	[m]
$k_2$ 予測式	$3.2 \times 10^{-3}$	0.143	0.155
	[1/d]/[—]	[1/d]/[m/s]	[1/d]/[m]
O'Connor 式	$2.08 \times 10^3$ ( 0.7 )	—	- 215 ( 3.3 )
Tsvoglou 式	$4.43 \times 10^3$ ( 1.4 )	99 ( 1.4 )	—

大学院生には器材の運搬・採水作業などの助けを受けた。  
5.1 冒頭の、対象とした河川の幅、流量の測定値は、院生の水理計測グループから提供を受けている。とりまとめに際し、同大Dr.D. J. O'Connorから有益な討議を受けた。留学に際し尽力いただいた関係諸兄およびマンハッタン大学の皆様には、深く感謝いたします。

(昭和61年6月30日受付)

## 参 考 文 献

- 1) Tsuruya, H. et. al. : Effects of wind shear and waves on the structure of turbulent streams, 港湾技術研究所報告 第23巻 第4号, 1984年12月, pp.3~70.
- 2) O'Connor, D. J. : The effect of wind on the gas-liquid transfer coefficient, Jour. Env. Eng. Div., ASCE, vol. 109 No. 3, 1983, pp. 731~752.
- 3) 村上 健 : 河川における再曝気, 第6回衛生工学討論会講演集, 1970年, pp.45~52.
- 4) 堀江 毅ら : 護岸の曝気能比較に関する実験, 第27回海岸工学講演会論文集, 1980年, pp.527~531.
- 5) Liss, P. S. : Processes of gas exchange across an air-water interface, Deep-Sea Res. vol. 20, 1973, pp. 221~238.
- 6) Weiler, R. R. : Exchange of carbon dioxide between the atmosphere and Lake Ontario, Jour. Fish Res. Board Can., vol. 31, No. 3, 1974, pp. 329~332.
- 7) Mackay, D. and P. J. Leinonen : Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere, Environ. Sci. Technol., vol. 9, No. 13, 1975, pp. 1178~1180.
- 8) Dilling : Interphase transfer processes. II. Evaporation rate chloromethanes, ethanes, ethylenes, propanes, and propylenes from dilute aqueous solutions. Comparisons with theoretical predictions, Environ. Sci. Technol., vol. 11, No. 4, 1977, pp. 405~409.
- 9) Tsvoglou, E. C., et. al. : Tracer measurement of stream reaeration, Part II Field studies, Jour. W. P. C. F., vol. 40, No. 2, 1968, pp. 285~305.
- 10) Rathban, R. E., et. al. : Experimental modeling of the oxygen absorption characteristics of streams and rivers, Proc. I. A. H. R. 17th Conf., 1977, pp. 483~490.
- 11) Lewis, W. K. and W. C. Whitman : Principles of gas absorption, Ind. Engng. Chem., vol. 26, No. 12, 1924, pp. 1215~1220.
- 12) Liss, P. S. and P. G. Slater : Flux of gases across the air-sea interface, Nature, vol. 247, 1974, pp. 181~184.
- 13) Higbie, R. : The rate of absorption of a pure gas in to a still liquid during short period of exposure, Trans. A. I. Ch. E., Vol. 31, 1935, pp. 365~389.
- 14) Danckwerts, P. V. : Significance of liquid film coefficients in gas absorption, Ind. Engng. Chem., vol. 43, 1951, pp. 1460~1467.
- 15) O'Connor, D. J. and W. E. Dobbins : Mechanism of reaeration in natural streams, Trans. A. S. C. E., vol. 123, 1958, pp. 641~684.
- 16) Casey, T. J. and P. E. O'Connor : New light on mechanism of air-water oxygen exchange in quiescent systems, Water Res., vol. 12, 1978, pp. 649~654.
- 17) Rathbun, R. E. : Reaeration coefficients of streams - State-of-the-art, Jour. Hydr. Div., Proc. A. S. C. E., vol. 103, No. HY4, 1977, pp. 409~424.
- 18) 土木学会 : 水理公式集, 土木学会, 1985, pp. 465~466.
- 19) Tsvoglou, E. C. and L. A. Neal : Tracer measurement of reaeration : III. predicting the reaeration capacity of inland streams, Jour. W. P. C. F., vol. 48, No. 12, 1976, pp. 2669~2689.
- 20) Churchill, M. A. et. al., : The prediction of stream reaeration rates, Jour. San. Eng. Div., Proc. A. S. C. E., vol. 88, No. SA4, 1962.
- 21) Rathbun, R. E., et. al., : Laboratory studies of gas tracers for reaeration, Jour. Env. Eng. Div., Proc. A. S. C. E., vol. 104, No. EE2, 1978, pp. 215~229.
- 22) Smith, J. H. et. al., : Prediction of the volatilization rates of high-volatility chemicals from natural water bodies, Environ. Sci. Technol., vol. 14, No. 11, 1980, pp. 1332~1337.
- 23) Dobbins, W. E. : BOD and oxygen relationship in streams, Jour. San. Eng. Div., Proc. A. S. C. E. vol. 90, No. SA3, 1964, pp. 53~78.
- 24) O'Loughlin, E. M. and K. H. Bowmer : Dilution and decay of aquatic herbicides in flowing channels, Jour. Hydrol., vol. 26, 1975, pp. 217~235.
- 25) Rose, D. A. : Dilution and decay of aquatic herbicides in flowing channels - comments, Jour. Hydrol., vol. 32, 1977, pp. 399~400.
- 26) Rathbun, R. E. : Estimating the Gas and Dye Quantities for Modified Tracer Technique Measurements of Stream Reaeration Coefficients, U. S. Geological Survey, Water-Resources Investigations 79-27, 1979, 42 p.
- 27) Perry, R. H. and C. H. Chilton (Ed.) : Chemical Engineers' Handbook (fifth edition), Mc Graw-Hill, pp. 3-97~98.
- 28) 日本規格協会 : ガスクロマトグラフ分析方法通則, J. I. S. K0114, 1979.
- 29) Swinnerton, J. W. et. al., : Determination

- of dissolved gases in aqueous solutions by gas chromatography, Anal. Chem., vol. 34, No. 4, 1962, pp. 483 ~ 485.
- 30) HOSOKAWA, Y. et. al., : Oxygen uptake by resuspended sediments, Rep. Port and Harbour Res. Inst., vol. 19, No. 3, 1980, pp. 16.
- 31) Fisher, H. B. : Dispersion predictions in natural streams, Jour. San. Eng. Div., Proc. A. S. C. E., vol. 94, No. SA5, 1968, pp. 927 ~ 943.
- 32) 細川恭史 : 沿岸域物質循環ボックスモデルによるパラメーターの感度解析, 第16回水質汚濁学会, 1982, pp. 268 ~ 269.
- 33) Rathbun, R. E. : 私信, 1986.

### 記号一覧表

$A$	: 式(1)の気液境界面の面積
$A_c$	: 式(2)の流水での断面面積
$B$	: 式(1)での比例定数
$c$	: 水中に溶存している酸素もしくは他の気体もしくはトレーサーの濃度
$\hat{c}$	: 水中溶存濃度をある地点で経時的に測定した際のピーク濃度
$c_d, c_g$	: 染料トレーサーおよびガストレーサーの水中溶存濃度
$\langle c_d \rangle$	: 染料トレーサーのバックグラウンド濃度
$\hat{c}_d, \hat{c}_g$	: 染料トレーサーおよびガストレーサーのピーク濃度
$c_{d0}, c_{g0}$	: 染料トレーサーおよびガストレーサーのトレーサー投入点での初期濃度
$c_G, c_L$	: 二境界理論での境界の外側の気相濃度および液相濃度
$c_s$	: 気相濃度と平衡する飽和溶存濃度
$c_{SG}, c_{SL}$	: 気相境界内で気液が接する面での濃度および液相境界内で気液が接する面での濃度
$c_0$	: $x = 0$ での初期溶存酸素濃度
$D_B$	: 底泥の酸素消費の大きさ
$D_G, D_L$	: 気膜中のガスの拡散係数および液膜中のガスの拡散係数, 液膜中のガスの拡散係数は水中での分子拡散係数とされる。
$D_{L1}$	: ガス1に対する液膜中のガスの拡散係数
$D_z$	: 流水中の流下方向の縦方向拡散係数
$H$	: 流水の平均水深
$H'$	: 式(2)で定義する無次元量, エスチュアリー数とも呼ばれる。
$\mathcal{H}$	: 式(1)で定義する無次元表示されたヘンリー定数
$i, j$	: 式(7)中の分子拡散係数比のべき係数および分子量比のべき定数
$K_L$	: 式(8)で定義されるガスの総括移動係数

$k_g, k_l$	: 気膜および液膜でのガスの移動速度係数
$k_1$	: BODの分解速度係数 ( $e$ を底とする)
$k_2$	: 気体の再曝気係数 ( $e$ を底とする)
$k_2$ (gas 1)	: ガス1に対する再曝気係数
$k_s$	: BODの沈降等による消滅係数
$L$	: 式(1)でのBOD濃度
$L_a$	: 流下途中でのBOD負荷
$L_0$	: $x = 0$ でのBOD初期濃度
$l$	: 式(1)の河床勾配 ( $s$ )に対するべき係数
$M_d$	: 式(2)の瞬間投入されたトレーサー量
$M_1$	: ガス1の分子量
$m$	: 式(1)のガス移動量 式(1)の流速 ( $u$ )に対するべき係数
mass	: 式(3)でのトレーサーの通過総量
$n$	: 式(1)の水深 ( $H$ )に対するべき係数
$N$	: 境界を通過するガスの移動フラックス
$Q$	: 流水の流下流量
$r_l \%$	: 式(9)で定義される液膜側の抵抗が総括抵抗に占める割合
$s$	: 流水の河床勾配
$T$	: 流水の水温
$t$	: 時間
$t_0$	: 式(3)で定義されるセントロイド時間
$t_M$	: ピーク濃度があらわれる時間
$u$	: 流水の平均流速
$V$	: 式(2)の対象水体積
$W$	: 流水の幅
$x$	: 流水の流下距離
$\alpha$	: 式(1)の比例定数
$\delta_G, \delta_L$	: 気膜および液膜の厚さ
$\theta$	: 酸素の再曝気係数の温度変化に対する温度係数
$\xi$	: 式(2)で定義される誤差関数の $e$ のべき係数
$\rho$	: 比重
$\tau$	: トレーサーをステップ状に投入した時の投入時間
$\tau_p$	: 更新理論での液膜の更新時間

### 付録 濃度測定結果

第1, 第2, 第3採水点での採水試料につき, 染料濃度およびガス濃度の測定結果を付表に示す。採水は5分ごとに実施し, 試料数は13, 17, 19サンプルである。染料の真の濃度は測定値よりバックグラウンド値 ( $6.5 \mu\text{g/l}$ )を差し引いた値であり, ガス濃度は, 本文中の式(3)の補正を施した値である。第3採水点は, 濃度の立ち上り部分を欠測しているため,  $t_0$ の算定が不能となっている。

付表-1 第1採水点での採水試料の分析結果

試料No.	採水時間 $t$	染料濃度 $c$	B. G. 補正 $c_d = c - \langle c_d \rangle$	$c_d \times t$	ガス濃度		$c_g / c_d$ 比	備 考	
					$c_g$	$c_g \times t$			
	min	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l} \cdot \text{min}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l} \cdot \text{min}$			
1	8	6.5	0	0	1.06	8.48			
2	13	7.0	0.5	6.5	1.65	21.45			
3	18	8.0	1.5	27	7.15	128.7	4.77		
4	23	13.0	6.5	149.5	13.90	319.7	2.14		
5	28	20.0	13.5	378	16.38	458.64	1.21		
6	33	20.0	13.5	445.5	16.55	546.15	1.23	$c_d, c_g$ のピーク	
7	38	20.0	13.5	513	11.49	436.62	0.85		
8	43	12.5	6.0	258	4.37	187.91	0.73		
9	48	10.5	4.0	192	3.61	173.28	0.90		
10	53	8.8	2.3	121.9	1.95	103.35			
11	58	7.6	1.1	63.8	1.32	76.56			
12	63	7.4	0.9	56.7	1.06	66.78			
13	68	6.9	0.4	27.2	1.06	72.08			
total	(n=13)	148.2	63.7	2239.1	81.55	2599.7			
				$t_c = 35.1$		$t_c = 31.9$			

付表-2 第2採水点での採水試料の分析結果

試料No.	採水時間 $t$	染料濃度 $c$	B. G. 補正 $c_d = c - \langle c_d \rangle$	$c_d \times t$	ガス濃度		$c_g / c_d$ 比	備 考
					$c_g$	$c_g \times t$		
	min	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l} \cdot \text{min}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l} \cdot \text{min}$		
1	23	6.5	0	0	1.21	27.79		
2	28	6.5	0	0	0.93	25.95		
3	33	6.7	0.2	6.6	1.09	36.05		
4	38	6.8	0.3	11.4	1.42	54.09		
5	43	7.6	1.1	47.3	2.81	120.98	2.55	
6	48	10.5	4.0	192	6.62	317.76	1.66	
7	53	13.5	7.0	371	7.41	392.96	1.06	
8	58	15.1	8.6	498.8	9.30	539.40	1.08	
9	63	15.8	9.3	585.9	9.44	594.72	1.02	$c_g$ のピーク $c_d$ のピーク
10	68	16.1	9.6	652.8	5.53	375.88	0.58	
11	73	14.5	8.0	584	3.77	275.46	0.47	
12	78	12.5	6.0	468	3.44	268.51		
13	83	11.5	5.0	415	1.85	153.85		
14	88	9.3	2.8	246.4	1.49	131.08		
15	93	8.6	2.1	195.3	1.09	101.58		
16	98	7.9	1.4	137.2	1.26	123.26		
17	103	7.3	0.8	82.4	1.56	160.24		
total	(n=17)	176.7	66.2	4494	60.22	3699.56		
				$t_c = 67.9$		$t_c = 61.4$		

付表-3 第3採水点での採水試料の分析結果  
 投入開始後 108 分より採水しており、それ以前は欠測となっている。

試料No.	採水時間	染料濃度	B. G. 補正	ガス濃度	$c_g/c_d$ 比	備 考
	$t$	$c$	$c_d=c-\langle c_d \rangle$	$c_g$		
	min	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$		
	これ以前 は、欠測					
1	108	10.5	3.0	2.91	0.97	
2	113	13.0	6.5	3.21	0.49	$c_g$ のピーク $c_d$ のピーク
3	118	13.1	6.6	3.08	0.47	
4	123	13.0	6.5	3.08	0.47	
5	128	12.3	5.8	2.38	0.41	
6	133	11.0	4.5	1.95	0.43	
7	138	10.5	4.0	1.56	0.39	
8	143	9.2	2.7	1.31	0.49	
9	148	8.7	2.2	1.26		
10	153	8.4	1.9	1.01		
11	158	7.4	0.9	0.79		
12	163	7.5	1.0	0.83		
13	168	7.0	0.5	0.65		
14	173	6.8	0.3	0.65		
15	178	6.7	0.2	0.61		
16	183	6.6	0.1	0.68		
17	188	6.7	0.2	0.61		
18	193	6.4	0	0.61		
19	198	6.6	0.1	0.48		



港湾技研資料 No.562

1986・9

編集兼発行人 運輸省港湾技術研究所

発行所 運輸省港湾技術研究所  
横須賀市長瀬3丁目1番1号

印刷所 日青工業株式会社

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