

鶴田ダム貯水池における特異的なリンの動態に関する研究

鹿児島大学学術研究院・理工学域・工学系
安達 貴浩

鹿児島大学大学院・理工学研究科
小橋 乃子

鶴田ダム貯水池における特異的なリンの動態に関する研究

鹿児島大学学術研究院・理工学域・工学系 安達貴浩

鹿児島大学大学院・理工学研究科 小橋乃子

1. 本研究の目的

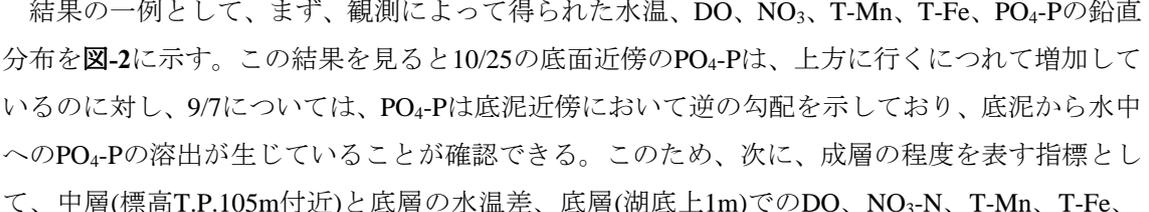
アオコの発生等、富栄養化問題が深刻化している多くのダム貯水池において、底泥からの $\text{PO}_4\text{-P}$ （リン酸態リン）の溶出が、主要な栄養塩ソースの一つと言われている。このような、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出は、底層が貧酸素化した後、底泥中の鉄やマンガンが懸濁態から溶存態のイオンとなることによって生じることが知られているが、鶴田ダム貯水池では、底層が無酸素状態になっても $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出を明確に確認できない。このため、松下ら(2022)は、複数のダム貯水池を対象にリン溶出の可能性を比較・検討し、鶴田ダム貯水池では底層の $\text{NO}_3\text{-N}$ が比較的高いことに加え、底泥の懸濁態の鉄やマンガンの存在率や吸着能が高いことが要因となって、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出が抑制されている可能性を指摘している。しかしながら、松下ら(2022)の検討は、あくまでもマクロな視点からの特徴抽出でしかなかったことから、本研究では、従来の観測に鉄(Fe)とマンガン(Mn)を観測項目に加えて、リンの溶出に対する $\text{NO}_3\text{-N}$ 、Fe、Mnの影響を検討した。さらに、水質・底質モデルカップリングモデルを用いて、大鶴湖で見られる特徴的な現象の再現性ならびに今後、現地において調査すべきことについて検討した。

2. 現地調査と分析の概要

2022年の5月から10月にかけて、計7回、鶴田ダム貯水池のダム堤体近傍（-1のStn.B）で水質と底質の調査を実施した。水質については、水温、各種栄養塩、POC、全鉄(T-Fe)、全マンガン(T-Mn)、また底質については、POC、PON、間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、溶存態鉄(Fe^{2+})、溶存態マンガンの鉛直分布を計測した(間隙水の分析は9/7、10/11、10/25のみ)。なお、T-FeとT-Mnについては、同一サンプルに対してICP発光分析法と吸光光度法の両方を適応し(2回実施)、現地での簡易計測が可能な吸光光度法(T-Fe: FerroVer法、T-Mn: PAN法)の適用可能性を検討した。この結果、両手法の差異は、マンガン、鉄いずれにおいても10%程度であり、吸光光度法を用いても鉄やマンガンの鉛直構造の特性を概ね計測できているものと判断した。

3. 観測結果

3-1. 水質の観測結果

結果の一例として、まず、観測によって得られた水温、DO、 NO_3 、T-Mn、T-Fe、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の鉛直分布をに示す。この結果を見ると10/25の底面近傍の $\text{PO}_4\text{-P}$ は、上方に行くにつれて増加しているのに対し、9/7については、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は底泥近傍において逆の勾配を示しており、底泥から水中への $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出が生じていることが確認できる。このため、次に、成層の程度を表す指標として、中層(標高T.P.105m付近)と底層の水温差、底層(湖底上1m)でのDO、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、T-Mn、T-Fe、

PO₄-P、PO₄-Pの鉛直勾配 $d(\text{PO}_4\text{-P})/dz$ (ここで、zは上向き)、底層懸濁物および表層泥のC/N比の経時変化を図-3に示す。この結果を見ると、9/7の $d(\text{PO}_4\text{-P})/dz$ が大きな負の値を取っており、少なくとも9/7には底泥からPO₄-Pの溶出が生じたものと判断できる。また、この結果を踏まえて、図-3を解釈すると、5/17にはすでに水温躍層が形成され、底層の貧酸素化も生じているが、それから、99日後(8/24)にNO₃-Nが枯渇すると同時にT-Mnが増加しはじめ、その後15日程度(9/7)でT-Feが最大値を取っていることが分かる。T-Mn、T-Feの増加は、底泥からのマンガンイオン、鉄イオンによるものと考え、酸化還元電位の低下に伴って、表-1のような過程を経て酸化還元反応が生じていると判断することができる。また、表層泥のC/N比が10以上となる観測結果から、分解速度の時間スケールは30~100日程度と推定できるため、観測地点の底泥の有機物は難分解性有機物であると判断できる。いずれにしても、上記のように貧酸素水塊が形成された後、100日以上経過し(貧酸素化のタイミングが分からないので、厳密な経過日数は不明)、ようやくFe(OH)₃がFe²⁺に還元され、その際に、PO₄-Pの溶出も生じることが分かる。



図-1 観測地点の概要

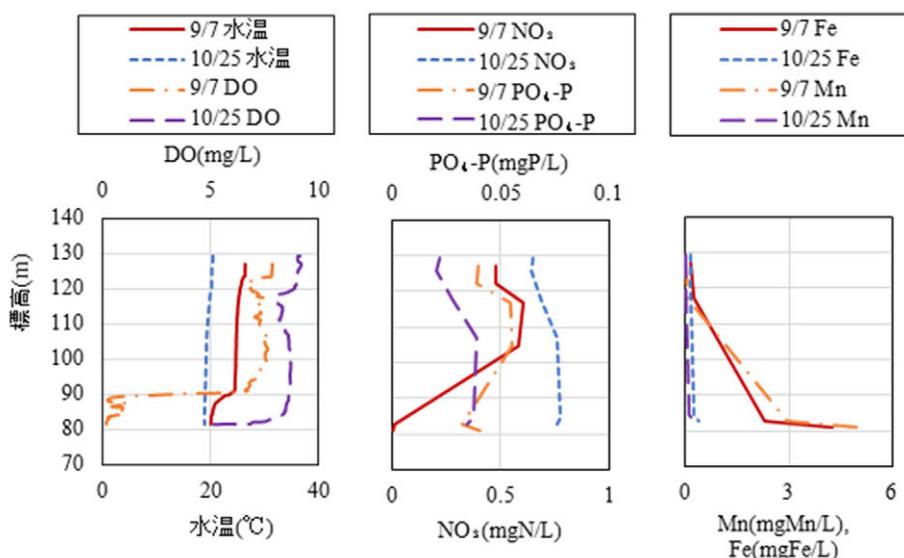


図-2 水温、DO、NO₃-N、T-Mn、T-Fe、PO₄-Pの鉛直分布

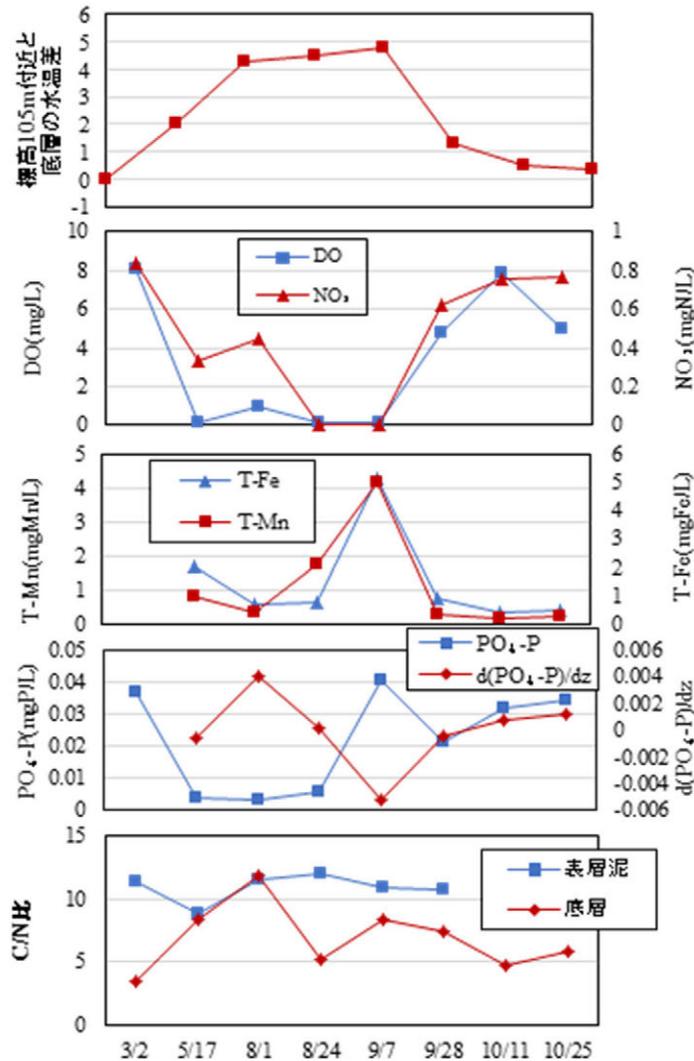


図-3 各種指標の経時変化（横軸は時間に対して線形ではない）

表-1 有機物の分解に伴って生じる酸化還元反応

<ul style="list-style-type: none"> • Biochemical oxygen consumption (OxicMin) $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + xO_2 + yH^+ \rightarrow xCO_2 + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + 2H^+ + xH_2O$ • Denitrification (Denit) $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + 4/5xNO_3^- + (4/5x + y)H^+ \rightarrow xCO_2 + yNH_4^+ + 2/5xN_2 + HPO_4^{2-} + 7/5xH_2O$ • Dissimilatory manganese reduction (MnO₂red) $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + 2xMnO_2 + (4x + y)H^+ \rightarrow xCO_2 + 2xMn^{2+} + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + 2H^+ + 3xH_2O$ • Dissimilatory iron reduction (Fe(OH)₃red) $(CH_2O)_x(NH_3)_y(H_3PO_4) + 4xFe(OH)_3 + (8x + y)H^+ \rightarrow xCO_2 + 4xFe^{2+} + yNH_4^+ + HPO_4^{2-} + 2H^+ + 11xH_2O$
--

4. 水質・底質カップリングモデル

底質モデルには、申請者によりコーディングされているWijsman et al.(2002)のモデルを適用し(安達ら(2015))、それを水質モデルに拡張した。また、本観測結果より、貧酸素水塊形成後に(水中)底層での硝酸態窒素が枯渇する時間スケールが、リンの溶出に対して重要な役割を果たすと考えられたことから、上記モデルを簡略化し、このような特徴の再現可能性に着目した検討を行った。

4-1. シミュレーションの内容と結果

初期条件として、 $DO=0$ (無酸素状態)を与え、水中、底泥間隙水中いずれも $60\mu\text{M}$ の NO_3 を与えた。計算領域は、水の厚さを 100cm 、底泥の厚さを 5cm とし、境界条件として、計算領域の上下端において、フラックス0の境界条件を与えた。なお、固液境界面を $z=0$ とし、鉛直上向き z を定義した。数値計算において、鉛直方向の格子間隔 $\Delta z=0.1\text{cm}$ とした。使用したモデル式やモデルパラメータの詳細については割愛するが、基本的には、現地観測結果を参考にパラメータを与え、水中での硝酸の拡散係数 D_w ならびに水中での有機物の分解速度 R_w を変化させシミュレーションを行った。なお、底泥の $C/N=10$ 程度なので、底泥における有機物の分解速度 $R_s=0.001\text{day}^{-1}$ に固定した。代表的な検討ケースを以下に示す。

- ・ (CASE-1): $D_w=0.00864\text{dm}^2/\text{day}$, 水中での有機物の分解速度 $R_w=0.001\text{day}^{-1}$
- ・ (CASE-2): $D_w=0.0864\text{dm}^2/\text{day}$, 水中での有機物の分解速度 $R_w=0.001\text{day}^{-1}$
- ・ (CASE-3): $D_w=0.00864\text{dm}^2/\text{day}$, 水中での有機物の分解速度 $R_w=0.1\text{day}^{-1}$
- ・ (CASE-4): $D_w=0.0864\text{dm}^2/\text{day}$, 水中での有機物の分解速度 $R_w=0.1\text{day}^{-1}$

まず、上記4ケースの底面上 1m での硝酸態窒素の経時変化を図-4に、またCASE-3, 4の10, 30, 100日後の $\text{NO}_3\text{-N}$ の鉛直分布を図-5に示す。図-4の結果を見ると、CASE-3, 4において、実測と近い硝酸の減衰過程が再現されていることから、本研究の検討範囲内では、水中の拡散係数よりもむしろ(水中)底層の有機物の分解速度が、硝酸態窒素減衰の時間スケールを規定する要因になっていると考えられる。ただし、図-5を見ても分かるように、底面境界近傍の硝酸態窒素の鉛直構造は拡散係数によって異なっており、さらに底層の拡散係数が分子拡散係数の何倍になるかは実際には不明、つまり上記の結果はあくまでも拡散係数を10倍変化させた時の結果でしかないことから、この点の妥当性については、今後検討する必要がある。いずれにしても、関連する水質指標は、底面境界近傍で微細な空間スケールで急激に変化していると推察され、その分布は拡散係数の影響を考慮する際に、重要な情報を提供すると考えられる。このため、数値シミュレーションによって大鶴湖の特異なリンの溶出現象を定量的に評価するためには、(水中)底層の有機物の分解速度を正確に評価することに加えて、底泥コアサンプルの直上水の水質の分析を行う、底層近傍の観測点の間隔を細かくする等の対応が今後必要だと判断される。なお、初期条件の硝酸態窒素濃度は同じであり、底泥の分解速度 R_s が水中(R_w)よりも2オーダー小さくても、図-5より(CASE-3, 4のいずれにおいても)、水中と底泥の有機物量の違い(脱窒速度モデルは有機物量に比例)によって底泥の硝酸態窒素($-5\text{cm}<z<0$)は速やかに減衰していることが分かる。いず

れにしても、図-4の再現性や底泥のC/N比を考慮すると、底泥と（水中）底層において、有機物の分解速度が大きく異なっている可能性を示唆する結果であり、このことから（水中）底層の有機物の分解速度を正確に把握することが重要だと言える。

5. 結論

本研究では、水質と底質の現地観測においてFe、Mnの観測を新たに実施するとともに、大鶴湖底泥におけるNO₃-N、マンガン、鉄とPO₄-Pの溶出過程との関係性について調べた。この結果、有機物分解に伴う、これらの指標が関連する酸化還元反応によって、大鶴湖のPO₄-Pの溶出を説明されていることを示した。また、水質・底質カップリングモデルならびに現実的なパラメータの設定で、100日程度を要する（水中）底層での硝酸態窒素の減少過程を再現できることを明らかにした。

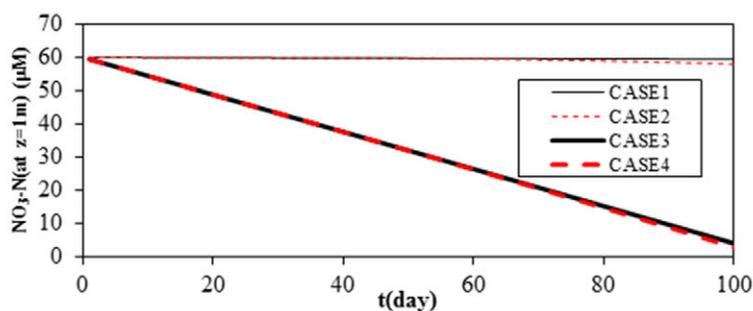


図-4 貧酸素化後の硝酸態窒素の減衰過程のシミュレーション結果

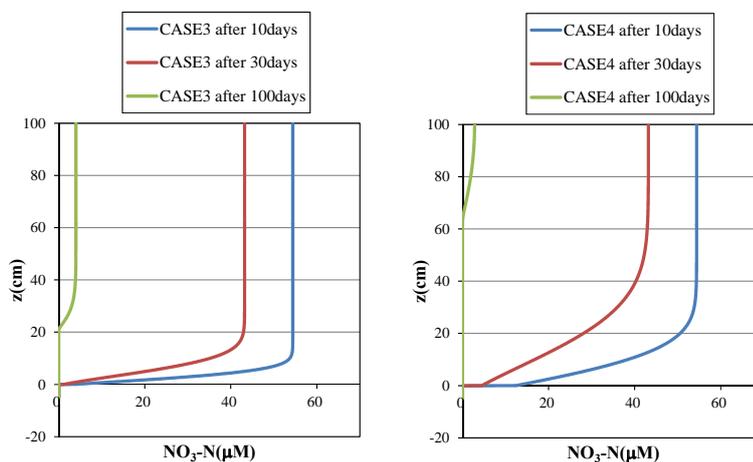


図-5 貧酸素化後の硝酸態窒素の鉛直分布の時間変化

参考文献 1) 松下ら(2022)、令和3年度土木学会西部支部研究発表会, pp.147-148, 2) Wijsman et al.(2002), Estuarine Coastal and Shelf Science, 54, pp.403-421, 3) 安達ら(2015)、土木学会論文集B2 (海岸工学), 71巻2号、pp.I_1393-1398, 4) Yakushev et al.(2016): Geosci. Model Dev. Discuss, pp.1-60.