

資料

膜を用いた酸素供給による貧酸素化水質環境の改善効果の検討

後田 俊直, 井澤 博文*, 橋本 敏子*, 矢部 徹**

Investigation of Oxygen Supply using Gas Permeable Membrane for Improvement of Anaerobic Water Quality

USHIRODA Toshinao, IZAWA Hirofumi, HASHIMOTO Toshiko and YABE Tohru

(Received : November 4, 2021)

酸素を透過する機能を持った膜（ガス透過性膜）を用いた新たな酸素供給方法について、水槽を使った室内実験を行った結果、膜からの酸素供給により溶存酸素濃度を高め水槽内を好氣的な状態に改善できることを確認した。また、底泥からの窒素・リンの溶出を抑制できることが確認できた。

Key Words : ガス透過性膜, 酸素供給, 貧酸素, 水質改善, シリコン

緒 言

湖沼、ダム貯水地等、いわゆる「閉鎖性水域」における水質汚濁は、広く認知されている深刻な環境問題のひとつである[1]。閉鎖性水域では水の流れが滞りやすく、汚濁原因物質（有機物）が水域内に蓄積している。蓄積された汚濁原因物質が酸化・分解される際に酸素が消費され、特に夏季においては温度躍層の出現により底層部は溶存酸素量の極めて少ない状態（貧酸素状態）になりやすい[1]。底層部の貧酸素化は栄養塩類等の溶出を助長し、富栄養化を促進させ、アオコが異常発生する等の水質環境悪化の大きな原因となる[2]。この問題を解決するには底層部に酸素を供給し、好氣的環境を維持する必要がある。その代表的な技術として曝気があるが、酸素供給手法としては動的な供給であり、気泡の上昇により水質の悪い底層水の浮上や底泥の巻き上げが起こり[3]、悪臭や水の濁りといった二次汚染を引き起こす欠点がある。また、水面に気泡が現れるため景観を害するという問題もある。最近では湖沼をはじめとする水辺は、人の生活に潤いを与える空間や環境教育の場として身近な親水域を提供する貴重な場となってきており、景観や生態系等にも配慮した水質改善技術が求められている。

一方、高分子膜の中にはガス透過性に優れた性質をもつものがあり[4]、本研究では酸素を透過する機能を持った膜（以後「ガス透過性膜」と呼ぶ。）を用いた新

たな酸素供給方法についての検討を行った。本方法では気泡が発生しないため（バブルレスエアレーション）、底層水を動かすことなく底層部（原位置）にソフト（静的又は準静的）に酸素を供給することが可能である。ガス透過性膜には高分子素材の中でもガスの透過性が特異的に高い特徴を持つシリコンゴム[5]を用いた。本研究では市販のシリコンチューブを使い、富栄養化した湖沼の底層を模した実験水槽を作製した。この水槽を用いた室内実験を行い、膜からの酸素供給により貧酸素化した水質環境を改善できるかどうかを検討した。

方 法

図1のようなアクリル製の実験水槽（内寸290×140×115mm、内容積4.7L）を5個作製し、このうち4個に水槽を貫通する形でシリコンチューブ（外径10mm、膜厚2mm）をそれぞれ1、2、3、5本取り付け付けた。この水槽に富栄養化した湖沼から採取した底泥を底面から2cmの高さまで入れ、その上に湖沼水を注ぎ、空気の相ができないように密閉した。シリコンチューブの設置高さは水槽底面から4cm上（底泥表面から2cm上）にあり、チューブの内側は大気開放になっているため酸素はこのチューブを介して自然拡散により水槽内に供給されることになる。実験はチューブの無い対照系及びチューブが1、2、3、5本の実験系の5系列で行い、水槽は室温20℃、暗所に静置した。表1に各試験系列の

*退職 : Retired

**国立研究開発法人国立環境研究所 : National Institute for Environmental Studies

チューブの本数、表面積（膜面積）等の概要を示す。また、表2及び表3に供試した湖沼水及び底泥の分析値を示す。なお水槽の上部には採水及びセンサー挿入用の栓を設けており、測定の際にはこの栓を開け、採水及び測定を行った。測定は経時的に行い、栄養塩類測定用の試験水は、必要量（約100mL）を採水し分析した。採水後の水槽には減った分の湖沼水を補充して実験を継続した。

水槽内の水質改善の評価項目としては、溶存酸素（DO）及び酸化還元電位（ORP）を測定することで貧酸素及び嫌気状態の改善状況を評価した。また、栄養塩類濃度を測定することで底泥からの溶出を抑制できるかどうかを確認した。その他に水質変化の指標としてpHを測定した。

DOは隔膜電極法、pHはガラス電極法により測定した。ORPは酸化還元電極（vs. 銀/塩化銀, 3.3mol/KCl）で測定し、標準水素電極を基準とした電位（Eh）に換算したものを測定値とした。

栄養塩類については、全窒素（TN）は株島津製作所製全有機炭素計TOC-V_{CSH}（TNユニット付加）で測定した。全リン（TP）はペルオキソ二硫酸カリウムにより分解後、オートアナライザー（BRAN-LUEBBE社、

TRAACS-2000）で測定した。アンモニア態窒素（NH₄-N）、硝酸態窒素（NO₃-N）、亜硝酸態窒素（NO₂-N）及びリン酸態リン（PO₄-P）はガラス繊維ろ紙（Whatman GF/C）でろ過した後、オートアナライザーにより測定した。

結果及び考察

1 溶存酸素（DO）

DOの経日変化を図2に示す。実験開始直後は、全ての水槽でDOは急激に低下し、8日後には水槽内は無酸素状態（DO = 0）となり、その後対照系では無酸素状態が継続した。一方でチューブのある実験系ではDOは上昇し始めたことから大気中の酸素がチューブを透過して水槽内に供給されていることが確認された。実験系ではDOが上昇し始めるまでの期間中は水槽の水が白濁した。これは嫌気化した水槽内で硫酸還元菌によって生成された硫化水素とチューブから供給された酸素が反応してコロイド状の硫黄単体が生成（ $2H_2S + O_2 \rightarrow 2S \downarrow + 2H_2O$ ）されたもの〔6〕と考えられた。DOの上昇はチューブの本数が多い順に始まり、5本、3本は約14日後から、2本は約40日後から、最も遅い1本は約50日後から上昇し始めた。上昇の過程では途中DOが急激に減少（5本、3本は32~40日後頃）、あるいは上昇が停滞（2本は45~60日後頃、1本は55~80日後頃）する期間がみられた。この原因は窒素の除去と関係しているのの後述する。その後、DOは再度上昇に転じ最終的にはほぼ一定となった。その濃度はチューブの本数によって異なっており、チューブ5本では約5.5mg/L、3本では約4.5mg/L、2本では約3.5mg/L、1本では約2mg/Lで安定した。チューブからの酸素供給は自然拡散によって行われているため、水槽内の湖沼水及び底泥の酸素消費速度とチューブからの酸素供給速度が平衡になったところでDOが安定するものと推察された。

2 酸化還元電位（Eh）

酸化還元電位（Eh）の経日変化を図3に示す。実験開始直後は、全ての水槽でEhは急激に低下し、対照系では無酸素になった後も低下を続け、約40日経過後に-100mV前後の嫌気状態で安定した。一方、実験系ではDOの上昇に対応してチューブの本数が多い順に、上昇し始めた。またDOの場合と同様に上昇した後に急激に低下（チューブ5本、3本）、あるいは上昇が停滞（2本、1本）する期間がみられた。その後、Ehは再度上昇に転じ一旦700mV程度まで上昇した後、チューブ5本、3本、2本では最終的には400mV程度で一定となり好気状態を維持した。

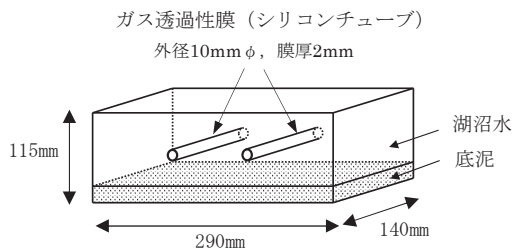


図1 実験装置模式図
(シリコンチューブ2本の場合)

表1 各試験系列のチューブ本数、膜面積及び底泥表面積との比

	本数	膜面積 (cm ²)	膜面積/底面積
実験系	1	44	0.11
	2	88	0.22
	3	132	0.33
	5	220	0.54
対照系	0	-	-

表2 供試した湖沼水の分析値

pH	COD (mg/L)	TOC (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)
7.9	15	9.6	4.6	0.075

表3 供試した底泥の分析値

含水率 (%)	IL (%)	TOC (mg/g)	TN (mg/g)	TP (mg/g)
37	11	56	2.6	2.9

3 pH

pHの経日変化を図4に示す。実験開始直後は、全ての水槽でpHは急激に低下した。開始から8日後まではDOが存在したため、底泥中の微生物の呼吸で生じたCO₂等の酸性物質によりpHが低下したものと考えられた。その後pHは回復するが、実験系ではDO及びEhが一時的に低下あるいは上昇が停滞するのと同時期にpHは一時的に低下した。これは後述する硝化に関係したもので、アンモニアが亜硝酸に酸化されること(NH₄⁺+1.5O₂→NO₂⁻+H₂O+2H⁺)によるもの[7]と推察された。

4 窒素

TN及び各態窒素(NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N)の経日変化を図5に示す。TNは実験開始直後から徐々に増加した。各態窒素をみるとTNの大部分はNH₄-Nが占めており、TNの増加に寄与しているのはNH₄-Nであった。

NH₄-N溶出速度は強い嫌気条件下では大きくなる傾向にあることから[8]、水槽内の嫌気化に伴い底泥中のNH₄-Nが溶出したものと考えられた。その後TNは対照系では高濃度(TN=8mg/L程度)で推移したが、実験系では、チューブの本数の多い水槽から順に減少し始め、最終的には0.8mg/L程度で安定した。TNの減少時にはNH₄-Nの減少とともにNO₂-N, NO₃-Nの一時的な上昇がみられた。好気的な条件下では、硝化反応がNH₄⁺+1.5O₂→NO₂⁻+H₂O+2H⁺とNO₂⁻+0.5O₂→NO₃⁻の2段階で進行するといわれている[7]。TNの減少はDO及びEhが上昇し始めた後であり、NO₂-N, NO₃-Nの上昇、pHの低下が同時に起こっていることから水槽内が好気状態になったことにより硝化が起こったものと推察された。また、DOは上昇する過程で急激に減少(チューブ5本, 3本)あるいは上昇が停滞(2本, 1本)する期間がみられたが、NO₂-N, NO₃-Nの増加に対応している

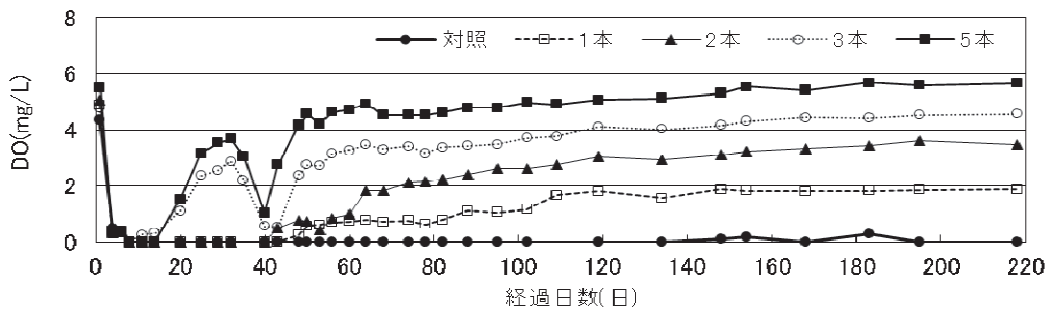


図2 DOの経日変化

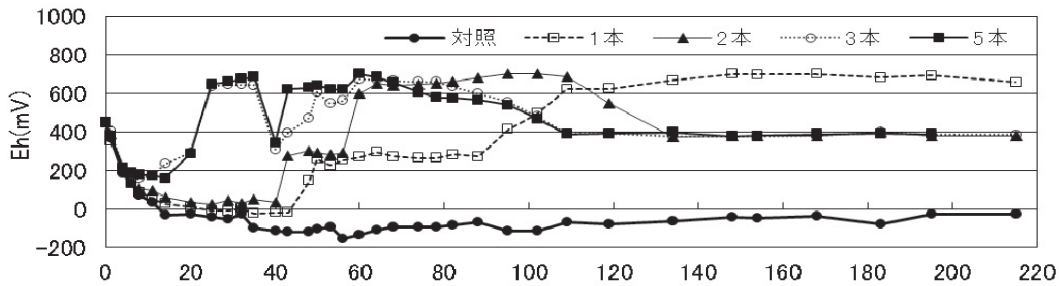


図3 Ehの経日変化

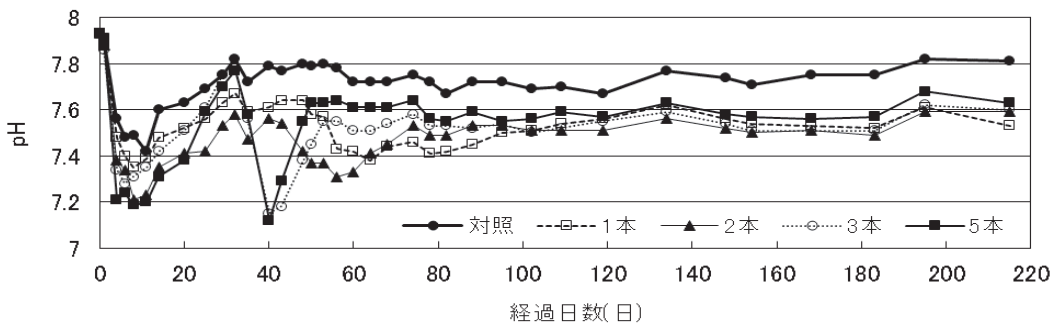


図4 pHの経日変化

ことから、硝化菌の増殖により酸素の消費量が増えたことが原因と推察された。その後 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は減少するとともに $\text{NH}_4\text{-N}$ も減少した。曝気等による酸素供給は、硝化を促進し、その結果、脱窒も増大させ窒素溶出量を抑制するといわれている [9]。水槽内でもチューブからの酸素供給により硝化が促進され、続いて脱窒が起こり、水中の溶存態窒素は窒素ガスとなって除去されたものと推察された。

5 リン

TP及び $\text{PO}_4\text{-P}$ の経日変化を図6に示す。TPは実験開始直後から急激に増加した。その後対照系では高濃度($\text{TP}=0.8\sim 0.9\text{mg/L}$)で推移したが、実験系ではチューブの多い順に減少し始め、最終的にはチューブ5本、3本、2本では 0.1mg/L 程度、1本では 0.25mg/L 程度まで低減した。これまでの研究から底質からのリン溶出速度を最も支配している重要な因子はDO濃度であると考えられている。リンの溶出・吸着は鉄の酸化還元状態が

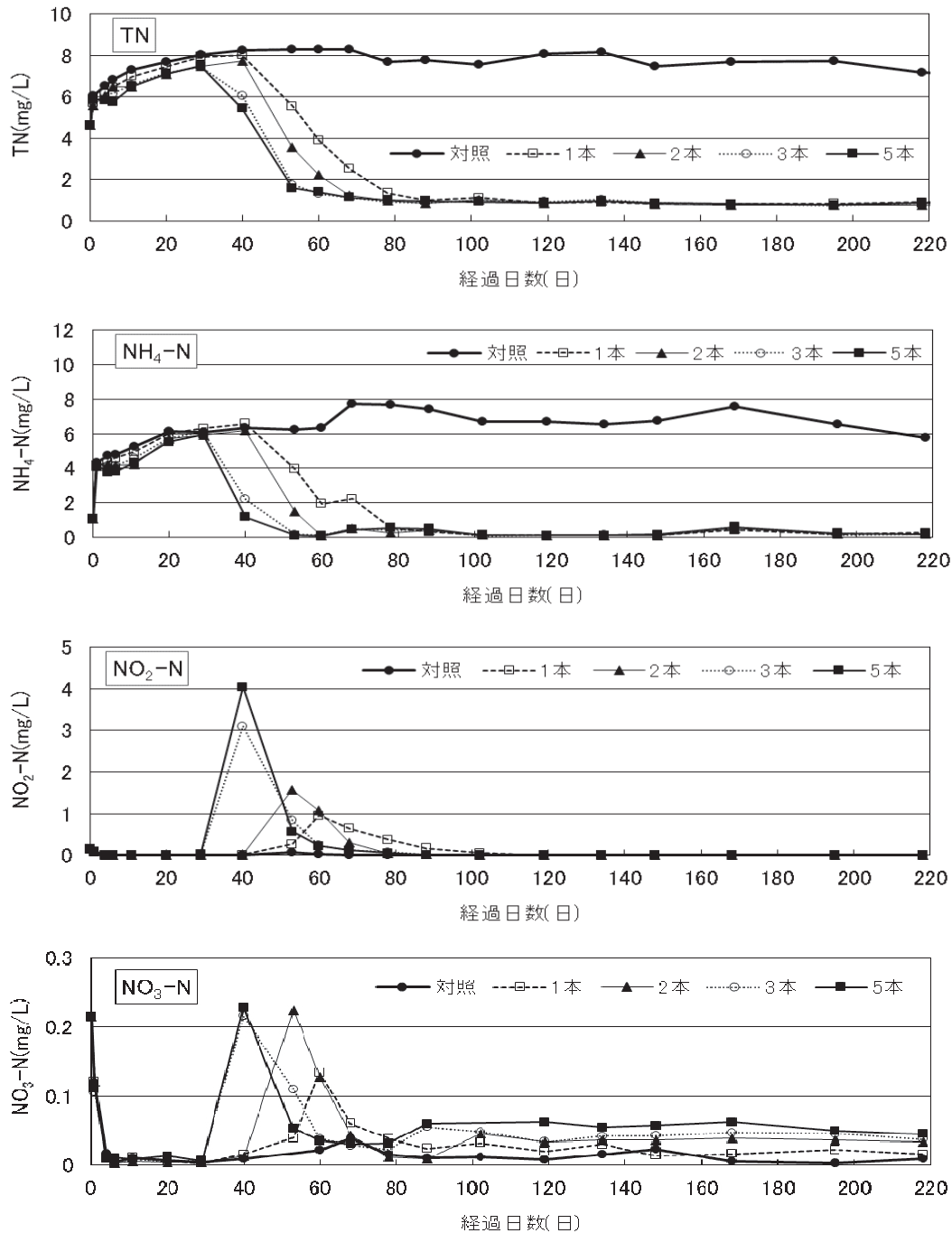


図5 TN及び各態窒素の経日変化

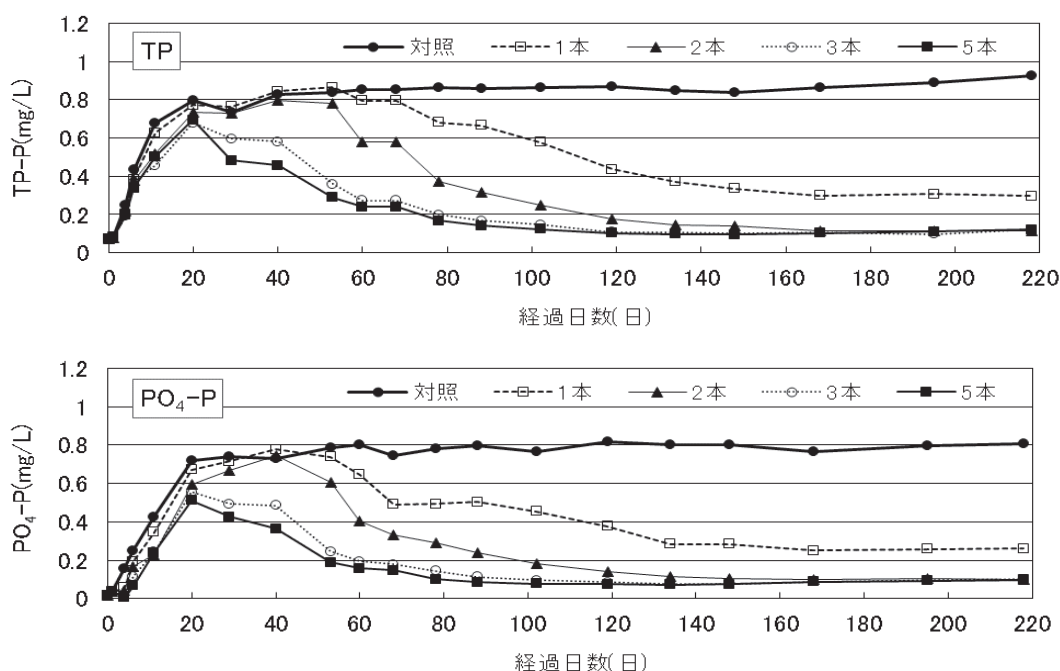


図6 TP及びPO₄-Pの経日変化

関係しており、DOが低い嫌気条件下では溶出が起こるが、好気条件下では底泥表層に水酸化鉄(Ⅲ)を含む酸化層が形成され、リン(PO₄-P)はこの水酸化鉄(Ⅲ)に吸着されるためほとんど水中へは溶出しなことが知られている。この嫌気好気の境として、DO約1 mg/Lと報告されたものがある [10]。今回の実験においても実験開始直後は水槽内の無酸素化に伴いTPは増加するが、実験系ではチューブの本数がいずれの場合もDOが1 mg/Lを超えた頃からTPは減少に転じており、これまでの報告と一致していた。また、この頃から底泥表面に茶色の酸化層が形成されていくことが観察された。以上よりチューブからの酸素供給によるDOの上昇によってリンの溶出が抑制されていることが確認できた。

まとめ

実験水槽を用いた室内実験から以下の結果を得た。

- 1) ガス透過性膜からの酸素供給により、溶存酸素濃度を高め、貧酸素化した水槽内を好気的な状態に改善できた。
- 2) 窒素及びリンの底質からの溶出を抑制できることが確認できた。
- 3) 改善効果はチューブの本数(膜面積)に依存しており、チューブの本数(膜面積)が多く(大きく)なるほど最終的に到達する溶存酸素濃度が高くなり、窒素及びリンの溶出抑制効果は速く現れた。

以上のように膜を用いた酸素供給により、直上水の溶存酸素濃度を高め、窒素・リンの溶出を抑制できること

が確認できた。膜を用いた酸素供給技術は、バブルレスで底層水を動かすことなく酸素を供給できる特徴があり、景観や生態系等にも配慮した二次汚染のない新たな環境改善技術としての可能性が示された。

謝辞

本研究に当たり、有益な情報・助言をいただいた国立環境研究所と地方環境研究所とのC型共同研究「藻場の生態系機能による海域再生研究」(平成19~20年度)のメンバーに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] 今井 剛, 村上奉行, 浮田正夫, 関根雅彦, 樋口隆哉. 閉鎖性水域における底層部への高濃度酸素水導入による水質改善効果に関する研究. 水環境学会誌. 2006; 29 (11): 737-744.
- [2] 国土交通省水管理・国土保全局河川環境課. ダム貯水地水質改善の手引き. 平成30年3月. p9.
- [3] 久岡夏樹, 鈴木 稔, 南山端彦, 若林健一, 増木新吾. ダム湖への高濃度酸素水の供給と金属濃度の低減効果. 環境システム計測制御学会誌. 2010; 15(2・3): 185-191.
- [4] 剣菱 浩. ゴムのガス透過性. 日本ゴム協会誌 1980; 53 (12): 719-727.
- [5] 古澤巳千雄. 世界一細いシリコーンゴム中空糸膜と各種分離への応用. 化学工学. 2012; 76 (1):

- 2-3.
- [6] 湖沼技術研究会. 湖沼における推理・水質管理の技術. 平成19年3月. P1-8.
- [7] 日本水道協会. 上水試験方法解説編2001年度版. P834-835.
- [8] 湖沼技術研究会. 湖沼における推理・水質管理の技術. 平成19年3月. P3-62.
- [9] 細見正明. 底質からの窒素およびリンの溶出とその制御. 水環境学会誌. 1993; 16 (2) : 91-95.
- [10] 小林節子, 西村 肇. 鉄の酸化, 水酸化, 吸着過程からみた底質からのリンの溶出機構. 水質汚濁研究. 1991; 14 (4) : 253-260.