

資料

膜を用いた酸素供給による貧酸素化水質環境改善の実証試験

後田 俊直, 井澤 博文*, 橋本 敏子*, 矢部 徹**

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

USHIRODA Toshinao, IZAWA Hirofumi, HASHIMOTO Toshiko and YABE Tohru

(Received November 25, 2022)

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, 市販のシリコンチューブを用いた実証試験装置を作製し, 貧酸素改善効果及び酸素供給特性を検討した. 農業用ため池で実証試験を行った結果, 底層DOは対照区と比べて最大3.4mg/L(平均1.5mg/L)上昇し, DOの改善効果が認められた. 膜からの酸素供給速度(酸素flux)は, 底層水のDO濃度に依存しており, DOが低濃度ほど速く, 飽和DO濃度との差に比例した一次式で表された. 同時に炭酸ガスの除去が確認され, 底層水の酸性化を緩和する効果も認められた.

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

ダム, 湖沼, 海域など停滞性水域における底層貧酸素化は生物斃死, 富栄養化, 悪臭などの要因となっており, 漁業や水質の面で多くの問題を引き起こしている. その対策として直接酸素を供給する手法が検討され, 鉛直循環, 散気式曝気, マイクロバブル注入, 高濃度酸素水供給などが実施されている. [1] これらは鉛直混合を誘発する手法がほとんどであり, 躍層破壊による底層水の浮上や底泥の巻き上げといった課題がある. 水温躍層が破壊されると, 底層の貧酸素化で底泥から溶出した栄養塩類が表層へ供給されるためアオコ発生の原因にもなる. [2]

一方, 高分子材料の中にはガス透過性に優れた性質をもつものがあり [3], 既報 [4] 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.)を用いた酸素供給方法について, 室内実験による検討を行い, 貧酸素化環境の改善技術としての可能性を確認した. 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貧酸素化した底層部(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り, 景観や生態系等にも配慮した新たな環境改善技術として期待できる. 本報で

は, 富栄養化した農業用のため池で実証試験を行い, 本技術の貧酸素改善効果及び酸素供給特性を検討し, 実用化の可能性を評価した.

方法

1 技術の概要

技術の概要図を図1に示す. 本技術の原理は, 水中にガス透過性膜を配置することで膜を介して気液界面が形成され, 酸素濃度の高い気相側から貧酸素化した液相側に自然拡散によって酸素が移動し供給されるも

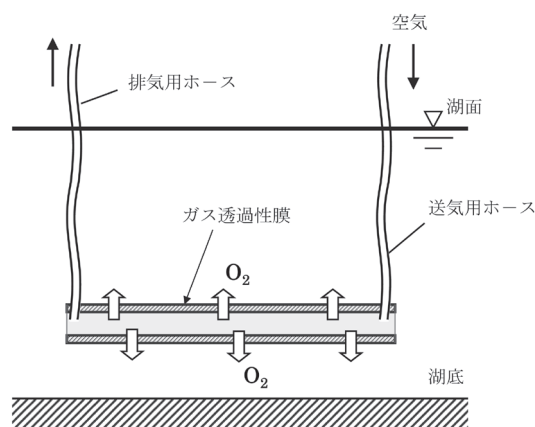


図1 技術の概要図

*退職 : Retired

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

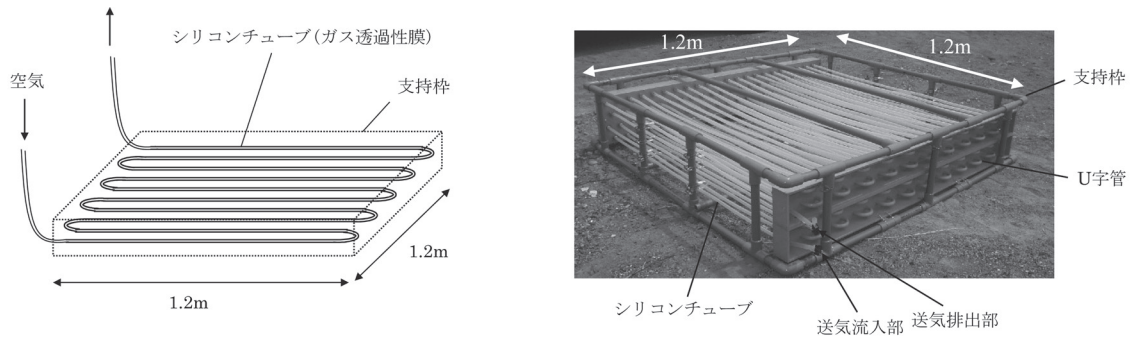


図2 酸素供給装置の概略図及び写真

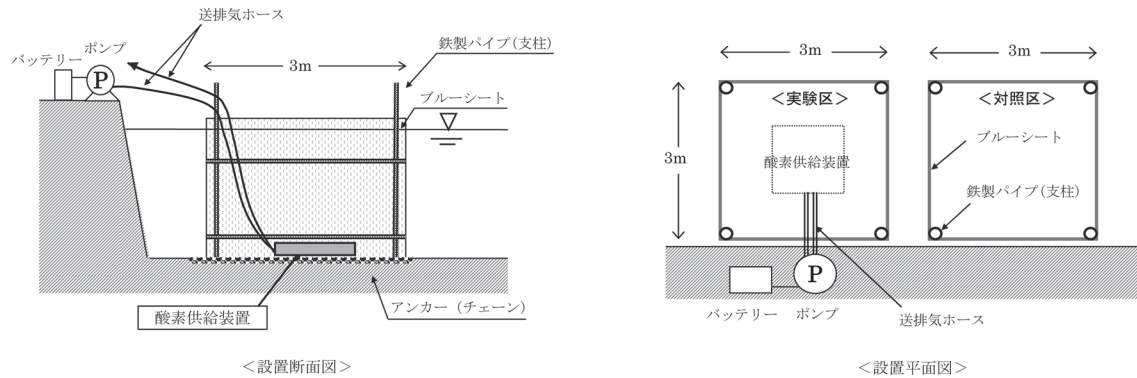


図3 実証試験装置設置断面図及び平面図

のである。ガス透過性膜は中空構造(チューブ状)であり、地上から内部に空気を導入する。酸素供給は自然拡散現象を利用しているため、空気を加圧する必要はなく、小型ポンプでの供給が可能である。

2 実証試験装置の構成

水中に設置する酸素供給装置の概略図と写真を図2に示す。ガス透過性膜の素材は酸素透過性に優れたシリコンゴム [5] とし、市販のシリコンチューブを使った。シリコンチューブは塩ビ製のU字管を用いて直列に接続、配列し支持棒(塩ビ製)で固定した。これを湖底に設置し、地上からエアポンプを用いてシリコンチューブ内に空気を送った。シリコンチューブは、内径8mm、外径12mmのものを用い、全長は84m、膜面積は3.15m²である。なお、シリコンチューブの径は、水圧により変形しないことと空気導入の際の圧力損失がほとんどないこと(常圧に近い圧力で供給できること)を考慮して選定した。装置の膜面積については、既報[4]の室内実験の結果を基に決定した。すなわち、室内実験では、改善後のDO濃度はチューブの膜面積に依存していたため、水生生物生存の目安となるDO3mg/L以上を改善目標として、実験水槽でのチューブ3本の場合と同等の条件(膜面積/湖底面積=0.33)となるよう膜面積を決定した。エアポンプ

は柴田科学(株)製ミニポンプMP-302-CFTを用い、流量300mL/分で送気した。なお、ポンプの消費電力は1.2Wである。

3 試験方法

試験は広島県立総合技術研究所農業技術センター果樹研究部貯水池(東広島市安芸津町、面積3384m²)に試験区画を設置して行った。この貯水池は試験農場への灌水を目的とした農業用のため池であり、肥料分の流入により富栄養化しておりアオコの発生や貧酸素化がみられる [6]。試験池内に3m×3mの試験区画を設置した。設置図を図3に示す。試験区画はブルーシートで仕切り、外部の水と交換がないようにした。区画は2区画(実験区、対照区)設置し、これらを比較することにより装置の効果を評価した。実験区には図2に示した酸素供給装置を、区画の中央に湖底から10cmの位置に設置し、地上からエアポンプで空気を導入した。装置は2008年7月4日に設置し試験を開始した。設置時には成層が形成されており、循環期になる前の9月10日まで試験を行った。ため池の水深は、試験開始当初は1.8mであったが、その後8月中旬まで降雨がなく、農業用水の取水量も多かったため8月13日には水深0.85mまで水位が低下した。このため底層においても光合成によりDOが上昇し、貧酸素条件下で

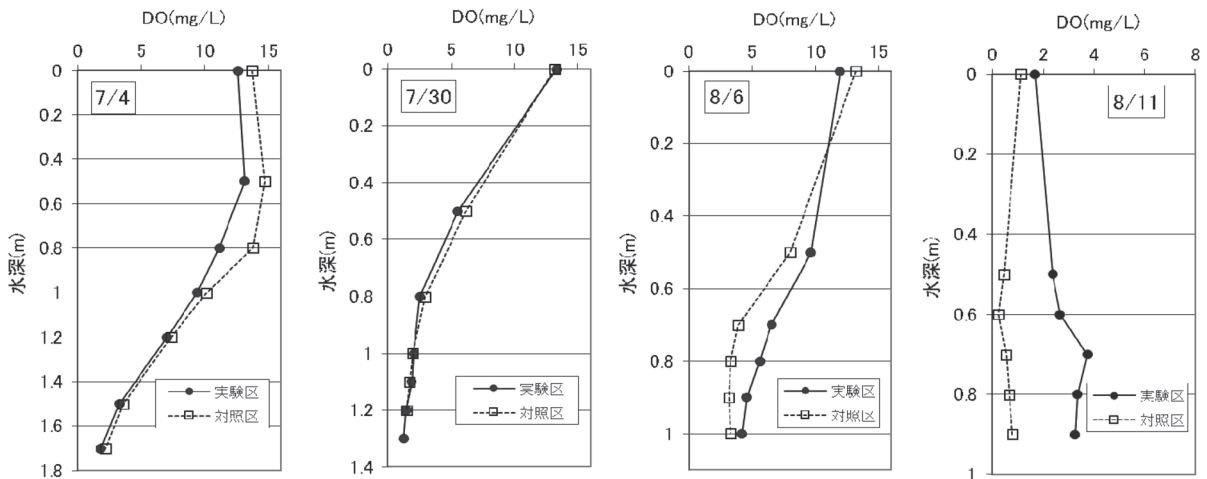


図4 DOの鉛直分布(7月4日, 7月30日, 8月6日, 8月11日)

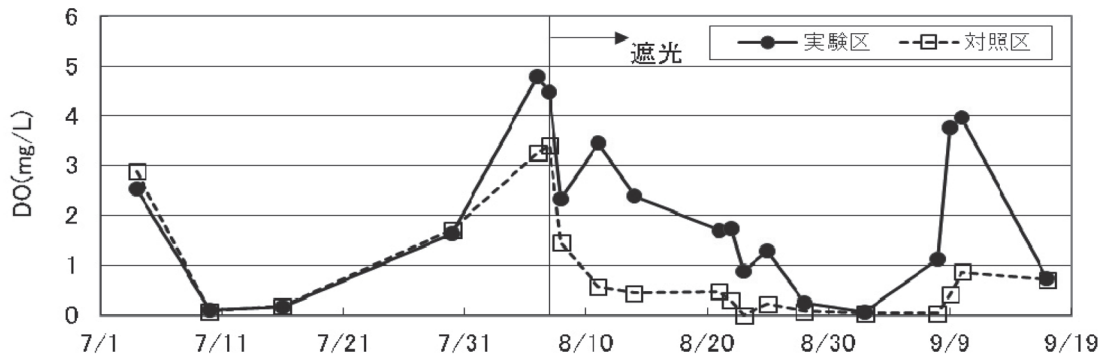


図5 底層DOの経時変化(湖底上10cm層, 20cm層, 30cm層の平均値)

の試験の継続が困難になった。そこで8月7日に実験区及び対照区の上部にマルチシート(遮光率100%)を張り、試験区画内を遮光して試験を継続した。

4 調査方法

溶存酸素(DO)、水温、pHは多項目水質計Quanta(環境システム㈱製)を用い、表層(0m)から底層(湖底上10cm=B-10cm)まで数10cmごとに現地で計測した。また小型水中ポンプを用いて湖底上10cmの底層水を採水し、栄養塩類の測定に供した。栄養塩類については、全窒素(TN)は㈱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。また全リン(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。なお、計測及び採水は数日間隔で正午前後(11時~13時の間)に行なった。

装置の酸素供給量は、導入空気及び排気空気の酸素濃度を測定し、その減少量から算出した。すなわち、現地の大気及び装置からの排気空気をアルミニウムバッグに採取し、島津製作所社製ガス濃度測定装

置(CGT-7000)で酸素濃度を測定した。大気濃度からの減少量から膜(シリコンチューブ)を透過する酸素flux($g/m^2/日$)を算出した。また合わせて炭酸ガス濃度の測定も行った。

結果及び考察

1 底層DOの改善効果

実験区及び対照区のDOの鉛直分布を図4に示す。7月4日(開始時)及び7月30日のDOの鉛直分布は、実験区及び対照区で差はほとんどみられず、いずれもDOは表層で過飽和であるが、水深が深くなるほど低下し、湖底上10cmでは2mg/L以下の貧酸素状態であった。8月6日には50cm以深で実験区と対照区で顕著な差がみられ、実験区の方がDOは高くなった。8月11日は遮光をしたため実験区及び対照区のいずれも表層のDOは低下したが、50cm以深で実験区の方がDOは高くなった。底層DOの経時変化を図5に示す。なお、底層DOは湖底上10cm層、20cm層及び30cm層の測定値の平均値である。試験開始から7月

表1 各試験区の底層DOの平均値等(8/6~9/10)

	DO (mg/L)		Δ DO (mg/L)
	実験区	対照区	
平均値	2.3	0.83	1.5
最大値	4.8	3.4	3.4
最小値	0.06	0	0.02

DO値は湖底上10~30cm層の平均値, ΔDOは実験区と対照区の差, n = 14

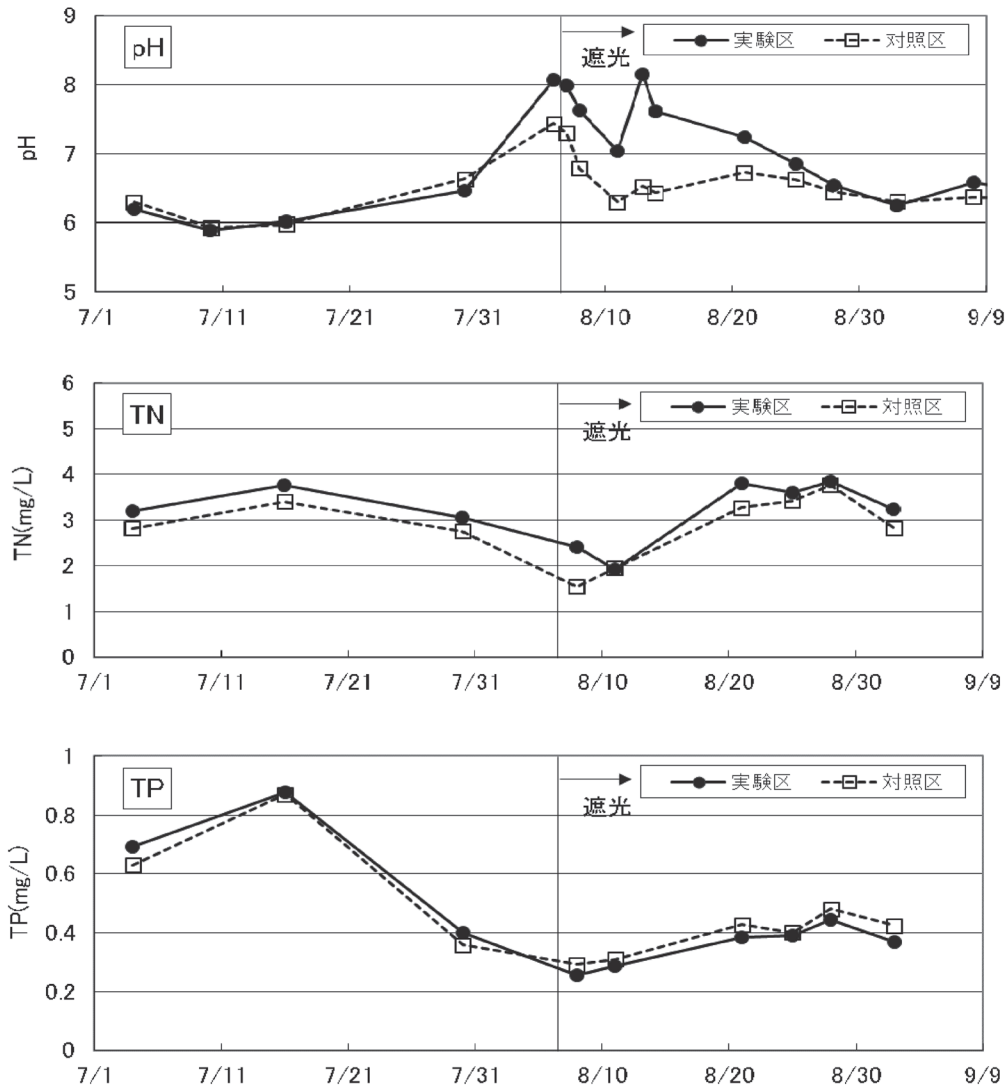


図6 底層水のpH,TN及びTPの経時変化(湖底上10cm層)

30日までの約25日間は実験区と対照区でDOの差は現れなかった。これは、底層が嫌気状態となっているため供給された酸素が硫化水素等の還元性物質によって消費されDOの上昇として現れなかったものと考えられた。その後8月になると実験区の方が対照区と比較してDOは高くなり、8月6日には実験区4.8mg/L、対照区3.3mg/Lと実験区の方が1.5mg/L高くなった。その後、遮光を行ったため対照区はDOが0付近まで貧酸素化するが、実験区では対照区より高いDO濃度

を示した。8月下旬には一時DOが0近くまで減少するが、この期間水温が一時上昇したことから底層の酸素消費量が増加し、装置の酸素供給量を上回ったためと考えられた。装置の効果が現れ始めた8月6日から9月10日までの期間における各試験区の底層DOの平均値等を表1に示す。底層DOの平均値は、対照区0.83mg/Lに対して実験区は2.3mg/Lであり、装置によるDO上昇分(ΔDO)の平均値は1.5mg/L、最大値は3.4mg/Lであった。

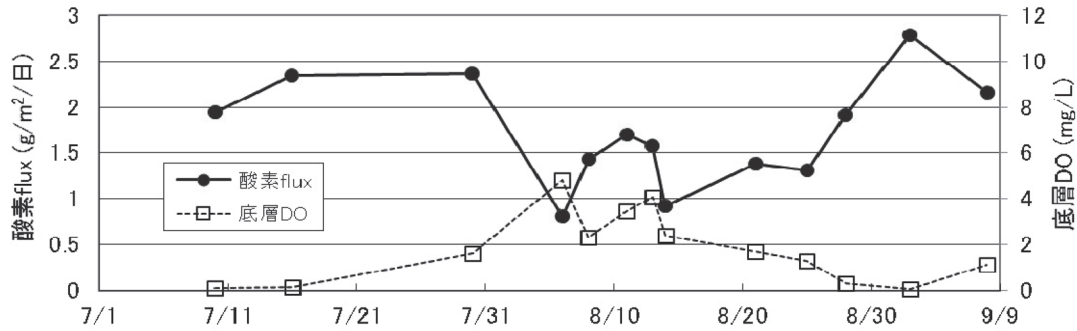


図7 酸素 flux と底層 DO の経時変化

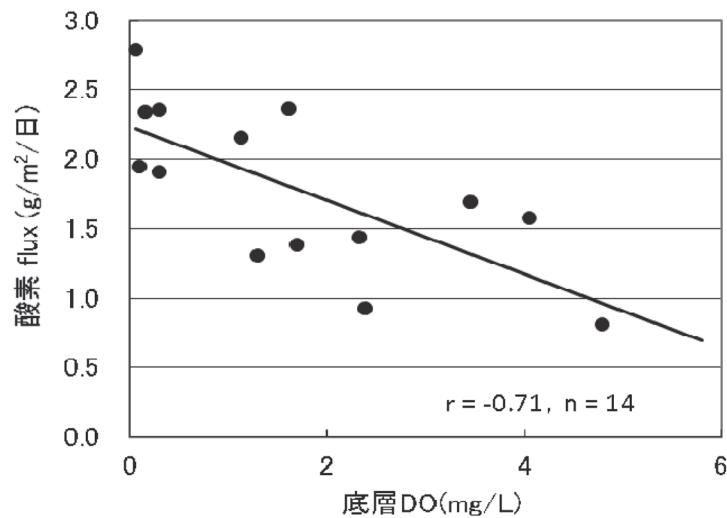


図8 底層 DO と酸素 flux の関係

2 その他水質項目の改善効果

底層水の pH, TN 及び TP の経時変化を図 6 に示す。pH は試験開始時には実験区及び対照区での差はほとんどみられなかったが、DO の差が現れ始める 8 月から実験区の方が高くなった。pH の低下の一因に底泥中の微生物の呼吸で生じた炭酸ガス等の酸性物質が蓄積することが考えられるが、後述するようにガス透過性膜を介して水中の炭酸ガスが除去されることにより pH が上昇したものと推察された。TN 及び TP については実験区と対照区でほとんど差がみられなかった。既報 [4] の室内実験では、DO の上昇に伴い窒素及びリンの底質からの溶出が抑制されることが確認できたが、今回の現場試験では確認できなかった。実験区と対照区の DO の差が試験期間中の平均で 1.5mg/L と小さかったことと DO の変動が大きく、実験区が対照区に対して安定的に DO の高い状態を維持できなかったことが要因と考えられた。

3 酸素供給特性

装置から排出される酸素ガス濃度は、導入空気が

20.60% (大気) に対して 19.07 ~ 20.23% (平均 19.52%) と減少しており、酸素が底層水中に供給されていることが確認できた。この結果から算出した酸素 flux と底層 DO の経時変化を図 7 に示す。試験期間中の酸素 flux は、0.8 ~ 2.8g/m²/日 (平均 1.8g/m²/日) であった。酸素 flux は変動が大きく、底層 DO が低いほど高くなる傾向がみられた。そこで底層 DO と酸素 flux をプロットすると図 8 のように負の相関関係 (相関係数 $r = -0.71$) が得られた。本技術の酸素供給原理は、膜を介して酸素が気相から液相に自然拡散により移動することによるものであるから、大気の酸素濃度と溶存酸素濃度が平衡 (溶解平衡) になれば酸素の移動はなくなる。そこで飽和酸素濃度と酸素濃度の差がドライビングフォース (推進力) と考えると、次式で表すことができる。

$$\text{酸素 flux (g/m}^2\text{/日)} = k \times (C_s - C)$$

(C_s : 飽和 DO 濃度, C : DO 濃度, k : 比例定数)

今回の結果をプロットすると次の一次式が得られた。

$$\text{酸素 flux (g/m}^2\text{/日)} = 0.14 \times (C_s - C) + 0.82$$

実験結果から得られた速度式では切片が生じた。このことは大気と水中の酸素が平衡状態に達しても酸素の供給が行われることを意味する。この要因としては、シリコンチューブの表面には薄い生物膜が形成されていたことから、切片はこの生物膜による酸素消費によるものと考えられた。つまり、シリコン膜を透過した酸素は、全てが底層水に供給されるのではなく、一部はシリコン膜に付着した生物膜に消費され、上式の第1項の部分 ($0.14 \times (C_s - C)$) が底層水に供給される正味の酸素量であると考えられた。生物膜の形成は底層水へ供給される酸素量を減少させることにはなるが、生物膜による酸素消費は有機物の分解除去に利用されており、貧酸素化した水質環境の改善に間接的に寄与しているとも考えることができる。

今回の試験では、装置によるDO上昇分は平均1.5mg/L (最小0～最大3.4mg/L) であり、改善目標としたDO3mg/L以上を安定的に維持することはできなかった。装置設計の根拠とした室内実験と比べて底層の酸素消費量が大きかったことや生物膜による酸素消費があったことが要因と考えられた。装置の酸素供給能力の向上には膜面積を増加させることが必要である。また、酸素fluxを速くすることにより装置の能力を向上させることも可能である。気体の膜中での透過速度は次式で表すことができる [7]。

$$J = P \times (p_1 - p_2) / d$$

(J: 透過速度, P: 透過係数, $(p_1 - p_2)$: 圧力勾配, d: 膜厚)

この式より透過速度は圧力勾配に比例し、膜厚に反比例することから、送気を加圧することや膜厚を薄くすることで透過速度を速くすることができる。今回は低コストでの運転を考慮したため、常圧で送気を行い、水圧で変形しないチューブ径(膜厚)を選定した。その結果、エアポンプの消費電力は1.2Wとランニングコストを低減できたが、導入空気を加圧することや膜厚を薄くし、必要に応じて動力を加えることで人為的な制御も可能になると考えられる。

4 炭酸ガスの除去

酸素ガスの測定に合わせて炭酸ガスの測定を行った。炭酸ガス濃度は導入空気が0.037% (大気) に対して排出空気は0.23% (試験期間中の平均値) と増加しており、炭酸ガスは水中から除去されていることが分かった。炭酸ガスfluxは、0～1.0g/m²/日 (平均0.39g/m²/日) であった。シリコンゴムは炭酸ガスの透過性にも優れている [5]。ガスの移動は膜を介して大気と水との平衡状態に起因することから、水中で過剰(過飽和)となった炭酸ガスは水から大気へと移動し、

除去されているものと考えられた。その結果、図6に示したようにpHが対照区と比べて上昇し、底層水の酸性化が緩和されるものと推察された。シリコンゴムは、酸素、炭酸ガス以外にも硫化水素等他のガスも透過する性質を有しており [5] [8]、水中で過剰に蓄積したガスは膜を介して除去され、大気と平衡状態の良好な環境を常に維持できるものと考えられた。

ま と め

ガス透過膜を用いた酸素供給方法について、ため池での実証試験から以下の結果を得た。

- 1) 底層DOは実験区では対照区と比べて最大3.4mg/L (平均1.5mg/L) 上昇し、装置によるDOの改善効果が認められた。
- 2) 装置の酸素供給速度(酸素flux)は、0.8～2.8g/m²/日 (平均1.8g/m²/日) であった。酸素fluxは、底層水のDO濃度に依存しており、DOが低濃度ほど速く、飽和DO濃度との差に比例した一次式で表された。
- 3) 酸素の供給と同時に炭酸ガスの除去が確認された。実験区では底層水のpHの上昇がみられ、底層の酸性化を緩和する効果が認められた。

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親水空間としても重要となっており、利水及び水産資源の保全のみを目的とするだけでなく、景観や生態系等にも配慮した技術も求められている。水質浄化技術へのニーズが多様化するなかで、本技術にはバブルレス、原位置での改善、過剰ガスの脱気といった従来の酸素供給技術よりも優れた特徴があり、景観や生態系を重視した水質浄化技術として期待できる。

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。

文 献

- [1] 杉原幸樹, 新目竜一. 汽水湖の貧酸素改善を目指した実験的研究. 土木技術資料. 2017, 59 (10), 14-17.
- [2] 久岡夏樹, 鈴木稜, 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.
- [3] 剣菱浩. ゴムのガス透過性. 日本ゴム協会誌. 1980, 53 (12), 719-727.
 - [4] 後田俊直, 井澤博文, 橋本敏子, 矢部徹. 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. 広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告. 2021, 29, 27-32.
 - [5] 武田文七. 低分子物質の透過性. 日本ゴム協会誌. 1965, 38 (10), 940-950.
 - [6] 後田俊直, 橋本敏子. 浅い貯水池における貧酸素化及び富栄養化要因の解析. 広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告. 2011, 19, 27-36.
 - [7] 加茂純. 三層複合中空繊維膜 (MHF) の開発. 繊維と工業. 2004, 60 (10), 482-484.
 - [8] 土井英治, 梶充. 腐食ガス対策技術の開発. 日新電機技報. 2013, 58 (1), 33-38.