

塩水性貧酸素水塊の水質改善 に関する実験的研究

国立研究開発法人 土木研究所 寒地土木研究所 水環境保全チーム ○杉原 幸樹
村山 雅昭

塩淡二層汽水湖の網走湖において、塩水層の貧酸素改善、水質改善を目的に気液溶解装置(WEP)による酸素供給時の水質変化について実水域で実験的な検討を行った。現地で貧酸素水塊を採取し、循環水槽でWEPによる酸素供給を行った結果、純酸素を吸気した場合に溶存酸素を約40 mg/Lまで溶解可能であった。現地の貧酸素水塊には毒性物質である硫化水素が130 mg/Lの高濃度で蓄積しており、酸素供給によって水中の硫化水素を固体硫黄へ酸化させる反応が優先して、硫化水素を無害化可能であることが、明らかとなった。また、硫化水素を完全に酸化させた水を底泥と接触させることで、水中のオルトリン酸が減少することを確認した。一方で数日間の酸素供給ではアンモニウム態窒素に影響しないことが分かった。

キーワード：溶存酸素、WEP、硫化水素、水質改善

1. はじめに

ダム、湖沼、海域など停滯性水域における底層貧酸素化は利水、漁業や水質の面で多くの問題が起こっている。これら底層溶存酸素は生物生息環境の保全・再生を目的として新たに環境基準に加えられ¹⁾、対応策がさらに要求されることが想定される。これまで底層貧酸素改善を目的に現地観測やモデル計算による検討など、多くの研究がなされている^{2), 3), 4)}。また酸素供給等による直接的な改善に関する研究も数多く行われている^{5), 6), 7)}。これらは淡水池やダム貯水池で湖水の鉛直混合や直接曝気等により酸素供給し、溶存酸素の上昇と栄養塩濃度の減少、鉛直混合の促進を報告している。また、海域で曝気による貧酸素改善の試みが報告されているが、明瞭な改善効果は確認できていない。これらは、淡水のみ、または塩水のみといった均一的な塩分状況下での研究を主とし、酸素を供給することで栄養塩や金属などの溶出が抑制されると結論されており、水塊の鉛直混合を奨励している。

一方で、淡水と塩水が共存する汽水湖においては研究・報告例が非常に少なく、酸素供給による物質変化やDO回復範囲などについては十分な知見が得られていない。特に塩水と淡水の境界を有する汽水湖では、従来の散気式酸素供給では、残余気泡による鉛直混合が促進し、淡水層の塩水化や貧酸素化および富栄養化の促進が予想され、均一な塩分状況の水域とは異なる対応が求められる。そこで本研究は塩淡二層汽水湖の網走湖で、底層貧酸素の改善を目指し、水中型気液溶解装置(WEP：特許

第3849986号、松江土建(株)・土木研究所)を用いて、酸素供給時に起こる化学的変化について現地で実験を行った結果をまとめる。

2. 現地実験

(1) 対象水域

対象水域は網走湖(図-1参照)とした。北海道北東部に位置し、面積32.3 km²、最大水深16.1 m、平均水深6.1 m、貯水量約2億3千万 m³の海跡湖である。主な流入河川は網走川と女満別川であり、網走川が流入河川水量の約97%を占めている。平均水位は標高0.39 m(国土交通省、水文水質データベースより1971～2013年の網走湖観測所平均)である。また、下流部では網走川を通じてオホツク海に接続し、海水が遡上して湖内では塩水と淡水の二層構造を形成している。塩水層は貧酸素化しているが、網走湖では内水面漁業が重要な産業となっており、ワカサギ、シラウオ、シジミなど国内でも有数の漁獲量である。しかし、貧酸素水塊中の硫化水素やアンモニアなど有害物質がセイシュ等によって攪乱され、浅層部に暴露されることで度々、重大な被害が生じていた。加えて、網走湖は例年12月～3月まで湖面が全面結氷する。つまり淡水層水質を維持する必要があり、水面での酸素供給が制限される水域である。なお、2016年8月17日～23日に台風7、9、11号が連続して通過し、既往最大水位(標高2.4 m)を更新する洪水が発生した。

(2) 現地調査

2016年9月5日～9月12日に網走湖水質調査および呼人(ヨビト)漁港近傍で酸素供給実験を実施した。このとき網走湖の水位は標高0.9～1.5 mであった。図-2に現地実験の実験位置、採水位置およびAB断面図およびA地点の水質鉛直分布を示す。水質鉛直分布は鉛直投下式の水質計(Hydrolab社、DS5)を用いて観測した。観測項目は水深、水温、DO、電気伝導度、濁度、塩分、酸化還元電位(ORP)である。採水は作業船で漁港岸壁から約200 m西のA地点(河床標高-9 m)で標高-8 mより、水中ポンプを用いてなるべく大気に触れないように試験水を90 L採取し、安全確保のため漁港内で各種実験を船上で行う工程を繰り返して試験水を確保、実験を実施した。なお、ポンプ排出水の水温、塩分、濁度、DOはほぼ変化がなく、同一水深帯の採水が実施できたと考えられる。A地点の水質鉛直分布をみると標高-7 mに明瞭な塩淡境界を有し、上層に淡水、下層に塩水となっていた。水温は標高-6～-9 mで連続的な勾配を持つが、DOや塩分は標高-7 mで躍層を形成し、塩水層では無酸素状態となっていた。ここで、観測実施時は既往最大の洪水流入が起こった後であるにも係わらず、無酸素塩水が残留していることが確認された。このことは、網走湖の底層塩水は現状流況では、流出や交換等が起こりづらく、塩水が滞留することを示唆している。また、網走湖では恒常に塩淡二層構造が存在しており、上層は淡水、下層は無酸素塩水となっている。このため、下層の酸素改善を行うときに上昇流を伴う手法では淡水層が塩水化する問題がある。また、貧酸素塩水中は高濃度の硫化水素が含まれ、青潮等の原因となっており、底層水の鉛直拡散は淡水層の水質悪化をもたらすために有効ではない。そのため網走湖では、貧酸素改善においては塩水層のみの改善が必要となる。

(3) 実験方法

a) 酸素供給実験

写真-1に実験装置の全景を示す。まず実験用に吐出量30 L/minの小型WEPを作成した。90 Lの試験水を開放水槽内で循環させながら、WEPを用いて酸素ガス(99.5 %)を1気圧条件で溶解させた。水槽内のDO、濁度、ORPの変化を水質計で1秒間隔、約3時間モニタリングした。加えて、実験開始時、10分後、以降130分まで20分毎にシリングで試験水を分取し、大気に接触しないように室内に輸送して化学分析を行った。なお、原水として標高-8 mの塩水、標高-4 mの淡水を分取して水質分析を行い、対照試料とした。また、化学分析において、日本工業規格(JIS)に準じた水質分析では硫化物イオンを定量できるが、硫化水素に限定できないため、管原ら⁸の手法を用いて、酢酸亜鉛固定法により硫化水素を定量した。なお、JIS準拠により分析した水質項目は全有機炭素(TOC)、全リン(TP)、オルトリン酸態リン(PO_4^3-)、全窒素(TN)、ア



図-1 調査位置図

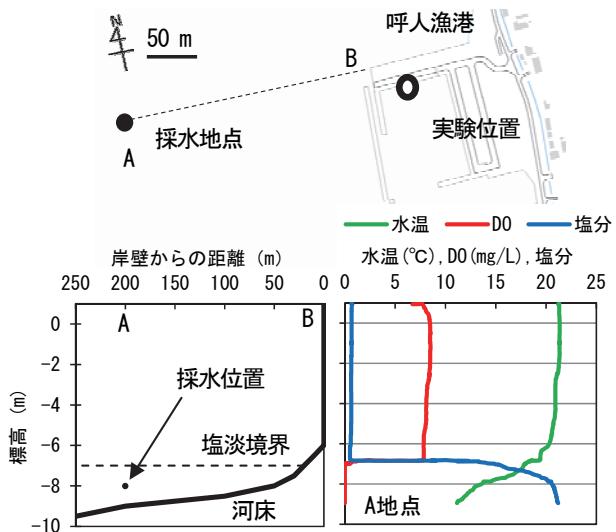


図-2 実験位置図と水質状況

(下段左：AB断面図、下段右：A地点の鉛直水質分布)

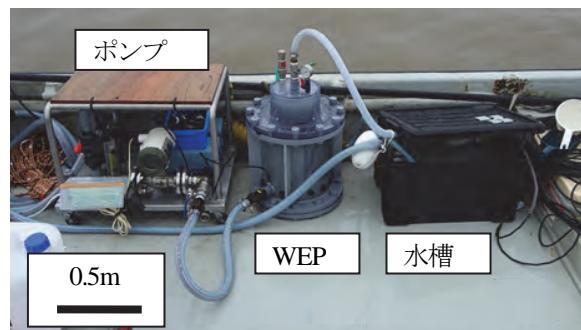


写真-1 実験装置全景

ンモニウム態窒素(NH_4^+ -N)、亜硝酸態窒素(NO_2^- -N)、硝酸態窒素(NO_3^- -N)である。さらに図-2中A、B両地点でエクマンバージ採泥機を用いて底泥を採取して分析を行った。このときA地点は當時塩水無酸素状態の底泥、B地点は當時淡水有酸素状態の底泥である。底質分析項目はTOC、TP、TN、硫化物である。なお、ここでの硫化物は硫化水素に限定されない。

b) 固体分析

酸素供給後の試験水を0.45 μm のメンブランフィル

ターで濾過し、濾別された固体について蛍光X線分析(XRF)およびX線回折分析(XRD)を行った。XRFは固体物質の含有元素を分析する手法であり、日本電子製JSX-3400RIIを使用し、定性分析を実施した。測定条件は、測定径約10 mm、測定ライブタイムを120秒とし、真空条件で2次フィルターを使用せずに測定を行った。測定試料は、ポリエチレン製の試料容器に6 μm厚のポリプロピレン膜を張り、その膜上に試料片を置き測定した。XRDは固体結晶の構造を測定する手法であり、PANalytical製Empyrean(半導体検出器PIXcel3D搭載)を用い、X線回折線プロファイルの測定を実施した。測定条件は、走査ステップ0.026°、1ステップ走査時間を176秒、回転試料台を60 rpmとし、測定範囲3°-65°(θ)で実施した。測定試料はメノウ乳鉢で粒径10 μm程度まで粉碎した後、ガラス製試料ホルダーに充填し、測定に供した。

c) 酸素消費実験

WEPにより3分間酸素を溶解した試験水の酸素消費速度を計測した。加えてA地点でエクマンバージ採泥機を用いて標高-9 mの底泥を採取して、なるべく大気と接触させないように直径8 cmのアクリル管に充填したものに、WEPにより3時間以上酸素供給を行い酸素濃度が一定となった試験水を静注して底泥とを接触させた場合の酸素消費速度を計測した。これらは、原水中の含有物質による酸素消費速度、および底泥のみの酸素消費速度を把握するために行った試験である。

3. 実験結果

(1) 酸素供給実験

WEPによる試験水への酸素供給結果を図-3に示す。酸素供給から10分ほどでDOは40 mg / Lまで上昇し、50分ほどで一旦濃度が低下した後、以降は41 mg / Lでほぼ一定値となった。実験時の試験水水温は17 °Cであり、大気条件下のDO飽和濃度は9.3 mg / Lであることから、酸素分圧がほぼ100 %で吸気した場合には最大で46.5 mg / Lほどになることを考慮すると、WEPは50分ほどで試験水を飽和可能であることが確認された。

次に濁度をみると50分まで単調上昇し、その後一定値となった。目視による変化(写真-2参照)として、初期の試験水は黒色半透明であり、酸素供給直後から変色はじめ、120分後には完全に白濁して、微粒子状物質が確認された。対応するようにORPも5~50分までは-290 mVでほぼ一定値で推移し、50分以降は上昇傾向を示し、140分後には-10 mVとなった。この間はDOが過剰に存在してもORPは負値を示していた。これらの挙動は、複数回試行しても同様であった。また酸素濃度を変化させた場合でも変化点(図-4中の場合は50分)に至るまでの時間に差が生じるものとの挙動は同様であり、WEPによる酸素

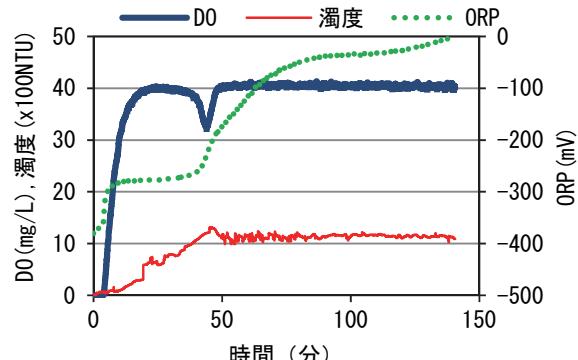


図-3 水槽中の循環酸素供給結果



写真-2 実験時の試験水の様子
(左: 実験開始時, 右: 酸素供給120分後)

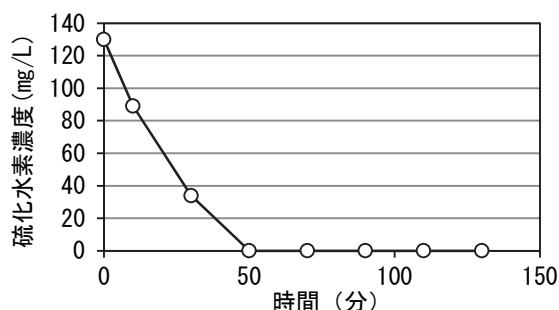


図-4 酸素供給時の硫化水素濃度変化

表-1 水質分析結果

(mg/L)	原水 (淡水)	原水 (塩水)	酸素供給 後(塩水)	底泥接觸 3日(塩水)
TOC	9.7	10	10	8.8
TP	0.12	4.3	4.3	1.3
P _{O4} -P	0.086	4	3.8	1.1
TN	1.3	22	22	25
NH ₄ -N	0.1	21	20	23
NO ₂ -N	0.06	ND	ND	ND
NO ₃ -N	0.91	ND	ND	ND

供給時の初期変化の再現性が確認された。

次に酸素供給時の硫化水素の経時変化を図-4に示す。初期試験水中には130 mg / Lの硫化水素を含有しており、酸素供給開始から直線的に減少し、50分でゼロとなった。図-3からも酸素供給後0~50分の間は供給した酸素は硫化水素の酸化に使われ、硫化水素消失後に次段階の反応が起こっていることが推察される。同様に図-3中の濁度は硫化水素の減少とともに増加し、硫化水素がゼロとなった後には一定値となっていた。このことは白濁微粒

子は硫化水素に由来する物質であることを示唆している。

表-1に原水(淡水と塩水)、酸素供給120分後の試験水の水質分析結果をまとめた。表中NDは未検出を意味する。まず、現状の網走湖の淡水と塩水の水質を比較すると、TOCは同一であるが、リンや窒素の濃度は大きく異なり、特にPO₄-PとNH₄-Nは顕著であった。このことから有機物は塩淡によらず、鉛直方向にほぼ均一に分布するが、栄養塩は塩水層に高濃度に蓄積されていることがわかる。このときのDOは淡水層では9 mg / L程、塩水層ではゼロであった(図-2参照)。次に酸素を供給した場合、PO₄-PとNH₄-Nが若干濃度低下を示したが、他の項目に変化は見られなかった。特にNO₂-N、NO₃-Nは酸素を供給しても検出されなかっ。次にA地点で採取した底泥を直径8 cmのアクリル管に入れ底泥を乱さないように、図-3の実験後の試験水を注水して3日間5 °C暗条件で静置した後の試験水の分析結果をみるとTOCが低下、TP、PO₄-Pは顕著に低下、TN、NH₄-Nは上昇する結果となった。この場合もNO₂-N、NO₃-Nは検出されなかっ。この結果から、試験水のみの場合は酸素を供給しても有機物やリン、窒素に大きな変化は見られず、硫化水素の酸化反応が優先していることが確認された。一方で酸素を飽和させた試験水を底泥と接触させた場合には水中のリンが急激に低下する挙動が確認され、底泥表面の酸化によってPO₄-Pが吸着され、水中濃度が低下したと推察される。また、NH₄-Nは酸素供給後や底泥接触によっても顕著な変化は見られず、酸化される傾向も確認されなかっ。この結果から、窒素変換は硝化細菌など生物代謝による過程であり、反応が緩やかに進行することが推察される。

(2) 固体分析

ここで、酸素供給によって白濁して濁度が上昇することから、酸素供給後の試験水から濾別された固体について分析を行った。なお、XRF、XRDはともに物質固有の蛍光X線やX線回折角を計測することで、物質を特定する計測である。XRFの計測結果を図-5に示す。2.3 keVに硫黄に由来する高強度のピークが観測され、1.7 keVにケイ素、2.0 keVにリン、6.4 keVに鉄、8.6 keVに亜鉛が検出された。ピークの大きさは含有量比に依存するため、XRFの結果から各元素の物質量(モル)比を算出し、白色固体の成分組成比を求めると、硫黄84%、ケイ素8%、リン3%、鉄1%、その他4%で構成されていることが確認された。次にXRDの計測結果を図-6に示す。2θ = 15.5°、22°、23.5°、27°、28°、29°に立方晶硫黄に由来するピークが検出された。その他XRDの結果から、白色固体はほぼ立方晶単純格子の硫黄で、立方晶面心格子の塩化ナトリウム、斜方晶系の硫黄、リン酸、ケイ酸、酸化鉄が含まれることが確認された。よって酸素供給時に生成する白色固体は、ほぼ立方晶単純格子の硫黄であり、不純物として塩や土砂を含有していることを確認した。

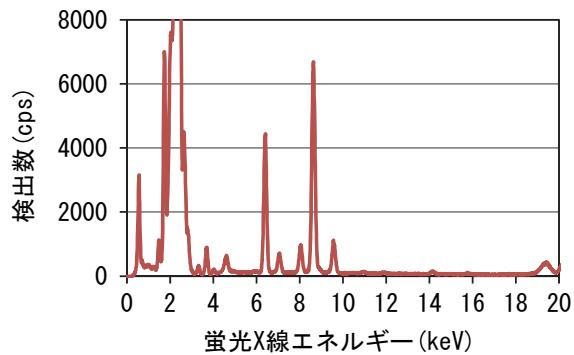


図-5 XRF分析結果

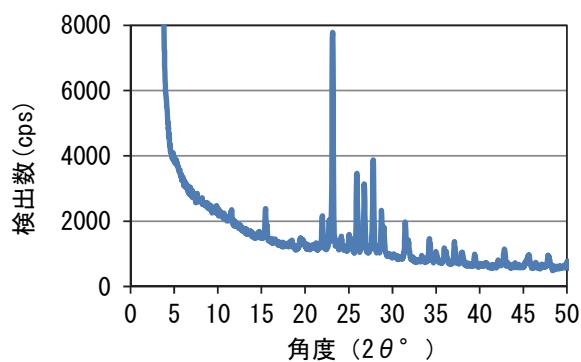


図-6 XRD分析結果



写真-3 固体硫黄の経時挙動

(左：実験開始時、右：静置10日後)

*左瓶：原水、中瓶：酸素一時供給、右瓶：酸素飽和

表-2 底質分析結果

	TOC (mg/g)	TP (mg/g)	TN (mg/g)	硫化物 (mg/g)
標高-9m	40	1.3	5.7	2.8
標高-6m	1	0.33	0.26	ND

生成した固体硫黄の挙動を写真-3に示す。酸素供給条件を変えた3本の試料を10日間静置した前後の比較である。写真中の左瓶は試験原水、中瓶は原水に3分酸素供給して初期DOを40 mg / Lにした酸素一時供給のもの、右瓶は原水に3時間以上酸素供給して酸素飽和にしたもので、各試料は気泡が入らないよう充填して冷暗所で静置した。原水は10日後も変化は観察されなかっ。一時供給は供給直後に固定硫黄が生成し、白濁していたが、10日後には固体硫黄が目視できず、外観は原水とほぼ変わらないが、やや黒色が退色していた。酸素飽和したものは充填直後に固体硫黄が分散して白濁していたが、10

日後には固体が沈降し、上澄みは無色透明となっていた。このことから、生成した固体硫黄は貧酸素状態で硫化水素として再溶解する可能性があること、酸素飽和を維持することで硫黄の沈降除去が可能であることが推察される。

次に表-2に底質分析結果をまとめる。標高-9 mは常に無酸素塩水に接触している状態で黒色ヘドロ状の底泥、標高-6 mは淡水に接触している状態で茶色泥状の底泥である。全ての項目で標高-9 mの底泥が高い値を示し、無酸素条件下において有機物の分解が進行していないこと、リンや窒素が濃縮されていることが確認される。ここで、表-1の原水(塩水)のTPを1としてTOC : TP : TN : 硫化水素の重量濃度比をとると2.3 : 1 : 5.1 : 30.2である、同様に表-2の標高-9 m底泥のTOC : TP : TN : 硫化物の重量濃度比は30.7 : 1 : 4.4 : 2.2である。両者を比較すると、リンと窒素は同様の割合で、水-底泥間で物質構成比が維持されている。一方でTOCと硫黄成分は、TOCは底質側、硫黄成分は水側に存在比が偏り、有機炭素は固体として底泥に保持され、硫黄成分は硫化水素として水中に溶存していることが推察される。酸素供給時に水中の硫化水素が最も早く反応することからも、水中の酸化が完了してはじめて、底泥が酸化されると推察される。また、WEPの現地実装を考慮すると、固体硫黄の底泥沈降や有機炭素の酸化分解などが想定され、これらの変化および生物相への影響を明らかにすることが今後の課題となる。

c) 酸素消費実験

図-7に無酸素塩水に3分酸素供給した水のみのDO変化および無酸素塩水に3時間以上酸素供給を行い酸素濃度が一定となった試験水を底泥と接触させた場合のDO変化を示す。つまり水中含有物のみの酸素消費速度と底泥のみの酸素消費速度を計測した。水のみの場合は、初期DOを40 mg / Lとしても約1時間でDOがゼロとなった。この酸素消費は硫化水素の酸化によるものと思われ、酸素消費速度は1200秒までの傾きを採用し、 21.2×10^3 mg / L / sとなる。複数回実験し、試験水のみの酸素消費速度は 1.8 ± 0.05 g / L / dayであった。次に底泥接触させた場合の酸素消費速度は4800秒までの傾きから 8×10^{-4} mg / L / sとなる。接触面積は 48 cm^2 、導入水量は1 Lであり、底泥の酸素消費速度は 13.8 ± 0.52 g / m² / dayであった。牧ら⁹は東京湾での酸素消費速度は $0.2 \sim 2.4$ g / m² / dayと報告しており、網走湖底泥は桁違いに大きな値であり、有機物含量が多いこと、強還元状態であることに起因すると考えられる。さらに水の酸素消費速度が底泥よりも遙かに大きくなっている。塩水性貧酸素水塊中では水の酸素消費が優先し、硫化水素の削減を行わなければ、底泥の酸化改善も期待できないことを示唆している。なお、淡水性貧酸素水塊の底泥酸素消費速度は報告例を見る限り東京湾の消費速度より小さく、淡水性貧酸素水の酸素消費速度はさらに小さい例がほとんどである。つまり、塩水性貧酸素水塊の酸素改善と比較すると、ダム等の貧酸

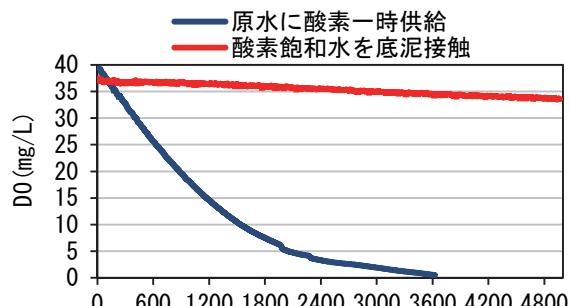


図-7 酸素消費試験結果

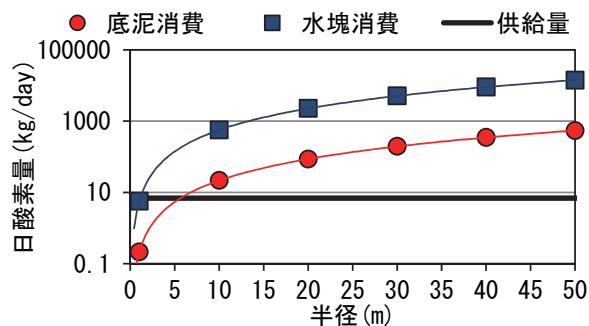
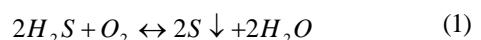


図-8 消費、供給酸素量の試算

素改善は容易であることが示唆される。ここで、底泥は採取後にアクリル管に充填して実験を行っており、直上水は除去され、若干攪乱されている。よって厳密には現地と異なるが、酸素消費量の目安としては十分である。

(3) 酸素供給時の変化

以上の実験から、無酸素塩水層に酸素供給を行ったときの、数分から数日の極めて初期に起こる反応は硫化水素が酸化し、固体硫黄の析出が優先することが明らかとなつた。このとき硫化水素は1時間弱で完全に酸化され、有機物や栄養塩に明瞭な変化が見られないことがわかつた。特に硝化の影響は確認されず、NH₄-Nの酸化は化学的過程ではないことが示唆される。また、酸素を不飽和させた場合の目視観察(写真-3参照)から、析出した硫黄は貧酸素化にともない溶解する挙動が見られ、無酸素塩水中に酸素供給したときの反応は中間体を無視し、最終的には(1)式のように推察される。



(1)式から硫化水素の無害化には反応を右辺に偏らせることが有利であり、酸素の供給および沈殿硫黄の除去が有効と考えられる。

また、酸素消費速度より厚さ1 m、半径が任意長さの円柱体中の日当たりの酸素消費量を算出し、図-8に示す。WEPの加給酸素量は吐出量：120 L/min、DO：40 mg/Lとして、6.9 kg / dayであり、釣り合う円柱の半径は水塊のみで約1.5 m、底泥のみで約8 mに相当する。実装した場合にも、現存硫化水素が多量に含まれるためDO変化

の発現範囲が非常に小さいことが推察される。水塊の移動がないとするなら、実水域に酸素供給すると1日約1.5mずつ効果範囲が拡大することが想定される。現状では網走湖の貧酸素水中に還元性含有物である硫化水素が大量に含まれるため、かなり大量の酸素を供給しても効果範囲が小さくなる見積りとなる。しかし継続して酸素供給を行うことで、水や底泥が酸化されるため想定よりも早く効果が拡大することも期待される。

さらに実装を想定して図-2中A地点の標高-7.5～-8 mにWEPを投下係留して約2時間の連続運転試験を行った。酸素供給前後のDO鉛直分布を図-9に示す。酸素供給後に標高-7.8 mほどにDOの上昇が確認され、標高選択的に酸素供給が可能であることが示唆される。WEPの特徴として、試験水にその場で酸素を溶存させるため、温度変化がほとんど生じないため、密度変化が生じない。そのため吐出水は鉛直拡散せずに水平拡散するため、標高選択的な酸素供給が可能である。さらに標高-7 mのDO躍層に変化は見られず、吸引時でも鉛直攪乱が少ないことが示唆される。一方で、供給酸素濃度は40 mg / Lにもかかわらず、観測されたのは1 mg / L以下であり、水槽実験に比べて水量が多いため1時間ほどで完全酸化にまでは至らないことが確認された。しかし、WEPにより酸素供給は可能であることが確認され、今後はより長期的な試験・検討を実施する。

4.まとめ

本研究によって、WEPを用いることで、選択的な酸素改善が可能であり、硫化水素の無害化の可能性があることが示唆された。

網走湖の無酸素塩水にWEPで酸素供給を行った結果、水塊中の硫化水素が酸化され、固体硫黄として析出した。酸素供給初期には硫化水素が優先して反応し、リンや窒素、有機炭素に変化は見られなかった。

溶存酸素を飽和している限り、析出した硫黄は沈降除去可能であることがわかった。一方で、析出後に貧酸素化した場合は再度、硫化水素として溶解する挙動が観察された。

溶存酸素を飽和させた水塊を底泥に接触させると、水塊中のオルトリリン酸態リン濃度が低下するが、アンモニウム態窒素に大きな変化は見られなかった。実水域での酸素供給時の変化を考えると、水塊中の硫化水素の酸化、底泥表面の酸化、リン酸の吸着により水質が改善されることが期待される。

参考文献

- 1) 環境省：水質汚濁に係る環境基準の追加等に係る告示改正について、報道発表資料、2016. 3. 30.
- 2) 三村信男、吉野哲平、信岡尚道、横木裕宗、荒井将

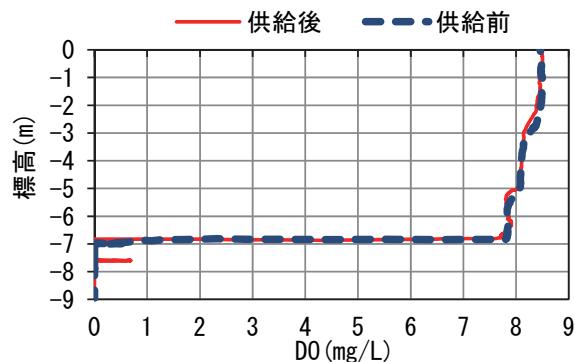


図-9 実水域での運転試験結果

人：涸沼における DO の挙動とその支配要因、海岸工学論文集、Vol. 51、pp. 941-945、2004.

- 3) 細見正明、長尾正之、橋本英資、朱小華、吉田みゆき、高杉由夫：広島湾における海底酸素消費量の連続測定、土木学会論文集、No. 663/II-53、pp. 109-117、2000.
- 4) Antonopoulos,V. Z., Gianniou, S. K. : Simulation of water temperature and dissolved oxygen distribution in Lake Vegoritis, Greece, Ecological Modelling, Vol. 160, No. 1, pp. 39-53, 2003.
- 5) 小松利光、岡田知也、中村由行、中島信一、長谷部崇、藤田和夫、井芹寧：閉鎖性水域底層への表層水供給による水質改善効果、海岸工学論文集、Vol. 46、pp. 1111-1115、1999.
- 6) 道奥康治、神田徹、大成博文、西川孝晴、松尾克美、木戸崇博：マイクロバブル・エアレータによる貯水池の水質浄化実験、水工学論文集、Vol. 44、pp. 1119-1124、2000.
- 7) 今井剛、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、環境工学研究論文集、Vol. 41, pp. 635-643, 2004.
- 8) 管原庄吾、鮎川和泰、千賀有希子、奥村稔、清家泰：砂泥堆積物中溶存硫化物の分析法の開発及びその現場への適用、科学研究費補助金研究成果報告書（研究番号：19201016）、pp. 40-48、2010.
- 9) 牧秀明、中村泰男、東博紀：貧酸素水塊の形成機構と生物への影響評価に関する研究、国立環境研究所特別研究報告、SR-93-2010、2010.