

生物活性によって放出された二酸化炭素に着目した堆積物の酸素消費特性に関する実験的研究

環境水域工学分野 岸川 真由美

Abstract

閉鎖性内湾にて深刻な問題となっている貧酸素化の改善には酸素消費特性を評価することが重要である。酸素消費特性を評価するために、化学的・生物的酸素消費を分画することは重要といえる。本研究では、酸素消費時の要因である生物活性の際に放出される二酸化炭素に着目した酸素消費実験を実施した。堆積物に空気を含ませて化学的な酸素消費を取り除き、生物的な酸素消費だけの堆積物の酸素消費実験を行った。その結果、水温 5 °C では生物活性はないが 25 °C では活発であることがわかった。また、生物的な酸素消費時の $\alpha = F_{CO_2}/F_{O_2} = 0.81$ を算出した。環境の異なる 3 種類の堆積物を用いた酸素消費実験を実施し、 α を用いて生物的な酸素消費、化学的な酸素消費フラックスの総フラックス量と傾向がわかった。

1 研究背景

大阪湾のように大都市に位置する閉鎖性海域は、人間活動による影響を強く受けるため、水質汚濁しやすく、夏季には底層の貧酸素化が慢性的に発生する¹⁾。貧酸素化が発生する要因として、富栄養化によって大量発生した有機物をバクテリアが分解するので多量の酸素が消費されることや、海水の密度成層化による底層への酸素供給がなくなるといったことが挙げられる。貧酸素化は、海水中の生物窒息や人的被害といった悪影響を及ぼす。そのため、貧酸素化の改善は閉鎖性海域が抱える重要な課題である。

貧酸素化を改善する技術として、例えば底層へと酸素供給して鉛直混合をする技術³⁾が開発されている。堆積物の酸素消費は(1)還元物質の酸化による化学的な酸素消費、(2)バクテリアなどの有機物分解による生物活性が要因である生物的酸素消費、(3)堆積物-海水間の拡散による物理的酸素消費が複雑に絡んでいる。酸素消費量を評価するためには、各酸素消費要因を分画して考えることが重要となる。細井ら²⁾は浮遊させた底泥粒子を用いて水中の酸素消費特性に関して室内実験を行った。実験開始後数時間で終了する化学的な酸素消費と、その後も継続する生物的な酸素消費の 2 段階があることを示している。また、底泥による酸素消費が浮遊泥によるものと比べて大きいこと、酸素消費速度が底泥の強熱減量や鉄(II)イオンと相関があることを示している。水田ら⁴⁾は、大阪湾に位置する泉北港北泊地において、現地にてチャ

ンバー装置を用いて酸素消費量を計測し、関数式を用いて生物と化学的な酸素消費特性の分離を試みた。その結果、貧酸素期には溶解酸素消費量が増大することが確認され、生物的と化学的な酸素消費含めて定式化した。しかし、用いた関数において本当に生物的な酸素消費を表現できているのかは不明であった。遠藤ら⁵⁾はホルマリンによって生物活性を抑制した堆積物とそうでない堆積物を用いて室内実験を実施し、生物と化学的な酸素消費特性の分離を試みた。各要因に関して実験ケースを別々にしていたので、水槽内で生じる変化が同時進行でなく、相互作用が見れなかった。本研究では、生物的な酸素消費と化学的な酸素消費の分画のために、生物的な酸素消費に関して室内実験を実施することとした。

生物的酸素消費の要因である有機物分解の指標に CO₂ 放出フラックスが用いられた研究例はある^{6), 7)}。清木ら⁶⁾は、異なる 3 箇所の干潟土壌の有機物分解能の特性を把握するために、現地調査と室内実験を行っている。有機物分解能の指標として、酸素消費速度と炭酸ガス生成速度を測定し、異なる 3 箇所の干潟土壌の有機物分解能について検討している。本研究では、清木ら⁶⁾と同様に生物活性の指標として CO₂ 放出フラックスを用い、O₂ 消費フラックスと O₂ 消費フラックスの関係性を明らかにする。清木らは干潟堆積物のみを用いているが、本研究では干潟堆積物に加えて海底堆積物の酸素消費実験を行う。また、生物的な酸素消費に関する室内実験を行い、各堆積物の生物的な酸素消費の傾向について検討する。

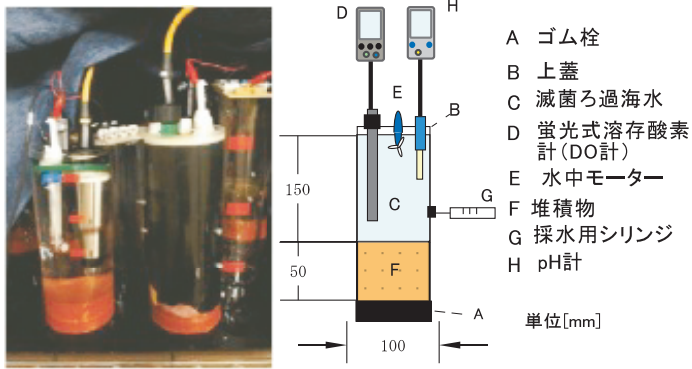


図-1 実験装置概略図

2 実験概要

2.1 実験装置と方法

実験装置の概略図と写真を図-1に示す。直径15cm、高さ20cmの亚克力製円筒形容器（以下、実験容器）の底をゴム栓でふさぎ、堆積物を高さ5cm分敷き詰めて、堆積物を見出さないように海水を注いだ。大気からの酸素の取り込みを遮断するために上蓋を取り付け、計測器、水中モーターを設置した。本研究では水中の酸素消費を除去するために、海水をろ過して125

で5分間煮沸滅菌し、海水中の生物的要因を除いた。実験中は、水中モーター（TAMIYA製）を用いて攪拌させて濃度を均一にした。さらに実験容器内の水温を一定に保った。光合成による影響を除くため、遮光カーテンで実験容器を覆った。さらに、対照実験として実験容器内に海水のみを入れたcontrolケースの実験を、堆積物を入れたsampleケースと同時に実施した。溶存酸素濃度（以下、DO濃度と記述）を計測するために蛍光式溶存酸素濃度計（HACH社製HQ40d。以下、DO計と記述）、pHを計測するためにポータブルpH計（HACH社製。以下、pH計と記述）を設置して15分毎に連続計測した。全炭酸（以下、 TCO_2 と記述）濃度を計測するために、計測毎に1mlずつ採水して非分散型赤外線分析計を用いて手分析し、そこから TCO_2 を求めた。

2.2 実験装置の動作確認実験

(a) CO_2 濃度の算出

海水中の炭酸系の各濃度を求めるためには、二酸化炭素分圧(pCO_2)、pH、全炭酸濃度および全アルカリ度(TA)の4項目のうち、任意の2項目の値を用いれば残りの2項目の値を計算で求めることができる。ただし、塩分、水温、気圧が既知の場合である。本研究では、pHとTAの値から CO_2 濃度の値を算出した。計算ソフトは、CDIAC(Carbon Dioxide Information Analysis Center)が提供する $\text{CO}_2\text{SYS}^{10)}$ を用いた。TAは、大阪湾におけるTAと塩分の関係式⁹⁾を用いて算出した。炭酸平

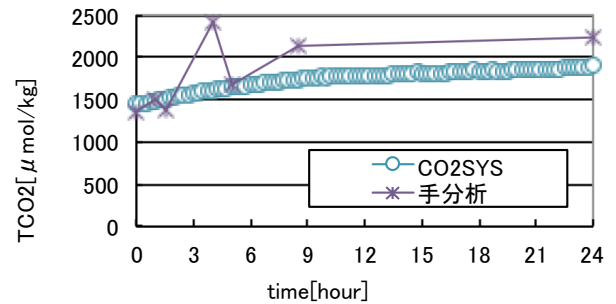


図-2 測定手法の異なる TCO_2 の時間変化

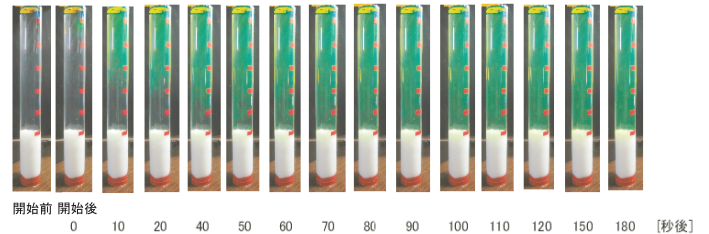


図-3 実験装置の動作確認実験結果(水中モーター)

衡計算に必要な CO_2 係数は、Dickson and Millero(1987)による値を用いた。またpHのスケールはsea scaleとした。ここで、野鳥園にて採取した堆積物の酸素消費実験における CO_2SYS を用いて算出した TCO_2 濃度と、実験装置の概要にて述べた手分析による TCO_2 濃度の結果を図-2に示す。これより、手分析による結果は、変動が激しくて濃度が不安定であり、安定した時間変化の傾向が取りづらいついといえる。実際に他の堆積物による酸素消費実験でも変動が激しい結果となった。一方、 CO_2SYS による結果は安定しており、手分析の濃度と大きな濃度差がなく、実験開始数時間の両データはほぼ同濃度である。このことより、本研究では、pHから各炭酸系の濃度が算出できる CO_2SYS を用いて CO_2 濃度を計測することとした。以下、 CO_2 濃度の実験結果はどれも CO_2SYS によって算出した値である。

(b) 水中モーターによる攪拌実験

実験装置に設置した水中モーターによって海水は混合できているかを確認する実験を実施した。実験容器内に水を注いで、水表面からウラン溶液(染料)を1滴垂らして拡散の様子を観察した。その結果を図-3に示す。時間の経過とともに染料が実験容器底まで拡がり、150秒後には実験容器内の濃度が均一となっていることが見て取れる。このことより、実験中に水中モーターを用いて実験容器内の海水を混合することにより、水中の濃度を均一に保つことが可能であることが確認できた。

(c) 実験装置の密閉性

実験装置の密閉性の確認、滅菌したろ過海水のDO濃度が低下しないかの確認を目的とした実験を実施

表-1 実験装置の動作確認実験

実験ケース	用いた試水
(1)	蒸留水
(2)	ろ過海水
(3)	滅菌ろ過海水

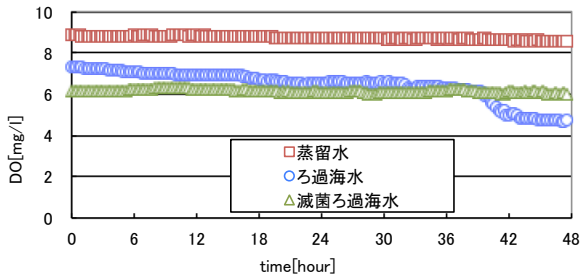


図-4 実験装置の動作確認実験結果 (密閉性と海水 DO 濃度低下の確認)

した。実験ケースを表-1に示したように3ケース実施した。実験した各ケースの DO 濃度の時間変化を図-4に示す。蒸留水は実験開始から終了時まで DO 濃度が一定であることがわかる。蒸留水は大気と触れて酸素交換されることでしか DO 濃度が上昇や低下しないので、製作した実験装置は密閉されていることがわかる。また、ろ過海水は時間の経過とともに DO 濃度が低下しているが、滅菌ろ過海水は実験開始から終了時までほぼ濃度一定である。よって、滅菌処理することによって海水中のバクテリアによる生物活性は取り除くことができたといえる。これより、本実験には、海水による酸素消費の影響が無い滅菌ろ過海水を用いることとした。

2.3 解析方法

計測した DO 濃度の値を用いて、単位時間・単位面積当たりの酸素消費フラックス F_{O_2} を求めた。堆積物の酸素消費により水中の DO 濃度が時間の経過とともに減少した一方、control の結果からは水中内の酸素消費はほとんどなかったと考えられる。これらの結果から、酸素消費フラックスは式-2で表すことができる。

$$F_{O_2} = - \left(\frac{\partial C_o}{\partial t} - \frac{\partial C'_o}{\partial t} \right) \cdot \frac{V}{A} \quad (1)$$

(2)

ここで、 C_o : 堆積物がある水槽内の DO 濃度、 C'_o : 滅菌ろ過海水のみの水槽内の DO 濃度、 t : DO 濃度の計測時間間隔、 V : 水槽内の水体积、 A : 堆積物の表面積、 F_o : 堆積物の酸素消費フラックス (下向きを正とする) である。酸素消費フラックスと同様に、 CO_2 濃度を用

いて二酸化炭素放出フラックス F_{CO_2} を求めた。

$$F_{CO_2} = \left(\frac{\partial C_c}{\partial t} - \frac{\partial C'_c}{\partial t} \right) \cdot \frac{V}{A} \quad (3)$$

(4)

ここで、 C_c : 堆積物がある水槽内の CO_2 濃度、 C'_c : 滅菌ろ過海水のみの水槽内の CO_2 濃度、 F_{CO_2} : 堆積物の酸素消費フラックス (上向きを正とする) である。本研究では全フラックスについて ∂t の解像度を 1 時間として解析した。

3 生物学的な酸素消費

3.1 実験概要

生物学的な酸素消費を検討するために、生物学的な酸素消費のみが起こる酸素消費の室内実験を実施した。堺泉北港北泊地 (図-8) にて採泥した堆積物中の化学的な酸素消費の要因を除去するために、空気を含ませるようにかき混ぜて還元物質を酸化させた。この堆積物を用いて、実験中の温度が 5、15、25 と異なる酸素消費実験を実施した。同条件にて、実験容器内に滅菌ろ過海水だけを注いだコントロールのケースも同時に実験した。

3.2 実験結果

DO 濃度と CO_2 濃度の時間変化の結果を図-5に示す。25 は DO 濃度が低下し、 CO_2 濃度は上昇したが、5 では DO 濃度は実験開始からほぼ変化がなく、 CO_2 濃度は全て実験開始からほぼ変化がない。これは、5 の低温では生物活性がないことを示唆している。また、15 では、実験開始後数時間は DO 濃度が低下しているが、12 時間を過ぎると DO 濃度が上昇している。水中モーターの停止やどこかで大気に触れてしまうことがあった可能性がある。また、曝気した際に DO 飽和度が約 95% になってから実験開始したために、初期 DO 濃度が水温によって異なった。

F_{O_2} 、 F_{CO_2} の結果を図-6に示す。5 はいずれのフラックスも他に比べて小さく、DO 濃度の時間変化の結果にて述べたように、生物活性がないことがわかる。15 と 25 は F_{O_2} 、 F_{CO_2} とともに実験開始後 $500 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hour}$ ほどの大きさである。その後 15 は数時間で $0 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{hour}$ 近くまで低下しており、酸素が消費されなくなっている。

3.3 生物学的酸素消費フラックス F_{bo} の算出

水温の異なる全ケースの酸素消費フラックス F_{O_2} を横軸、二酸化炭素放出フラックス F_{CO_2} を縦軸にプロットした結果を図-7に示す。このときの傾きを α ($=F_{CO_2}/F_{O_2}$) とする。

本研究における酸素消費には、生物学的な酸素消費と化学的な酸素消費が考えられる。生物学的な酸素消

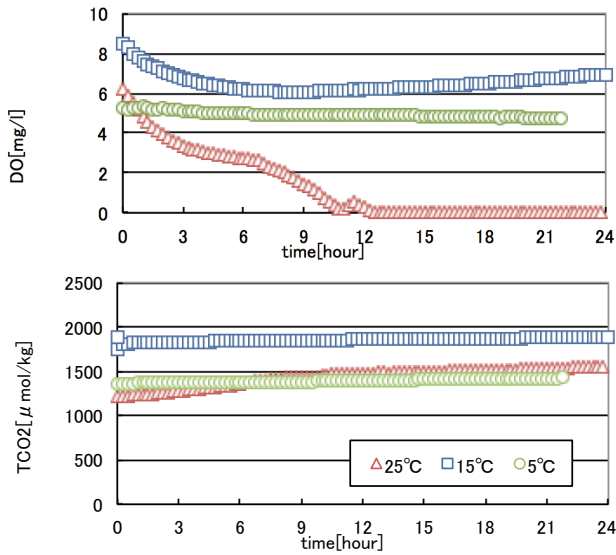
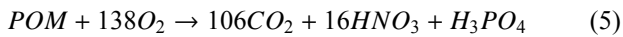


図-5 水温の違いによる時間変化

費は、好気的な環境下におけるバクテリアによる有機物分解が要因である。このとき、 O_2 が消費されると CO_2 が放出される。化学的な酸素消費は、還元物質の酸化反応が要因である。このとき、 O_2 は消費されるが CO_2 は放出されない。よって、生物的な酸素消費のときのみ CO_2 は放出されるので、 α が大きいほど生物的な酸素消費の割合が多く、 α が小さいほど化学的酸素消費が多いことが推測できる。また、好気的な環境下における有機物分解の時は、式5で表される。



ここで POM は、 $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)$ で表される粒子状有機物である。これより、 $\alpha = 106/138 \approx 0.77$ である。よって、理論的には α が 0.77 に近い値であるとき、好気的な環境下にて生物的な酸素消費がされている。

有機物分解には好気的環境下における嫌気的な環境下とで行われる酸素消費があるが、本研究では好気的な酸素消費がされていたとする。25 の DO 濃度が 0mg/l となつてからは嫌気的な環境となるので、生物的な酸素消費を考えるにあたっては、DO 濃度が 0mg/l になるまでの時間の F_{O_2} と F_{CO_2} を求めた。

図-6 より、 α は 0.25 であり、値が小さい。Howes ら¹¹⁾ や清木ら⁶⁾ はニューイングランドの塩性湿地の土壌の酸素消費と炭酸ガス生成速度を測定し、両者のモル比で表される呼吸商 ($RQ = CO_2 / O_2$) を求めている。(本研究における α である。) 年平均で $RQ = 1.03$ の値を報告している。その他沿岸の浅海域やラグーン、潮間および潮下帯堆積物で測定された呼吸商が報告して、1~5 の範囲のものが多く、1 以下のものもある。呼吸商は分解の代謝基質や好気-嫌気の分解状態によって異なってくる。Howes ら¹¹⁾、清木ら⁶⁾ は

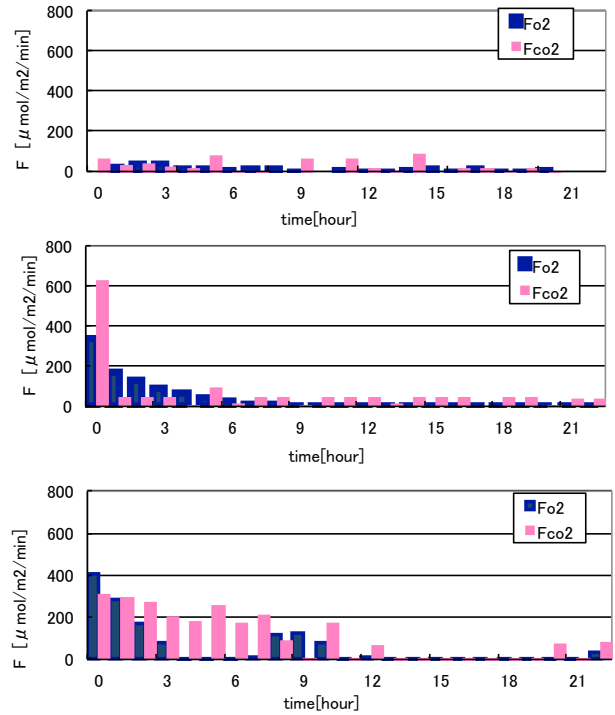


図-6 F_{O_2} と F_{CO_2} (上:5 , 中:15 , 下:25)

$RQ=1.04$ という値を算出しており、嫌気的な環境下における有機物分解がわずかに関与していると推測できる値であるとしている。よって、本研究の実験より求めた α は値が小さいことから、嫌気的な環境下における有機物分解または化学的な酸素消費された割合が大きいことが推測できる。本研究では、全て生物的な酸素消費が実施されたとして、以降考察する。

4 異なる水域環境堆積物の酸素消費

4.1 実験概要

異なる環境の3地点における南港野鳥園(以下、野鳥園と記述)、堺泉北港北泊地(以下、北泊地と記述)、阪南港二区阪南干潟(以下、阪南干潟と記述)の堆積物を用いて酸素消費実験を実施した。3地点とも大阪湾に位置し、図-8に示すように、北から野鳥園、北泊地、阪南干潟の順に位置する。採泥は全て2011年12月に実施した。各地点の粒度組成は図-9より、阪南干潟、北泊地、野鳥園の堆積物の順に粗いことがわかる。野鳥園は、野鳥が集まる塩性湿地、自然干潟である。干潟は一般的に有機物が多く含有する。あまり干出せず水深約70cmの場所にて採泥した。北泊地は、夏季には慢性的に貧酸素化が発生する海底堆積物を採取した。化学的な酸素消費の要因である還元物質が多く含有していると推測できる。阪南干潟は人工干潟である。粒径も他に比べて粗いことから、有機物はあまりないことが推測される。

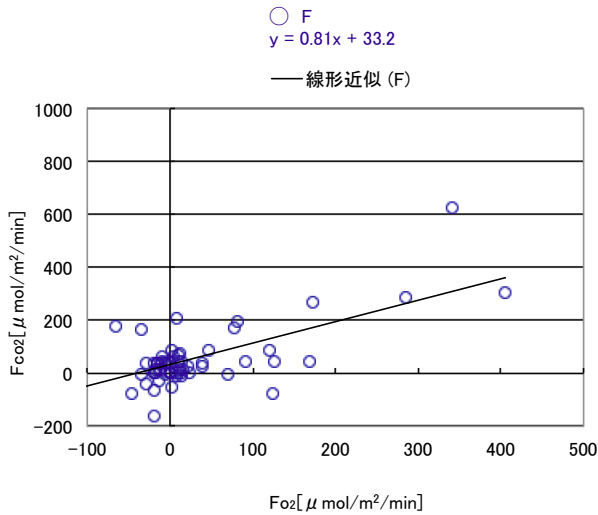


図-7 F_{O_2} と F_{CO_2} の関係

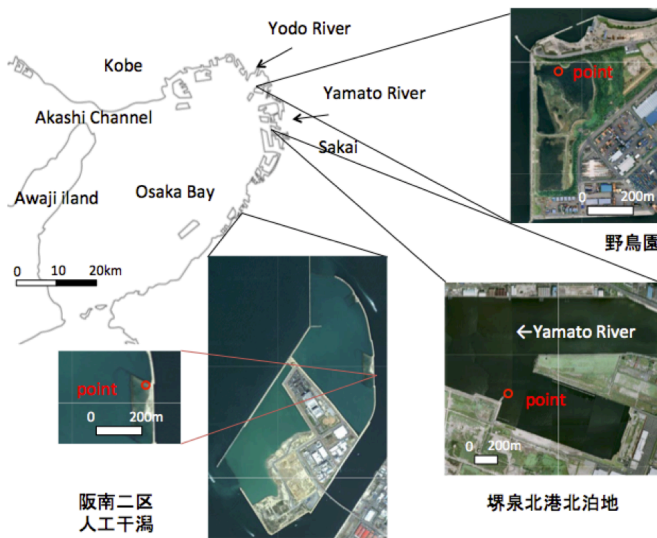


図-8 堆積物の採泥場所

4.2 実験結果および考察

DO 濃度, CO_2 濃度の時間変化を図-??に示す. 北泊地の DO 濃度は実験開始以降低下し続け, 15 時間以降 0mg/l となった. 野鳥園, 阪南干潟も実験開始後に DO 濃度が低下し, 24 時間目に野鳥園は 1.8mg/l , 北泊地は 0.5mg/l となった. 阪南干潟の CO_2 濃度は実験開始以降ほぼ一定であるが, 野鳥園と北泊地は約 $400\mu\text{mol/m}^2/\text{hour}$ だけ上昇したことがわかる. control はいずれも 24 時間で一定である.

野鳥園, 北泊地, 阪南干潟の堆積物の生物学的な酸素消費フラックス F_{bo} と化学的な酸素消費フラックス F_{co} を算出する. 第 3 章で実施した実験より, 生物学的な酸素消費がされたときの F_{O_2} と F_{CO_2} の比を表した α ($=F_{CO_2} / F_{O_2}$) を算出し, $\alpha=0.81$ という値を得た. 生物学的な酸素消費でのみ CO_2 は放出されるので, 各堆

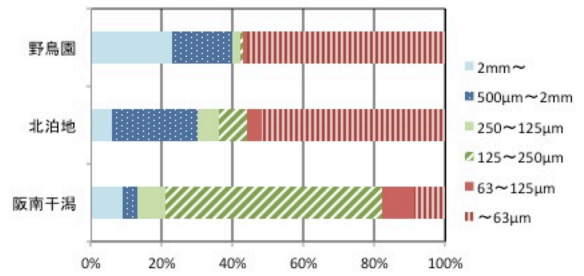


図-9 野鳥園・北泊地・阪南干潟の堆積物の粒度組成

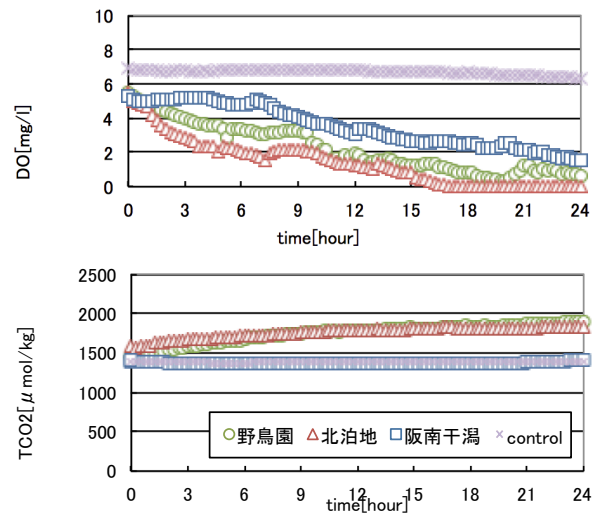


図-10 異なる環境の堆積物の時間変化

積物の F_{CO_2} と α の積が生物学的な酸素消費フラックス F_{bo} である. また, F_{O_2} から F_{bo} を引いた値が化学的な酸素消費フラックス F_{co} である. 各堆積物の F_{bo} と F_{co} の関係を図-12 に示す. 表-2 には, 総フラックス量も記した. F_{co} と F_{bo} とともに, 野鳥園のフラックスが最も大きいことがわかる. 全ケースにおいて, 二酸化炭素放出フラックスが上回ってしまっている. 各堆積物において, 生物学的な酸素消費のみの実験を実施して, 各堆積物の α を求めて F_{bo} を算出すべきであったことが今後の課題といえる.

表-2 総フラックス量

	F_{O_2}	F_{CO_2}	F_{bo}	F_{co}
野鳥園	2425	3612	893	1808
北泊地	1913	2825	698	1337
阪南干潟	1398	496	123	1406

単位は $\mu\text{mol/m}^2/\text{hour}$

5 結論

本研究において明らかになった結論を以下に示す.

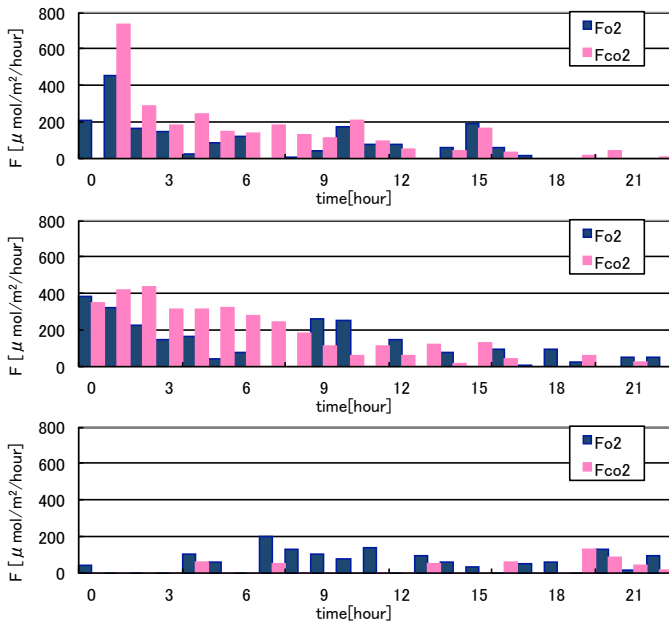


図-11 F_{O_2} と F_{CO_2} (上:野鳥園,中:北泊地,下:阪南干潟)

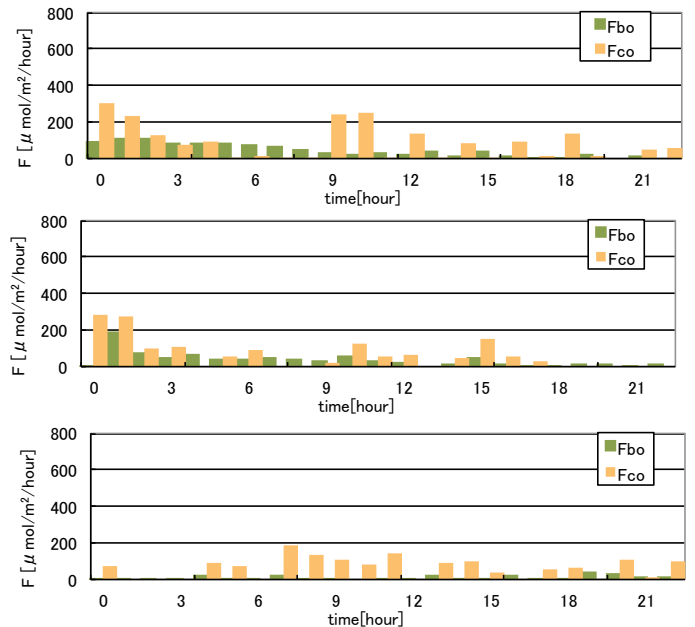


図-12 F_{bo} と F_{co} (上:野鳥園,中:北泊地,下:阪南干潟)

- 生物的な酸素消費における $\alpha (=F_{CO_2} / F_{O_2})$ のを求めた。5 が 0.57, 15 が 1.2, 25 が 0.60, 全ケース合わせた値が 0.81 となった。
- 5 はほぼ DO 濃度が低下しなかったこと, 25 だけ DO 濃度が 0mg/l まで低下したことを考えると, 25 が最も活発な生物活性があり, 多くの酸素消費がされたことが考えられる。しかし, の大きさより, 25 の堆積物に還元物質が残っていたために化学的な酸素消費がされ, F_{O_2} が大きな値であった可能性がある。化学的な酸素消費の還元物質の量の把握も重要であるかもしれない。
- 野鳥園, 北泊地, 阪南干潟の堆積物の酸素消費実験を実施した。その結果, 阪南干潟の DO 濃度は低下して酸素消費されたが, CO_2 濃度は上昇しなかったため, 生物活性がほとんどなかったことがわかった。
- F_{O_2} と F_{CO_2} が野鳥園の F_{O_2} と F_{CO_2} が最も大きいことがわかった。
- 第3章で求めた $\alpha (=F_{CO_2} / F_{O_2})$ を用いて, 各堆積物の生物的な酸素消費 F_{bo} と化学的な酸素消費 F_{co} を求めた。生物的な酸素消費よりも化学的な酸素消費が大きくなった。各堆積物において, 生物的な酸素消費のみの実験を実施して, 各堆積物の F_{bo} を求めて F_{bo} を算出すべきであったことは今後の課題である。

参考文献

- [1] 藤原建紀, 岸本綾夫, 中嶋昌紀 (2004): 大阪湾の貧酸素水塊の短期的および長期的変動, 海岸工学論文集, Vol.51, pp.931-935.
- [2] 細井由彦, 村上仁士, 上月康則 (1992): 底泥による酸素消費に関する研究, 土木学会論文集, No.456/ -21, pp.83-92.
- [3] 重松孝昌, 池田憲造, 小田一紀 (2003): 貧酸素化の抑制を目的とした鉛直循環流誘起堤体の開発, 土木学会論文集, Vol.741, pp.57-67.
- [4] 水田圭亮 (2008): 閉鎖性内湾の港湾エリアにおける底質の酸素消費速度に関する研究, 大阪市立大学卒業論文
- [5] 遠藤徹, 重松孝昌 (2010): 貧酸素海域への酸素供給が堆積物の酸素消費と底層環境に及ぼす影響に関する室内実験, 土木学会論文集 B2(海岸工学), Vol.66, No.1, pp.1196-1200.
- [6] 清水徹, 平岡喜代典, 李正奎, 西嶋涉, 向井徹雄, 滝本和人, 岡田光正 (1998): 広島湾における干潟の水質浄化能に関する研究 - 有機物の分解特性について -, 水環境学会誌, Vol.21, No.7, pp.421-428.
- [7] 松尾信, 森本研吾 (1994): 海浜砂中有機物の生分解性状と環境因子との関係 - 室内実験手法による検討 -, 資源と環境, Vol.3, No.1, pp.47-55.
- [8] 栗原康 (1988): 河口・沿岸域の生態学とエコテクノロジー, 東海大学出版会
- [9] 田口二三生, 藤原建紀, 山田佳昭, 藤田弘一, 杉山雅人 (2009): 沿岸海域のアルカリ度, 沿岸海洋研究, Vol.47, No.1, pp.71-75.
- [10] Lewis, E. and D.W.R. Wallance (1998): Program developed for CO_2 system calculations. ORNL/CDIAC-105, Caron Dioxide Information Analysis Center, pp.1-21.
- [11] Howes, B.L., Dacey, J.W.H., and King, G.M. (1984): Carbon flow through oxygen and sulfate reduction pathways in salt marsh sediments, Limnol. Oceanogr, Vol.29, pp.1037-1051.

討議等

討議 [矢持進教授]

化学的酸素消費はないものとしたのはどのように確認したのか

回答：還元物質の分析は実施しておらず、化学的な酸素消費要因である還元物質を堆積物に空気を含ませてかき混ぜて取り除きました。用いた北泊地の堆積物は黒色であったので、茶色に変色してからもしばらくかき混ぜて、還元物質の除去を完了としました。

討議 [矢持教授]

CO₂ は嫌気的な環境下でも放出されるが、それはどのように評価したのか

回答：還元物質をすべて取り除いたこととしたので、好気的な環境下においてだけ CO₂ が放出されたこととしました。

討議 [水谷准教授]

酸素消費フラックス F_{O_2} と二酸化炭素放出フラックス F_{CO_2} の両者の関係がバラバラに思うが、そこはどのように考えているのか

回答：水中モータが停止してしまったために濃度が不均一になり、 F_{O_2} と F_{CO_2} の関係がバラバラであることは仕方のないことだと考えています。時系列の高い対応関係がないので、総フラックス量にて両者を比較・検討しました。

質問 [西岡准教授]

フラックスが上がったり下がったりしているが、実際に有り得ることであるのか

回答：はい、DO 濃度や pH は増減するのでフラックスも増減することは有り得ます。

質問 [西岡准教授]

水温を変えて実施した酸素消費実験において、DO 濃度の初期値が違うが、結果には問題ないのか

回答：初期値は DO 飽和度を合わせて実験を開始しました。水温によって DO 飽和度に対する DO 濃度が変化するので、DO 濃度の初期値が異なります。なの

で、DO 飽和度は一致しているので、結果には問題はないと考えられます。

質問 [貫上教授]

時間変化は上昇・低下しているが、総フラックスは合っていると考えていいのか

回答：総フラックスは、その堆積物が実験中にどれだけ DO 濃度が低下し、CO₂ 濃度が上昇したかを表すので、時間変化において上昇・低下していても問題はないと考えています。また、フラックスに負の値がありますが、プラスの値だけを足し合わせています。