

広島湾における有機物の変動解析と栄養塩生成形態の把握

永尾謙太郎*・日比野忠史**・松本英雄***

海域における一次生産起源の有機物の分解・無機化過程および栄養塩の生成機構について考察を行い、有機物の堆積年数に伴う有機物の分解速度の減少過程を表現することができるモデル式を提案した。現地観測においては有機物の長期変動とそれに伴う C/N 比の変動形態を把握し、モデル式において必要なパラメータが算出された。つぎに現地採取泥を用いた好気・嫌気条件下における培養実験をおこない、構築されたモデル式の検証を行った。その結果、本研究のモデル式により有機物の分解・無機化速度を有機物 C/N 比から推定することができ、有機物の分解・無機化過程および栄養塩生成量をより詳細に表現することが可能となった。

1. はじめに

底泥から溶出した栄養塩は、藻類の成長、有機物の分解・無機化、土粒子との吸脱着、堆積などの過程を経て海水と底泥間を循環し、湾内および湖水域の富栄養化状態を維持している (McManus ら, 1997)。これらの現象が富栄養化改善施策の効率を遅らせている (Bostrom ら, 1985) ことから、底泥内およびその近傍における栄養塩の変動機構を知ることは水質管理や事業評価・予測をおこなううえで重要である。しかし、水-底泥界面近傍では物理・化学・生物的要因により複雑なシステムが形成されていることや、底泥内の生物代謝が鉛直方向にマイクロスケールで急変することから、現地観測による機構把握が困難である。一方、さまざまな機構や変数を取り入れた生態系モデルは、物理・生物・化学過程の相互作用をマイクロスケールで解析することができるが、当然、モデルにおいて考慮されていない機構によって生じる底泥からの溶出現象を定量的に把握できるわけではない。そのため、水-底泥界面近傍および底泥内における栄養塩の循環に関する様々な機構は、室内実験や現地観測により定量化される必要がある。

本研究では、有機物量、栄養塩を中心とした底質調査、および底泥の培養実験を行うことにより、不明な点が多い有機物の生成から堆積に至る各過程における分解・無機化現象を定量化するとともに、それに伴う栄養塩生成形態の把握をおこなう。

2. 有機物の分解・無機化による栄養塩生成機構

図-1 には有機物の分解・無機化に伴う栄養塩の循環図を示している。有機物の堆積年数と平均的分解・無機化速度には負の相関があることが知られている。これは、

微生物群が有機物内の分解性の高い物質から順次を利用してゆくことによって、一次生産起源の有機物に含まれる単一の生物高分子の Fraction は、底泥に達する以前もしくは底泥表層において分解・無機化され、底泥内に存在する有機物はフミン物質のような微生物の分解に対して強い抵抗力をもつ高分子物質から構成される不均質な混合物になるからである。

有機物の分解により生成された低分子有機物の無機化量は、無機化に関与する微生物の個体数や電子受容体および低分子有機物の C/N 比に依存する。微生物は電子受容体として、好氣的過程では O_2 、準好氣過程では NO_3^- 、 NO_2^- 、嫌氣的過程では MN_4^+ 、 Fe_3^+ 、 SO_4^{2-} 、 CO_2 を利用し、低分子有機物を無機化していく。また図-1 に示すように、有機物の無機化過程には微生物の成長に対し炭素制限下と窒素制限下での過程が存在し、微生物が利用できる低分子有機物量に応じて無機化過程は大きく変化する。これら有機物の無機化によって成長した微生物は、さらに粒子状有機窒素、粒子状有機炭素として測定されることになる。

3. 沿岸域における粒子状有機物質の変動形態

(1) 有機物の分解・無機化過程の定式化

一次生産起源の有機物は、前述のように有機物の年齢と平均的分解量・無機化量は負の相関があることから、分解・無機化による POC, PON の減少過程は式 (1) に示す Simple-rate model では再現が難しい。

$$C(t) = C_0 \cdot [\exp(-kt)] \dots\dots\dots (1)$$

ここに C_0 は有機物初期濃度、 k は分解速度パラメータである。

Westrich and Berner (1984) は、有機物を分解・無機化速度の違いにより区分したモデルを室内実験により定式化した。式 (2) に示されるモデル式は Multi-G model と呼ばれる。

$$C_T = C_{01}[\exp(-k_1t)] + C_{02}[\exp(-k_2t)] + C_{NR} \dots\dots\dots (2)$$

* 正会員 工修 国土環境(株) 水環境解析グループ
** 正会員 工博 広島大学大学院工学研究科社会環境システム
*** 正会員 中国地方整備局

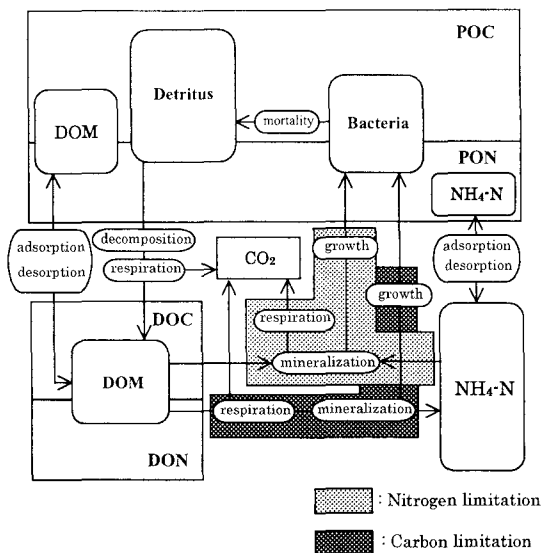


図-1 有機物の分解・無機化に伴う栄養塩の循環図
ここで、DOMは溶存態有機物、DOCは溶存態有機炭素、DONは溶存態有機窒素、POCは粒子状有機炭、PONは粒子状有機窒素、NH₄-Nはアンモニア態窒素である。

ここに C_{01} は fast-labile fraction, C_{02} は slow-labile fraction, C_{NR} は refractory fraction, k_1 は fast-labile fraction に対する分解速度パラメータ, k_2 は slow-labile fraction に対する分解速度パラメータである。

海域での有機物内の各 Fraction (C_{01} , C_{02} , C_{NR}) の動態を把握することは栄養塩循環を解析する上で非常に重要である。なぜなら、海域底層の貧酸素化や底泥からの栄養塩溶出には、この有機物内の各 Fraction の分布が大きく影響しているからである。これ以後、海域における各 Fraction の動態について解析をおこなう。

(2) 底泥内における粒子状有機物質の変動形態

本研究では底泥内の鉛直的な有機物プロファイルの測定と底泥の年代分析を平行して行うことにより、底泥内での長期的な有機物の変動形態を把握した。

ここで PON, POC の測定点の堆積年数は、Pb210法により算出した平均堆積速度 (0.91 cm/year) と含水比・湿潤密度の分布から算出された。PON, POC の鉛直プロファイルと堆積年数から底泥内における POC, PON の時間変化を算出した (図-2)。底泥内における有機物の減少過程は、分解・無機化速度の異なる2種類の Fraction により支配されていることがわかる。底泥内における有機物の分解・無機化過程を式 (2) に適用すると式 (3) が得られる。

$$C(t) = C_{02}[\exp(-k_{02}t)] + C_{NR}[\exp(-k_{NR}t)] \quad (3)$$

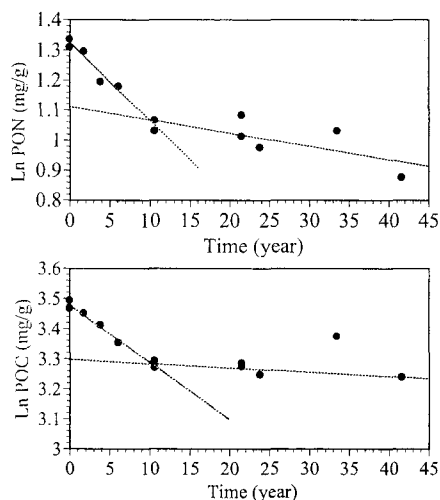


図-2 底泥内における粒子状有機窒素・炭素の時間変化

分解性の高い Fraction (C_{01}) は、海中もしくは底泥表層において速やかに分解・無機化されることから、今回分析に用いた底泥内には fast-labile fraction (C_{01}) は含まれていなかったとして扱う。ここで、図-2 により有機窒素について k_{02} は 0.18, k_{NR} は 0.0025, 炭素について k_{02} は 0.17, k_{NR} は 0.0007 (1/year) と算出される。底泥内の溶存酸素浸透層は 2 mm 程度のごく表層であり、それ以深は常に無酸素状態である (中村ら, 1996)。したがって導かれた分解速度パラメータは嫌氣的過程におけるパラメータであるといえる。

(3) C/N 比を利用した一次生産起源の有機物の区分

底泥からの栄養塩の溶出量を把握するためには、浮遊系から底泥への有機物の沈降量とその質を正確に算出する必要がある。そのためには、海域における有機物の生産源である植物プランクトン (一次生産起源の有機物) に含まれる各 Fraction 量 (C_{01} , C_{02} , C_{NR}) とそれぞれの Fraction に対する分解速度パラメータを算出しなければならない。

図-4 には重力式採泥器によって採取された底泥および図-3 に示すセジメントトラップによって採取された沈降泥の PON 濃度と粒子状有機物の C/N 比の関係を示している。水深方向に PON 濃度は減少し、C/N 比は増加するという傾向が現れている。ここで有機物は分解・無機化時、C/N 比の低い有機物から順次利用されてゆくことから、沈降中の生物反応により C/N 比が水深方向に増加することが考えられる。ここでは C/N 比という無次元パラメータを用いて一次生産起源の有機物に含まれる C_{01} , C_{02} , C_{NR} の量を算出した。以下に式 (2) 中の未知数を算出する関係式を示す。

〔関係式 1〕 レッドフィールド比

$$\frac{C_T(0)}{N_T(0)} = \frac{C_{01} + C_{02} + C_{NR}}{N_{01} + N_{02} + N_{NR}} = 6.625 \dots \dots \dots (4)$$

ここに、 C は粒子状有機炭素濃度、 N は粒子状有機窒素濃度を示す。

〔関係式2〕 Refractory fraction の C/N 比

Refractory fraction C_{NR} と N_{NR} は非常に分解・無機化速度が遅いため、その C/N 比は図-2 の点線の切片より算出される。

$$\frac{C_{NR}}{N_{NR}} = 10.4 \dots \dots \dots (5)$$

〔関係式3〕 fast-labile fraction を除く fraction の C/N 比

図-2 の底泥表層 (Time = 0) において、fast-labile fraction を除くすべての fraction (C_{02} , C_{NR}) が存在していると仮定すると、底泥表層の有機物の C/N 比は 10.1 である。また図-4 に示すように過去の同地点における観測において、底泥に達した粒子状有機物の C/N 比の最大値は 10.0 であり、その C/N 比が 10.0 以上の底泥には fast-labile fraction は含まれていないと仮定されることから (図-2), fast-labile fraction を除く fraction の C/N 比を本研究では式 (6) により仮定する。

$$\frac{C_{02} + C_{NR}}{N_{02} + N_{NR}} = 10.0 \dots \dots \dots (6)$$

〔関係式4・5・6〕 植物プランクトンに含まれる有機炭素の各 Fraction の割合 (C_{01} , C_{02} , C_{NR})

Joseph T. Westrich and Robert A. Berner (1984) は、好気条件において植物プランクトンを長期培養することで、植物プランクトンに含まれる有機炭素についての各 Fraction 量を算出している。

$$C_{01} = 0.50 \cdot C_T(0)$$

$$C_{02} = 0.16 \cdot C_T(0) \dots \dots \dots (7) \sim (9)$$

$$C_{NR} = 0.34 \cdot C_T(0)$$

図-5 に以上の関係式を用いて算出した一次生産起源の有機物に含まれる各 Fraction の割合を示す。また図-2 において算出されていない fast-labile fraction の分解速度パラメータは、相崎ら (1986) の好気条件下での植物プランクトンの培養実験結果から算出した。表-1 に粒子状有機窒素および炭素について算出された各 Fraction の分解速度パラメータが示されている。ここに示す分解速度パラメータは、数値計算への適用性を考慮し、式 (10) の温度係数により 0℃ における値に変換されている。

$$k^{0^\circ\text{C}} = k^{\text{Temp.}} / \alpha$$

$$\alpha = \exp(0.0697 \cdot \text{Temp}) \dots \dots \dots (10)$$

ここに、Temp は水温および泥温であり、図-2 に示す底泥内における分解・無機化過程は、観測地点の低層に

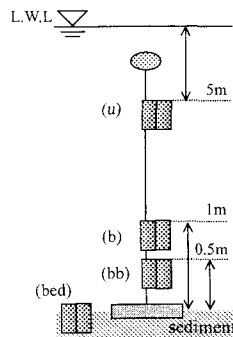


図-3 海域におけるセジメントトラップの設置概要

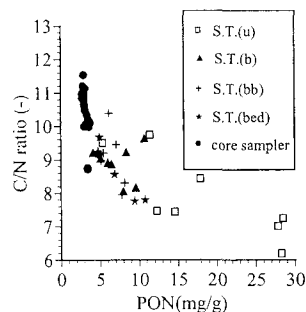


図-4 粒子状有機物の C/N 比と粒子状有機窒素の関係

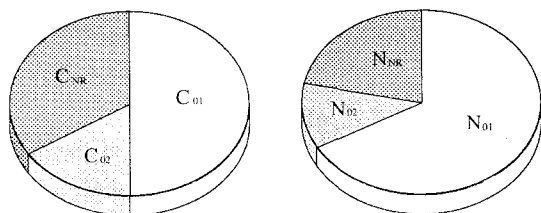


図-5 次生産起源の粒子状有機物内に占める各 Fraction の割合
 C_{01} : 50%, C_{02} : 16%, C_{NR} : 34%, N_{01} : 67%, N_{02} : 11.3%, N_{NR} : 21.7%

表-1 各 Fraction に対する分解速度パラメータ (0℃)

1/year (0℃)	NITROGEN			CARBON		
	k_{01}	k_{02}	k_{NR}	k_{01}	k_{02}	k_{NR}
aerobic	$1.9 \cdot 10^1$	—	—	$2.3 \cdot 10^1$	—	—
anaerobic	—	$5.3 \cdot 10^{-2}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	—	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$

における20年間の平均水温 (17.5℃) 下での反応であるとしている。

分解速度の異なる Fraction 量 (図-5) とそれぞれの分解速度 (表-1) の知見により、着目する有機物 (現地試料) の C/N 比を調べることで、その有機物の分解履歴を把握することができるようになった。すなわち、有

有機物の C/N 比から、平均的分解・無機化速度を定量化することができる。

4. 分解・無機化に伴う栄養塩の生成量の推定

(1) 分解・無機化に伴う栄養塩生成過程の定式化

現状では微生物に関するデータの蓄積が不十分であると同時に、有機物の分解・無機化に関わっている生物群の種類や活性など不明点が多い。そこで本研究では、前章で定式化された有機物の分解・無機化過程に伴う栄養塩の生成量を式 (11) に示すように表現する。

$$\frac{dNH_4^+}{dt} = -\frac{dPOC}{dt} \cdot \left(\frac{C}{N}\right)^{-1} \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi} \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\text{or} \quad \frac{dNH_4^+}{dt} = -\frac{dPOC}{dt} \cdot \frac{(1-\phi)}{\phi}$$

ここに、C/N は着目する有機物の C/N 比、 ϕ は液相または固相の空隙率である。また NH_4^+-N 、PON、POC の単位系は mg/g または $\mu\text{mol/l}$ に統一されている。

(2) 好気・嫌氣的過程における分解・無機化量の違いに関する実験的検討

これまで有機物生成後の堆積年齢と分解・無機化速度の相関性を Multi-G model により検討してきた。しかし、有機物の分解・無機化速度に大きな影響を与えるもう一つの要因として分解・無機化に使用される最終電子受容体 (TEA: Terminal Electron Acceptor) の種類が挙げられる。ここでは好氣的過程と嫌氣的過程における有機物の分解・無機化速度の違いを底泥の培養実験において定量的に把握することをおこなった。

a) 実験試料

実験に用いられた底泥は呉湾 (34.12° N, 132.30° E) において採取された。底泥は、採取後、2 mm のふるいにかけて、大型ベントスや貝殻などの不純物を取り除かれた。また海水はガラス繊維ろ紙 (Whatman, GF/B) を用いてろ過したものを使用した。

b) 実験方法

好気条件下の実験は、三角フラスコ (200 ml) に底泥とろ過海水を混入した後、この懸濁水を振とう機により攪拌することで好気条件を保った。また嫌気条件下の実験では、三角フラスコを懸濁水で満たし、ゴム栓を施すことで大気からの酸素の供給を無くした。その後、経時的に溶存酸素、pH、アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、溶存態有機炭素を測定した。培養は暗室・水温 25°C において約 100 日おこなわれた。

c) 実験結果

図-6 に好気・嫌気条件下における溶存態有機炭素 (DOC) と溶存態無機窒素 (DIN) の変動を示している。ここで溶存態濃度は単位重量あたりの底泥からの溶出量として表記されている。底泥からの DOC の溶出量は、

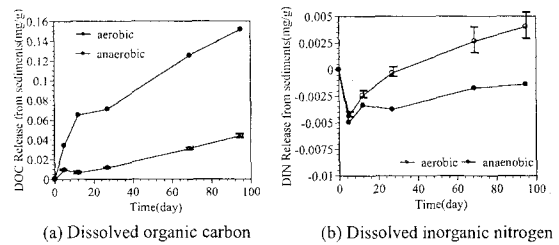


図-6 好気・嫌気条件下における有機物の無機化形態の違い

好気条件下よりも嫌気条件下において多いことがわかる。これは好気過程における有機物の無機化速度が嫌気過程よりも速く、懸濁態から溶解した有機物が溶存態として残留することはなく NH_4^+-N 、 CO_2 として速やかに無機化されているためと考えられる。その結果、DIN 濃度は、好気条件下での溶出量が多くなる。ここで実験開始直後、DIN の底泥からの溶出量が負の値を示しているのは、実験開始時に海水中に存在していた NH_4^+-N が、底泥内に存在していた微生物に急速に吸収されたことによるものと考えられる。5 日目以降からは有機物の窒素飢餓状態が解消され、有機物の無機化による無機態窒素の生成が定常化したと考えられる。

好氣的過程における有機物の分解・無機化の特性は、 O_2 、 H_2O_2 、 OH などの酸素を含んだ反応性の高い分子の形成と消費である。一方、嫌氣的過程では、単一の嫌気細菌が有機物の分解・無機化をおこなっているのではなく、数種類の微生物の相互作用によって分解・無機化が行われている。有機物の分解・無機化に関して好氣的過程と嫌氣的過程の違いは、好氣的過程の分解が、リジンやフミン物質などの refractory の有機物を単量体の有機物に分解できるという特徴を持つことである (Cafield, 1994)。このことから好氣的過程における有機物の分解・無機化速度は、嫌氣的過程の分解・無機化速度よりも速い。しかし、もともと単量体の有機物として存在している Fraction (C_{01} , N_{01}) については、好気・嫌氣的過程において分解・無機化速度に違いはないことを Kristensen ら (2001) は室内実験によって示している。また同実験により嫌氣的過程においては、電子受容体として SO_4^{2-} を用いた場合と、 NO_3^- を用いる場合では、無機化速度にほとんど差がないことも示されている。

(3) 数値モデルによる実験結果の再現性の検討

以上の知見により本研究では、好気・嫌気条件下における無機化速度の違いを以下のように仮定する。

- ① fast-labile fraction の分解速度パラメータは酸化還元条件に独立である。
- ② slow-labile fraction および refractory fraction に対し

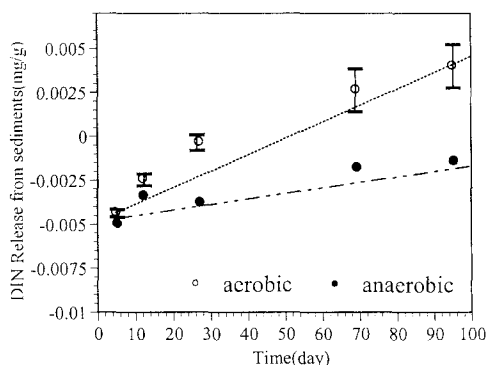


図-7 計算モデルによる実験結果の再現性
ここで、点線・破線は計算結果である。

る分解速度パラメータは、好気条件 ($TEA = O_2$) において嫌気条件 ($TEA = SO_4^{2-}$, NO_3^-) の3倍となる (Pereira ら, 1994)。

以上の仮定を用い数値モデル (式 (3), (11)) において、図-6 に示す実験結果の再現を試みる。モデルにおける最終電子受容体の選択に関しては、Sohma ら (2004) による制限関数を用いた。

計算では、溶存酸素は好気条件において実測値である 6 mg/l を、嫌気条件においては 0 mg/l をそれぞれ規定関数として与えた。また実験において DIN 生成が定常化した実験開始5日後のアンモニア態窒素および硝酸態窒素濃度を初期値としている。さらに硝化などの生物反応の表現についても Sohma ら (2004) のモデルを参考にした。図-7 に DIN の溶出の時間変化について計算結果と実験結果が比較されているが、好気・嫌気過程の違いによる分解・無機化過程の変化は、本研究で構築された数値モデルによりほぼ再現できていると考えられる。

5. おわりに

本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) Multi-G モデルを構築するにあたり、分解性の速い粒子状有機窒素の Fraction は枯死直後のデトリ

タス中に、約67%存在し、その他の約11%は年スケールの変動をする Fraction であることがわかった。この知見により、底生系生態系モデルにおいて境界条件となる浮遊系からの有機物の沈降量とその質を正確に把握できるようになった。

- (2) 本研究の実験からも電子受容体として O_2 を用いる場合、他の電子受容体を用いる場合に比べ、無機化速度が速いことが明らかとなった。実験結果をモデルに組み込むことにより好気・嫌気過程における底泥からの NH_4-N 溶出形態の違いをより詳細に再現できるようになった。

参考文献

- 相崎守弘・高村典子 (1986) : 植物プランクトンの分解による栄養塩の回帰, 国立公害研究所報告, 第96号, pp. 29-44.
- 中村山行・井上徹教・Fatos Kerciku・左山幹雄 (1996) : 微小酸素電極を用いた濃度境界層の微細構造の把握, 海岸工学論文集, 第43巻, pp. 1081-1085.
- McManus J.L., W.M. Berelson, K.H. Coale, K.S. Johnson, T.E. Kilgore (1997) : Phosphorus regeneration in continental margin sediments. *Geochim Cosmochim. Acta*, 61(14), pp. 2891-2907.
- Bostrom B., I. Ahlgren, R. Bell (1985) : Internal nutrient loading in a eutrophic lake, reflected in seasonal variations of some sediment parameters. *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 22, pp. 3335-3339.
- Westrich J.T. and R.A. Berner (1984) : The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The G model tested. *Limnol. Oceanogr.*, 29(2), pp. 236-249.
- Caffield D.E. (1994) : Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chem. Geol.*, 114, pp. 315-329.
- Kristensen E. and M. Holmer (2001) : Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron acceptors (O_2 , NO_3^- and SO_4^{2-}), with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and the role of bioturbation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 3, pp. 419-433.
- Pereira A., Tassin, B., Jorgensen, S.E. (1994) : A model for decomposition of the drowned vegetation in an Amazonian reservoir. *Ecol. Model.*, 75/76, pp. 447-458.
- Sohma A., Y. Sekiguchi, K. Nakata (2004) : Modeling and evaluation of the ecosystem of sea-grass, and an oxygen-depleted offshore area. *Journal of Marine Systems*, pp. 1-38.