

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

An Experimental Study on Effect of Oxygen Supply to the Bottom of Hypoxic Sea on Oxygen Consumption Characteristic and Sea Bottom Environment

遠藤 徹¹・重松孝昌²

Toru ENDO and Takaaki SHIGEMATSU

To understand oxygen consumption characteristics of sediment for the case of oxygen supply to the bottom of sea under the hypoxic condition, we carried out a laboratory experiment by using sediment and artificial-seawater. It is found that the oxygen consumption pattern of sediment is changing while sediment consumes oxygen. Immediately after oxygen supplying, dissolved oxygen of seawater was consumed by the chemical reaction in the sediment. And then dissolved oxygen consumed by the biological reaction.

1. はじめに

閉鎖性海域で深刻な問題となっている底層水の貧酸素化を考える上で、海底堆積物の酸素消費は重要な要因となる。特に、貧酸素化対策のために海底に酸素供給を実施するような場合、堆積物が消費する酸素量を定量的に評価することが必要である。しかしながら、その酸素消費要因として、(1) 貧酸素化した海域の海底堆積物は還元的な状態となっており、このような環境中に酸素供給した場合、酸化反応によって供給した酸素は化学的に消費され、また、(2) 酸素供給によって堆積物中の嫌気性バクテリアが好気性バクテリアへと変遷するため、好気的な環境が創出されれば海底では生物学的な酸素消費過程が生じ、さらに、(3) 底層に瞬間的に酸素供給することによって海水-堆積層間にDOの濃度勾配が生じ、海水から堆積層への物質移動する(中村, 1993), などが考えられるため、複雑な消費過程を有することが予想できる。実際に遠藤ら(2009)は、貧酸素化が発生した港湾海域にてチャンバーを用いた酸素供給実験を実施し、貧酸素期の堆積物の酸素消費量は貧酸素化していないときのそれよりも増大し、さらに、酸素が消費される過程で酸素消費フラックスが時間的に変動することを明らかにしている。

一方、これまでの堆積物の酸素消費量の評価方法として、チャンバー法やコアサンプルを用いた室内実験によって海水中のDO濃度の時間変化が計測され、単位面積・単位時間あたりに堆積物に消費される酸素量を定数として評価する(星加ら, 1989), もしくは、直上水中

の酸素濃度に依存する一次関数として評価され(Hayakawa et al., 1999) てきた。しかしながら、貧酸素化した海域に酸素供給した場合の酸素消費過程は、上述のように様々な要因によって時・空間的に変化することが容易に想像でき、これまでのような評価方法では正確な酸素消費量を推定することが困難である。特に、時間的に変動する消費過程に関しては、海底に酸素供給した場合の酸素消費特性と反応形態を明らかにし、その反応にあった関数を用いることが必要である。

そこで本研究では、貧酸素海域に酸素供給した場合の堆積物の酸素消費特性について検討するために、港湾海域の堆積物を用いて還元的な環境を創出した水槽実験を実施し、堆積物の直上に酸素を供給した場合の酸素消費過程について検討した。

2. 実験概要

(1) 実験装置と方法

図-1に、実験装置の概要を示す。実験水槽は、直径30cm、高さ30cmの亚克力製の円柱型水槽に直径15cmの円筒状の上蓋を取り付けている。この水槽の底部に、2009年10月2日に堺泉北港堺2区泊地で採取した堆積物を厚さ5cmで敷き詰め、その上部に堆積物を採取した日と同じときに採水した底層水を注いで、水槽内の海水が無酸素状態となるように暗所で放置した。ここで、堆積物の採取時にはポータブル多項目水質計(MS-5:環境システム(株))を用いて現地海域の水質の鉛直分布を計測しており、堆積物採取時の水深は11.2mで、底層水の水温は24.5℃、塩分は32.2psu、DO濃度は0.15mg/ℓであった。また、底層水中の硫化物イオン濃度をメチレンジブルー法(菅原, 2010)により定量したところ、5.0mg/ℓであった。

1 正会員 工(博) 大阪市立大学助教 工学研究科都市系専攻
2 正会員 工(博) 大阪市立大学教授 工学研究科都市系専攻

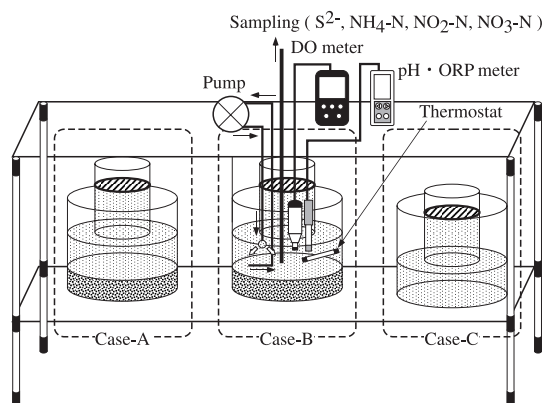


図-1 酸素供給模擬実験の実験装置の概要図

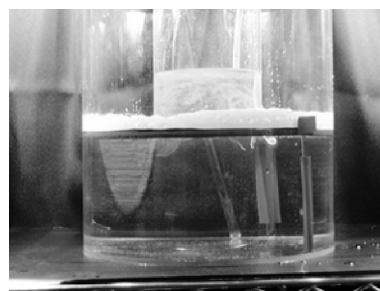
表-1 各実験ケースで考えられる酸素消費要因

		堆積物中		海水中
		化学的要因	生物的要因	生物的要因
CASE-A	堆積物 +人工海水	○	○	○
CASE-B	堆積物（ホルマリン添加） +人工海水	○	×	×
CASE-C	人工海水のみ	—	—	○

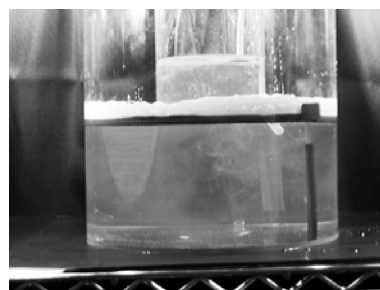
水槽内の環境が堆積物を採取した日の現地海域の底層環境とおおよそ同じ条件になったら、水槽内の海水をビニールチューブでゆっくりと抜き取り、その後、曝気しておいた海水（以後、曝気海水とよぶ）と置換することによって貧酸素化した海域の底層への酸素供給を模擬した。ここで、海水中内での生物学的な酸素消費の影響を除くために、曝気海水には精製水にアクアマリンS（八洲薬品（株））を溶かして塩分を32psuに調整した人工海水を用いることとした。

実験では、海水中のDO濃度・pH・ORP・アンモニア態窒素濃度・硫化物イオン濃度の時間変化を計測した。DO濃度の計測には、水槽内にHACH社製の蛍光式溶存酸素計（HQ40d）を設置して、曝気海水を供給してから5分間隔で連続計測した。pHとORPは、東亜DKK社製のポータブルpH計HM-30P、ポータブルORP計RM-30Pを用いて1日毎に計測した。硫化物イオン濃度とアンモニア態窒素濃度は、一日毎に水槽内の海水をシリンジで採水し、メチレンブルー法によって硫化物イオン濃度を、また、インドフェノール法によってアンモニア態窒素濃度を定量した。ここで、シリンジにはミニザルトを連結しておき、海水を濾過した。

実験中は、サーモスタットを用いて水槽内の水温を約25℃の一定に保った。また、海水中の水質の濃度を均一にするためにギアポンプ（PE1012N：アズワン（株））を用いて製作した循環装置によって、堆積物を乱さない



(a) 装置稼働前



(b) 装置稼働2分後

写真-1 循環装置によるウラン溶液の混合状況

程度に海水を混合させた。さらに、気液界面での酸素交換の影響を除去するため、佐々木ら（2006）の実験を参考にして水面を流動パラフィンで覆った。

実験条件として、表-1に示すようにCASE-A～Cの3種類の実験を実施した。CASE-Aは、堆積物に曝気海水を供給したもので、実際の海域に酸素供給した場合の酸素消費特性について検討するものである。CASE-Bは、堆積物の化学的な酸素消費特性について検討するために、曝気海水で置換する前にホルマリン濃度が5%となるようにホルマリンを添加して一定期間放置し、堆積物中の生物活性を抑制した。CASE-Cは、海水中の酸素消費を検討するものである。本研究では、各実験水槽内における酸素消費が表-1に示すような反応形態で行われると仮定して検討する。

(2) 実験装置の動作確認

循環装置による海水の混合状況と流動パラフィンによる酸素の取り込み抑制効果について検証するため、ウラン溶液を用いた染料の混合実験と曝気実験を実施した。

a) 染料の拡散実験

循環装置による海水の混合状況を確認するために、循環装置を稼働する前の水槽内にウラン溶液を数滴たらしおき、循環装置を稼働させた時のウラン溶液を混合の様子を確認した。写真-1は、循環装置を稼働する前と装置稼働後3分経過した時点のウラン溶液を混合の様子を示す。実験水槽の海水容量10ℓに対してギアポンプの海水交換能力は0.9ℓ/minであったが、循環装置によ

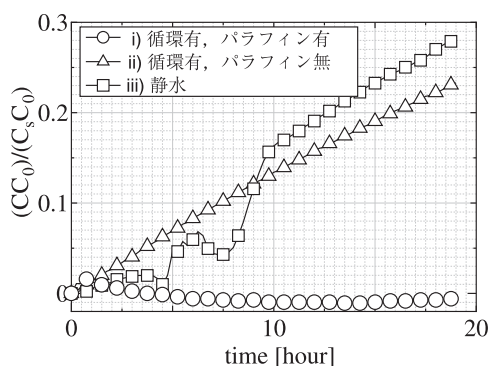


図-2 パラフィンの有無による酸素取り込みの比較

る海水の混合効果によって、およそ3分程度で水槽内の海水が均一に混合されることが確認できた。また、実験中の目視観測によると、堆積物をかき乱すことなく混合できていたことも確認した。

b) 曝気実験

流動パラフィンによる大気からの酸素の取り込み抑制効果について検討するため、曝気実験を実施した。検討方法として、窒素ガスによってDO濃度を1.0mg/lに調整した水道水を水槽に注ぎ、i) 循環装置を稼動しパラフィンで覆った場合、ii) 循環装置を稼動しパラフィンで覆っていない場合、iii) 静水状態でパラフィンなし、のDO濃度の時間変化を計測した。図-2に、DO濃度の時間変化を示す。ここで、縦軸は無次元DO濃度であり、 C はDO濃度、 C_s は飽和DO濃度、 C_0 は初期DO濃度である。図より、水面をパラフィンで覆っていないii)とiii)は、大気からの取り込みによって海水中のDO濃度が増加している。一方で、水面をパラフィンで覆っているi)は、DO濃度の増加がほとんど認められなかった。このことから、流動パラフィンで水表面を覆うことによって、大気からの酸素の取り込みを抑制できることが確認できた。

また、ii)とiii)のDO回復曲線を比較すると、循環装置がないiii)は海水中にDOの濃度勾配が生じているため不規則に変動しながら回復しているのに対して、循環装置を稼動しているii)はDO濃度が均一に混ざり合っているため変動することなくDO濃度が回復している。このことから、循環装置によって海水が均一に混合することの有効性が確認できた。

3. 実験結果

(1) DO濃度の時間変化

表-2に、実験開始前の水槽内の水質と供給した曝気海水の水質を示す。実験開始に際しては、堆積物を採取した日の底層環境を基に決定した。ここで、CASE-Bの塩分が25psuとなっているのは、ホルマリンを添加したこ

表-2 実験開始前の水槽内の水質と供給した海水の水質

		DO濃度 [mg/l]	pH	ORP [mV]	塩分 [psu]	硫化物イオン濃度 [mg/l]
実験開始前の水質	CASE-A	0.39	7.55	-325	29.7	6.03
	CASE-B	0.43	7.36	-173	25.3	7.34
供給した人工海水の水質		8.71	8.60	251	31.8	0.0

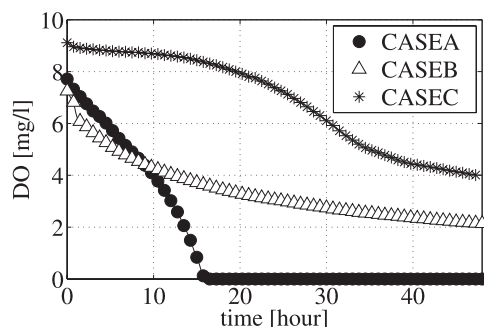


図-3 各実験ケースにおけるDO濃度の時間変化

とによるものである。図-3に、各実験水槽内で計測されたDO濃度の時間変化を示す。CASE-AとCASE-BのDO濃度は、酸素供給を実施してから10時間後まで急激に低下している。生物学的な影響を除いているCASE-BのDO濃度が低下していることから、CASE-AとBは酸素供給直後に堆積物中の化学的な酸素消費要因によって海水中の酸素が消費されたものと考えられる。その後、CASE-AのDO濃度はほぼ同じ速度で低下し、実験開始15時間後には海水中の溶存酸素が無くなったが、CASE-BのDO濃度は実験開始約40時間以降は低下しなくなった。一方で、海水中の生物学的な酸素消費を抑えるために人工海水を用いて実験を実施したが、CASE-CのDO濃度の時間変化によると、実験開始20時間後に低下していることが確認できる。詳細は不明であるが、これは水槽の表面に生物膜が生成され海水中のDO濃度が消費されたのではないかと考えられる。このため、本来ならばCASE-Cにホルマリンを添加して海水中の生物活性を抑えたコントロール実験を実施して海水中の酸素消費に及ぼすホルマリンの影響について検討しておく必要があるが、今回の実験では実験開始から20時間程度までは海水中で酸素はほとんど消費されていないため、CASE-Aの反応時間内では海水中の酸素消費は無かったものと仮定する。

(2) 水質の時間変化

図-4に、各水槽内の水質の時間変化を示す。pHは、微生物による有機物分解にともなって放出されるCO₂によって低下する(有田ら, 1998)ため生物活性に関連する指標として考えられる。生物学的な酸素消費要因が考えられるCASE-A、Cともに48時間後にpHの値が低下していることが確認できる。生物活性を除いたCASE-BのpHの

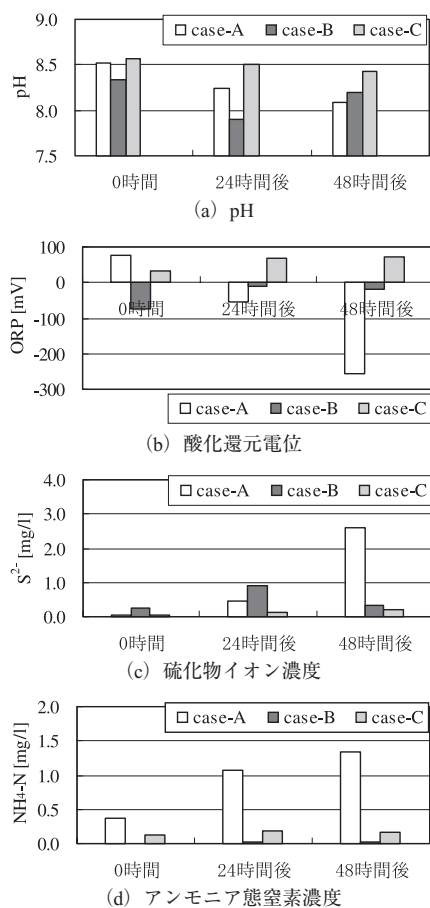


図-4 水質の時間変化

値も低下しているが、CASE-A、Cと比べると低下量は小さいようである。ただし、24時間後のCASE-BのpHの値が小さくなっているのは、堆積物中の残存するホルマリンが海水中に溶出し海水中のpHを低下させたものと考えられる。

次に、酸化還元電位をしてみる。実験終了時まで酸素が残っているCASE-Cは48時間経過しても正の値を示している。一方で、20時間後には海水中のDO濃度が0mg/lとなったCASE-Aは24時間後には負の値となり、48時間後には-200mV以下の値を示した。CASE-Aの硫化物イオン濃度を見ると、徐々に海水中の硫化物イオン濃度が高くなっており硫酸還元菌による嫌気反応が確認できる。

生物的影響が含まれるCASE-Aと含まれないCASE-Bのアンモニア態窒素濃度の変化について比較すると、CASE-Aは時間の経過とともにアンモニア態窒素が増加しており、堆積物からの溶出が確認された。

上記の水質項目から、各実験水槽内でのそれぞれの傾向の違いが見られたが、一日毎の計測であった詳細な検

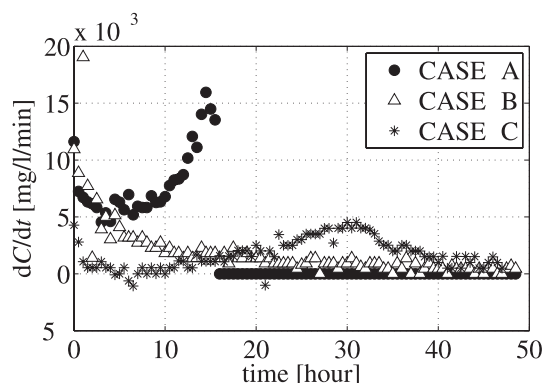


図-5 単位体積あたりに消費された酸素量の時間変化

討ができなかった。今後、堆積物の酸素消費特性について詳細な検討をするためには、水質の計測間隔を短くして酸素消費過程と水質の時間変化について検討する必要がある。

4. 堆積物の酸素消費特性

実験で得られたDO濃度の時間変化から、計測時間間隔毎に水槽内で消費された酸素量を求めた。図-5に、各実験ケースにおいて単位時間・単位堆積あたりの酸素消費量の時間変化を示す。図-5の酸素消費量は、各水槽内で生じる酸素消費要因の和を表している。そこで、堆積物中で生じる生物学的な酸素消費と化学的な酸素消費に分解するために、表-1の各水槽における各酸素消費要因の有無の関係から次式のように、(1) 堆積物による生物学的な酸素消費フラックスと(2) 化学的な酸素消費フラックスを求めた。

$$\Delta F_b = \left(\frac{dC_A}{dt} - \frac{dC_B}{dt} - \frac{dC_C}{dt} \right) \cdot V/A \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta F_c = \frac{dC_B}{dt} \cdot V/A \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 ΔF_b ：生物学的な要因による酸素消費フラックス、 ΔF_c ：化学的な要因による酸素消費フラックス、 C_A , C_B , C_C ：CASE-A, CASE-B, CASE-CのDO濃度、 V は水体积、 A は堆積物の表面積、DO濃度の dt は計測時間間隔である。

上記の操作により、堆積物中の酸素消費の生物学的要因と化学的要因に分離した酸素消費フラックスの時間変化を図-6に示す。同図より、酸素供給初期は化学的な酸素消費が支配的であり、その後、化学的な酸素消費は低下しする。一方で、生物学的な酸素消費は時間の経過とともに徐々に大きくなっていることが確認できる。また、それぞれの要因が支配的となったときの酸素消費フラックスは同程度である。

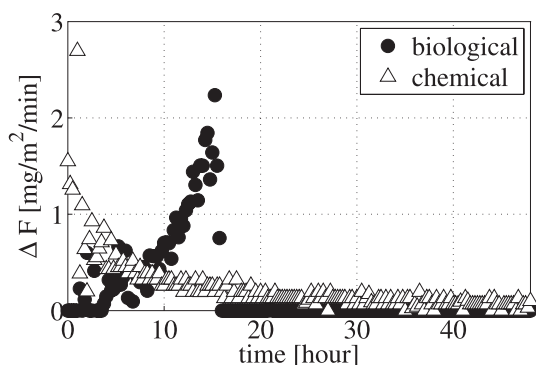


図-6 酸素消費要因毎の酸素消費フラックスの時間変化

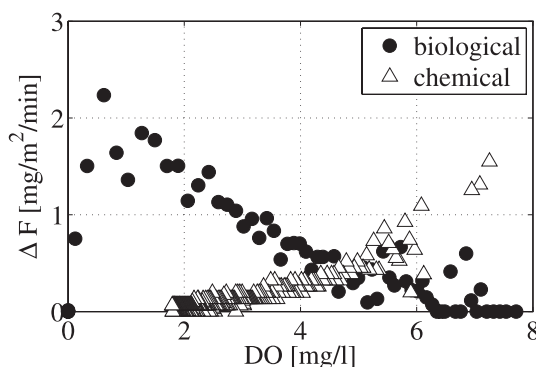


図-7 酸素消費フラックスとDO濃度の関係

続いて、各酸素消費フラックスと海水中のDO濃度との関係を図-7示す。化学的酸素消費は直上水中のDO濃度と相関を有しており、直上水中のDO濃度に依存する一時反応の形を有している。酸化反応などの化学的な反応は一次式で定式化される(宗宮ら, 1997)ため、このことから、本研究で実施した実験結果の妥当性が確認された。

5. まとめ

貧酸素化した現地海域の堆積物を用いて還元的な海底環境を水槽内に創出し、その後、堆積部の直上水中に酸素供給を実施した結果、堆積物の酸素消費特性として、

供給直後は堆積物の化学的酸素消費によって急激に酸素が低下し、その後、酸素が無くなるまで生物的な酸素消費要因が支配的となることが明らかとなった。また、それぞれの要因による酸素消費フラックス量を求めた結果、支配的となった時のフラックス量は同程度であり、生物・化学的な要因が酸素消費に及ぼす影響は時間的な違いはあるものの量的には同程度であることが明らかとなった。この結果、酸素消費フラックスは時間的に変化するため、酸素供給による貧酸素化対策を実施する場合、時間的に変化する支配的な酸素消費要因に対して個別に対策を実施すべきであることが示唆された。

謝辞: 本研究を行うにあたり、前期博士課程の岸川真由美さんにはご協力して頂きここに感謝の意を表します。なお、本研究は日本科学振興機構平成21年度シーズ発掘試験A(課題番号: 11-013)による補助を受けたことを付記する。

参考文献

- 有田正光・池田裕一・中井正則・中村由行・道奥康治・村上和男(1998): 水圏の環境, 東京電機大学出版局, p. 26.
- 遠藤 徹・重松孝昌(2009): 港湾海域における底質の酸素消費特性の季節変化に関する研究, 海岸工学論文集, 第56巻, pp. 1051-1055.
- 佐々木 淳・前田周作(2006): 酸素消費速度に着目した干潟・浅瀬の環境評価, 海岸工学論文集, 第53巻, pp. 1046-1050.
- 菅原庄吾・鮎川和泰・千賀有希子・奥村 稔・清家 泰(2010): 差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.
- 宗宮 功・津野 洋(1997): 水環境基礎化学, コロナ社, pp. 37-40.
- 中村由行(1993): 底質の酸素消費過程における濃度境界層の役割, 水環境学会誌, 第16巻, 第10号, pp. 732-741.
- 星加 章・谷本照巳・川名吉一郎(1989): 燧灘海域の底層環境における酸素消費速度, 水質汚濁研究, Vol. 12, No. 7, pp. 423-430.
- Hayakawa, Y., K. Hayashizaki and K. Watanabe (1999): Measurement of dissolved oxygen consumption rates by bottom sediment in an estuary, J. National Fisheries Univ., Vol. 48(1), pp. 73-80.