

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：24402

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760400

研究課題名(和文) 貧酸素環境下における海底堆積物の生物・化学的酸素消費に関する研究

研究課題名(英文) A study on chemical and biological oxygen consumption of the seabed sediment under the hypoxic condition

研究代表者

遠藤 徹 (Endo, Toru)

大阪市立大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：00527773

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：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の解決には、堆積物の酸素消費特性を要因毎に把握することが重要となる。本研究では、有機物分解により酸素が消費され二酸化炭素が放出されることに着目し、全酸素消費から生物学的な要因を分画することを目的とした。まず、水中CO<sub>2</sub>濃度を計測するために通気性撥水チューブを用いた計測装置を作成し、その有効性を検証した。pH変化、室内曝気および炭酸水滴定によるCO<sub>2</sub>濃度の変動実験の結果、本装置の計測精度や反応速度について確認した。その後、堆積物を敷いた水槽内のDOとCO<sub>2</sub>の時間変化を同時計測し、DO消費量とCO<sub>2</sub>生成量の関係から生物学的な反応を分離することができた。

研究成果の概要(英文)：It is important to understand each factors of sediment oxygen consumption in order to improve hypoxia at sea bottom in enclosed coastal seas. The purpose of this study was to separate biological factor from sediment oxygen consumption (SOC) by examining DO consumption and CO<sub>2</sub> production associated with organic matter decomposition. A CO<sub>2</sub> meter in water using water-resistant breathable tube was developed and laboratory experiments were conducted for verification of the effective of this method. First, we measured the time variations of CO<sub>2</sub> concentration in water altered by controlling pH, by aerating and by adding soda, and checked the measuring precision and responsivity of this measuring method. Next, we recognized the biological reaction of SOC from relation between CO<sub>2</sub> production and DO consumption by measuring the time variations of CO<sub>2</sub> and DO concentrations in water above sediment at the same time.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・水工学

キーワード：堆積物の酸素消費 有機物分解 水中二酸化炭素濃度 生物学的酸素消費 化学的酸素消費

### 1. 研究開始当初の背景

閉鎖性海域では、密度成層が発達する夏季になると鉛直方向の海水混合が阻害されるため、底層への酸素供給が低下する。このため、底層水は慢性的な貧酸素状態に陥り、周辺海域の生態系や水質に深刻な影響を及ぼしている。底層水の貧酸素化を改善するために、酸素供給装置によって底層水を直接曝気する技術や流動促進装置によって海水を混合して底層への酸素供給する技術など、数多くの修復技術が提案されている。しかし、どのくらいの酸素を供給すれば貧酸素化が改善できるのかという酸素供給による改善効果については分かっておらず、これらの技術を実海域に適用するためには、酸素供給した場合に海底堆積物によって消費される酸素量を定量的に見積もることが重要となる。

このような背景の下、研究代表者は貧酸素海域の堆積物の酸素消費特性を明らかにするために、人為的に酸素を供給することができるチャンバー装置を製作し、貧酸素海域の堆積物の酸素消費速度を計測した。その結果、①堆積物が直上水中の酸素を消費する過程で堆積物の酸素消費速度は時間的に変化する、②貧酸素期の酸素消費量は、貧酸素化していない季節に比べて増大する、という特性を明らかにした。前者は、酸素消費堆積物中に混在する様々な酸素消費要因が環境に応じて変化しているためだと考えられる。具体的には、貧酸素化した海域には還元物質が発生しており、酸素を供給した直後は酸化反応により酸素が消費され、その後時間が経過すると生物活性が高まり、有機物分解による酸素消費が支配的になることが考えられる。後者は、季節によって堆積物を取り巻く環境条件（酸素濃度・水温など）が異なるため、酸素消費要因の影響度が変化しているものと考えられる。例えば、海底に酸素がある冬季には、化学的酸素消費要因である還元物質がほとんど存在しないため酸素消費量は小さくなる。以上のように、貧酸素環境下に酸素を供給した場合の酸素動態を正確に評価するためには、様々な要因が混在している見かけの酸素消費量ではなく、それぞれの酸素消費要因を考慮して、その時の環境に応じて変化する酸素消費特性を解明する必要がある。

### 2. 研究の目的

堆積物の見かけの酸素消費から生物学的な酸素消費要因を分画するため、本研究では以下の項目を目的とした。

- (1) 水中の二酸化炭素濃度を計測する装置を作成し、その有効性について検証する。
- (2) 堆積物による酸素消費量と二酸化炭素生成量について整理し、見かけの酸素消費から生物学的な酸素消費要因を分画する。

### 3. 研究の方法

#### (1) CO<sub>2</sub>計測装置の有効性検証

水中の CO<sub>2</sub>濃度を直接的かつ連続的に計測

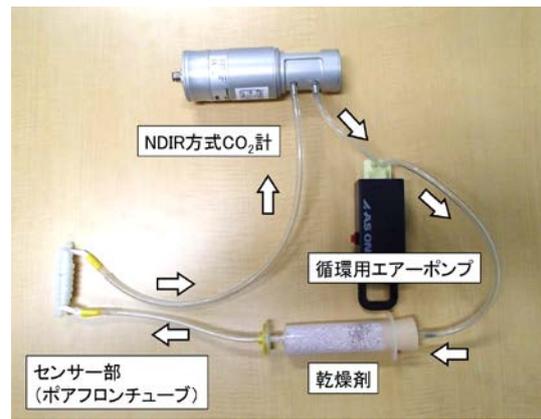


図1 水中 CO<sub>2</sub>計測装置

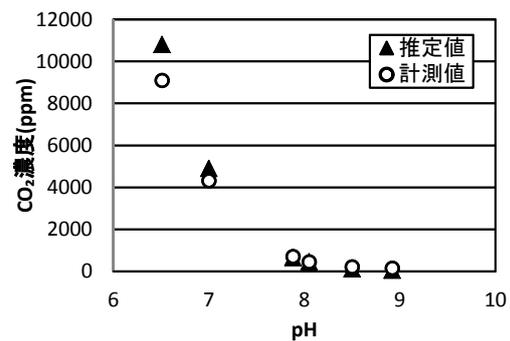


図2 水中 CO<sub>2</sub>計測装置

するために、図1に示すような計測装置を製作し、その室内実験によりその有効性について検討した。本装置は、ポアフロントチューブ製のセンサー部と非分散型 CO<sub>2</sub>計をビニールチューブで連結している。ポアフロントチューブは通気性と撥水性を有しており、センサーを水中に浸けるとセンサー内外でガスのみが交換可能となる。このため、気液平衡により水中 CO<sub>2</sub>濃度と等しくなったセンサー内の CO<sub>2</sub>濃度を計測することができる。本装置の有効性を検証するために、①pH変化に伴う水中 CO<sub>2</sub>濃度計測実験、②室内曝気による水中 CO<sub>2</sub>濃度計測実験、③高濃度炭酸水の滴定による CO<sub>2</sub>濃度計測実験、の3種類に実験を実施し、本装置の計測精度と反応速度について検討した。

#### (2) 堆積物の酸素消費・二酸化炭素生成実験

堆積物の酸素消費量と二酸化炭素生成量の関係から、有機物分解に伴う生物学的な酸素消費要因について分画するため、堆積物を敷いた水槽内の CO<sub>2</sub>濃度と DO濃度を同時に計測した。

### 4. 研究成果

#### (1) CO<sub>2</sub>計測装置の有効性検証

##### ①pH変化に伴う水中 CO<sub>2</sub>濃度計測実験

水中の CO<sub>2</sub>濃度は化学平衡の関係から、pHによって変化する。そこで、ビーカー内の pHをリン酸溶液と水酸化ナトリウム溶液で変

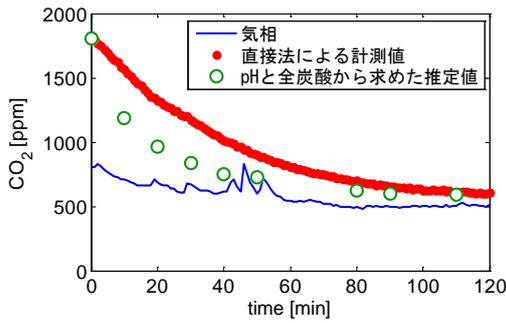


図3 水中 CO<sub>2</sub> 計測装置

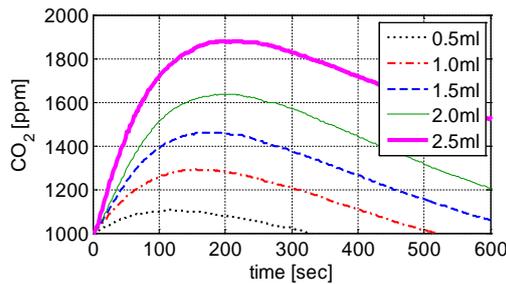


図4 水中 CO<sub>2</sub> 計測装置

化させることで水中 CO<sub>2</sub> 濃度を変化させた時の計測値を図2に示す。図2には比較のため、全炭酸濃度と pH から推定した推定値も示す。推定値、計測値ともに、水中 CO<sub>2</sub> 濃度は酸性側になると値が上昇し、アルカリ性になると値が小さくなっていることが確認できる。このことから、pH と炭酸種 (CO<sub>2</sub>、HCO<sub>3</sub><sup>3-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) の存在比に関する定性的な関係を捉えていることが確認でき、本装置により水中の CO<sub>2</sub> を直接的に計測できていることが確認された。

#### ②室内曝気による水中 CO<sub>2</sub> 濃度計測実験

高濃度 CO<sub>2</sub> 溶液をエアープンプで室内曝気した場合に室内の CO<sub>2</sub> 濃度に収束する過程を計測した。本装置による計測値と全炭酸と pH から求めた推定値、室内の CO<sub>2</sub> 濃度の時間変化を図3に示す。水中 CO<sub>2</sub> 濃度の初期濃度は、計測値、推定値ともに約 1800 ppm であった。その後、室内曝気により徐々に濃度が低下し、完全には収束に至っていないが 120 分経過後には室内の CO<sub>2</sub> 濃度に漸近していることが確認できる。一方、計測値の時間変化曲線は推定値の時間変化曲線より応答速度が遅いことが確認できる。これは、本計測手法はセンサー内外での気液平衡に時間を有するためである。しかし、全炭酸の計測には 1 試水につき約 5 分程度の時間を有するため、連続的に水中の CO<sub>2</sub> 濃度をモニタリングするのは困難である。したがって、本計測装置は推定法に比べ反応速度は劣るものの、時間変動を捉える意味では有効であることが確認できた。

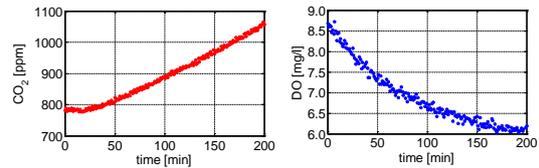


図5 堆積物上の水中の水質の変化  
(左: CO<sub>2</sub>、右: DO)

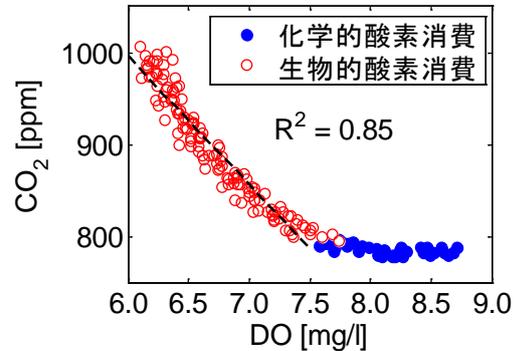


図6 水中 CO<sub>2</sub> 計測装置

#### ③炭酸水滴定による CO<sub>2</sub> 濃度計測実験

センサー部の応答速度を確認するため、室内曝気している水中に高濃度炭酸水を段階的に滴定した場合の時間変化について確認した。実験中はエアープンプでビーカー内を常に曝気し、ビーカー内に炭酸水を 0.5 ml から 2.5 ml まで段階的に滴定することで、水中の CO<sub>2</sub> 濃度が上昇し、ピークに達してから下降するまでの時間変化を図4に示す。計測値がピークに達する時間は、滴定量によって若干異なるが、2、3 分程度であった。今回の検証実験では反応速度の確認のため高濃度の炭酸水を滴定して急激な時間変化を計測したが、沿岸域の炭素循環を対象とした場合、実際の海域で本実験のような急激な濃度変化が起こることは少ないため、本手法の反応速度でも沿岸域の炭素循環機構の解明に適用可能であると考えられる。

#### (2) 堆積物の酸素消費・二酸化炭素生成実験

堆積物の有機物分解による CO<sub>2</sub> の生成過程について検討するため、堆積物を敷いた水槽内の CO<sub>2</sub> 濃度を計測した。図5に、堆積物直上水中の CO<sub>2</sub> 濃度、DO 濃度の時間変化を示す。水中の CO<sub>2</sub> 濃度は実験開始後 20 分程度は変化が見られないが、その後、有機物分解に伴い増加していることが確認できる。一方、DO 濃度は実験開始から低下していることが確認できる。これは、実験開始前に水を注いだ影響により堆積物が巻き上がり、実験開始時に化学的な酸素消費が生じたものと思われる。このため、実験開始直後は水中 CO<sub>2</sub> が変化していないにも関わらず、DO が消費されたものと考えられる。その後、実験開始 20 分程度で DO の消費速度が変化しており、この間に系内で生じている支配的な酸素消費形態が

化学作用による形態から有機物分解による生物的な形態へと変化したものと考えられる。

図 6 に、DO 濃度と CO<sub>2</sub> 濃度の関係を示す。ここで、上記の結果から、CO<sub>2</sub> 濃度の変化がない時間帯を化学的酸素消費、変化が見られた時間帯を生物的酸素消費が生じているものとした。図 6 によると、生物的酸素消費と考えられる時間帯では両者に負の相関がみられ、生物活性による有機物分解に伴い酸素が消費され二酸化炭素が生成するという反応が確認できた。有機物分解に伴う CO<sub>2</sub> 生成量と O<sub>2</sub> 消費量を見積ると、有機物分解によって生成された二酸化炭素は約  $9.5 \times 10^{-3}$  mM、消費された酸素は約  $62.5 \times 10^{-3}$  mM となり、酸素消費量のほうが 1 オーダー大きい値を示した。一般的に有機物分解によって生成される二酸化炭素と消費される酸素のモル比は 1 対 1 として考えられるが、本実験結果では酸素消費に対して二酸化炭素の生成が少なく見積もられた。この原因として、本装置で計測されるのは溶存態の CO<sub>2</sub> であるため、排出された CO<sub>2</sub> が溶液内で重炭酸と炭酸イオンに解離したこと、また、本実験で生物的酸素消費と仮定した時間帯においても堆積物間隙層中の化学的酸素消費が影響していたことなどが考えられる。ただし、本実験では有機物分解による CO<sub>2</sub> 生成量と O<sub>2</sub> 消費量に関する詳細な検討まで至らなかったため、今後、有機物量や水温など実験条件を変化させた実験などにより、両者の関係に関する詳細な検討が必要が課題であると言える。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① 遠藤 徹、田中俊行、大谷壮介、藤田哲朗、矢持 進、通気性撥水チューブを用いた水中二酸化炭素濃度の計測手法の有効性検証、土木学会論文集 B2 (海岸工学)、査読有、Vol.69、No.2、2013、pp.1251-1255、DOI: [http://dx.doi.org/10.2208/kaigan.69.I\\_1251](http://dx.doi.org/10.2208/kaigan.69.I_1251)

〔学会発表〕 (計 1 件)

- ① 遠藤 徹、田中俊行、大谷壮介、藤田哲朗、矢持 進：通気性撥水チューブを用いた水中二酸化炭素濃度の計測手法の有効性検証、第 60 回海岸工学講演会、2013 年 11 月 13 日から 15 日、九州大学医学部百年講堂

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)

- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

遠藤 徹 (ENDO, Toru)

大阪市立大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：00527773

##### (2) 研究分担者

なし

##### (3) 連携研究者

なし