



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	微小電極を用いた河川底泥中の基質消費機構の解析
Author(s)	小林, 智明; 中村, 吉志; 佐藤, 久
Description	第9回衛生工学シンポジウム (平成13年11月1日 (木) -2日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 2 環境保全 . P2-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 9, 88-92
Issue Date	2001-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7150
Type	departmental bulletin paper
File Information	9-2-2_p88-92.pdf



2-2

微小電極を用いた河川底泥中の基質消費機構の解析

小林智明、中村 吉志、佐藤 久 (八戸工業大学)

1. はじめに

人々の生活および産業活動により排出された排水の多くは、一部は処理され、一部は未処理のまま河川に流れ込む。河川の自浄能をこえて汚濁物質が排出された場合には河口付近の感潮域にまで汚濁物質が到達する¹⁾。感潮域は外洋と陸域、大気と底面に囲まれ、これらの境界を通して絶え間なく運動量、熱、海水、淡水やその他種々の物質のやり取りを行っている²⁾。この結果、感潮域の水中や底泥内では物理学的にも、化学的にも、生物学的にも、複雑な内部構造が形成される。例えば、感潮域内では塩分が時間的に変化しており、生物の生存にきわめて厳しい状況が形成され、海域や淡水域とは異なった状況が作り出される。また、海水に含まれる硫酸塩(SO_4^{2-})が底泥内の嫌氣的領域で還元され、生物にとって有害である硫化水素(H_2S)が発生することも考えられる。底泥内には極めて多種多様な微小動物や微生物が高密度に生育するため、代謝機能は多様でその活性は高い。そのため、 H_2S の他にもアンモニア(NH_4^+)、亜硝酸(NO_2^-)、メタン(CH_4)等の還元性物質も生産され、その一部が河川水中に溶出する場合がある。水深の浅い沿岸域や湖沼では、底泥からの窒素やリンといった栄養塩の溶出が水圏の富栄養化を進行させる重要な要因であることは、かなり以前から指摘されてきた。従って、河川感潮域においても底泥表面における栄養塩の動態は、水域全体における物質循環に対して大きな影響を与えていると考えられる。

現在のところ、有機物の沈降・堆積から栄養塩の溶出に至るまでの一連の過程については不明な点が多く、それらの測定方法も確立されていない²⁾。一般に全反応速度を計算する方法としては、底泥の一部をその直上水とともに閉鎖系に保ち、直上水中の溶存物質濃度の時間変化を測定する方法が用いられてきた。この方法は広い範囲での平均的な反応速度を求める場合には適しているが、空間的な不均一性の解析や底泥内で生ずる反応経路の詳細な解析には適していない。後者のような解析を行う場合には、微小電極が有効な手段となる。微小電極は感応部が僅か数 μm のセンサーであり、測定に先立ち底泥の前処理を必要としない、空間分解能が高い(数 $10\mu\text{m}$)、時間分解能が高い(数s)、底泥の構造を攪乱する可能性が少ない、等の理由から、底泥内および底泥近傍の O_2 濃度分布を測定する方法として現在最も信用できる方法である²⁾。微小電極を用いて測定された液本体と底泥表面の間の濃度勾配と拡散係数から、反応速度を計算することが可能である。de Beer *et al.*³⁾は、 O_2 および NH_4^+ 微小電極を用いて湖沼底泥内の O_2 および NH_4^+ 濃度分布を測定し、底泥内の NH_4^+ 消費速度を算出した。その結果、 NH_4^+ の消費は表層の好氣的な領域に限られたこと、シルト状の底泥内では NH_4^+ の消費と生成が見られたのに対し、砂状の底泥では生成は見られなかったことを明らかにしている。

そこで本研究では、青森県八戸市内を流れる新井田川の河川感潮域に存在する底泥内の O_2 および NH_4^+ 濃度分布を測定した。 O_2 および NH_4^+ 濃度分布の測

定には O_2 および NH_4^+ 微小電極を用いた。各濃度分布から、反応速度を求め、底泥への光の照射が各濃度分布や各反応速度に及ぼす影響を検討した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 河川水質の測定

2001年4月から8月の間に河川水水質を測定した。測定地点は青森県八戸市内を流れる新井田川の河口付近に架かる柳橋から約100m上流の感潮域とした。水質測定項目は NH_4^+ 、 NO_2^- 、硝酸(NO_3^-)、 SO_4^{2-} 、BOD、COD、 O_2 、pH、水温とした。 NH_4^+ はインドフェノール青吸光光度法⁴⁾により、 NO_2^- 、 NO_3^- 、および SO_4^{2-} は陰イオン分析用カラム(Shim-pack IC-A1 : Shimadzu)を装備したイオンクロマトグラム(HIC-6A : Shimadzu)により、 O_2 はDOメーターにより、pHおよび水温はpHメーターにより、それぞれ測定した。

2.2 微小電極を用いた河川底泥内 O_2 および NH_4^+ 濃度分布の測定

底泥の採取は容積50mlのプラスチック製シリンジ(直径3cm)を長さ約5cmに切断し筒状にした、底泥サンプラーを用いて行った。底泥の形状を崩さぬように底泥サンプラーを底泥に約4cm挿入し、上部および下部を密閉することで底泥を採取した。底泥上部には河川水を満たした。これを直ちに実験室に持ち帰り、測地用培地を満たしたフローセル(容積 ; 約800mL)内に、底泥表面がフローセルの底面と同じ高さになるように底泥サンプラーを固定した。測定用培地の組成は、 $C_6H_{12}O_6$ (420 μ M)、 NH_4Cl (50 μ M)、 $NaNO_3$ (100 μ M)、 Na_2HPO_4 (570 μ M)、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (84 μ M)、 $CaCl_2$ (200 μ M)、EDTA(270 μ M)とし、pHを7.0に調整した。エアポンプとパスツールピペットを用いて水面に空気を吹き

付け、測定用培地に約2cm/sの流速を与えた。フローセルは幅6cm高さ3cmのドーナツ型の水路であり、測定用培地はよどみなく循環した。フローセル内で底泥を約15h馴養した後、本研究室においてを製作した O_2 微小電極⁵⁾および NH_4^+ 微小電極^{6, 7)}を用いて河川底泥内の O_2 および NH_4^+ 濃度分布を測定した。微小電極はマイクロマニピュレーター (MMスタンダードZ昇降ステージMM-60V-H1およびX・YステージMM-60X・Y-H1 : 中央精機株式会社) に固定し、コントローラドライバ(CAT-D : 中央精機株式会社)により制御した⁸⁾。全ての測定は河川水の水温を $20 \pm 1^\circ C$ に保ち行った。

測定した濃度分布から、底泥単位表面積当たりの基質消費速度($J[\mu mol/cm^2/h]$)を、活性汚泥表面と液本体間に存在する濃度拡散層内の基質濃度分布を濃度勾配として、Fickの拡散方程式から算出した⁶⁾。また、測定した濃度分布より活性汚泥単位体積当たりの基質消費速度($R[\mu mol/cm^3/h]$)の分布を算出した⁶⁾。20 $^\circ C$ における O_2 、 NH_4^+ 、および NO_3^- の拡散係数は、それぞれ $2.09 \times 10^{-5} cm^2/s$ 、 $1.39 \times 10^{-5} cm^2/s$ 、および $1.23 \times 10^{-5} cm^2/s$ とした⁶⁾。

3. 結果と考察

3.1 河川底泥内の O_2 および NH_4^+ 濃度分布

Fig. 1Aに暗条件下での O_2 濃度分布および NH_4^+ 濃度(平均濃度 \pm 標準偏差)分布を示した。液本体中に約110 μ M存在した O_2 は底泥表面において約80 μ Mに減少し、深さ1,700 μ mの地点で枯渇した。液本体中に約20 μ M存在した NH_4^+ は深さ900 μ mの地点までは濃度に変化が見られなかったものの、これ以深では徐々に増加し、深さ2,500 μ mの地点では約25 μ Mに達した。しかしながら、底泥中においてかなりの部分の NH_4^+ は鉱物粒

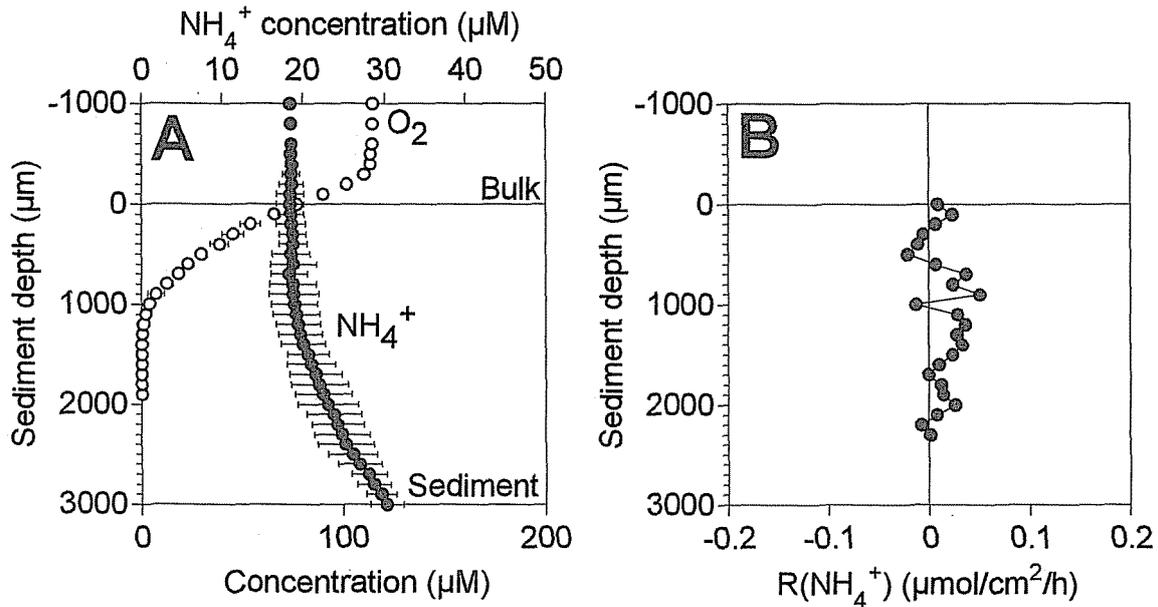


Fig. 1. Steady state concentration profiles of O_2 and NH_4^+ in the dark incubated sediment (A), and spatial distribution of the estimated volumetric rates of consumption and production of NH_4^+ (B). The points are measured means \pm standard deviations.

においてかなりの部分の NH_4^+ は鉱物粒子や有機物の凝集体の表面に吸着し、交換態として存在している²⁾。微小電極を用いて測定された NH_4^+ 濃度は溶存態であるため、底泥内の総 NH_4^+ 濃度はさらに高いと考えられる。膜表面に存在した濃度境界層内の濃度勾配から $J(\text{NH}_4^+)$ を求めた。暗条件下での $J(\text{NH}_4^+)$ は $0\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$ であった。このことから、液本体と底泥表面との間では NH_4^+ の移動はなかったことがわかった。しかしながら、底泥深部において NH_4^+ 濃度が徐々に増加していることから、嫌気的な深部では NH_4^+ が生成されているものの、底泥表層における硝化反応や同化反応により消費されたために、底泥外には放出されなかったことがわかった。さらに、Fig. 1Aに示した NH_4^+ 濃度分布から $R(\text{NH}_4^+)$ を求め、Fig. 1Bに示した。深さ600 μm から深さ1,700 μm の領域に NH_4^+ 消費活性が見られた。 O_2 が枯渇した深さ1,700 μm の地

点以深には顕著な NH_4^+ 消費活性は見られなかった。

Fig. 2Aに明条件下での O_2 濃度分布および NH_4^+ 濃度分布を示した。照射光強度は約 $1,900\mu\text{mol photons}/\text{m}^2/\text{s}$ であった。 O_2 濃度は表面から約200 μm 上の地点から増大し、深さ400 μm の地点で最大となり、これ以深では減少し、深さ約2,300 μm の地点で枯渇した。最大 O_2 濃度は約160 μM であった。液本体中に約20 μM 存在した NH_4^+ は底泥表面から深さ700 μm の地点までは濃度に変化が見られなかったものの、これ以深では徐々に増加し、深さ2,500 μm の地点では約35 μM に達した。膜表面に存在した濃度境界層内の濃度勾配から $J(\text{NH}_4^+)$ を求めた。暗条件下での $J(\text{NH}_4^+)$ は $0.001\mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{h}$ であった。このことから、液本体から底泥に向かい NH_4^+ が移動していた、すなわち、底泥内では底泥深層で生成された NH_4^+ のみならず液本体から輸送された NH_4^+ をも消費して

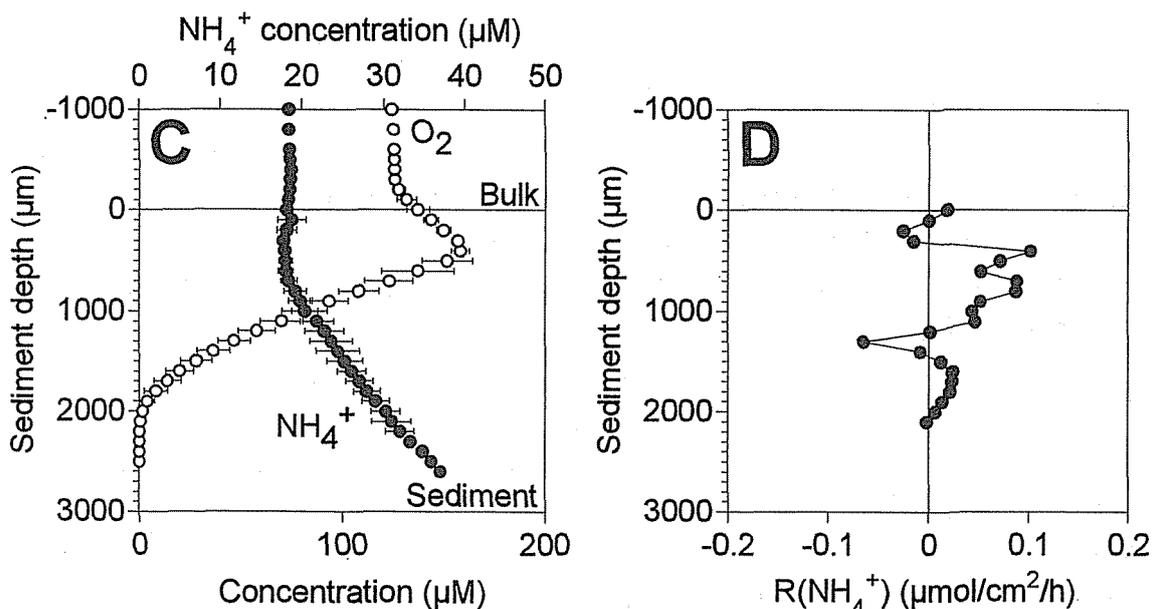


Fig. 2. Steady state concentration profiles of O_2 and NH_4^+ in the light incubated sediment (A), and spatial distribution of the estimated volumetric rates of consumption and production of NH_4^+ (B). The points are measured means \pm standard deviations. Incident irradiance was $1,900 \mu\text{mol photons}/\text{m}^2/\text{s}$.

いることがわかった。さらに、Fig. 2Aに示した NH_4^+ 濃度分布から $R(NH_4^+)$ を求め、Fig. 2Bに示した。 NH_4^+ 消費活性は深さ $400 \mu\text{m}$ から深さ $2,000 \mu\text{m}$ の領域にみられ、深さ $400 \mu\text{m}$ から深さ $1,100 \mu\text{m}$ の領域において高かった。

以上の結果から、底泥表層の僅か数mmの領域における O_2 の分布が、底泥からの NH_4^+ の溶出に大きな影響を与えることがわかった。小池ら²⁾によれば、海域においては有機態窒素化合物が水中から底泥へ沈降することで、底泥表面に窒素が供給される。底泥に供給された高分子化合物は微生物群集により分泌される菌体外酵素により低分子化合物に加水分解され、アミノ酸等の溶存有機態窒素化合物に変換された後、窒素代謝の基質として利用される。有機態窒素化合物の一部は NH_4^+ にまで無機化される。高分子化合物は底生動物群集によっても尿素や NH_4^+ に変換される。

NH_4^+ の一部は微生物群集により同化され、再び有機態窒素化合物に合成される。また、 NH_4^+ の一部は硝化細菌により亜硝酸(NO_2^-)や硝酸(NO_3^-)に酸化される。嫌氣的条件下では、生成された NO_2^- や NO_3^- は微生物群集の作用により異化的に窒素ガス(N_2)に還元される。 N_2 を利用できる生物は極めて限られているため、 N_2 にまで還元する脱窒反応は底泥内の窒素循環から窒素を本質的に離脱させる反応である。一方、 NO_2^- や NO_3^- は微生物群集の作用により異化的に NH_4^+ にも還元される。この場合は NH_4^+ が再び系内窒素循環に組み込まれるので、環境浄化という観点からは、脱窒反応により還元される NO_2^- や NO_3^- の割合が高い方が望ましい。本研究では底泥内の NH_4^+ の挙動のみを解析したが、以上のように底泥内の窒素循環の経路は極めて複雑であり、今後他の窒素化合物の挙動を併せて解析すること

が必要である。

4. 結論

本研究では、青森県八戸市内を流れる新井田川の河川感潮域に存在する底泥内の O_2 および NH_4^+ 濃度分布を測定し、各反応速度を求めた。これらの結果より、底泥への光の照射が各濃度分布や各反応速度に及ぼす影響を検討した。その結果、以下の結論を得た。

- 1) 底泥深層の嫌氣的領域では NH_4^+ が生成した。
- 2) 底泥に光を照射した場合にのみ底泥内において光合成が生じ、底泥表層の O_2 濃度が增大することがわかった。
- 3) O_2 濃度の増大は底泥深層で生成された NH_4^+ のみならず液本体から輸送された NH_4^+ をも消費した。

5. 参考文献

- 1) 宗宮 功 編 (1990) 自然の浄化機構、技報堂出版。
- 2) 小池 勲夫 編 (2000) 海底境界層における窒素循環の解析手法とその実際、社団法人産業環境管理協会。
- 3) de Beer, D., Sweerts, J-P. R. A. and van den Heuvel, J. C. (1991) Microelectrode measurement of ammonium profiles in freshwater sediments, *FEMS Microbiology Ecology*, **86**, 1-6.
- 4) 日本分析化学会北海道支部編 (1998) 環境の化学分析、三共出版株式会社。
- 5) Revsbech, N. P. (1989) An oxygen microelectrode with a guard cathode, *Limnol. Oceanogr.*, **34**(2), 474-478.
- 6) Okabe, S., Satoh, H. and Watanabe, Y. (1999) *In situ* analysis of nitrifying biofilms as determined by *in situ* hybridization and the use of microelectrodes, *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**(7), 3182-3191.
- 7) de Beer, D., Schramm, A., Santegoeds, C. M. and Kuhl, M. (1997) A nitrite microsensor for profiling environmental biofilms, *Appl. Environ. Microbiol.*, **63**(3), 973-977.
- 8) 佐藤 久、中村 吉志、小野 英樹 微小電極を用いた活性汚泥内の酸素消費機構の解析、水環境学会誌、投稿中。