有機汚濁が進む閉鎖性水域の嫌氣的・還元的条件下での水質動態

原田昌佳¹・平松和昭²・福田信二³

Dynamics of Water Qualities under the Anaerobic and Reductive State in an Organically Polluted Closed Water Body

Masayoshi Harada¹, Kazuaki Hiramatsu² and Shinji Fukuda³

Abstract: It is essential to study the mechanisms of the decomposition of anaerobic organic matter such as denitrification, iron reduction and sulfate reduction caused by oxygen depletion when considering the conservation and restoration of a closed water area under organic contamination. In this study, we observed the water quality of a reservoir with significant organic contamination due to humic acid, and evaluated quantitatively the water quality changes over time with respect to the oxidation reduction potential (ORP) as well as sulfides, ammonium nitrogen ($\text{NH}_4^+\text{-N}$), phosphate-phosphorus ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$), and sulfate ions (SO_4^{2-}) during an anoxic period. The study showed that the changes of the ORP under anaerobic conditions can be modeled using a logistic regression based on the number of consecutive anoxic days. It was suggested that the higher the initial concentration of nitrate nitrogen was, the smaller declining rate of the ORP was from an oxidized state to a reductive state. Furthermore, it was shown that the increase of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, and sulfides over time, as well as the reduction of SO_4^{2-} , can be evaluated using a linear regression based on the number of days elapsed in which both an ORP level of less than -200 mV and a dissolved oxygen level of 0 mg/l are sustained. The dynamics of inorganic nitrogen, phosphorus, and sulfur compounds can be estimated and predicted using the two above-mentioned regression models without any mathematical model on the complex biochemical processes. This is valid information for the analysis of aquatic environments, which can contribute to the conservation and sustainable management of closed water areas.

Keywords: Anoxic water; Dissolved oxygen; Oxidation-reduction potential; Sulfide; Nutrient salt

1 はじめに

有機汚濁が進む閉鎖性水域で憂慮すべき水環境問題は水域の貧酸素化・無酸素化である。これは、多量な懸濁態・溶存態物質に因る寡少な水中光環境が無光層や水温成層を形成する結果として生じる現象であり、水生生物の酸欠死、栄養塩類の溶出、硫化水素・メタンガスの発生、底質のヘドロ化などの更なる水環境の劣化に繋がる(有田, 1998; 永田ら, 2012; 山室ら, 2013)。これらの有機汚濁現象の多くは、水域の嫌氣的条件下で起こりうる生物化学的反応に起因し、例えば、鉄還元に伴うリン酸の溶出は富栄養化の加速の原因(武田, 2001)、また硫酸還元による硫化水素の発生はその毒性により水圏生態系へのダメージの直接的な原因(中村ら, 1997)となる。そのため、このような閉鎖性水域の水環境の保全・修復を考える上で、流域からの水質汚濁物質の流入負荷特性を把握するだけでなく、水域内部での生物化学的な物質循環を踏まえた水質動態を定量的に理解することは必要不可欠である。とくに、無酸素化を要因とする脱窒、鉄還元、硫酸還元などの嫌氣的有機物分解の発生メカニズムの定量的評価は重要な課題の一つといえる。

好気性微生物による有機物分解によって溶存酸素

(DO)が減少し、貧酸素化が進行すると、酸素を含む化合物を利用した還元半反応が、酸化還元電位(ORP)の高いものから低いものへと順に起こる。主な反応を電位の高い順に挙げると、二酸化マンガンの還元、脱窒と硝酸還元、鉄水和物の還元、硫酸還元、硫黄還元、メタン発酵、窒素固定などである(寒川・日色, 1996)。理論的には、水環境においてORPが測定されていれば、どの段階での還元半反応が起きているのかを知ることができる。しかしながら、実際の水域では、様々な微生物を介した反応を背景に、不特定多数の酸化還元反応が存在し、その反応系が明確でない。さらに、酸化還元状態の強度の尺度であるORPに関して、実水域レベルでの定量的な評価方法に関する知見も少ない。例えば、武藤・金(1986)は複数の河川を対象に温度、pH、DO、 H_2S 、CODなどの要因がORPに与える影響について検討し、DOやCODに対する相関が高いことを示した。しかし、嫌氣的環境下にある水域においてその影響を検討した研究は皆無であり、ORPの定量的評価方法は提案されていないのが現状である。

本研究では、有機汚濁現象が顕在化する貯水池を対象に水質モニタリングを行い、その結果に基づく回帰分析の観点から、ORP、硫化物、アンモニア態窒素、リン酸態リンを指標とする水質環境の動態について定量的に評価した。まず、ORPについては、多項目水質計によるDO、水温、ORPなどの定点連続観測結果を用いて、無酸素期間のORPの経時変化を表す回帰曲線を見出した。つぎに、硫化物、アンモニア態窒素、リン酸態リンの鉛直分布の季節変化に関する多点定期観測結果より、嫌氣的条件下での

¹ 九州大学大学院農学研究院准教授 Associate Professor, Faculty of Agriculture, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan (Corresponding Author) E-mail: mharada@bpes.kyushu-u.ac.jp

² 九州大学大学院農学研究院教授 Professor, Faculty of Agriculture, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581, Japan

³ 東京農工大学農学研究院助教 Assistant Professor, Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology, 3-5-8 Saiwai-cho, Fuchu-shi, Tokyo 183-8509, Japan

これらの動態特性について、ORPと関連付けて定量的に評価した。

2 対象水域と水質モニタリングの概要

2.1 対象水域の概要

本研究で対象とする閉鎖性水域は、森林域を伐採し、現在造成中の大学キャンパス内の貯水池であり、水面積は約13,800m²、常時満水位は8m、総貯水量は約63,000m³である。渇水時に斜樋を通じた放水を行い、下流域に水田や施設畑の灌漑用水を供給している。降雨時には、二つのボックスカルバート製水路を通じて流域内の水が貯水池に流入し、洪水吐きより下流域へと水が流出する。造成時に貯水池周辺の広範囲に渡って伐採木材チップが散布され、そのチップ由来の大量の腐植酸が、暗渠を通じて雨水とともに同貯水池に流れ込んでいる。そのため、対象池は茶褐色を呈し、透明度は夏季で0.5m程度、秋季で1.0m程度と著しく低いこと、また夏季の水温成層の形成時期では水深方向の広範囲に渡り無酸素状態であること、さらに底質がヘドロ化していることなど、有機汚濁の顕在化が報告されている(原田ら, 2009; 吉村ら, 2010)。

本研究では、このような貯水池の中心部の一地点において、2012年に水質モニタリングとして多点定期観測および定点連続観測を実施した。同年では、下流域への灌漑水の供給を目的とした放水が5月に行なわれ、水位が2m程度低下したが、6月中旬の大雨で水位は常時満水位の約8mまで回復した。そこで、下記の水質モニタリングを2012年6月中旬に開始し、同年11月までの約5ヶ月間実施した。なお、観測期間中に放水による水位の低下はなく、観測ポイントである貯水池中心部の水深は約8mであった。

2.2 水質モニタリングの概要

多点定期観測では、6月中旬～11月に約1週間間隔で水質の鉛直分布を測定した。まず、現地にて多項目水質計(Model6920, YSI/Nanotech社製)による水温、DO、pH、ORP、電気伝導(EC)の測定を0.5m間隔で行なった。また、水中光量子計(Compact-LW, JFEアドバンテック株式会社製)により光合成有効光量子密度(光量子量)を0.2m間隔で測定した。さらに、水面・水底近傍も含めて採水を1m間隔で行い、試料水をクロロフィルa、全窒素、全リン、全有機炭素(TOC)、溶存態有機炭素(DOC)、アンモニア態窒素(NH₄⁺-N)、硝酸態窒素(NO₃⁻-N)、リン酸態リン(PO₄³⁻-P)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、硫化物の計10項目の水質分析に供した。ここで、硫化物は硫化水素、硫化水素イオン、硫化物イオンの総称である。本研究の主要な水質項目の分析方法は次の通りである。まず、有機炭素量の測定には、湿式紫外線酸化-ガス透過膜式導電率測定方式のTOC分析計を使用した。また、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻のアニオン分析ではイオンクロマトグラフ法を採用した。さらに、NH₄-Nと硫化物についてはそれぞれネスラー法、メチレンブルー法に基づき、分光光度計を用いて分析した。一般に、硫化物や硫酸イオンは有機汚濁・富栄養化関連項目に含まれない。しかしながら、水温躍層が形成される夏季に、深水層に該当する水深範囲での硫化水素の発生がその特有の臭気により確認された。対象池において無酸素化に起因する硫酸還元が起こりうるとの判断から、SO₄²⁻と硫化物を室内分析項目として加えた。

定点連続観測は、夏季の水温成層の形成・発達に起因

するDOの低下によって嫌気的状态に転じてから、秋季の鉛直混合に伴って無酸素化が解消されるまでの期間を対象に、短い時間間隔でORPの変動特性を調べるために実施したものである。6月中旬以降の貯水池の水位が常時満水位に達した時点で、6m以深で貧酸素化・無酸素化が進み、水底近傍はすでに還元的状態であった。そのため、水深5mを観測点としてこの位置に上述と同様の多項目水質計を固定し、水温、DO、pH、ORP、ECの連続観測を20分間隔で行なった。同水質計では蛍光式DO電極が用いられていることから、DO測定の応答性が速く、測定精度や再現性も優れている。また、付着物防止のためのワイパーが搭載されていることから、安定した定点連続観測の実施が可能である。また、ORPは測定電極を白金、比較電極を塩化銀とするセンサで測定されたものであり、水素標準電極による電位(Eh)への換算はしていない。なお、測定値に200mVを加えることでEhのおおよその値を知ることができる。本水質計では圧力式水深センサによる水深データも合わせて集録されており、同データから、観測期間中の水質計はほぼ水深5mの位置に固定されたことを確認した。

3 結果と考察

3.1 水質鉛直分布の季節変化

多点定期観測結果の一例として、図1に各月の代表的な水中光量子量、水温、DO、ORP、DOC、DOC/TOC比、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、PO₄³⁻-P、SO₄²⁻、硫化物の鉛直分布を示し、同図を通じて対象池の特徴をまとめる。図中の水中光量子量は水面の測定値で[0,1]に基準化した値である。

図1: 多点定期観測結果の一例

まず、水中光量子量の測定結果によれば、光強度がゼロに転じる水深は観測期間を通じて2～3mの範囲にあり、水中光環境の鉛直分布特性の季節変化は小さい。DOCは水深方向に様な分布を示し、季節的変動もほとんど見られない。一般に湖水中のDOCのTOCに対する存在比は40%程度との報告があるが(今井, 2004)、対象池では80～90%と極めて高いことから、腐植酸の流入負荷の影響を強く受けていることが分かる。また、腐植酸の難分解性により、水中光の減衰の主要因であるDOCの水深や季節に対する変化は小さく、この結果として、基準化光量子量の鉛直分布は季節の影響を受けないと考えられる。

このような寡少な水中光環境の影響を受けて、7月以降に水温2成層が形成された。8月に、表層部(混合層)が水面から2m程度と浅く、また水面と水底の水温差が約20℃と非常に大きいなど、強固な水温成層の発達を確認できた。10月以降に、放射冷却に伴う水面温度の低下によって鉛直混合が顕著となり、11月下旬には水温成層は消滅した。DOやORPの鉛直分布は、以上の水温成層の形成・発達・消滅の過程と連動するような季節変化を示した。すなわち、強固な成層が形成された8月では約2m以深で無酸素状態にあり、9月以降、無酸素化に転じる位置が徐々に下がり、11月の水温成層の消滅によってDOは様な分布を示した。一方、無酸素化に伴う還元的状態は4m以深で確認され、水底近傍に限定されることなくORPは-200mV程度まで低下した。ORPが負に転じる位置は、強固な水温成層が形成される8月で水深3.5mと最も浅く、9月下旬以降の混合層の発達と共に水底へと降下した。

窒素、リン、硫黄の無機化合物イオンについては、4m以深で季節的な変化が顕著であった。7月～10月の期間で $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、硫化物の各濃度は増加し、一方、 SO_4^{2-} は減少した。DOの鉛直分布の季節変化と併せると、これらの濃度変化は水域が無酸素状態に至ってからの経過時間と関係し、継続的な嫌気の状態が窒素、リン、硫黄を指標とする水質環境に及ぼす影響の大きさを確認できた。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ については、水温成層の形成の初期にあたる7月では水深が深いほど濃度が高く、8月、9月の嫌気的・還元的状態下で濃度はゼロへと減少した。10月、11月では、鉛直混合の発達により、他の水質項目と同様、水深方向に様な分布を示した。なお、水底近傍を除く水深全域で好气的状態にあった6月20日の観測結果によれば、水深5m、6m、7mの順で $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は0.018mg/l、0.125mg/l、0.245mg/lであった。7月の観測結果も踏まえると、成層化前ならびに成層化初期の段階では、水深のより深い位置で $\text{NO}_3^-\text{-N}$ は高濃度を示した。

3.2 嫌気的条件下でのORPの経時変化

一般に、酸化還元反応の平衡式では、酸化物質濃度[Ox]、還元物質濃度[Red]、酸化還元電位Ehの関係は次式で表される(寒川・日色, 1996)。

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \quad (1)$$

ここで、 E_0 は基準電位、 R は気体定数、 T は絶対温度、 n は反応で授受される電子の数、 F はFaraday定数、 $[H^+]$ は水素イオン濃度である。例として、表1に酸素分圧0.21atm、水温25℃、pH7の水溶液条件における主要な還元半反応のEhをまとめる(安部・半谷, 1976)。しかしながら、微生物が媒介する場合、数種の酸化還元反応が複合

して生じ、複雑化するため、ORPに対する定量的関係は明確でない。また、ORPは多様な要因の影響を受け、直接的なものとして温度、pH、対象物質自体の好気性・嫌気性レベル、共存塩類の有無やその濃度などが挙げられる。しかしながら、既述のとおり、実水域において上記の要因と関連づけてORPを定量的に評価するまでには至っていないのが現状であり、とくに嫌気的環境下でのORPに関して定性的な推定ですら難しい。

本研究では、図2に示す水深5mでの定点連続観測結果に基づき、無酸素状態でのORPの経時変化を検討した。まず、同図の観測結果は次のようにまとめられる。観測開始時のDOは約6mg/lであったが、その後、水温成層の形成に起因してDOは減少し、 $\text{DO} < 2 \text{ mg/l}$ の貧酸素状態を経て、7月25日に $\text{DO} = 0 \text{ mg/l}$ の無酸素状態に至った。この間、DOの低下に伴うORPの変化は見られず、200mV前後の一定値で推移した。無酸素化以後、ORPは速やかにかつ滑らかな曲線を描くように約-400mVまで低下し、 $\text{DO} = 0 \text{ mg/l}$ の期間では、この値で還元的状態を維持した。水面冷却に起因する混合層の形成・発達が水深5mの位置にまで達した9月20日に、水温と同様にDOも一様化したことで無酸素化が解消されると、ORPは速やかに負から正へと転じ、酸化状態に戻った。一方、貧酸素・無酸素期間中の水温、pH、ECはおおよそ23℃、7.0、0.09mS/cmの一定値でそれぞれ推移した。上述のとおりORPはDO、水温、pH、ECと強い関連性を持つことが指摘されているものの、無酸素期間中のこれらの要因はほぼ一定の条件にあった。そのため、図2の水温・pH・ECが一定のもとでのORP低下という変化に対して、生物化学的反応の温度や酸・アルカリ性への依存性あるいは共存する塩類濃度が及ぼす影響は極めて小さいと考えられる。

表 1: 水環境で起きうる主な酸化還元反応の Eh

反応名	酸化形	還元形	Eh (mV)
好気呼吸	O_2	H_2O	760
脱窒	NO_3^-	N_2	740
マンガン還元	MnO_2	Mn^{2+}	520
硝酸還元	NO_3^-	NH_4^+	360
鉄還元	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe^{2+}	130
硫酸還元	SO_4^{2-}	H_2S	-180
メタン発酵	CO_2	CH_4	-240

水溶液条件: 酸素分圧 0.21atm, 水温 25℃, pH7

図 2: 水深 5m での定点連続観測結果 (2012 年)

図 3: 水深 7m での定点連続観測結果 (2010 年)

ところで、水温、DO、ORP、pH、ECに関する同様な定点連続観測を、2010年7月～11月に水深7mの位置にて行い、図 3の結果を得た。同年では、観測開始時においてDO=0.2mg/lと既に低濃度であり、貧酸素化が進行していた。そのためDOの低下に対するORPの変化について明確に把握できないものの、DO=0mg/l 以後のORPは約-400mVまで緩やかに低下し、無酸素状態が解消されるまでの期間、その値で推移した。この点で図 2の定点連続観測結果と類似の結果を得た。また、2012年と同様に、無酸素期間のpH、水温、ECはほぼ一定で推移し、これらがORPの低下に及ぼす影響は小さいといえる。

以上の2012年、2010年の定点連続観測結果を踏まえて、嫌気的条件下でのORPの動態は、無酸素状態が継続した日数(以後、無酸素継続日数) t に強く依存すると仮定した。また、ORPの経時変化を図 4に示す曲線でモデル化し、このようなORPの低下を数学的に説明しうる関数としてロジスティック曲線に着目した。好気的条件下でのORPの一定値を $E_{\max}$ 、嫌気的条件下でのORPの最下限値を $E_{\min}$ として、ORPの経時変化 $E(t)$ を次式で表す。

$$E(t) = \frac{-\Delta E}{1 + \exp(\alpha_E - \mu_E \cdot t)} + E_{\max} \quad (2)$$

ここで、 $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ であり、明らかに正値をとる。また、 α は初期値 $E(0)$ に関係するパラメータであり、 μ_E はORPの正値から負値への低下速度、すなわち、無酸素化によって酸化状態から還元状態へと変化する速度を表す。既述のとおり、無酸素状態に至った時点をも $t=0$ とし、2012年では7月25日午後5時を、2010年では7月24日午前3時を時間軸の原点とした。ORPが低下し始めるまでの

図 4: 嫌気的条件下での ORP 動態のモデル概念図

DO>0 mg/lに対するORPの平均値をもって $E_{\max}$ を与えた上で、最小2乗法により ΔE 、 α_E および μ_E を決定した。なお、 μ_E は非線形項に含まれるため、逐次計算によってこれを求めた。計算結果を図 5, 6に示す。回帰曲線の精度をNash-Sutcliffe係数(NS)で評価したところ、同図中に示すように、両年ともにNSが0.9を超え、無酸素期間のORPの動態を式(2)によって良好にモデル化された。ここで、ORPの低下速度 μ (2012年:0.530, 2010年:0.098)に着目すると、水深によってその値は異なり、水底に近いほど酸化的状態から還元的状態への移行のスピードは遅いことが示唆された。

以上のとおり、定点連続観測結果より無酸素状態でのORPの動態はロジスティック曲線に基づいた式(2)によってモデル化されることが明らかになった。そこで、多点定期観測結果にも当てはめて、式(2)中のパラメータについて検討した。対象データは2012年の多点定期観測結果のうち、無酸素化によってORPが正から負へ転じた5m, 6m, 7mでの観測結果である。水底近傍の8mについては、観測開始時ですでに無酸素状態の還元的環境下であり、DO=0mg/lとなる日を基準とする無酸素継続日数を定められないため、同データは対象外とした。上記3点でのORPの観測結果に対するロジスティック曲線の近似結果をDOの経時変化と併せて図 7に示す。また、同図中に、無酸素期間と判断した開始日と最終日の日付を記している。約1週間間隔の定期観測であるため、無酸素状態に至った時点 $t=0$ の判断に誤差はあるものの、水深に関係なく、NS>0.9となる良好なORPの回帰曲線を得た。

つぎに、図 7中のモデルパラメータに着目した。まず、

図 5: 2012 年定点連続観測結果に対する ORP のロジスティック曲線近似

図 6: 2010 年定点連続観測結果に対する ORP のロジスティック曲線近似

図 7: 2012 年多点定期観測データ(5m, 6m, 7m)を用いた ORP のロジスティック曲線近似

嫌気的条件下での ORP の最下限値 $E_{\min}$ ($= E_{\max} - \Delta E$) は水深 5m で -192.8mV , 6m で -224.8mV , また水深 7m で -280.6mV の値をとり, 水深が深いほど無酸素化による還元的状態の強さは大きいことが分かる. これは, 底質に近いほど硫酸還元などの電位の低い反応が活発化することを反映した結果である. つぎに, $E_{\max}$ から $E_{\min}$ への ORP の低下速度 μ_E に注目した. 図 7 からも明らかなように, 水深が深いほどその値は小さくなる. つまり, 水底近傍では ORP は緩やかに低下する一方で, 水底から離れるほど, 無酸素化とともに ORP は急激に低下した. このような相違の要因として NO_3^- や Fe^{3+} の鉛直分布が挙げられる. 一般に, これらのイオン濃度が高いとき, 無酸素化後直ぐには嫌気的有機物分解の最終段階である硫酸還元やメタン生成には至らず, まず, 脱窒や鉄還元などが活発に行われる(表 1 参照). 対象水域では, 水底近傍を除き水深全域にわたり好気的狀態にあった 6 月では, 水深が深いほど NO_3^- -N は高濃度を示した. 好気的狀態から嫌気的狀態へ移行した時点での NO_3^- が高濃度であるほど脱窒は長期化する. その結果として, 硫酸還元やメタン生成よりも高い酸化還元電位を持つ脱窒が ORP の低下を遅くさせると推察できる. この点を鑑みると, NO_3^- が低濃度の 5m で μ_E の

値は大きく, 一方, 高濃度の 7m では ORP の低下速度は遅い結果となったと考えられる. このように, ORP に対する多様な環境要因の影響の強さは $E_{\min}$ や μ_E に反映されることが示唆されることから, 化学的・水質学的視点から両パラメータを詳細に検討することが今後の課題である. その一つとして, 本研究では対象項目外であった Fe^{3+} との関連性が挙げられる.

3.3 還元的条件下での窒素・リン・硫黄の動態

還元的条件下での水質環境の動態特性に着目するために, 多点定期観測期間中に ORP が負に転じた 5m 以深を対象に, ORP に対する NO_3^- -N, NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P, 硫化物および SO_4^{2-} の応答性を水深ごとに調べた. その結果を図 8 に示す. 同図は, 無酸素条件下における ORP と水質の関係であり, NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P, 硫化物の各濃度は対数軸で図示している. 図 8 より, $\text{ORP} < 0\text{mV}$ の還元的条件下で, 電位の低下に対して NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P, 硫化物の各濃度は指数関数的に増加し, SO_4^{2-} は減少する傾向が窺えるものの, その関係性は明確ではない. むしろ, NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P, 硫化物は, ORP が -200mV を下回ると急激に増加し, おおよそ -250mV に対してこれらの濃度は広範囲に渡ってプロットされた. また, $\text{ORP} < -200\text{mV}$ で SO_4^{2-} は減少傾向を示し, さらに同範囲で NO_3^- -N は概ねゼロであった. 以上から, 還元的条件下での窒素・リン・硫黄の無機化合物イオンの濃度変化を ORP のみの関数として捉えることは難しいといえる. ここで, $\text{ORP} < -200\text{mV}$ で NO_3^- -N がほぼ消滅したことから, 脱窒の完了によって還元半反応は, より電位の低い鉄還元や硫酸還元に移行したと考えられる. 換言すると, $\text{ORP} = -200\text{mV}$ は, 還元的条件による NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P, 硫化物の増加過程の判断材料であり, これらの濃度変化に対して閾値的な指標を意味する. そこで, 還元的条件下では NH_4^+ -N, PO_4^{3-} -P, 硫

図 8: 5m 以深での無酸素条件下における ORP に対する窒素・リン・硫黄化合物の濃度変化

化物は $\text{ORP} < -200 \text{ mV}$ の状態の時間経過とともに増加し、一方、 SO_4^{2-} は減少傾向に転じると考えた。なお、3.1節で述べたように、観測期間を通じて5m以深は光強度ゼロの条件にあった。つまり、上記の考えでは、光合成量は皆無であるという点で、栄養塩の変化に対する植物プランクトンの影響は極めて小さいことも踏まえている。

図 9は、硫化物、 SO_4^{2-} 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、 ORP 、 DO の経時変化を水深ごとにまとめたものであり、各水深で決定される $\text{ORP} < -200 \text{ mV}$ となった日を時間軸 t' の原点とした。同図より、 SO_4^{2-} が最小値をとる日まで、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、硫化物はいずれも時間 t' の経過に対

して線形的に増加することが見出せ、また $\text{NO}_3^-\text{-N}$ はほぼゼロであることを確認できる。特記すべき点は、水深5mでは9月4日以降に、水深6mでは9月12日に、水深7m、8mの両点では10月4日以降に、 $\text{ORP} < -200 \text{ mV}$ の状態であるにも関わらず $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 、硫化物は減少したことがある。このときの DO は $0.2 \sim 0.5 \text{ mg/l}$ と僅かながら存在し、硫化物の酸化に起因する SO_4^{2-} の増加も確認できる。例えば、図 1に示した10月4日の DO と ORP の鉛直分布に着目すると、水深6mは $\text{ORP} < 0$ 、 $\text{DO} > 0$ の状態にあった。この測定点の直上にあたる水深5.5mまで混合層が到達し、無酸素化が解消されたことから、水塊の鉛直混合の影響が

図 9: 水深 5m~8m における窒素・リン・硫黄の無機化合物イオンの経時変化と回帰分析

水深6mにまで及び、極少量のDOが供給されたと推察できる。つまり、直上までの混合層の発達によって $DO > 0$ となり、ORPに変化を与えるほどの影響はないものの、僅かなDOの存在により NH_4^+-N 、 $PO_4^{3-}-P$ 、硫化物は減少に、 SO_4^{2-} は増加に転じたと考えられる。

以上から、 $ORP < -200$ mV かつ $DO = 0$ mg/lが維持された期間を対象に、 NH_4^+-N 、 $PO_4^{3-}-P$ 、硫化物、 SO_4^{2-} の経時変化を t' に関する線形回帰モデルで表した。図9中の直線はその結果であり、相関係数を合わせて図中に示す。同図より、水深が深いほど良好な回帰式が得られたことが分かる。水深6mで $PO_4^{3-}-P$ 、硫化物、 NH_4^+-N の観測値にややばらつきがあり、相関係数の値も小さな結果を示したものの、水深に関係なく NH_4^+-N や $PO_4^{3-}-P$ の栄養塩、ならびに硫化物と SO_4^{2-} の硫黄化合物は、 $ORP < -200$ mVとなる還元状態の経過日数を説明変数とする線形回帰式によりモデル化できると考えてよい。ただし、水深5、6mについては対象データが少ないため、データ数をより増やした上での検討が今後の課題である。いずれの水深において、 NO_3^--N がORPの低下とともに減少したこと、またORPが概ね -200 mVに至った時点でその濃度がゼロとなったこと、それ以降に硫化物が増加し始めたことが確認された。硫酸還元菌が NO_3^- の存在しない条件下で活性を持つことから(栗原, 1988)、 $t' = 0$ のもつ化学的意味は、嫌気的条件下のもと脱窒が完了し、次の還元反応である鉄還元や硫酸還元に移行した時点として考えられる。

4 おわりに

本研究では、脱窒や硫酸還元などの嫌気的有機物分解の発生メカニズムの究明に関する基礎的研究として、有機汚濁が顕在化した貯水池を対象に水質モニタリングを実施し、嫌気的・還元的条件下にあるORP、および NH_4^+-N 、 $PO_4^{3-}-P$ 、硫化物、 SO_4^{2-} の経時変化を評価しうる回帰モデルを検討した。本研究の結果を以下の通りまとめる。

- (1) 嫌気的条件下でのORPの動態は、無酸素継続日数を時間軸とするロジスティック曲線を用いてモデル化ができる。モデルパラメータの一つであるORPの低下速度は成層化初期の NO_3^- 濃度に依存し、高濃度であるほど脱窒が長期化する結果、ORPは緩やかに低下する。
- (2) $ORP < -200$ mVかつ $DO = 0$ mg/lが維持された状態の経過日数を説明変数とする線形回帰モデルにより、還元的条件下に起因する NH_4^+-N 、 $PO_4^{3-}-P$ 、硫化物の経時的な増加過程、ならびに SO_4^{2-} の減少過程を表すことができる。すなわち、脱窒の還元反応が完了し、より電位の低い鉄還元や硫酸還元に移行した条件下で、 NH_4^+-N 、 $PO_4^{3-}-P$ 、硫化物は時間経過に比例して増加する。

最後に、上記2点の結果の意義について水環境解析の視点からまとめる。窒素・リンや溶存酸素などを指標とする水環境の動態解析には、一般に、生態系モデルに代表される水質予測モデルが用いられる(例えば、原田ら, 2009)。しかしながら、同モデルは多くの決定すべきパラメータを含むため、実水域への適用は決して容易ではない。一方、閉鎖性水域における水温鉛直構造の季節変化に関する数値解析は比較的容易である。原田ら(2007)は、鉛直1次元水温拡散モデルを用いて、富栄養湖における

水温成層の形成・破壊過程を精度よく予測でき、この計算結果から貧酸素・無酸素化の発生や解消のタイミングを推定できることを示した。このような数値シミュレーションを利用して、本研究で定義した無酸素継続日数を算定でき、この算定値を用いて嫌気的条件下でのORPの経時変化を式(2)より予測することができる。ついで、 $ORP < -200$ mVの状態の経過日数を説明変数とする線形回帰モデルにより NH_4^+-N 、 $PO_4^{3-}-P$ 、 SO_4^{2-} 、硫化物の動態も推測できる。すなわち、図7、9のような回帰モデルを利用することで、複雑な生物化学的なプロセスを数学的にモデル化することなく栄養塩や硫黄化合物の動態の簡便的な推定・予測が可能となる。今後、本研究のような水質モニタリング結果を蓄積し、式(2)のパラメータや窒素・リン・硫黄の無機化合物イオンの動態に関わるORPの閾値について詳細な知見を得ることで、実水域における嫌気的有機物分解の発生メカニズムに繋がると考える。

謝辞: 本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金・若手研究(B)(課題番号23780249)ならびに平成24～26年度日本学術振興会研究拠点形成事業(B.アジア・アフリカ学術基盤形成型、東南アジア新興国流域圏における水環境統合管理ツールに関する研究拠点形成と人材育成)を受けた。ここに記して感謝の意を表する。

引用文献

- [1] 安部喜也・半谷高久翻訳 (1976): 一般水質化学(下)、共立出版、p.299.
- [2] 有田正光編 (1998): 水圏の環境、東京電機大学出版局、pp.20-23.
- [3] 原田昌佳・齋幸治・三島雅子・吉田勲・平松和昭・森牧人 (2007): 湖山池の密度成層の形成過程と破壊過程について、農業農村工学会論文集、75(5)、pp.107-115.
- [4] 原田昌佳・平松和昭・齋藤孝・森牧人・丸居篤 (2009): 寡少な水中光環境下にある富栄養化水域の水質の動態特性、雨水資源化システム学会誌、14(2)、pp.87-96.
- [5] 今井章雄 (2004): 水環境におけるフミン物質の特徴と役割、水環境学会誌、27(2)、pp.76-81.
- [6] 栗原康編 (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、pp.32-42.
- [7] 武藤暢夫・金甲守 (1986): 都市河川等における水、底泥の酸化還元電位の測定方法と測定値の評価、水質汚濁研究、9(2)、pp.104-112.
- [8] 永田俊・熊谷道夫・吉山浩平編 (2012): 温暖化の湖沼学、京都大学学術出版会、pp.150-161.
- [9] 中村幹雄・品川明・戸田顕史 (1997): ヤマトシジミの硫化水素耐性、水産増殖、45(1)、pp.17-24.
- [10] 寒川喜三郎・日色和夫 (1996): 最新の底質分析と化学動態、技報堂出版、pp.77-116.
- [11] 武田育郎 (2001): 水と水質環境の基礎知識、オーム社、pp.23-74.
- [12] 山室真澄・石飛裕・中田喜三郎・中村由行 (2013): 貧酸素水塊—現状と対策、生物研究社、pp.1-26.
- [13] 吉村侑一郎・原田昌佳・平松和昭・丸居篤 (2010): 伊都キャンパス内5号調整池における水環境特性の定量化、九州大学大学院農学研究院学芸雑誌、65(2)、pp.91-105.

この論文の公開の質疑または討議は2015年6月30日まで受付けます。