湖沼における底泥酸素消費量測定法の開発と 湖沼環境評価への応用

霜 鳥 孝 一^{1),*} 今 井 章 雄¹⁾ 高 津 文 人¹⁾
小 松 一 弘¹⁾ 佐 藤 貴 之¹⁾ 富 岡 典 子¹⁾
篠 原 隆 一 郎¹⁾ 三 浦 真 吾¹⁾ 奥 居 紳 也²⁾
桐 山 徳 也²⁾ 岡 本 高 弘²⁾

Development of a New Method for Measuring of Sediment Oxygen Demand in Lakes and Its Application

Koichi SHIMOTORI^{1),*}, Akio IMAI¹⁾, Ayato KOHZU¹⁾, Kazuhiro KOMATSU¹⁾, Takayuki SATOU¹⁾,
Noriko TOMIOKA¹⁾, Ryuichiro SHINOHARA¹⁾, Shingo MIURA¹⁾, Shinya OKUI²⁾,
Totsuya KIRIYAMA²⁾ and Takahiro OKAMOTO²⁾

¹⁾ National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

²⁾ Lake Biwa Environmental Research Institute, 5-34 Yanagasaki, Otsu, Shiga 520-0022, Japan

Abstract

In this study, we developed a new measurement method of sediment oxygen demand (SOD). SOD in the bottom layer of lakes is closely related to the change in dissolved oxygen (DO) which is to be a new environmental standard for aquatic environments. Our method makes use of undisturbed sediment cores and measures SOD more easily and faster than the existing methods. Since the instruments are portable, our method can be widely applied to many lakes. SOD measurements in Lake Kasumigaura and Lake Biwa (the northern and southern basins) revealed that the SOD values were different among the locations and showed a seasonal variation. In Lake Biwa (the southern basin) samples, rapid DO consumption was observed from the beginning of the incubation, implying that DO was consumed by the reduced forms of iron and/or manganese diffused from the sediments. There were significant correlations between the amount of iron and phosphorus eluted to the overlying water and the SOD values, but no correlation was observed between the iron and manganese contents in the sediments and the SOD values. These findings indicate that the amounts of iron eluted from sediment should be evaluated to assess its contribution to SOD.

Keywords: Sediment oxygen demand; Lake; Bottom sediment; Dissolved oxygen; Benthic flux

1. はじめに

底泥の溶存酸素消費量 (Sediment oxygen demand, SOD) は、水環境の実態を国民が直感的に理解しやすい新たな環境基準として導入が決定された底層溶存酸素 (DO)¹⁾ の低下を招く大きな要因の一つである^{2, 3)}。また SOD は、底層からの嫌気的な栄養塩類の溶出にも密接に関連し、富栄養化現象に関与する要因とも考えられている⁴⁻⁶⁾。これらの報告において、SOD は新環境基準の底層 DO の変動に大きな影響を与える要因^{7, 8)} としてだけではなく、湖沼環境評価においても重要であることを明示している。したがって底層 DO の環境基準設定後は、SOD については継続的に調査することが必要である。しかしながら、後述するように、既存の SOD 測定手法は容易

とは言い難く、湖沼で SOD に対する知見を積み重ねていく際の大きな妨げとなっている。

湖沼における SOD の測定法は、測定用チャンバーを使用した現場法^{9, 10)} と底泥コアを使用した実験室法^{11, 12)} に大別される。現場法では現場にチャンバーを設置し測定するのが一般的であるが、底泥の状態は様々であり標準法となる方法は確立されていない^{13, 14)}。一方、実験室法が比較的容易であることから、多くの報告例が存在する。SOD の測定において、現場法と実験室法のどちらを選択するかは大きな議論的である。それは、両測定法における SOD の測定値の差が大きく、しばしば問題となるためである^{4, 11, 15)}。一方、現場法と実験室法で SOD を測定し比較し、両者に大きな差がなかったことも報告されている¹⁶⁻¹⁸⁾。更に、Bowman and Delfino¹⁹⁾ は、整

1) 国立環境研究所地域環境研究センター 〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2

2) 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター 〒520-0022 滋賀県大津市柳が崎 5-34

* 連絡先: shimotori.koichi@nies.go.jp

合性や再現性、実験の作業効率の面を考慮すれば、不攪乱底泥コアを使用した実験室法による SOD は許容できるものとしている。

実験室内で底泥コアを培養して SOD を測定する場合は、不攪乱底泥コアの使用が推奨・支持されている^{19, 20)}。実験室法では様々な要因、特に温度と直上水の流速が SOD に大きく影響することが知られているが^{21~23)}、湖沼の底泥環境のすべてを実験室で再現することは現実的に不可能である。そのため、実験室で SOD を測定する際、どの環境条件を重視するかを決める必要がある。しかし、環境条件を設定したとしても、不攪乱底泥コアの場合は直上水を含め直径 10 cm 以上、長さ 50 cm 程度と大きく、採泥に使用するアクリルパイプも含めると重量は 10 kg を超えるため、泥温や直上水温などの培養条件を整える際には多くの時間を要する。加えて、遠方の湖沼で採取した不攪乱底泥コアの SOD を測定する場合、コアを実験室に輸送する際の時間経過や状態変化も軽視できない。以上の事から、様々な湖沼の SOD のデータを取得するためには、SOD を容易に現地で測定できる手法の開発が必要と言える。

本研究では、不攪乱柱状採泥器で採取した不攪乱底泥コアと同様な層構造を保った底泥を使用し、以下の特徴を有する SOD の新規測定法を開発した：(1) 既存の実験室法に比べ測定が容易；(2) 短時間に測定可能；(3) 持ち運べるため現地観測に対応可能。加えて、新規 SOD 測定手法を用いて、指定湖沼である霞ヶ浦と琵琶湖において SOD の現地観測を行い、各湖沼の SOD とその影響要因について検討した。

2. 実験方法

2.1 SOD 測定バイアル容器

SOD を測定する不攪乱底泥コアを封入するガラスバイアル (SOD バイアル) を作成した。SOD バイアルの内径は 12.8 mm、長さ 125 mm で両端がフランジ構造となっている。SOD バイアルの両端は、PTFE コートしたブチルゴムセプタム (La-Pha-Pack) を取り付け、クリンプ

キャップ (La-Pha-Pack) とマニュアルクリンパー (大阪ケミカル) を用いて封をすることが可能である (Fig. 1a)。これを、ポリプロピレン製の専用コネクターを使用して、10 mL のピペットマン (エッペンドルフ) に接続し、不攪乱底泥コアのからの底泥サンプル採取用具とした。

2.2 採泥

霞ヶ浦は全水深 7 m の湖心 (36° 02′ 09″ N, 140° 24′ 13″ E)、琵琶湖北湖では全水深 89 m の地点 (35° 23′ 41″ N, 136° 07′ 57″ E) において、当研究室で改良した不攪乱柱状採泥器 (離合社)²⁴⁾ を用いて、アクリルパイプ (内径 11 cm 長さ 50 cm) に不攪乱底泥コアを採取した。琵琶湖南湖では、沿岸からの距離の異なる唐崎沖の 2 地点 KO (35° 02′ 30″ N, 135° 52′ 15″ E, 全水深 2.4 m) と SA (35° 02′ 26″ N, 135° 52′ 27″ E, 全水深 3.4 m) において採泥を行った。採泥時、琵琶湖南湖のほぼ全域で沈水植物が繁茂していたため、底泥表面がその繁茂による影響をできる限り受けないように、ダイバーがアクリルパイプ (内径 11 cm 長さ 50 cm) を直接底泥に押し込み不攪乱底泥コア (内径 11 cm 長さ 50 cm) の採取を行った。時期については、霞ヶ浦湖心は、2015 年 7 月と 9 月、2016 年 2 月、琵琶湖南湖では、2015 年 6 月と 9 月、琵琶湖北湖においては、2015 年 8 月と 2016 年 2 月にそれぞれ採泥を行った。

2.3 SOD 測定

採取した不攪乱底泥コアの直上水を取り出し、孔径 0.2 μm の GHP メンブレンフィルター (日本ボール) でろ過し、これを SOD 測定用の試水とした。予め、非接触・非破壊蛍光式酸素センサー Fibox 3 (PreSens) 用の DO 測定用センサーチップ (PreSens) を内側に張り付けた SOD バイアル中に吸引しながら底泥を採取した (Fig. 1b)。SOD バイアルの底泥の封入量が 6–7 cm となるよう吸引量を調整した。SOD バイアルの両端は、PTFE コートしたブチルゴムセプタム (La-Pha-Pack) を取り付け、クリンプキャップ (La-Pha-Pack) とマニュアルクリンパー (大阪ケミカル) を用いて封をした。ここに前述の SOD 測定用の試水を加え底部と同様に上部を密閉し

Fig. 1 Experimental tool for the preparation of sediment oxygen demand (SOD) vial samples. (a) Glass vial of the SOD measurement (SOD vial), SOD vial is sealed with PTFE coated butyl rubber septa and crimp cap using a manual crimper. (b) Collection of the sediment core sample using the SOD vial. (c) SOD vial samples for the SOD measurement.

(Fig. 1c), 現場の湖底直上水温で暗所において静置培養した(バイアル法)。SOD 測定用の試水, および培養温度の条件は, 環境省の底質調査法²⁵⁾の“現場環境により近い状態を再現するため, 観測時の塩分, 水温を用いて試験する”との記載を参考にした。DO 濃度の時間変化は蛍光式酸素センサー Fibox 3 (PreSens) を用いて琵琶湖南湖は実験室, 霞ヶ浦および琵琶湖北湖では船上にて測定した。コントロールとして, ろ過した直上水のみを SOD バイアルに入れたものを用意した。サンプルの温度管理は, 琵琶湖南湖と北湖は恒温器, 霞ヶ浦においては直上水を入れたクーラーボックスで行った。

バイアル法の比較対象実験として, 2015 年 7 月の霞ヶ浦湖心の不攪乱底泥コア 2 本を用いて SOD の測定を行った。SOD の測定法は, 環境省の底質調査法²⁵⁾の規定に準じて行った。不攪乱底泥コアと同時に得られる直上水を採水し, 名目粒子保持径 0.7 μm ガラス繊維ろ紙(Whatman, GF/F), 孔径 0.2 μm のポリカーボネートメンブレンフィルター(Whatman, サイクロポアメンブレン)で順次ろ過した。このろ液を SOD 用の試水とした。SOD 測定用底泥コアを試水で満たし, パラフィルム(Bemis Company Inc)で覆った天然ゴム栓で上部に栓をした後, 防水機密テープ(3M 社)で接続部を密閉した。この SOD 底泥コアサンプルの直上水をマグネティックスターラーで攪拌しながら現場水温で培養し DO 濃度の変化を測定した(底泥コア法)。DO 濃度の時間変化は, 不攪乱底泥コアを採取したアクリルチューブ内側に DO センサーチップ(PreSens)を張り付け, バイアル法と同様に蛍光式酸素センサー Fibox 3 (PreSens)を用いて測定した。

SOD は SOD バイアル, 不攪乱底泥コアともに以下の式を用いて値を算出した。

$$\text{SOD (g m}^{-2} \text{ d}^{-1}) = (\Delta [\text{DOs}] / \text{dt} - \Delta [\text{DOc}] / \text{dt}) \times (\text{直上水量} / \text{底泥表面積}) \times 24 / 1000$$

$\Delta [\text{DOs}] / \text{dt}$: 培養時間 t (h) における SOD バイアルサンプルの DO 濃度 (mg L^{-1}) 変化から求めた近似曲線の傾き ($\text{mg L}^{-1} \text{ h}^{-1}$), $\Delta [\text{DOc}] / \text{dt}$: 培養時間 t (h) におけるコントロールサンプルの DO 濃度 (mg L^{-1}) 変化から求めた近似曲線の傾き, 底泥表面積: SOD バイアル底面積 = 0.000129 (m^2), 直上水量: 加えた直上水の体積 (L), 24/1000: 単位換算係数

上記の SOD の算出式は, DO の減少が一次反応的減少を示す場合を想定したものである。DO が指数関数的減少を示した場合は, 時間 $0, t$ (h) における SOD バイアルサンプルの DO 濃度 $[\text{DO}_0]$, $[\text{DO}_t]$ の自然対数を取り, t との一次回帰式, $\ln([\text{DO}_t]) = -kt + \ln([\text{DO}_0])$ から酸素消費速度定数 k (m h^{-1}) を以下の式に従い算出し, 底泥による DO 消費を評価することも可能である²⁶⁾。本研究では便宜的に DO の減少が一次反応として SOD を算出した。

$$k = -1/t \ln([\text{DO}_t] / [\text{DO}_0]) \times (\text{直上水量} / \text{底泥表面積})$$

SOD の温度補正は, 以下の式に従い 20 $^{\circ}\text{C}$ の値に補正した。

$$\text{SOD}_T = \text{SOD}_r / 1.047^{(r-T)}$$

SOD_T : 温度 T における SOD (補正值), SOD_r : 現場の直上水温 r における SOD (実測値), 1.047: 温度補正係数²⁷⁾

SOD バイアルの密閉性については, 窒素ガス(工業用)を充填しバイアル法と同様に密閉したサンプルを用いて調査し, 48 時間以上酸素濃度の上昇が見られなかった事を確認した。

2.4 採泥量と水流の影響評価

SOD バイアルへの採泥量と培養時の直上水量を変化させたときの SOD の調査は 2015 年の 7 月に霞ヶ浦の底泥を用いて行った。霞ヶ浦湖心において不攪乱底泥コアを 2 本採泥し (Core-J1 と Core-J2), それぞれのコアから採泥量の異なる SOD バイアルサンプルを 3 本ずつ作成した。採泥量が多く直上水量が少ないほうのグループを GroupA, 採泥量が少なく直上水量が多いほうのグループを GroupB とした。バイアル法における水流の影響評価は, 2015 年 9 月の霞ヶ浦湖心の底泥と 2015 年 8 月の琵琶湖北湖の底泥を用いて行った。浮遊型の攪拌子を作成し, SOD バイアルに加えた直上水を攪拌しながら SOD を求める実験を行った(攪拌バイアル法)。攪拌時, 霞ヶ浦湖心で濁度の変化が起こらない底面せん断力 1.5 dyn cm^{-2} 以下²⁸⁾となるように浮遊型攪拌子の回転数を調節して, 底泥の巻き上げが起こらないことを確認した。

2.5 底泥の元素分析

霞ヶ浦湖心, 琵琶湖北湖湖心, 琵琶湖南湖で採泥した不攪乱底泥コアを窒素雰囲気下で, 0-1.5, 1.5-3.0, 3.0-6.0, 6.0-9.0 cm の 4 層に裁断した。底泥は, 遠心分離 (2,278 $\text{g} \times 15 \text{ min}$) によって間隙水を分離し, 固相は凍結乾燥した。この凍結乾燥した底泥を乳鉢で粉状にした後, 20 mg を, 60% 硝酸(超高純度, 関東化学) 1 mL, 60% 過塩素酸(超高純度, 関東化学) 1 mL とともに 7 mL ポリテトラフルオロエチレン容器に加え, 高压用反応分解容器(三愛科学株式会社)を用いて 140 $^{\circ}\text{C}$ で 6 時間分解した。分解後, さらに 49.5% フッ化水素酸(超高純度, 関東化学)を加え 200 $^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上で加熱しケイ酸塩の分解を行った。分解液を 1% 硝酸(超高純度, 関東化学)で適宜希釈し, 分解液に含まれる Mg, Al, P, S, Ca, Mn, Fe の元素分析を誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS, Agilent, Agilent 8800)測定し, 底泥中に含まれる元素量を求めた。ICP-MS による測定元素と測定条件は Table 1 に示した。各元素の定量下限は, サンプル希釈に使用した 0.13 mol L^{-1} 硝酸を繰り返し測定した際の標準偏差の 14.1 倍の信号強度を与える濃度とした。Mg, Al, P, S, Ca, Mn, Fe の定量下限はそれぞれ, 0.05, 0.11, 0.05, 1.16, 0.32, 0.05, 0.13 $\mu\text{g L}^{-1}$ であった。

2.6 底泥溶出実験

SOD と底泥溶出の関係性を調査するため, バイアル法の SOD バイアルサンプルとコントロールサンプルを継続して培養した。継続培養は 2015 年 7 月の霞ヶ浦湖心を除く, すべてのバイアル法の SOD バイアルサンプルで行った。培養期間は試水が嫌気的環境 ($\text{DO} = 0 \text{ mg L}^{-1}$) となってから 6 日以上とした。コントロールサンプルは実験期間中を通じて好気状態が保たれていた。培養終了後, SOD バイアルの試水を採取し, 濃度が 0.13 mol L^{-1} となるよう, 超高純度硝酸(関東化学)を加え良く混合

Table 1 Acquisition conditions of ICP-MS (Agilent 8800).

Instrument and acquisition parameters	Operating condition						
Element	Mg	Al	Mn	Fe	P	S	Ca
Analytical mass (m/z)	24	27	55	56	31/47	32/48	40/40
Operating mode	Single quadrupole				MS/MS		
RF power (W)				1550			
Sampling depth (mm)				8			
Carrier gas flow rate (L min ⁻¹)				1.05			
Make up gas flow rate (L min ⁻¹)				0.00			
Collision/Reaction gas	No gas		He	O ₂		H ₂	
Cell gas flow rate (mL min ⁻¹)	-		4.3	0.3		7.0	
Nebulizer	Borosilicate glass, Concentric						
Spray chamber	Quartz, Double pass						
Sample/Skimmer cones	Nickel						

した。この試水を孔径 0.2 μm の GHP メンブレンフィルター（日本ポール）でろ過し、あらかじめ 2 mol L⁻¹ 硝酸で洗浄しておいたポリプロピレン製の 15 mL 遠沈管に入れ分析まで保管した。コントロールサンプルも同様に処理した。これを底泥溶出分析用サンプルとし、ICP-MS で Mg, Al, P, S, Ca, Mn, Fe の元素分析を行った。ICP-MS による測定元素と測定条件は **Table 1** に示した。底泥からの各元素の溶出量は以下の式によって算出した。

$$\text{溶出量 (mg m}^{-2}\text{)} = ([\text{ECs}] - [\text{ECc}]) \times (\text{直上水量} / \text{底泥表面積})$$

[ECs] : 培養終了時の SOD バイアルサンプルの元素濃度 (mg L⁻¹), [ECc] : 培養終了時のコントロールサンプルの元素濃度 (mg L⁻¹), 底泥表面積 : SOD バイアル底面積 = 0.000129 (m²), 直上水量 : 加えた直上水の体積 (L)

3. 結果と考察

3.1 SOD 測定手法の実用性

本研究のバイアル法において底泥の層構造が SOD バイアル内で保持されているかを確認するために、アクリルチューブで採取した霞ヶ浦の不攪乱底泥コアと当該コアから採取した SOD バイアルの底泥の構造を比較検討した。結果として、不攪乱底泥コアの深度 2-3 cm に存在した黒色の層が SOD バイアルでも同等の深度 (2.5 cm) に保持されていることを確認した。これより、アクリルチューブで採取した不攪乱底泥コアを SOD バイアルに層構造を乱さず封入することが出来ていると判断した。また、バイアル法は、非接触・非破壊的な DO の測定手法を用いているため、SOD サンプルの開閉をせずに時間経過に伴う DO の変化を追うことが可能である。このバイアル法を用いて、霞ヶ浦、琵琶湖北湖、琵琶湖南湖と環境条件の異なる複数の湖で SOD を測定することに成功した (**Fig. 2**)。これより、不攪乱底泥コアを用いた既存の SOD 測定と比較し、実験系を大幅にスケールダウンできる可能性が示された。

本研究のバイアル法の利点として、現地で SOD の測定を行うことができる点が挙げられる。本研究では、霞ヶ浦と琵琶湖北湖において、船上でも SOD の測定を行

った。船上での SOD 測定を実施できたのは、バイアル法の開発に当たり、既存の実験室法による SOD 測定に対して大幅なスケールダウンと簡略化を行ったことに因る。

現地測定可能なバイアル法は、特に、還元的環境で底泥から溶出するアンモニア、2 価鉄やマンガンに起因する SOD^{29, 30)} (化学的 SOD) に有用と考えられる。生物易分解性有機物を多く含む底泥表層は活発な有機物分解によって還元環境と酸化環境が入り混じり、硝化と脱窒反応が混在して生起している³¹⁾。また、細井ら²⁶⁾ は、底泥から溶出する還元性物質による DO 消費は、培養開始から数時間内に顕著に観測されたと報告している。これらの事実から、琵琶湖南湖の SOD 調査において、培養初期に著しい DO の減少が観測されたことは (**Fig. 2c**)、化学的 SOD に起因する可能性を示唆している。このように、バイアル法は採泥直後に現地で SOD 測定が行えるため、化学的 SOD の測定に対して大きな利点を有すると考えられる。また、SOD 測定が現地で可能となるため、様々な遠隔地の湖沼における SOD データの蓄積や比較が従来に比べ容易に行えるものと考えられる。事実、本研究で得られた、霞ヶ浦、琵琶湖北湖、琵琶湖南湖の SOD 平均値の比較から、3 か所の採泥個所に有意差が見られた (t-test, p<0.05)。また、琵琶湖南湖では 2015 年 6 月と 9 月の SOD に有意差 (t-test, p<0.05) が生じており、採泥時期によっても SOD に違いがある事が明らかとなった (**Fig. 3**)。

上記に加え、バイアル法は測定サンプル数を増やすことが容易であるという利点も有する。底泥は不均質性を有しているため^{32, 33)}、底泥コアを用いた実験では、サンプル数が多いことが理想である。2015 年 9 月の琵琶湖南湖での調査においては、同一採泥区域で採取した不攪乱底泥コア Core-MA9 と Core-MB9 の SOD に大きな差が観察され、コアの個体差による影響が示唆された (**Table 2**)。不攪乱柱状採泥器で採取した大型底泥コアを SOD 測定に用いる際には、培養時にその大きさ等が問題となり、安易にサンプル数を増やすことは難しい。バイアル法では、不攪乱底泥コアと同様に底泥の層構造を保った SOD 測定用サンプルを複数作成することが可能である。従って、この手法であれば、サンプル数を増やし、底泥の不

Table 2 The differences of the SOD depending upon sampling site and date in Lake Biwa (the south basin). The parenthesis represents standard deviation (n=5: June 23, 2015, n=3: September 25, 2015).

Core name	Sampling site	Sampling date	Water Volume (mL)	Sediment wet weight (g)	SOD (g m ⁻² d ⁻¹)
Core-C6	SA	June 23, 2015	7.1 (0.4)	8.7 (0.5)	1.09 (0.16)
Core-M6	KO		6.1 (0.5)	9.6 (0.7)	1.09 (0.16)
Core-CA9	SA	September 25, 2015	8.4 (0.6)	7.4 (0.8)	0.52 (0.15)
Core-CB9	SA		6.2 (0.9)	9.8 (1.2)	0.45 (0.21)
Core-MA9	KO		6.1 (0.4)	10.1 (0.8)	0.49 (0.05)
Core-MB9	KO		7.6 (0.7)	8.5 (0.7)	0.76 (0.09)

Fig. 2 Changes in dissolved oxygen concentration of the overlying water in the SOD vials during the incubation period for the SOD measurement. (a) Lake Kasumigaura (the center of lake, July, 2015), (b) Lake Biwa (the north basin, February, 2016), (c) Lake Biwa (the south basin, June, 2015). The error bars represent standard deviation (Control: n=3, Lake Kasumigaura: n=7, Lake Biwa (the north basin): n=6, Lake Biwa (the south basin): n=5). **Fig. 3** Average values of SOD in Lake Kasumigaura (the center of lake), Lake Biwa (the north basin) and Lake Biwa (the south basin). The error bars represent standard deviation (n=3: Lake Kasumigaura (Sep. 10, 2015), n=8: Lake Kasumigaura (Feb. 10, 2016), n=6: Lake Biwa (the north basin), n=12: Lake Biwa (the south basin)).

均一性を考慮した測定が可能となる。

3.2 採泥量と水流による影響

底泥は不均一な構造であるため、SOD バイアルへの採泥量には差が生じる。加えて、静置して培養を行うため、直上水の流速がSODに与える影響を加味しない結果となる。これらのことから、採泥量と直上水流がSODの増減にどのような影響を与えるかについて検討した。

2015年7月の霞ヶ浦湖心において、採泥量と直上水流、SODの関係性をバイアル法によって調査した。SOD バイアルへの採泥量の異なるGroupAとGroupBのSODの結果を**Table 3**に示す。GroupAとGroupB試水量(mL):採泥量(g)比はそれぞれ0.63-0.88と1.69-2.73と、2-3倍の差があった。しかしながら、両グループのSODの平均値は $0.36 \pm 0.14 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (GroupA)と $0.41 \pm 0.10 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (GroupB)と統計上の有意差は認められなかった(t-test, $p > 0.05$)。過去の研究においても、底泥の厚みとSOD間には有意な相関が見られなかったことが報告されている^{4, 11)}。これらの結果は、SODに対する底泥の影響は、底泥表面で生じる有機物の酸化や間

Table 3 The effect of the sampling volume of the sediment and overlying water on the SOD in Lake kasumigaura (July, 2015). The parenthesis represents standard deviation of incubation experiments for the SOD measurement.

Sample name	Core name	Water Volume (mL)	Sediment wet weight (g)	SOD (g m ⁻² d ⁻¹)
GroupA1	Core-J1	6.2	9.4	0.15
GroupA2	Core-J1	7.5	8.5	0.54
GroupA3	Core-J1	6.1	9.5	0.33
GroupA4	Core-J2	5.5	10.2	0.46
GroupA5	Core-J2	6.3	10.0	0.28
GroupA6	Core-J2	6.8	9.5	0.38
Mean		6.4 (0.7)	9.5 (0.6)	0.36 (0.14)
GroupB1	Core-J1	11.5	4.2	0.53
GroupB2	Core-J1	10.5	5.5	0.33
GroupB3	Core-J1	11.3	4.5	0.43
GroupB4	Core-J2	11.0	4.8	0.49
GroupB5	Core-J2	9.7	5.7	0.41
GroupB6	Core-J2	10.0	5.3	0.24
Mean		10.7 (0.7)	5.0 (0.6)	0.41 (0.10)

Table 4 The effect of water mixing of overlying water on the SOD. The parenthesis represents standard deviation of triplicated incubation experiments for SOD measurement (n=12: Core-J1+J2, n=3: Core-K1 with and without a water mixing, n=4: Core-BN1). The asterisk means a significant difference of SOD of Core-K1 with and without a water mixing (p<0.05). The square bracket expresses a difference of SOD values of duplicated incubation experiment for the SOD measurement (Core-J3+J4, Core-BN2). NA means “not available”.

Core name	Method	Sampling site	Sampling date	Water mixing	Water Volume (mL)	Sediment wet weight (g)	SOD (g m ⁻² d ⁻¹)
Core-J1+J2	SOD vial	Lake Kasumigaura (the center of lake)	July 8, 2015	Off	8.5 (2.3)	7.2 (2.4)	0.38 (0.12)
Core-J3+J4	Sediment core			On	1312 [691]	NA	0.83 [0.11]
Core-K1	SOD vial		September 10, 2015	Off	6.8 (0.1)	9.8 (0.2)	0.20 (0.06)
				On	5.5 (0.2)	10.5 (0.2)	0.53 (0.14)*
Core-BN1		Lake Biwa (the northern basin)	August 31, 2015	Off	6.6 (0.5)	9.7 (0.2)	0.34 (0.25)
Core-BN2				Off	6.2 [0.1]	10.0 [0.3]	0.49 [0.14]
				On	6.4 [0.4]	9.7 [0.2]	0.82 [0.05]

隙水の交換効率によって大きく支配されることを示唆している。結果として、バイアル法を用いた実験により、採泥量と直上水量に多少の変動が生じた場合でも SOD に大きな影響を及ぼさないことが示された。

底泥の採泥量とは対照的に、試水として加えた底泥直上水の攪拌は SOD に大きく影響していることが示された (Table 4)。2015 年 7 月に霞ヶ浦湖心にて不攪乱底泥コアを用いて直上水を攪拌しながら培養した SOD の値は平均で 0.83 g m⁻² d⁻¹ であった。一方、直上水を攪拌しないバイアル法を用いて得られた SOD は平均値 0.38 ± 0.12 g m⁻² d⁻¹ と、両者の SOD には 2.2 倍の差が生じた。培養時に直上水の攪拌を行った場合、SOD が増大することが指摘されている^{22, 23)}。このため、2015 年 9 月に霞ヶ浦湖心の底泥を用いて攪拌バイアル法によって SOD を求めた。その結果、攪拌バイアル法の SOD は、攪拌を行わないバイアル法に比べ 2.6 倍と有意な上昇を示した (t-test, p<0.05) (Table 4)。同様の結果は、2015 年 8 月の琵琶湖北湖の SOD 測定でも観測され、2 連実験のため統計上の有意差を求めることはできなかったが、直上水の攪拌バイアル法では SOD が 1.7 倍上昇した (Table 4)。以上の結果は、底泥直上水の攪拌による影響が顕著に大きいことを示唆している。霞ヶ浦と琵琶湖北湖において、直上水の攪拌の影響が異なった理由は底泥の層構

造や間隙水の水質などの底泥の性質に由来すると推察される。底泥と直上水の境界面の濃度境界層の厚さが水流流速によって変化するため、直上水の攪拌により SOD が増加する傾向にあるが、底泥構造や微生物活性によって増加の割合が異なることが明らかとなっている^{34, 35)}。しかし、微生物による有機物分解に大きく関わる底泥の有機物含量と SOD の間の相関の有無については議論が分かれており^{11, 12)}、今後の両湖において詳細な検討が必要である。

本研究の結果からも、SOD の変動には、水流に加え様々な要因が寄与しており、その効果も一様でないことが窺えた。同時に、この培養条件に伴う SOD の変動の複雑さは各湖沼間での SOD の比較を妨げる要因の一つとも考えられる。本研究のバイアル法では、孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過滅菌した直上水を SOD 測定の試水として用いて静置条件下で SOD を測定した。また、直上水を試水として用いたことで、超純水等と比べ底泥間隙水とのイオン濃度差による分子拡散の影響も低減されたと考えられる。そのため、バイアル法では、湖水由来の微生物や水流などの影響を極力排除した SOD が得られていると推察される。このような一定基準で測定された湖沼間の SOD の差を把握することは、様々な環境パラメータを採取し現場環境を反映した SOD を求

めていく際の基礎的かつ重要な指針となると考えられる。

3.3 SOD と底泥溶出の関係性

本研究の調査地の中で、琵琶湖南湖では明らかにSODが高く、培養初期にSODバイアル中の試水のDOの急激な低下が確認されたことから、化学的SODの寄与が推察された。そこで、化学的なSODに関与すると考え

られる底泥表層のマンガンと鉄の含量を調査した (Table 5)。しかし、底泥表層のマンガン、鉄含量とSODの間に有意な相関は確認されなかった。そこで、嫌気的条件下でSODバイアルの直上水中へ溶出する元素を調査した結果、鉄の溶出量とSODの間に有意な相関 ($p < 0.05$) が見られた。(Fig. 4)。特に、SODの高かった琵琶湖南湖においては、琵琶湖北湖、霞ヶ浦と比べ約10倍の鉄の溶出が観察された。その一方、底泥表層の鉄の含量がより高かった琵琶湖北湖や霞ヶ浦では、琵琶湖南湖と比べ鉄の溶出量は少なかった。これらの結果は、底泥の鉄含量と溶出量には連動性が無いことを示唆しており、SODに対する鉄の寄与を評価する上で溶出量を把握する必要性がある事を示している。マンガンは、底泥含量が突出して高かった琵琶湖北湖で活発な溶出が確認されたが、SODとマンガンの溶出量の間に有意な相関は見られなかった (Fig. 4, Table 5)。これより、溶出するマンガンのSODへの寄与は非常に低いことが示唆される。しかし、本研究結果のみから鉄やマンガンによる溶出量やそれに伴う酸素消費を定量的に議論するには限界があるため、今後、更なる調査を重ねた上で、底泥から溶出する鉄やマンガンによる酸素消費のメカニズムを詳細に明らかにする必要があると考えられる。

本研究において、化学的なSODの要因を探るために、嫌気的条件下における金属等の底泥溶出を調査したが、その過程で、リンの溶出量とSODの間にも有意な相関 ($p < 0.05$) がある事が確認された (Fig. 4)。また、鉄やマンガンと同様に、底泥表層のリン含量とSODの間には有意な相関は見られなかった。これらの結果は、リンの嫌氣的溶出にも、底泥のリン含量以外の要因が大きく寄与していることを示唆している。

本研究の調査地点において、リンの嫌氣的な底泥溶出量は琵琶湖南湖で高く、霞ヶ浦の3.2倍、琵琶湖北湖の5.3倍であった。(Fig. 4)。琵琶湖北湖、霞ヶ浦湖心と比較すると、琵琶湖南湖の特異的・特徴的な環境条件は、沈水植物の存在と言える。琵琶湖南湖は、近年、沈水植物 (クロモ、センニンモなど) が異常繁茂しており³⁶⁾、本研究の調査の際にも、それら沈水植物の繁茂が確認された。大型水生植物の生体や枯死体の存在は、底泥中のリンと鉄の共沈物からの嫌氣的なリンの溶出を促進すると報告されている³⁷⁾。これは、嫌気環境下で鉄還元細菌がリンと共沈した水酸化鉄を還元する際に、水生植物から供給される有機物が電子供与体として機能するためである³⁸⁾。底泥のリン含量が低いにも関わらず、琵琶湖南湖でリンと鉄の嫌氣的溶出が高かった一因は、上記の水生植物由来の有機物の存在である可能性が考えられる。このように、リンの底泥溶出は、環境条件の違いによって影響されるため底泥固相の元素分析のみから予測することは難しく、底泥溶出試験による確認が必要となる。SOD測定終了後の直上水サンプルの元素分析結果は、バイアル法がリンの底泥溶出を評価する方法、特に底泥中に鉄と共沈しているリンの溶出を予測する一つの目安となる可能性を示唆している。以上の結果から、バイアル法は、湖沼環境評価手法として今後の更なる発展・応用が期待できる非常に有効な手法であると判断される。

Fig. 4 The correlation between the SOD and the amount of element eluted from the sediments under anoxic condition ($n=45$). $\triangle$: Lake Kasumigaura (the center of lake), $\circ$: Lake Biwa (the north basin), $\times$: Lake Biwa (the south basin).

Table 5 The vertical distribution of the elements in sediments of Lake Kasumigaura (the center of lake), Lake Biwa (the north basin) and Lake Biwa (the south basin).

Location	Sampling date	Depth layer (cm)	Elemental concentrations in sediments (mg g ⁻¹)						
			Mg	Al	S	P	Ca	Mn	Fe
Lake Kasumigaura (the center of lake)	September 10, 2015	0 - 1.5	6.6	77.4	3.6	1.0	8.9	1.6	49.7
		1.5 - 3.0	6.5	77.0	3.7	1.0	8.8	1.5	49.6
		3.0 - 6.0	6.7	78.0	3.8	0.9	8.7	1.5	50.1
		6.0 - 9.0	6.6	78.7	3.9	0.9	8.9	1.5	50.9
Lake Biwa (the northern basin)	August 31, 2015	0 - 1.5	9.0	68.7	0.6	1.9	5.3	12.5	55.7
		1.5 - 3.0	8.6	65.8	1.9	1.7	4.6	7.8	52.5
		3.0 - 6.0	8.5	65.5	4.1	1.5	4.9	7.1	54.1
		6.0 - 9.0	8.7	70.9	2.7	1.2	4.6	4.4	49.7
Lake Biwa (the southern basin, site SA)	June 23, 2015	0 - 1.5	5.9	67.8	5.5	1.3	10.1	1.0	31.7
		1.5 - 3.0	5.7	66.4	5.5	1.2	10.1	0.9	30.9
		3.0 - 6.0	5.7	67.5	5.6	1.1	9.7	0.9	31.2
		6.0 - 9.0	5.7	66.9	6.5	0.9	9.8	0.8	31.2
	September 25, 2015	0 - 1.5	6.4	78.6	3.4	0.7	7.4	0.9	41.0
		1.5 - 3.0	6.1	74.2	3.7	0.6	6.3	0.9	40.4
		3.0 - 6.0	5.9	72.8	4.4	0.6	6.1	0.9	39.8
		6.0 - 9.0	5.4	65.7	5.1	0.5	6.1	1.0	38.0
	June 23, 2015	0 - 1.5	7.7	92.9	2.1	0.7	6.9	1.1	48.2
		1.5 - 3.0	7.5	92.4	2.1	0.6	6.9	1.1	48.7
		3.0 - 6.0	7.4	91.6	2.1	0.6	7.0	1.0	48.1
		6.0 - 9.0	7.7	95.3	1.9	0.5	6.6	1.0	48.7
Lake Biwa (the southern basin, site KO)	September 25, 2015	0 - 1.5	6.6	77.5	2.9	1.1	8.1	1.0	40.0
		1.5 - 3.0	6.6	76.1	2.8	1.1	7.8	1.0	40.1
		3.0 - 6.0	6.5	74.5	2.5	1.1	7.4	1.1	39.8
		6.0 - 9.0	6.5	74.1	2.3	1.0	7.3	0.9	38.9

4. まとめ

本研究では、不攪乱底泥コアと同様の表層構造を保った底泥を小型バイアルに入れて実施するSOD簡易測定手法を開発した。短時間で測定可能な利点と現地に持ち運び可能な特性は、サンプル数の増加や遠隔地の湖沼におけるSOD測定を容易にすることから、新環境基準項目となる底層DOの支配要因の一つであるSODデータの蓄積に大きく貢献することが期待される。本研究では、開発したバイアル法を用いて、日本を代表する湖である霞ヶ浦と琵琶湖においてSODを測定し、地点間の差や季節によってSODが変動することを明らかにした。加えて、底泥から嫌気環境下で溶出する鉄やリンとSODに有意な正の相関があることを明らかにし、SODが湖沼の水質にも影響を与えている可能性を示した。以上のことから、本研究で開発したSODの新規測定手法は、湖沼環境評価に対して大きく貢献することが期待される。

謝 辞

本研究は、平成25～27年度環境省環境研究総合推進費5-1304（課題名「湖沼のブラックボックス負荷「底泥溶出」の定量評価に関する研究」）の援助を受けて遂行したものである。ここに記して謝意を表する。

（原稿受付 2016年6月30日）

（原稿受理 2016年10月17日）

参 考 文 献

- 1) 環境省・中央環境審議会水環境部会, 2015. 水質汚濁に係る生活環境の保全に関する環境基準の見直しについて（答申）. URL. <https://www.env.go.jp/press/101764/28679.pdf> (2016年6月時点).
- 2) Hanes, B.N., Irvine, R.L., 1968. New technique for measuring oxygen uptake rates of benthal systems. *Journal - Water*

Pollution Control Federation 40(2), 223-232.

- 3) Mathias, J.A., Barica, J., 1980. Factors controlling oxygen depletion in ice-covered lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 37(2), 185-194.
- 4) Ramm, K., Scheps, V., 1997. Phosphorus balance of a polytrophic shallow lake with the consideration of phosphorus release. *Hydrobiologia* 342/343, 43-53.
- 5) Søndergaard, M., Jensen, J.P., Jeppesen, E., 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia* 506-509, 135-145.
- 6) Hondzo, M., Feyaerts, T., Donovan, R., O'Connor, B.L., 2005. Universal scaling of dissolved oxygen distribution at the sediment-water interface: A power law. *Limnology and Oceanography* 50(5), 1667-1676.
- 7) Wang, W., 1980. Fractionation of sediment oxygen demand. *Water Research* 14(6), 603-612.
- 8) Seiki, T., Izawa, H., Date, E., Sunahara, H., 1994. Sediment oxygen demand in Hiroshima Bay. *Water Research* 28(2), 385-393.
- 9) Pamatmat, M.M., Jones, R.S., Sanborn, H., Bhagwat, A., 1973. Oxidation of Organic Matter in Sediments. Report EPA-660/3-73-005. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- 10) Veenstra, J.N., Nolen, S.L., 1991. In-situ sediment oxygen demand in five Southwestern US lakes. *Water Research* 25(3), 351-354.
- 11) Edberg, N., Hofsten, B.V., 1973. Oxygen uptake of bottom sediments studied in situ and in the laboratory. *Water Research* 7(9), 1285-1294.
- 12) Sommaruga, R., 1991. Sediment oxygen demand in man-made Lake Ton-Ton (Uruguay). *Hydrobiologia* 215, 215-221.
- 13) Matzinger, A., Müller, B., Niederhauser, P., Schmid, M., Wüest, A., 2010. Hypolimnetic oxygen consumption by sediment-based reduced substances in former eutrophic lakes. *Limnology and Oceanography* 55(5), 2073-2084.
- 14) He, Y., Liu, C., 2011. Optimizing the design of in situ sediment oxygen demand measurement chambers. *International Journal of Sediment Research* 26(2), 222-229.
- 15) Rabouille, C., Denis, L., Dedieu, K., Stora, G., Lansard, B., Grenz,

- C., 2003. Oxygen demand in coastal marine sediments: comparing in situ microelectrodes and laboratory core incubations. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 285-286, 49-69.
- 16) Pamatmat, M.M., 1971. Oxygen consumption by the seabed IV. Shipboard and laboratory experiments. *Limnology and Oceanography* 16(3), 536-550.
- 17) Nolan, P.M., Johnson, A.F., 1979. A Method for measuring sediment oxygen demand using a bench model benthic respirometer, New England Regional Laboratory. U.S. Environmental Protection Agency Region 1, Lexington MA, USA.
- 18) Truax, D., Shindala, A., Sartain, H., 1995. Comparison of two sediment oxygen demand measurement techniques. *Journal of Environmental Engineering* 121(9), 619-624.
- 19) Bowman, G.T., Delfino, J.J., 1980. Sediment oxygen demand techniques: A review and comparison of laboratory and in situ systems. *Water Research* 14(5), 491-499.
- 20) 入江政安, 窪田勇輝, 中辻啓二, 西田修三, 2007. 都市海浜における底質の非一様性を考慮した酸素消費量の推定. *海岸工学論文集* 54, 1026-1030.
- 21) Granéli, W., 1977. Measurement of sediment oxygen uptake in the laboratory using undisturbed sediment cores. *Vatten* 3, 1-15.
- 22) Boynton, W.R., Kemp, W.M., Osborne, C.G., Kaumeyer, K.R., Jenkins, M.C., 1981. Influence of water circulation rate on in situ measurements of benthic community respiration. *Marine Biology* 65(2), 185-190.
- 23) Nakamura, Y., Stefan, H.G., 1994. Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: Theory. *Journal of Environmental Engineering* 120(5), 996-1016.
- 24) 高津文人, 広木幹也, 坪井隼, 今井章雄, 2015. MRI 画像解析と同位体解析による栄養塩や温室効果ガスの底泥からのフラックス予測. 国立環境研究所研究プロジェクト報告 SR-110-2015. URL: <https://www.nies.go.jp/kanko/tokubetu/pdf/sr110.pdf> (2016 年 6 月時点).
- 25) 環境省水・大気環境局, 2012. 底質調査方法 (平成 24 年 8 月). URL: http://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/00_full.pdf (2016 年 6 月時点).
- 26) 細井由彦, 村上仁士, 上月康則, 1992. 底泥による酸素消費に関する研究. *土木学会論文集* 456, 83-92.
- 27) Utley, B.C., Vellidis, G., Lowrance, R., Smith, M.C., 2008. Factors affecting sediment oxygen demand dynamics in blackwater streams of Georgia's coastal plain. *Journal of the American Water Resources Association* 44(3), 742-753.
- 28) 関智弥, 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 2006. 霞ヶ浦の濁度上昇と底泥巻き上げ現象. *土木学会論文集 G* 62(1), 122-134.
- 29) Adams, D.D., Matisoff, G., Snodgrass, W.J., 1982. Flux of reduced chemical constituents (Fe^{2+} , Mn^{2+} , NH_4^+ and CH_4) and sediment oxygen demand in Lake Erie. *Hydrobiologia* 91, 405-414.
- 30) Sweets, J.P.R.A., Bär-Gilissen, M.J., Cornelise, A.A., Cappenberg, T.E., 1991. Oxygen-consuming processes at the profundal and littoral sediment-water interface of a small meso-eutrophic lake (Lake Vechten, The Netherlands). *Limnology and Oceanography* 36(6), 1124-1133.
- 31) Burdige, D.J., 2006. *Geochemistry of marine sediments*. Princeton University Press, New Jersey, USA.
- 32) Lewandowski, J., Hupfer, M., 2005. Effect of macrozoobenthos on two-dimensional small-scale heterogeneity of pore water phosphorus concentrations in lake sediments: A laboratory study. *Limnology and Oceanography* 50(4), 1106-1118.
- 33) Kazancı, N., Leroy, S.A.G., Öncel, S., İleri, Ö., Toprak, Ö., Costa, P.J.M., Sayılı, S., Turgut, C., Kibar, M., 2010. Wind control on the accumulation of heavy metals in sediment of Lake Ulubat, Anatolia, Turkey. *Journal of Paleolimnology* 43(1), 89-110.
- 34) Mackenthun, A.A., Stefan, H.G., 1998. Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: Experiments. *Journal of Environmental Engineering* 124(3), 222-230.
- 35) Higashino, M., Stefan, H.G., 2005. Sedimentary microbial oxygen demand for laminar flow over a sediment bed of finite length. *Water Research* 39(14), 3153-3166.
- 36) 石川可奈子, 岡本高弘, 2015. 水草繁茂と琵琶湖南湖の水質. *環境技術* 44(9), 488-493.
- 37) Lovley, D.R., Phillips, E.J.P., 1986. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 51(4), 683-689.
- 38) Watts, C.J., 2000. The effect of organic matter on sedimentary phosphorus release in an Australian reservoir. *Hydrobiologia* 431(3), 13-25.

[論文要旨]

本研究では、湖沼における新環境基準項目となる底層溶存酸素 (DO) の変動と密接に関係する底泥の酸素消費量 (SOD) の新規測定手法を開発した。本手法は、表層構造を保った底泥の SOD 測定が可能、既存手法に比べ測定が短時間、現地測定が可能という利点を有する。本手法を用いて、霞ヶ浦、琵琶湖北湖と南湖において、各湖の SOD の差や季節変動を明らかにした。琵琶湖南湖の水生植物繁茂水域では、SOD 測定開始から急激な DO 消費が観測され、嫌気的環境下で底泥溶出する還元型の鉄やマンガンによる DO 消費が推察された。しかし、各湖の底泥中の鉄、マンガン含量と SOD に有意な相関は見られなかった。一方、SOD 測定後の直上水の分析から、底泥溶出する鉄・リン量と SOD の有意な相関が明らかとなった。本手法は SOD 測定の改善に加え、還元型金属イオンの SOD への影響評価も見込めるため、湖沼環境研究の進展に貢献することが期待される。

キーワード: 底泥の酸素消費量; 湖沼; 底泥; 溶存酸素; 底泥溶出