海面埋立水底土砂処分場における 植物プランクトンの増殖と水質の変動

Growth of Phytoplankton and Changes in Water Quality
in a Sea-based Dredged Soil Disposal Site

西尾孝之、藤原康博、芳倉太郎、福永 勲

大阪市立環境科学研究所／〒543-0026 大阪市天王寺区東上町8-34

TAKAYUKI NISHIO, YASUHIRO FUJIWARA, TARO YOSHIKURA, and ISAO FUKUNAGA
Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences
/8-34 Tojo, Tennoji, Osaka 543-0026

Abstract

The relations between proliferation of phytoplankton and changes in water quality were examined to control the water quality in the lagoon of a sea-based dredged soil disposal site.

Correlation of Chl. *a* with BOD and COD was high, and it was implied that organic pollution was mainly caused by the primary production in the lagoon when hydraulic retention time become long. Because high pH of the wastewater was a problem, factors that influence pH were analyzed. The results of the simulation of pH changes in the lagoon from IC concentration was fairly reasonable; however, changes in the IC concentration was only partly explained by the proliferation of phytoplankton. Factors that influence IC concentration other than proliferation of phytoplankton remained unresolved.

Key words : primary production, CO₂, BOD, COD, solid waste disposal site

1. はじめに

植物プランクトンの増殖に伴い水質が悪化する例は、瀬戸内海や大阪湾等の閉鎖水域において報告されており、特にCODやBODの内部生産やpHの上昇が問題となっている¹⁻⁴⁾。

汚染のない海域の海水は弱塩基性で、pHは8.0～8.3程度である⁵⁾。海水のpHを支配するのは海水中の弱酸でありその大部分を炭酸が占めるが、植物プランクトンの増殖に伴う炭酸の消費が起こるとpHは上昇する。閉鎖海域の瀬戸内海や大阪湾においても、植物プランクトンの増殖に伴うpHの上昇が報告されている⁶⁾。

大阪市では、大阪港湾域の水底土砂を大阪湾奥部に位

置する海面埋立水底土砂処分場に処分している。この水底土砂処分場では、内水の滞留時間が長い時期に植物プランクトンの大増殖が起こり内水のpHが排水基準の9.0を超えることがあるので、土砂投入に伴う余水は余水吐きにおいて懸濁物質やpH等を適正に処理した後、排水している。

我々は、植物プランクトン増殖とpHの関係を理解して海面埋立水底土砂処分場内水の水質管理を適正に行うため、水質汚濁項目とクロロフィルの調査を行い、植物プランクトンの増殖と水質汚濁との関係、特にICとpHの変動について考察した。

2. 実験材料および方法

北港処分地南地区内水における採水地点をFig. 1に示す。1区は一般廃棄物焼却残渣や不燃性固形廃棄物、2・3区には港湾域の浚渫水底土砂や陸上建設残土が投入されている。1区余水はポンプにより2・3区へ日量約3,000m³排水されている。1999年4月から2000年3月までの調査期間中、2・3区への水底土砂の投入量は例年の半分以下で、年間約920,000m³であった。

北港処分地南地区内水を毎週1回採取し、工場排水試験方法 (JIS K0102)⁷⁾ に準拠して化学的酸素要求量 (COD), 生物化学的酸素要求量 (BOD), 無機炭素 (IC), 全有機炭素 (TOC), 懸濁態有機炭素濃度 (POC), 懸濁物質 (SS), 塩素イオン (Cl⁻), 水素イオン濃度 (pH) を測定した。POCは、ガラス繊維ろ紙 (GS25, Advantech TOYO) を用いてろ過した試料のDOC (溶解性全有機炭素) を測定し、TOCから差し引いて求めた。pH4.8アルカリ度は「水の分析」⁸⁾ に従い測定した。クロロフィルa (Chl.a) とフェオフィチンa (Pheo. a) は海洋観測指針⁹⁾ に従い蛍光光度法により測定した。

3. 結果および考察

3.1 クロロフィルaと水質の季節変化

内水におけるChl.a, BOD, CODの経月変化をFig. 2-leftに示す。1区 (P4) においてはCODはBODに比べて高いことから難分解性CODの存在比率が高いことや、BODが植物プランクトン量を示すクロロフィルaと相関が低い ($r=0.119$) ことから埋め立てた廃棄物浸出余水中の有機物の影響が大きいことが判った。一方、2・3区ではS5のCODを除いてChl.aとBOD, CODの相関が高く ($P<0.05$; $r=0.37\sim0.89$, $n=49$), 2・3区における有機物量の変動は内部生産によるものであることが強く示唆された (Fig. 2-right)。森ら^{3, 4)} も当処分場内水におけるChl.aとCODの関係について同様のことを指摘している。水底土砂を投入していない時期は滞留時間が長くなることに加え、底泥からの栄養塩類の溶出が植物プランクトンの増殖を招くものと考えられ、植物プランクトン対策が内水のCOD対策につながるものと考えられる。

北港処分地南地区内各地点のChl.aとIC濃度およびpHの経時変化をFig. 3に示す。1区 (P4) では春期に珪藻類の*Chaetoceros* spp. が優占し、Chl.aが比較的高濃度になったが、2・3区に比べると非常に低かった。2・3区は周期的に高密度に植物プランクトンが増殖し、2

Fig. 1 Sampling sites in the North Port sea-based dredged soil disposal site south station.

区 (S5-S7) では3~4, 6, 8, 10, 1月に、3区 (S6) では10, 11月に多かった。特にS7では10月に1300mg m⁻³に達し、2区では緑藻類の*Oocystis submarina*, 3区では渦鞭毛藻類の*Prorocentrum minimum*が優占種であった。

Chl.aとpHではピークの時期がずれたり、pHの変化量がChl.a濃度に必ずしも正比例するわけではないが、1区を除いてChl.aとpHの間には有為の正の相関 ($P<0.05$; $r=0.35\sim0.62$; $n=49$) が認められた (Table 1)。1区はICの値が他の地点よりも高く、植物プランクトンによるpHやICの変動割合は低かった。一方、pHとICは、1区のP4 ($r=0.164$; $P>0.1$) を除くと逆の相関が比較的高く、相関係数はS5, S6, S7でそれぞれ0.249 ($P<0.1$), 0.366 ($P<0.05$), 0.422 ($P<0.01$) であった (Table 1)。Chl.aとpH, ICとpHの間にそれぞれ関係があることから、植物プランクトンの増殖に伴う炭酸同化作用による海水中炭酸塩濃度の減少が海水のpHの上昇に影響を及ぼすことを示唆していた。そこで、植物プランクトンとpHの関係を詳細に検討した。

Table 1 Correlation coefficients between pH, IC, and Chl.a.

	pH vs IC	pH vs Chl. a	IC vs Chl. a
P4	0.164	0.040	0.459
S5	0.249	0.618	0.166
S6	0.366	0.397	0.019
S7	0.422	0.346	0.156

n=49

Fig. 2 Seasonal changes and correlation between Chl.a with BOD and COD in the North Port sea-based dredged soil disposal site south station. Heavy (—), light (—), and broken (---) lines in the left panels indicate the seasonal changes in Chl.a, BOD, and COD in the study sites, respectively. Correlation's of Chl.a with BOD (○) and COD (+) were shown in the right panels and their correlation curves were illustrated in light (—) and broken (---) lines, respectively. Correlation coefficients were also indicated in the graphs, respectively.

Fig. 3 Seasonal changes and correlation between Chl.a with IC and pH in the North Port sea-based dredged soil disposal site south station. Heavy (—), light (—), and broken (---) lines in the panels (A) indicate the seasonal changes in Chl.a, pH, and IC in the study sites, respectively.

3. 2 光合成とpHの関係

2・3区の余水における高pHの支配因子を明らかにするために、無機炭素濃度やアルカリ度等の変動からpHの変動を計算した。

海水のpHを支配しているのは炭酸塩濃度であり、炭酸の溶解平衡反応は以下の式に現すことが出来る。

式(3)と(4)の解離平衡定数はそれぞれ、式(5)と(6)で与えられる。

$$K_1 = 10^{-6.35} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (5)$$

$$K_2 = 10^{-10.33} = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] \quad (6)$$

式(5)と(6)から式(7)が導かれるので、炭酸濃度とpHの関係は(8)で表すことが出来る。

$$K_1 K_2 = [\text{H}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (7)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (8)$$

分析して得られた濃度を用いて計算を行うためには、活量 (a_x) に対して成り立つ上述の解離定数の式(5)(6)を、分析モル濃度 (m_x) と活量係数 (γ_x) を用いて書き直す必要がある。

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} \cdot m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-} \cdot m_{\text{HCO}_3^-}} \quad (6)$$

$$\text{p}K_1 = \text{p}K_1' + \log \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}} \quad (9)$$

$$\text{p}K_2 = \text{p}K_2' + \log \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}} \quad (10)$$

ここで、

$$K_1' = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad K_2' = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{HCO}_3^-}}$$

上述の反応式は希薄溶液中で成り立つものであるが、海水に溶存する炭酸塩類の平衡状態を左右する主な要因は a_{H^+} (pH), Ac, ΣCO_2 などであり、これらを測定することにより推定することが出来る¹⁰⁾。

$$K_2' = a_{\text{H}^+} \cdot \frac{\text{Ac} \cdot (1 + a_{\text{H}^+}/K_1') - \Sigma \text{CO}_2}{2 \Sigma \text{CO}_2 - \text{Ac}} \quad (11)$$

ここで、 a_{H^+} は水素イオンの活量であり、pHメータで測定される値である。 ΣCO_2 は全無機炭酸濃度、Acは炭酸に由来するアルカリ度のことで、 $\text{Ac} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}}$ で表される。海水の場合、アルカリ度 (At) に影響を及ぼすものとしてホウ酸を考慮しなくてはならない。AtとAcの関係は式(14)で与えられる。

$$K_B' = (m_{\text{B}(\text{OH})_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}) / m_{\text{B}(\text{OH})_3} \quad (13)$$

$$\text{At} = \text{Ac} + m_{\text{B}(\text{OH})_4^-} = \text{Ac} + \Sigma \text{B} / (1 + a_{\text{H}^+} / K_B') \quad (14)$$

K_1' , K_2' , K_B' の値は、実験的に次式で与えられている¹⁰⁾。

$$\text{p}K_1' = 3404.71/T + 0.032786 \cdot T - 14.7122 - 0.19178 \cdot \text{Cl}^{1/3} \quad (15)$$

$$\text{p}K_2' = 2902.39/T + 0.02379 \cdot T - 6.4710 - 0.4693 \cdot \text{Cl}^{1/3} \quad (16)$$

$$\text{p}K_B' = 2291.90/T + 0.01756 \cdot T - 3.3850 - 0.32051 \cdot \text{Cl}^{1/3} \quad (17)$$

ここで、T: 絶対温度 (K), Cl: 塩素濃度 (%)。

全ホウ素濃度 ΣB は塩素濃度に比例する保存量と考えることが出来るので¹¹⁾、塩分35‰の海水中のホウ素濃度 $0.416 \text{mm}^{(11)}$ と分析で得られた塩素濃度から求め、式(13)の a_{H^+} は1999年7月7日の実測値を初期値として与え、以降は計算で得られた前週のpHを用い、分析で得たAtと(17)を代入してAcを求めた。 ΣCO_2 は全無機炭酸 (IC) を用いることで、式(11)から a_{H^+} を求め、推定pHを得た。計算で得られたpHは実測pHの変動を良く表しており、炭酸塩の平衡状態が海水のpHを支配していることが理解できる (Fig.4)。

Table 1 で得られたChl. a濃度とpHの間の相関は有為に高かったが、Chl. aとICの間には1区 (P4) を除き相関関係が認められなかった。そこで、植物プランクト

Fig. 4 Seasonal changes in pH in the North Port sea-based dredged soil disposal site south station. Values of pHs calculated from IC were indicated in broken lines (---) and compared with the observed values (—).

ンの現存量を別の指標を用いて表す必要があると考え、POCを測定してChl. *a*およびICとの比較を行った。S7の例をFig. 5に示す。Chl. *a*とPOCの間には高い相関 ($r = 0.823$) が得られ、Chl. *a*とPOCの間の変換率は34mg C/mg Chl. *a*であった (Fig. 5A-right)。これは、星加らの報告と良く一致している¹²⁾。しかしながら、POCとICの間には明瞭な関係を見いだすことは出来なかった ($r = -0.144$) (Fig. 5B-right)。

ICとpHの変動は比較的良く対応しているが (Fig. 3)、POCとICの間に関連がないので、植物プランクトンの増殖以外にも雨水による内水の希釈などIC濃度を支配する要因があることを伺わせる結果となった。試みに塩素イオン濃度の変化から希釈によるpHへの影響を検討したが関係は低いと考えられた (Fig. 5C)。

各項目間の関係をより詳細に検討するために、pHを推定するのに用いた各項目にChl. *a*を加えて、S5からS7地点の92個のデータ対に関して重回帰分析を行った。得られた標準偏回帰係数から、pHの変動にはICとアルカリ度の寄与率が高く、クロロフィル濃度の寄与率は水温よりも低いことが判った (Table 2)。また、独立変数にPOC (懸濁態有機炭素) を加え、ICの変動と植物プランクトンの増殖の間にはどの程度関連があるのか重回帰分析を行った (Table 3)。ICはpHやアルカリ度の変動に支配されており、植物プランクトンの変動の指標となるPOCやChl. *a*の寄与率はきわめて低かった。一方、Chl. *a*はPOC

Fig. 5 Seasonal changes in Chl. *a*, POC, IC, pH, and Cl^- in S7 in the North Port sea-based dredged soil disposal site south station. Seasonal changes in POC (—) and Chl. *a* (---), POC (—) and IC (---), and Cl^- (—) and pH (---) were illustrated in panels A, B and C, respectively.

Table 2 Standardized regression coefficient (β) against pH.

	temperature	Cl ⁻	IC	alkalinity	Chl. a
β	0.316	-0.175	-0.749	0.664	0.217

n=95

Table 3 Standardized regression coefficient against IC and POC.

	pH	temperature	IC	POC	alkalinity	Chl. a
IC	-0.606	-0.135		0.026	0.751	-0.009
POC	0.151	-0.075	0.042		-0.177	0.624

n=92

の主要な変動因子であった。

一般的に、植物プランクトンが増殖すれば、光合成に伴う炭酸同化作用により海水中の溶存態CO₂が減少するので式(2)~(4)は平衡が左にずれ、pHが高くなると考えられているが、ICの変動は植物プランクトンの増殖に伴う炭酸の消費を説明できなかった。光合成で同化される水和炭酸は大気からの溶解や水中微生物の代謝に伴い常に供給されるので、消費と供給速度が拮抗するか速やかに回復すればICやpHの変動は著しくなくても植物プランクトンの増殖に伴うPOCが増加するので、POCあるいはChl.aとpHは単純な比例関係にはならないものと考えられる。

以上の結果から、水底土砂処分場内水の水質悪化の主要な要因は植物プランクトンの増殖によるものであり、水質を良好に保つためには植物プランクトンの増殖を抑制する対策が必要であることが判った。

4. まとめ

- 処分地余水の高pHが問題となっているので、pHの変動をIC等の濃度変化から推定することを試み、pHをICとアルカリ度の変動から推定することが出来た。
- 植物プランクトンが増殖してもICの変化はPOCの変化を説明できないことから、消費された炭酸は溶存している重炭酸イオンからよりも大気から供給される速度が速いと考えられる。
- pHと植物プランクトンの現存量の間には高い相関関係が認められなかったが、pHの上昇は水和炭酸濃度の減少によるものであり、植物プランクトンによる光合成に伴う炭酸同化作用に起因することが明らかになった。
- Chl. aとBODやCODとの相関が高く、有機物量の増減

は植物プランクトンの増殖に伴う内部生産によるものであると考えられた。

これらのことより、水質を良好に保つためには植物プランクトンの増殖を抑制する対策が必要であることがわかった。

5. 謝辞

本調査を行うに当たり、大阪市環境事業局の関係各位にお世話になりましたことを深謝します。植物プランクトンの同定には(株)モリエコロジーにお世話になりましたことを深謝します。また、山本攻博士に有益な議論をしていただいたことを深謝いたします。

参考文献

- 1) 村上和仁, 鷹野洋, 吉岡敏行, 荻野泰夫: CODおよび栄養塩類からみた児島湖の水質特性の解析: 全国公害研会誌, 23, 231-239 (1998)
- 2) 白谷栄作, 井上久義, 塩福輝雄, 久保田富次郎: 有明海沿岸農業地帯の植物プランクトンの増殖と水質要因との関係: 農業土木学会論文集, 178, 61-69 (1995)
- 3) 森鐘一: 高率酸化池と安定化池における浮遊生物の出現状況, 廃棄物学会誌, 6, 310-321 (1995)
- 4) Mori, S., I. Fukunaga, T. Nakamura, Z. Inoue, and K. Takamizawa: Phytoplankton population succession in hyper-eutrophic stabilization ponds located at a sea based dredged sludge disposal site, Jpn. J. Wat. Treat. Biol. 32, 161-171 (1996)
- 5) 坪田博行: 溶液としての海水, 海洋科学基礎講座10, 海水の化学, p26-78, 東海大学出版会, 東京 (1970)
- 6) 原島 省, 功刀正行: 海の働きと海洋汚染, 裳華房, 東京 (1997)
- 7) 日本規格協会: 工場排水試験方法, JIS K0102 (1994)
- 8) 日本分析化学会北海道支部編: 水の分析, 化学同人, 京都 (1981)
- 9) 気象庁編: 海洋観測指針 (1990)
- 10) 北野康: 溶液化学—炭酸物質の挙動を中心として, 大場忠道他著, 海洋学講座6, 海洋無機化学, p7-49, 東京大学出版会, 東京 (1975)
- 11) 金森悟: 物質の分布とそれをもたらす要因—非金属, 海洋科学基礎講座10, 海水の化学, p297-330, 東海大学出版会, 東京 (1970)
- 12) 星加章, 谷本照巳, 三島康史: 大阪湾における富栄養化と内部生産有機物, 水環境学会誌, 21, 765-771 (1998)
- 13) Horne, A. and C. R. Goldman: 手塚泰彦訳, 陸水学, 京都大学学術出版会, 京都 (1999)

(受付 2000.11.1)

(受理 2001.4.18)