

大阪湾における酸素消費有機物 (COD) の生成・起源に関する研究： 同位体比からのアプローチ

小林志保

京都大学農学研究科 助教

1. 研究目的

大阪湾の沿岸の港湾域・深掘り跡には強固な貧酸素水塊が発生する。この貧酸素化は、海中の有機物が呼吸分解されるときに溶存酸素 (DO) を消費することによって起きる。有機物 (POC) は、酸素を消費して分解され、無機態炭素 (DIC) になる。

海中の有機物には、陸起源のものと、海域で生産された内部生産起源のものがある。それぞれの炭素同位体比には特徴的な値があり、炭素同位体比分析により有機物を陸起源と内部生産起源に分けることができる。

本研究では、海域の「有機物 (POC)」とともに、「有機物分解生成物 (DIC)」の炭素同位体比を測定し、実際に酸素を消費している有機物が陸起源であるか内部生産起源であるか明らかにする。

2. 研究方法

大阪湾の沿岸の港湾域・深掘り跡等の、貧酸素化が問題となっている海域において調査を行う。深掘り跡には、春から秋まで貧酸素水塊が形成されており、この水塊中には有機物が分解されてできた DIC が高濃度に蓄積されている。貧酸素水塊中の DIC の同位体比を、水塊の外の同位体比と比較することによって、有機物が分解してできた DIC の同位体比を調べる。これにより、酸素を消費して分解された有機物の起源 (陸および海) の割合を求める。

新西宮ヨットハーバーにおいて 2012 年 4 月から 2013 年 2 月まで毎月 1 回、2012 年 8 月に深掘り跡 (堺 2 区北泊地、阪南 2 区沖) および大阪湾全域、淡水領域として千刈水源池において現地調査を行ない、2012 年 9 月以降には採取した水に含まれる有機物の分解実験を行なった。

現地調査においては CTD を用いて水温・塩分・溶存酸素濃度 (DO)・pH・クロロフィル蛍光値および光量子を水深 1m 間隔で測定し、各層から採水器を用いて海水または淡水を採取し、クロロフィル濃度、DIC・DIN・POC・PON 濃度およびそれらの安定同位体比を測定した。観測点を図 1 に示す。

分解実験は、採取した水をポリ瓶に入れて密栓し、30 度の恒温器に入れ、採取から 15 日間の上記項目の変化を調べる方法により行なった。

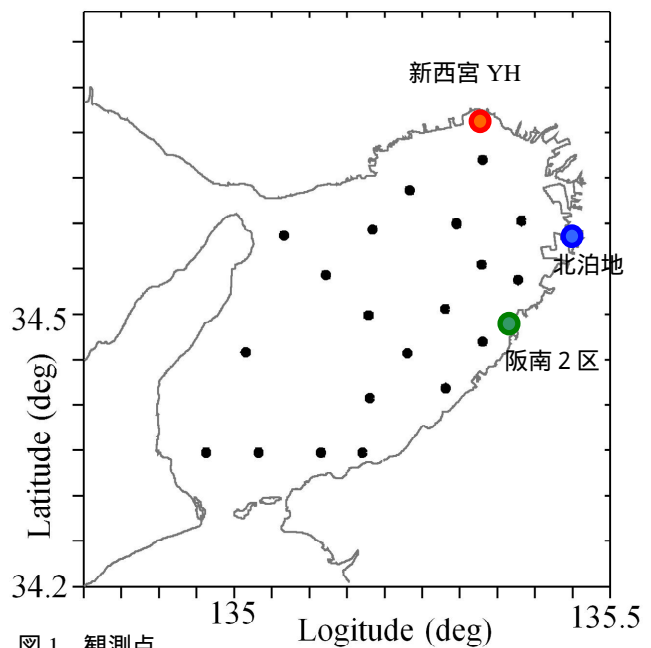


図 1 観測点

3. 結果と考察

新西宮ヨットハーバー(YH)において DIC 安定同位体比の鉛直分布を季節ごとに測定したところ、冬季には水柱全体で海水の標準的な値である 0 ‰前後となっており、春季から秋季にかけて下層で-2 ~ -3 ‰の低い値になっていることが明らかになった(図2)。YH は閉鎖的な港湾域であり、春季から秋季にかけて下層は貧酸素から無酸素状態になっており、有機物の分解が卓越していたことが示唆される。酸素の低下とともに pH も低下していた(図3)。DIC の安定同位体比は H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} の各炭酸種のそれぞれの安定同位体比の加重平均である。pH の低下とともに増加する H_2CO_3 の安定同位体比は、YH で観測される pH の範囲でもっとも量の多い HCO_3^- の安定同位体比に比べて低いため、pH が低下すると DIC の安定同位体比も下がる傾向になる。しかしながらその低下幅は観測された pH の低下幅から見積もると最大でも -0.5 ‰程度であり、下層で観測された -2 ~ -3 ‰の低下は説明できない。それゆえ下層における DIC の安定同位体比の低下は、低い炭素安定同位体比をもつ有機物の分解によって起きたものと考えられる。懸濁態有機物である POC の炭素安定同位体比は -20 ‰前後であり、DIC の安定同位体比の低下を起こしうると考えられた。

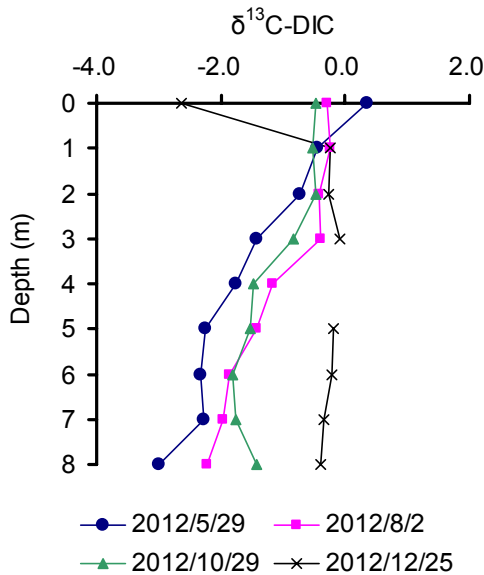


図2 DIC の炭素安定同位体比の鉛直分布

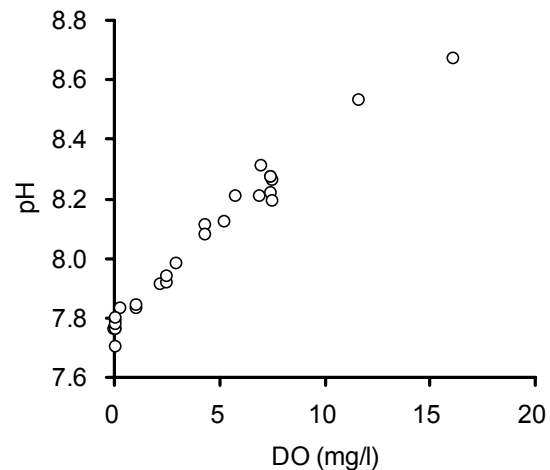


図3 新西宮 YH における DO と pH の関係

一方、表層海水を用いた有機物分解実験の結果から見積もられた分解された有機物の炭素安定同位体比は -30 ‰程度とさらに低く、また溶存有機炭素 (DOC) の分解が大きく寄与していることが示された(表1)。海水の DOC の安定同位体比を測定することは技術的な問題で困難であったため、淡水域の DOC の安定同位体比を測定したところ、-27 ‰程度の値が得られた。DOC の分解も、DIC の安定同位体比の低下に大きく寄与していると考えられた。

日数	安定同位体比($d^{13}C$) 濃度(mg C/L)			
	POC	DIC	POC	DIC
0	-20.9	0.5	0.9	23.3
1	-20.3	-0.1	0.8	24.6
2	-20.1	-0.8	0.6	26.3
4	-20.3	-1.0	0.5	26.2
15	-21.1	-2.6	0.2	25.9

表1 表層海水を用いた分解実験結果

大阪湾全域（20 測点）および堺 2 区北泊地（4 測点），阪南 2 区沖（8 測点）の底層における DO と DIC 濃度の関係を図 4 に，DIC 濃度の逆数と DIC の安定同位体比（ ^{13}C ）の関係を図 5 に示した．湾奥および北泊地・阪南 2 区では DO が低く，DIC 濃度が高くなっており，有機物が酸素を消費しながら分解し，DIC が蓄積していることが示唆された．DIC の安定同位体比は，DIC 濃度が高くなるにしたがって低くなっていった．深掘り跡の DIC は停滞期開始時点で存在していた DIC と，停滞期開始以降に呼吸により発生した DIC との混合物とみなすことができる．停滞期初期における DIC 濃度とその同位体比を $[\text{DIC}]_i$ および $^{13}\text{C}_i$ ，停滞期のある時点における DIC のそれらを $[\text{DIC}]$ および ^{13}C ，停滞期開始以降に呼吸により負荷されたそれらを $[\text{DIC}]_r$ および $^{13}\text{C}_r$ とおくと，

$$[\text{DIC}] = [\text{DIC}]_i + [\text{DIC}]_r \quad (1)$$

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{[\text{DIC}]_i \cdot \delta^{13}\text{C}_i + [\text{DIC}]_r \cdot \delta^{13}\text{C}_r}{[\text{DIC}]_i + [\text{DIC}]_r} \quad (2)$$

と表すことができる． $^{13}\text{C}_r$ が一定とみなせる場合においては，式(1)，(2)より

$$\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_r + \frac{[\text{DIC}]_i \cdot (\delta^{13}\text{C}_i - \delta^{13}\text{C}_r)}{[\text{DIC}]} \quad (3)$$

となり， ^{13}C と DIC 濃度の逆数の関係式（回帰直線）の切片として，呼吸により発生した DIC の ^{13}C が求められる．今回の結果においては DIC の安定同位体比と DIC 濃度との関係は閉鎖性の高い北泊地において顕著であり，その他の領域では両者の関係性はやや弱かった．(3)式を北泊地の結果に適用すると， $^{13}\text{C}_r$ は -23.6‰ ($r^2=0.96$) と見積もられた．また，同時期に測定した大阪湾奥部の海水中の粒状態有機物の ^{13}C は -20.1‰ ，河川水中の粒状態有機物の ^{13}C は -32.4‰ であった．これらの比較から，大阪湾奥部の停滞水塊中で酸素を消費する従属栄養代謝に利用されている有機物のうち 72 % が植物プランクトン由来の内部生産有機物，28 % が陸域

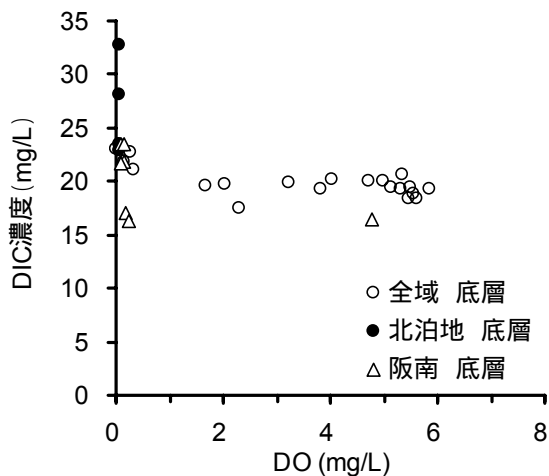


図 4 大阪湾底層における DO と DIC 濃度の関係

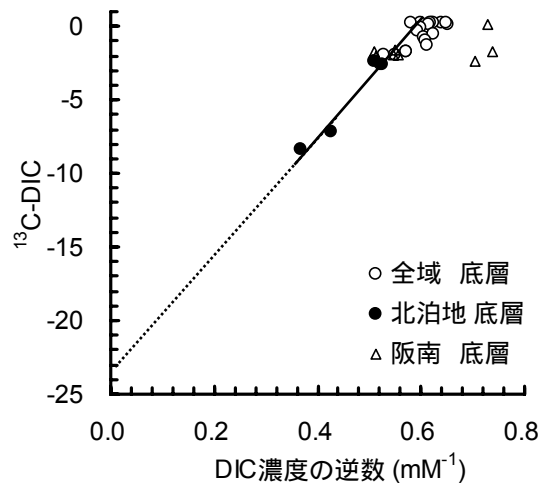


図 5 大阪湾底層における DIC 濃度の逆数と DIC の炭素安定同位体比の関係

由来有機物と推定された。一方、大阪湾全体規模では、有機物量の指標となる COD のうち内部生産の寄与率は 30 ~ 40 %、陸起源の寄与率は 60 ~ 70 %と見積もられており、上記とは割合が逆転している。これは内部生産有機物が陸域由来有機物よりも分解性が高いためと考えられる。大阪湾奥部の停滞水域の海底泥の平均的な ^{13}C は -25.6 ‰ であり、陸域由来有機物の割合は 45 % となる。このことから、内部生産有機物が先に分解され、陸域由来有機物は分解されずに海底に残る割合が高いことがわかる。

以上のことから、閉鎖度の高い深掘り跡においては、DIC の安定同位体比を用いて分解された有機物、すなわち実際に酸素を消費した有機物の起源を推定する方法が適用可能であることが明らかになった。DIC の安定同位体比による起源推定法は、従来用いられてきた POC の安定同位体比を用いた方法に比べて、(1) サンプリングおよび多数サンプルの分析が容易であり、分析結果のばらつきも小さい、(2) 流入・生成する有機物の構成とはやや異なる、「実際に酸素を消費した有機物」の構成がわかる、という点において有用である。一方、閉鎖度がやや低く海水の水平的な移動が大きな場所や、水深が浅く季節によっては下層まで植物プランクトンの増殖 (DIC の取り込み) がある場所への適用など、この方法の沿岸海域への適用については検討すべき課題が残されている。また、DIC が過飽和の状態になっている現場では、pH やアルカリ度を測定し、それらを用いて DIC 濃度を見積もる必要もある。これらをふまえて有機物分解実験による従来の手法を併用し、DIC の安定同位体比を用いた方法から得られた結果との整合性を確認する必要がある。

4. 結論

本研究では、「有機物の分解生成物」を同位体比分析することによって、大阪湾奥の深掘り跡において実際に酸素を消費している有機物の約 7 割が内部生産起源、約 3 割が陸起源であることを明らかにした。沿岸海域の貧酸素化を防止するためには、陸からの有機物の流入を削減するとともに、海水中で分解されやすく酸素消費への寄与率が高い内部生産有機物の時空間変動を予測しその生成を抑制する方策も必要である。

また従来の方法に比べて簡易な測定で正確な見積もりが可能な DIC の安定同位体比を用いた酸素消費有機物の起源推定法の沿岸海域への適用が、閉鎖度の高い領域には可能であることが確かめられた。DIC の安定同位体比は現場の DO や pH の値との関係が強く、生物活動によって鋭敏に変化する指標の一つであることから、沿岸海域における炭素の動態、ひいては酸素の動態を調べるのに有効であるといえる。