

浚渫泥活用干潟のブルーカーボン効果の 測定とその評価

広島大学
日比野 忠史

研究開発の目的・意義

沿岸域での貧栄養化が、干潟、浅場でのアサリ生産力の低下の一因

浚渫泥は栄養源としてのポテンシャルが高い→干潟、浅場の造成材料としての価値が高い。

造成干潟のブルーカーボン効果の科学的な評価法は確立されていない。干潟に遡上する海水（還元物質）は生物環境を直接変化させており、還元物質の生物に及ぼす影響を把握することは生態系の創造にとって必須である。

目的

生物の活動に伴うブルーカーボン効果を数値化するための装置（電極センサー）として、干潟環境への遡上水の影響を測定するための装置（仕組み）を開発する。

意義

生物の生成する生体関係有機物の分解（消化）はRedox系（酸化還元反応物質）の影響を強く受けている。ORP（酸化還元電位）は電極表面で起こる様々なRedox系の反応に応答するため、干潟環境（Redox系の遡上、生物の電子利用等）を測定できる可能性がある。

研究開発の概要

造成干潟のブルーカーボン効果を向上させる干潟造成法を提案
造成干潟のブルーカーボン効果の機構、効果を数値化

干潟環境を再生するGCAの機能、炭素固定機能

①浚渫泥からの栄養塩の溶出促進

GCAから溶出する Ca^{2+} , SiO_2 , OH^- 等のイオンは有機泥に吸着する栄養塩の溶出を促進する

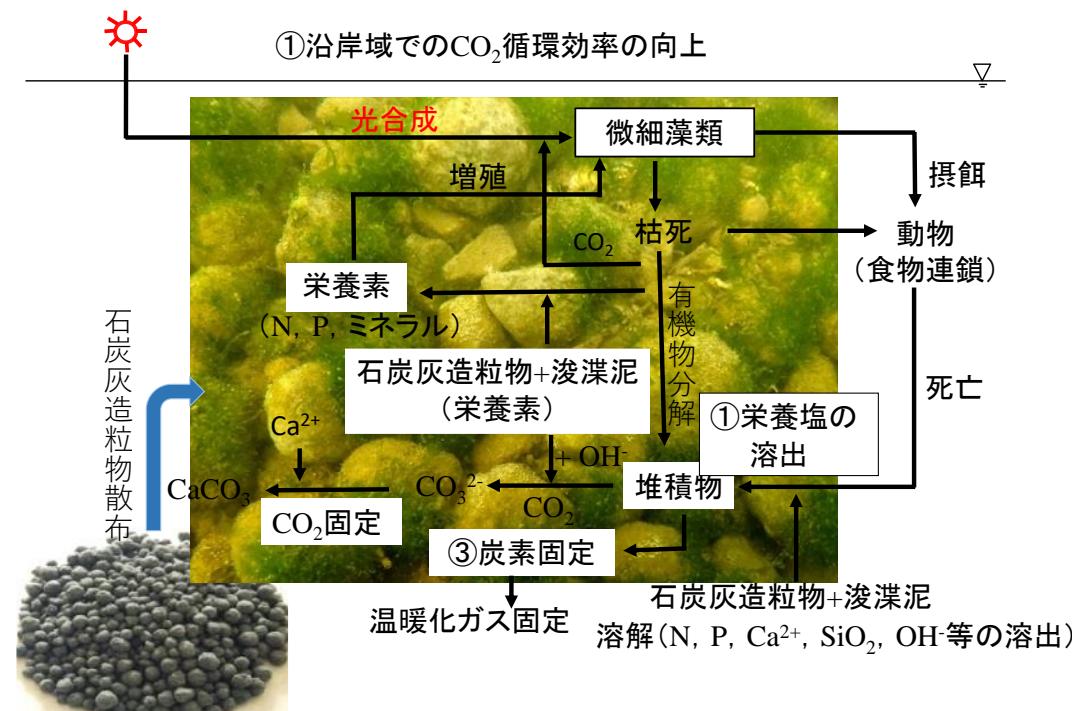
②沿岸域での CO_2 循環効率の向上

浅海域（干潟）での食物連鎖の起源となる微細藻類の増殖→生物生息場の再生→ CO_2 循環場の増加、効率化→循環空間での CO_2 固定量増加

③ CO_2 を発生する有機物（脂質）の固定

GCAからの溶出イオンによる脂質（易分解性有機物）吸着サイトの形成→脂質の固定（金属錯体の形成、安定化）→ CO_2 の固定

①～③機能の実験干潟での発言フロー図
(石炭灰造粒物下水汚泥上に散布して創生された生態系)



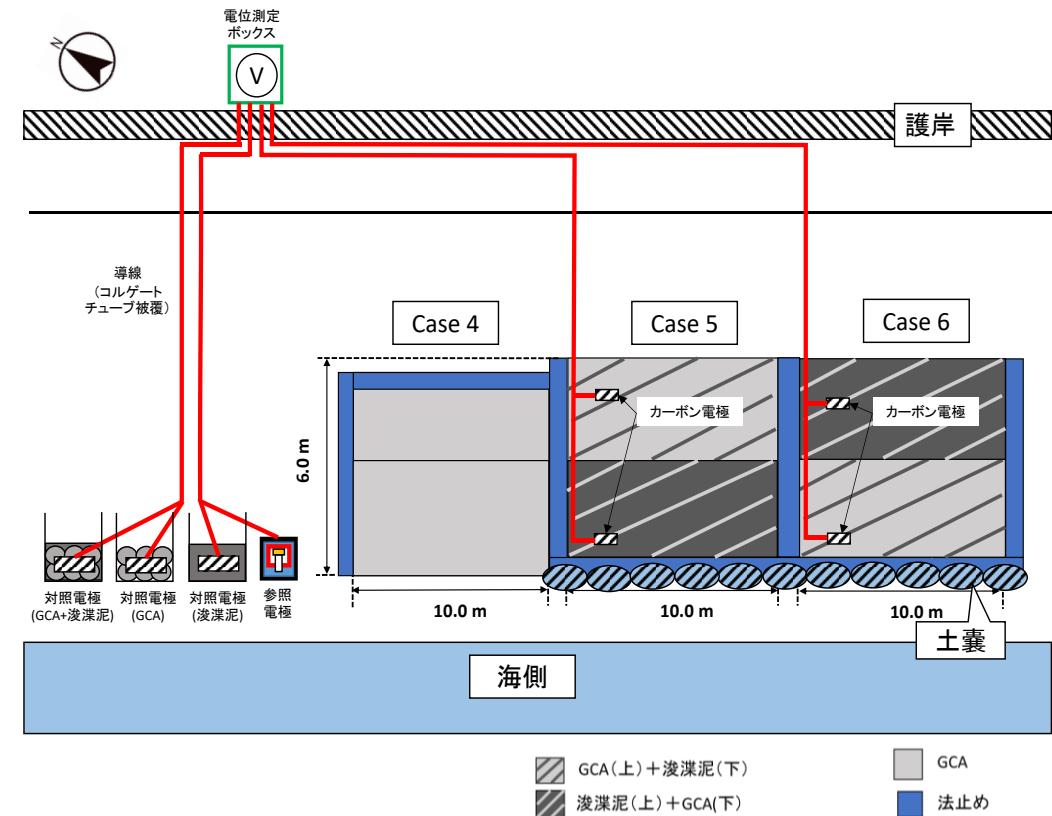
浚渫泥GCA干潟での地盤環境を変える遡上水の水質の測定 (生物の生息環境を知る)

対象干潟（海田湾奥テラス護岸）の周辺海域



海田湾（広島湾奥）奥のテラス護岸に実験干潟を構築、
海田湾は広島湾で最も底泥が有機汚濁している海域

炭素循環を計測する実験干潟の断面図（Case4~6）



GCA, 浚渫泥界面でのRedox (酸化還元) 電位

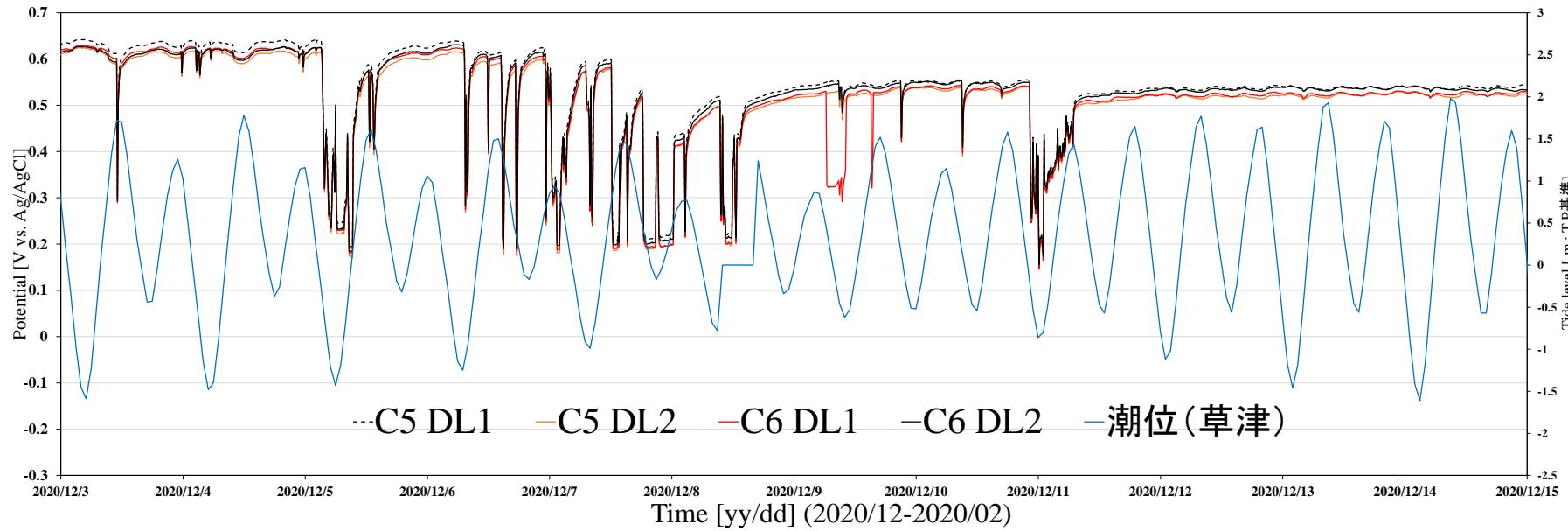
電子の授受を伴う酸化還元反応 (Ox/Red) する Redox系が電子の伝達物質として機能する。



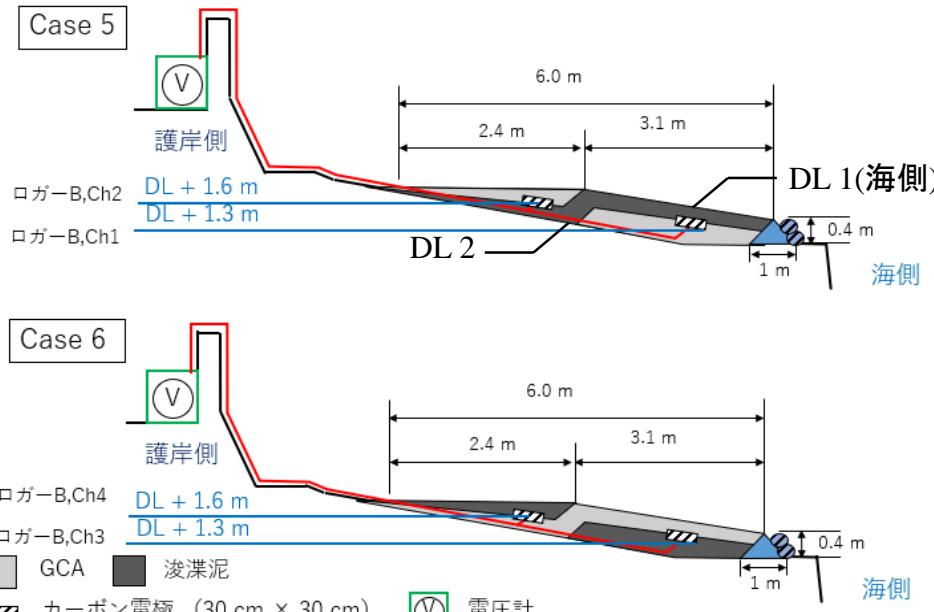
潮汐（満干）による地盤内環境の測定

干潟内部に流入する0.2V (-0.2 V vs. SHE) の還元物質の流入と潮汐による酸化が確認できる

埋設した
電極

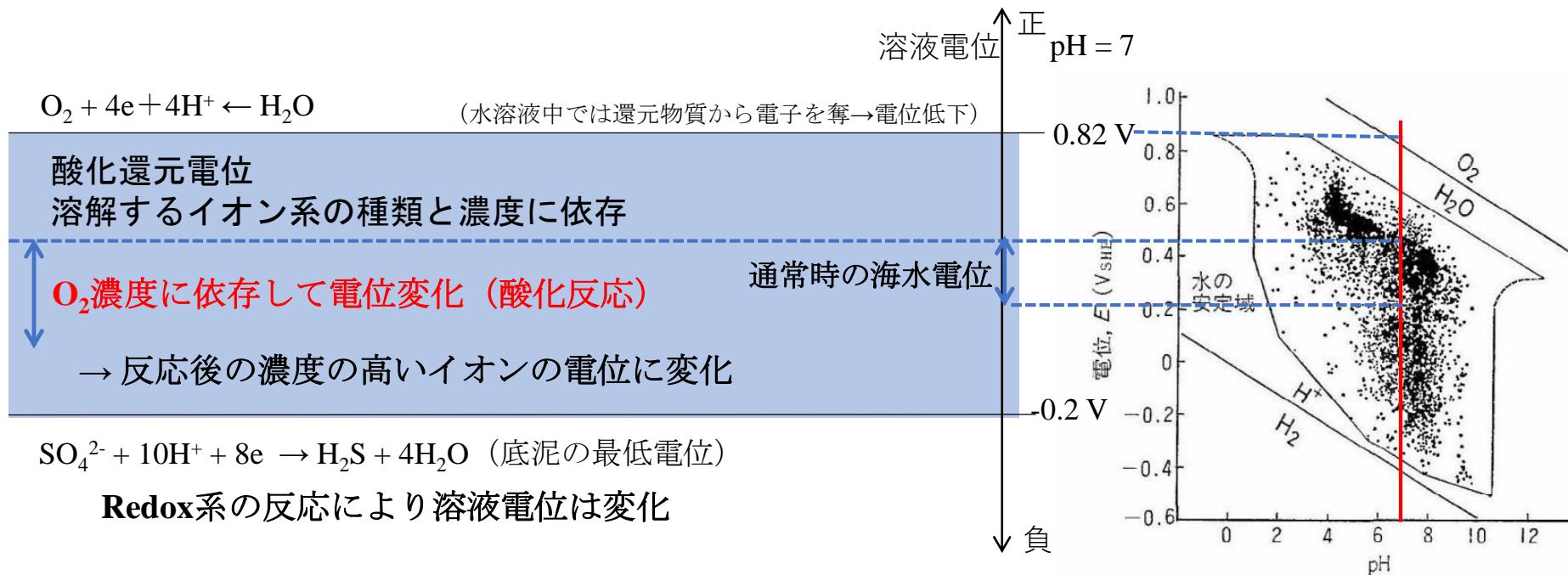


底泥を参照しているため, -0.4VするとSHEを基準とした電位に換算できる。



自然水のORPはH₂Oの安定領域に存在

特異な海水、濁質に対するORPの反応を利用する



海水, 底泥の酸化還元電位 (ORP)

①海水中には様々なイオンが存在しており、海水は総イオンの持つフェルミ準位に応じた酸化還元電位 (ORP) になる。

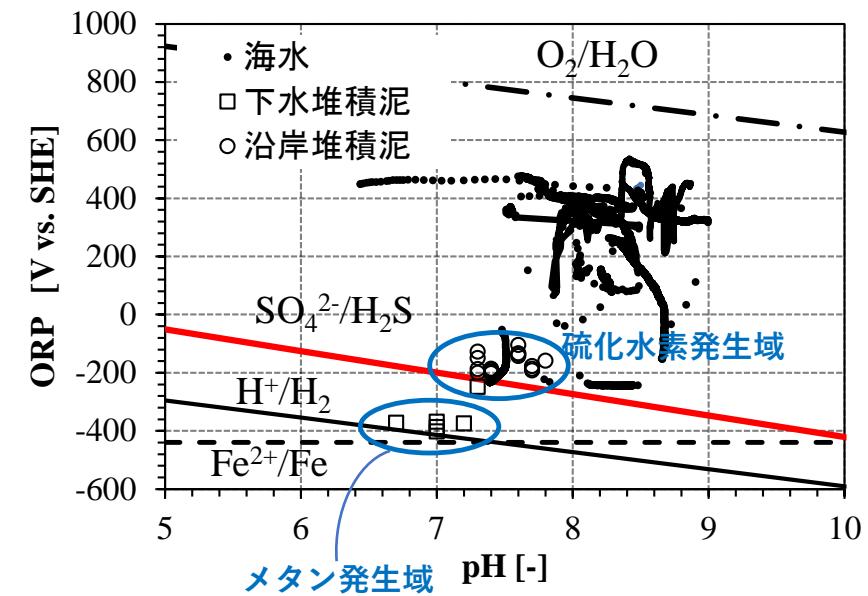
②底泥のフェルミ準位は $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ の反応電位 (-0.2V vs. SHE) が優先された酸化還元電位を示す。下水が堆積すると底泥ではCH₄の発生域まで電位が低下する。



底泥の巻き上がり、湧昇等の現象をORPの変化により測定可能

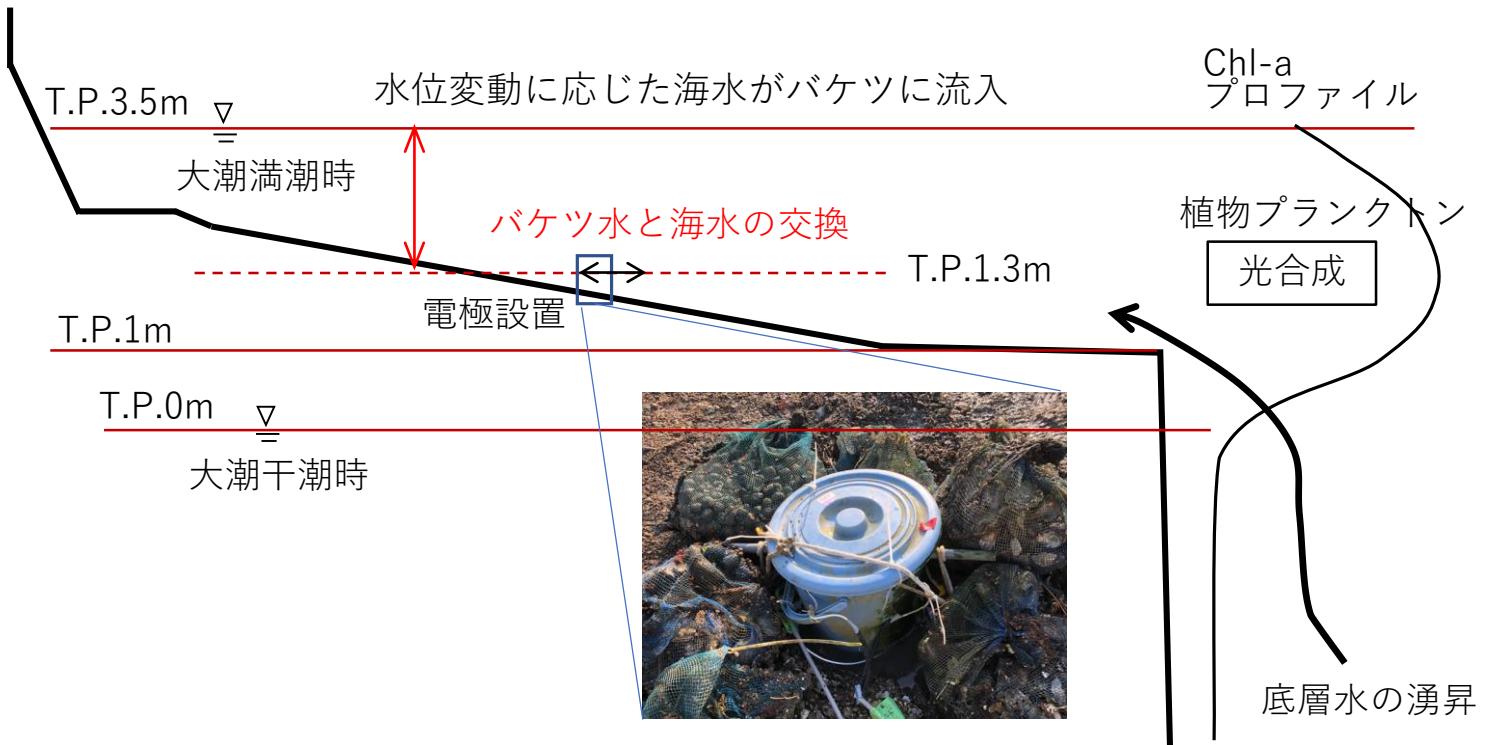
例えば、 SO_4^{2-} (Ox) が電子を受容して H_2S (Red) になる反応 ($\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$) が起こると、濃度にも依存するが、ORPは-0.2V 以下まで低下する。

海水 (底泥) のpH～ORP関係

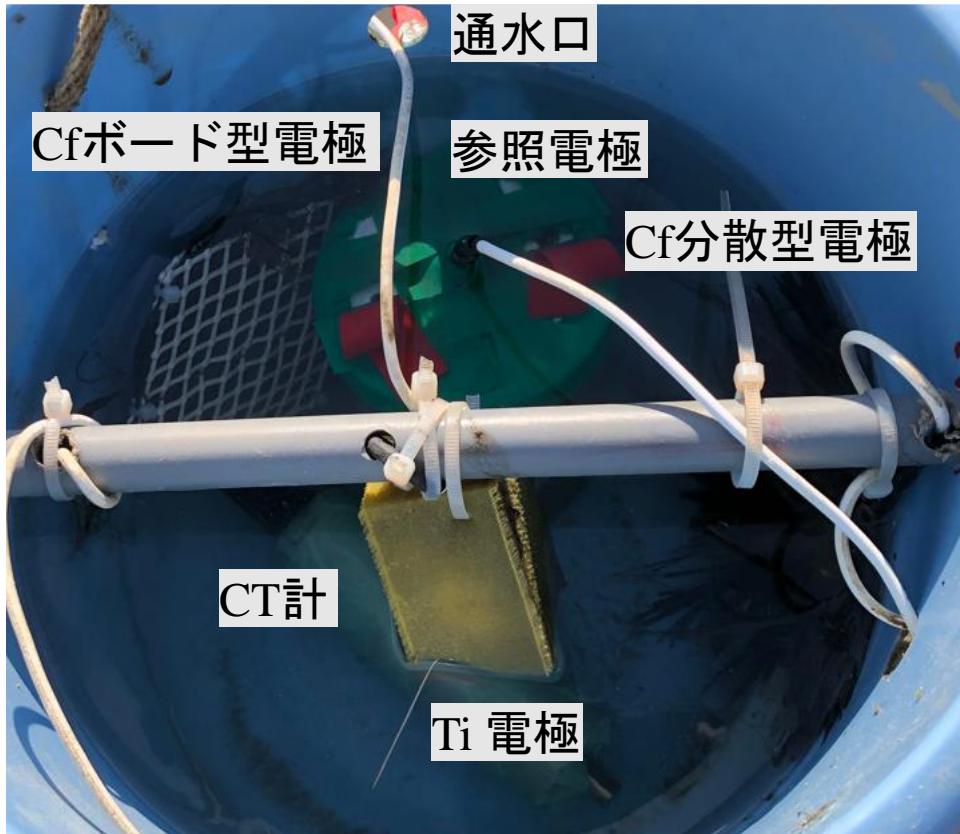


河口干潟への測定バケツの設置

干潟地盤は再現するバケツ装置の開発と干潟へ遡上する水塊の水質の測定

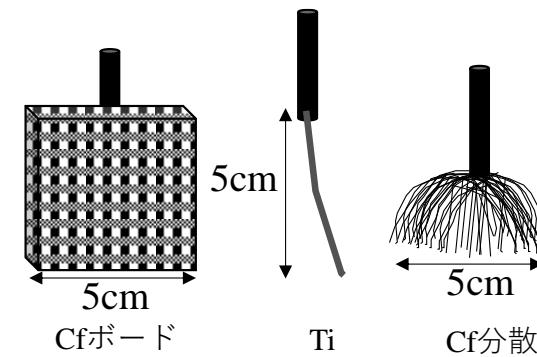


バケツ内測定センサの配置



用いた測定電極

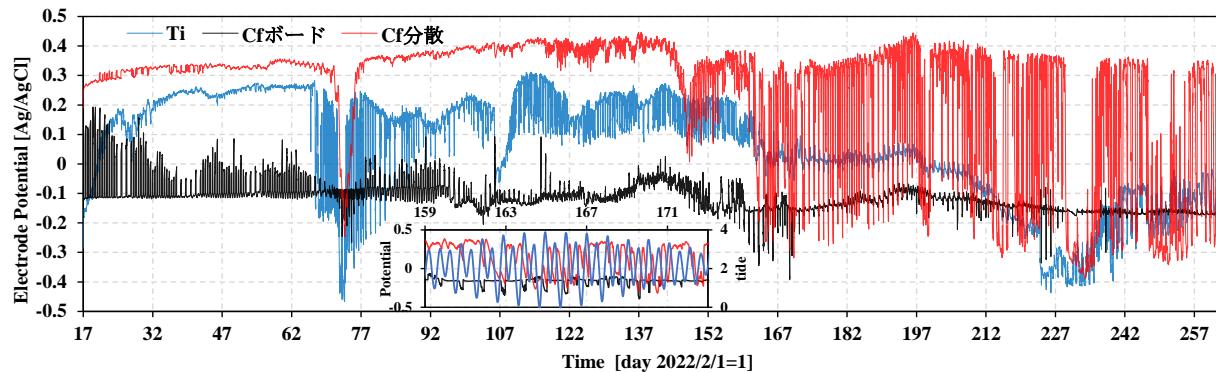
カーボン纖維 (Cf) を枝状、
筆先状 (分散) に作成



海水はバケツ内の通水口から流出入、蓋部から一部流入する。

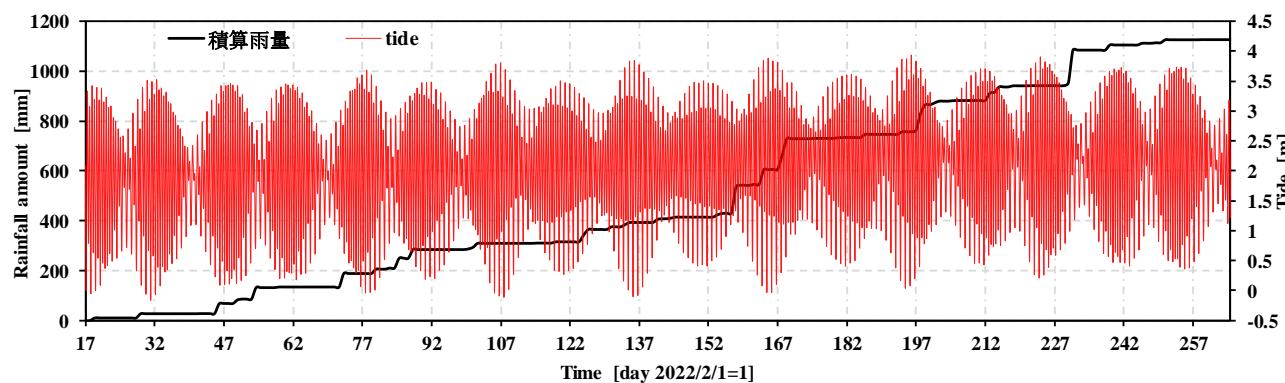
260日間の連続観測結果（電極メンテナンス無し）

電極電位と積算雨量、潮位の経時変化・・・260日間電極は正常



(a) 電極電位

160日頃から数回の低気圧（強雨）がありCf分散上に還元泥が堆積
↓
潮位に伴ってRedox反応



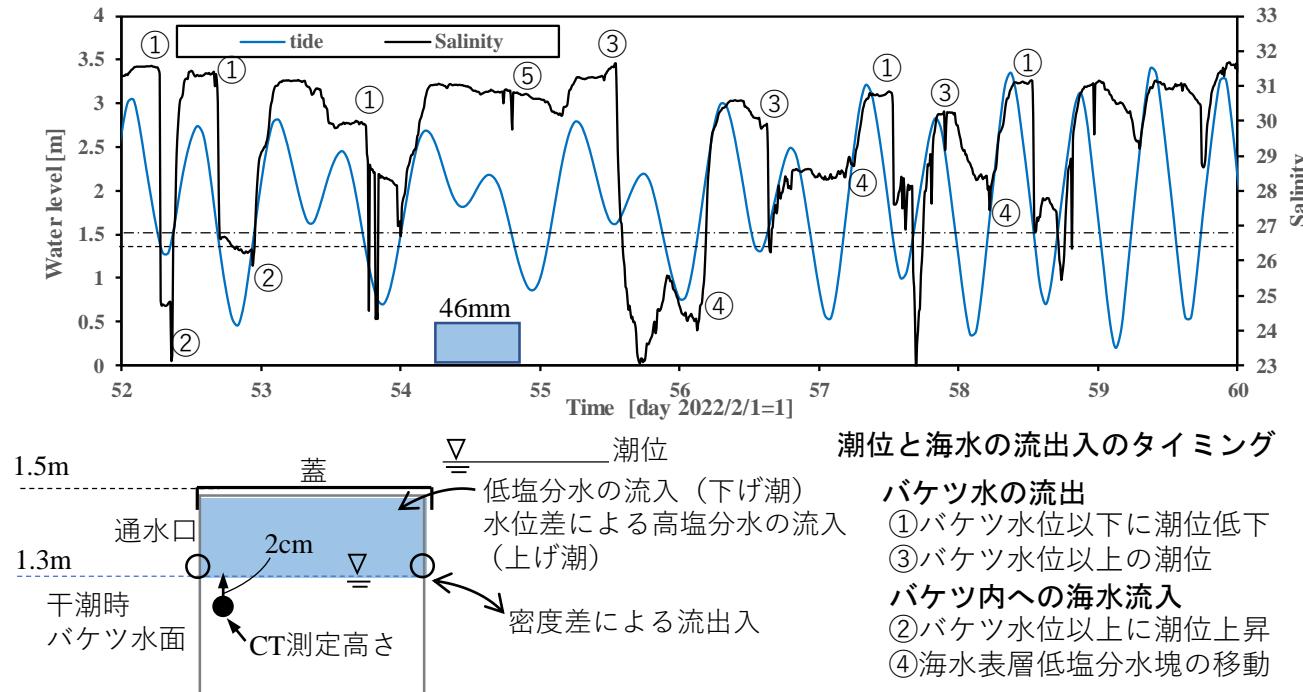
(b) 積算雨量、潮位

回収時にはバケツ内に有機泥が5cm程度堆積
ヨコエビ等が生息

Cfボードに生物吸着→0.1V以下の溶液電位の継続により生物の死亡または生物相違の変化
Cf分散に台風によって運ばれた泥の電極上への堆積、付着

測定用バケツ内への遡上海水の流入出（干潟地盤環境の再現）

海水の塩分、水温により流入出水塊の推定

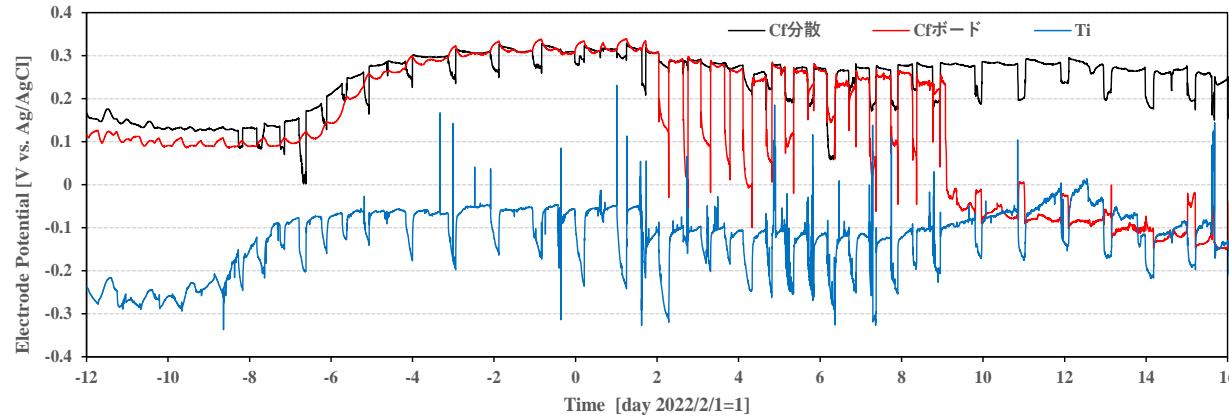


バケツ内に設置したCT計（塩分水温計）は潮汐に対応する塩分、水温を測定

↓
バケツ内へは干潟に遡上する海水が流入出（干潟地盤のモデル化）

電極設置当初の電位変動 (Cfボードへの生物吸着過程)

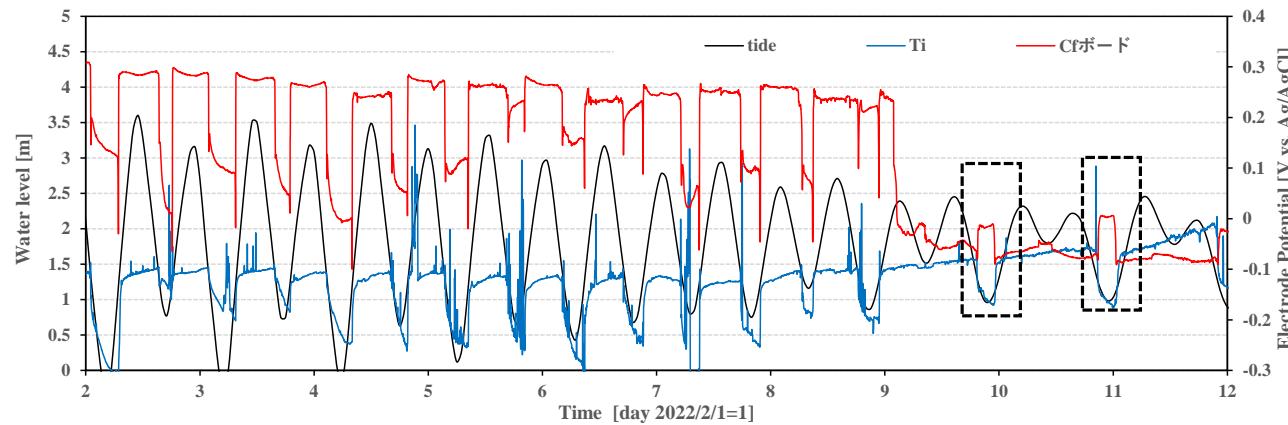
2022/01/18 ~ 02/17 の間 (設置からの1ヶ月間) に測定された電極電位



準平衡電位に至る経過

干潮時にCfボード（上昇）とTi, Cf分散（低下）で逆の電位変動

(a) 設置直後からの各種電極電位変化 (1月19日～2月15日間の測定値)

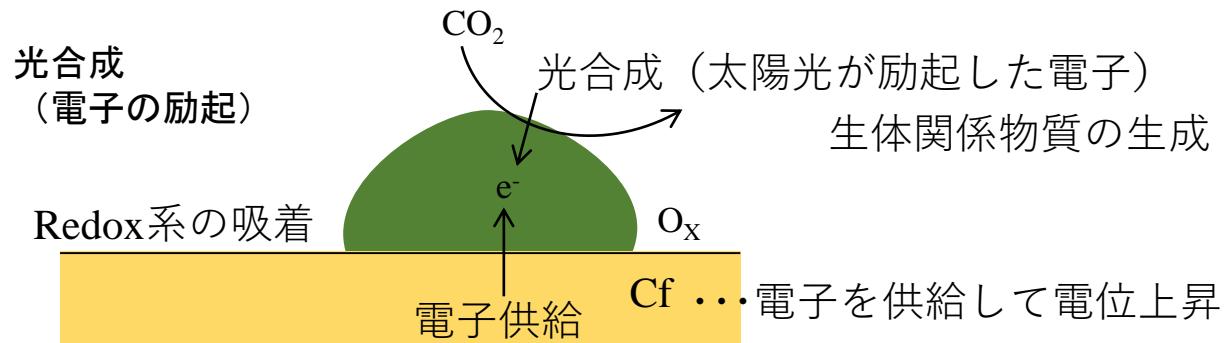


Ti電位の低下→Redの流入
Cfボード電位の上昇→生物吸着
(バイオフィルム等)

(b) Cfボード電位の低下過程と潮位 (2月1日～11日までの(a)拡大図)

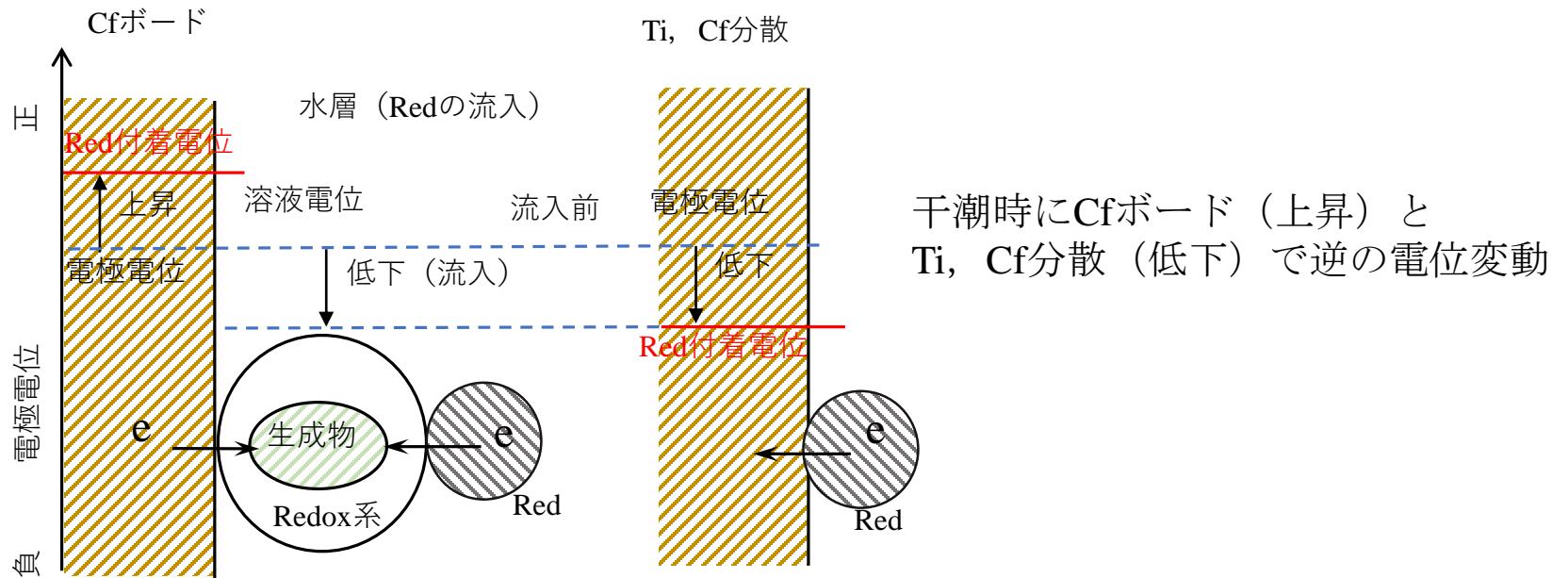
電極への生物（植物）吸着による電極との電子受授

単純生物は細胞表面で電子の受授可能
生物はRedox系



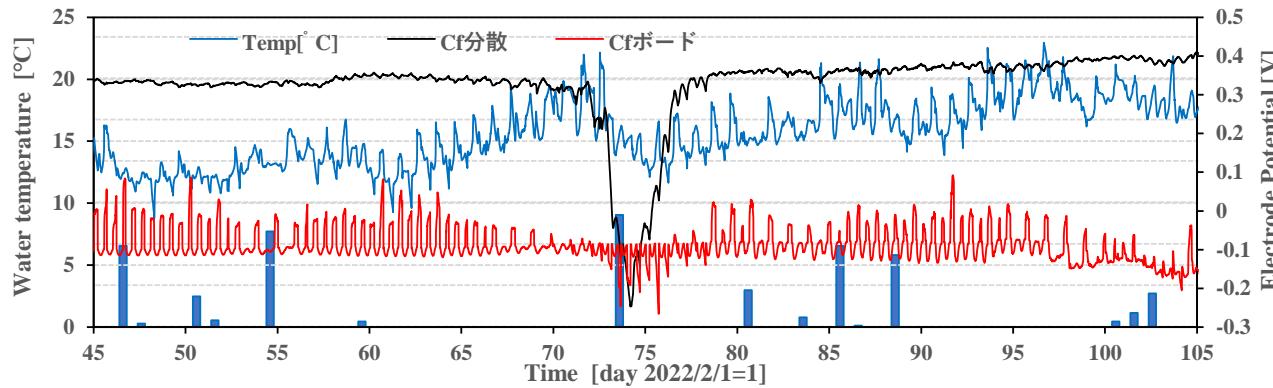
Cfボード（電極）へのRedox系（生物）の吸着と電位変動

Cfボード（電極）に吸着した生物が電極から電子を受け取ると電極電位が上昇する。

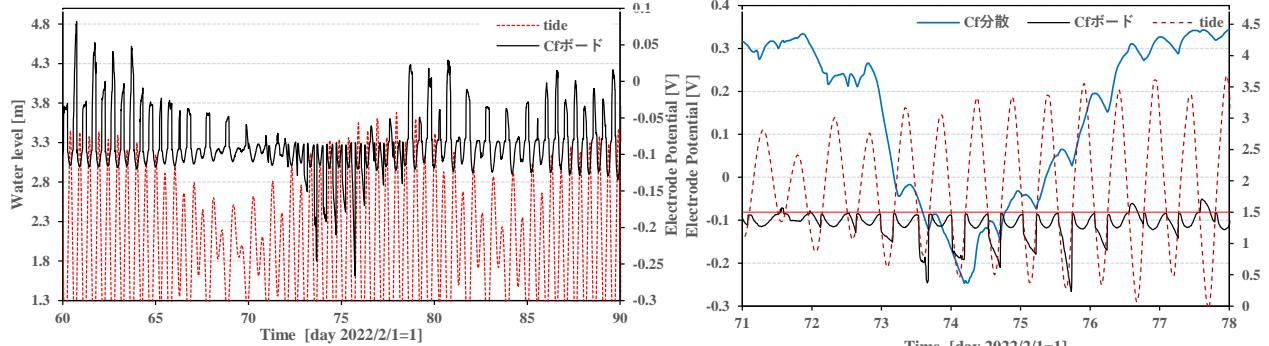


生物はRed（還元物質），または電極から受け取った電子を利用してエネルギーを獲得しつつ，排泄物を生成（還元）する。電子を利用後はRedox系（酸化還元物質）であるOx（酸化物質）に電子を渡して呼吸（酸化）する。

底泥, 底層水の干潟への湧昇 (電極電位の低下, Redの遡上)



水温, Cf分散, Cfボード電位, 降雨量 (縦軸) の経時変化
(2022/03/17~05/15)



(a) 潮位～Cfボード電位
(2022/04/01~04/30)

(b) Cf分散, Cfボード電位～潮位 (2022/04/12~04/18)

潮位に伴う表層水塊移動に応答する電極電位

Cfボードの特性
潮汐に応答
継続的にCf分散電位低下
↓
バケツ内が常に還元的大潮干潮時の電位上昇が大きい

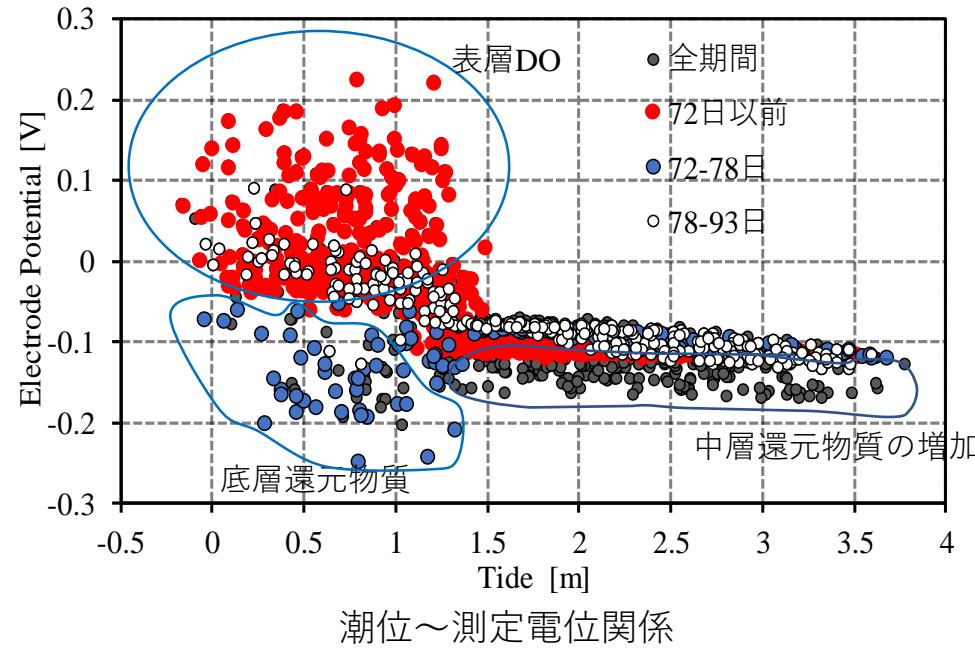
底泥遡上した干潮時に
Cfボード電位低下
↓
生物による生成物がない
(生物生息を阻害する水塊)

遡上海水のCfボード電位（水温，塩分は93日まで測定）

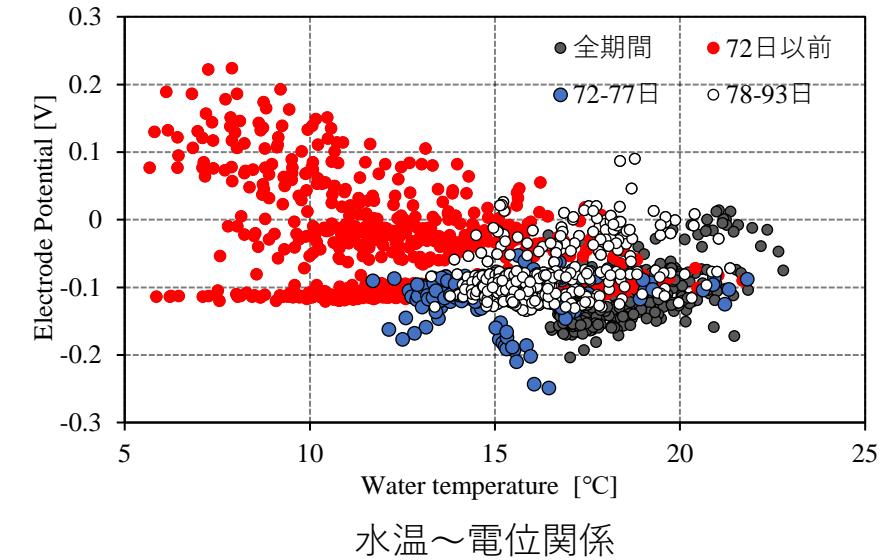
バケツ通水口の高さ (TP1.3~1.5 m) で流入出する事が確認できる
干潮時期に流入出する海水の電位変動が大きい
TP1.3 m以下ではバケツ内（干潟地盤内を想定）での生物が介在する
水質変動



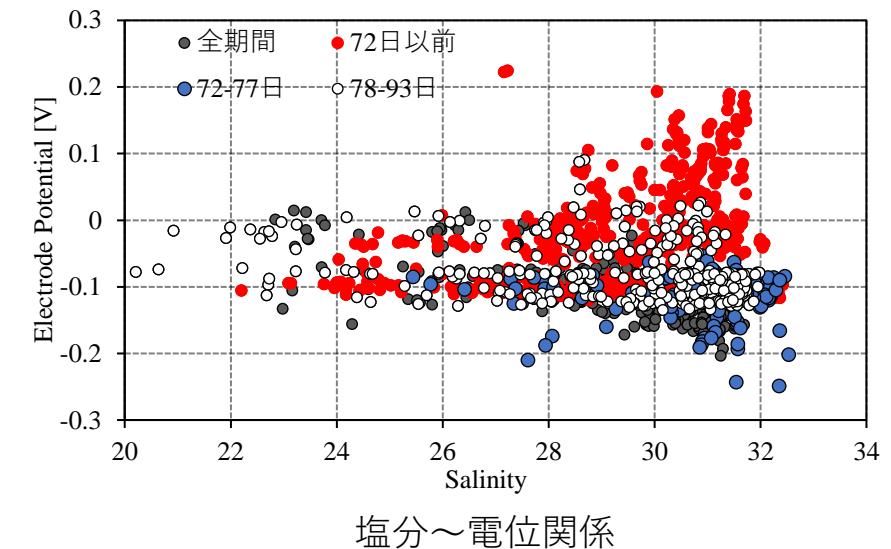
干潟遡上海水の特性



- 高電位の低水温、高塩分水塊…十分な酸素
- 低電位の低水温、高塩分水塊…低層水



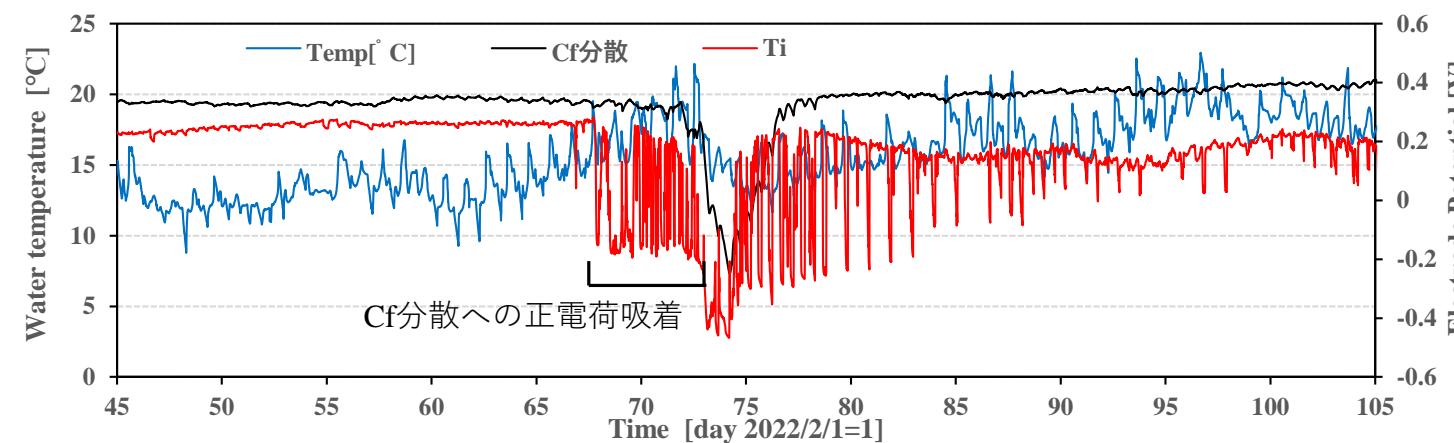
水温～電位関係



塩分～電位関係

底泥、底層水の干潟への湧昇

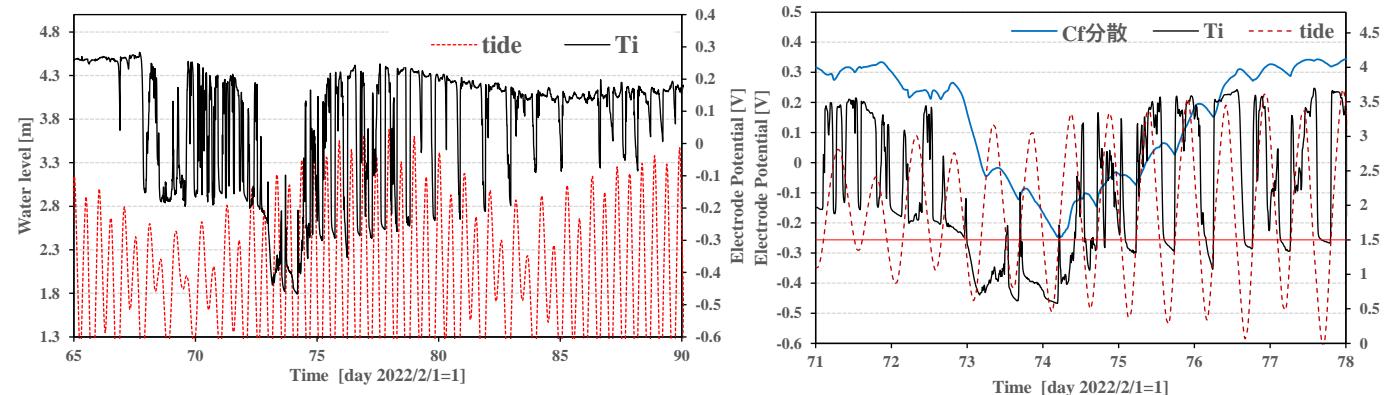
Cf分散電位とTi電位の比較



Ti電位振動場でCf分散の振動幅が小さい
吸着負電荷による電位低下分の保証



Red酸化の電位低下を非Redox系電荷、
Ox還元の電位上昇で保障することを予想



Cf分散よりも1週間程度早く、
2週間程度遅くまで電位が振動



Redox系の反応電位

Cf分散電位低下前
Ti電位は低下時間が長くなる傾向
低下後
干潮時にTi電位低下
(Cfボードに類似)

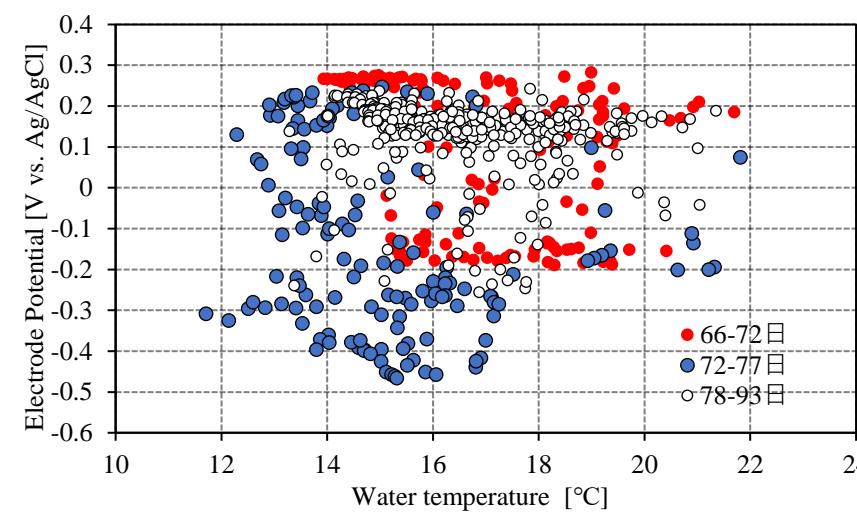
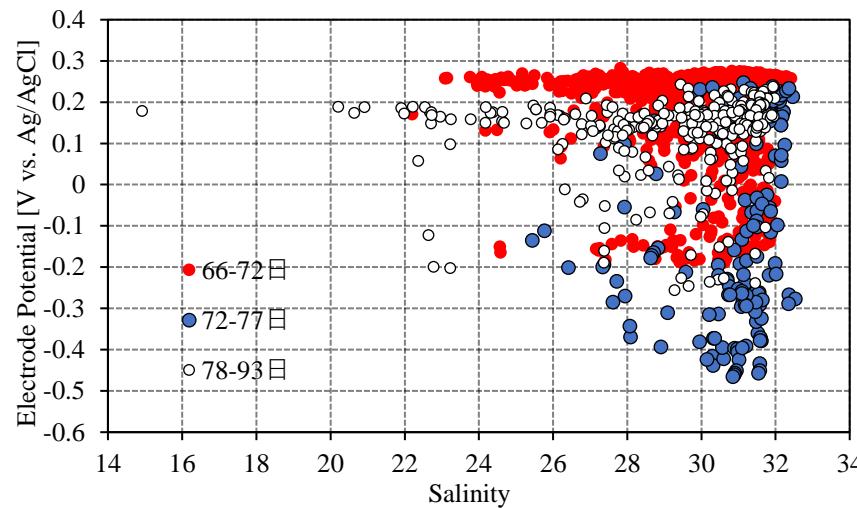
Ti電位変動と流入水塊の水温、塩分

Ti電位は+0.3~-0.5V程度の範囲で変化する。Cf分散との電位差は約+0.25 Vある。

72~77日に低水温、高塩分水塊（底層水）の流入によりTi電位が低下

Ti電位の低下はCfボードに比較して明確

66~72日では-0.5~-0.2 V (vs. Ag/AgCl) のエネルギー準位のRedの流入量が多い

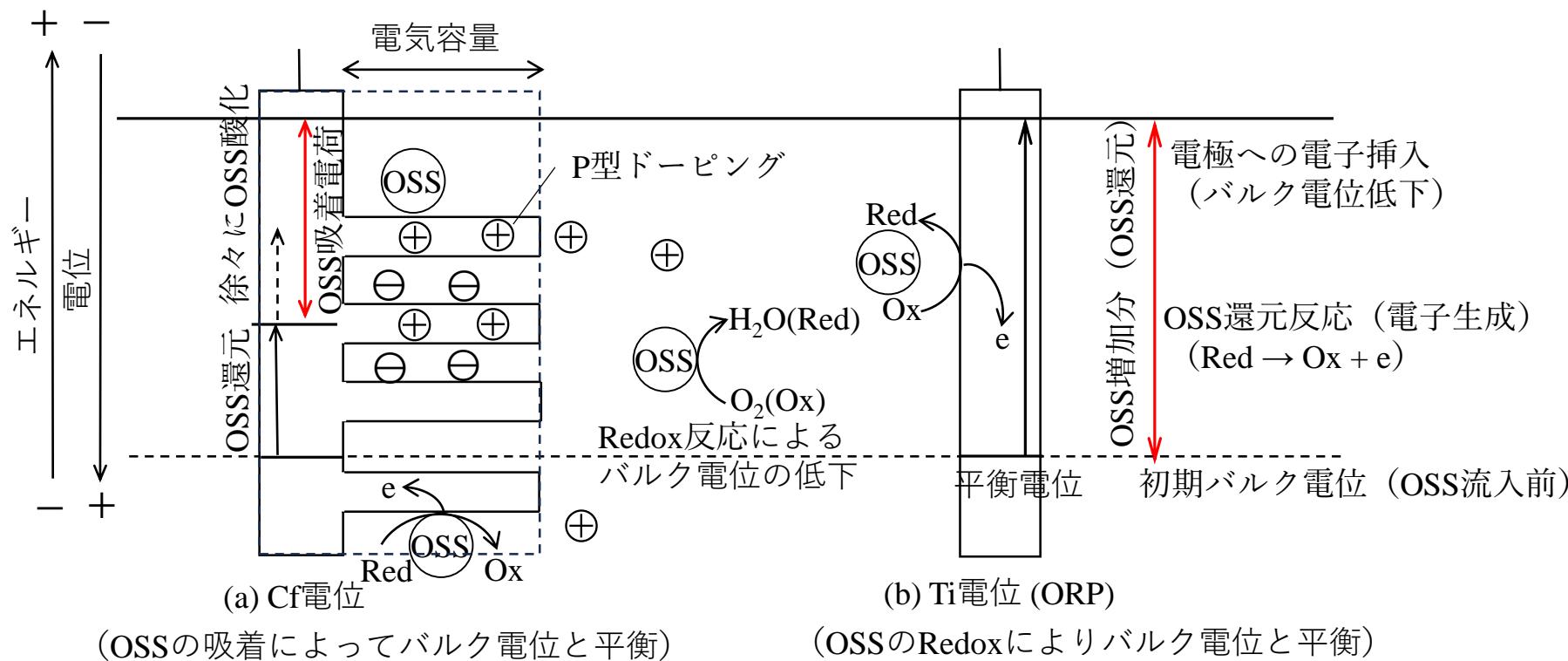


Cf（カーボン繊維）とTi（チタン）での電位測定機構の比較

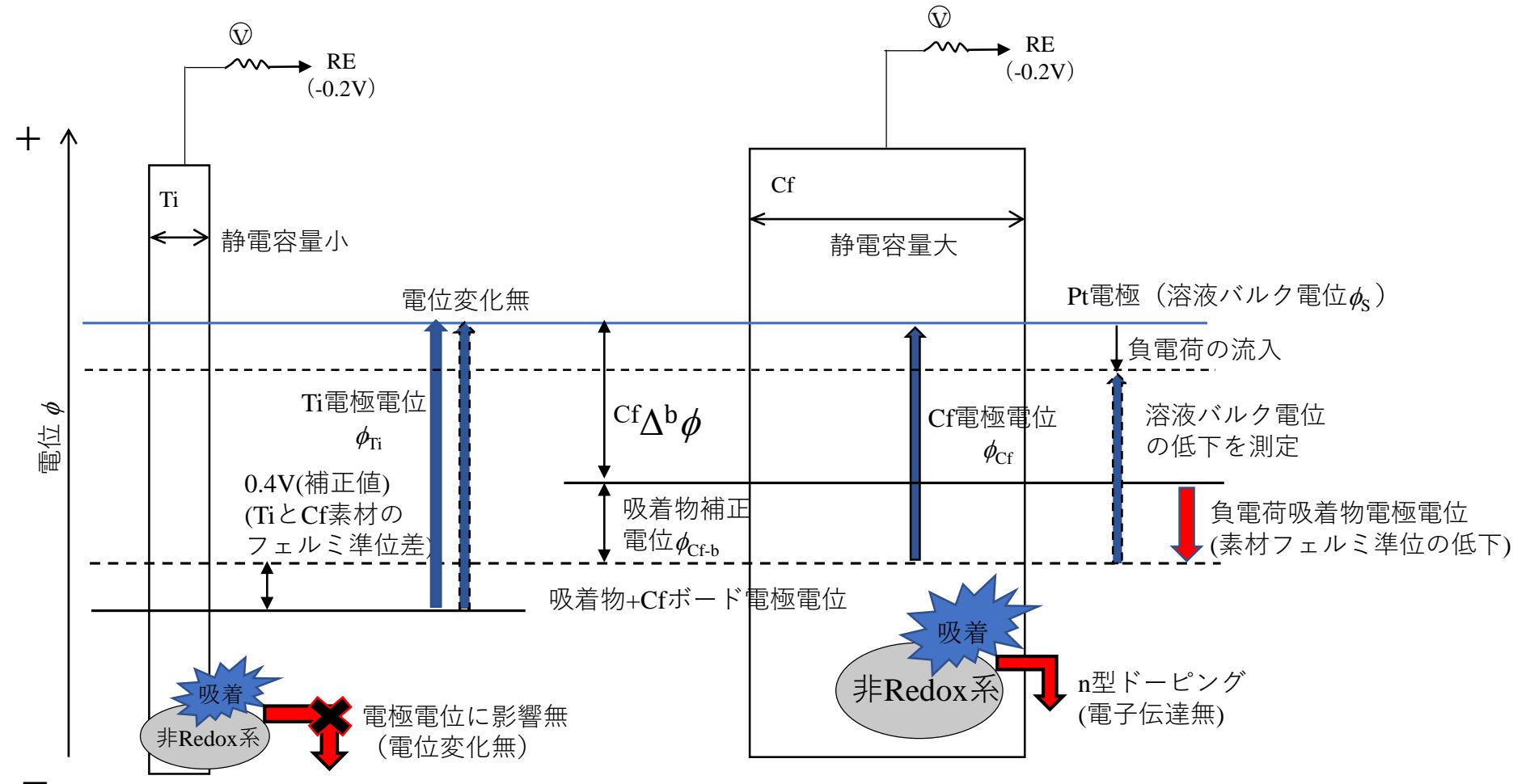
還元化したOSS（有機懸濁物質：Red）が酸化されてバルク電位が低下

Cfの持つ電気容量によって荷電子イオンが吸着

P型ドーピング（正に荷電）されたCfへの負電荷の吸着…Redox反応による電子の授受が減少

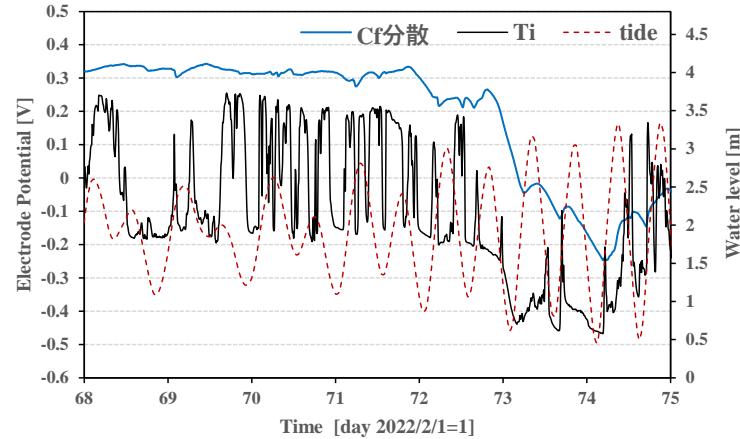


懸濁物質にRedox系が含まれていないときの電極電位と溶液電位の関係

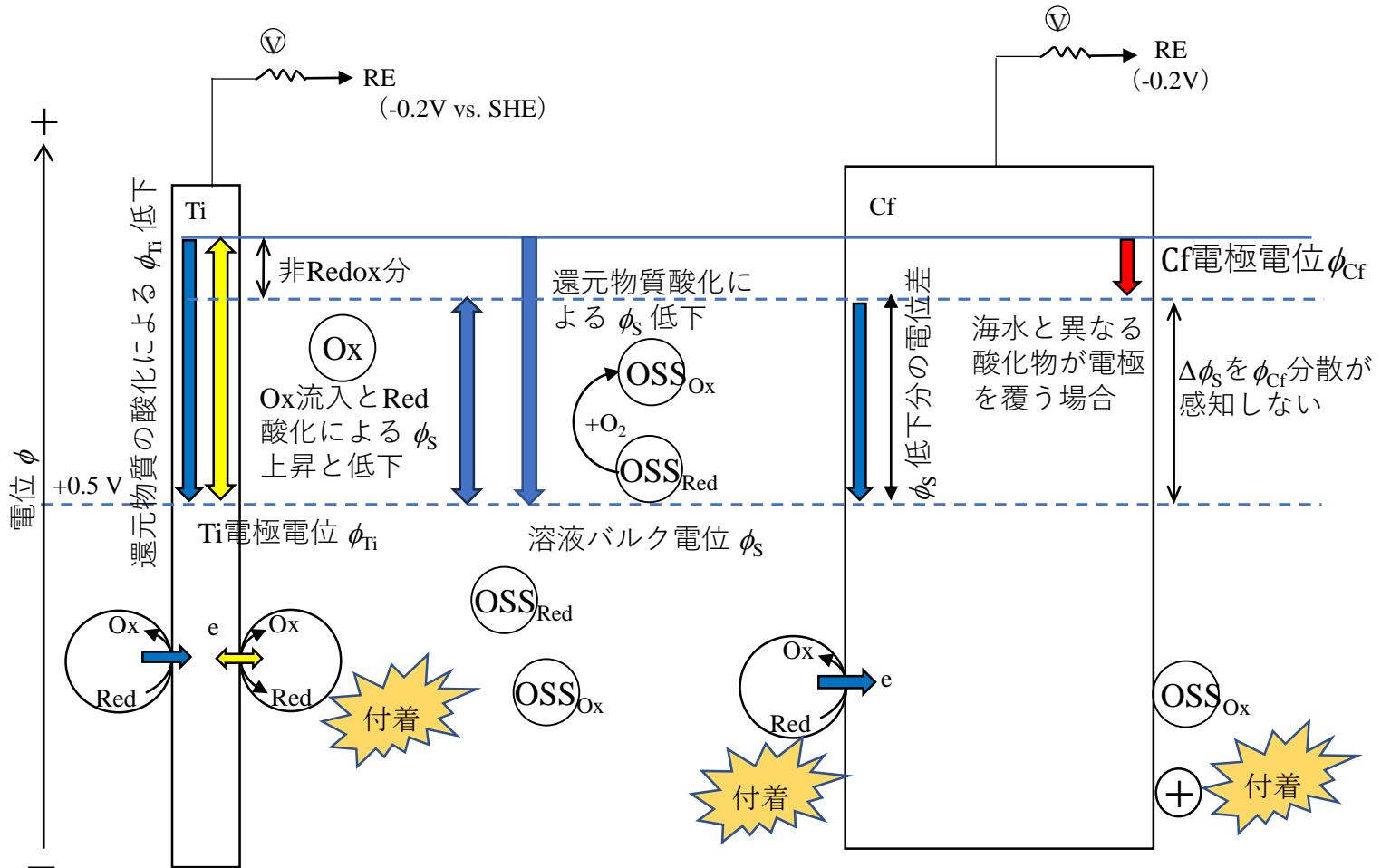


Cfへの非Redox系（正電荷）の付着による電極電位の変化概念図

ORP=0V程度の懸濁物質が流入した時の電極電位と溶液電位の関係



Cf分散よりも1週間程度早く、
2週間程度遅くまで電位が振動する
↓
Ti電位は振動するが、Cf分散電位は
振動しないことの証明



ϕ_s の低下は Cf への ϕ_{Cf} 分散が電子挿入、負電荷付着により保障される。→ ϕ_{Cf} の低下
酸化した有機泥 OSS_{Ox}、正電荷が Cf 分散上に堆積すれば ϕ_{Cf} は $\Delta \phi_s$ の影響を受けない

作用電極(WE)に現れる電位

作用電極WE (Ti or Cf) に接触する固体粒子 (非Redox系) の持つ表面電荷 γ , 固体粒子 (Redox系を表面に持つ電子伝達物質) のRedox反応 (Ox/Red) 電位, および溶液電位 (フェルミ準位), 電子伝達物質 (イオン) のRedox ($\text{Ox}_{\text{aq}}/\text{Red}_{\text{aq}}$) 電位がWE電極電位に寄与する. Ti (金属電極) では吸着する γ をもつ非Redox系は電子を電極に供与できないため, 電極電位に影響を与えない (ただし, 電荷 γ は溶液からの電荷を運ぶ仕事に影響を及ぼす). Cfでは吸着する電荷をもつ非Redox系の影響を受ける (電極へのドーピング).

