

沿岸海域の底質環境改善技術開発と評価に関する研究 (所内公募型提案研究)

Comparative study on development and evaluation of amendment technologies for sediment in coastal sea

平成26～28年度
FY2014～2016

NIES



国立研究開発法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第129号

NIES Research Project Report, No.129

SR-129-2017

沿岸海域の底質環境改善技術開発と評価に関する研究 (所内公募型提案研究)

Comparative study on development and evaluation of amendment technologies for sediment in coastal sea

平成26～28年度
FY2014～2016

所内公募型提案研究「沿岸海域の底質環境改善技術開発と評価に関する研究」
(期間：平成 26 ～ 28 年度)

課題代表者：牧 秀明

執 筆 者：窪田恵一*、珠坪一晃、東 博紀、牧 秀明 (*は所外)

編 者：牧 秀明

序

本報告書は、平成 26～28 年度の 3 年間にわたって実施されてきた所内公募研究提案研究「沿岸海域の底質環境改善技術開発と評価に関する研究」（課題代表者：牧秀明）の成果をとりまとめたものです。

現在のわが国では、多様な水域において底質環境の悪化がみられます。すなわち、東京湾、伊勢湾・三河湾、大阪湾等の大都市に囲まれた総量規制対象となっている閉鎖性海域のみならず、サロマ湖、網走湖、佐鳴湖、阿蘇海、久美浜湾、中海、児島湾、浦ノ内湾、洞海湾、大村湾等の海跡湖、汽水湖を含む閉鎖性水域では、底層に貧酸素水塊が毎年発生、底泥内には高濃度の硫化物が蓄積し、底生生物の生息が困難な状況に陥っているのが現状です。こうした状況を受けて、環境省は新たな水質環境基準項目として、海域と湖沼における底層の溶存酸素量（DO）を設定しつつあり、将来にわたる底層・底質改善の動きにつながることを期待されます。一方で、上記のような閉鎖性水域において悪化した底質環境を直接改善しようという様々な技術開発と評価が進められています。本研究では、底質改善技術として従来検討されてきた製鋼スラグ等の産業副産物の底泥への散布の他に、還元的な状態の底泥中に埋設させた負電極（アノード）と溶存酸素が豊富な水柱中に垂下させた陽電極（カソード）とが導電線を介して接続した回路により微弱な電気が生成するという堆積物微生物燃料電池（Sediment Microbial Fuel Cell: SMFC）を用いて、底泥中に蓄積した硫化物を減少させる新しい技術開発と評価を試みました。この SMFC は、化学反応による底泥中の硫化水素等の還元物質の酸化の他に、底泥中のアノード表面に付着した発電微生物（細菌）の作用により、底泥中の硫化水素等の酸化を促進させる効果を有しています。本研究では、東京湾奥部の運河の一角において、関係者のご理解とご協力を得て、この SMFC の現場実験と製鋼スラグの底泥への散布実験を行うことができました。同時にこの現場で採取した底泥を用いて SMFC の基礎的な検討を実験室内で行い、より効率的な発電条件ならびに底泥からの還元物質の除去条件を追求しました。現場試験では、SMFC の発電は最大 220 日間持続し、底泥中の酸化還元電位（ORP）を上昇させるとともに硫化水素を減少させる効果があること、製鋼スラグは底質による直上水中の DO 消費を低減させる効果があることが確認されました。しかしながら、最終的な底質改善技術適用の目的である底生生物の生息量の増大効果は見られませんでした。また、この技術の東京湾全体への仮想的適用について流動・生態系モデル・シミュレーションにより評価を行ったところ、有機物の沈降・堆積が過剰な東京湾奥部においては SMFC による底層 DO の上昇や底質改善の効果が限定的であることが示されました。

本研究報告書では以上の結果について紹介し、今後の閉鎖性海域における底質改善技術開発の一例として関係者のご参考になりますことを願っております。

平成 29 年 12 月

国立研究開発法人 国立環境研究所

理事長 渡 辺 知 保

目 次

1	研究の概要	1
1.1	研究全体の目的、目標、構成	1
2	研究の成果	4
2.1	各底質改善技術適用による底生生態系におよぼす変化回復能の比較と評価	4
2.1.1	目的と経緯	4
2.1.2	方法	4
2.1.3	結果と考察	5
2.1.4	まとめ	9
2.2	新規底質改善技術としての堆積物微生物燃料電池（SMFC）の基礎研究	11
2.2.1	目的と経緯	11
2.2.2	方法	11
2.2.3	結果と考察	13
2.2.4	まとめ	18
2.3	堆積物微生物燃料電池による底質改善効果のモデル化と東京湾の水質・底質への影響評価	20
2.3.1	目的と経緯	20
2.3.2	方法	20
2.3.3	結果と考察	23
2.3.4	まとめ	26
2.4	まとめと今後の展望	28
[資 料]		
1	研究の組織と研究課題の構成	33
1.1	研究の組織	33
1.2	研究課題と担当者	33
2	研究成果発表一覧	34
2.1	誌上発表	34
2.2	口頭発表	35

1 研究の概要

1.1 研究全体の目的、目標、構成

東京湾、伊勢湾・三河湾、大阪湾、洞海湾等の都市周辺海域は外海との海水交換が盛んでない閉鎖性海域の上に、都市部等から大量の窒素・リンが直接流入し、植物プランクトンが過剰増殖し富栄養化状態にある。加えて、植物プランクトン等の有機物の消費を担う底生生物の生息場が埋め立てにより大幅に消失していることもあり、底層での貧酸素水塊の慢性的な発生、底質中に高濃度の硫化水素が蓄積し、底生生物の生息環境悪化に拍車を掛けている。こうして生息場の喪失以外の要因で底生生物の生息環境がさらに悪化することで沿岸海域生態系での有機物除去能（浄化能）と高位捕食者へのエネルギー供給（物質循環）が低下し、物質循環不全の更なる悪循環を招いている。

以上のことは、これまで東京湾奥部を対象に実施してきた特別研究「貧酸素水塊の形成機構と生物への影響評価に関する研究」（平成19～21年度）と同「都市沿岸海域の底質環境劣化の機構とその底生生物影響評価に関する研究」（平成22～24年度）においても示してきた。このような物質循環の停滞により悪化した底質環境は世界中の沿岸海域に分布し、我が国においては、これまで様々な底質改善技術が開発・試行されてきた。しかしこれらの技術は貧酸素水塊解消のために曝気を行う際に電力を消費したり、鉄鋼スラグ等の産業副産物の底泥への添加法という底質中の有機物の分解除去能の活性化には直接寄与しないという原理上の問題点を有している。

近年、廃水処理において有機物の微生物分解に伴い発生する電子を取り出し微弱な発電を行う微生物燃料電池に関する多くの研究がなされ、知見が蓄積する中で、底質中の硫化物や有機物が土着の微生物相によって酸化・分解される際にも同様に電子の移動と発電現象が起こることが分かり、適切な電極と回路を設置することにより底泥中の硫化物や有機物の減少を緩慢ながら促進することが可能であることが明らかにされつつある¹⁾ (図1)。

実際に米国では海底に「底生微生物燃料電池」と呼ばれるものを設置する研究が行われており、微生物燃料電池の作用により底質中の硫化水素の硫黄への酸化等、様々な生物地球化学的な反応が促進されることが示されているが、その目的は主に発電に主眼を置いたものであり²⁾、閉鎖性海域の悪化した底質環境の改善を目指したものではない。

本研究では、従来の底質改善技術の一つである製鋼スラグ等の産業副産物の底泥への添加と堆積物微生物燃料電池(SMFC)適用の効果について現場試験を通じて比較・評価すると共に、これらの技術適用による底質の変化をモデル化・パラメータ化等で反映させた内湾流動・水質・底質・底生生態系モデルを構築し、数値シミュレーションを実施する。

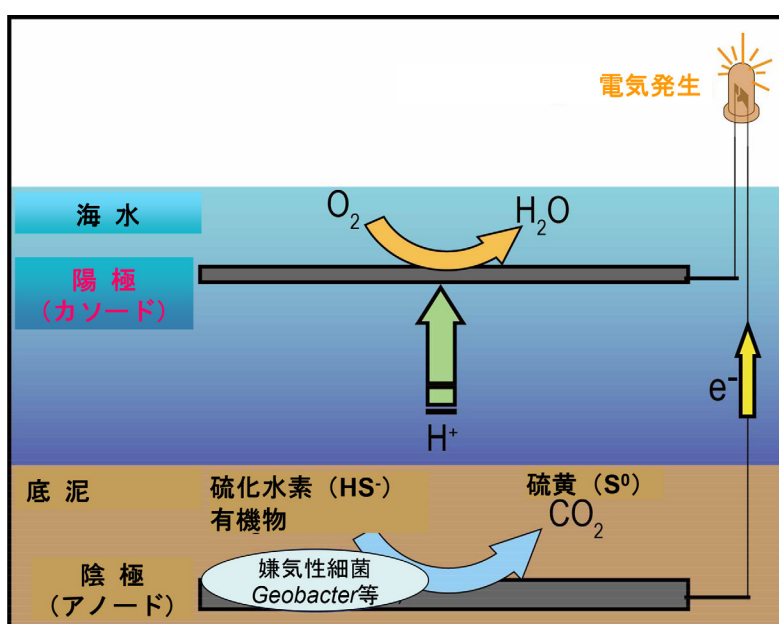


図1 SMFCの発電機構と底質中の物質変化

その結果に基づいて、底質改善技術適用規模と湾内水質変化の程度と干潟ネットワークを通じた湾全体の底生生物・物質循環への波及効果について、総量規制や下水道整備・高機能化等の効果と比較しつつ、定量的に評価する。

以上の研究を通じて、本提案技術の実用可能性と現場適用する際の技術的課題等を明らかにするとともに、東京湾全体の水質改善に繋がるために必要な底質改善技術の適用規模や費用対効果等の今後の実用化に向けた検討に必要な基礎的知見を収集する。

以上の目的のために、以下の3つのサブテーマをそれぞれ実施した。

サブテーマ1. 各底質改善技術適用による底生生態系におよぼす変化の比較と評価

これまで当所において底質・底生生物の調査研究を行い、背景データの蓄積を有する京浜運河において試験区を設置し、底質改善技術の従来法の典型である鉄鋼スラグ等の産業副産物の底泥への添加と、SMFCの適用を同一現場で行い、それぞれの技術の適用が強熱減量、全有機炭素、硫化水素、酸素消費能、酸化還元電位等の底質の状態を変化させる効果と併せて、多毛類等の底生生物の群集構造と生息密度におよぼす影響を評価する。

SMFCに関しては、以下のサブテーマ2の室内試験で得られた運転条件最適化のための情報を還元しつつ、実現場での発電の季節的な変化を調べ、底泥中の有機物除去の季節別活性を評価する。

以上から、底質改良技術としての産業副産物の底泥への添加法とSMFCの適用による底質環境の化学的・生物学的観点からの改善効果の比較・評価を行う（実現場への本格適用に対するパイロット試験としての位置付け）と共に、以下のサブテーマ3における内湾における底質改善技術適用が底層環境改善におよぼす効果試算に必要な定量的データを提供する。

サブテーマ2. 新規底質改善技術としてのSMFCの基礎研究

サブテーマ1で想定している試験現場から採取した底泥コア試料を用いたSMFCによる回分試験を行い、その有機物除去能や指標としての発電に関する底泥試料の有する潜在能を評価する（群馬大学との連携により実施）。具体的には底泥中の有機物の微生物分解に伴う電子の移動（発電）の立ち上がりには要する時間や、泥中の有機物除去に関する最大能力の見積もりを行う。また泥中の有機物除去に必要なSMFCの起電に最適な回路中の電気抵抗値や泥内における電極の位置の影響についても検討を行い、サブテーマ1の現場試験における運転条件最適化に適用する。同時にSMFCの作用により底泥中の有機物や還元物質が減少し、これに伴う酸素消費能や硫化水素の削減効果について評価を行う。また各電極における微生物菌相（マイクロフローラ）や主要な基質となる有機物種等を調査し、底質改善・発電能の発揮に関する基礎的知見の集積を行う。

サブテーマ3. 底質改善技術適用による湾内水質・底質・底生生態系環境改善効果の評価と予測

サブテーマ1・2により得られた本技術適用による底質改善効果（粒土組成、海底土中へのDO供給量、有機物分解速度の変化など）をモデル化・パラメータ化し、これまでに構築してきた内湾流動・水質・底質・底生生態系（アサリ）モデルに組み込む。その上で数値シミュレーションを通じて以下のことを評価・検討し、今後の実用化に向けた検討に必要な基礎的知見を収集する。

・本技術適用の規模・時空間配置の変化が湾内水質に及ぼす応答影響を、干潟ネットワークを通じた波及効果を含めて、定量的に評価する（以下、「フォアキャスト的検討」）。

・底層DOなどの水質環境基準の達成や底生生物の持続的回復等に必要な技術適用規模を見積もる（以下、「バックキャスト的検討」）。

・本技術の適用の有効性・効率性について、総量規制や下水道整備・高機能化など既存の主な水質改善施策を比較対象として、検討する。（以下、「既存技術・施策との比較検討」）

引用文献

- 1) Ryckelynck, N., Stecher, H. A., Reimers, C. E. (2005) Understanding the anodic mechanism of a seafloor fuel cell: interactions between geochemistry and microbial activity, *Biogeochemistry*, 76, 113-139.
- 2) Reimers, C. E. (2015) Applications of bioelectrochemical energy harvesting in the marine environment. Chapter in: *Electrochemically active biofilms in microbial fuel cells and bioelectrochemical systems: From laboratory practice to data interpretation*. Edited by H. Beyenal and J.T. Babauta, Elsevier, pp. 345-366.

2 研究の成果

2.1 各底質改善技術適用による底生生態系におよぼす変化回復能の比較と評価

2.1.1 目的と経緯

製鋼スラグや石炭燃焼灰、貝殻等の産業副産物の散布による底質改善効果の評価を行う際に、室内試験と実際の現場で行う試験があるが、様々な制約条件があり、後者の事例は多くない。しかしながら、潮汐等により常に底泥直上水が入れ替わり、様々な底生動物が加入し生息するという環境は現場における試験でなければ再現するのは非常に困難である。底質環境改善技術適用の目的は、底泥中の硫化水素等の毒性還元物質と底泥からの栄養塩（特にリン）の水柱中への溶出・回帰、底泥による直上水中のDO消費能を減少させると共に、底生生物の生息環境を改善し、多様性と現存数を増大させることにある。こうした化学的・生物的環境改善効果について現実的な評価を行うためには、上述のように現場における試験が重要である。しかしながら、実際の都市沿岸海域に様々な試験器材を長期にわたり設置・繫留するには、航行の障害にならないような、港湾管理当局から承認が得られるような場所を選定する必要があるが、本課題では、東京湾奥部のガスミオ運河（東京都大田区平和島）の護岸付近を占用して、一連の試験を実施させて頂いた。

2.1.2 方法

試験現場は図2左に示す東京湾奥部のガスミオ運河平和島周辺部の水深1～2mの箇所を設定し、試験は2014年8月～12月までの110日間、2015年5月～11月までの190日間、2016年6月～2017年1月までの220日間の3回、それぞれ行った。以下に述べるSMFCの陰電極（アノード）を埋設したり、製鋼スラグを散布するための試験区をそれぞれ仕切るために、内径60cm、高さ15cmの塩化ビニール管を底泥中に埋設し、この内側にSMFCのアノードを埋設し、製鋼スラグを散布した。SMFCのアノードは40cm四方×高さ9cmの塩化ビニールで作製した方形枠内に8cm間隔で炭素繊維製の電極を格子状に配したものを潜水士により水底部に埋設した。陽電極（カソード）はロープに炭素繊維を巻き付けたものの両端をそれぞれ水底と護岸に固定し、常に水塊中に接触するように設置した。アノード、カ

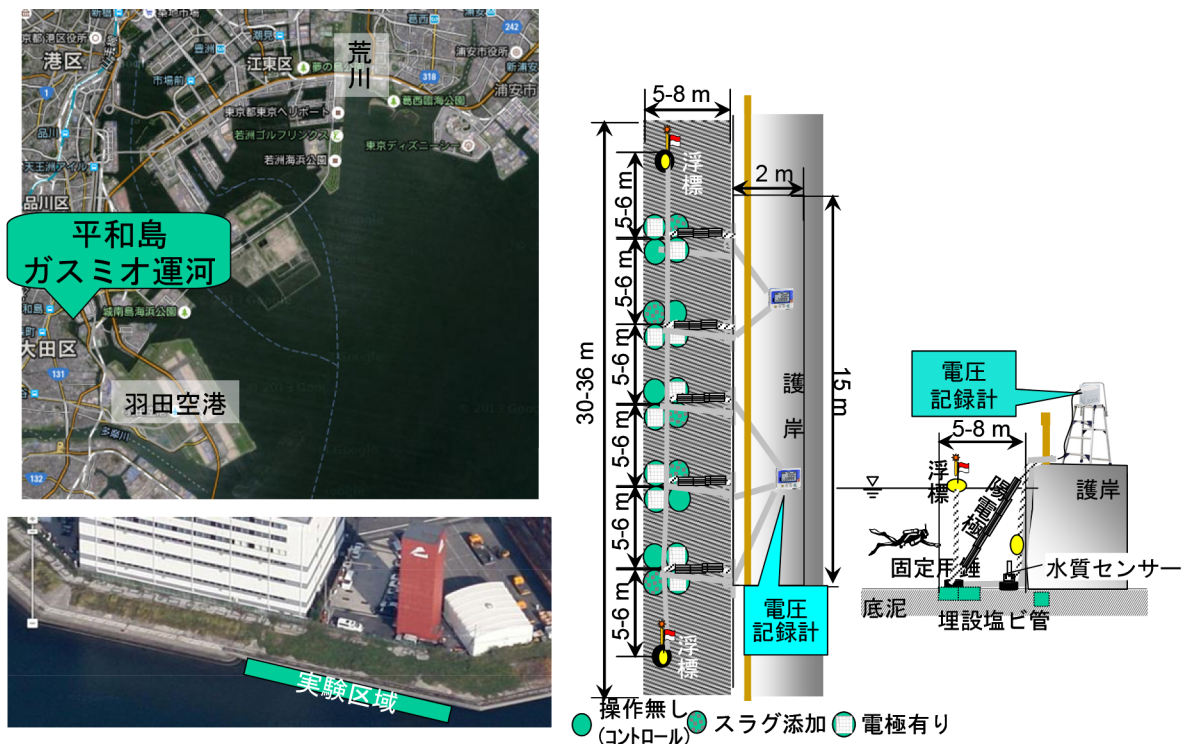


図2 平和島ガスミオ運河における底質改善現場試験

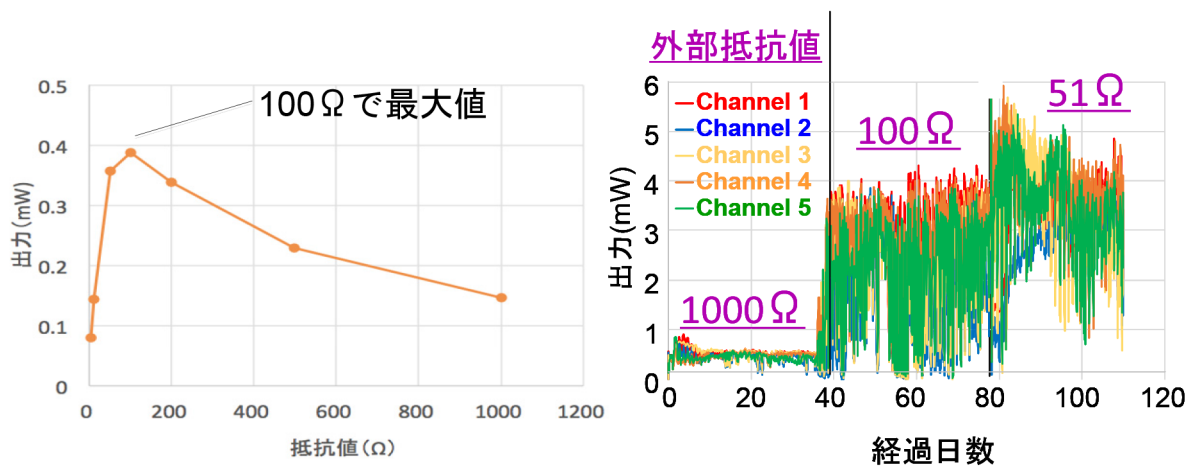


図3 堆積物微生物燃料電池 (SMFC) の発電出力と外部抵抗の交換の影響 (2014 年度・現場試験)
 左: SMFC 回路の抵抗値と出力との関係 (試験 36 日目)、右: 外部抵抗値と発電力

ソードそれぞれの海水接触部にはチタン線を用い、銅線を介して地上部に設置した電圧記録計 (ロガー) と外部抵抗に接続した。SMFC の作用が底質におよぼす影響を評価するために、結線無しのアノードとアノード無しの二通りの対照を設定した。また SMFC の発電力を最大化するべく最適な外部抵抗値を選択するために約 40 日毎に分極曲線を作成した (図 3 右)。製鋼スラグは JFE-スチールより提供された粒度 (平均粒径) 3 ~ 5 mm のものを 2014 年には単層で 28 kg/m² になるように散布した。2015 年には 3 ~ 5 mm のものを 2014 年と同様散布した上に、粗粒度のスラグ (粒度 (平均粒径) 10 ~ 20 mm のもの) をさらに 7 kg/m² になるように重層した。なお 2016 年度には製鋼スラグの散布区は設けなかった。以上、アノードの SMFC の回路の有るものと無い対照、アノードそのものが無い対照、製鋼スラグを散布したものをそれぞれ 5 組の重複を設けた。水温、塩分、DO は現場に設置したロガーや多項目水質計により測定を行った (以上、図 2 右)。なお 2015 年度は、昇降式多項目水質計を現場に設置し、20 分 ~ 1 時間毎に表層から底層までの各層における塩分・水温・DO を測定し、そのデータは 2.3 節で活用している。底泥試料は潜水土により内径 5 cm のアクリル管を用いてアノード近傍に挿入して不攪乱で柱状のものを採取した。栄養塩や底質一般項目 (含水率、強熱減量 [IL] や酸揮発性硫化物 [AVS]、粒度組成、酸化還元電位 [ORP] 等)、底生動物の同定・計数は常法¹⁾、間隙水中の硫化水素は管原らの方法²⁾ により、それぞれ測定を行った。底質の酸素消費速度 (SOC) は上記の不攪乱柱状採泥試料を用いて既報³⁾ に従って測定した。

2.1.3 結果と考察

2014 年度: 試験現場水域の底層の水温と塩分はそれぞれ 15 ~ 32 °C、22 ± 5.7 であった。底層 DO は 3.0 ± 2.6 mg/L であり、試験区を設置してから 10 月ぐらいまでにしばしば 1 mg/L を下回る場合が見られた。1 ~ 2 m という水深であるのにも拘わらず成層による上下層間で塩分・水温の差異が見られた (図 4 右)。SMFC による発電は設置後、直ちに始まり、1 週間後には約 0.7 V の起電力を安定して生じていた。図 3 左に示したような分極曲線の作成により外部抵抗値を 1000、100、51 Ω と段階的に変化させていくことで電圧は 0.7、0.6、0.4 V へと低下したが (図 5 上)、当初 0.5 mW 程度の発電力を 2 ~ 5 mW まで引き上げることができ (図 3 右)、試験終了時まで発電は衰えなかった。これは後述する 2015 年度・2016 年度の試験においても同様で、SMFC の発電に寄与する硫化水素が減少しても、二価鉄の還元物質や直上水の DO 消費に係わる易分解性の有機物等が残存していることによるものと考えられた。

電圧の経時変化を子細に検討したところ、日周変化に近い変動がみられ、底層 DO の変動と同期していることが分かった。これは全水深が 2 m という浅い現場において、潮汐により底層の貧酸素水塊の鉛直分布が拡大・縮小を繰り返すために、発電に必要なカソードに接触している DO が結果的に増減することにより生じる現象と考えられた (2.3 節参照)。

図 6 に示すように SMFC の作用が底質におよぼす影響については、ORP が対照に比べて 100 mV 近く高くなること、

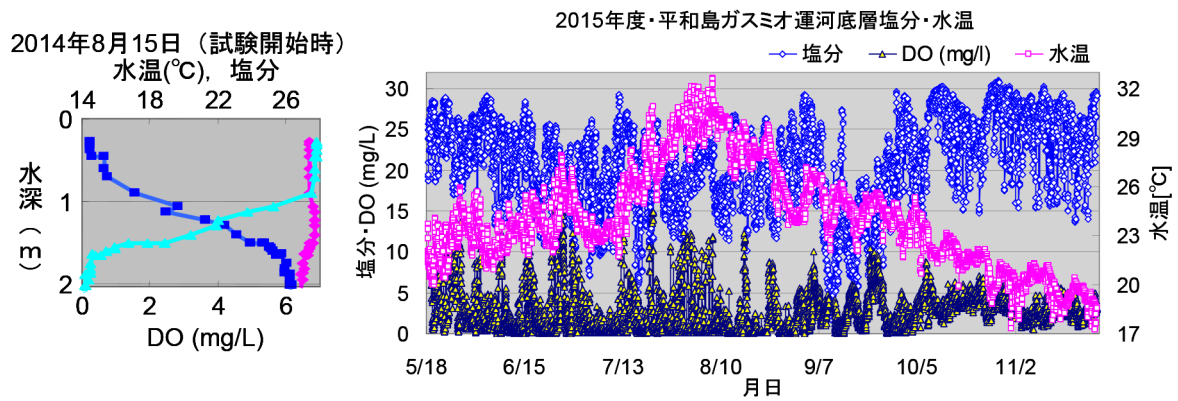


図4 平和島ガスミオ運河での底質改善試験現場における水温、塩分、DO
左：鉛直分布（2014年8月）、右：底層における連続モニタリング例（2015年度）

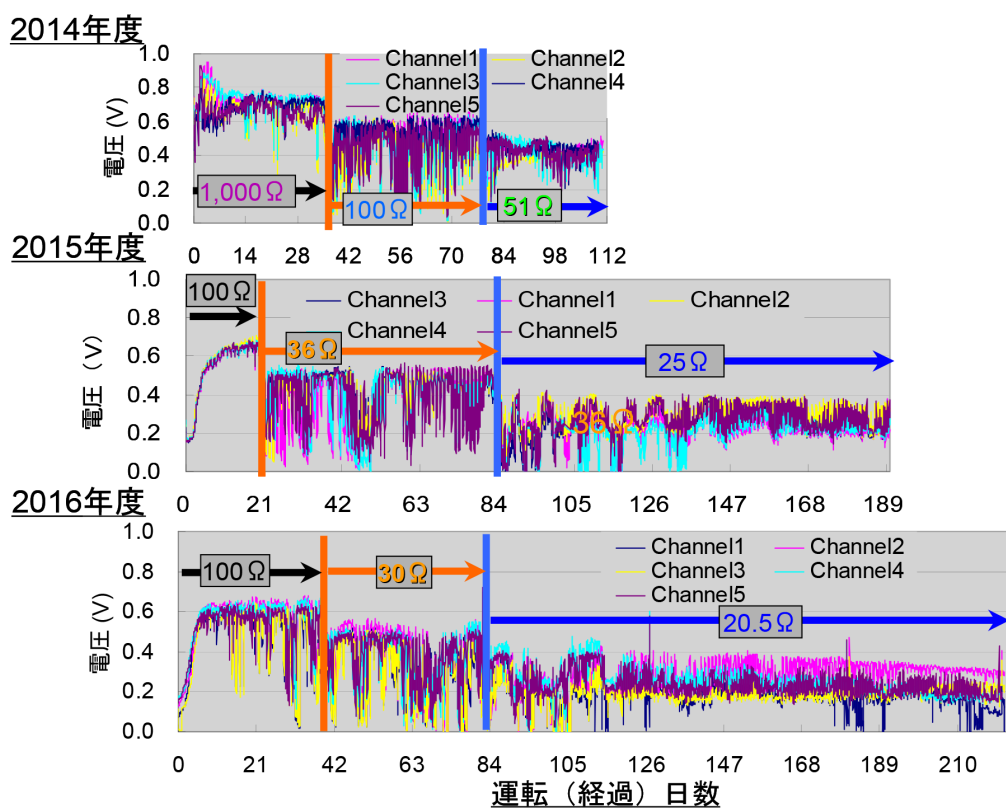


図5 SMFC 現場試験における発電状況（上：2014年度、中：2015年度、下：2016年度）

間隙水中の硫化水素についてはSMFCを作用させていない対照の6分の1程度まで抑制する効果があることが分かった。しかし有機物総量の指標であるIL、SOC、それにAVSを減少させる効果は見られなかった。底生動物も対照に比べてSMFCを作用させた試験区で有意に現存数を上昇させる効果は確認できなかった。

製鋼スラグを添加した試験区では、底泥間隙水中の硫化水素は対照の3分の1程度まで低くなっていたが、他の項目については対照と相違は観られなかった。

2015年度：試験現場水域の底層の水温、塩分はそれぞれ17～32.5℃、 21 ± 5.3 であった。底層DOは 2.7 ± 2.7 mg/Lであり、5～10月までの間にはしばしば1 mg/Lを下回っていた（図4右）。前年度と同様にSMFCの発電は設置後、直ぐに始まったが、本年度は初期の外部抵抗値を100 Ωに設定したためにSMFCの発電に係わる微生物によって負荷が高く、最初は0.2V以下の電圧しか発生していなかった。約0.7Vの定常的な発電に至るまで2週間近く要した（図

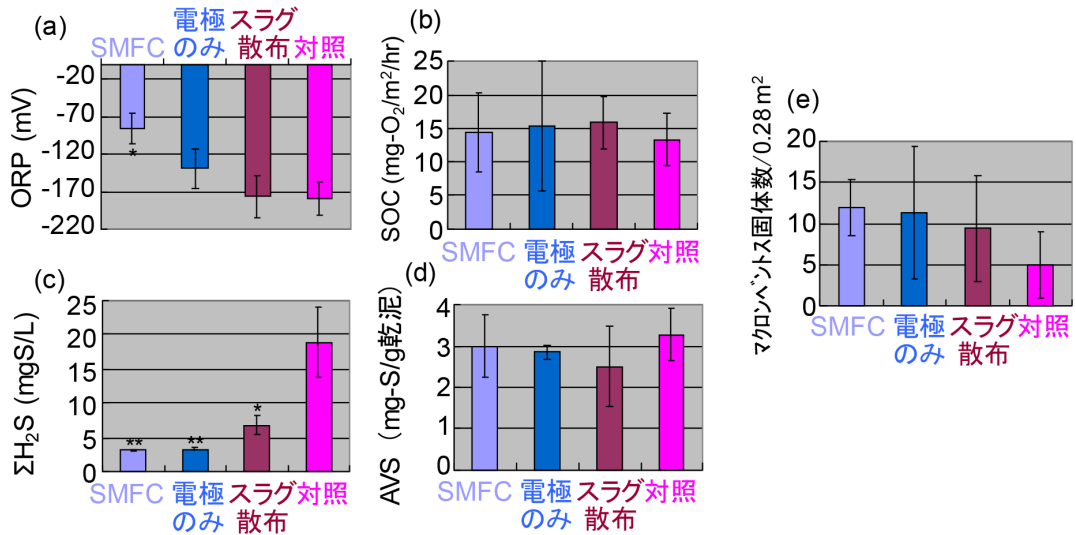


図6 堆積物微生物燃料電池 (SMFC) とスラグ散布による底質の変化 (2014年度・現場試験結果)
 (a) 酸化還元電位 (ORP)、(b) 底質酸素消費速度 (SOC)、(c) 間隙水中硫化水素 (ΣH_2S)、
 (d) 酸揮発性硫化物 (AVS)、(e) 底生動物生息数

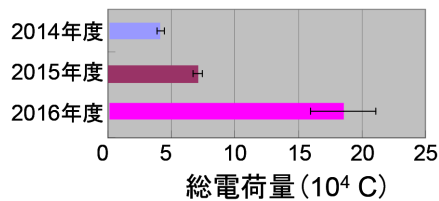


図7 SMFC 現場試験終了時の総電荷量
 (2014年度 (上)、2015年度 (中)、
 2016年度 (下))

5中)。これは最初は底泥中の還元物質の酸化により放出される電子による起電が生じる化学的電気 (電池) 作用によるものが、次第に SMFC の発電に係わる微生物の増殖・馴致が進むにつれて、化学的電気 (電池) 作用を上回る微生物発電の作用が効果を発揮したためだと考えられた。前年度の経験より、運転開始直後から低い抵抗値でも十分に起電力を発揮することが示されたことから、分極曲線の作成により外部抵抗値を 2014 年度より低い 100、36、25 Ω と段階的に変化させていき、電圧は 0.7、0.5、0.3 V へと降下したが (図 5 中)、発電力を最大化させた。これと前年度より試験期間を延長することにより 2014 年度より総電荷量は 1.8 倍程度にまで増大した (図 7)。前年度と同様に試験終了時まで SMFC の発電は衰えなかったが (図 5 中)、底泥中の硫化水素が消失しても他の還元物質や有機物が消失していないことによるものと考えられた。2014 年度と同様に SMFC の電圧に日周変化のような細かな変動がみられ、底層 DO の変動と同期していた。SMFC の作用が底質におよぼす影響については図 8 に示すとおり、第 1 回目のサンプリング時点で ORP が通電を行っていない対照に比べて約 70 mV 高くなること、間隙水中の硫化物は対照が 2 mg/L 程度検出されたのに対し、SMFC を作用された場合には検出限界以下になったこと、間隙水中のリン酸態リンは対照の半分以下に低下させる効果があることが分かった。第 1 回目のサンプリング時には対照と SMFC 作用区間で差異の無かった AVS も、第 2 回目のサンプリング時には SMFC 作用区では対照の半分程度まで減少していた (図 9 (d))。ただし SOC と底生動物に関しては、対照に比べて SMFC を作用させた試験区で有意に差異をもたらす効果は見られなかった (図 9 (c)、(g))。

製鋼スラグを添加した試験区では、夏季に試験途中に採泥したものについては、アノードを埋設させて SMFC を作用させなかった対照に比べて底泥間隙水中のリン酸態リンが減少し、SOC も対照と比較して低くなっていた (図 8 (b)、(d))。試験終了時に採泥したものは、底泥間隙水中の硫化水素が対照よりも比較して低くなっていたが (図 9 (b))、

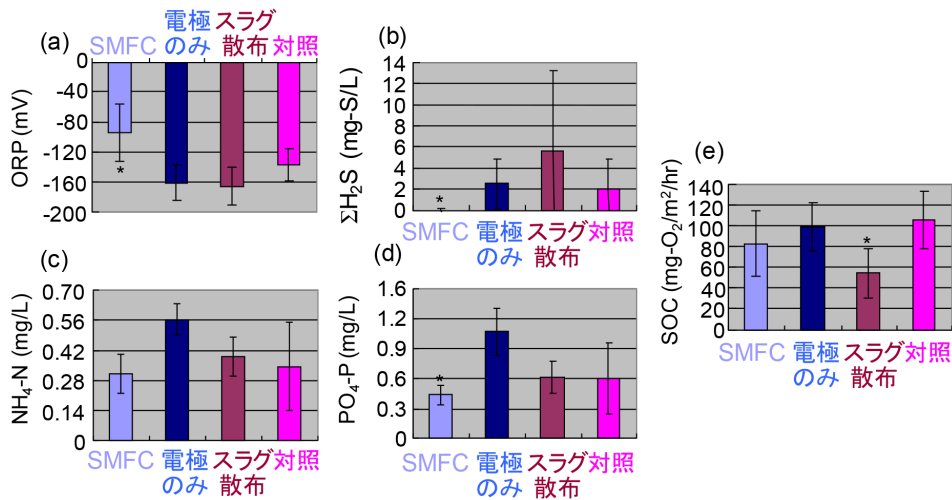


図8 堆積物微生物燃料電池 (SMFC) とスラグ散布による底質の変化 (2015 年度・現場試験結果①) (a) 酸化還元電位 (ORP)、(b) 間隙水中硫化水素 (ΣH_2S)、(c) 間隙水中アンモニア態窒素 (NH_4-N)、(d) 間隙水中リン酸態リン (PO_4-P)、(e) 底質酸素消費速度 (SOC)

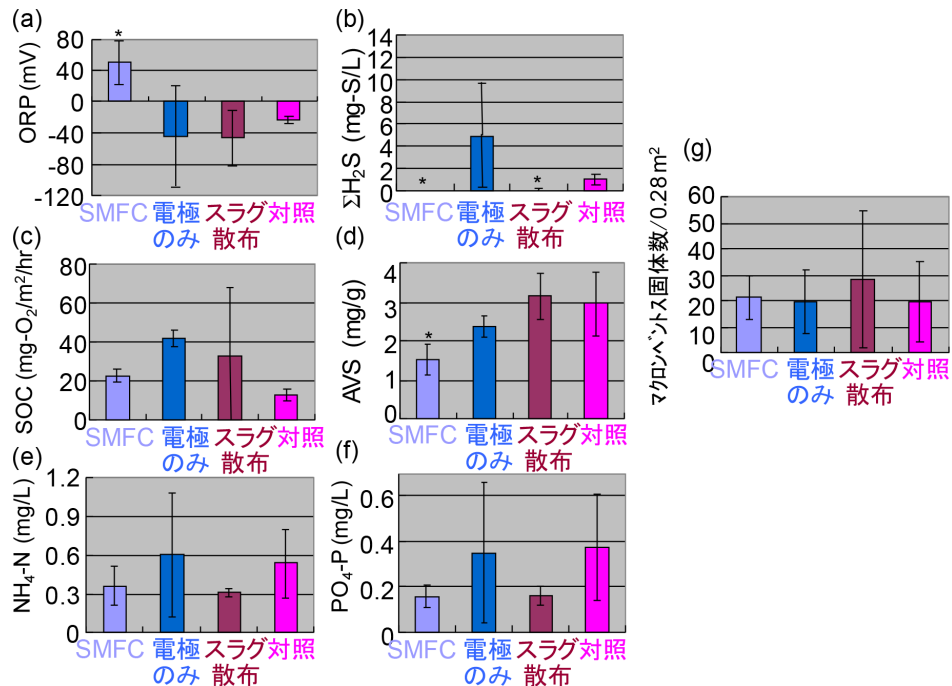


図9 堆積物微生物燃料電池 (SMFC) とスラグ散布による底質の変化 (2015 年度・現場試験結果②) (a) 酸化還元電位 (ORP)、(b) 間隙水中硫化水素 (ΣH_2S)、(c) 底質酸素消費速度 (SOC)、(d) 酸揮発性硫化物 (AVS)、(e) 間隙水中アンモニア態窒素 (NH_4-N)、(f) 間隙水中リン酸態リン (PO_4-P)、(g) 底生動物生息数

他の項目については有意な差異はみられなかった。SOCの低減に関しては、底泥表面にスラグが覆ったことにより直上水中のDOの消費が遮られたためだと考えられた。散布されたスラグの上部に沈降した有機物粒子量が未だ比較的小なかった試験途中の夏季(スラグ散布してから3か月後)にはSOCの低減が見られたが、その3か月後の試験終了時(スラグ散布してから6か月後)にはスラグ上部への有機物粒子の沈降が進んだ結果、SOCはスラグを散布していない対照との差異は見られなくなったと考えられた。

2016年度：試験現場水域の底層の水温と塩分はそれぞれ9.6～30℃、23±5.8で、水温に関しては本年度は初めて

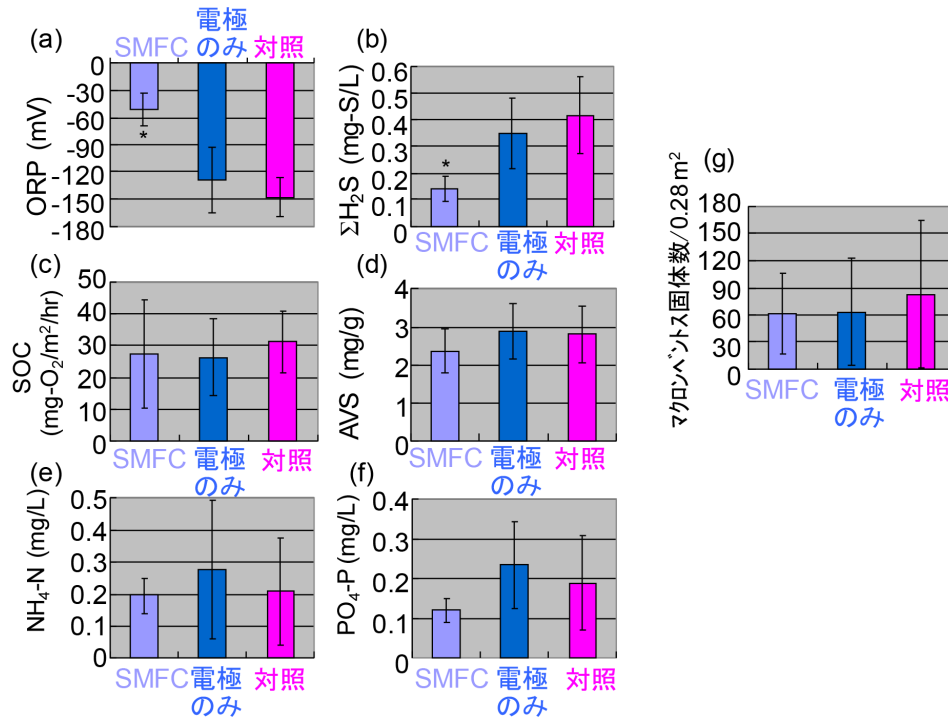


図10 堆積物微生物燃料電池 (SMFC) による底質の変化 (2016 度・現場試験結果) (a) 酸化還元電位 (ORP)、(b) 間隙水中硫化水素 (ΣH_2S)、(c) 底質酸素消費速度 (SOC)、(d) 酸揮発性硫化物 (AVS)、(e) 間隙水中アンモニア態窒素 (NH_4-N)、(f) 間隙水中リン酸態リン (PO_4-P)、(g) 底生動物生息数

1 月まで試験を行ったために最低水温が $10^{\circ}C$ を下回った。塩分に関しては過年度とほぼ同等であった。底層の DO の平均値は約 3.6 ± 2.6 mg/L であり、試験区を設置した 6 月から 10 月まではしばしば 1 mg/L を下回る場合が見られ、これも過年度と同様であった。過年度と同様に SMFC の発電は設置後、直ちに開始されたが、本年度は 2015 年度と同様に初期の外部抵抗値を 100 Ω に設定したために最初は 0.2 V 以下の電圧しか発生していなかったのが、0.6 ~ 0.7 V の定常的な発電に至るまで 1 週間近く要した (以上、図 5 下)。分極曲線の作成により外部抵抗値を 100、30、21 Ω と 2015 年度よりさらに低く段階的に変化させていくことで電圧は 0.6、0.5、0.2 V へと順次降下していったが (図 5 下)、試験期間を過年度より延長することあいまって総発電量は 2015 年度より 2.5 倍、2014 年度の 5 倍程度にまで増大した (図 7)。SMFC の発電は過年度と同様に試験終了時まで停止しなかったが、発電に寄与する様々な還元物質や有機物が残存していることの現れだと考えられた。

図 10 に示すように過年度と同様に SMFC を作用させた場合には底泥の ORP が対照に比べて 100 mV 近く高くなること、間隙水中の硫化水素については対照の 4 分の 1 程度まで抑制する効果を有していたが、IL、SOC、AVS、底泥中の栄養塩類を対照よりも有意に減少させる効果は見られなかった。底生動物も対照に比べて SMFC を作用させた試験区で有意に現存数を上昇させる効果は確認できなかった。

2.1.4 まとめ

東京港内の運河部において試験現場を確保することができ、2014・2015・2016 年度に渡って SMFC の装置一式の設置、製鋼スラグの底泥への散布を行った。その結果、SMFC では設置した試験装置全てから即座に微弱な電気が発生し、経日的に増大していったこと、2014 年度は 110 日間、2015 年度は 190 日間、2016 年度は 220 日間運転したところ、発電は止むことなく持続していたことが確認された。電圧はカソードが浸っている水柱中の DO に影響を受け、DO の減少時には電圧が下がり、DO が回復すると電圧も上がるというように同期して変動していた。また 2015 年度以降は外部抵抗を試験初期より低めの抵抗値に設定し、試験期間を延長することにより SMFC から発生する総発電量 (クーロン量: すなわち底泥中の還元物質からの電子抜き取り \equiv 底泥悪化物質の除去量) を 2014 年度より約 2 ~ 5 倍増加させること

ができた。SMFCの作用により底泥のORPの上昇と間隙水中の硫化水素、および栄養塩の濃度低下効果が見られたが、対照区と比較しての有意な低減効果ということでは年度によっては再現しない場合が見られた。SOCの低減と底生生物の生息数増大効果は見られなかった。スラグ添加については間隙水硫化水素の低下効果には時期毎のばらつきがあったが、重層的に散布した場合にはSOCと間隙水中の硫化水素の低減効果が見られた(2015年度の試験途中での採泥時)。

引用文献

- 1) 底質調査方法 (平成 24 年 環境省水・大気環境局)
- 2) 管原ら (2010) 砂泥堆積物中溶存硫化物の簡便な現場抽出／吸光光度定量及びその有明海北東部堆積物への適用. 分析化学, 59, 1155-1161.
- 3) 国立環境研究所 (2010) 貧酸素水塊の形成機構と生物への影響評価に関する研究 平成 19～21 年. 国立環境研究所特別研究報告書, SR-93-2010、35 p.

2.2 新規底質改善技術としての堆積物微生物燃料電池（SMFC）の基礎研究

2.2.1 目的と経緯

東京湾などの閉鎖性水域では、高環境負荷や水交換不足によって慢性的に赤潮などが発生しており、底質へ過大な有機物負荷が生じている。有機物負荷増大によって底質は、強熱減量が1割以上となるほどの高濃度の有機物を含有することとなり、これによって底質周辺は嫌気的な環境へと変化し、硫化水素や貧酸素水塊の発生といった底生環境への悪影響が問題となっている。このような底質環境においては含有する有機物量に対してその分解に必要な酸素などの電子受容体が圧倒的に不足しており、その供給も制限されていることから有機物分解が非常に緩慢となっており底生環境の改善が非常に難しくなっている。また、底質が嫌気的雰囲気となることで海水中への栄養塩再溶出が生じ、赤潮などの発生が助長されさらなる底質の汚染を招く悪循環に陥っていることが問題となっている。

SMFCは、底質中に設置したアノードと海水中に設置したカソード間で電気回路を形成することによって、アノード付近の有機物分解で生じた電子をカソード上で消費することが可能となる。これによって底質改善過程で電気としてエネルギー回収可能なことに加え、底質付近の電子受容体の状況にかかわらず底質の有機物分解が可能なことから新しい底質改善技術として期待されている。これまでも底泥コアを用いた回分試験によりSMFCの適用による底質改善効果（ORPの上昇や底質の酸素消費速度の低減）が確認されているが、SMFCの持つ底質改善効果や浄化メカニズムについては不明な部分が多く、実用化に向けてその浄化特性把握が必要である。そこで本研究では、サブテーマ1の試験現場より採取した底質試料を用いて実験室規模の回分式SMFCを構築し、発電の立ち上がり要する時間や発電能力と有機物分解能等に関する評価を行った。また、SMFCのアノード電極の設置位置が、底質改善効果や発電性能に与える影響評価などを行い、SMFCの実環境での設置条件の最適化に関する検討を行った。また、人為的に電圧や電流を電極間に印加することで発電性能向上させ運転を行い、その効果の検証を行った。このほか、SMFC適用の有無によるアノード電極近傍の底質菌相変化を評価することで東京湾底質における発電に寄与すると推定される微生物群の評価を行った。

2.2.2 方法

(1) アノードの設置条件が性能に与える影響評価

アノードの設置条件が発電性能や底質改善効果に与える影響を評価することを目的として、内径3cmのコアサンプルを使用した回分試験を行った。コアサンプルはサブテーマ1の試験現場より採取した不攪乱試料を用いた。採取したコアサンプルはカラム内の充填高を10cmに調整した後に図11に示すような各条件でアノードを設置した。アノードとしてカーボン板（ニラコ社製厚さ1.0mm）を使用し、十字状に配置した。電極の幅は25mmとし、高さは底質上部、下部、全体（分割）の系は50mm、全体一体型の系については100mmとした。底質上部や底質下部にのみ電極を挿入する系については、電極を設置しない部分についてアクリル板（厚さ2.0mm）をアノードと同様に挿入した。カソードはカーボンフェルト（厚さ6.0mm、幅30mm、高さ90mm）を使用しアノードと同様に十字になるようにアノー

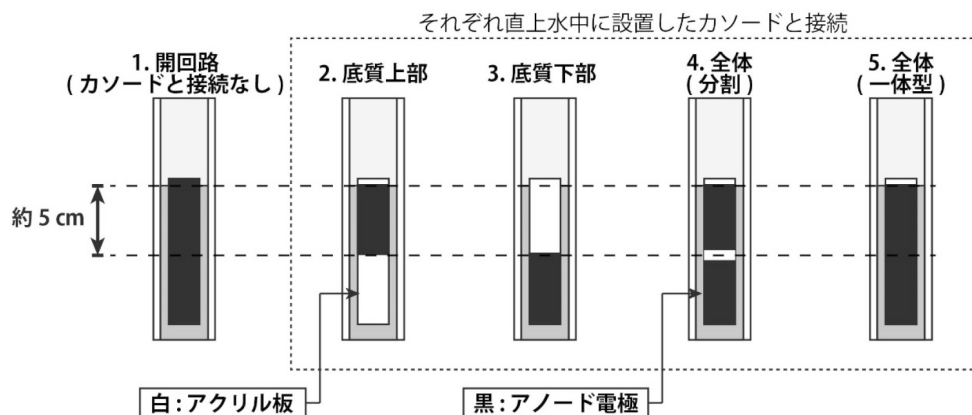


図11 アノード設置条件概要

ドの直上水中に設置した。カソードは浮力の都合上部が水面より上に露出している状態であった。アノード、カソード共にチタン線を使用し回路接続を行った。外部抵抗は全条件で1,000 Ωとし、データロガー（GRAPHTEC社 midi LOGGER GL220）によって1時間間隔で電位差（電圧）を測定した。試験中は恒温槽により約18℃に制御された水中にて底質部分の温度を一定に維持した。

底質改善効果の評価は、発電性能と底質の性状変化を把握することにより行った。発電性能は、SMFCの電位差の経時変化に加え、ポテンシオスタット（北斗電工 HZ-7000）を用いて定期的に分極曲線を作成し、最大電力密度、内部抵抗の評価を行った。なお、これらの計算方法は Logan ら（2006）の方法¹⁾に従い、電流密度ならびに電力密度はアノードの表面積を用いて算出した。底質の性状は、底質の ORP、酸素消費速度、および VS/TS 比より評価を行った。ORP は ORP メーター（HORIBA, D-74）を用いて測定を行った。底質の酸素消費速度の測定は SMFC による底質改善効果を把握するため既報²⁾の方法を改良し、予めろ過後、曝気を行った海水で満たした 100 mL フラン瓶に底質を湿重量で 1 g 程度を添加し密栓後、20℃条件下で4時間程度培養し、その DO 濃度変化をもとに、経過時間ならびに添加した底質の VS 量で除すことで算出した。なお、DO 濃度の測定には HACH 社の蛍光式溶存酸素計 HQ40d を使用した。

(2) 底質改善効果の経時的変化の評価

本試験では、SMFC による底質改善効果を経時的に評価するために回分試験を複数系列同時に行い、定期的に数本ずつ分析に供した。そのため、運転開始時の底質性状にばらつきがあると誤差の要因となり得るため、夏季に東京湾より採取した底質を均一に攪拌してから内径 3 cm のアクリル管に充填した。アノードにはカーボン板（ニラコ社製 厚さ 1.0 mm）を幅 25 mm、長さ 50 mm の短冊状に切り出したものを使用し、これを底質に2枚挿入した。カソードには厚さ約 1 mm のカーボンフェルト（幅 200 mm、高さ 100 mm）を外径 10 mm のアクリル管に巻き付けて円柱状にしたものを海水中に設置した。なお、カソードは一部が水面上へと露出しており、両電極間はチタン線を使用して接続を行った。外部抵抗は各装置で 1,000 Ω をそれぞれ接続し、データロガー（GRAPHTEC 社 midi LOGGER GL220）によって1時間間隔で電位差を測定した。また、対照系として電極を挿入しない試料（6 系列）も用意した。試験は恒温槽により約 18℃ に制御された水中にて底質部分を保温し行った。底質改善効果の評価は、SMFC の経時的な発電性能の変化に加え、回分開始から 14、26、41、78 日目に底質の ORP、酸素消費速度、間隙水中リン酸濃度と分極曲線の測定を行った。対照系では 0、80 日目に底質の ORP、酸素消費速度の測定を行った。また、SMFC の 78 日目、対照系の 80 日目のサンプルについては、直上水のリン酸濃度の測定を行った。なお、リン酸濃度については、希釈後イオン除去フィルター（GL サイエンス MetaSEP IC-Ag, Ba, MC）で処理した後にイオンクロマトグラフィー（Thermo Fisher Scientific 社 Dionex ICS-1000）による分析を行い、それ以外の分析方法は前項の実験方法に従った。

(3) 電流・電圧印加による影響評価

本試験では、SMFC の電子移動に伴う底質改善への影響を評価するため、直流電源装置を用いて人為的に電極間に電流あるいは電圧を印加し、発電性能を向上させた状態で回分試験を行った。アノードにはカーボン板（厚さ 1.0 mm、幅 25 mm、高さ 100 mm、2 枚）を十字としたものを使用した。底質はサブテマ 1 の試験現場より採取した不攪乱試料を用いた。カソードにはカーボンフェルト（厚さ 10 mm、幅 25 mm、高さ 100 mm）を使用して、アノードと同様に十字となるように加工し使用した。電流印加は直流電源装置（メトロニクス社製）を用いて電極間に 0.5 mA の電流が流れるように調整した。電圧印加はパワーサプライ（T&C Technical 社製 3646A-S）を用いて電極間に 0.5 V の電圧を印加した。また、電流あるいは電圧印加を行わない SMFC、すなわち通常の SMFC として試験を行う条件と電極を設置しない条件で試験を行う対照系についても底質改善効果の比較を行った。それぞれの条件で、装置の電位差や電流値を把握するため、1,000 Ω の外部抵抗を接続し、抵抗両端の電位差をデータロガー（GRAPHTEC 社製 midi LOGGER GL220）により1時間間隔で記録した。底質性状の分析は試験終了後に底質の ORP、酸素消費速度の測定をそれぞれ行った。

(4) SMFC 適用の有無による底質中細菌相変化の評価

底質中の発電に寄与する微生物（細菌）に関する情報収集を目的として、SMFC の適用の有無による底質中の細菌相変化の評価を行った。サンプルはサブテーマ 1 にて 2015 年 5 月から同年 10 月までの計 140 日間現地へと適用した SMFC のアノード近傍の底質を用いた。また、対照系として SMFC と同期アノードのみを埋め込み回路接続を行わなかった開回路条件のアノード近傍の底質も同時に評価を行った。DNA の抽出には ISOIL for Beads Beating（ニッポンジーン）を用い、抽出した DNA は、次世代シーケンサー（Illumina 社、MiSeq）により細菌由来の 16S rRNA 遺伝子の網羅的な解析を行った。プライマーには古細菌および真正細菌を検出可能な Univ515F-806R のプライマーセットを使用し、データ解析には QIIME ソフトウェアを使用した³⁾。

2.2.3 結果と考察

(1) アノード設置条件が性能に与える影響評価

図 12 に各アノード設置条件での経時的な電流値の変化を示した。いずれの系においても回分実験開始直後から高い電流値が観測された。またすべての条件において、運転開始直後に非常に高い電流をごく短期間のみ観察した。これは底質内の無機物の酸化等により発生した一時的な微生物反応を伴わない発電であると考えられた。回分試験開始より 10 時間程経過した後に再び電流値が上昇する傾向がみられたことから、これ以降は微生物反応による発電の寄与が増大していったことが示唆された。観測電流値はアノード設置深によって大きな違いが生じ電極を底質下部に設置した系では、徐々に電流値が上昇し約 55 日で最大の電流値を示した後に徐々に減少していった。電極を上部下部共に配置した系では、電極を上下一体化した条件については一時接続不良などで電流値が発生しなかった期間があったものの、一体型、分割型ともに最も長い期間で安定した電流値を得ることが可能であった。一方で電極を上部のみに設置した系では約 1 か月程度で電流値は低下し、その後非常に低い状態で推移した。この条件のみ発電性能が非常に低かった要因として、本回分試験ではコア底泥試料を用いたため、実環境よりも底質表層に酸素が流入しやすく、アノード反応によらない酸化反応が底質上で生じることで、アノード上での電子伝達が悪影響を及ぼしたことが考えられた。他方、下部に設置した系では、底質内部までは酸素の流入が生じずこの悪影響が生じなかったため安定した電流値が発揮されたと考えられる。貧酸素水塊が形成されるような実環境への SMFC の適用においては、底質近傍の酸素による発電性能への悪影響は少ないと予測されるが、アノードはある程度の深さに設置した方が、性能が安定することが分かった。回分試験中の累計電荷移動量はそれぞれ上部のみの条件で 199 C、下部のみで 557 C、全体では分割した条件で 649 C、一体化した条件で 497 C であった。元々電流値が低かった上部のみの条件では他の条件に比べて累計電荷移動量は、1/3 程度に留まっていた。また、下部のみに比べ全体に設置した条件ではアノードの表面積は約 2 倍であったが、両者の累計

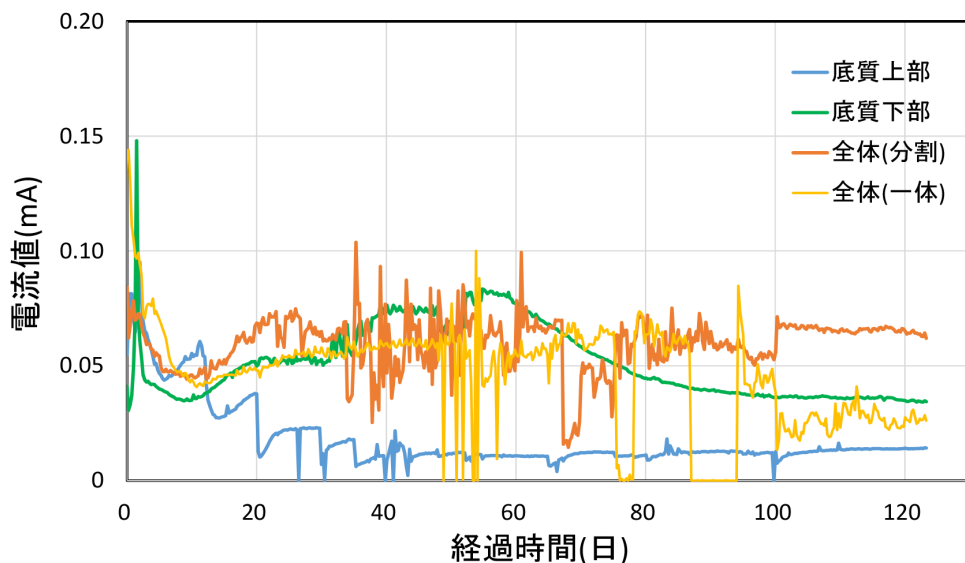


図 12 アノード設置条件による電流値の経時変化

電荷移動量に大きな差は生じなかった。この要因として、底質上部に設置した電極で発電性能が低かったことから、アノード反応は電極全体で一様に行われず性能の勾配が生じていることが示唆された。

表1に試験終了後の各条件での底泥深さ方向の含水率、VS/TS比、ORPを示した。含水率は深さ方向における圧密等の影響により底泥深さが深いほど含水率は低くなった。アノードを上部のみまたは下部のみに設置した条件では、電極設置部分でVS/TS比や酸素消費速度の減少ならびにORPの上昇が観察され、底質改善が電極近傍で促進されたことが示唆された。一方で電極を設置していない箇所においては開回路条件とほぼ同程度の性状で底質改善の効果は低かった。電極を底質全体に設置した条件においては、分割型では上部下部ともに酸素消費速度の減少が観察されたが、一体型では底質上部の酸素消費速度が開回路とほぼ同程度と上部での底質改善効果が低かった。一体型では、一時的な接続不良による発電していない時期が生じていた(図11)とともに、100日目以降の発電性能が分割型に比べ低くなっており、底質改善効果が低下した原因と考えられる。また、発電性能が低かった底質上部に電極を設置した条件でも、電極設置部分の酸素消費速度の低減割合が他の条件に比べて低かったことから、SMFCの発電性能の維持が底質改善効果の促進に大きく寄与することが示唆された。

約120日間のSMFCの回分試験の結果、対照系の底質と比較して1~2割程度の酸素消費速度の低減すなわち底質改善促進効果が示されるとともに、SMFCの発電性能の大小が底質改善効果に影響を及ぼすことが分かった。また、SMFCのアノード設置位置は底質の改善ならびに発電性能に大きな影響を与えることが明らかになった。本試験においては底質の表層よりもより深層にアノードを設置した方が、表層付近で生じる酸素などによる悪影響を抑制し、安定した発電と底質改善効果が得られることが示された。

(2) 底質改善効果の経時変化の評価

図13に装置の観測電流値の経時変化を、図14には期間中に測定した分極曲線から算出した最大出力と内部抵抗の経時変化をそれぞれ示した。電流値は、実験開始直後は約0.1 mAを観測したがその後0.04 mAまで減少した。本試験

表1 アノード設置条件による回分試験終了後の底質性状

		開回路	底質上部	底質下部	全体(分割)	全体(一体)
含水率 (%)	上部	82.5	81.2	86.5	83.7	81.4
	下部	77.7	77.9	79.7	78.7	77.3
VS/TS比	上部	0.114	0.112	0.136	0.119	0.112
	下部	0.115	0.122	0.112	0.106	0.108
ORP (mV vs SHE)	上部	-131	-51	-121	-41	-
	下部	-121	-131	20	-181	-
酸素消費速度 (mg-O ₂ /g-VS/hr)	上部	1.64	1.52	1.71	1.24	1.66
	下部	1.35	1.36	1.10	1.28	1.22

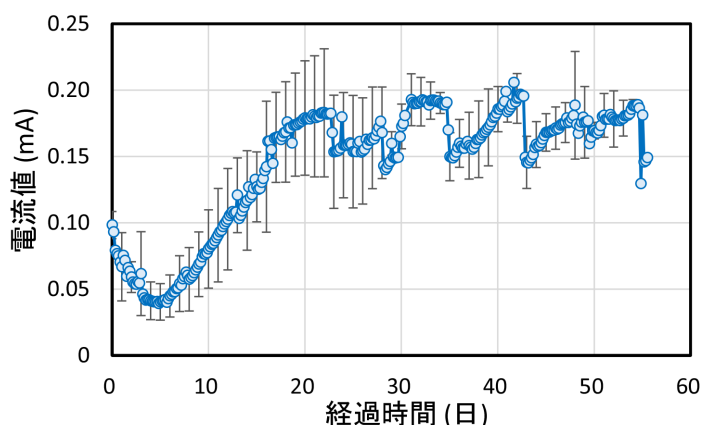


図13 電流値の経時変化

では底質を均一に攪拌し充填したため、不攪乱試料で見られた無機的な酸化反応による開始直後の発電性能の一時的な急上昇が観察されなかったと推測される。電流値は一週間程度で上昇に転じ、その後20日程度で約0.2 mAに達した。20日目以降は一時的な電流値の変動はあったものの、おおむね一定の電流値を実験終了まで維持した。これらの観察結果より、実験開始より1週間から20日程度の間は、底質中の有機物分解ならびに発電微生物からのアノードへの電子伝達能が大きく上昇してSMFCの性能が発揮される、いわゆる馴致期間であったと推測される。一方で装置の最大電力密度や内部抵抗値は、電位差が安定した後も上昇傾向にあったためSMFCの性能向上は長期間にわたり期待できることが示唆された。

図15にSMFC適用時の底質のORPと酸素消費速度の経時変化を示した。底質のORPは、SMFC適用直後から継続して上昇する傾向が見られ、約2か月間の運転期間で-198 mVから-17 mVにまで上昇した。一方で、酸素消費速度は回分試験期間中で約2.0 mg-O₂/g-VS/hrの減少が生じたが、これは大部分が14日目から30日目の間に行われていた。この期間は、電流密度が大きく上昇した期間とおおむね一致しており、発電微生物の活性上昇とともに底質の酸素消費速度（易分解性の有機物）が減少したことが示唆された。一方でそれ以降の期間については酸素消費速度に大きな変化は見られなかった。この要因としては、底質の有機物組成の変化が考えられる。本試験の酸素消費速度の測定方法は、底質を懸濁させ約6時間の培養時間中に消費される溶存酸素濃度より求めることから、短期間で酸素消費の原因となる比較的易分解性の有機成分の影響が大きい。このことから、14日目から30日目の酸素消費速度の大幅な低減は易分解性成分の分解によるもので、発電性能の向上に伴ってこれらの有機物が優先的に利用され酸素消費速度の大きな減少が生じたと考えられる。これまでに、底質中の易分解性の有機物は比較的SMFC適用開始直後に分解と発電に寄与する一方で、固形性の難分解性有機物がSMFCの長期間の発電に寄与していることが報告されており⁴⁾、難分解性成分のうち底質に含まれるフミン酸は、SMFC適用から60日程度の長期の運転によって分解が始まったことが報告されている⁵⁾。

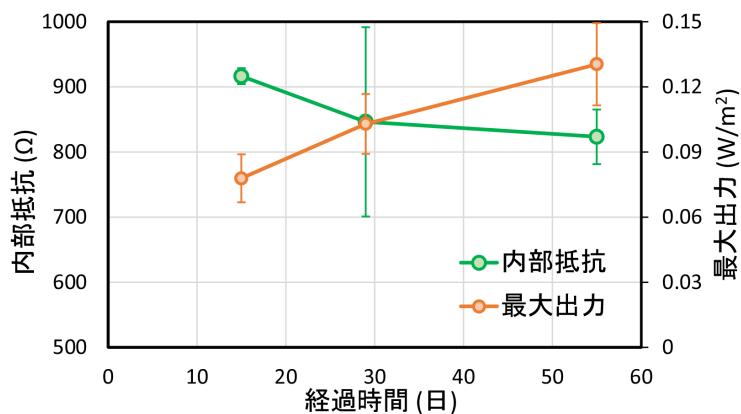


図14 内部抵抗と最大出力密度の経時変化

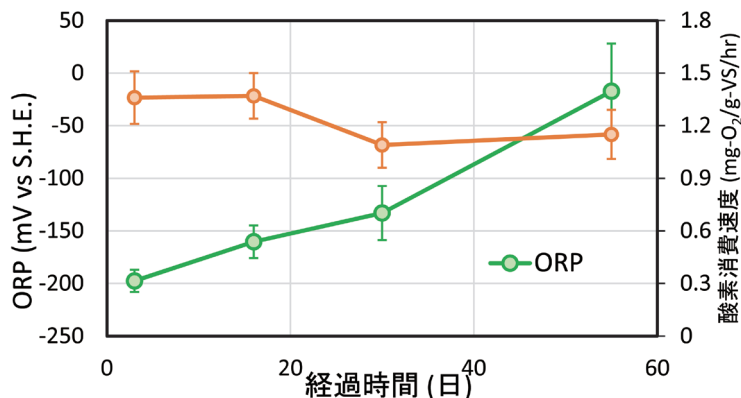


図15 底質のORPと酸素消費速度の経時変化

本試験では30日目以降は、見かけ上の酸素消費速度の減少がほとんど無かった一方で ORP の上昇といった底質改善も観察されていたことから、SMFC の発電性能急上昇後は比較的難分解性成分の有機物の分解が発電に寄与していたものと推測される。

図 16 に回分開始3日目に対する間隙水中のリン酸イオンの残留率を示した。間隙水中のリン酸イオンは回分開始直後から抑制が開始され、実験開始より14日程度で半分程度まで抑制が可能であった。最終的に実験開始時に比べ30%までリン酸濃度を低減することが可能であり、このことは堆積物微生物燃料電池の適用により底質からの栄養塩再溶出抑制も期待できることが示唆された。この間隙水中のリン酸イオン抑制は、ORP の上昇による嫌氣的雰囲気緩和によるものと考えられる(図 15)。また、底質中の硫化鉄の還元等により底質中の鉄イオンの形態が変化し、リン酸と錯体を形成することで間隙水中のリン酸イオンが抑制されたことも考えられた。実際にアノード付近の底質は底質改善後に黄土色へと変色し硫化鉄の組成が変化していることが示唆されており、底質の有機物分解促進に加えて栄養塩溶質抑制も同時に期待できることが示唆された。表 2 に SMFC と対照系の底質改善試験終了後における底質の性状変化を示した。試験終了後では、底質の酸素消費速度は約 0.17 mg-O₂/g-VS/hr の差が生じていた。初期の酸素消費速度は 1.36 mg-O₂/g-VS/hr であり、SMFC の適用により対照系に比べ5倍近く底質の酸素消費速度の低減が可能であった。海水中のリン酸イオン濃度は、堆積物微生物燃料電池では 4.2 mg-P/L と対照系に比べ約 1/4 となっており、海水中に溶存するリン酸イオンが大幅に低減されていた。本試験では円柱試料での試験であるため通常環境のように外因によるリン酸イオンの供給は無く、海水中のリン酸イオン濃度の変化は底質からの栄養塩溶出によるものと考えられる。前述のように、堆積物微生物燃料電池を構築した系では、間隙水中のリン酸イオン濃度が大きく抑制されていたことから、底質からの溶出が減少することで、海水中のリン酸濃度が低下したと推測される。

(3) 電流・電圧印加による影響評価

図 17 に電流または電圧の印加を行った装置および通常の SMFC の電流値の経時変化を示した。電流は 0.5 mA を印加した。運転最初期はそれよりも高い電流値を観測することがあったが、10日前後で値は落ち着き、回路上に流れる電流値は 0.3 ~ 0.4 mA 程度でおおむね安定した。一方で 0.5 V の電圧を印加した条件では、電流印加時と同様に運転最初期は高かったものの、5日程度で観測電流値が大きく減少し、その後も電流値が大きく変動して不安定な状態が継続した。それぞれの運転開始から10日目以降の観測電流値の平均値(標準偏差)は、電流印加時で 0.330 (±0.035)

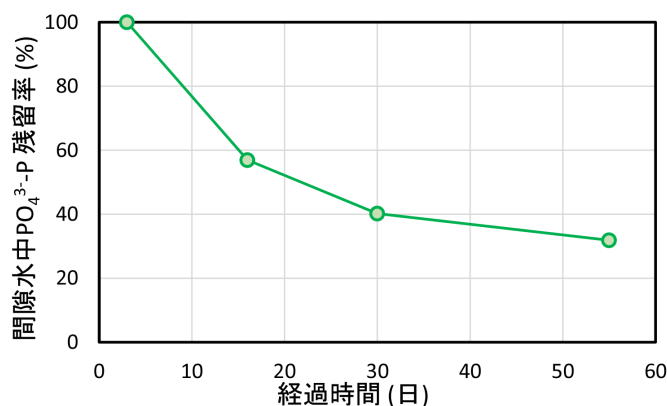


図 16 回分試験中の間隙水中 PO₄³⁻-P の残留率 (回分開始より3日目を 100% とした場合)

表 2 回分試験終了後における底質性状および直上水性状の比較

	SMFC	対照系
底質 ORP (mV vs SHE)	-17	-166
底質酸素消費速度 (mg-O ₂ /g-VS/hr)	1.15	1.32
直上水 PO ₄ ³⁻ -P 濃度 (mg-P/L)	4.2	17.8

mA、電圧印加時で 0.091 (±0.051) mA、通常 SMFC で 0.085 (±0.018) mA であった。電流印加および電圧印加いずれの条件においても運転最初期に非常に高い電流値が観測されその後急落するといった傾向が観察されていた。これは通常の SMFC で観察される無機物の酸化反応等による発電性能の一時的な急上昇に比べ、その維持期間が長いことから、底質内でこれとは別の反応が生じたことが示唆された。

図 18 に回分験終了時における各条件の底質の酸素消費速度を示した。開回路条件の酸素消費速度は 1.73 mg-O₂/g-VS/hr であったのに対し、通常 SMFC では 1.46 mg-O₂/g-VS/hr、電圧印加条件で 1.16 mg-O₂/g-VS/hr、電流印加条件で 1.00 mg-O₂/g-VS/hr と、電圧および電流を印加した条件で大幅な酸素消費速度の低下が観察された。また、開回路条件に対する酸素消費速度の減少量は、特に効果の大きかった電流印加条件で通常 SMFC に比べ 2.7 倍近く高かった。電位差の安定しなかった電圧印加系でも通常系に比べ酸素消費速度の低減が観察されたことから、微量の電流あるいは電位を印加することで底質改善が促進できることが示唆された。

(4) SMFC 適用の有無による底質中細菌相変化の評価

図 19 に SMFC および開回路系における底質に存在する細菌の門レベルでの変化を示した。なお、Proteobacteria 門のみ網レベルの内訳も表示した。いずれの条件においても Proteobacteria 門に属する細菌由来の 16S rRNA 遺伝子が高い割合で検出されており、中でも δ-Proteobacteria 門と γ-Proteobacteria 門が高い割合であった。SMFC 系でわずかに割合が増加していた δ-Proteobacteria 門は、発電微生物である *Geobacfter* 属等が属しており、SMFC の適用により、その存在割合が増加したことが示唆された。また、Chloroflexi 門の中でも Anaerolineae 綱に属する細菌群が両条件ともに高い割合で検出された。Anaerolineae 綱の微生物群は水田土壌を対象とした微生物燃料電池でもその存在が確認されており⁶⁾、SMFC 系でやや割合が高く、発電への寄与が示唆された。また、Bacteroidetes 門は SMFC 系で開回路系と比べて存在割合が低かった。Bacteroidetes 門に属する発電微生物の報告はなく、SMFC では発電微生物の割合の増加に伴って割合が

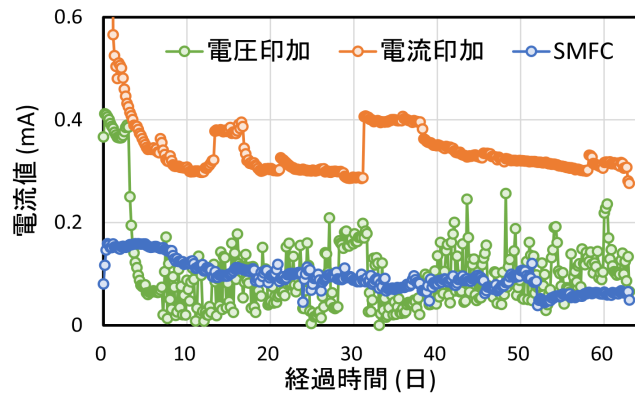


図 17 電流・電圧印加による発電性能の経時変化

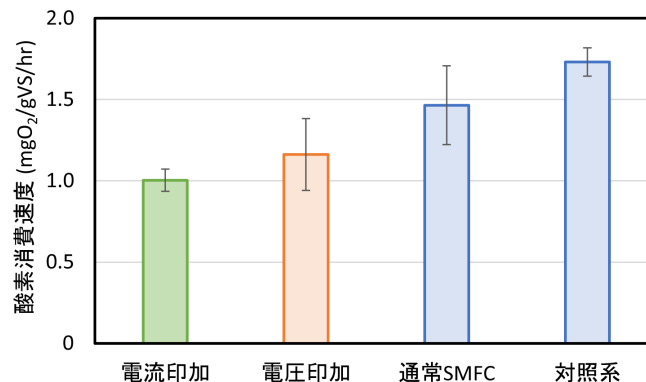


図 18 電流・電圧印加の有無による酸素消費速度の比較

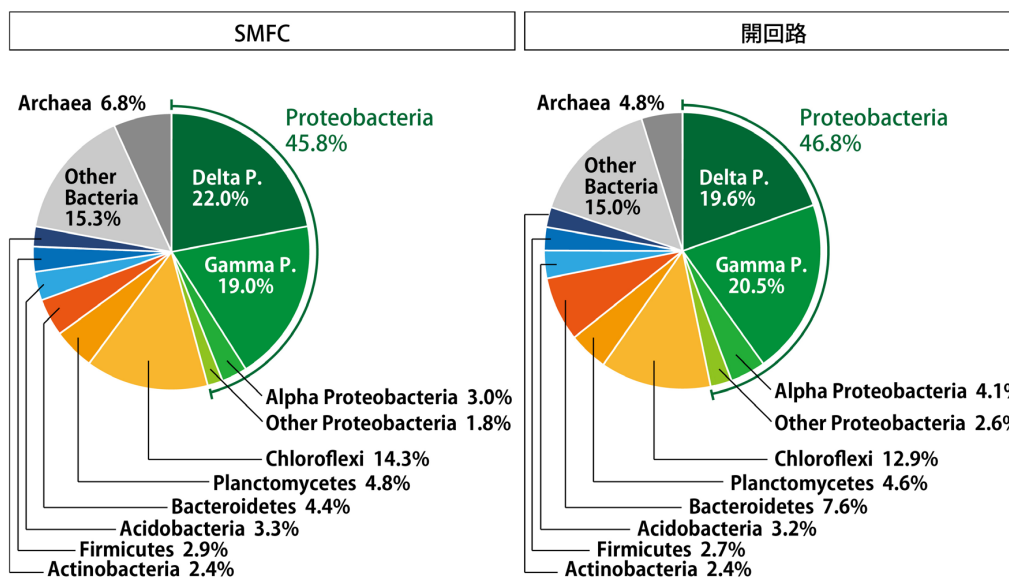


図 19 SMFC 適用による底質中の細菌相の変化 (16S rRNA 遺伝子)

低下したものと考えられた。以上の結果から、SMFC においては δ -Proteobacteria 綱や Chloroflexi 門に属する細菌群が発電に寄与しているものと示唆された。

2.2.4 まとめ

SMFC の現地適用に向けた様々な基礎的知見の収集とその特性把握に向けた現地底質のコアサンプル並びに底質攪乱試料と用いた回分実験を実施した。その結果、SMFC のアノードの設置条件において、底質表層のみにアノードを設置した場合には底質表層から 5 cm 以深に設置した場合に比べ性能はその 1/3 程度に低下し、SMFC の発電性能に大きな影響を与えることが明らかとなった。また、これに伴い表層にアノードを設置した場合には底質改善効果も低下していた。SMFC 適用による底質の酸素消費速度減少効果は、発電微生物の増加に起因すると考えられる SMFC の発電性能の上昇期間と一致することが明らかになった。本試験で用いた酸素消費速度は比較的易分解性の成分の有機物由来であることが考えられ、これらの有機物は SMFC の適用によって早期に分解が進むとともに発電性能向上への影響が示唆された。人為的な電流および電圧印加によって SMFC の発電性能の向上による底質改善効果の促進を試み、0.5 mA の印加によって通常 SMFC に比べ 2.7 倍近い酸素消費速度の低減が可能であった。SMFC の適用により底質中では、*Geobacter* 属などの発電微生物が属する δ -Proteobacteria 門の細菌由来の 16S rRNA 遺伝子の割合が微増していた。一方で発電微生物の報告例がほとんどない Bacteroidetes 門については SMFC 適用時に割合が減少していたことから、SMFC の適用によって実環境においても発電に適した細菌相 (微生物相) の形成が緩やかにではあるが行われることが示唆された。

引用文献

- 1) Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., (2006) Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5181-5192.
- 2) 国立環境研究所 (2013) 都市沿岸海域の底質環境劣化の機構とその底生生物影響評価に関する研究 平成 22 ~ 24 年. 国立環境研究所研究プロジェクト報告書、SR-106-2013.
- 3) Haas, B. J., Gevers, D., Earl, A. M., Feldgarden, M., Ward, D. V., Giannoukos, G., Ciulla, D., Tabbaa, D., Highlander, S. K., Sodergren, E., Methe, B., DeSantis, T. Z., Human Microbiome Consortium, Petrosino, J. F., Knight, R., Birren, B. W., (2011) Chimeric 16S rRNA sequence formation and detection in Sanger and 454-pyrosequenced PCR amplicons. *Genome Research*,

21(3), 494-504.

- 4) Rezaei, F., Richard, T. L., Brennan, R. A., Logan, B. E., (2007) Substrate-enhanced microbial fuel cells for improved remote power generation from sediment-based systems. *Environmental Science and Technology*, 41(11) 4053–4058.
- 5) Hong, S. W., Kim, H. S., Chung, T. H., (2010) Alteration of sediment organic matter in sediment microbial fuel cells. *Environmental Pollution*, 158(1), 185-191.
- 6) Cabezas, A., Pommerenke, B., Boon, N., Friedrich, M.W., (2015) *Geobacter*, *Anaeromyxobacter* and *Anaerolineae* populations are enriched on anodes of root exudate-driven microbial fuel cells in rice field soil. *Environmental Microbiology Reports*, 7(3), 489-497.

2.3 堆積物微生物燃料電池による底質改善効果のモデル化と東京湾の水質・底質への影響評価

2.3.1 目的と経緯

東京湾をはじめとする我が国の閉鎖性海域では、総量規制等による有機汚濁物質・栄養塩の流入負荷削減が長年進められているものの、依然として毎年のように夏から秋にかけて貧酸素水塊・青潮が発生し、底生生物の大量斃死を引き起こしている。閉鎖性海域における健全な水環境・生態系を長期的に保全・再生するためには、流入汚濁負荷の制御、干潟・浅海域の保全・回復、底質改善などの環境修復が必要不可欠であるが、これらの施策・事業を有効に行うためには、その実施効果を適切に評価・予測する必要がある。

本研究では、サブテーマ1・2で研究が進められたSMFCによる底質改善効果を評価・予測するための数理モデルを構築するとともに、SMFCを現場適用した際の水質・底質への影響を数値シミュレーションで明らかにすることを目的とする。まず、既存の海底堆積物中における有機物分解・酸化還元反応モデルの概要を記し、SMFCの底質改善効果がどのプロセスに寄与するかを示すとともに、そのモデル化を試みた。次に、底質改善効果に関わるサブテーマ1の現場実証試験で観測されたSMFCの電圧変動について、水質との関係性を統計的解析し、定式化を行った。最後に、東京湾を対象としてSMFCモデルを組み込んだ水質・底質シミュレーションを実施した。

2.3.2 方法

(1) 既存の海底堆積物中における有機物分解・酸化還元反応モデル

富栄養化海域を対象とした海底堆積物中の微生物有機物分解・酸化還元反応のモデル化とその適用に関する研究はこれまでに多数実施されている¹⁻⁴⁾。表3に海底堆積物中の有機物分解プロセスの主要部分を記す。間隙水中の溶存酸素DOが十分にあるときは好気分解が生じ、DOが欠乏するにつれて脱窒（硝酸還元）へとシフトする。その後はNO₃⁻が欠乏すればマンガン還元へ、MnO₂が欠乏すれば鉄還元へとといったように、酸化剤の欠乏とともに下位の嫌気分解プロセスへと移行する。湖沼・貯水池などでは鉄還元の次にメタン生成へと移るが、海域ではSO₄²⁻が豊富に存在するために硫酸還元が生じ、その過程において底生生物の大量斃死を引き起こす硫化水素が生成される。嫌気分解による還元で生成された物質（Mn²⁺、Fe²⁺、ΣH₂S）は、途中複雑な反応プロセスを経たり、一部例外（例えば、Fe²⁺とHS⁻が反応してFeSで安定化する）もあつたりするが、DOが回復すると再酸化されて最終的には元の酸化剤（MnO₂、Fe(OH)₃、SO₄²⁻）に戻る。

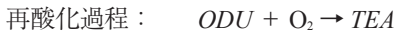
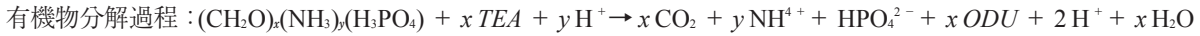
海底堆積物中における有機物分解プロセスは、上述のようにDOおよび酸化剤の存在量・濃度に左右されるが、それらの鉛直分布は堆積物の表層においてとくに変動が大きいため、一般的には堆積物中の鉛直拡散と併せてモデル化される。その際、鉛直拡散の境界条件として海底面における各物質のフラックスを与える必要がある。限られた時間・場所であれば観測によってそのデータを取得することも一応可能ではあるが、長期間・広域をカバーすることは通常困難である。流動モデルを用いた移流拡散解析で予測するとしても河川からの供給量が不明である。そのため、既往の研究に

表3 海底堆積物中の有機物分解プロセス（主要部分）

	反応式
好気分解	$(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + x\text{O}_2 + y\text{H}^+ \rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + x\text{H}_2\text{O}$
脱窒(硝酸還元)	$(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + 4x/5\text{NO}_3^- + (4x/5 + y)\text{H}^+ \rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2x/5\text{N}_2 + 7x/5\text{H}_2\text{O}$
マンガン還元	$(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + 2x\text{MnO}_2 + (4x + y)\text{H}^+ \rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 2x\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}^+ + 3x\text{H}_2\text{O}$
鉄還元	$(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + 4x\text{Fe}(\text{OH})_3 + (8x + y)\text{H}^+ \rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 4x\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + 11x\text{H}_2\text{O}$
硫酸還元	$(\text{CH}_2\text{O})_x(\text{NH}_3)_y(\text{H}_3\text{PO}_4) + x/2\text{SO}_4^{2-} + (x/2 + y)\text{H}^+ \rightarrow x\text{CO}_2 + y\text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + x/2\Sigma\text{H}_2\text{S} + \text{H}^+ + x\text{H}_2\text{O}$

においては海底面の物質フラックスをモデルパラメータとして取り扱うことが多く、海底面境界条件の与え方は課題として認識されている。

一方、海域に限れば、 SO_4^{2-} が MnO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ よりも十分に多いため、次式のとおり、マンガン還元、鉄還元および硫酸還元を一纏めにした単純化モデルの有効性も認められている⁵⁾。



ここに、 TEA : 酸化剤 (MnO_2 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 SO_4^{2-})、 ODU : TEA が還元されて生成された酸素消費物質 (Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 ΣHS)である。この単純化モデルでは、 TEA は上記のとおり SO_4^{2-} が十分にあると見なせるために予測変数として取り扱う必要がなく、 ODU の鉛直拡散・生成・再酸化を追加的に解析するだけで済む。 ODU の海底面境界条件は拡散フラックスで求められ、それに必要な海水底層の ODU は海水中の移流拡散解析で予測される。その際、移流拡散解析の境界条件となる ODU の河川流入量は、河川水が通常好気状態であるため、0と見なすことができる。

(2) 微生物燃料電池による底質改善効果のモデル化

本研究では、(1)で記した ODU を用いて単純化された底質モデルを用い、これにSMFCによる底質改善効果を組み込むことを検討した。図20にSMFCによって生じる海底堆積物中の有機物分解・酸素消費物質の酸化プロセスを示す。SMFCは、2.2.1にも記してあるように、底質中と海水中に電極を設置し、両電極の電位差で電流が流れる仕組みとなっている(図20左)。堆積物中の電極は微生物による有機物分解で生じた電子を受け取るアノード、海水中の電極は電子を使って DO とプロトンの酸化還元反応を促すカソードとなる。

アノードに電子を渡す堆積物中のプロセスは、上記の微生物による有機物分解の他に、(1)で述べた酸素消費物質の酸化も該当する。例えば、硫酸還元で生成される HS^- は酸化反応によって SO_4^{2-} となり、電子を放出する(図20左)。 ΣHS の酸化は、化学反応であるために有機物分解よりも反応速度が速く、加えて、富栄養化海域では海底堆積物中に HS^- が多量に存在するため、SMFCの発電量に大きく寄与することが既往の研究で報告されている⁶⁻⁸⁾。

アノードで生じる上記の有機物分解と酸素消費物質の酸化は自然状態では好気条件下でのみ生じるものであるが、SMFCの適用によって嫌気条件下でもこれらのプロセスを生起させることができる。これが底質改善効果に繋がる所以

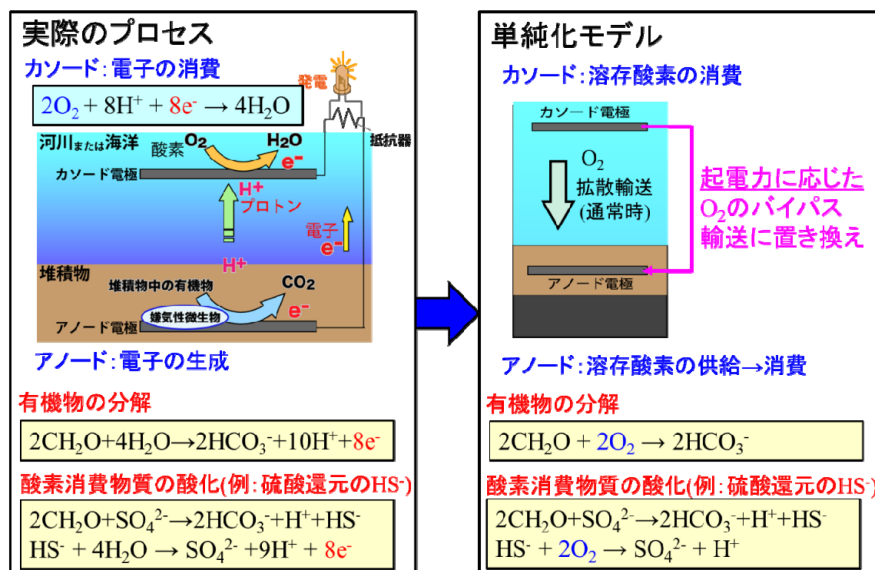


図20 SMFCによる底質改善プロセス(左)と本研究で試案した単純化モデル(右)

である。それを踏まえて本研究で試算した単純化モデルを図 20 に併示する。実際のプロセスでは SMFC が海水から堆積物中に DO を供給するような機能はないが、それによって生じる堆積物中の酸化反応は実際のプロセスの底質改善効果と同等なものを見出すことができる (図 20)。単純化モデルにおける見かけの酸素供給量は、SMFC で流れた電子量より式 (1) で算定される。

$$\begin{aligned} \text{酸素供給量(mg/day)} &= \frac{\text{電荷量(C/day)}}{\text{Faraday定数(C/mol)}} \times \frac{\text{酸素のモル重量(C/day)}}{1\text{molの酸素分解に必要な電子量(mol/mol)}} \\ &= \frac{\text{電流(A)} \times 86400}{96500} \times \frac{0.032}{4} = 0.00716 \times \frac{\text{電圧(A)}}{\text{抵抗(\Omega)}} \end{aligned} \quad (1)$$

SMFC の起電力は、当然ながらアノードとカソードの電位差に依存するものであるため、現場環境においてそれを左右する要因の特定と定式化が必要である。本研究では、サブテーマ 1 の現場実証実験で取得したデータを用いて SMFC の起電力の変動要因・定式化について検討した。

(3) 東京湾を対象とした SMFC の底質改善効果評価シミュレーション

本来であれば (2) で構築した SMFC モデルをサブテーマ 1 の現場実証試験結果の再現計算を通じて検証すべきところではあるが、現場実証試験において SMFC の適用の有無による底質の観測値に有意な差が見られなかったため、それを実施することは困難である。そこで本研究では、SMFC モデルを組み込んだ東京湾の水質・底質シミュレーションを実施し、SMFC の適用による酸素消費速度の低下や吸着能の向上によるリン固定等の波及効果およびその長期累積効果の有無を調べた。

本研究で用いたシミュレーションモデルは前報 (国立環境研究所, 2013) と同様の 3 次元流動・水質・底質モデル⁹⁾ である。流動モデルは連続式、静水圧近似・ブシネスク近似の運動方程式、塩分・熱輸送方程式、UNESCO (1981) の状態方程式¹⁰⁾ で構成された 3 次元コロケート格子・レベル座標系モデルを用いている。乱流スキームについては、水平渦粘性・渦拡散には Smagorinsky (1963) のモデル¹¹⁾ を、鉛直渦粘性・渦拡散については Furuichi et al. (2012) を使用している¹²⁾。海面における運動量・熱フラックスについては Kondo (1975) の方法¹³⁾ により算定される。水質・底質モデルの構造を図 21 に示す。水質・底質モデルでは主として炭素 (C)、窒素 (N)、リン (P)、ケイ素 (Si)、酸素 (O) の生化学循環を取扱っており、植物プランクトン態、デトリタス態、溶存有機態および溶存無機態の形態変化を解析する。海水中の輸送は、塩分・熱と同様の移流拡散方程式を基礎式とし、流動モデルで得られた流速や渦拡散係数を用いて 3 次元解析される。堆積物中の輸送は、水平方向の輸送を無視した鉛直 1 次元拡散方程式を基礎式とし、海底面における懸濁態の沈降・溶存態の拡散フラックスを境界条件として解析される。なお底質モデルには、好気条件下における鉱物粒子による溶存無機態リンの吸着が考慮されており、嫌気条件下ではそれが脱着して溶出するようにモデル化されている。

サブテーマ 1 の現場実証試験は 2014 ~ 2016 年にかけて実施されたが、シミュレーションに必要な後述の河川流量データがまだ公開されていなかったため、本研究では前報 (国立環境研究所, 2013) においてシミュレーションモデル⁹⁾ の再現精度が十分に検証された期間 (2007 ~ 2012 年) を含む 2007 ~ 2013 年の 7 年間の解析を代替的に実施した。解析対象領域は東京湾全域 (三浦半島の南東端と房総半島を結ぶ北緯 35.125 度ラインより北側) とし、水平解像度 30 × 30 秒 (東西 0.76 × 南北 0.92 km)、鉛直方向の層厚 1 ~ 25 m で格子分割を行った。海底地形については 500 m メッシュ水深データ JTOPO30 (日本水路協会) を用いた。気象条件のうち風速、湿度、気温、海面気圧および降水量については GPV-MSM (気象庁)、下向きの短波・長波放射量については JRA-55 (気象庁) のデータを与えた。外洋境界の水位には布良の観測潮位 (気象庁) を 1 時間ごとに、水温・塩分プロファイルには FRA-JCOPE2 の再解析結果¹⁴⁾ を 1 日ごとに与えた。一級河川の河川流量データについては流量年表 (国土交通省) を用いた。その他の淡水流入量および汚濁負荷流入量については、環境省の発生負荷量等算定調査 (2004 年度実績) のデータに基づいて与えた。

SMFC の敷設条件については、東京湾の海岸線 (約 820 km) のうち人工護岸 (約 707 km) に沿って、サブテーマ 1

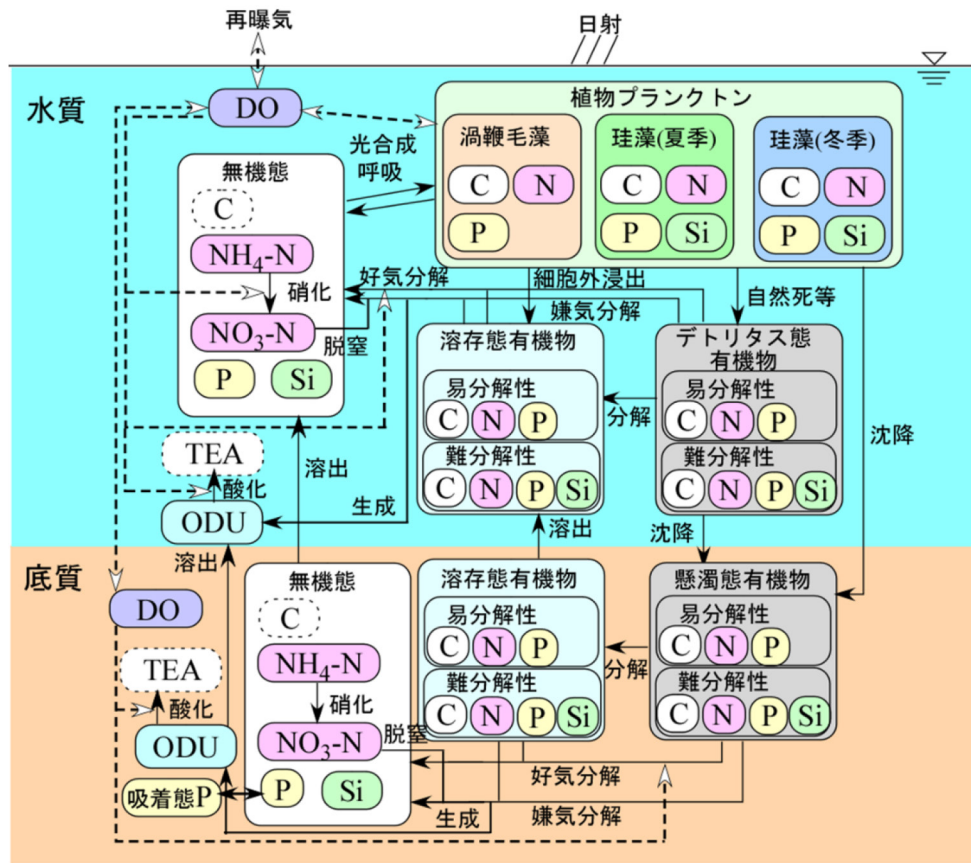


図 21 水質・底質モデルの構造

の現場実証試験で用いた格子状のアノード電極を幅 1 m・深さ 10 cm で敷き詰めたときを想定した。また、比較のため、SMFC を全く敷設しない場合の計算も実施した。SMFC 敷設条件の設定経緯については 2.3.3 項 (2) に記す。

2.3.3 結果と考察

(1) SMFC の起電力と溶存酸素

サブテーマ 1 の現場実証試験で得られた SMFC の電圧と海水表層 (50 cm 深) の DO の経時変化を図 22 に示す。SMFC の電圧 (図 22 上) は、抵抗の大きさによって平均値・振幅は異なるものの、半日～1 日周期の変動が生じており、潮汐と連動して変化するものに左右されていることが示唆された。表層と底層の水温、塩分、DO の計 6 つの水質項目と SMFC の電圧の変動を比較したが、図 22 下の表層 DO と電圧の関係に見られるように、水質項目と電圧の周期変動は必ずしも一致するとは限らず、わずかながら位相差が見られた。この原因は現在のところ不明であり、今後の課題である。

SMFC の電圧の定式化を進めるため、ひとまず上記の位相差を無視して、上記の 6 水質項目と電圧の日平均値を対象とした多変量解析を実施した。その結果、塩分については棄却され、水温と DO については電圧との相関があるものの多重共線性が認められた。その中で最も強い相関を示したものは表層 DO であった。図 23 に現場実証試験で得られた抵抗 36 Ω の 2015 年 6 月 9 日～8 月 6 日における表層 DO と電圧の日平均値の関係を示す。両者の関係は、線形回帰式よりも、Michaelis-Menten 式や Monod 式のような飽和値を有する関数の方が近似精度がよいことが分かる。他の 5 水質項目についてもこの関数型を用いた場合を検討したが、表層 DO の近似精度を上回ることはなかったため、後述の数値シミュレーションでは SMFC の電圧を式 (2) で算定することにした。

$$\text{電圧(V)} = \frac{(DO-a)}{(K-a)+(DO-a)} \quad (2)$$

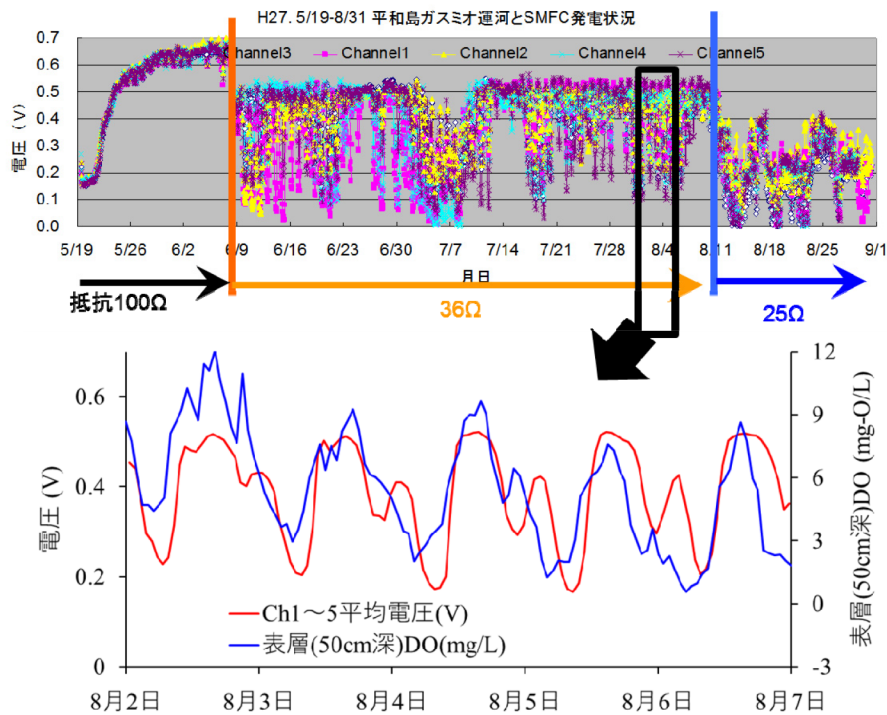


図 22 サブテーマ 1 の現場実証試験で得られた 2015 年 5 月 19 日～ 8 月 31 日の SMFC の電圧変動 (上)、および 2015 年 8 月 2 ～ 6 日の SMFC の電圧と海水表層 (50 cm 深) の DO の経時変化 (下)

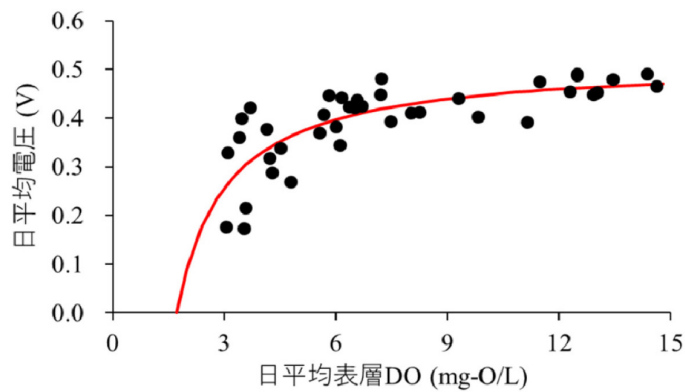


図 23 2015 年 6 月 9 日～ 8 月 6 日における表層 DO と電圧の日平均値の関係

ここに、 DO ：表層の溶存酸素 (mg/L) である。 K と a はそれぞれ半飽和定数および DO 下限値であり、図 23 よりそれぞれ 3.04 および 1.73 mg/L という値が得られた。なお、これらの値は、あくまでサブテーマ 1 の現場実証試験で用いられた SMFC に限定されたものであり、SMFC の仕様 (電極の形状・材質や抵抗など) によって変化するものと考えられる。

(2) 東京湾を対象とした SMFC の底質改善効果評価シミュレーション

数値シミュレーションを実施するに先立ち、SMFC の敷設規模によってどの程度の底質改善効果が見込めるかを概算した。式 (1) (2) を用いてサブテーマ 1 の現場実証試験における見かけ上の酸素供給量を見積もったところ、2015 年 6 月 9 日～ 8 月 6 日の期間平均では $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ となった。この値は、サブテーマ 1 の室内実験で得られた底質の酸素消費速度に匹敵するものであり、この観点においては SMFC による底質改善効果が期待できる結果といえる。一方、現場においては陸域からの流入や海域で内部生産された有機物が絶えず沈降・堆積している。計算条件として与える陸

域からの COD、TN、TP 総流入量はそれぞれ 210、208、15 t/day である。窒素とリンは植物プランクトンの栄養塩であるため、TN と TP がすべて光合成に使われると仮定して Redfield 比より COD の内部生産ポテンシャル速度を見積もると 1641 t/day となる。これと COD 流入量の和を東京湾の単位面積当たりに換算すると 1.33 g/m²/day となり、SMFC を湾全体に敷設したときの値 (0.5 g/m²/day) の約 2.7 倍になることが分かる。無論、前者の概算値に相当する有機物量がすべて東京湾の海底に堆積するわけではないものの、有機物の流入・内部生産量が著しく多い東京湾においては SMFC をかなり大規模に敷設しないと底質改善効果は現れない可能性が高いことが窺える。

以上を踏まえて、2.3.2 項 (2) に記したとおり、ほぼすべての海岸線に沿って SMFC を敷設した条件 (以下、SMFC 条件) と SMFC を全く敷設しない条件 (以下、CTL 条件) で 7 年間の流動・水質・底質シミュレーションをそれぞれ実施した。図 24 に計算結果の一例として 6 年目の夏季における底層 DO を示す。一部の浅海域では SMFC の適用によって底層 DO がわずかながら回復する傾向が見られるものの、非常に微量でしかないことが分かる。上記の概算でも示唆されたことではあるが、有機物量が過剰な東京湾ではかなり大掛かりに SMFC を長期間敷設したとしても底層 DO の回復には繋がらないことが数値シミュレーションでも示された。

上記の要因・プロセスの詳細を明らかにするため、SMFC 条件と CTL 条件で計算された底質の変化を考察した。図 24 に示した A 点と B 点における堆積物中の懸濁態有機物濃度 (POC)、酸素消費物質 (ODU)、吸着態リン (ads-P) および溶存態リン (DIP) の鉛直プロファイルを図 25 に示す。有機物の沈降量が適度である B 点では、年間を通じて SMFC の ODU 除去が機能しており、アノードの埋設区間ではリンが固定されていることが分かる。一方、有機物の沈降量が適度である A 点では、寒候期は温度低下によって有機物分解速度が遅くなるため、SMFC の ODU 除去が機能してリンが固定されているが、暖候期になって温度が上昇すると SMFC では ODU が除去できず、嫌気条件にシフトするためリンが溶脱してしまうことが分かる。これには海水中の DO の減少による SMFC の電圧降下も関与している。本シミュレーションで得られた東京湾奥部の底質は大部分が A 点と同様の底質変動を示した。この結果は、寒冷期で固定したリンを一次生産が活発な暖候期に放出し、内部生産の更なる増加を招きかねないことを示唆するものであり、有機物が過剰な海域では SMFC が水質・底質にとって負の影響が生じる可能性があることを示している。

以上の結果をまとめると、東京湾では SMFC の適用による水質・底質改善効果はあまり期待できないと言わざるを得ない。その原因は、東京湾の有機物量が著しく過剰であることに尽き、堆積物中の有機物分解・酸素消費速度が SMFC の見かけ上の酸素供給速度を大きく上回るためである。そのような場においても底質中の ODU を軽減する効果

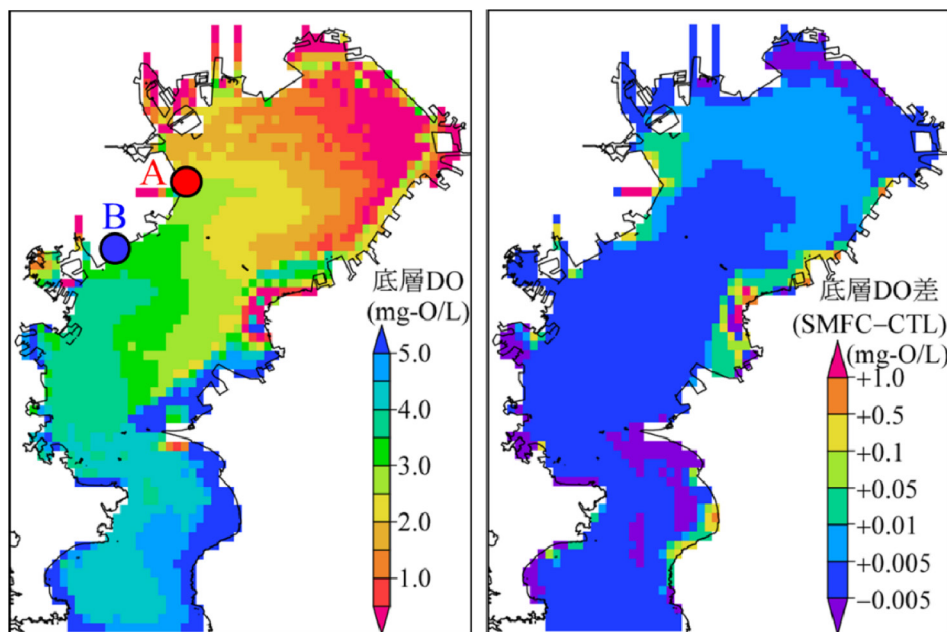


図 24 計算 6 年目の夏季 (2012 年 8 月 28 日) における (左) SMFC 条件の底層 DO、および (右) SMFC 条件と CTL 条件の底層 DO 差

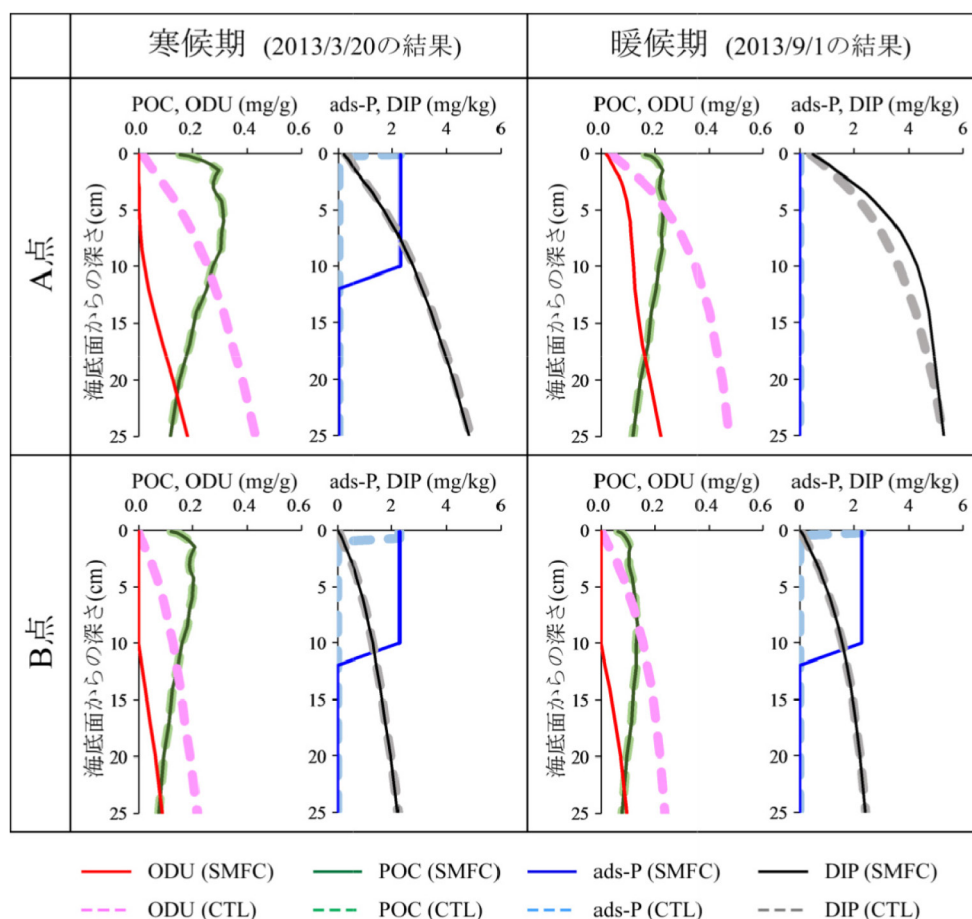


図25 図24のA点とB点における寒候期（2013年3月20日）と暖候期（2013年9月1日）の底質計算結果の比較

は認められ（図25のA点の結果）、サブテーマ1の現場実証試験も同様の傾向を示しているため、少なくとも硫化水素の発生抑制にSMFCは有効であると考えられる。東京湾とは異なる、有機物量が著しく過剰ではない内湾・沿岸域であれば、水質・底質改善に繋がる可能性もあり、そのような海域においてSMFCの効果を再検討すべきであると考えられる。

2.3.4 まとめ

本研究では、SMFCによる底質改善効果を評価・予測するための数理モデルの構築を試みるとともに、それを活用した東京湾の水質・底質シミュレーションを実施し、SMFCを現場適用した際の水質・底質への影響を考察した。本報で示したSMFCのモデルは、既往研究のレビューをもとに構築したものではあるが、サブテーマ1の現場実証試験においてSMFCの適用の有無による底質の観測値に有意な差が見られなかったため妥当性の検証が実施されておらず、現時点では試作段階のものと言わざるを得ない。そのため、それを組み込んで実施した東京湾の水質・底質シミュレーションについても信頼性が高いものとはいえない。しかし、得られた結果は、東京湾奥部においては硫化水素以外の底質項目で有意な改善効果が現れないことを示唆し、定性的にはサブテーマ1の現場実証試験と整合するものであった。東京湾は有機物流入・内部生産量が著しく過剰であるため、それにSMFCの底質改善速度が追いついていないことが主な原因であることが示された。東京湾とは異なる、有機物量が著しく過剰ではない内湾・沿岸域であれば、水質・底質改善に繋がる可能性もあり、そのような海域においてSMFCの効果を再検討すべきであると考えられた。

引用文献

- 1) Fossing, H., Berg, P., Thamdrup, B., Rysgaard, S., Sørensen, H. M., and Nielsen, K. (2004) A Model Set-Up For an Oxygen and Nutrient Flux Model For Aarhus Bay (Denmark), NERI Technical Report No. 483, National Environmental Research Institute, Denmark, 65 p.
- 2) 入江政安, 寺中恭介, 山口とも, 西田修三 (2009) 都市河川河口域の底質特性と貧酸素化への影響－現地調査と底質モデルによる解析－, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), 65, 1061-1065.
- 3) 入江政安, 西田修三, 寺中恭介, 辻 陽平, 平澤充成, 藤原敏晴, 中筋みゆき (2010) 硫化水素の発生・溶出に着目した水底質モデルによる貧酸素水塊の動態解析, 土木学会論文集 B2 (海岸工学), 66, 1066-1070.
- 4) 永尾謙太郎, 畑 恭子, 芳川 忍, 細田昌広, 藤原建紀 (2008) 水質改善対策の評価を目的とした浮遊系－底生系結合生態系モデルの開発と適用, 海岸工学論文集, 55, 1191-1195.
- 5) Sohma, A., Sekiguchi, Y., Kuwae, T., Nakamura, Y. (2008) A benthic-pelagic coupled ecosystem model to estimate the hypoxic estuary including tidal flat – Model description and variation of seasonal/daily dynamics, *Ecological Modeling*, 215, 10–39.
- 6) Holmes, D. E., Bond, D. R., O’Neil, R. A., Reimers, C. E., Tender, L. R., Lovley, D. R. (2004) Microbial Communities Associated with Electrodes Harvesting Electricity from a Variety of Aquatic Sediments, *Microbial Ecology*, 48, 178-190.
- 7) Ryckelynck, N., Stecher, H. A., Reimers, C. E. (2005) Understanding the anodic mechanism of a seafloor fuel cell: interactions between geochemistry and microbial activity, *Biogeochemistry*, 76, 113-139.
- 8) Nielsen, M. E., Wu, D. M., Girguis, P. R., Reimers, C. E. (2009) Influence of substrate on electron transfer mechanisms in chambered benthic microbial fuel cells, *Environmental Science and Technology*, 43 (22), 8671-8677.
- 9) 国立環境研究所 (2013) 都市沿岸海域の底質環境劣化の機構とその底生生物影響評価に関する研究, 国立環境研究所研究プロジェクト報告書, SR-106-2013.
- 10) UNESCO (1981) Tenth rep. of the joint panel on oceanographic tables and standards, UNESCO Tech. Pap. in Marine Science, No. 36, UNESCO, Paris, 25p.
- 11) Smagorinsky, J. (1963) General circulation experiments with the primitive equations, I. The basic experiment, *Mon. Weather Rev.*, 91, 99-164.
- 12) Furuichi, N., Hibiya, T., Niwa, Y. (2012) Assessment of turbulence closure models for resonant inertial response in the oceanic mixed layer using a large eddy simulation model, *Journal of Oceanography*, 68, 285-294.
- 13) Kondo, J. (1975) Air-sea bulk transfer coefficients in diabatic conditions, *Bound.-Layer Meteor.*, 9, 91-112.
- 14) Miyazawa, Y., Zhang, R., Guo, X., Tamura, H., Ambe, D., Lee, J. S., Okuno, A., Yoshinari, H., Setou, T., Komatsu, K. (2009) Water mass variability in the western North Pacific detected in a 15-year eddy resolving ocean reanalysis, *Journal of Oceanography*, 65, 737-756.

2.4 まとめと今後の展望

従来行われてきた内湾沿岸海域の底質改善技術の典型である鉄鋼スラグ等の産業副産物の添加と新技術である SMFC を現場試験に適用し、その効果の比較・評価を行った（サブテーマ1）。SMFC に関しては、現場試験区から採取した底泥試料を用いて室内実験を通じて有機物除去（発電）能の評価を行い、有機物分解を最適化するための条件（電極の形状や設置条件）を検討した（サブテーマ2）。内湾の流動・生態系モデル・シミュレーションにより、上記の技術の適用による底層環境改善効果の評価を行った（サブテーマ3）。

以上の実施内容を通じて、本提案技術の実用可能性と現場適用する際の技術的課題等を明らかにするとともに、東京湾全体の水質改善に繋がるために必要な底質改善技術の適用規模等の今後の実用化に向けた検討に必要な基礎的知見の収集を行った。以上、各サブテーマにおける具体的な成果を以下に列記する。

サブテーマ1：東京港内の運河部において試験現場を確保することができ、平成26・27・28年度に渡って SMFC の装置一式の設置、鉄鋼スラグの底泥への散布を行った（ただし平成28年度は鉄鋼スラグの散布は行わなかった）。その結果、SMFC では設置した試験装置全てから即座に微弱な電気が発生し、経日的に増大したこと、平成26年度は110日間、平成27年度は190日間、平成28年度は220日間運転したところ、発電は止むことなく持続していたことが確認された。また平成27年度以降は外部抵抗を試験初期より低めの抵抗値に設定することにより SMFC により発生する総電荷量（クーロン量：すなわち底泥中の還元物質からの電子抜き取り \div 底泥悪化物質の除去量）を平成26年度より約2～5倍増加させた。SMFC の作用により底泥の ORP の上昇と間隙水中の硫化水素、および栄養塩の濃度低下効果が見られたが、対照区と比較しての有意な低減効果ということでは年度によっては再現しない場合が見られた。SOC の低減とゴカイ等の底生生物の生息数増大効果は見られなかった。スラグ添加については間隙水硫化水素の低下効果には時期毎のばらつきがあったが、重層的に散布した場合には SOC と間隙水中の硫化水素の低減効果が見られた。

サブテーマ2では、アノード形状や設置位置に関する影響を調査し、底質表層よりも深部に設置することで長期間の発電が可能であるなど効率的な設置方法の提案が可能であった（サブテーマ1に反映し、浄化効果向上効果を確認）。また、SMFC 適用時の発電量と酸素消費速度との関係や栄養塩抑制効果の評価を行い、酸素消費速度（易分解性有機物）については、発電性能向上に伴い抑制されること、間隙水中リン酸濃度、および ORP は SMFC の適用直後から、それぞれ減少、増加が進行し、発電性能が一定化後も効果が維持されることが明らかになった。底質中には発電に適した細菌群（ δ -proteobacteria 綱）が高い割合で存在していることを 16S rRNA 遺伝子の網羅的な解析により明らかにした。

サブテーマ3では、サブテーマ1における現場試験および既往研究の結果に基づき、SMFC の酸化還元反応がもたらす底質の変化をモデル化した。その際、現場試験で見られた SMFC の起電力の変動は、酸化・還元量に関連するため、多変量解析に基づいて、カソード周辺、すなわち表層における DO の関数で定式化した。酸化・還元効率については現場試験で知見が得られなかったため、理論値を適用した。SMFC を組み込んだ流動・水質・底質モデルを構築し、仮に東京湾の海岸線に沿って幅1mで SMFC を敷設したときの水質・底質の変化を数値実験で求めた。

SMFC が底質に及ぼす影響のモデル化により（1）湾中央部・湾南部など有機物の沈降・堆積量が適度である場では SMFC による硫化水素の発生抑制・酸化層の形成・リンの固定の底質改善効果があるが、有機物の沈降・堆積量が著しく過剰である湾奥部では、SMFC による酸化が追いつかず、効果が限定的であること、（2）前者の場の一部では、暖候期に表層 DO の減少による SMFC の起電力の低下が見られ、それまで固定していたリンが溶脱し、一次生産に寄与してしまうこと、（3）一時的にリンが固定されることにより、外洋との物質交換がわずかながら低下することが明らかになった。これらの結果は現場試験において硫化水素以外の項目で SMFC の有意な底質改善効果が表れなかった原因を示唆するものと考えられた。

モデルを用いた評価により、現場試験で見られた起電力の変動が表層 DO によるものであることが特定でき、両者の関係を定式化することでできた。数値実験結果は、有機物の沈降・堆積が過剰な東京湾奥部においては SMFC の効果が限定的であり、湾内の水質・底質改善にはほとんど寄与しないという残念な結果となったが、SMFC を現場に展開する際の課題が多数浮き彫りになった。当初計画を達成することはできなかったが、本研究で得られた知見・教訓は今後の技術設計にとって有益なものであると考えている。

本課題で実施してきた SMFC の現場適用により底泥間隙水中の硫化水素とリン酸態リンが低減されることが示された。底生生態系全体を短時間で回復させることは示されなかったことから、底質環境全般の改善ではなく硫化水素の湧昇により周辺住民から悪臭に対する苦情が発生したり、特異な植物プランクトンの過剰増殖が起こる都市部の沿岸海域や運河などの狭小水域での対策手段として局所的な本技術の適用の可能性が考えられる。

また SMFC により現場では持続して微弱電気が発生し続けたことから、これを昇圧させ、適当な蓄電池の充電に用いることにより水上の夜間警告灯等に利用できる可能性が考えられる。また SMFC が底質に及ぼす影響のモデル化の基礎は構築できたが、定量的な妥当性の検証は行えなかったので、今後有機物沈降・堆積量が今回よりも少ない場で SMFC の現場実験を行うことにより、当該技術適用の効果が発揮されることが期待される。今回の結果は、「負荷が多大な東京湾においては、SMFC 単体では水質・底質改善が期待できない」ことを示唆したものの、今回のモデルシミュレーションの試算では、東京湾全域の沿岸縁辺部海域内 0.7 km² における SMFC の設置を仮定したものだったが、さらに設置面積を増大させた時の効果やその費用について検討を行うべきであると考えられる。他の海域での効果評価や複数の技術の組み合わせ（例えば、SMFC で固定したリンの浚渫・回収）の検討などへと研究を発展させることが期待できる。また SMFC に用いた電極に用いる材料については、現在開発が行われつつある低廉な非金属製の導電性の複合材の流用等も考慮し、費用と耐久性を含めた実用性の検討がなされるべきであると考えられる。

[資料]

1 研究の組織と研究課題の構成

1.1 研究の組織

[A 研究担当者]

地域環境研究センター
海洋環境研究室 牧 秀明
金谷 弦
東 博紀

地域環境研究センター
環境技術システム研究室 珠坪一晃

資源循環・廃棄物研究センター
循環資源基盤技術研究室 肴倉宏史

環境リスク研究センター
生態系影響評価研究室 堀口敏宏

[B 客員研究員]

窪田恵一（群馬大学 理工学府）（平成 26 ～ 28 年度）

[C 協力研究者]

宮田康人（JFE スチール株式会社スチール研究所）（平成 26 ～ 27 年度）

1.2 研究課題と担当者

サブテーマ1 各底質改改善良技術適用による底生生態系におよぼす変化回復能の比較と評価

牧 秀明、金谷 弦、肴倉宏史、堀口敏宏、宮田康人**

サブテーマ2 新規底質改善技術としての SMFC の基礎研究

珠坪一晃、窪田恵一*

サブテーマ3 底質改善技術適用による内湾底層環境改善効果の評価と予測

東 博紀

(注) *客員研究員、**協力研究者

2 研究成果発表一覧

2.1 誌上発表

<雑誌>

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

窪田恵一, 渡邊智秀, 珠坪一晃, 牧 秀明 (2015) 微生物燃料電池技術と底質改善への応用. 環境浄化技術, 14 (5), 72-75

窪田恵一, 渡邊智秀, 牧 秀明, 珠坪一晃 (2016) 微生物燃料電池を利用した閉鎖性水域の底質改善技術の開発. 環境浄化技術, 15 (1), 31-34

窪田恵一, 渡邊智秀, 牧 秀明, 珠坪一晃 (2017) 底質環境を持続的に改善する微生物燃料電池技術の開発. ケミカルエンジニアリング, 62 (1), 1-5

窪田恵一, 楠 和也, 渡邊智秀, 牧 秀明, 珠坪一晃 (2017) 堆積物微生物燃料電池による底質改善とアノード設置深度の影響. 水環境学会誌 40 (2) : 51-57.

2.2 口頭発表

発表者・(暦年)・題目・学会等名称・予稿集名・頁

Kubota K., Watanabe T., Yamaguchi T., Syutsubo K. (2014) Characterization of wastewater treatment by two microbial fuel cells in continuous flow operation. 9th IWA International Symposium on Waste Management Problems in Agro-Industries, Proceedings, 2, 58-65

Maki H., Syutsubo K., Kanaya G., Kubota K., Watanabe T. (2015) Application of benthic microbial fuel cell to amendment of sediment in Tokyo bay, Coastal & Estuarine Research Federation (CERF) conference (ポスター発表)

窪田恵一, 渡邊智秀, 珠坪一晃, 牧 秀明 (2015) 堆積微生物燃料電池を利用した底質浄化の試み. 第49回日本水環境学会年会, 同講演集, 28

珠坪一晃 (2015) 微生物燃料電池の応用による水環境保全. SAT2015 テクノロジー・ショーケース, 同アブストラクト, 134-135

牧 秀明, 珠坪一晃, 金谷 弦, 窪田恵一, 渡邊智秀 (2016) 東京湾奥部運河域における堆積物微生物燃料電池の現場試験 ―第1報―. 第50回日本水環境学会年会, 同講演要旨集, 347

楠 和也, 渡邊智秀, 窪田恵一, 牧 秀明, 珠坪一晃 (2016) 堆積物微生物燃料電池の底質改善促進効果の調査. 第50回日本水環境学会年会, 同講演要旨集, 682

窪田恵一, 渡邊智秀, 珠坪一晃, 牧 秀明 (2016) 東京湾を対象とした堆積物微生物燃料電池の現地環境への適用の試み. 第19回日本水環境学会シンポジウム, 同講演集, 128-129

Kubota K., Kusunoki K., Watanabe T., Maki H., Syutsubo K. (2016) Relationship between the Electrical Performance and Sediment Remediation Potential of Sediment Microbial Fuel Cells. Water and Environment Technology Conference 2016, Abstracts, 22

肴倉宏史, 水谷 聡, 高橋克則 (2016) 海域用途向け鉄鋼スラグ製品の pH 評価試験 法試案の開発. 第27回廃棄物資源循環学会研究発表会, 同予稿集, 27, 499-500

肴倉宏史, 高橋克則, 水谷 聡 (2017) 海域用途向け鉄鋼スラグ製品の pH 評価試験 法の試案. ふえらむ, 22 (1) 36-40

深井康暁, 渡邊智秀, 窪田恵一, 牧 秀明, 珠坪一晃 (2017) 堆積物微生物燃料電池による栄養塩溶出抑制効果の調査. 第51回日本水環境学会年会, 同講演集, 608

牧 秀明, 珠坪一晃, 金谷 弦, 窪田恵一, 渡邊智秀, (2017) 東京湾奥部運河域における堆積物微生物燃料電池の現場試験 ―第2報―. 第51回日本水環境学会年会, 同講演集, 171

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第129号
NIES Research Project Report, No.129

(SR - 129 - 2017)

沿岸海域の底質環境改善技術開発と評価に関する研究
(所内公募型提案研究)
平成26～28年度

Comparative study on development and evaluation of amendment technologies
for sediment in coastal sea
FY2014～2016

平成29年12月20日発行

編集 国立環境研究所 編集分科会

発行 国立研究開発法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16番2

E-mail: pub@nies.go.jp

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

December 2017

組版 株式会社 イセブ

〒305-0005 茨城県つくば市天久保2丁目11-20

無断転載を禁じます

国立環境研究所の刊行物は以下の URL からご覧いただけます。
<http://www.nies.go.jp/kanko/index.html>