

鉄および硫化水素の貧酸素化に伴う溶出と差し込みによる 巻き上げについて

井 関 徹 也*・宗 景 志 浩**

1. はじめに

夏季の浦の内湾では、長期にわたって貧酸素水塊が発達し、底泥から硫化水素 (H_2S)、鉄 (Fe)、栄養塩等が溶出する。湾外水の差し込みが起これば、底層では貧酸素水塊は一時的に消滅するが、上層部では低酸素化と栄養塩濃度の急上昇、海色の黒色化などが見られ、時には鞭毛藻赤潮が大規模に発生することもある (宗景ら, 1992a)。海色の黒色化は硫化鉄 (FeS) などの金属硫化物の浮上によると考えられているし、さらに鉄は鞭毛藻赤潮プランクトンの増殖刺激物質の一つとも言われており、成層期、差し込み期における海水中的鉄の挙動は、内湾域の水質環境特性を知る上で極めて重要である。

そこで本研究では、貧酸素化の発達および消滅の過程と鉄の溶出過程を室内実験および現場観測から調べ、さらに差し込み発達期における海水、DO、鉄などの輸送量、巻き上げ量等を算定し、差し込みが湾内の水質環境に及ぼす影響を調べた。

2. 方 法

(1) 観 測

図-1 に示す観測点で、1992 年 7 月 1 日から 10 月 16 日にかけて水温、塩分、溶存酸素、酸化還元電位および全鉄濃度の観測を行った。全鉄濃度以外の項目は IDRANOUT 社製 OSEAN-SEVEN を用いて水深 1 m 毎に計測した。また全鉄濃度は St.1, 2, 4, 5, の 4 点で水深 4 m 毎に採水し、 HNO_3 を加えて保存した後 Hach 社製 DR 2000 を用いて分析した。さらに、硫化水素濃度は次式に示す酸化還元電位 (Eh) との関係 (宗景ら, 1992b) から求めた。

$$\text{H}_2\text{S}(\text{ppm}) = 10 \text{ EXP}(-0.011 \times \text{Eh} - 1.65) \quad \dots\dots\dots (1)$$

(2) 溶 出 実 験

図-2 に実験装置を示す。アクリル製円形水槽(直径×

高さ=30×30 cm) に均一に混ぜた湾中央部の底泥と底泥直上水を静かに入れ、塩ビ製の蓋をして表層から酸素が溶入するのを防いだ。試水は攪拌モーターでゆっくり攪拌した。円形水槽を恒温槽に入れ、水温を 25°C に保った。この状態で底泥上 7 cm から採水を行い、全鉄および硫化水素濃度を分析した。分析には Hach 社製 DR 2000 を用いた。

(3) 暴 気 実 験

2～3 週間の溶出実験を行った後、充分に硫化水素が溶出した時点で暴気を行い、急激に酸素を増加させながら、溶出実験と同じ位置から採水して、全鉄濃度、DO お

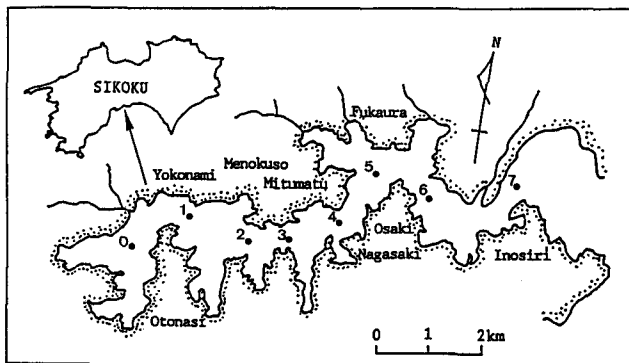


図-1 浦の内湾の地形と観測点

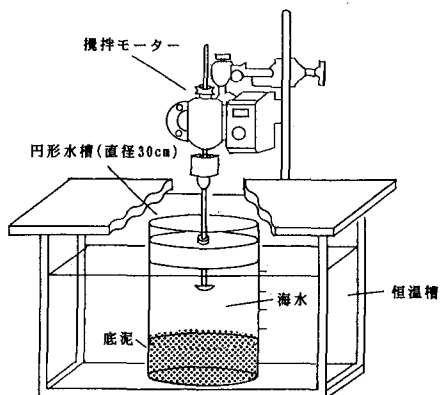


図-2 溶出実験の装置

* 学生会員 高知大学大学院 栽培漁業学科

** 正 会 員 農博 高知大学助教授 農学部生産環境工学科

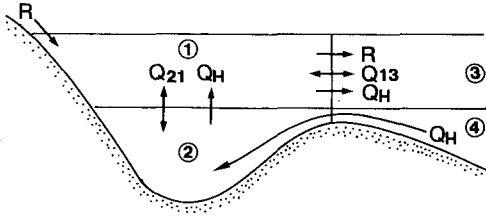


図-3 差し込みモデル

よび酸化還元電位を測定した。

(4) 差し込みによる物質輸送量の算定

浦の内湾の海水交換率は対流期には0.06~0.1にすぎないが、成層期には0.2~0.3に上昇する。これは、大潮期にしばしば発達する湾外水の差し込み（密度流）に起因するもので、夏季の物質輸送を支配する（宗景ら、1990）。図-3に示すように、湾内外の上層を①③、下層を②④とする。差し込みによる海水の流れは、④から②に流入し、同量の海水が②から①へ上昇し、さらに①から③へ流出する移流として扱う。差し込みの流量を Q_H 、潮汐による海水交換率を r 、海水交換量を $q_t (=Q_{13}=Q_{31})$ 、鉛直混合量を $Q_{12} (=Q_{21})$ とすると、上下層における物質収支は次式となる。

$$V_1 \frac{dC_1}{dt} = rq_t(C_3 - C_1) + Q_{12}(C_2 - C_1) + Q_H(C_2 - C_1) - C_1 R + P_1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$V_2 \frac{dC_2}{dt} = Q_{12}(C_1 - C_2) + Q_H(C_4 - C_2) + P_2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 R は降雨量、 V は容積、 C は物質濃度、 P は負荷量である。添え字1, 2および3, 4は、それぞれ湾内と湾外の上層を示す。潮汐のみによる海水交換率 r を0.06~0.1とし、各観測期の塩分濃度および降雨量を与えると、 Q_{12} 、 Q_H を得る。さらにこれらの値と各成分の濃度を用いて負荷量 P_1 、 P_2 を求める。

3. 結果と考察

(1) 貧酸素化に伴う鉄および硫化水素の溶出過程

(a) 溶出実験

鉄の溶出実験結果を図-4に示す。実験開始時には5.2 ppm あったDO濃度は、翌日には0 ppmになった。全鉄濃度は実験開始時に42 $\mu\text{g/l}$ であったが、徐々に増加し7日目には最大(297 $\mu\text{g/l}$)に達した。また、硫化水素は4日目に溶出し始め、鉄の溶出量が最大となった7日目に0.35 ppm、20日目には3.36 ppmに達した。一方、この時点で全鉄濃度は46 $\mu\text{g/l}$ にまで減少していた。

これらの結果から、鉄の挙動を考察すると、DOの減少に伴って水槽内は還元的となり、底泥中の鉄が溶出し始

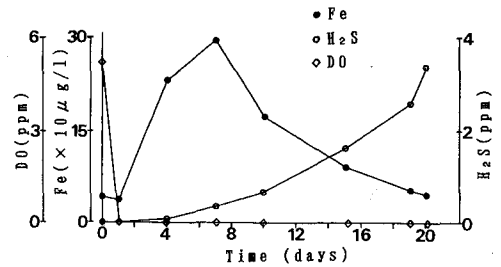
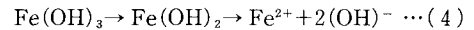


図-4 溶出実験結果

める。このような貧酸素化初期における鉄の溶出機構は、次式に示される不溶性の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ から、可溶性の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ への変化であると考えられる（小山、1978、佐野、1979）。



さらに貧酸素化が進み、無酸素状態が形成されると全鉄濃度は急激に増加するが、10日目前後に一度ピークを迎えた後、次第に減少する。これは、還元環境が強化されることにより硫化水素が底泥から溶出し始め、増加した溶存態の $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と反応して不溶性の硫化鉄 (FeS) が生成して沈降したためであると考えられる。この時の反応は、

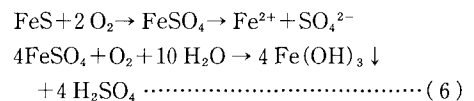


である。しかし、この時、全ての鉄が沈降していたわけではなく、DOが十分存在した実験開始時とほぼ同量の鉄が存在した。

(b) 暴気実験

全鉄濃度が低下し一定の値を取り始めた時点で水槽内の試水を暴気し、全鉄濃度、DO、酸化還元電位の経時変化を測定した。結果を図-5に示す。

暴気直後には一時的に全鉄濃度は増加したが、その後やや減少傾向を見せた。これは、貧酸素水塊中で生成された FeS と供給されたDOが反応して次式のような変化が起こったためと考えられる。



暴気後48時間たっても全鉄濃度に大きな減少はなかったが、 FeS が酸化され一旦溶存態の Fe^{2+} に変化し、溶出した鉄はさらに酸化される。その結果生成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈降するため、減少するものと考えられる。

溶出実験および暴気実験から得られたDO、鉄、硫化水素の増加、減少の過程を図-6に模式的にまとめた。

(c) 現場観測

1992年8月21日、9月9日および16日におけるDOと鉄の縦断分布を図-7に示す。湾中央部の貧酸素化は、例年に比べて1カ月遅れ7月に入ってから始まった。貧酸

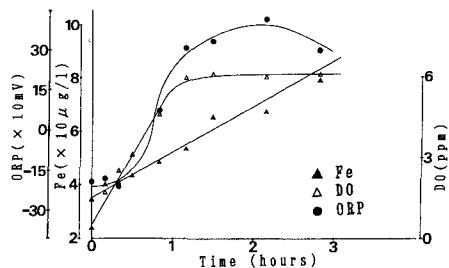


図-5 暴気実験結果

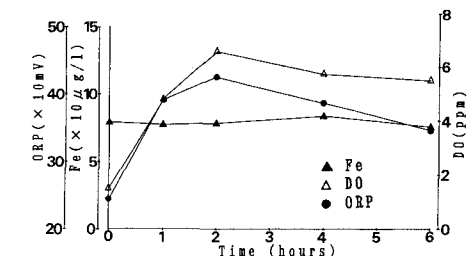


図-6 DO, 鉄, 硫化水素の増減模式図

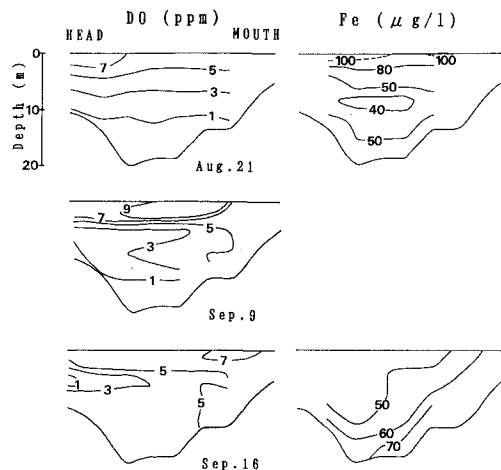


図-7 浦の内湾のDO, 鉄の縦断分布図

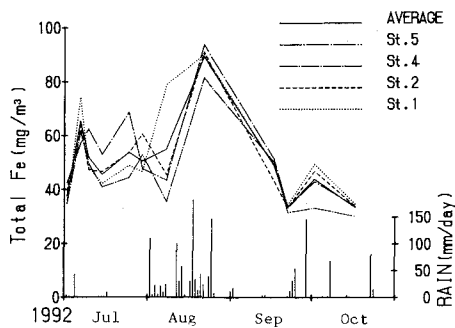


図-8 4m以浅の全鉄濃度と降雨量の変化

素水塊は湾口側の St. 4, 5, 6 の底層で消長を繰り返しながら徐々に発達し、湾内全域に広がった。

しかし、9月9日には湾口から湾奥側中層部(7~8m)へ舌状に延びた DO の高濃度域が見られる。これは、この時期に大規模な湾外水の差し込みが発達し、大量の DO が補給されたため、貧酸素水塊は湾口側底層部から消滅していった。その後9月16日には DO 濃度 1 ppm 以下の貧酸素水塊は、わずかに湾奥部の St. 0 の 4~7 m 層に見られるだけで、9月21日には完全に消滅した。さらに、差し込みの発達後、表層部でも低酸素化(5~7 ppm)が生じ、以後1か月にわたってこの状態が続いた。

浦の内湾の全鉄濃度分布は上層と下層とで大きく異なる。降雨の後、上層の全鉄分布に高濃度域がよくみられる。降水量の増減と 4 m 以浅の全鉄濃度の増減がよく一致していること(図-8)から、上層の全鉄分布は降水とそれに伴う陸水の流入により決定されると考えられる。

一方、貧酸素化の開始とともに底層部では底泥から溶存態の鉄が溶出し、貧酸素化初期に全鉄濃度は底層部ほど高い成層を形成した。しかしさらに貧酸素化が進行すると、底層部の全鉄濃度はやや減少し中層付近との差がなくなった。

湾外水の差し込みが起ると(図-7)、湾内底層部では全鉄濃度は湾奥部より湾口部の方が高く、かつ湾口部では局所的に高濃度の部分が生じた。そして湾央部底層から湾口側中層にかけて全鉄濃度(濃度等値線)が上昇した。この時 DO 濃度も同じように湾口側底層部で増加していることから、この時期の海水中の鉄は充分酸化された不溶性(沈降性)の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であると考えられる。従ってこの場合の全鉄濃度の増加は、貧酸素化初期に見られる様な可溶性の鉄ではなく、差し込みに起因して底泥から巻き上げられ、浮上したものと考えられる。

底層部の全鉄濃度の季節変化を最もよく表していると考えられた St. 4 について、10 m 以深の平均 DO 濃度、平均全鉄濃度と平均硫化水素濃度の季節変化を図-9に示す。

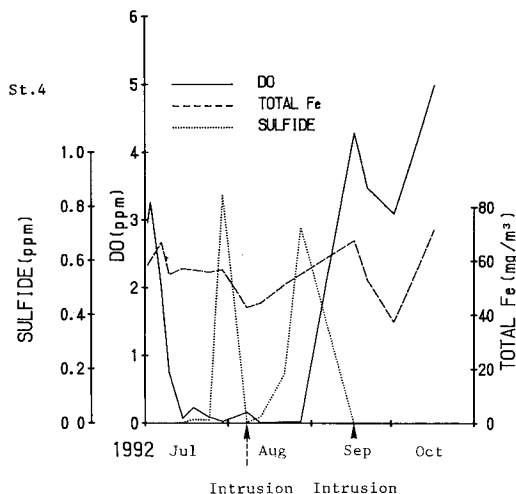


図-9 10 m 以深の各成分の季節変化 (St.4)

St.4 の底層部で貧酸素化が進んだ8月7日から21日にかけて全鉄濃度の増加率を推算した。8月7日の湾内10 m 以深の鉄総量は750 kg であり、21日には871 kg まで増加していた。これより、貧酸素化初期の溶出に伴う鉄の増加率は0.36 kg/hr 程度であった。

(2) 湾外水の差し込みに伴う物質輸送量

(a) 海水輸送量

湾外水の差し込み時(9月9日から16日)の海水輸送量を、図-11 上段に示す。差し込み海水量 Q_H は、 $31 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{hr}$ と推算された。海水の鉛直混合量は $15 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{hr}$ 、潮汐流による海水の輸送量は $8 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{hr}$ であった。

差し込みによる海水輸送量を1987年度の同時期の結果($30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{hr}$)と比較すると、ほぼ等しい。これらの値を深浦一大崎間800 mの底層5 mの横断面積で割り、差し込み時の平均流速を求めると2.2 cm/s となり1987年度に大崎沖底上0.5 mで実測された差し込み発生時の恒流成分にほぼ等しい(図-10)。

(b) DO の輸送量

先に求めた海水量とDOの平均濃度を用いて、差し込み時に供給、あるいは消費されるDOの量を求め、その結果を図-11 中段に示す。

差し込み海水によって湾内底層部に供給されるDOは1.0 t/hr で、1987年度の差し込み発生期に得られた結果とほぼ同じ値となった。さらにこの時移流により湾内から湾外へ0.6 t/hr のDOが輸送される。

鉛直混合により0.29 t/hr、湾口部での潮汐交換により0.15 t/hr のDOが輸送される。さらに湾内上層部での負荷は-0.2 t/hr (消費)、湾内底層部での負荷は-1.07 t/hr (消費)と推算された。これより湾内底層部での単位

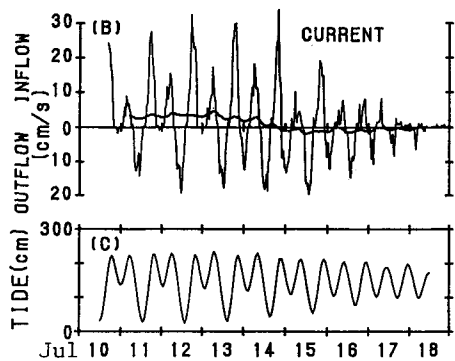


図-10 大崎沖底上0.5 mの流速と潮位 (1987)

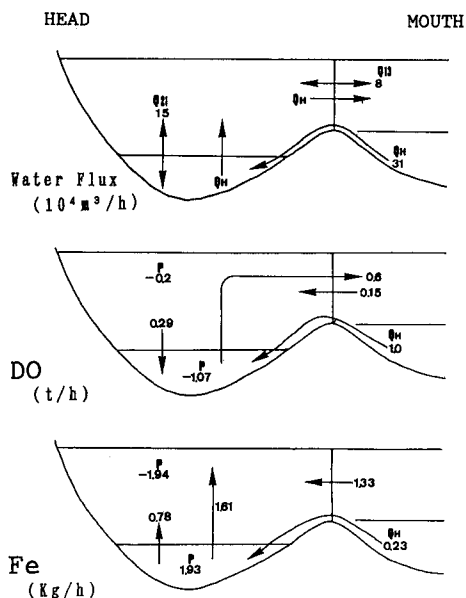


図-11 差し込み時の海水、DO、鉄の輸送量

面積当りのDO消費速度を求めると、 $-65 \text{ mg/m}^3/\text{hr}$ となり、これは通常の暗ビン法の約3倍の値で、差し込み時に消費されるDOの大きさを示している。

(c) 鉄の輸送量

先に求められた海水量と全鉄平均濃度を用いて、湾外水の差し込み時に供給、あるいは消費される全鉄量を求め、結果を図-11 下段に示した。

鉄は、差し込み海水によって湾内底層部に0.23 kg/hr 供給され、移流により底層部から上層部へ1.61 kg/hr 輸送される。一方、鉛直混合によって、湾内底層部から上層部へ0.78 kg/hr、潮汐流によって湾口を通して湾内上層へ1.33 kg/hr 供給される。

上層での負荷は-1.94 kg/hr であり、消費を表す。この消費の原因は正確には解明できなかったが、おそらくその大半は不溶性の鉄で、沈降によって水中から失われ

て行くものと思われる。また、その内のいくらかはプランクトンによって消費され、これが差し込み直後の赤潮プランクトンの増殖に利用されているのかも知れない。

一方、湾内底層部での負荷は 1.93 kg/hr であった。この負荷は、おそらく差し込みに伴って湾内の底泥から巻き上げられたものが大部分と考えられる。これを、8月7日から21日の貧酸素化初期における全鉄濃度の増加率(0.36 kg/hr)と比較すると、差し込み期の方が5倍近く大きい。この結果は、差し込みが底層に与える影響の大きさを反映したものと思われる。

4. 結 論

貧酸素化の発達および消滅の過程と鉄の溶出過程を室内実験および現場観測から調べ、さらに差し込みの発達が湾内の水質環境に及ぼす影響を調べた。得られた結果を以下に示す。

(1) 溶出実験では DO, 硫化水素, 鉄の経時変化に一定のパターンが認められた。すなわち、貧酸素化の初期には可溶性の鉄が溶出し、貧酸素化がさらに進行し、硫化水素が溶出するようになると、硫化鉄となって沈降する。暴気により酸化環境になった場合も、海水中の鉄は一時的に増加するものの、その後不溶性となって沈降する。

(2) 湾内 4 m 以浅では、全鉄濃度は降雨量の増減とよく一致し、降雨時には陸域から多量の鉄が供給される。

(3) 貧酸素化の著しい 10 m 以深では、全鉄濃度は DO の減少や硫化水素の発生に伴って変化し、溶出実験の結果と類似した挙動を示した。しかし、湾外水の差し込み期には底層 DO が増加するにもかかわらず全鉄濃度

も増加した。差し込みに起因して底泥上の不溶性の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が巻き上げられたものと考えられる。

(4) 湾外水の差し込みが発達した時期の海水の差し込み量は $31 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{hr}$ と推定され、これにより湾外から供給される DO は 1.00 t/hr, 底泥より巻き上げられる鉄は 1.93 kg/hr となった。

これらの結果より、湾外水の差し込みが発達すると、DO が補給されるため底層では一時的に貧酸素水塊が解消されるものの、中層以浅では底層からの多量の還元物質が巻き上げられ、低酸素化、黒色化、赤潮発生などの水質悪化が生じるものと考えられる。

最後に、本研究の一部は文部省科学研究費(一般研究(C), No.04650465)の補助を受けたことを付記する。

参 考 文 献

- 今井嘉彦 (1961): 元素の挙動に関する海洋化学的研究IV, 内湾における海水中的鉄およびアルミニウムの分布, 特に潮目に関連して, その3, 浦の内湾について, 日本海洋学会誌, 第17巻, 第2号, pp. 96-100.
- 岡市友利編 (1987): 赤潮の科学, 恒星社厚生閣, pp. 194-210.
- 小山忠四郎 (1978): 窒素・磷の発生源—底泥からの溶出, 環境創造 12, pp. 38-46.
- 佐野和生 (1979): 水産科学シリーズ, 水産養殖と水, サイエンス・テイスト社, pp. 68-239.
- 宗景志浩・木村晴保 (1990): 差し込み現象が浦の内湾の海洋環境に及ぼす影響, 海岸工学論文集, 第37巻, pp. 779-783.
- 宗景志浩・村田 宏・森山貴光・土居 聡 (1992a): 湾外水の差し込みが浦の内湾の鞭毛藻赤潮の発生に及ぼす影響, 海岸工学論文集, 第39巻, pp. 986-990.
- 宗景志浩・家田智之 (1992b): 浦の内湾における硫化水素の溶出が貧酸素化に及ぼす影響, 海岸工学論文集, 第39巻, pp. 981-985.