

有明海熊本沿岸の干潟底泥による NH_4^+ 吸着特性

徳永貴久¹・高橋 篤²・増田壮佑³・松永信博⁴

有明海熊本沿岸の干潟において採泥を行い、底泥による NH_4^+ 吸着特性を調べた。間隙水中の栄養塩濃度の鉛直分布から、底泥内において有機物が活発に分解されていることや、硝化能力が著しく低下していることが示された。KCl 水溶液を用いて底泥に吸着している NH_4^+ の定量化を行った。その結果、 NH_4^+ 吸着濃度は含泥率や間隙水中の NH_4^+ 濃度と正の相関があることが明らかになった。また、 NH_4^+ 吸着現存量は底泥中の全 NH_4^+ 現存量の大部分を占めることが明らかになった。これらの結果から、有明海熊本沿岸の干潟域では、粘土およびシルトによる NH_4^+ の吸着が栄養塩溶出過程において重要な役割を果たしていることが示唆された。

1. はじめに

有明海は長崎・佐賀・熊本・福岡の 4 県に囲まれた九州最大の閉鎖性内湾であり、その面積は約 1,700 km^2 におよぶ。有明海の特徴として、筑後川、六角川等の河川から供給された粘土鉱物による広大な泥質干潟の形成や、わが国最大の干満差に伴う底泥の再懸濁などが挙げられる(代田, 1985)。この特徴が有明海特有の生態系を形成した。1970 年代には日本最大のアサリ養殖地となり「豊穡の海」と呼ばれるほど豊かな海域であったが、1980 年頃からアサリの漁獲量が激減した。この要因として、貧酸素水塊の形成が考えられてきた(堤ら, 2003)。赤潮が発生すると多量のデトリタスが海底に堆積し、巻き上げと沈降を繰り返しながら有機物の分解が行われる(徳永ら, 2005a)。これらの過程で海水中の溶存酸素濃度が減少し、底生生物の斃死が引き起こされる。底生生物の斃死によってさらに多量のデトリタスが海底に堆積することになる。この悪循環が繰り返されることにより、有明海湾奥部の生物多様性が低下したと考えられる。著者らは、この様な観点から有明海湾奥部の底泥環境の評価を行ってきた。たとえば、徳永ら(2005b)は有明海湾奥部の夏季の底質分布を調べ、アンモニア態窒素濃度は筑後川から竹崎島に向かって減少しており、逆にリン酸態リン濃度は増加することを指摘した。また、徳永ら(2006)は有明海竹崎沖の底泥調査を行い、底泥による栄養塩吸着の可能性を指摘した。

富栄養化した海域においては、海底からの栄養塩の溶出が赤潮の形成に関係していることが指摘されている。1980 年以降、有明海に注ぐ主要河川からの栄養塩の流

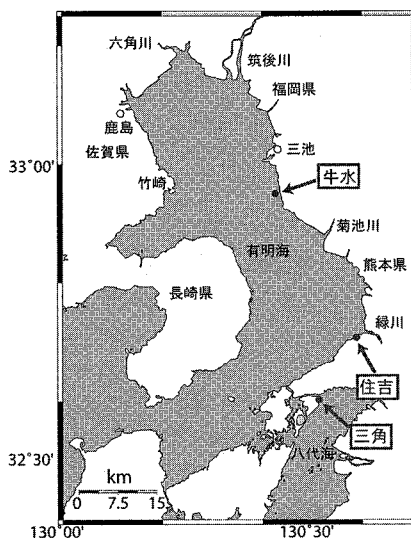


図-1 調査地点

入負荷量は大きく変化していないことが報告されている。有明海の浮泥は栄養塩を吸着すること、また、海底付近での栄養塩溶出過程においては、粘土粒子が重要な役割を果たすことが知られている(小池, 2000)。したがって、有明海湾奥部での赤潮発生要因を明らかにする上で、粒径が小さい、粘土(粒径が 0.005 mm 以下の土粒子(松岡, 2000))およびシルト(粒径が 0.005~0.075 mm の土粒子(松岡, 2000))による栄養塩の吸着・溶脱現象の理解を深めることはきわめて重要であると思われる。本研究では、「有明海では、浮泥の栄養塩吸着による浄化機能の低下と粘土およびシルトからの多量の栄養塩溶脱が赤潮形成の要因ではないか」という考えに基づき、有明海熊本沿岸干潟の底質と栄養塩吸着濃度を分析し、干潟底泥による栄養塩吸着特性を調べた。

2. 底質調査

(1) 調査概要

有明海と八代海の干潟 3 地点(牛水, 三角, 住吉)に

1 正 会 員 博(工) 佐賀大学低平地研究センター講師
2 学生会員 九州大学大学院総合理工学部 大気海洋環境システム学専攻
3 九州大学大学院総合理工学部 大気海洋環境システム学専攻
4 正 会 員 工博 九州大学教授大学院総合理工学研究院 流体環境理工学部門

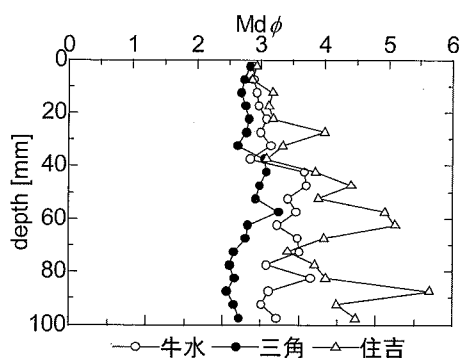
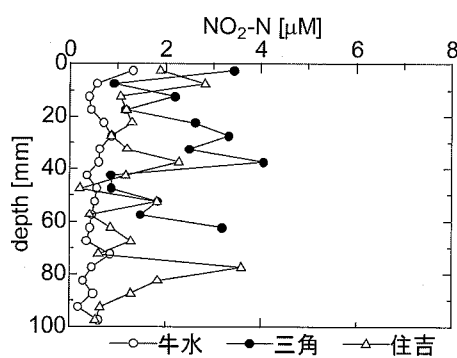
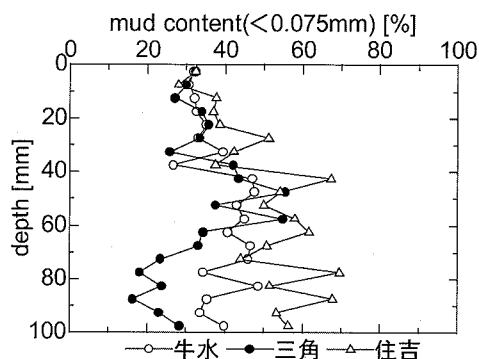
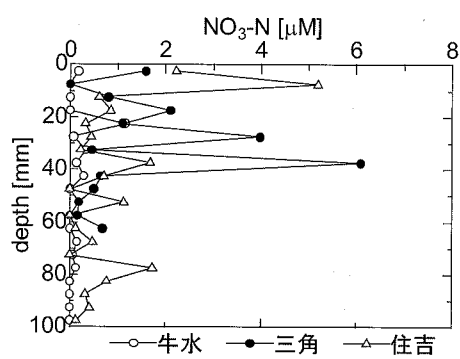
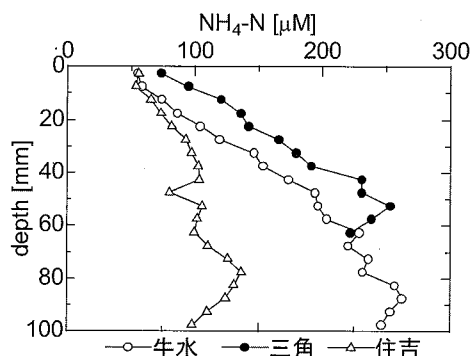
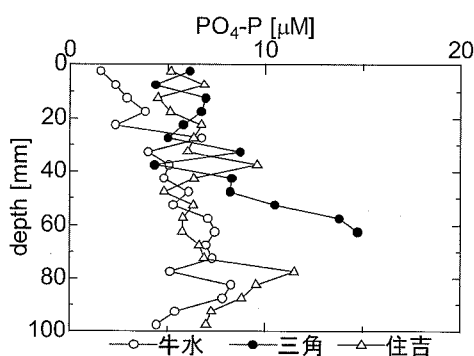
図-2 底泥の中央粒径 ($\text{Md}\phi$) の鉛直分布図-5 間隙水中の $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃度の鉛直分布

図-3 底泥の含泥率の鉛直分布

図-6 間隙水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の鉛直分布図-4 間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の鉛直分布図-7 間隙水中 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の鉛直分布

において底質調査を行った。調査地点を図-1に示す。牛水での調査は2005年11月1日、三角は11月16日、住吉は12月16日に行われた。採泥は、いずれの地点においても大潮の干潮時に行われた。底泥試料は、アクリル製円筒パイプ（内径114.5 mm）を直接干潟底泥に挿入することにより、未攪乱の状態で採取された。底泥表面から深さ0～100 mmまでを5 mmごとの20層に分け、それぞれの試料に対して中央粒径 ($\text{Md}\phi$)、含泥率、間隙水中のアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) 濃度、亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$) 濃度、硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) 濃度およびリン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) 濃度を分析した。 $\text{Md}\phi$ は、累積

粒径頻度曲線の50%にあたる粒径の ϕ 値であり、粒径はレーザー式粒度分析器（HORIBA製：LA920、測定レンジ：0.022～2,000.000 (μm)）を用いて測定された。また遠心分離器（AS ONE社製：CN-2000）を用いて試料を固液分離させ、オートアナライザー3型（BLTEC社製：swAAt）で間隙水中の栄養塩 ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$) の分析を行った。なお採取地点の海水の塩分は、牛水、三角において30 psu、住吉において20 psuであった。

(2) 分析結果

底泥の中央粒径 ($\text{Md}\phi$) の鉛直分布を図-2に示す。3

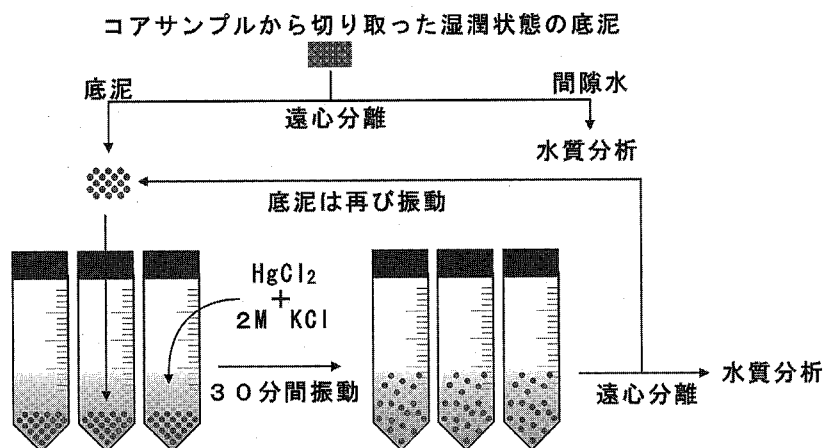


図-8 吸着態アンモニウムイオンの抽出手順

地点とも底泥表面の $\text{Md}\phi$ は約3の値を示しており、砂質土であることが分かる。 $\text{Md}\phi$ の分布は、牛水では鉛直方向にはほぼ一様である。一方、三角および住吉では底泥表面から深くなるにつれ $\text{Md}\phi$ の値も増加しており、底泥の分級が起きていることが分かる。底泥の含泥率の鉛直分布を図-3に示す。本研究は、含泥率を底泥を構成する土粒子全体の中で、粒径より粘土およびシルトと判断される土粒子の占める割合と定義した。牛水および三角の含泥率は約25~50%であり、そのうち約2~10%が粘土、約20~40%がシルトであった。住吉の含泥率は約30~70%の範囲にあり、そのうち約2~10%が粘土、約30~60%がシルトであった。牛水および住吉の含泥率の鉛直分布は、 $\text{Md}\phi$ の分布と同様に底泥表面から深さ方向に増加している。一方、三角では底泥表面から50mmで最大値を取り、50mm以深では減少していることが分かる。3地点の底泥は、 $\text{Md}\phi$ の値から判断すると砂質土に分類されるものの、約3~7割の粘土およびシルトを含んでいることが分かる。

底泥中での無機アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) の存在形態としては、間隙水中に溶存しているものと土粒子に吸着されているものが考えられる。図-4に間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の鉛直分布を示す。 $\text{NH}_4\text{-N}$ は底泥表面から深さ方向に増加していることが分かる。これは、底泥表面においては好気的な有機物分解が行われ、底泥表面からの距離が増加するのに伴い嫌気的な有機物分解が行われたためと考えられる。

図-5に亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$)、図-6に硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) の鉛直分布を示す。 $\text{NO}_2\text{-N}$ および $\text{NO}_3\text{-N}$ は、底泥表面付近の酸化的な層において硝化菌 (*Nitrosomonas* および *Nitrobacter*) が $\text{NH}_4\text{-N}$ を酸化することにより生じる。そのため深さ方向の分布の傾向として、住吉のように底泥表面付近で高い値を示し、深くなるに従い

低い値になるのが一般的である。しかし牛水、三角では深さ方向にはほぼ一様の分布の傾向を示している。これは底泥表面において硝化が十分に行われなかったためと推察される。滝川ら (2003) は、有明海熊本県沿岸における海水中の $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ の経年変化を示し、硝化能力の低下を指摘している。今回の調査結果では $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ が0.02~0.04、 $\text{NO}_3\text{-N}/\text{NH}_4\text{-N}$ が0.01~0.07の値を示しており、滝川らの結果と同様に硝化能力の低下が明らかとなった。

図-7に $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の鉛直分布を示す。 $\text{PO}_4\text{-P}$ の鉛直分布は底泥表面から深さ方向に増加する傾向を示している。このような分布を取る理由は、有機物分解による $\text{PO}_4\text{-P}$ の生成に加え、還元的な状態で鉄 (Fe^{3+}) に吸着している $\text{PO}_4\text{-P}$ が間隙水中に溶出したためと考えられる。

3. 底泥による NH_4^+ の吸着特性

(1) 吸着態アンモニウムイオンの抽出方法

底泥に吸着しているアンモニウムイオン (Ads-NH_4^+) の定量化を KCl 抽出法 (たとえば、Morin ら、1999; Laima, 1992) に従って行った。抽出操作は室温を20℃で一定に保った状態で行われた。抽出手順を図-8に示す。初めにコアサンプルから採取された試料を3,000 rpmで15分間遠心分離させ、固相 (底泥) と液相 (間隙水) とを分離した。2 mol/l の KCl 水溶液25 ml 中に上澄み液を取り除いた底泥を入れ、200 rpmで30分間振動させ、底泥に吸着している NH_4^+ を KCl 水溶液中に抽出した。この際、有機物の分解による NH_4^+ 量の増加を防ぐため、飽和塩化水銀水溶液0.02 ml を添加した (Hou ら、2005)。振動後再び遠心分離を行った。上澄み液はオートアナライザーを用いて分析され、底泥を再び KCl 水溶液に入れ、 NH_4^+ を抽出した。底泥に吸

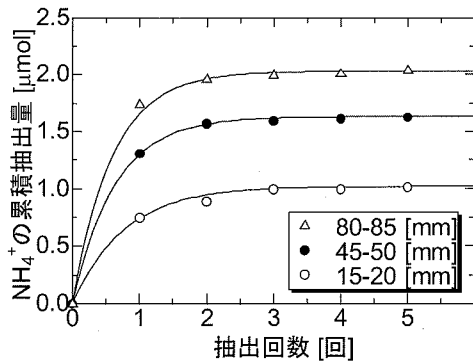
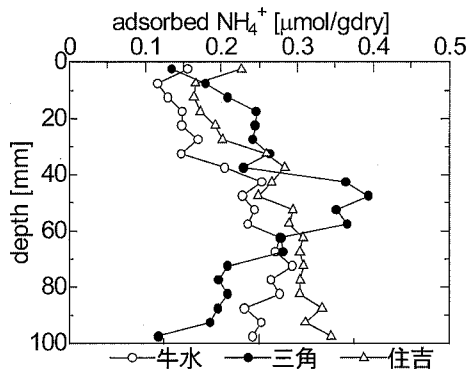


図-9 抽出回数と累積抽出量の関係 (牛水)

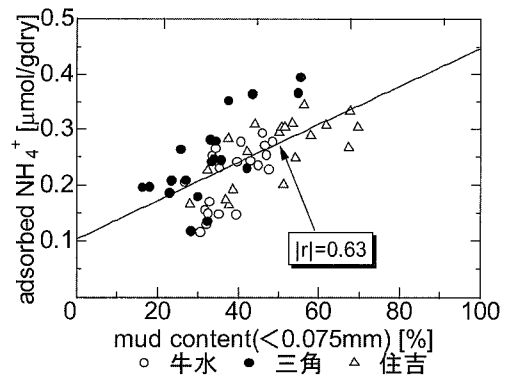
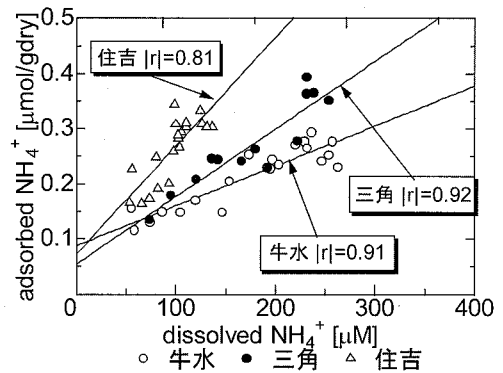
図-10 NH_4^+ 吸着濃度の鉛直分布表-1 NH_4^+ 吸着濃度の比較

調査年	調査地点	NH_4^+ 吸着濃度 [μM/gdry]	含泥率 [%] (<0.075 mm)
1978	筑後川地先	1.74	96.14
	六角川地先	1.34	96.63
	塩田川地先	1.53	97.01
	諫早湾	1.67	99.59
2005	牛水	0.14	31.17
	三角	0.16	31.11
	住吉	0.20	30.19

着している $\text{Ads.}\text{-NH}_4^+$ を全て抽出するために、累積抽出量がほぼ一定となるまで 30 分間振動と遠心分離の操作を繰り返した。

(2) 結果および考察

図-9 に牛水の上層 (15~20 mm)、中層 (45~50 mm)、下層 (80~85 mm) 3 層の抽出回数と抽出した NH_4^+ の累積量との関係を示す。累積抽出量は抽出回数が増加するにつれて一定値に漸近しており、抽出操作を 5 回繰り返すことにより、 $\text{Ads.}\text{-NH}_4^+$ がほぼ全て KCl 水溶液中に抽出していることが分かる。この漸近値を底泥が吸着している $\text{Ads.}\text{-NH}_4^+$ 量とみなすことができる。漸近値を以下の式 (1) を用いて評価した。

図-11 NH_4^+ 吸着濃度と含泥率との関係図-12 NH_4^+ 吸着濃度と間隙水中の NH_4^+ 濃度との関係

$$y = [\text{Ads.}\text{-NH}_4^+] \times (1 - \exp(-kx)) \quad (1)$$

ここで、 y は累積抽出量 (μmol)、 $\text{Ads.}\text{-NH}_4^+$ は底泥による NH_4^+ 吸着量 (μmol)、 k は定数、 x は抽出回数 (回) を表す。

図-10 に単位乾燥重量当たりの $\text{Ads.}\text{-NH}_4^+$ の鉛直分布を示す。牛水、住吉における底泥の NH_4^+ 吸着濃度は、底泥表面からの距離の増加に伴って増加する傾向を示した。これに対し三角では、底泥表面から 50 mm 付近で最大値を取り、50 mm 以深では値が減少する傾向を示した。この理由については、後述する。表-1 は 1978 年 11 月に佐賀県が行った底質調査と本研究の結果を比較したものである。なお 2005 年のデータは底泥最表層の値である。1978 年に行われた調査はいずれも有明海湾奥部で実施されており、調査された浮泥の大部分が粘土およびシルトで構成されている。 NH_4^+ 吸着濃度は今回の調査結果の 6~8 倍程度であることが分かる。

図-11 に NH_4^+ 吸着濃度と含泥率との関係を示す。図中の r は相関係数を表す。 NH_4^+ 吸着濃度と含泥率の間には正の相関があることが分かる。したがって表-1 中の有明海湾奥部での調査と本研究での NH_4^+ 吸着濃度

の差異は、含泥率の差異によるものと思われる。事実、Raaphorst ら (1996) は、シルト、細砂、中砂による NH_4^+ 吸着濃度を調べ、 NH_4^+ の吸着に対しては粒径の小さい底泥が重要であることを指摘している。今回の結果も、粘土およびシルトによる吸着が重要であることを示している。また、図-10 における三角の NH_4^+ 吸着濃度分布において、底泥表面から 50 mm 付近で最大値をとる理由は、含泥率の鉛直分布が影響しているものと考えられる。

図-12 に NH_4^+ 吸着濃度と間隙水中の NH_4^+ 濃度との関係を示す。いずれの地点においても NH_4^+ 吸着濃度と間隙水中の NH_4^+ 濃度の間には強い正の相関があることが分かる。近似直線の切片は、固定アンモニウム濃度 (Fixed- NH_4^+) を示す。Fixed- NH_4^+ は、底泥粒子の結晶構造中の陽イオンと置換した NH_4^+ であり、Ads- NH_4^+ のように容易に水中に溶出ししない (Rosenfeld, 1979)。図-12 における住吉の近似直線の傾きが他の 2 地点よりも大きいことが分かる。これは図-3 より、住吉の底泥が他の 2 地点よりも含泥率が高かったためと考えられる。以上より、砂質土を構成する粘土およびシルトが NH_4^+ 吸着に対して重要な役割を果たしていることが示唆される。

最後に、底泥中における NH_4^+ 吸着現存量と間隙水中に溶存している NH_4^+ 現存量との比較を行った。底泥による NH_4^+ 吸着現存量と間隙水中に溶存している NH_4^+ 現存量との比較を行った。海水の比重を 1.025 (g/ml) と仮定すると、牛水、三角および住吉における NH_4^+ 吸着現存量は、それぞれ 0.11~0.29, 0.14~0.39, 0.16~0.34 ($\mu\text{mol/gdry}$) の範囲にある。一方間隙水中の NH_4^+ 現存量はそれぞれ 0.02~0.08, 0.03~0.07, 0.02~0.03 ($\mu\text{mol/gdry}$) の範囲にあると見積もられる。したがって牛水、三角および住吉における NH_4^+ 吸着現存量は、底泥中の全 NH_4^+ 現存量の約 7 割~9 割を占め、有明海熊本沿岸の干潟域では、粘土およびシルトによる NH_4^+ の吸着が栄養塩溶出過程において重要な役割を果たしていることがわかる。

4. おわりに

本研究では、有明海熊本沿岸干潟の底質と栄養塩吸着濃度を分析し、砂泥質土の栄養塩吸着がどのような状態にあるのかを調べた。得られた結論は以下の通りである。

- (1) 有明海熊本沿岸の干潟底泥中では、底泥表面からの距離の増加に伴って $\text{NH}_4\text{-N}$ や $\text{PO}_4\text{-P}$ は増加し、底泥内で有機物分解が活発に行われていることが示された。
- (2) 底泥による NH_4^+ 吸着濃度を調べた結果、 NH_4^+ 吸着濃度は間隙水中の NH_4^+ 濃度および含泥率との間に強

い正の相関があることが明らかになった。

- (3) 底泥中における NH_4^+ 吸着現存量と間隙水中に溶存している NH_4^+ 現存量との比較を行った結果、 NH_4^+ 吸着現存量は底泥中の全 NH_4^+ 現存量の大部分を占めることが明らかになった。

以上から有明海の底泥環境および水環境では、粘土およびシルトによる NH_4^+ 吸着が重要な役割を果たしていることが示された。

謝辞：本研究は、(財) 日本証券奨学財団による研究調査助成金の下で行われた。ここに謝意を表します。熊本大学工学部環境システム工学科滝川清教授にはレーザー式粒度分析器の使用を認めていただいた。現地調査で底泥のサンプリングを行う際には各地の漁協の方々に協力していただいた。ここに記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 小池勲夫編 (2000) : 海底境界層における窒素循環の解析手法と実際, 産業環境管理協会, pp. 60.
- 代田昭彦, 近藤正人 (1985) : 第 21 章 有明海 III 化学, 日本沿岸海洋誌, 日本海洋学会沿岸海洋研究部会編, pp. 846-862.
- 滝川清, 田中健路, 外村隆臣, 西岡律恵, 青山千春 (2003) : 有明海の過去 25 年間における海域環境の変動特性, 海岸工学論文集, 第 50 巻, pp. 1001-1005.
- 堤裕昭, 岡村絵美子, 小川満代, 高橋徹, 山口一岩, 門谷茂, 小橋乃子, 安達貴浩, 小松利光 (2003) : 有明海奥部海域における近年の貧酸素水塊および赤潮発生と海洋構造の関係, 海の研究, Vol. 12, No. 3, pp. 291-305.
- 徳永貴久, 松永信博, 阿部淳, 児玉真史, 安田秀一 (2005a) : 有明海西部海域における高濁度層の観測と懸濁物質による酸素消費の実験, 土木学会論文集, No. 782/ II -70, pp. 117-129.
- 徳永貴久, 宗孝士, 松永信博, 児玉真史 (2005b) : 有明海北部海域の底泥環境調査, 水工学論文集, 第 49 巻, pp. 1363-1368.
- 徳永貴久, 松永信博, 磯野正典, 高橋篤 (2006) : 有明海竹崎沖における底泥の栄養塩吸着, 水工学論文集, 第 50 巻, pp. 1471-1476.
- 松岡元 (2000) : 土質力学, 森北出版, 6 p.
- Hou, L.J., M. Liu, H.Y. Jiang, S.Y. Xu, D.N. Ou, Q.M. Liu, B.L. Zhang (2003) : Ammonium adsorption by tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary, Environmental Geology, Vol. 45(1), pp. 72-78.
- Laima, M. J. C. (1992) : Extraction and seasonal variation of NH_4^+ pools in different types of coastal marine sediments, Mar. Ecol. Prog. Ser., Vol. 82, pp. 75-84.
- Morin, J. P., Morse, J. W. (1999) : Ammonium release from resuspended sediments in the Laguna Madre estuary. Mar. Chem., Vol. 65, pp. 97-110.
- Raaphorst, W. V., Malschaert, J. F. P. (1996) : Ammonium adsorption in superficial North Sea sediments. Cont. Shelf Res. Vol. 16, pp. 1415-1435.
- Rosenfeld, J. K. (1979) : Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments, Limnol. Oceanogr., Vol. 24(2), pp. 356-364.