

有明海竹崎沖における底泥の栄養塩吸着

NUTRIENT ADSORPTION BY BOTTOM MUD OFF TAKESAKI OF ARIAKE SEA

徳永貴久¹・松永信博²・磯野正典³・高橋篤³

Takahisa TOKUNAGA, Nobuhiro MATSUNAGA, Masanori ISONO and Atsushi TAKAHASHI

¹正会員 博(工) 佐賀大学 低平地研究センター講師 (〒840-8502 佐賀市本庄町1)

²正会員 工博 九州大学大学院 総合理工学研究院教授 (〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1)

³学生員 九州大学大学院 総合理工学府 (〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1)

On the basis of the idea that the low release of ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) observed in the seabed surface off Takesaki of Ariake Sea may be caused by the nutrient adsorption due to the bed materials, mud cores were sampled off Takesaki and the quantities of pore water were investigated through laboratory experiments. The oxygen consumption and the concentrations of $\text{NH}_4\text{-N}$ and phosphate ($\text{PO}_4\text{-P}$) were also measured through the experiments of mud resuspension. Though the concentrations of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ increased with the depth from the surface of the mud core, they began to decrease after taking maximum values at some depths. The vertical profiles were very different from those seen in ordinary mud. The experiments of mud resuspension showed that the concentrations of $\text{NH}_4\text{-N}$ and $\text{PO}_4\text{-P}$ were kept constant though DO was consumed. These experimental results support the possibility that the high nutrient adsorption by the bottom mud occurs off Takesaki of Ariake Sea.

Key Words : *nutrient adsorption, seabed environments, Ariake Sea*

1. はじめに

有明海は九州最大の閉鎖性内湾であり、我が国最大の干満差と、それに伴う強い潮流によって底泥の再懸濁が起きている。また、湾奥部には筑後川や六角川を始めとする多数の河川から粘土鉱物が供給され、広大な泥質干潟が発達し、独自の生態系を築いている¹⁾。そのため、有明海は豊饒の海と呼ばれてきたが、海苔の色落ち問題を契機に有明海の環境悪化が社会的な問題として取り上げられるようになった。阿部ら²⁾や徳永ら^{3), 4)}は、有明海の底泥環境の悪化が水質の悪化を引き起こしていると考え、有明海北部海域において底泥環境の広域調査を行い、西部沿岸の底泥環境が非常に悪い状態にあることを明らかにした。

図-1(a)～(d)は、彼らが2004年7月10日から25日に行った観測より得られた底泥表層内の間隙水の水質空間分布である。これらの値は、底泥表面から深さ0～5mm, 5～10mm, 10～20mm, 20～30mmにおける底質の分析結果に層厚を掛け、加算した値を全層厚30mmで割ることにより求められた平均値である。AVS濃度は有明海

湾奥部南西側で高い値を示しており、竹崎沖の底泥は広い範囲で嫌気状態となっていることが分かる。これに伴い、竹崎沖では硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)の濃度は低くなり、逆に底泥からの溶出によりリン酸態リン($\text{PO}_4\text{-P}$)の濃度が大きくなっている。しかしながら、図-1(d)で示されるように、アンモニア態窒素($\text{NH}_4\text{-N}$)の濃度は竹崎沖では減少している。微生物による嫌氣的分解により、間隙水中のアンモニア態窒素濃度は上昇することから、この $\text{NH}_4\text{-N}$ の空間分布には有明海特有の現象が関与していると考えられる。その原因として挙げられるのが、底泥による栄養塩の吸着・溶出現象と脱窒現象である。有明海がこれまで豊饒の海と呼ばれてきた所以は、浮泥による栄養塩の吸着・溶出が水質環境保全の役割を担ってきたからであり、このシステムが、有明海の赤潮の発生ならびに貧酸素水塊の発生をうまくコントロールしてきたためであると指摘する研究者もいる^{1), 5)}。しかしながら、底泥による栄養塩の吸着・溶出が有明海の水質環境をどのように制御しているのかについては、それほど明らかにされていない。

本研究では、有明海竹崎沖からサンプリングした底泥コアと間隙水中の水質を詳細に分析するとともに、底

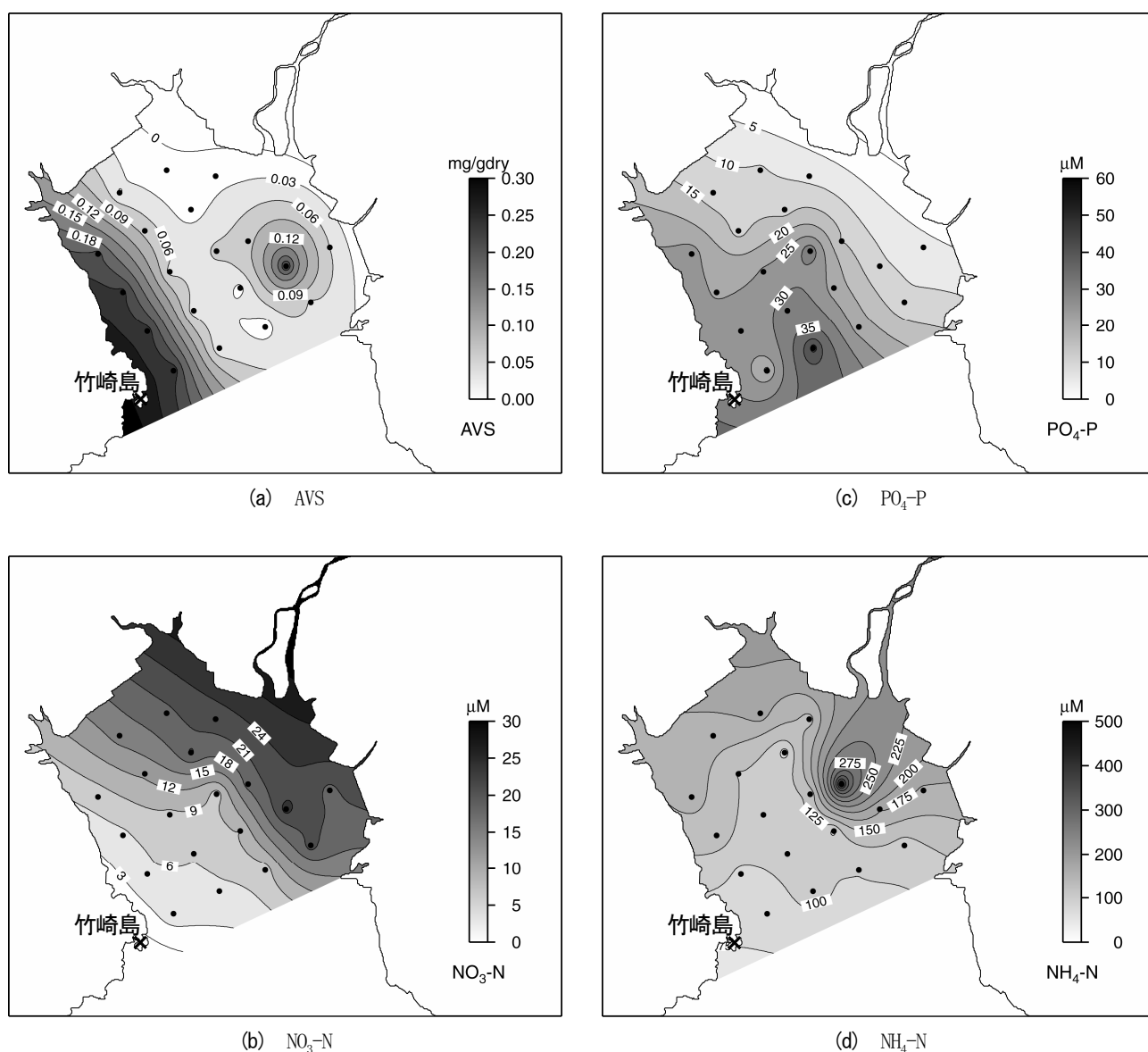


図-1 有明海北部海域底泥表層における、間隙水中の水質空間分布（徳永ら，2004）

泥の巻き上げ実験を行い、直上水中の DO 濃度と栄養塩濃度の変化を調べ、底泥による栄養塩の吸着について検討する。

2. 観測概要

観測は有明海西部竹崎沖で行われた。調査地点Aを図-2の●で示す。観測は2005年8月9日、中潮の満潮時に行われた。採泥には不攪乱柱状採泥器⁶⁾が、採水にはバンドーン採水器が用いられた。採取した底泥のコアサンプルを底泥表面から深さ0～100mmまで5mm刻みに20層に分け、それぞれの中央粒径（Md ϕ ）、クロロフィルa濃度（Chl. a濃度）、フェオフィチン濃度（Pheo. 濃度）、酸化還元電位（ORP）、pH、酸揮発性硫化物濃度（AVS濃度）、間隙水中の栄養塩濃度について分析を行った。

Md ϕ は、累積粒径頻度曲線の50%にあたる粒径の ϕ であり、レーザー式粒度分析器（HORIBA製：LA920）を用いて測定した。Chl. a濃度および Pheo. 濃度は、アセトン抽出法および Lorenzenの方法⁷⁾によって求められた。AVS濃度はAVS測定キット（株式会社ガステック製：ヘドロテック-S）を用いて測定した。pHおよびORPはpH/ORP両用メーター（株式会社東興化学研究所製：TPX-90Si）を用いて測定した。間隙水中の栄養塩濃度については、遠心分離器を用いて試料を固液分離させ、オートアナライザー（BLTEC社製：swAAt）を用いて分析した。測定された栄養塩は亜硝酸態窒素（NO₂-N）、硝酸態窒素（NO₃-N）、アンモニア態窒素（NH₄-N）、リン酸態リン（PO₄-P）の4項目である。また、採取した底泥コアを用いて底泥の巻き上げ実験を行い、直上水のDO濃度と栄養塩濃度の時間的変化を測定した。

3. 底質の鉛直分布

栗原⁸⁾によって得られた底泥中のORP, AVS, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- の一般的な鉛直分布を図-3に、底泥中で起こる有機物分解過程の化学式を表-1に示す。底泥は水によって大気と遮断されているため、酸素の供給が制限され上層では酸化層が、下層では還元層が形成される。ORPは底泥表層から酸化層にかけて正の値を取り、還元層で負の値を取る。酸化層と還元層の間にはRedox Potential Discontinuity Layer (RPD層)と呼ばれる酸化還元電位の不連続層が存在する。AVS値は、酸化層を過ぎると硫酸還元による有機物の分解により増加する。しかし、さらに深くなると最大値を取った後、低減し始める。AVSが低減する層内では、メタン発酵が行われる。

NO_3^- は底泥表面から酸化層にかけて増加する。そして、酸化層内で最大値をとった後、還元層に向かって減少する。 NO_3^- が酸化層内で最大値を取る理由は、有機物の好氣的分解によって NO_3^- が生成されるからである。

NO_2^- の値は表層から酸化還元の界面に向かって増加し、界面で最大値を取った後、不連続層から還元層にかけて減少する。 NO_2^- の最大値が界面で現れる理由は、 $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ の反応が嫌氣的な状態で行われることと還元層における NO_3^- が界面で最大となることに依存する。

NH_4^+ は、硝酸還元、酸化鉄の還元、硫酸還元、メタン発酵の全ての分解過程において生成される。その結果として、 NH_4^+ 濃度は下層に向かうほど高い値を示すこととなる。

底泥および底泥間隙水の分析結果を図-4～10に示す。M ϕ は7.0～7.7の範囲にあり、鉛直方向に粒径ほとんど変化せずシルトであったことが分かる⁹⁾。

Chl. a 濃度は0.7～8.4 $\mu\text{g/gwet}$ 、Pheo. 濃度は13～64 $\mu\text{g/gwet}$ の範囲にあり、上層部で高い値を示している。深さ5～20mmでこれらの値が減少しているのは、巻き上げ・沈降過程における粘土粒子と有機物のソーティング効果によるものと思われる。Pheo. 濃度は下層に行くにつれ、急激に低下しており、有機物の分解が進行していることがわかる。

pHは7.77～7.93、ORPは-80～227mVの範囲にあり、底泥表層で高い値を示している。また、ORPの値は底泥表面から深さ20mmの間で急激に減少しており、RPD層が形成されていることが分かる。AVS 濃度は0.03～0.39mg/gdryの範囲にあり、底泥表面から30mm付近で高い値を示す。これは、還元層内でピークが見られるという栗原の結果とよく一致している。底泥表面からRPD層までは微生物による好氣的な分解が行われており、RPD層から30mmまでは硝酸還元および酸化鉄の還元、硫酸還元による分解が、30～100mmでは硫酸還元による分解が行われていると考えられる。今回の観測では、30mmよりも深いところでのORPの値は-100程度とそれほど小さな

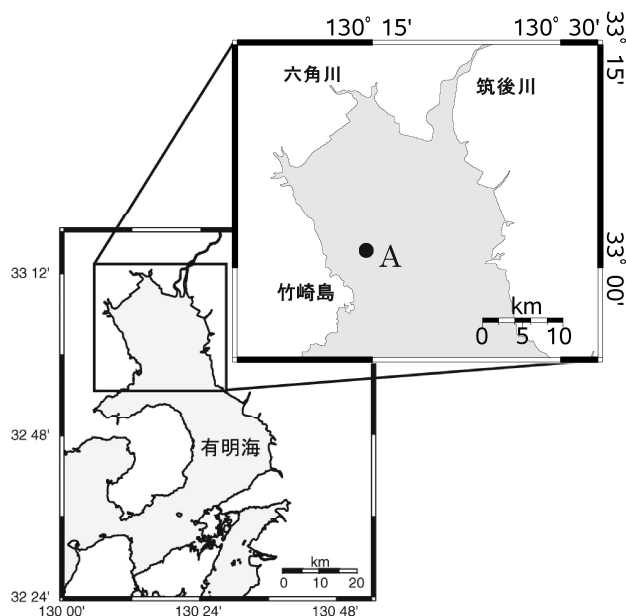


図-2 調査地点

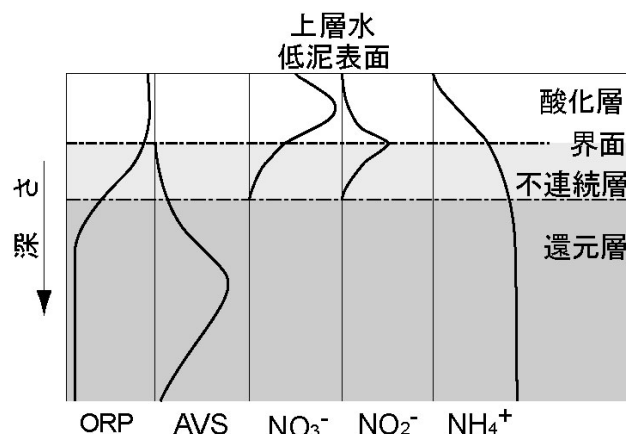


図-3 底泥中のORP, AVS, NH_4^+ , NO_2^- および NO_3^- の濃度の鉛直分布 (栗原, 1988)

表-1 有機物分解過程 (栗原, 1988)

有機物[POM: $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$]分解過程の化学式	
1. 好氣的な分解	
$\text{POM} + 138\text{O}_2 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 122\text{H}_2\text{O}$	
2. NO_3^- を酸素の代わりに用いる場合	
$\text{POM} + 84.8\text{HNO}_3 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 42.4\text{N}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 148.4\text{H}_2\text{O}$	
3. 酸化鉄の還元	
$\text{POM} + 212\text{Fe}_2\text{O}_3 + 848\text{H}^+ \rightarrow 424\text{Fe}^{2+} + 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 530\text{H}_2\text{O}$	
4. 硫酸還元	
$\text{POM} + 53\text{SO}_4^{2-} \rightarrow 106\text{CO}_2 + 16\text{NH}_3 + 53\text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{PO}_4$	
5. メタン発酵	
$\text{POM} \rightarrow 53\text{CO}_2 + 53\text{CH}_4 + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	

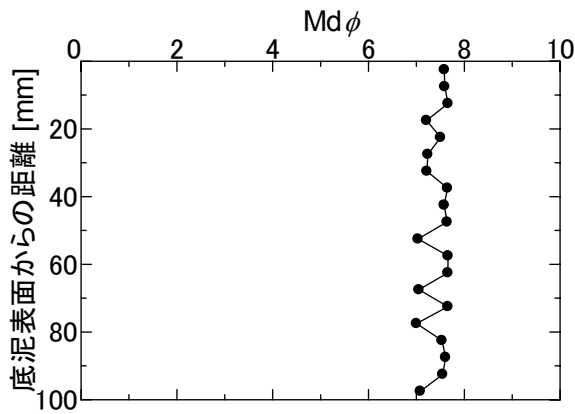


図-4 中央粒径(Mdφ)の鉛直分布

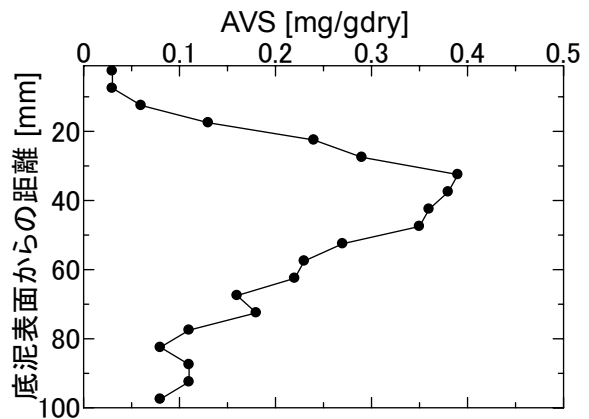


図-7 酸揮発性硫化物(AVS)濃度の鉛直分布

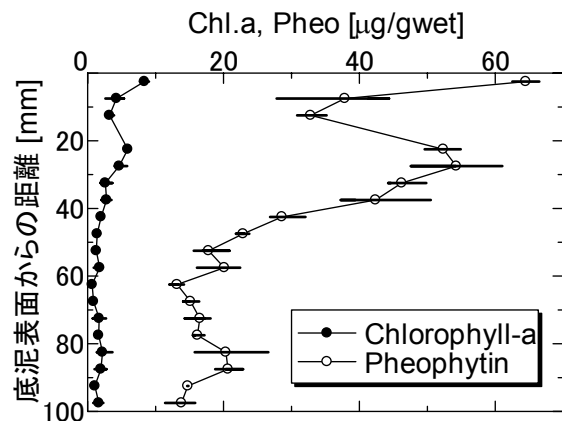


図-5 クロロフィルaおよびフェオフィチン濃度の鉛直分布

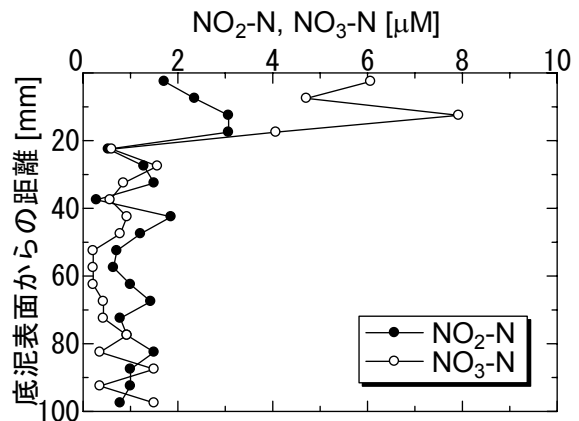


図-8 亜硝酸態窒素および硝酸態窒素濃度の鉛直分布

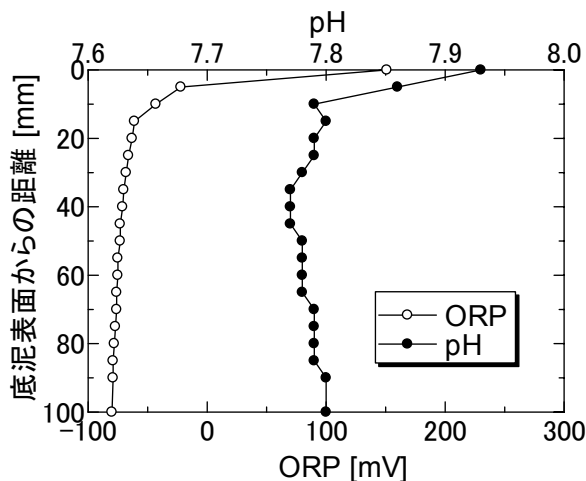


図-6 pHおよび酸化還元電位(ORP)の鉛直分布

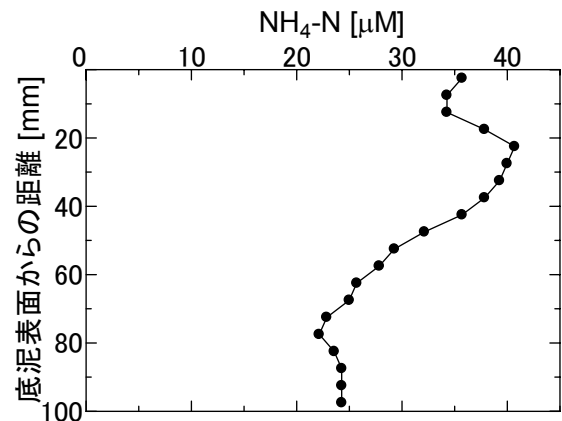


図-9 アンモニア態窒素濃度の鉛直分布

値ではないことより、メタン発酵は生じていなかったと思われる。NO₂-Nは0.3～3.1μMの範囲にあり、底泥表面から10～20mmで高い値を示している。これは、酸化還元の界面で最大値を取るという栗原の分布とよく一致している。NO₃-Nは0.2～7.9μMの範囲にあり、底泥表面から10～15mmで高い値を示している。また、15～25mmにかけて値が急激に減少していることから、硝酸還元による有機物の分解が行われていることが考えられる。

NH₄-N濃度は22.1～40.7μMの範囲にあり、底泥表面から20～25mmで最大値を取り、25mm以深では値が減少する。NH₄-Nは嫌氣的分解過程において生成されると予想されるので、栗原が示したようにNH₄-N濃度は下層に向かうほど高い値を示すと考えられる。しかしながら、今回の分析では表層付近のNH₄-N濃度は深さ方向に増加するものの、還元層におけるそれは予想に反して深さ方向に減少するという結果を示した。還元層においてNH₄-N濃度

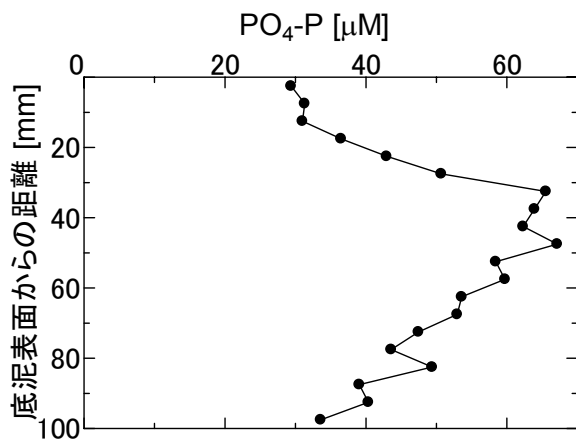


図-10 リン酸態リン濃度の鉛直分布

が深さ方向に減少した理由として、底泥による吸着の効果が考えられる。Morseら¹⁰⁾は還元状態において底泥の $\text{NH}_4\text{-N}$ 吸着量が増加することを室内実験により示している。よって、還元層内では吸着が分解より卓越していることが推測される。

$\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は29.4～67.2 μM の範囲にあり、底泥表面から30～50mmで最大値を取り、その後下層に向かうに従い低くなっている。 $\text{PO}_4\text{-P}$ は好氣的分解および硝酸還元、酸化鉄の還元、硫酸還元、メタン発酵の全ての分解過程において生成される。また、還元環境下においては鉄(Fe^{3+})に吸着されている $\text{PO}_4\text{-P}$ が底泥から間隙水中に溶出される。そのため、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は下層に向かって値が高くなると考えられる。今回の分析においては、底泥表面から50mmまでは $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は増加するものの、それより深くなると徐々に減少していることがわかる。この理由として、表層では鉄(Fe^{3+})に吸着されている $\text{PO}_4\text{-P}$ の底泥からの溶出が卓越するが、それ以深では底泥による吸着が卓越するためと推測される。

今回の分析で得られた結果は、以下のようにまとめられる。有明海竹崎沖の底泥の粒径は $\text{Md}\phi=7.0\sim7.7$ の範囲にあるシルトであり、酸化層は底泥表面から20mm程度の深さまで、還元層はそれより深いところで形成されている。還元層内の有機物量は底泥表面の値に比べてかなり小さな値となっており、有機物分解が進んでいる。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の栄養塩濃度は深さ方向に単調に増加するのではなく、ある深さで最大値を取り、その後減少する。この理由の一つとして、底泥による栄養塩吸着の可能性が示唆される。

4. 底泥の巻上げ実験

(1) 実験概要

底泥の栄養塩吸着効果を検証するため、底泥の未攪乱コアサンプルと試料水を用いて、底泥を強制的に巻き上

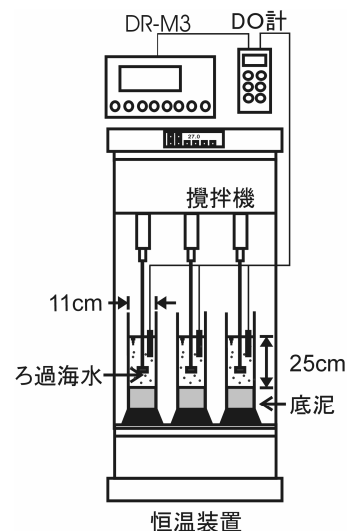


図-11 実験装置

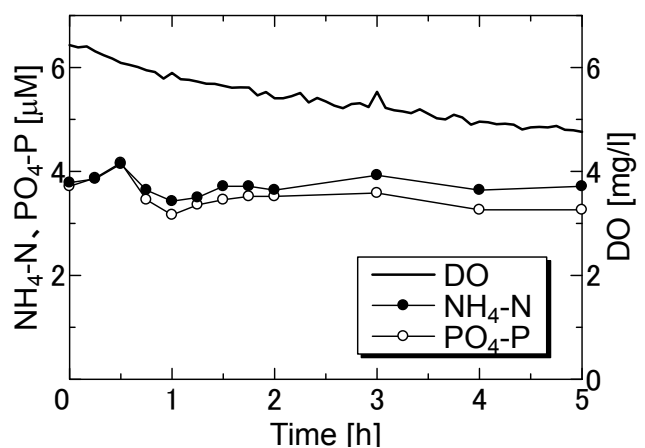


図-12 巻上げによる溶存酸素、アンモニア態窒素、リン酸態リンの濃度の時間変化

げた実験を行い、試料水中のDO濃度および $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の時間変化を求めた。実験装置の概要を図-11に示す。底泥のコアサンプルには、地点Aで採取したものを用いた。試料水は地点Aにおいて底層から採水した海水をガラス繊維濾紙(Whatman GF/F)でろ過し、実験前に試料水中の酸素を飽和状態にするために曝気を行った。底泥表面を乱さないように試料水を加え、攪拌機(アズワン製: SM-102)を用いて底泥を強制的に巻き上げた。実験は暗条件、水温27℃の下で行われた。水温を一定にするために、恒温装置(三洋電機バイオメディカ製: NIR-253)を使用した。DO濃度は5分毎にDOセンサー(東亜ディーケーケー製: DO-24P)を用いて測定を行った。 $\text{NH}_4\text{-N}$ および $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度を測定するため、実験開始から2時間までは15分毎に、その後1時間毎に5時間まで採水を行い、オートアナライザー(BLTEC社製: swAAt)を用いて水質分析を行った。

(2) DO , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の時間変化

DO , $\text{NH}_4\text{-N}$ および $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の時間変化を図-12に示す。 DO 濃度は巻き上げ開始から5時間の間に6.4mg/lから5.3mg/lに減少した。底泥による酸素消費の原因として、バクテリアの有機物分解による消費と還元物質の酸化による化学的酸素消費の2つが考えられる。このうち化学的酸素消費は、巻き上げの初期段階で生じることがSlothら¹¹⁾により指摘されており、その後長時間にわたって生じる DO 濃度の減少は、主としてバクテリアによる有機物の分解によるものと考えられる。

$\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度は、巻き上げ開始時からほとんど変化していない。酸素消費がバクテリアの有機物分解によって生じていると推測すると、それに伴い $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ が生成されなければならない。したがって、この場合 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度は、時間の経過とともに増加することが予想される。この予測は、本実験の結果と異なるものである。栄養塩濃度の増加抑制の要因として、硝化による消費、植物プランクトンによる消費、底泥による栄養塩吸着が考えられる。硝化による栄養塩の消費は、5時間という時間スケールでは、明確な影響が出てくるとは考えにくい。また、実験は暗条件で行われており、植物プランクトンの光合成による消費もないものと考えられる。従って、本実験で観測される栄養塩の増加抑制の要因は、底泥が持つ吸着効果であると推論される。これは底泥中の間隙水の分析より得られた、底泥による栄養塩吸着効果と符合するものである。

5. おわりに

本研究で得られた結果は以下の通りである。

- 1) 底泥中の栄養塩濃度は深くなるほど高くなるという一般的な結果に反し、有明海竹崎沖の底泥中の $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、還元層において深さ方向に著しく低下する。
- 2) 底泥の巻き上げ実験では、 DO 濃度の減少よりバクテリアの分解による栄養塩の増加が予想されたが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度には明瞭な増加が認められなかった。
- 3) 実験結果1)と2)が示すように、有機物が分解されているにもかかわらず、栄養塩濃度の増加は認められなかった。事実、有機物分解が活発な有明海湾奥部西部海域において、底泥表層から抽出された間隙水中のアンモニア態窒素の濃度が東部海域よりも低い値を取っている。これら観測結果と実験結果をうまく説明できる現象として、底泥による栄養塩吸着が考えられる。

現段階では底泥による栄養塩の吸着量を直接測定していないが、今後、底泥による栄養塩吸着実験並びに底泥からの栄養塩溶出実験を行なうことにより、底泥による水質浄化能力を定量的に明らかにする予定である。

謝辞：本研究は文部科学省科学研究費補助金（基盤研究（B）（2）15360268，研究代表者：松永信博）の助成を受けて行われた。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。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 佐藤正典・田原徹：有明海の生きものたち 干潟・河口域の生物多様性，海游舎，pp.10-35，2000。
- 2) 阿部淳・児玉真史・徳永貴久・安田秀一・松永信博：有明海西部海域における高濁度層の形成と酸素消費過程，海岸工学論文集，第50巻，pp.966-970，2003。
- 3) 徳永貴久・宋孝士・松永信博・児玉真史：有明海北部海域の底泥環境調査，水工学論文集，第49巻，pp.1363-1368，2005。
- 4) 徳永貴久・松永信博・阿部淳・児玉真史・安田秀一：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.783/II-70，pp.117-129，2005。
- 5) 佐賀県：有明海浮泥に関する調査研究報告書，pp.1-8，1979。
- 6) 井澤博文・青木徹・伊達悦二：大口径パイプを用いた簡易不攪乱柱状採泥器の試作，水質汚濁研究，第13巻，第5号，pp.320-323，1990。
- 7) Lorenzen, I. : Determination of Chlorophyll and Pheo Pigment, Spectrophotometric Equation, *Limnol., Oceanogr.*, 12, pp.343-346, 1967。
- 8) 栗原康編著：河口・沿岸域の生態系とエコテクノロジー，東海大学出版会，pp.32-42，1988。
- 9) 河村三郎：土砂水理学1，森北出版株式会社，pp.1-8，1982。
- 10) J. W. Morse, and J. Morin: Ammonium Interaction with Coastal Marine Sediments: Influence of Redox Conditions on K, *Marine Chemistry*, 95, pp.107-112, 2005。
- 11) N. P. Sloth, B. Riemann, L. P. Nielsen, and T. H. Blackburn: Resilience of Pelagic and Benthic Microbial Communities to Sediment Resuspension in a Coastal Ecosystem, Knebel Vig, Denmark. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 42, pp.405-415, 1996。

(2005. 9. 30受付)