

# 有明海湾奥部干潟底泥のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着特性

## THE CHARACTERISTICS OF NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ADSORPTION BY TIDAL FLAT SEDIMENTS IN THE DEEP PART OF ARIAKE SEA

徳永貴久<sup>1</sup>・高橋篤<sup>2</sup>・松永信博<sup>3</sup>

Takahisa TOKUNAGA, Atsushi TAKAHASHI and Nobuhiro MATSUNAGA

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

<sup>2</sup>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)

<sup>3</sup>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)

On the basis of the idea that nutrient adsorption to mud and the desorption from mud may play an important role in the occurrence of red tide, undisturbed mud cores were sampled from the seabed of Ariake Sea and were analyzed. The quantities of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbed to mud particles increase linearly with NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration in pore water. The rates of the adsorbed NH<sub>4</sub><sup>+</sup> to mud particles to the total NH<sub>4</sub><sup>+</sup> included in mud were in the range from 0.8 to 0.9. Therefore, the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> desorption from the mud particles may be very important as the source of nutrients. The quantities of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbed to mud particles were also investigated by changing intentionally the concentration of salinity and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in the ambient fluid. A linear relationship was seen between the adsorbed NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration in the ambient fluid, and the adsorbed NH<sub>4</sub><sup>+</sup> decreases with the increase of salinity. The adsorption coefficient showed a monotonic decrease with the increase of the salinity concentration of ambient fluid.

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

### 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1700km<sup>2</sup>におよぶ。有明海の特徴の1つとして、多様な生物の生息環境であるとともに、物質循環過程を通して水質浄化を行う広大な泥質干潟の形成があげられる<sup>1)</sup>。しかし近年、この干潟において底生生物の減少など様々な環境問題が顕在化した。この原因として、有明海湾奥部において赤潮が大規模化、多頻度化したことによる貧酸素化の影響が考えられる。赤潮の発生には様々な環境因子が関係しているが、特に水中の栄養塩濃度に左右されやすい。湾奥部の栄養塩の流入を考えると、主に河川からの流入と底泥からの溶出が考えられるが、河川からの流入負荷は大きく変化していないことが報告されている<sup>2)</sup>。そのため湾奥部の赤潮発生に、底泥からの栄養塩の溶出が大きく関係していることが推測される。特に湾奥部は、水深が小さいため、底泥からの栄養塩の溶出が栄養塩の循環に特に大きな影響を与えていると考えられる。

代田・近藤<sup>3)</sup>は、有明海湾奥部の河口付近では水中の全窒素の20~70%が浮泥に吸着されていることを示し、

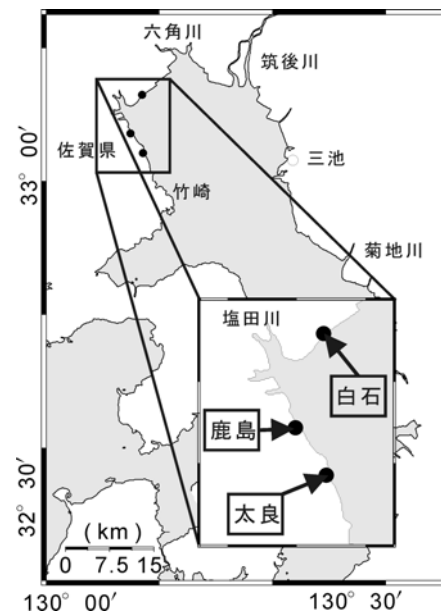


図-1 調査地点

潮汐によって沈降と巻き上がりを繰り返しながら、生物生産に有効に利用されることを指摘した。また徳永ら<sup>4)</sup>は有明海熊本沿岸の砂泥干潟において、底泥に吸着しているアンモニウムイオン量と間隙水中のアンモニウムイ

オン濃度を調べ、底泥中の全アンモニウムイオン量の内7~9割が底泥に吸着していること、粒径が小さい土粒子のほうが、粒径が大きい土粒子よりも多量のアンモニウムイオンを吸着することを示した。これらの研究結果は干潟の物質循環過程で、泥質土による栄養塩の吸着・溶出機能の重要性を示すものである。著者らは「有明海湾奥部では、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出が赤潮形成の要因の1つではないか」というアイデアに基づき、これまで栄養塩吸着に関する研究を行ってきた<sup>4)</sup>。本研究では有明海湾奥部泥質干潟の底質を調べ、アンモニウムイオン吸着量の定量化とその塩分依存性を評価した。

## 2. 調査概要

有明海湾奥部の干潟3地点（鹿島、白石、太良）において底質調査を行った。調査地点を図-1に示す。鹿島での採泥は2006年6月29日、白石は7月12日、太良は7月27日に行われた。底泥試料は、アクリル製円筒パイプ（内径114.5mm）を直接干潟底泥に挿入することにより、未撓乱の状態にて採取された。底泥表面から深さ0~100mmまでを5mmごとの20層に分け、それぞれの試料に対して中央粒径（Md $\phi$ ）、含泥率およびフェオフィチン濃度、間隙水中のアンモニア態窒素（NH<sub>4</sub>-N）濃度、リン酸態リン（PO<sub>4</sub>-P）濃度を分析した。Md $\phi$ は、累積粒径頻度曲線の50%にあたる粒径の $\phi$ 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：0.022~2000.000（ $\mu$ m））を用いて測定された。フェオフィチン濃度は、アセトン抽出法およびLorenzenの方法<sup>5)</sup>によって求められた。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（BLTEC社製：swAAt）で間隙水中の栄養塩（NH<sub>4</sub>-N、PO<sub>4</sub>-P）の分析を行った。また鹿島の底泥を、塩分、アンモニウムイオン（NH<sub>4</sub><sup>+</sup>）を調整したろ過海水中に入れ、底泥に吸着されているNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の変化を計測した。

## 3. 底質の鉛直分布

### (1) 基本特性

底泥の中央粒径（Md $\phi$ ）、含泥率の鉛直分布を図-2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。3地点のMd $\phi$ は、6.5~7.2の値を示しており、シルトであることが分かる。鉛直方向の分布を見ると、3地点共に鉛直方向にほぼ一般的な分布を示している。3地点のMd $\phi$ の値を比較すると、太良、鹿島、白石の順にMd $\phi$ が増加しており、湾奥部に進むほど底泥の粒径が小さいことが分かる。含泥率の分布を見ると、

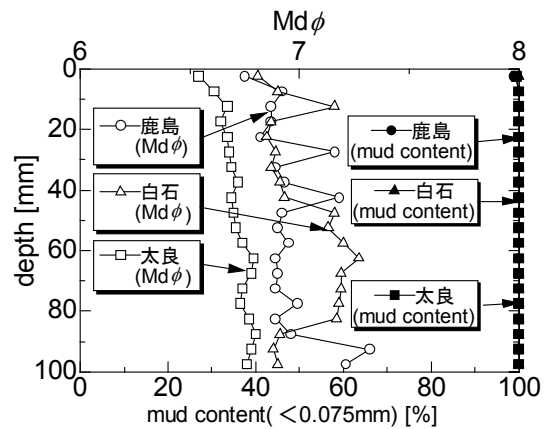


図-2 底泥の中央粒径 (Md $\phi$ ), 含泥率の鉛直分布

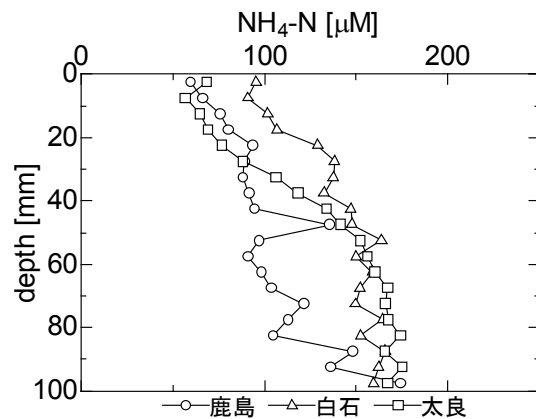


図-3 間隙水中のNH<sub>4</sub>-N濃度の鉛直分布

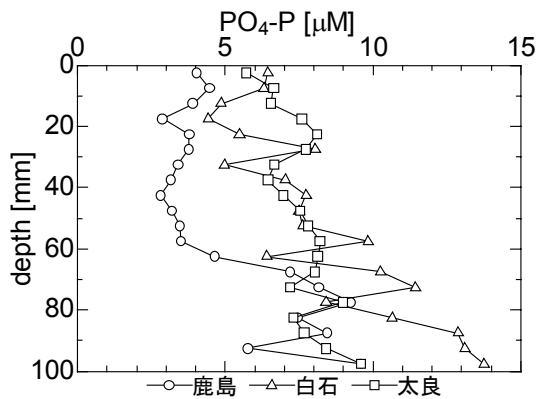


図-4 間隙水中のPO<sub>4</sub>-P濃度の鉛直分布

3地点の底泥は粒径0.075mm以下のシルトおよび粘土で構成されていることが分かる。3地点のシルトと粘土の構成比率は、共にシルト：粘土=約9：1であった。

底泥中での無機アンモニア態窒素（NH<sub>4</sub>-N）の存在形態としては、間隙水中に溶存しているものと、底泥粒子に吸着されているものが考えられる。

図-3に間隙水中のNH<sub>4</sub>-N濃度の鉛直分布を示す。NH<sub>4</sub>-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。この理由として、底泥表面からの距離が増加するに従って間隙水が還元的になり、嫌気呼吸や発酵による有機物分解が起こり、その結果NH<sub>4</sub>-Nが生産されたためと考え

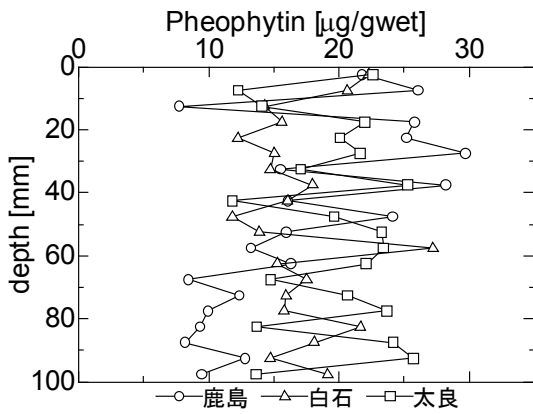


図-5 フェオフィチンの鉛直分布

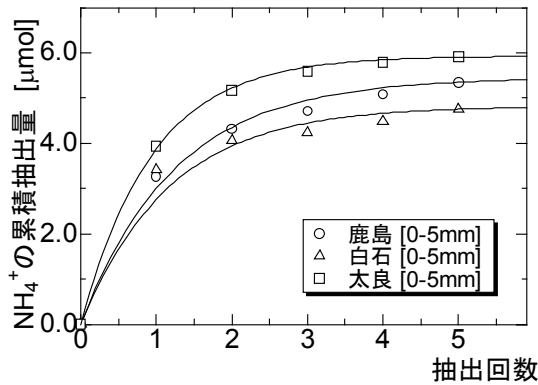


図-6 抽出回数と累積抽出量の関係

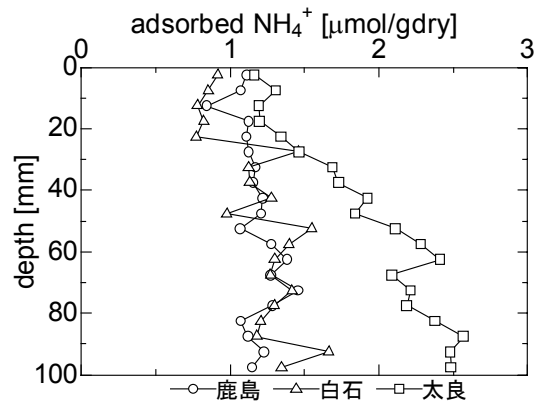


図-7 単位乾燥重量当たりのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量の鉛直分布

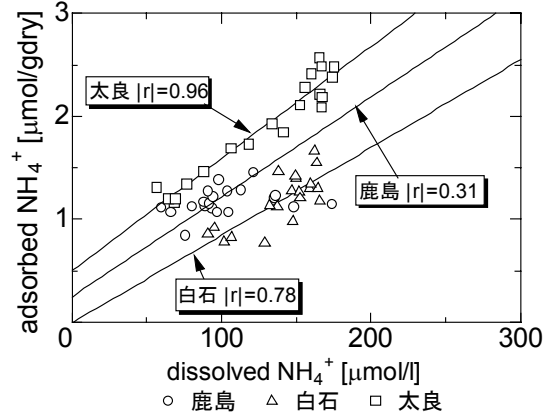


図-8 単位乾燥重量当たりのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量と間隙水中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の関係 (r: 相関係数)

られる<sup>6)</sup>。

図-4 に間隙水中のPO<sub>4</sub>-P濃度の鉛直分布を示す。PO<sub>4</sub>-Pの値は底泥表面から深さ方向に増加する傾向を示している。これは、還元的环境下で起こる反応、つまり酸化鉄の還元、硫酸還元、メタン発酵に起因する可能性が考えられる。

図-5 にフェオフィチン濃度の鉛直分布を示す。深さ方向の分布の傾向を見ると、どの地点においてもばらついた分布を示しているものの、全層に渡って10~30 (µg/gwet) 程度の有機物が存在していることがわかる。

## (2) 底泥によるアンモニウムイオン (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 吸着特性

各層の底泥粒子に吸着しているアンモニウムイオン (Ads. -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) の定量化をKCl抽出法に従って行った。

Ads. -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の抽出では、徳永らの方法<sup>4)</sup>と同様に2mol/lのKCl水溶液25ml中に、5gdry (約11~13gwet) の底泥を入れ、200rpmで30分間振動させることによりAds. -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の抽出を行った。底泥に吸着しているAds. -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>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、一連の抽出操作を繰り返した。

図-6 に底泥表面から0~5mm層の抽出回数と抽出したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>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、Ads. -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>がほぼ全てKCl水溶液中に抽出されていることが分かる。0~5mm以外の全ての

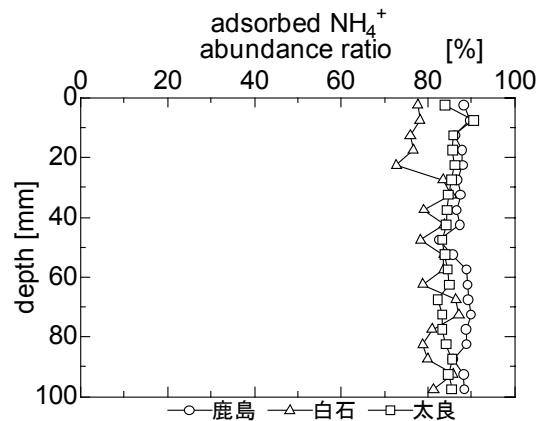


図-9 底泥中における吸着態アンモニウムの存在割合

層においても、この傾向を確認した。この漸近値を底泥が吸着しているAds. -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>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。

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

ここでyは累積抽出量 (µmol), [Ads. -NH<sub>4</sub><sup>+</sup>]は底泥によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量 (µmol), kは溶出係数, xは抽出回数 (回)を表す。

図-7 に底泥の単位乾燥重量当たりのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量の鉛直分布を示す。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量は、鹿島、白石では約1.0~

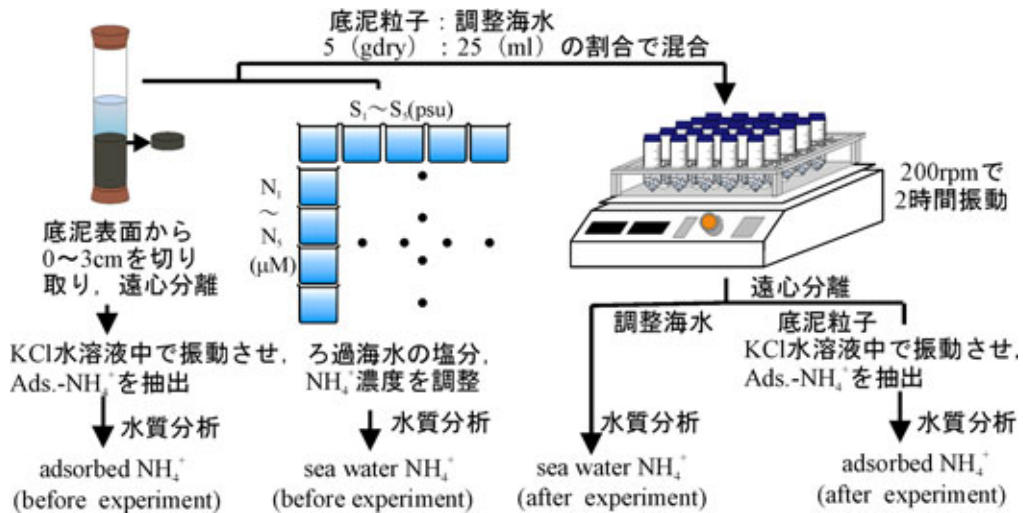


図-10 実験手順

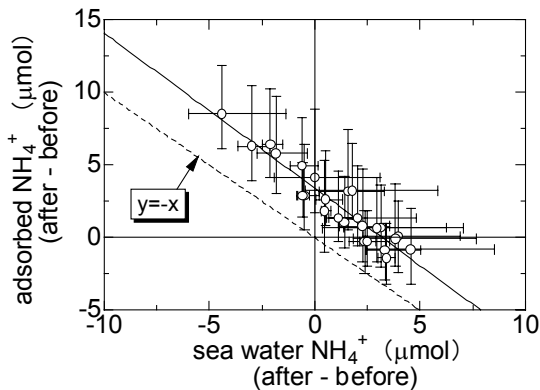


図-11 実験前後での海水中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>増加量と、吸着態NH<sub>4</sub><sup>+</sup>増加量の関係

1.5μg/gdryの範囲に、太良では1.0~2.5μg/gdryの範囲にあった。3地点における含泥率と間隙水中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の値はほぼ同じであるにもかかわらず、太良のデータが他の2つのデータよりも大きな値をとる理由については今後明らかにしていきたい。鉛直分布の傾向を見ると、3地点共に、底泥表面からの距離が増加するに従いNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量も増加する傾向を示している。

図-8 に底泥の単位乾燥重量当たりのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量と間隙水中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度との関係を示す。いずれの地点においてもNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量と間隙水中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度の間には正の相関がみられ、特に白石、太良では強い相関があることが分かる。

次に、底泥中に含まれるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>のうち、底泥粒子に吸着しているNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と間隙水中に含まれるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の割合について言及する。両者の単位をそろえるために、あらかじめ測定された乾燥底泥1g当たりの含水量 (ml/gdry) を用いて、間隙水中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度 (μmol/l) を乾燥底泥1g当たりのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>現存量 (μmol/gdry) に換算した。この計算を行う際に、海水の比重を1.025と仮定した。その結果、間隙水中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>現存量は、鹿島、白石、太良においてそれぞれ

0.12~0.26, 0.19~0.35, 0.14~0.45 (μmol/gdry) と算出された。図-7 に示すNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量を用いて、底泥中における吸着態NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の存在比を計算した結果を図-9 に示す。この図より、鹿島、白石および太良において吸着態NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の現存量は、底泥中の全NH<sub>4</sub><sup>+</sup>現存量の約8割~9割を占めている。このように、有明海湾奥部の干潟では、粘土およびシルトにより吸着されているNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が非常に大きな割合を占めている。有明海湾奥部では、一次生産に対して窒素制限であることが知られており<sup>7)</sup>、底泥からのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>溶出による栄養塩供給は赤潮形成に重要な役割を果たすことが推測される。

#### 4. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量の塩分依存性

##### (1) 実験概要

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量が、海水の塩分にどのように依存するかを定量化するために、鹿島の底泥表面から0~3cmの底泥を、塩分およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度を調整した海水に入れ、平衡状態時のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量を調べた。実験手順を図-10 に示す。実験は室温を20℃で一定に保った状態で行われた。切り取った底泥を均一になるよう混ぜ、15分、3000rpmで固液分離を行った。固相 (底泥) の一部は、KCl水溶液中で振動させ、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を抽出し、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量を測定した。海水は、底泥採取地点より採取したものをろ過後、塩分とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度を調整した。塩分は海水を純水で希釈することにより調整した。調整濃度は1, 5, 10, 15, 30 (psu) である。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度は塩化アンモニウム (NH<sub>4</sub>Cl) を用いて、未調整、50, 100, 200, 400 (μmol/l) の5種類を調整し、海水中に溶存しているNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度 (Dis.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) を測定した。底泥によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の吸着量は海水のpHやORPに影響を受けるため<sup>8),9)</sup>、同一の値になるよう調整した。pHは緩衝溶液を

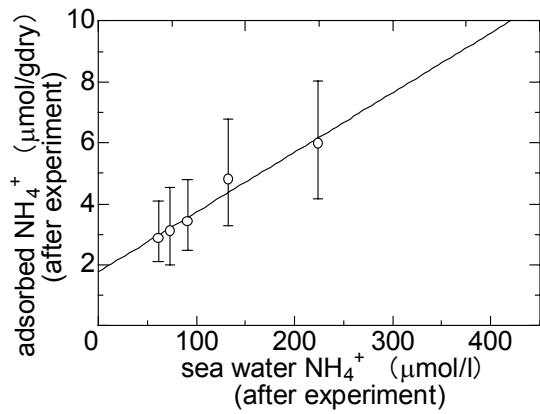


図-12(a) 塩分 = 1 (psu)

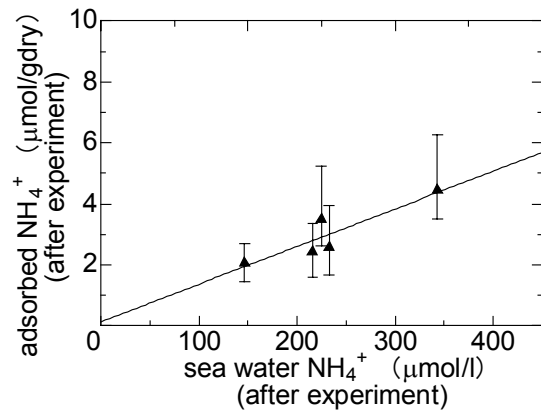


図-12(d) 塩分 = 15 (psu)

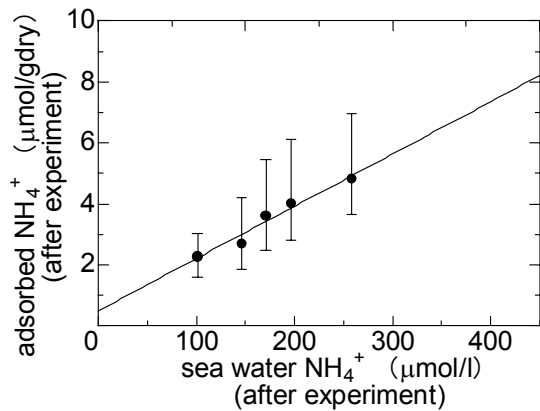


図-12(b) 塩分 = 5 (psu)

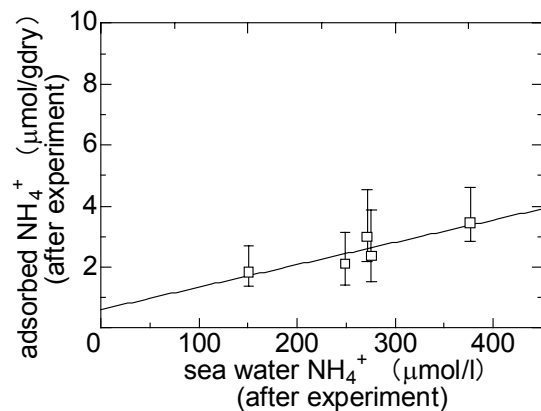


図-12(e) 塩分 = 30 (psu)

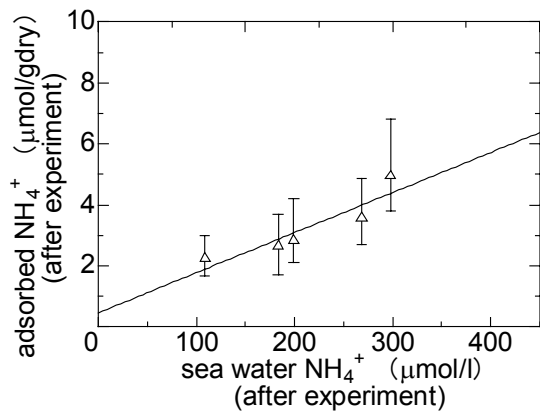


図-12(c) 塩分 = 10 (psu)

図-12(a) ~ (e) 実験終了時における、海水中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着濃度の関係

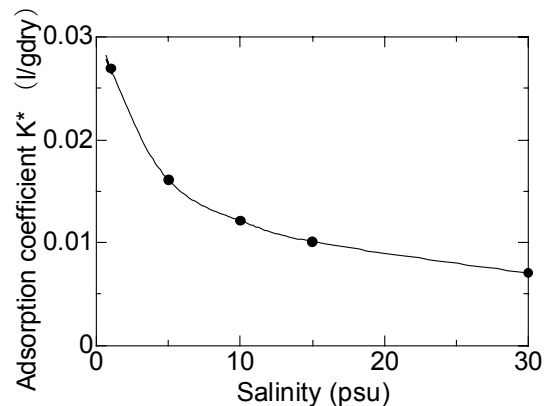


図-13 塩分と吸着係数K\*の関係

用い $7.5 \pm 0.05$ に調整し、ORPは390~410mVの範囲であった。次に、海水中に底泥粒子を、海水：底泥粒子 = 5 (gdry) : 25 (ml) の割合で混合した。この際、実験中の有機物の分解によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>量の増加を防ぐため、飽和塩化水銀水溶液を添加した<sup>10),11)</sup>。その後、Dis.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Ads.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>間でのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の移動を平衡状態にするために、200rpmで2時間振動させた。2時間の振動が終了した後遠心分離を行い、液相(海水)と固相(底泥粒子)に分離し、それぞれDis.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度と、Ads.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>を測定した。本実験では信頼度の高い値を得るために、同様の実験を3回繰り返し、3回のデータの平均値を出した。

## (2) 実験結果

図-11 に実験前後でのDis.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>増加量とAds.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>増加量の関係を示す。x軸の正の値は、実験終了前後を通してのDis.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>増加量、y軸の正の値は、実験終了前後を通してのAds.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>増加量を示す。Ads.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>増加量の計算には、実験開始前の底泥を使い計測したNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着量2.3 (μmol/gdry)を使用した。図中の破線は、 $y = -x$ の直線である。実験を通して減少した(増加した)Dis.-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>量が全て底泥表面に吸着(溶脱)されたとき、近似直線は $y = -x$ と一致すると考えられる。図-11を見ると近似直線は、ほぼ-1の傾きを持つことが分かる。これは海水中でのNH<sub>4</sub><sup>+</sup>減少(増加)量と、底泥表面での

吸着（溶出）量が1:1に対応していることを示す。しかし、近似直線が  $y = -x$  から平行移動していることが分かる。これは本実験の誤差を表しており、原因については今後の研究で明らかにする予定である。

図-12(a)～(e) は実験終了時のDis.  $\text{-NH}_4^+$  と Ads.  $\text{-NH}_4^+$  の関係を塩分ごとに示したものである。Ads.  $\text{-NH}_4^+$  の値は塩分1, 5, 10, 15, 30 (psu) でそれぞれ2.9～6.0, 2.3～4.8, 2.2～4.9, 2.0～4.4, 1.8～3.5 ( $\mu\text{mol/gdry}$ ) の範囲にあり、塩分が増加するに従いAds.  $\text{-NH}_4^+$  が減少することが分かる。また、実験終了時における間隙水の $\text{NH}_4^+$  と吸着態 $\text{NH}_4^+$ 間での $\text{NH}_4^+$ のやり取りは、平衡状態に達していると考えられ、周囲水中のDis.  $\text{-NH}_4^+$ 濃度が低いときのAds.  $\text{-NH}_4^+$ 量は以下の式で近似できる<sup>11), 12)</sup>。

$$Q = K^* \cdot C + q \quad (2)$$

ここで、Qは吸着態 $\text{NH}_4^+$ 濃度 ( $\mu\text{mol/gdry}$ )、 $K^*$ は吸着係数 ( $1/\text{gdry}$ )、Cは溶存態 $\text{NH}_4^+$ 濃度 ( $\mu\text{mol/l}$ )、qは底泥粒子に固定された $\text{NH}_4^+$ 濃度 ( $\mu\text{mol/gdry}$ ) である。

調整海水の塩分と図-12(a)～(e)の近似直線の傾きから得られた吸着係数 $K^*$ の関係を図-13に示す。調整海水の塩分が増加するに従い、吸着係数 $K^*$ が減少していく様子が分かる。この減少は特に塩分が0～10 (psu)の範囲で顕著である。これは感潮河川や降水等の影響を強く受ける干潟域において、 $\text{NH}_4^+$ の吸着溶出現象が大きな役割を果たしていることを示すものである。

## 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 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は底泥表面からの距離が増加するにしたがって増加し、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) 底泥表面から深さ方向に、底泥の単位乾燥重量当たり $\text{NH}_4^+$ 吸着量を調べた結果、約1.0～2.5 $\mu\text{mol/gdry}$ の $\text{NH}_4^+$ が底泥に吸着されており、間隙水中に溶存している $\text{NH}_4^+$ 濃度と強い正の相関があることが明らかとなった。
- 3) 底泥中における吸着態 $\text{NH}_4^+$ 量と、間隙水中に溶存している $\text{NH}_4^+$ 量との比較を行った結果、吸着態 $\text{NH}_4^+$ 量が底泥中の $\text{NH}_4^+$ の大部分を占めることが明らかとなった。
- 4) 調整海水中に底泥を入れ、底泥の単位乾燥重量当たり $\text{NH}_4^+$ 吸着量を調べた結果、 $\text{NH}_4^+$ 吸着量と吸着係数 $K^*$ は塩分と負の相関があり、特に淡水に近い領域でそ

の傾向が顕著に現れていることが明らかとなった。

謝辞：本研究は、平成18年度実吉奨学会（代表者 徳永貴久）および科学技術振興調整費（代表者 楠田哲也）の助成を受けて行われた。また、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頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 佐藤正典編：有明海の生きものたち、海游舎、pp. 15-16, 2000.
- 2) 堤裕昭, 岡村恵美子, 小川満代, 高橋徹, 山口一岩, 門谷茂, 小橋及子, 安達貴浩・小松利光：有明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, 12, pp. 291-305, 2003.
- 3) 代田昭彦, 近藤正人：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, 1985.
- 4) 徳永貴久, 高橋篤, 増田壮佑, 松永信博：有明海熊本沿岸の干潟底泥による $\text{NH}_4^+$ 吸着特性、海岸工学論文集、第53巻、pp.1036-1040, 2006.
- 5) Lorenzen, I.: Determination of Chlorophyll and Pheo Pigment, Spectrophotometric Equation, *Limnol. Oceanogr.*, 12, pp.343-346, 1967.
- 6) 小池勲夫編：海底境界層における窒素循環の解析手法とその実際、産業環境管理協会、pp. 60, 2000.
- 7) 中嶋雅孝, 横山佳裕, 内田唯史, 中野拓治, 山田耕士, 中西弘：ボックスモデルによる有明海の窒素収支の構造解析、水環境学会誌, Vol. 29, No. 10, pp.605-611, 2005.
- 8) 足立泰久, 岩田進午：土のコロイド現象、学会出版センター、pp. 35, 2003.
- 9) John W. Morse, Jeff Morin: Ammonium interaction with coastal marine sediments: influence of redox conditions on  $K^*$ , *Marine chemistry*, Vol. 95, 107-112, 2005.
- 10) 田中勝久：沿岸・河口域のリン循環過程におよぼす土壌物質の影響、南西水研研報, No. 28, pp. 73-119, 1994.
- 11) Hou, L.J, M. Liu, H.Y. Jiang, S.Y. Xu, D.N. Ou, Q.M. Liu, B.L. Zhang: Ammonium adsorption by tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary, *Environmental Geology*, Vol. 45 (1), pp. 72-78, 2003.
- 12) Rosenfeld, J. K.: Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 24 (2), pp. 356-364, 1979.

(2006. 9. 30受付)