

(75) 酸素欠乏環境下での有機物分解に伴う貧栄養化現象

Oligotrophy in a lot of litter accumulated pond and river under reductive condition

室賀 英治*, 井伊 博行**, 中島 敦司**

Eiji MUROGA*, Hiroyuki II**, Atushi NAKASHIMA**

ABSTRACT ; Some river and pond in Kagawa prefecture were oligotrophy although a lot of litter was accumulated in the pond and river, lack of nitrate and concentration of Fe ion was very high in both river and pond. In particular, Fe ion in the bottom of the pond reached 10^{-3} mol/l with low Eh values and SO_4^{2-} concentration. The bottom of the pond has a lot of litter and consumes oxygen through decomposition process of organic compound. Under light reductive condition, NO_3^- was thought to change into N_2 gas by denitrification with organic compound and then, under medium reductive condition, Fe oxide was thought to change into Fe ion with organic compound. In particular, in the litter at the bottom of pond, some SO_4^{2-} was thought to change into H_2S gas or HS^- . Therefore, a lot of litter is necessary to keep oligotrophic condition.

KEYWORDS ; denitrification, oligotrophy, reductive condition, Fe ion, NO_3^-

1 はじめに

香川県にある国立讃岐まんのう公園は自然生態園という施設があり、園内には逆様池という溜池がある。逆様池では、ジュンサイ、フトヒルムシロ、イヌタヌキモ、ヒツジグサなどの貧栄養を好む水生植物が生えている¹⁾。また逆様池及びその流域では、ECの値は表流水が4~7mS/mと低い。逆様池の特徴として、周りが林に囲まれており、池内に植物の落葉落枝が厚く堆積している。落葉落枝などの懸濁物に含まれるタンパク質などの有機窒素は、バクテリアや動物の捕食を通して分解されると、アミノ酸や尿素などの溶存有機窒素を経て、アンモニアになる。

また生物からも、直接アンモニアや尿素が排出される。アンモニウムイオンはバクテリアにより酸化され、

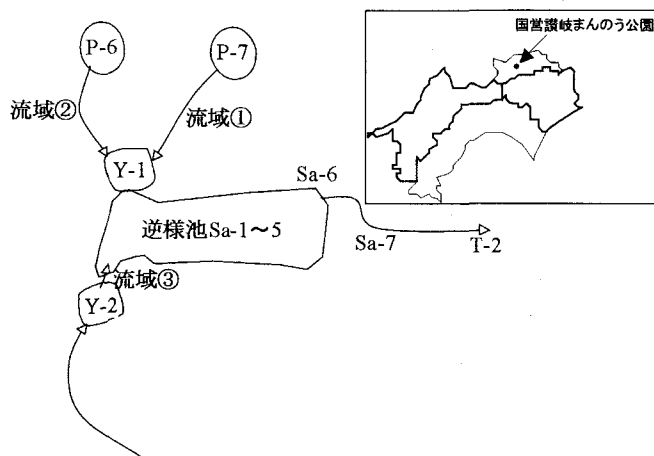


図1 逆様池流域の模式図

*和歌山大学大学院システム工学研究科博士前期課程(Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University)

** 和歌山大学システム工学部環境システム学科(Department of Systems Engineering, Wakayama University)

亜硝酸イオンを経て硝酸イオンになる（硝化作用）²⁾。よって落葉落枝が堆積している場所では、分解により無機態窒素であるアンモニウムイオンや硝酸イオンなどの栄養分が豊富と考えられる。本研究では、逆様池がなぜ貧栄養池であるかを解明し、そのメカニズムに沿って貧栄養を好む水生植物を保全する方法を考察することが目的である。

2 調査概要

本研究では、香川県仲多度郡にある国営讃岐まんのう公園内の逆様池（面積約 900m²）³⁾とその流域を調査対象地とし、2003 年 7 月 11 日、9 月 16、17 日、12 月 3、4 日の計 3 回の現地調査を行なった。図 1 に逆様池流域の模式図を示す。溜池 P-6 から流れた水は谷戸を蛇行した後 Y-1 地点へ至り逆様池へ流入する。溜池 P-7 から流れた水は杉林の谷戸を通して Y-1 地点へ至り逆様池へ流入する。また、Y-2 地点を經由し、逆様池へ流入する沢もある。逆様池へ流入した水は逆様池の岸 Sa-1 から逆様池内 Sa-2～Sa-5 を経て対岸の Sa-6 まで流れた後、逆様池土手下の草が生い茂った湿地である Sa-7 を通過し、その後しばらく草むらを通り抜けた後、最下流の水路 T-2 へ至る。逆様池内の Sa-2～Sa-5 のポイントにおいては、垂直方向の水質調査も行った。

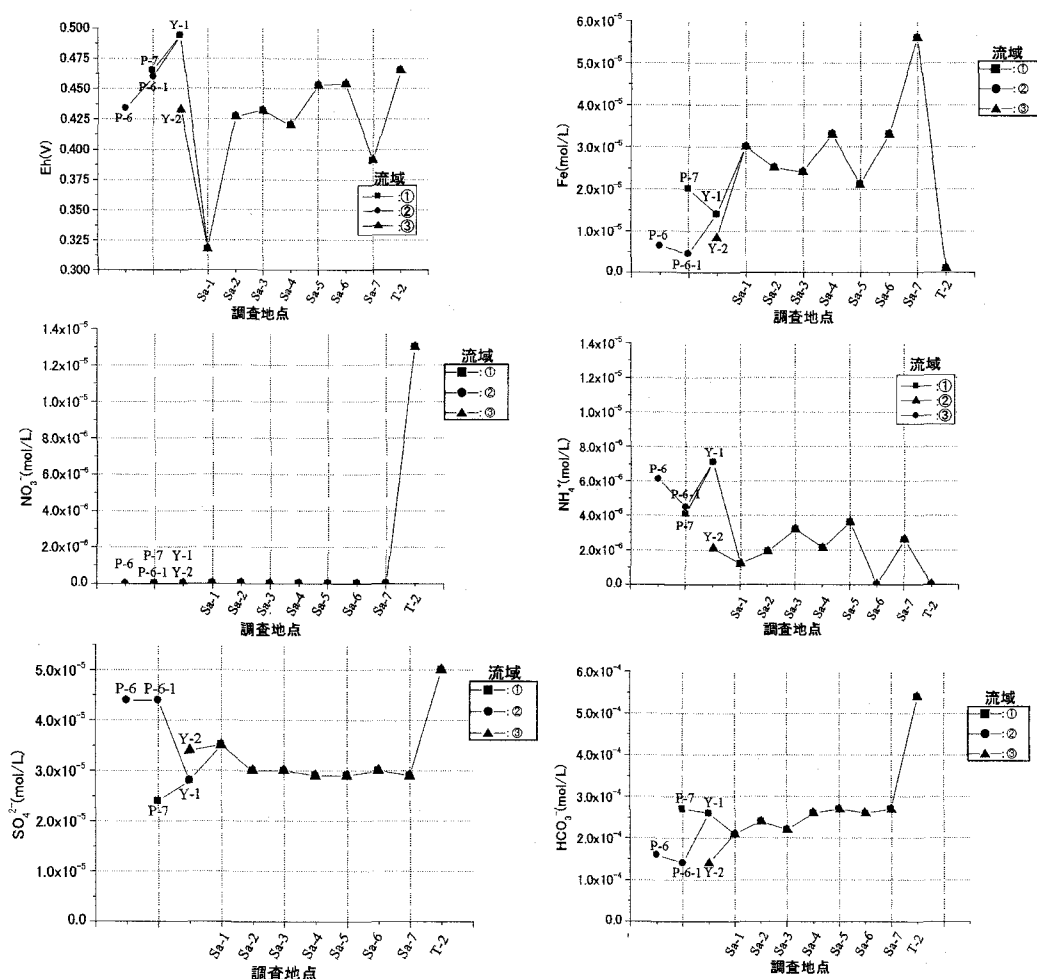


図2 逆様池流域における流下過程での酸化還元電位及び溶存イオン濃度の変化

Sa-2 は表層と池底約 0.3m の地点, Sa-3 は表層と池底約 0.5m の地点, Sa-4 は表層と水深 1m, 池底約 1.8m の地点, Sa-5 は逆様池最深部で表層と水深 1m, 池底約 2.25m の地点を採水した。現地では, 水深, pH, EC, ORP, DO を測定した。また, 各調査ポイントにつき 200ml 採水し, 室内で分析を行った。持ち帰ったサンプルは, 分析するまで冷暗所にて保存した。室内ではイオンクロマトグラフィー分析装置を用いて, NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} の濃度測定を行った。また 0.02mol 規定の硫酸の滴定による重炭酸イオン濃度の分析を行った。更に ICP 発光分光分析により全 Fe を測定した。

3 結果と考察

図 2 に逆様池流域における流下過程での酸化還元電位及び溶存イオン濃度の変化を示す。これらの水はすべて表層水である。酸化還元電位 Eh は上流部の溜池 (P-6, P-7) 及びその水が流入する Y-1 地点, 逆様池に流入する別の経路 Y-2 地点では 0.425V~0.500V であるが, 逆様池の岸 Sa-1 では 0.318V であり, 急激に低下している。Sa-1 は水深約 3cm の浅瀬で, 腐植土が堆積している。逆様池内 Sa-2~Sa-6 までは 0.425V~0.450V 付近の値をとり, 逆様池土手下の湿地 Sa-7 (水深約 5cm) で 0.391V と再び低い値をとる。その後水路 T-2 では 0.465V と上昇している。

鉄濃度は上流部の溜池 (P-6, P-7) では $0.5 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 程度であるが, 逆様池内 (Sa-1~Sa-7) で $2.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ と増加する傾向がみられる。その鉄の供給源として, 水中に溜まった植物の落ち葉などから分解して溶け出る鉄が考えられる。これは池底に溜まった腐植土と関係があるので, 後に池底の鉄

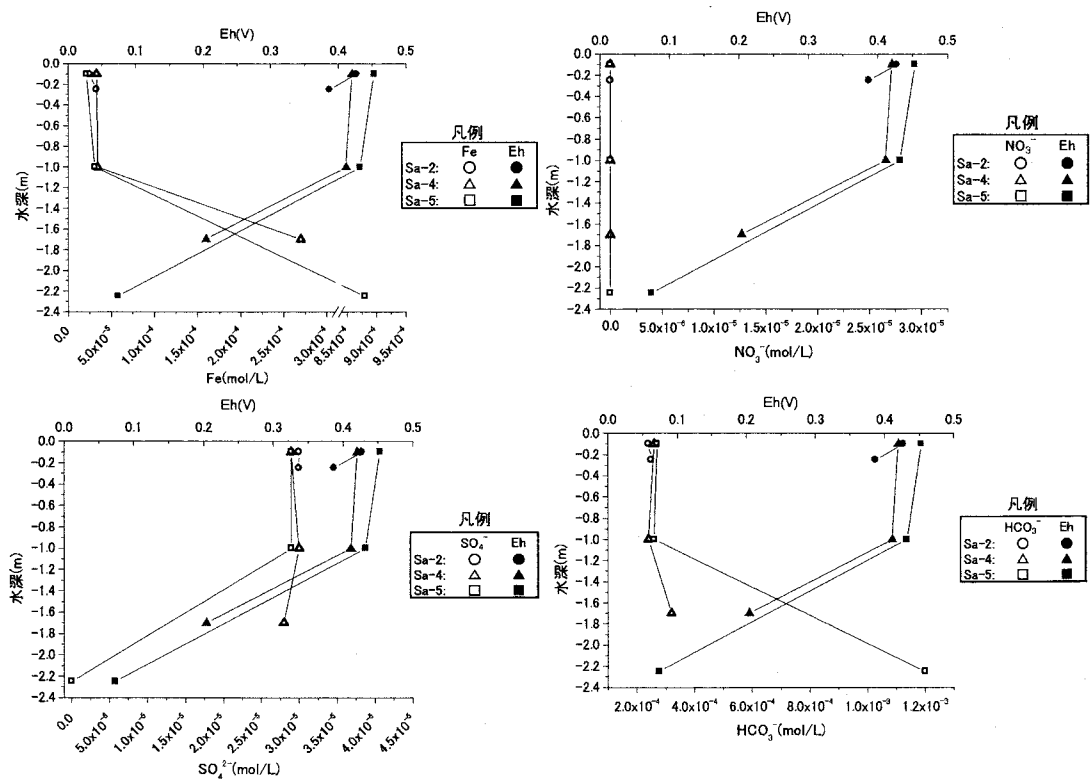


図 3 逆様池内における 9 月の深さ方向への溶存イオン濃度 (mol/L) 及び酸化還元電位 Eh (V) の変化

について考察する。また、水路 T-2 に至ると濃度は $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ であり、鉄はほとんど存在しない。この原因として、Sa-7 の地点から水路 T-2 にかけては水深が約 10cm と浅く、酸化還元電位が高くなり、この両地点間では鉄は 3 価の固体であると考えられる。つまり Sa-7 地点から T-2 地点にかけて固体の鉄の沈殿が生じ、鉄濃度が減少したと考えられる。

硝酸イオン濃度は上流部の溜池、逆様池に至るまでの沢、逆様池内のどの地点でもほとんど検出されない。これは逆様池とそれに水を供給する上流部の溜池がともに貧栄養状態であることを示す。溜池 P-6、P-7 でも貧栄養を好む水生植物が茂っている。また、最下流部の水路 T-2 に至るまでに $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ に増加している。

アンモニウムイオン濃度は上流部の溜池及び Y-1 地点では $4.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ と比較的高く、Y-2 地点と逆様池内 Sa-1～Sa-6 及びその後の流出 Sa-7、T-2 では $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 以下と比較的低い。

硫酸イオン濃度を見ると、上流部の溜池 P-6 は逆様池よりも濃度が $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 高く、上流部の溜池 P-7 は逆様池よりも濃度が $0.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 低い。その 2 つの経路の水が合流する Y-1 地点では、逆様池とほぼ同じ硫酸イオン濃度である。逆様池内では硫酸イオン濃度は $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ でほぼ一定であり、最下流部の水路 T-2 で $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 検出される。

重炭酸イオン濃度を見ると、溜池 P-7 では $2.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ であり、逆様池の重炭酸濃度とほぼ同じである。溜池 P-6 や流域③の Y-2 地点では $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ と逆様池流域では比較的低く、それらがすべて逆様池 Sa-1 で合流し、その後逆様池内 (Sa-1～Sa-7) で少しずつ濃度が増加する。その後、最下流部の水路 T-2 に至るまでに $5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ に増加している。

図 3 に逆様池内における 9 月の深さ方向への溶存イオン濃度 (mol/L) 及び酸化還元電位 Eh (V) の変化を示す。縦軸に水深 (m) をとり、上の横軸に酸化還元電位 Eh (V)、下の横軸にそれぞれ Fe, NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- の濃度 (mol/L) を示す。図 3 より、酸化還元電位は逆様池表層から底層にかけて減少することが判る。これに対し鉄濃度は表層から底層にかけて増加することが判る。Sa-2, Sa-4, Sa-5 の表層及

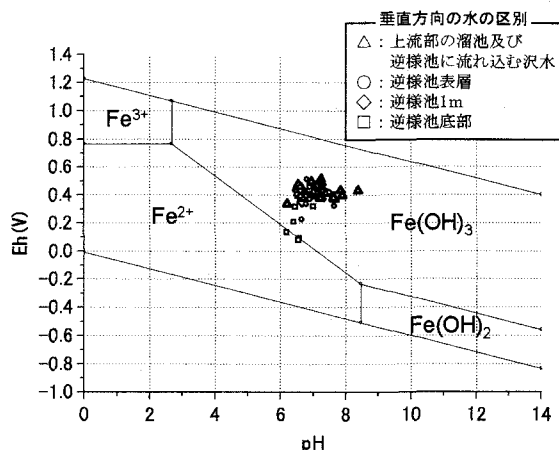


図 4.1 25°Cにおける鉄の電位-pH 図

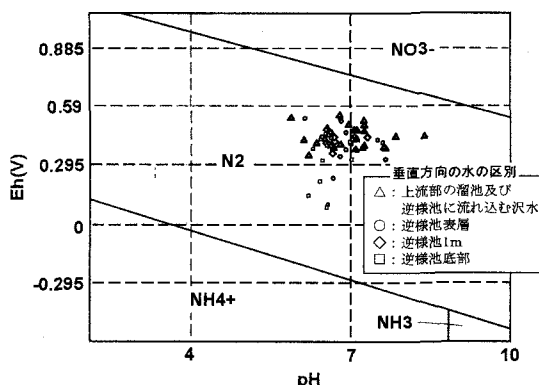


図 4.2 25°Cにおける窒素の電位-pH 図

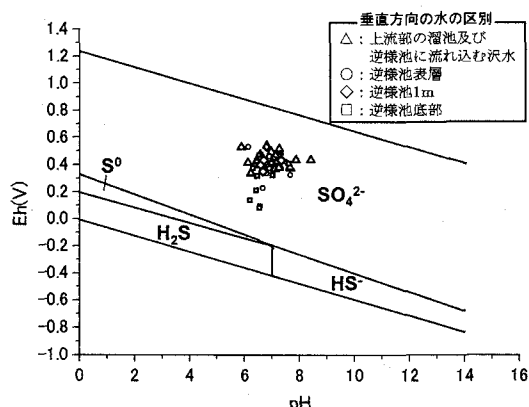


図 4.3 25°Cにおける硫黄の電位-pH 図

びSa-2の池底である水深0.25mの地点,更にSa-4, Sa-5の水深1m地点では鉄濃度は $2.5 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-5}$ mol/Lである。しかしSa-4の池底である水深1.7mの地点では 3.2×10^{-4} mol/L, Sa-5の池底である水深2.25mの地点では 1.2×10^{-3} mol/Lであり, 水深の深い池底では鉄濃度が高い。

硝酸イオンはSa-2, Sa-4, Sa-5とも水深にかかわらず検出されなかった。底層では分解すると硝酸イオンになる腐植土が堆積しているにもかかわらず, 硝酸イオンは全く検出されなかった。

硫酸イオン濃度は酸化還元電位に似た濃度変化を示す。硫酸イオン濃度は表層から底層にかけて減少する傾向にある。硫酸イオンはSa-2, Sa-4, Sa-5の表層では $2.9 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5}$ mol/Lであり, Sa-2の底部とSa-4, Sa-5の水深1mの地点, Sa-4の水深1.7mの地点でもこの濃度はたいした変化は無かった。しかし酸化還元電位の最も低いSa-5の底部では, 硫酸イオンは検出されなかった。

重炭酸イオン濃度と酸化還元電位の関係は, 鉄イオンと酸化還元電位の関係と似ている。すなわち, 表層から底層にかけて還元的な環境になるにつれて, 重炭酸イオン濃度は増加する傾向がある。重炭酸イオン濃度はSa-2, Sa-4, Sa-5の表層では $2.4 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-4}$ mol/Lであり, Sa-2の底部とSa-4, Sa-5の水深1mの地点, Sa-4の水深1.7mの地点でもこの濃度はたいした変化は無かった。しかし酸化還元電位の最も低いSa-5の底部では, 重炭酸イオンは 1.2×10^{-3} mol/Lという高い値を示した。

図4.1, 図4.2, 図4.3に25℃, 1atmにおける鉄, 硫黄, 硝酸の電位-pH図を示す^{4),5)}。上流部の溜池及び逆様池に流れ込む沢水, 逆様池表層の水, 逆様池水深1mの水, 逆様池底層の水に分けて, それぞれの異なる環境下でどのような違いがあるのかを調べた。図3から逆様池底層部では鉄濃度がおよそ 10^{-4} mol/Lである事が判ったので, 図4.1では鉄濃度 10^{-4} mol/LにおけるFeの状態を示す。Fe(OH)₃は固体であり, 水には溶解していない。Fe²⁺の領域に入ると, 溶存態として存在する。鉄は上流部の溜池, 逆様池に流れ込む沢水, 逆様池表層から底層にかけて次第に還元的な環境になる(Ehが下がる)と, 固体のFe(OH)₃ (3価の鉄) から溶存態のFe²⁺ (2価の鉄) に変化する事が判る。一般に有機物が存在する条件での還元環境下では, Fe(OH)₃が脱水したFeOOHが還元されて, 鉄(II)イオンが溶出する反応が起こる⁶⁾。

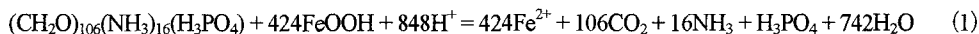
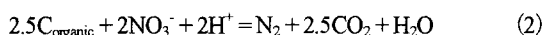


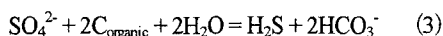
図4.1においてFe²⁺とFe(OH)₃の安定領域の境付近にあるものは, 逆様池底部の水である。底部では腐植土が沈積しており, 有機物が存在するので(1)式に示すような反応が起きていると考えられる。

窒素は還元的な環境になるとNO₃⁻は不安定で, 安定なN₂に変わる事が判る。一般に還元環境下では, 硝酸イオンを還元して窒素ガスに変わる(脱窒)反応が起こる⁴⁾。



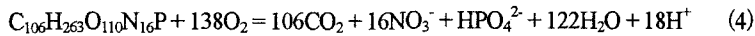
この反応は生物にとって必須の栄養素である硝酸イオンを, 生物学的に不活性な窒素ガスに変えてしまう。それは湖や川の栄養分のバランスにおいて重要である⁴⁾。図4.2では全てのプロットがN₂の安定領域にあることから, 逆様池流域では窒素はNO₃⁻よりもN₂の方が安定して存在できる事が判る。また逆様池底部では, (2)式の反応がかなり進んだ状態であると考えられる。

硫黄は還元的な環境になるとSO₄²⁻は不安定で, H₂SやHS⁻に変わる。図4.3では全てのプロットがSO₄²⁻の安定領域にあるので, 逆様池流域では硫黄はSO₄²⁻が安定な状態として存在している。しかし逆様池底部の水はEhが低いので比較的H₂S寄りにある事が判る。一般に還元環境下では, 硫酸イオンを還元して硫化水素を発生させる反応が起こる⁴⁾。



硫黄はシステイン, シスチン, メチオニンなどのアミノ酸の成分として生物の活性には欠かすことのできない元素である⁴⁾。しかし硫化水素は有毒ガスであり, 魚やその他の動物に対してきわめて有毒である⁷⁾。当地では, 腐植土層を攪乱すると硫化水素臭がして, (3)式のような分解反応が起きていると考えられる。また, 逆様池底部では2価の溶存鉄Fe²⁺が存在することと, 腐植土が黒色であった事から, 硫化水素と2価の鉄が硫化鉄FeSの沈殿を形成している可能性が高い。

このように、逆様池底層で鉄イオンが多いこと、硝酸イオン、硫酸イオンが少ないことは、酸化還元電位が底層で低いことが大きく関係していると考えられる。そこで、還元環境になる条件を考えてみる。池内では、次のような有機物の分解で酸素が使われる⁹⁾。



陸上と比べると水中では O_2 の供給が少ないので、より一層還元的な環境が形成されやすい。さらに逆様池では、多量に堆積した腐植土が分解することで、還元的な環境の形成が促進されていると考えられる。そこで図5に地上と水中での有機物の分解の違いを示す。図5に示すように、酸素が多く存在する地上ではバクテ

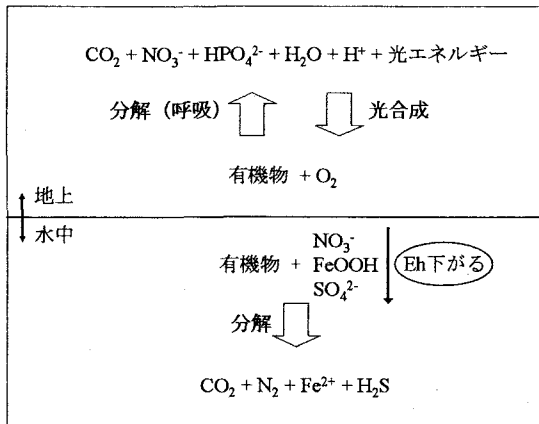


図5 地上と水中での有機物の分解の違い

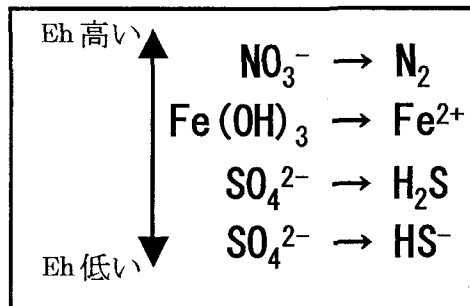


図6 反応の順序

リアの分解（呼吸）が有機物を NO_3^- や HPO_4^{2-} に変える。しかし酸素が少ない水中では、バクテリアの分解は酸素を使わずに有機物を CO_2 , N_2 , H_2S 等のガスに変え、 Fe^{2+} を溶出させる。逆様池では、 NO_3^- が検出されなかったこと、電位-pH 図から底層部では $Fe(OH)_3$ よりも Fe^{2+} の方が安定な状態であること、表層部から底層部にかけて SO_4^{2-} が減少していることを考え合わせると、図5の水中での反応（(1), (2), (3) 式）が起こっていると考えられる。

一般にこれらの反応は電子活量 pe^0 の高いものから順次起こる。その順序を図6に示す。まず脱窒が起き、次に鉄（II）イオンの溶出、最後に硫酸イオンの還元が起きる。つまり逆様池底層部では脱窒反応は既に起こっていると考えられる。また底層部では、 Fe^{2+} が溶出し、硫酸イオンは硫化水素に変わりつつある状態と考えられる。酸化還元電位が更に低いと考えられる腐植土の中では、 $Fe(OH)_3$ が Fe^{2+} に還元され、硫酸イオンは硫化水素ガスに変わり、あるものは Fe^{2+} と反応し硫化鉄 FeS となり沈殿し、またあるものは水中を通り大気中に出て行ったと考えられる。

次に、腐植質の吸着について考察する。一般に腐植質は中性付近で鉄などの陽イオンを吸着する。腐植土から生じる腐植質は流域全体でみられ、特に池内では底に腐植土が堆積し、腐植質が多いと考えられる。一方池の表層から底層にかけて Fe^{2+} 濃度が増加しており、池内では pH は中性で表層から底層にかけて腐植質が増えても Fe^{2+} 濃度は減少していない。よって Fe^{2+} 濃度は腐植質の吸着よりも腐植土の分解によって変化する Eh の低下により増加する。また一般に腐植質の pH が高いと NO_3^- の吸着は小さくなるが、逆様池流域では pH が 7 以上の条件でも NO_3^- は検出されておらず、腐植質の吸着によって NO_3^- が減少しているとは考えられない。

また、酸化還元電位が高くなれば硝化反応が起こる。例えば、逆様池土手下湿地 Sa-7 から最下流の水路 T-2 の間では、酸素が供給され Eh が上がっている。一方 2004 年 8 月中旬の調査で DO 濃度（及びその時の水温）を測定した。逆様池内 Sa-1 で 3.12mg/L (34.3℃), Sa-6 で 2.6mg/L (27.7℃), 様池土手下湿地 Sa-7 で 4.3mg/L (26.5℃), 水路 T-2 で 8.3mg/L (23.5℃) という値をとる。水温 23.5℃で DO 濃度 8.3mg/L をとると

いうことは、水路 T-2 ではほぼ溶存酸素が飽和しており、硝化菌が生存できる好気的環境といえる。これらのことから、アンモニウムイオンが硝酸イオンへ硝化された可能性がある。ここで腐植質からの硝酸イオンの脱着は、上述したとおり吸着による NO_3^- の減少が考えられないことから、もともと流域で検出されない NO_3^- が腐植質の吸着・脱着したとは考えられず、むしろ Eh の増加による硝化が主な原因だと考える。

4. まとめ

貧栄養な状態が維持されている原因として、池底に堆積している腐植土の分解が考えられる。腐植土が作り出す還元的な環境が、植物にとって必須の栄養分であるアンモニウムイオンや硝酸イオンを窒素ガスに変えて大気中に放出し、また硫酸イオンを硫化水素ガスに変え大気中に放出、もしくは還元状態になることにより溶出した 2 価の鉄と反応し、硫化鉄となって沈殿したと考えられる。こうして水中から栄養分が空気中に放出される、もしくは池底に沈殿し、その結果貧栄養な状態が維持されると考えられる。つまり貧栄養を好む水生植物を保全するには、腐植土が必要であることを考慮に入れて、浚渫の規模・頻度を計画していく必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 財団法人日本緑化センター：平成 14 年度 自然環境育成調査外業務委託報告書（案），p.9，2003
- 2) 武田育郎：水と水質環境の基礎知識，オーム社出版局，pp.61-63，2001
- 3) 溝口恵史，緒方京一，鈴木武彦，中島敦司，山田和司，養父志乃夫，中尾史郎，山田宏之：国営讃岐まんのう公園自然生態園内逆様池における自然再生実験，第 40 回環境工学研究フォーラム講演集，pp.126-128，2003
- 4) James I Drever：The Geochemistry of natural waters，2nd ed，Prentice-Hall，pp.299-301，p.304，pp.309-311，1988
- 5) 多賀光彦，那須淑子：地球の化学と環境 第 2 版，三共出版株式会社，pp.53-56，pp.124-125，1998
- 6) Andrews, Julian E (渡辺正 訳)：An Introduction to environmental chemistry，シュプリンガー・フェアラーク東京，p.264，1997
- 7) Horne, Alexander J. and Goldman, Charles R. (手塚泰彦 訳)：陸水学（原著第 2 版），京都大学学術出版会，pp.197-199，1999
- 8) 室賀英治，井伊博行，中島敦司：逆様池はなぜ貧栄養池なのか，第 59 回年次学術講演会講演会概要集，No.2-290，2004
- 9) 井伊博行：地下水および河川水中における窒素の移動形態，アゲールシンポジウム，土木学会水工学委員会，地球環境水理学小委員会，2004