有明海と博多湾の干潟底質中の有機物に関する研究

松原 英隆* 木村 健* 浦野 紘平**

Study of Organic Substances in Tideland Sediments of Ariake Sea and Hakata Bay

Hidetaka MATSUBARA*, Ken KIMURA* and Kohei URANO**

* New Japan Environmental Consulting Co., Ltd., 12-30 Nagaoka, 1-Chome Minami-ku, Fukuoka City 815-0075, Japan

** Graduate School of Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

Abstract

Acid-decomposable organic carbon, proteins, carbohydrates, and lipids were analyzed to identify the organic substances in tideland sediment. Proteins, carbohydrates and lipids were analyzed as amino acids, sugars and fatty acids, respectively, after acid hydrolysis. The following results were obtained from the analyses of the sediments in three tidelands of the Ariake Sea and two tidelands of Hakata Bay.

(1) The percentage of acid-decomposable organic carbon decreased from 47.9% at a 0~10cm depth to 29.9% at a 100~110cm depth in the analysis of sediments in the Ariake tideland; however, the total organic carbon did not change significantly. This result shows that most organic substances were not decomposed to carbon dioxide or methane, but changed to humic acid and kerogen under anaerobic conditions.

(2) The percentage of acid-decomposable organic carbon in sediments (0~10cm) of the Wajiro tideland under aerobic conditions was as high as 48.6%, however, that of the Imazu tideland under anaerobic conditions was as low as 27.5%.

(3) The relative concentrations of amino acids and sugars were almost the same for all sediments; therefore, the protein and carbohydrate structures in the tideland sediments were considered to be similar.

Key words:tideland sediments, acid-decomposable organic carbon, total organic carbon, aerobic conditions, anaerobic conditions

1. はじめに

海域における水環境を考えると、干潟の存在は非常に重要である。干潟は、潮流によって形成されるものであり、干潟による海水の浄化機能は非常に大きいと言われている。すなわち、1日2回長時間空気と接触して強い好気条件が形成され干潟は、顕著な微生物分解の場となっていると考えられる。干潟は大きく分類すると砂質干潟と泥質干潟とに分類することができる。一般には、砂質干潟は通気性がよく底生生物の生息環境に優れ、泥質干潟は通気性が悪いいため生息する底生生物の種類や個体数は少ないと考えられる。しかし、同じ泥質干潟に分類されても、例えば、有明海の干潟のように生息する生物の種類や個体数が多い場合もある。したがって、干潟底質の性質を明確にするための調査方法の確立が非常に重要である。干潟底質調査の際、物理学的には粒度分布の測定が最も有効と思われる。一方、化学的には、種々の化学反応の原因となる有機物の分析が重要であるため、

全有機炭素やCODの測定がしばしば利用されている。しかし、これらの方法では有機物または被酸化性物質の総量把握しかできず、底質中の有機物成分組成やそれらの性質に関する情報を得ることは、不可能である。

海域の生物活動によって生成したタンパク質、炭水化物、脂質は、生物の死後、水中あるいは底質中で微生物学的、化学的反応によって次第にフミン酸やケロージェンに変化していくと考えられている^{1~3)}。松原ら⁴⁾は、海底底質中のこれらの成分を分析することにより、底質環境を把握できるのではないかと考え調査を行なった。その結果、酸分解し難いフミン酸やケロージェンとは別の、酸で容易に分解する有機物(酸分解性有機物と表記)の割合が、好気状態の底質ほど多いことを見出した。

本研究では、生物相の明らかな違いから判断して、性質が異なることが予想される有明海と博多湾の干潟底質について、粒度分布の測定、全有機炭素、酸分解性有機炭素、酸揮発性硫黄の分析、および、酸分解性有機物の主体をなすと考えられるタンパク質、炭水化物、脂質の

* (株)新日本環境コンサルタント 〒815-0075 福岡市南区長丘1丁目12-30

** 横浜国立大学大学院環境情報研究院 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79番7号

分析により、干潟底質中の有機物に関する調査と干潟環境の状態把握を試みた。

2. 調査地点と試料採取方法

有明海および博多湾の干潟の調査地点を Fig.1 に示す。有明海は、北部の鹿島干潟（砂混じりの泥質干潟）、有明干潟（粘土質の泥質干潟）、堂面干潟（砂混じりの泥質干潟）の 3 ヶ所の干潟について調査した。また、博多湾は、和白干潟（砂質干潟）、今津干潟（シルト質の泥質干潟）の 2 ヶ所の干潟について調査した。

有明海の干潟のうち最も粘土分の多い有明干潟では、深さ 130cm までの底質の柱状採泥も行なったが、その他の 4 ヶ所の干潟では、表層から深さ 10cm までの底質を採取した。

3. 分析方法

有明干潟における柱状採泥試料については、全有機炭素、酸分解性有機炭素について分析した。5 ヶ所の干潟の表層から 10cm までの試料については、粒度分布の測定、全有機炭素、酸分解性有機炭素、酸揮発性硫黄の分析およびアミノ酸類、単糖類、脂肪酸類の分析を行なった。以下に、測定方法、分析方法を示す。

3.1 粒度分布の測定

土質試験の方法と解説（土質工学会）⁵⁾ の粒度試験方法に従って分析した。

3.2 全有機炭素（TOC）の分析

有機物のほとんどは微細粒子に付着して存在し、また、大きな粒子を含む試料は分析の際に試料の均一性が悪くなるため、底質は、凍結乾燥後 0.106mm のふるいに通した。この底質試料 100mg を白金ボートに採取し、これに、TOC の定量の際に妨害となる貝殻等に含まれる炭酸カルシウムを除去するため、1M 塩酸で脱炭酸処理し

た。塩酸は、二酸化炭素の発生が止まるまで 1 滴ずつ滴下した。このように前処理した白金ボート中の試料を 110℃で 1 時間乾燥させた後 CHN 分析装置（Yanaco CHN CORDER MT-5）で定量した。

3.3 酸分解性有機炭素（ADOC）の分析

凍結乾燥試料 4g を 50ml のガラスアンプルに入れ、これに 6M 塩酸 40ml を加えた後窒素ガス置換して密封した。110℃の恒温室で 24 時間反応させ、底質中の酸分解性有機物を抽出した。室温まで放冷後、アンプル内容物の全量を 100ml の遠沈管に移し、10 分間遠心分離（2000r.p.m）した。上澄水は 100ml のメスフラスコに移した。沈殿物は 1M 塩酸 20ml を加えて攪拌洗浄し再度遠心分離した。この塩酸洗浄は 2 回行い、遠心分離後の上澄水は先の 100ml メスフラスコに移しメスアップした。塩酸溶液中の有機炭素量を有機炭素分析装置（島津 TOC500）で定量し、ADOC 量を求めた。

3.4 酸揮発性硫黄（AVS）の分析

AVS は、底質調査方法とその解説（環境庁水質保全局水質管理課編）⁶⁾ によって分析した。

3.5 タンパク質、炭水化物、脂質の分析

タンパク質、炭水化物、脂質はそれぞれの方法で加水分解し、アミノ酸類、単糖類、脂肪酸類とした後、松原らの方法⁴⁾ で定量した。分析方法の概略を次に示す。

3.5.1 アミノ酸類の分析方法

- (1) 底質 100mg を 6M 塩酸で 24 時間加水分解
- (2) 内部標準物質として DL-アラニン d₄ と DL-フェニルアラニン d₈ を添加
- (3) アミノ酸類を陽イオン交換樹脂に吸着
- (4) 7M アンモニア水で溶離
- (5) C18 カラムによる非極性妨害物質の除去
- (6) カルボキシル基のブチル化
- (7) アミノ基のヘプタフルオロブチル化
- (8) GC/MS（日本電子 SX-102A）で分析

3.5.2 単糖類の分析方法

- (1) 底質 100mg を 1M 塩酸で 7 時間加水分解
- (2) 内部標準物質としてイノシトールを添加
- (3) 陽イオン交換樹脂で陽イオンの除去
- (4) C18 カラムによる非極性妨害物質の除去
- (5) 水素化ホウ素ナトリウムによる還元
- (6) 無水酢酸によるアシル化
- (7) GC/MS（日本電子 SX-102A）で分析

3.5.3 脂肪酸類の分析方法

- (1) 底質 100mg を 0.5M 水酸化カリウム（メタノール溶液）により 2 時間加水分解
- (2) 内部標準物質としてパルミチン酸 d₃₁ とステアリン酸 d₃₅ を添加
- (3) n-ヘキサンによる非極性妨害物質の除去
- (4) 酸性水溶液とし、n-ヘキサン/ジエチルエーテル（9:1）で抽出
- (5) 2% 硫酸メタノールでメチル化
- (6) GC/MS（日本電子 SX-102A）で分析

4. 結果と考察

4.1 酸分解性有機物

底質中の有機物は、タンパク質、炭水化物、脂質、お

Fig.1 Sampling points of the sediments in the tidelands of the Ariake Sea and Hakata Bay
①Kasima tideland, ②Ariake tideland, ③Domen tideland, ④Wajiro tideland, ⑤Imazu tideland

Table 1 Vertical change in total organic carbon, acid decomposable organic carbon and acid volatile sulfide in the Ariake tideland sediment

Depth of sediment	TOC (mg·g ⁻¹)	ADOC (mg·g ⁻¹)	ADOC (%)	AVS (mg·g ⁻¹)
0~10 cm	19.0	9.0	47.4	0.42
10~20	16.9	7.4	43.8	0.74
20~30	16.2	6.5	40.1	0.83
30~40	16.0	6.4	40.0	0.95
40~50	15.8	6.5	41.1	0.84
50~60	16.4	6.2	37.8	0.87
60~70	16.4	6.1	37.2	0.89
70~80	16.5	6.1	37.0	0.57
80~90	17.2	5.9	34.3	0.60
90~100	16.3	5.3	32.5	0.54
100~110	18.4	5.5	29.9	0.48
110~120	18.2	5.5	30.2	0.42
120~130	17.9	5.5	30.7	0.45

TOC : Total organic carbon

ADOC : Acid decomposable organic carbon

AVS : Acid volatile sulfide

よび腐植物質のフルボ酸、フミン酸、ケロージェンとこれらの前駆物質に分類することができる¹⁾。フミン酸やケロージェンは底質中の有機物の最終生成物であり、酸性で安定かつ不溶性の有機物である。フミン酸とケロージェンの違いは、アルカリ性での溶解の有無にあり、溶解するのがフミン酸である。酸分解性有機物には、酸性で容易に加水分解されるタンパク質、炭水化物、脂質、および、酸性で溶液として存在するフルボ酸等が含まれることになる。したがって、底質中の有機物は、大まかには酸分解性有機物とフミン酸、ケロージェンに分類することができる。すなわち、酸分解性有機物は、フミン酸やケロージェンに比較して微生物学的、化学的に不安定な化合物であると言える。

柱状採泥した有明干潟の底質を厚さ 10cm の幅で深さ 130cm まで分割し、TOC と ADOC について層毎に分析した結果を Table 1 に示す。TOC は深度に伴う減少傾向は見られないが、ADOC は減少傾向が見られた。さらに ADOC の割合 (ADOC%) について見てみると、深度 0~10cm の 47.9% から深度 100~110cm の 29.9% まで変化し、深度が深くなるほど小さくなる傾向が顕著に認められた。

ここで、養殖場下に堆積した栄養に富んだ有機物は、好気状態でバクテリアや微生物によってその大部分が消費、分解されるという報告⁷⁾があるが、一方では、一般海域で既に海底に堆積している汚泥中でイトゴカイ (*Capitella sp.1*) を飼育してもその底質中の有機物を利用してイトゴカイは増殖できないことが報告⁸⁾されている。松原ら⁴⁾は、博多湾奥部の底質にゴカイ (*Neathes Japonica*) を投入して 8 ヶ月間飼育しても、底質中の有機物は成分および含有量ともにほとんど変化しなかったと報告している。このときゴカイは 1/4 まで減少している。また、Fukushima ら⁹⁾は、プランクトン (*Microcystis SP.*) の死がいと好気状態で 7 年間放置してもフミン酸やケロージェンは生成しなかったと報告している。

以上の報告から、栄養に富んだ有機物は好気状態で速やかに分解されるものが多いが、分解されにくい有機物

Table 2 Total organic carbon, acid decomposable organic carbon and acid volatile sulfide in the sediment of the tidelands of Ariake Sea and Hakata Bay

Sampling point	TOC (mg·g ⁻¹)	ADOC (mg·g ⁻¹)	ADOC (%)	AVS (mg·g ⁻¹)
Kasima Tideland	17.0	8.2	48.2	0.15
Ariake Tideland	19.0	9.0	47.4	0.42
Domen Tideland	8.4	3.9	46.4	0.07
Wajiro Tideland	18.5	9.0	48.6	0.02
Imazu Tideland	21.1	5.8	27.5	0.93

も一部存在すること、そしてこれらの有機物は好気状態ではフミン酸やケロージェンに変化しにくいものと考えられる。しかし、AVS が 0.42mg·g⁻¹ 以上で嫌気状態¹⁰⁾にある有明干潟底質の深度別分析の結果 (Table 1) では、深度に伴う TOC の変化は見られないが、ADOC% は減少していることから、底質中の酸分解性有機物は、嫌気状態でフミン酸やケロージェンに変化すると推察される。

松原ら⁴⁾は、博多湾の海海底質調査で、TOC 中の ADOC% が、湾奥部の 35.3% から湾口部の 43.6% まで変化したことから、ADOC% が底質の嫌気性の強さに関連があるのではないかと推察した。本研究の表層 (0~10cm) の干潟調査 (Table 2) で、博多湾の今津干潟表層の ADOC% は 27.5% と低い値であったが、他の 4 ヶ所の干潟表層の ADOC% は 46.4% から 48.6% と高い値を示した。ここで、AVS を測定したところ、Table 2 に示すように、今津干潟表層は 0.93mg·g⁻¹ と非常に高く、強い嫌気性であることが分かった。鹿島干潟、和白干潟、堂面干潟の表層の AVS は低かった。また、有明干潟表層は、0.42mg·g⁻¹ で今津干潟表層の 50% 以下であった。これらのことから、底質中の酸分解性有機物は、強い嫌気状態ほど速やかにフミン酸やケロージェンに変化していくものと考えられる。

次に粒度分布 (Fig. 2) と底質の好気性、嫌気性との関連について考察した。和白干潟は、粒径 0.2mm 以上の粒子がほとんどの砂質干潟で、空気が浸透しやすく好気状態にあると考えられる。一方、今津干潟表層は、粒径 0.075mm 以下のシルト質が 60% を占め、空気が遮断されるため強い嫌気状態にあると推察される。ところが、有明干潟表層は今津干潟表層よりさらに微細な粒径 0.005mm 未満の粘土質を 70% 程度含むため、空気が底質中にほとんど浸透しないと考えられる。しかし、有明干潟表層は、AVS が 0.42mg·g⁻¹ で、AVS が 0.93 mg·g⁻¹ の今津干潟表層ほど嫌気性でなかった。ちなみに、有明干潟において今津干潟表層と同程度の AVS となるのは 30cm 以深であった。このように有明干潟表層の AVS が今津干潟表層ほど高濃度でない理由は、有明海特有の大きな干満の差と、超微細粒子で沈降しにくい底質の性質により、海水が底質中へ浸透しやすいためと考えられる。

4.2 タンパク質、炭水化物、脂質

タンパク質はアミノ酸類に、炭水化物は単糖類に、脂質は脂肪酸類に加水分解した後分析した。それぞれの干潟のアミノ酸類、単糖類、脂肪酸類の単位底質重量あたりの炭素換算総濃度 (mgC·g⁻¹) を Table 3 に示す。

Fig. 2 Particle size distributions of sediments in five tidelands

Table 3 Total concentrations($\text{mgC} \cdot \text{g}^{-1}$) of amino acids, sugars and fatty acids in the sediment of five tidelands

Sampling point	Amino Acids	Sugars	Fatty Acids
Kasima Tideland	3.87	0.94	0.072
Ariake Tideland	3.80	1.06	0.081
Domen Tideland	2.33	0.56	0.064
Wajiro Tideland	6.19	0.90	0.074
Imazu Tideland	2.69	0.72	0.109

また、各干潟におけるアミノ酸類、単糖類、脂肪酸類の成分毎の炭素換算濃度 ($\text{mgC} \cdot \text{g}^{-1}$) を Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 に示す。総濃度 (Table 3) で見ると、アミノ酸類は $2.33 \sim 6.19 \text{mgC} \cdot \text{g}^{-1}$ 、単糖類は $0.56 \sim 1.06 \text{mgC} \cdot \text{g}^{-1}$ 、脂肪酸類は $0.064 \sim 0.109 \text{mgC} \cdot \text{g}^{-1}$ と干潟によって

Fig. 3 Concentrations($\text{mgC} \cdot \text{g}^{-1}$) of amino acids in the sediment of five tidelands

差が認められた。ところが、それぞれの成分の比率に注目すると、アミノ酸類 (Fig. 3) や単糖類 (Fig. 4) は、有明海の干潟3地点、博多湾の干潟2地点ともほぼ同じ組成比を示し、地点毎、海域毎の差はあまり認められなかった。しかし、脂肪酸 (Fig. 5) は、濃度が低く、

Fig. 4 Concentrations ($\text{mgC} \cdot \text{g}^{-1}$) of sugars in the sediment of five tidelands

ミリスチン酸(C14:0)、ペンタデカン酸(C15:0)、パルミチン酸(C16:0)について類似性が見られる程度であった。

このように、海域が異なり、底質の性質が異なるにも関わらず、アミノ酸類、単糖類の組成比がほぼ同じであったことから、水中で酸化分解を受けた後の準安定状態

Fig. 5 Concentrations ($\text{mgC} \cdot \text{g}^{-1}$) of fatty acids in the sediment of five tidelands

にある干潟底質中のタンパク質や炭水化物は類似した構造を有していると推察される。

5ヶ所の干潟の表層(0~10cm)および有明干潟の深層(100~110cm)のTOC中のアミノ酸類、単糖類、脂肪酸類の割合(C%)およびADOC%をTable 4に示す。

Table 4 Carbon percentages of amino acids, sugars, fatty acids and ADOC for TOC in the sediments of five tidelands

Sampling point	Amino A. (%)	Sugars (%)	Fatty A. (%)	ADOC (%)
Kasima (0~10cm)	22.8	5.53	0.42	48.2
Ariake (0~10)	20.0	5.58	0.43	47.4
Ariake (100~110)	13.4	3.68	0.45	29.9
Domen (0~10)	27.7	6.67	0.76	46.4
Wajiro (0~10)	33.5	4.92	0.40	48.6
Imazu (0~10)	12.7	3.41	0.52	27.5

鹿島、有明、堂面および和白干潟表層の TOC 中のアミノ酸類と単糖類の合計は、25.6~38.4%で、これらの干潟の ADOC%は、46.4~48.6%であるのに対し、有明干潟深層（100~110cm）や今津干潟表層のアミノ酸類と単糖類の合計は 17.1, 16.1%, ADOC%は 27.5, 29.9%であり、タンパク質と炭水化物を多く含む底質は、酸分解性有機物も多く含み、一方、タンパク質と炭水化物の含有量が少ない底質は、酸分解性有機物の含有量も少なかった。また、いずれの底質においても ADOC 中のアミノ酸類と単糖類の合計量は、ADOC の 50%以上であった。

このように、底質中のタンパク質と炭水化物が酸分解性有機物と同じ挙動を示し、また、酸分解性有機物の 50%以上をタンパク質と炭水化物が占めることから、干潟底質中では、タンパク質と炭水化物の反応（メイラード反応¹¹⁾）が主体となってフミン酸やケロージェンが生成すると推察される。そして、メイラード反応は強い嫌気状態によって加速されると考えられる。

5. ま と め

有明干潟の深さ 130cm までの深度別調査および有明海の干潟 3 地点と博多湾の干潟 2 地点における表層（0~10cm）の調査から以下のことが明らかとなった。

- 1) 有明干潟を表層から深度 130cm まで層別に分析したところ、TOC は深度による濃度変化は認められなかったが、ADOC%は深度が深くなるほど減少した。このことから、酸分解性有機物は、底質中では嫌気状態でフミン酸やケロージェンに変化していくと推察される。
- 2) 砂質干潟で、好気状態にある和白干潟表層の ADOC%は 48.6%と高かった。一方、シルト質干潟で、強い嫌気状態にある今津干潟表層の ADOC%は 27.5%と非常に低かった。
- 3) 粘土質の有明干潟表層の ADOC%は 47.9%と高かったが、これは、有明干潟表層が今津干潟表層ほど強い嫌気状態にはないためと推察される。その理由としては、有明海特有の大きな干満の差と、超微細粒子で沈降しにくい底質の性質による、海水の底質中へ浸透しやすさが考えられる。

4) 干潟底質中のアミノ酸類、単糖類のそれぞれの組成比について、干潟による差は認められなかった。したがって、干潟底質中のタンパク質、炭水化物の構造は類似していると考えられる。

5) タンパク質と炭水化物の反応を主体としてフミン酸やケロージェンが生成する“メイラード反応”は、強い嫌気状態によって加速されると考えられる。

謝 辞

本論文作成にあたり多大な御協力をいただいた、(株)新日本環境コンサルタントの清水直也君、森下友博君に深謝致します。

(原稿受付 2003 年 10 月 8 日)

(原稿受理 2004 年 3 月 2 日)

参 考 文 献

- 1) 山本修一、石渡良志 (1981) 河川および湖底堆積物中の高分子有機物（ケロージェン）の化学的特徴、地球化学, 15, 60-69.
- 2) Okitani, A., Cho, R. K and Kato, H. (1984) Polymerization of lysozyme and impairment of its amino acid residues caused by reaction with glucose, *Agric. Biol. Chem.*, 48, 1801-1808.
- 3) Yamamoto, S. and Isiwatari, R. (1992) A study of the formation mechanism of sedimentary humic substances. III, *The Science of Total Environment*, 117/118, 279-292.
- 4) 松原英隆、上田英弘、木下誠、浦野紘平 (2002) 底質中の有機物の分類方法に関する研究、水環境学会誌, 25, 104-111.
- 5) 土質工学会 (1990) 土質試験の方法と解説, pp. 54-67.
- 6) 日本環境測定分析協会 (1996) 底質調査方法とその解説, pp156.
- 7) 佐々木良、押野明夫 (1997) ギンザケ養殖漁場下における堆積有機物とベントス分布態様、宮城県気仙沼水産試験場研究報告, 15, 61-67.
- 8) 堤裕昭、濱田健一郎、上田直子、山田真知子、藤木智子、中村仁美、和田育子、徳田貴子、門谷茂 (1998) 富栄養化した水域の生態学的環境修復—北九州市洞海湾を例として—*Capitella sp. 1* (イトゴカイ、多毛類)を用いた洞海湾湾奥部の底質環境の修復、環境科学会誌, 11, 421-429.
- 9) Fukusima, K., Yamamoto, S., Uzaki, M., Morinaga, S., and Isiwatari, R. (1987) Characterization of the microbial degradation products of a submerged plant with particular reference to the production of the kerogen-like material, *Chemical Geology*, 64, 169-179.
- 10) 西村昭史、井上美佐 (2001) 魚類養殖場環境保全調査事業、三重県科学技術振興センター水産技術センター事業報告, 2000, 124-127.
- 11) 山本修一、石渡良志 (1986) ケロージェン生成に対する“メイラード反応”仮説と検証：タンパク質と炭水化物のメイラード反応におけるアミノ酸の挙動について、*Res. Org. Geochem.*, 5, 63-66.