有明海奥部底質における吸着態 NH_4^+ の季節変化とその影響因子

Seasonal Variation of NH_4^+ Adsorption in Bottom Sediments and its Influence Factor in the Inner Area of the Ariake Bay

郡山益実¹・荒木啓輔²・伊藤祐二³・片野俊也⁴・石谷哲寛⁵

Masumi KORIYAMA, Keisuke ARAKI, Yuji ITO, Toshiya KATANO and Tetsuhiro ISHITANI

The seasonal variation of sediment adsorption of NH_4^+ in the inner area of the Ariake Bay was investigated during June, 2010-May, 2011. The adsorbed NH_4^+ -N concentration between sampling sites was closely related to the mud content in sediments. The amounts of NH_4^+ -N adsorbed onto the sediment particles were found to account for approximately 80 - 90% of the total amounts of NH_4^+ -N (dissolved + adsorbed NH_4^+ -N) in sediments throughout the year. The sediment environmental factors that affect the adsorption coefficient (K^*) were determined using a stepwise multiple regression analysis. As a result, we found that redox potential at St1 (muddy sediment) and mud content at St2 (sand-muddy sediment) had an important effect on K^* , respectively.

1. はじめに

有明海における窒素やリンなどの栄養塩動態は、海域の基礎生産や、赤潮及び貧酸素水塊発生などの水質環境の異変と密接に関連する。有明海奥部の水柱栄養塩濃度は、基本的には夏季に高く、冬季に低い(石谷ら, 2012)。しかし、これまでの年間を通じた現地調査や栄養塩フラックス実験より、出水期以降の有明海奥部の栄養塩動態、特にDIN濃度の変動には、底泥からの NH_4^+ 溶出が重要な役割を果たすものと考えられ(郡山ら, 2012; Koriyamaら, 2013)、底泥内の NH_4^+ 動態の解明は、海域の栄養塩溶出過程を考える上で重要である。

ところで、底泥中の NH_4^+ の存在形態には、間隙水中に溶存している形態(溶存態)と底泥土粒子に吸着している形態(吸着態)に大別され、両者の間には一定の平衡関係が成立している。したがって、底泥からの NH_4^+ 溶出により溶存態 NH_4^+ 濃度が変化した場合、吸着平衡を維持するように NH_4^+ は底泥土粒子と間隙水間を吸脱着すると考えられ(余湖・那須, 1982)、このような吸着態 NH_4^+ の挙動を明らかにすることは、 NH_4^+ 溶出機構を解明する上で重要である。これまでに、有明海底質中の吸着態 NH_4^+ に関する研究は幾つか見られる。例えば、徳永ら(2006, 2007)は、熊本沿岸や有明海奥部の干潟底質中の全 NH_4^+ 現存量に占める吸着態 NH_4^+ の割合は7~9割であり、底質による NH_4^+ の吸着が栄養塩溶出過程において

重要な役割を果たすことを示唆した。また、手塚ら(2012, 2013)は、諫早湾調整池内外における底質中の吸着態 NH_4^+ 現存量の空間的分布を明らかにし、さらに、潮受け堤防排水門の開放に伴う底質の巻き上げにより、吸着態 NH_4^+ が放出され赤潮発生が助長される可能性を示唆した。これらの研究は、現地調査や室内実験により、底質中の吸着態 NH_4^+ の挙動は、海域の栄養塩環境に影響を及ぼす主要な素過程の1つであることを明らかにした大変重要で有意義な研究であるが、有明海奥部底質における吸着態 NH_4^+ 量の季節変化やその変動特性は今だ十分明らかにされていない。

本研究では、有明海奥部に泥質と砂泥質の2地点に調査区を設置し、年間を通じた現地調査を行い、底質内の物理環境や形態別の NH_4^+ 現存量の季節変化を明らかにする。次いで、統計的解析により吸着態 NH_4^+ の変動特性に影響を及ぼす底質環境について検討、考察することを目的とする。

2. 現地調査及び分析の概要

2010年6月~2011年5月に毎月1回、有明海奥部に設定した泥質(St1)と砂泥質(St2)の2地点(図-1)で大潮の満潮時に調査を実施した。現地調査は、多項目水質計(AAQ1186-H, アレック電子)を用いて、塩分、海水温、溶存酸素(DO)濃度、クロロフィル蛍光及び濁度の鉛直分布を測定した。また、ダイバーにより複数の底質コア(内径56mm, 長さ50cm)を採取後、船上でそのうちの1本の底質コアを層別(表層~2cmは1cm間隔及び2~10cmは2cm間隔の計6層)に切り分け、各層の酸化還元電位(Eh)及び泥温を測定した。残りの底質コアについては、密栓して持ち帰り、速やかに実験室におい

---

1 正会員 博(農) 佐賀大学准教授全学教育機構
2 農修 佐賀大学大学院農学研究科
3 正会員 博(農) 佐賀大学低平地沿岸海域研究センター
4 博(理) 佐賀大学低平地沿岸海域研究センター
5 博(農) 佐賀大学大学院農学研究科

て各層の底質サンプルを採取し、水質及び底質分析に供した。

底質コア内の間隙水（溶存態）は、各層の底質サンプルを遠心分離（4000rpmで5分間）にかけ上澄み液を抽出した。抽出した上澄み液は0.45 μ mのメンブランフィルターで濾過し冷凍保存した。後日、これらを解凍しオートアナライザー（SWAAT, BLTEC）を用いてNH₄⁺-N, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N及びPO₄³⁻-P濃度の定量分析を行った。

底質コア内の土粒子に吸着しているNH₄⁺-N濃度の定量化は、徳永ら（2007）の方法に準じてKCl抽出法で行った。まず、間隙水を取り除いた各層の底質サンプル（乾燥重量約2g）を遠心チューブに詰めた。これに2mol/lに用事調整したKCl水溶液を30ml加えて、ネオシェーカー（NS-LR, ASONE）により200rpmで20分間振動させ、底質土粒子に吸着したNH₄⁺をKCl水溶液中に抽出させた。このKCl水溶液を0.45 μ mのメンブランフィルターで濾過し冷凍保存した。本研究では、底質サンプルの土粒子に吸着した全てのNH₄⁺を抽出するため、抽出操作の繰り返し回数を予備実験より5回とした。冷凍保存した吸着態NH₄⁺のサンプル水は後日解凍し、オートアナライザーにより抽出したNH₄⁺-N濃度の定量分析を行った。

底質は、含泥率、含水率、有機態炭素（TOC）及び全窒素（TN）の分析を行った。ここで、底質中のTOCの前処理として、採取した底質試料を乾燥後メノウ乳鉢で磨砕し、1NのHClを添加して試料中の炭酸カルシウムを処理した。前処理した底質のTOC及びTNの測定は、CHNコーダ（JM-10, J-Science LAB）を用いて分析を行った。

3. 結果及び考察

(1) 底質環境

図-2及び3は、St1及びSt2における底質Ehの鉛直分布と底質の含泥率、TOC及びTN含有量の季節変化を表したものである。なお、ここで底質の含泥率、TOC及びTN含有量は底質表層～10cmの平均値である。図示されるように、St1における底質のEhは、6月から徐々に低下し、7～10月の底質は全体的に-43.2～-141.0mV（表層～10cmの平均値）と還元的状態が卓越した。そして、11

月以降、底質は表層部から酸化的層が徐々に拡大し、冬～春季において底質Ehの平均値は+9.8～+63.9mVと酸化的状態の層に遷移した。一方、St2の底質の酸化還元環境は、St1と同様の季節変化を示した。しかし、St2における7～10月の底質Ehは、平均-52.4～+7.9mVであり、St1のそれと比較して夏～秋季における底質の顕著な還元化は見られなかった。

St1とSt2における底質TOC及びTN含有量は、いずれも統計的に有意な差が見られ、St1のTOC及びTN含有量はSt2のそれより約2.4倍高かった。これは両地点における含泥率の差異を反映したためである。すなわち、St1の含泥率は年間を通して86.2～98.6%を推移するのに対し、St2は出水期を除き21.8～46.3%の範囲で変動し、St1の含泥率がSt2のそれより高いためである。また、St1のTOC及びTN含有量は、出水期とノリ養殖期に増加する季節変化を示した。これは、出水やノリ養殖により海底への有機物供給量が増加したためと考えられる。しかし、それ以外の4月にSt1のTOCとTN含有量は増加した。この原因については今のところ不明である。一方、St2のTOC及びTN含有量は、出水期に増加するが、それ以外の期間はそれぞれ5.36mg/g及び0.66mg/g前後を推移した。この出水期におけるTOC及びTN含有量の増加は、出水に伴って微細な土粒子が海底に堆積し、含泥率が94.7%と大きく増加したためである。

このことから、St2の底質は出水期における微細土粒子の堆積量に大きく左右されるものと考えられる。なお、

図-1 調査海域の海底地形と測点

図-2 St1及びSt2における底質Ehの鉛直分布

8月のSt2における底質上層部には、出水期（7月）に堆積した微細土粒子が残留しているため、底質コアの上層と下層の含泥率に差異が見られたが、それ以外の期間では、両地点共に含泥率の鉛直分布は概ね一様であった。

(2) 溶存態及び吸着態 NH_4^+ -N濃度

図-4は、St1及びSt2における底質中の溶存態及び吸着態 NH_4^+ -N（Dis. NH_4^+ -N及びAds. NH_4^+ -N）濃度の平均値（底質表層～10cm）と鉛直分布の季節変化を表わしたものである。St1で4月にDis. NH_4^+ -N濃度の平均値が大きく増加するものの、全体的に見て両地点のDis. NH_4^+ -N濃度は、夏～秋季に増加し、冬季に減少した。しかし、両地点のDis. NH_4^+ -N濃度の平均値の間には統計的な差異が見られ、St1のDis. NH_4^+ -N濃度はSt2のそれの約3.2倍高かった（St1：4723.90 $\mu\text{mol/l}$ ，St2：1460.00 $\mu\text{mol/l}$ ）。このような地点間のDis. NH_4^+ -N濃度の差は、主に底質の有機物含有量の大小によるものと考えられる。また、Dis. NH_4^+ -N濃度の季節的な鉛直分布は、St1の秋季（9～11月）において底質中層付近で高くなる分布性を示したが、基本的には両地点共にDis. NH_4^+ -N濃度は底質表層から深さ方向に増加する分布傾向を示した。

St1のAds. NH_4^+ -N濃度の平均値と鉛直分布は、Dis. NH_4^+ -N濃度のそれらと同様の季節変化を示し、両者の間には高い正の相関性が見られた（ $R^2=0.83$ ）。また、両地点におけるAds. NH_4^+ -N濃度の平均値にもDis. NH_4^+ -N濃度と同様に統計的な差異が見られ、St1のAds. NH_4^+ -N濃度はSt2の

図-3 St1及びSt2における底質の含泥率、TOC及びTN含有量の季節変化（底質表層～10cmの平均値）

図-4 St1及びSt2における溶存態及び吸着態 NH_4^+ -N濃度の平均値（底質表層～10cm）及び鉛直分布の季節変化

図-5 St1 及び St2 における底質中の吸着態 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の存在割合の季節変化

その約 4.8 倍であった (St1: $1.60 \mu\text{mol/g dry}$, St2: $0.33 \mu\text{mol/g dry}$). このような地点間の $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の差は、主に含泥率の違いによるものと考えられる。すなわち、 NH_4^+ の吸着に対して粒径の小さい粘土やシルトが重要になるため (徳永ら, 2006), 含泥率の高い St1 の $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は高くなるものと推察される。一方, St2 の $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の平均値は、夏～秋季において $\text{Dis.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と異なる変動傾向を示した。すなわち、夏～秋季 (7～10 月) において、 $\text{Dis.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は $200 \mu\text{mol/l}$ 前後を推移しているのに対して、 $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は、出水期 (7 月) に $1.08 \mu\text{mol/g dry}$ と急増するが、それ以降は徐々に減少した。このような St2 における $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の変動は、含泥率の変動 (図-3) と対応した。すなわち、出水期 (7 月) に微細土粒子が海底に堆積し含泥率が急増するため、底質の NH_4^+ 吸着能が増大し、 $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度が増加したと考えられる。したがって、St2 における $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の季節変化は、基本的に含泥率の変動に大きく依存するものと推察される。

次に、St1 及び St2 における $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 現存量と $\text{Dis.NH}_4^+\text{-N}$ 現存量との比較を行う。ここで、徳永ら (2006) にならない、海水の比重を 1.025 (g/ml) と仮定すると、St1 及び St2 における $\text{Dis.NH}_4^+\text{-N}$ 現存量は、それぞれ $0.017 \sim 0.914$ 及び $0.001 \sim 0.221 \mu\text{mol/g dry}$ と見積もられた。図-5 は、両地点における底質の全 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 現存量に占める $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 現存量の存在割合の鉛直分布の季節変化を表わしたものである。いずれの季節においても、底質全層において $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 現存量の占める割合は 8～9 割と高く、年間を通して底質に現存する NH_4^+ の大部分は、吸着態の形態で存在することが明らかにされた。

(3) 吸着係数と底質環境

St1 及び St2 における各月の $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ と $\text{Dis.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の間には正の相関性が見られ (図-6), 両者の関係は次式のような近似直線で表わされる (徳永ら, 2007)。

図-6 St1 及び St2 における底質中の吸着態 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 ($\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$) と溶存態 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 ($\text{Dis.NH}_4^+\text{-N}$) の関係 (2010 年 6 月, 2011 年 1 月)

図-7 St1 及び St2 における吸着係数 (K^*) の季節変化

$$Q = K^* \cdot C + q \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 Q は $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 ($\mu\text{mol/g dry}$), K^* は吸着係数 (l/g dry), C は $\text{Dis.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 ($\mu\text{mol/l}$), q は底質土粒子に固定された $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度 ($\mu\text{mol/g dry}$) である。

図-7 は、両地点における K^* の季節変化を表したものである。図示されるように、St1 の K^* は、4 月を除いて夏～秋季に高く、冬季に低くなる季節変化が見られた。一方、St2 の K^* は、夏季 (7 月) に高いが、それ以外の月は 0.002 l/g dry 前後を推移した。 K^* は底質土粒子と間隙水間の NH_4^+ の平衡状態に依存し、その変化は底質環境によって変動すると推察される。そこで、底質の環境因子 (塩分、泥温、Eh、含泥率、TOC 及び TN 含有量) と K^* の関連性についてステップワイズ法による重回帰分析により評価した。なお、ここで、塩分データは、多項目水質計で測定した海底近傍の海水塩分の値を用い、その他の底質データは、底質表層～10cm の平均値を用いた。解析した結果、調査期間において St1 は Eh が、St2 は含泥率が K^* と有

意な相関関係であった。徳永ら（2007）は、 K^* の塩分依存性に関する実験を行い、塩分が淡水に近い領域（塩分が0～10）において、 K^* は塩分の増加に伴い大きく減少するが、塩分が20以上だと K^* の変動幅は小さくなることを明らかにした。本調査期間における海底近傍の海水塩分は27～30の範囲で変動することから、底質中の塩分変動が K^* に及ぼす影響は小さいものと推察される。また、Morse and Morin（2005）は、 K^* と酸化還元環境との関連性について検討し、還元的状態の K^* は酸化的状态のそれより2倍程度高いことを実験的に明らかにした。本研究においても、底質の酸化還元環境が大きく変動するSt1において（図-2）、 K^* とEhは有意な負の相関関係があり、還元化が顕著な夏～秋季の K^* は、酸化的状态が発達する冬～春季のそれより約1.7倍高かった。このことから、還元的層（夏～秋季）と酸化的層（冬～春季）に底質環境が大きく遷移するSt1では、Ehが K^* の変動に影響を及ぼす重要な因子の1つであると推察される。一方、St2においては、St1ほど夏～秋季における底質の顕著な還元化は見られないが、 $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度を左右する含泥率の変動は大きい。すなわち、St2では、出水期に微細な土粒子が堆積するため、含泥率が急増し底質の NH_4^+ 吸着量が增大するが、それ以降は含泥率の低下に伴い NH_4^+ 吸着量も減少する（図-3, 7）。このことから、St2における K^* の季節変化には、含泥率の大きな変動に伴う底質の NH_4^+ 吸着能の変動が密接に関連しているものと推察される。

今後、このような K^* の変動特性が、有明海底質中の NH_4^+ 溶出過程に果たす役割を明らかにし、吸脱着特性を考慮した NH_4^+ 溶出のモデル化を行う予定である。

4. まとめ

本研究によって得られた主な知見は、以下のように要約される。

- (1) St1における底質中の $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は $\text{Dis.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と強い正の相関性が見られ、基本的には夏～秋季に高く、冬季に減少する季節変化を示した。一方、St2における底質中の $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は、出水期の含泥率の急増に伴い増大し、それ以降、含泥率の低下に伴い減少する季節変化を示した。
- (2) 両地点における底質中の全 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 現存量に占める $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 現存量の割合は年間を通して8～9割であり、底質内に多量の NH_4^+ が吸着態の形態でストックされていることが明らかにされた。

- (3) 底質内の $\text{Ads.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度と $\text{Dis.NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の近似直線より K^* を算出し、その季節変化に影響を及ぼす底質環境を重回帰分析より評価した。その結果、St1ではEhが、St2では含泥率が K^* と有意な相関性があることが明らかにされた。すなわち、還元的層（夏～秋季）と酸化的層（冬～春季）に底質環境が大きく変動するSt1（泥質）ではEhが、出水期の含泥率の急増に伴い底質の NH_4^+ 吸着量が增大するSt2（砂泥質）では含泥率が、 K^* の変動に影響を及ぼす重要な底質環境因子の1つであると推察された。

謝辞：本研究を実施するに際し、佐賀大学低平地沿岸海域研究センター有明海研究プロジェクトより、多大な支援を受けた。また、当研究室に在籍した学生諸氏に水質及び底質分析の多大なご協力を頂いた。このことを、ここに付記し、深謝いたします。

参 考 文 献

- 石谷哲寛・郡山益実・荒木啓輔（2012）：有明海奥部における海水中の栄養塩濃度の季節変化について、佐賀大学農学部彙報，97，pp.19-26。
- 郡山益実・荒木啓輔・伊藤祐二・片野俊也・石谷哲寛（2012）：有明海奥部底泥における栄養塩フラックスの季節変化，土木学会論文集B2（海岸工学），Vol.68，No.2，pp.1056-1060。
- 手塚公裕・片野俊也・濱田孝治・加 端・日野剛徳・速水祐一・伊藤祐二・大串浩一郎（2012）：諫早湾および隣接する調整池における底質の栄養塩分布，海の研究，Vol.21，No.3，pp.69-81。
- 手塚公裕・伊藤祐二・片野俊也・加 端・日野剛徳・速水祐一・大串浩一郎（2013）：諫早湾調整池への海水導入を想定した実験による底質からのアンモニウム態窒素溶出量の見積もり，水環境学会誌，Vol.36，No.2，pp.49-56。
- 徳永貴久・高橋 篤・増田莊佑・松永信博（2006）：有明海熊本沿岸の干潟底泥による NH_4^+ 吸着特性，海岸工学論文集，53，pp.1036-1040。
- 徳永貴久・高橋 篤・松永信博（2007）：有明海湾奥部干潟底泥の NH_4^+ 吸着特性，水工学論文集，51，pp.1309-1314。
- 余湖典昭・那須義和（1982）：底泥中のアンモニウム態窒素について—底泥粒子への吸着と溶出のメカニズム—，水質汚濁研究，Vol.5，No.2，pp.73-82。
- Koriyama, M., Y. Hayami, A. Koga, K. Yamamoto, A. Isnansetyo, T. Hamada, K. Yoshino, T. Katano, S. Yamaguchi. (2013) : Seasonal variations of water column nutrients in the inner area of Ariake Bay, Japan: the role of the muddy sediments, Environmental Monitoring and Assessment., DOI 10.1007/s10661-013-3068-8, Published online January 17.
- Morse, J.W. and Morin, J.P. (2005) : Ammonium interaction with coastal marine sediments: influence of redox conditions on K^* , Marine Chemistry, Vol.95, pp.107-112.