

広島湾底泥からの無機態窒素溶出フラックスの見積り

金 道熙・山本 民次・松田 治

広島大学生物生産学部, 東広島市 739

1995年11月22日 受付

要 旨 広島湾奥部と湾中央部の2測点において, 1994年8月から1995年5月の間に季節別に4回, 底泥からのアンモニア態窒素および亜硝酸態+硝酸態窒素の溶出フラックスの測定を行った。測定は間隙水と直上水中のそれらの濃度勾配から計算する間接的方法で行った。アンモニア態窒素の溶出は, 常に湾中央部より湾奥部で高く, 湾奥部で $22.2\sim 60.8\mu\text{g atN m}^{-2}\text{ h}^{-1}$, 湾中央部で $18.2\sim 41.0\mu\text{g atN m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ であった。季節的には8月に最高値, 1月に最低値が見られた。亜硝酸態+硝酸態窒素の溶出には, アンモニア態窒素の溶出に見られたような場所による違いは見られず, 湾奥部で $0.47\sim 17.1\mu\text{g atN m}^{-2}\text{ h}^{-1}$, 湾中央部で $0.24\sim 18.2\mu\text{g atN m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ であった。季節的には1月に最高値, 10月に最低値が見られた。アンモニア態窒素の溶出には泥温, 酸化還元電位, 直上水中の溶存酸素濃度などの環境因子と密接な関係が見られた。すなわち, 泥温が上昇して有機物の分解速度が加速され, 分解にともなって溶存酸素が消費されて底泥が還元状態になり, 間隙水中のアンモニア態窒素濃度が増加することで, 溶出フラックスが高まるものと推察された。一方, 亜硝酸態+硝酸態窒素の溶出は基本的に間隙水中のそれらの濃度に依存しており, 他の環境因子との間に明瞭な関係は見られなかった。

キーワード: 亜硝酸, アンモニア, フラックス, 硝酸, 広島湾, 溶出

緒 言

海洋底泥は, 水域に流入した様々な物質の蓄積場であり, 底泥中の汚染物質の蓄積は各時代の汚染状況を反映して「底質は長年月にわたる水質の履歴書」といわれている(河合, 1991)。底泥への物質の蓄積のプロセスはおよそ次のようなものである。海域に流入した物質のうち粒子状のものはそのまま沈降, 堆積し, 可溶性のものの一部は, プラクトンなどに取り込まれることで粒状化して沈降, 堆積する。

底泥中に蓄積された物質は通常, 底泥-水間の濃度勾配によって水中に溶出する。水柱内への溶出は水深が浅い沿岸海域ではその生態系に大きな影響を及ぼすものと考えられる。例えば, 瀬戸内海の底泥からの窒素溶出量は溶出速度が大きい成層期では陸からの負荷とほぼ同程度になると報告されている(塩沢, 1984)。底泥中で有機態窒素は, 分解・無機化の過程でアンモニアとなり, 酸化的環境下では硝酸の形で溶出し, 還元的環境下では硝化反応が進行しないため, アンモニアの形で水中に溶出する。

広島湾は湾口部が屋代島と倉橋島に囲まれ, 瀬戸内海の中でも閉鎖性が強い湾である。また, 湾内にもいくつもの島々が散在しており, その地形は複雑で海水交換を悪くしている。そのうえ, 広島市内を流れる太田川を初めとする大小の河川を經由して, 陸域から多くの栄養物質が流入している。以上のことから, 広島湾の底泥には多くの有機物質が蓄積されている(瀬戸内海環境保全協会, 1988)。

底泥からの栄養塩溶出の測定は間隙水中の鉛直濃度勾配と拡散係数から計算する間接的方法と, チャンバー現場法やコア室内法による直接的方法によって行われているが, どの方法を用いるかは研究目的によって異なってくる(日本海洋学会, 1986)。本研究では, 底生生物活動が十分に考慮されないという短所はあるが, 得られるデータのばらつきが小さく簡便という理由から, 間接的方法で広島湾の有機質底泥からの窒素溶出フラックスを見積った。また, 他の環境因子と溶出との関係についても検討した。

現場観測および分析方法

現場観測は、広島大学生物生産学部練習船「豊潮丸」で広島湾奥部 (Stn. HO-1; 34° 19.5' N, 132° 23.8' E) と中央部 (Stn. HO-4; 34° 08.1' N, 132° 22.0' E) の2測点において、1994年8月と10月、1995年1月と5月の4回行った。水深は湾奥部が15m、湾中央部が31mで底質はともにシルト質である。

各測点においてコア採泥器 (内径 5.2cm, 長さ67cm) を用いて4本づつ採泥し、直上水を静かにサイホンを用いて採取した。そのうち2本は直上水中の溶存酸素濃度(DO)をウインクラ法 (STRICKLAND and PARSONS, 1972) で測定した。また、採水した4本の直上水をそれぞれメンブランフィルター (Millipore HA, 45 μ m) でろ過し、冷凍保存して持ち帰った。後日、これらを解凍し、アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) をインドフェノール法 (SASAKI and SAWADA, 1980) で、亜硝酸態窒素と硝酸態窒素 ($\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$) を Cu-Cd還元 (APHA・AWWA・WPCF, 1980) - ナフチルエチレンジアミン法 (BENDSCHNEIDER and ROBINSON, 1952) で分析した。

次に、それらのコアの2本に水銀棒状温度計を挿入して泥温を測定した後、コア下部から泥を押し上げるようにして残った直上水を静かに捨て、そのまま底泥上部5cmを押し上げて切り取り、プラスチック容器に移した。この試泥に対して、酸化還元電位 (Eh) を飽和塩化銀電極 (東亜電波社製, PS-112C) で測定した。残った試泥は冷蔵保存して持ち帰り、後日、含水率および強熱減量 (IL) を小山 (1982) の方法で測定した。

同様の操作で残りのコア2本から採取した表層5cmの底泥20gを遠沈管に移し、2N KCl 20mlを加え、2000rpmで10分間遠心分離後、その上澄みを取ってメンブランフィルターでろ過して間隙水を得た。これを冷凍保存して持ち帰り、後日解凍して、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ および $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ を分析した。また、以下に示すように、空隙率を求めるため、底泥の密度を泥の乾重量と体積から見積った。

底泥から直上水へ溶出する溶存物質のフラックスは、その物質の濃度勾配と拡散係数に基づき、次の拡散方程式で求められる (日本海洋学会, 1986)。

$$J = \phi D (\Delta C / \Delta Z), \quad (1)$$

ここで、 J : 溶出フラックス ($\mu\text{g at cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)、 ϕ : 空隙率、 D : 拡散係数 (cm^2s^{-1})、 ΔC : 間隙水と直上水中の溶存物質の濃度差 ($\mu\text{g at cm}^{-3}$)、 ΔZ : 底泥境界面からの深さ (cm)、である。また、空隙率 ϕ は次式から求めた。

$$\phi = \rho / (\rho + (1-w)/w), \quad (2)$$

ここで、 ρ : 乾泥の密度 (g cm^{-3})、 w : 含水率である。また、分子拡散係数 D は温度に依存して変化するものと考え (LERMAN, 1979)、次式から求めた。

$$D_t = D_{0^\circ} (1 + \alpha t), \quad (3)$$

ここで、 D_t : $t^\circ\text{C}$ における分子拡散係数 (cm^2s^{-1})、 D_{0° : 0°C における分子拡散係数である。陽イオン、陰イオンのそれぞれについて $\alpha = 0.048, 0.040$ が報告されているので (日本海洋学会, 1986)、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ については前者の値を、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ については後者の値を適用した。

結果および考察

鉛直的濃度勾配と拡散係数から計算した広島湾奥部と中央部2測点の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ および $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ それぞれの溶出フラックスを Fig. 1 に示した。湾奥部と湾中央部の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 溶出は、8月に各々 $60.8 \mu\text{g at N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と $41.0 \mu\text{g at N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、10月に各々 $38.5 \mu\text{g at N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と $25.8 \mu\text{g at N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、1月に各々 $22.2 \mu\text{g at N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と $18.2 \mu\text{g at N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、5月に各々 $29.1 \mu\text{g at N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ と $24.0 \mu\text{g at N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ で常に湾中央部より湾奥部で高かった。このことは湾奥部に対する河川からの有機物の流入、堆積が多いことに起因しているものと考えられる。すなわち、ILでは湾奥部が8.8~12%であったのに対して、湾中央部では7.0~10%と低かった (KIM *et al.*, unpublished)。また、有機物量の多さは間隙水中でその分解産物である $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の濃度の上昇を伴っており (Fig. 2)、このことから $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出が湾奥部で大きいことは当然の結果であると思われる。

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ 溶出フラックスの大きさと環境因子との間には密接な関係が見られた (Fig. 3)。すなわち、

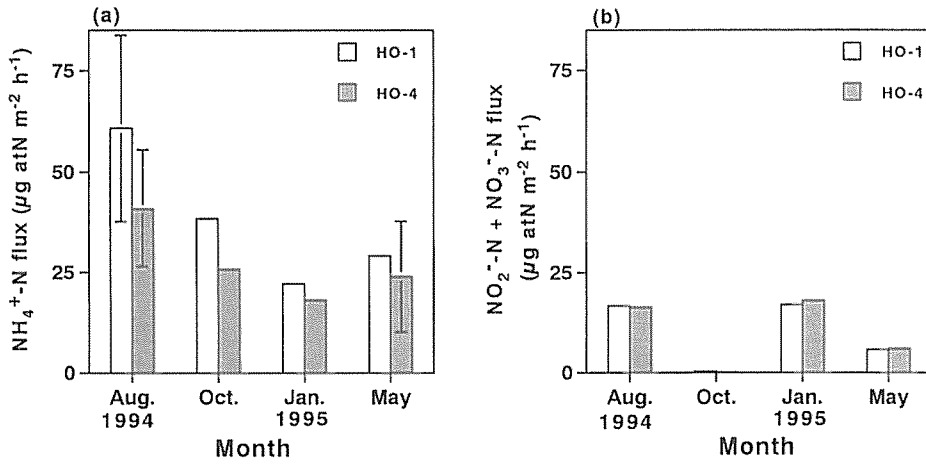


Fig. 1. Variation in (a) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and (b) $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ fluxes from the sediment to the overlying water. Open bars and shaded bars indicate the inner and the central areas of Hiroshima Bay, Japan.

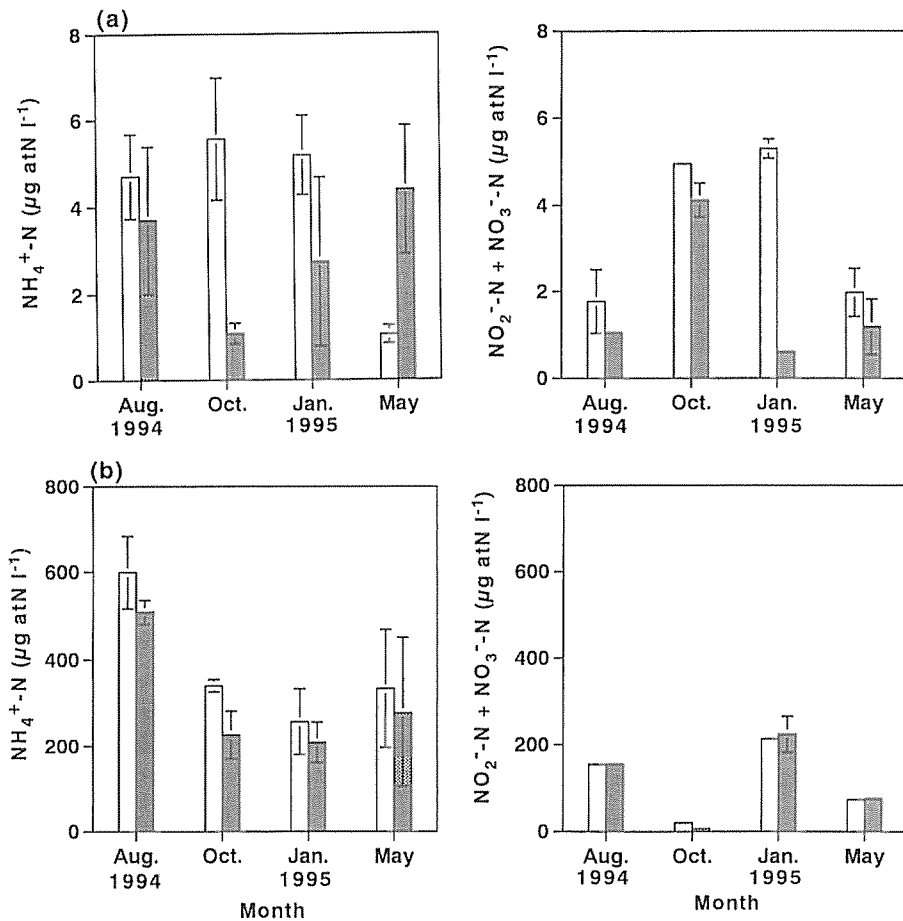


Fig. 2. Variation in $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ concentration in (a) the overlying water and (b) the sediment porewater. Open bars and shaded bars indicate the inner and the central areas of Hiroshima Bay, Japan.

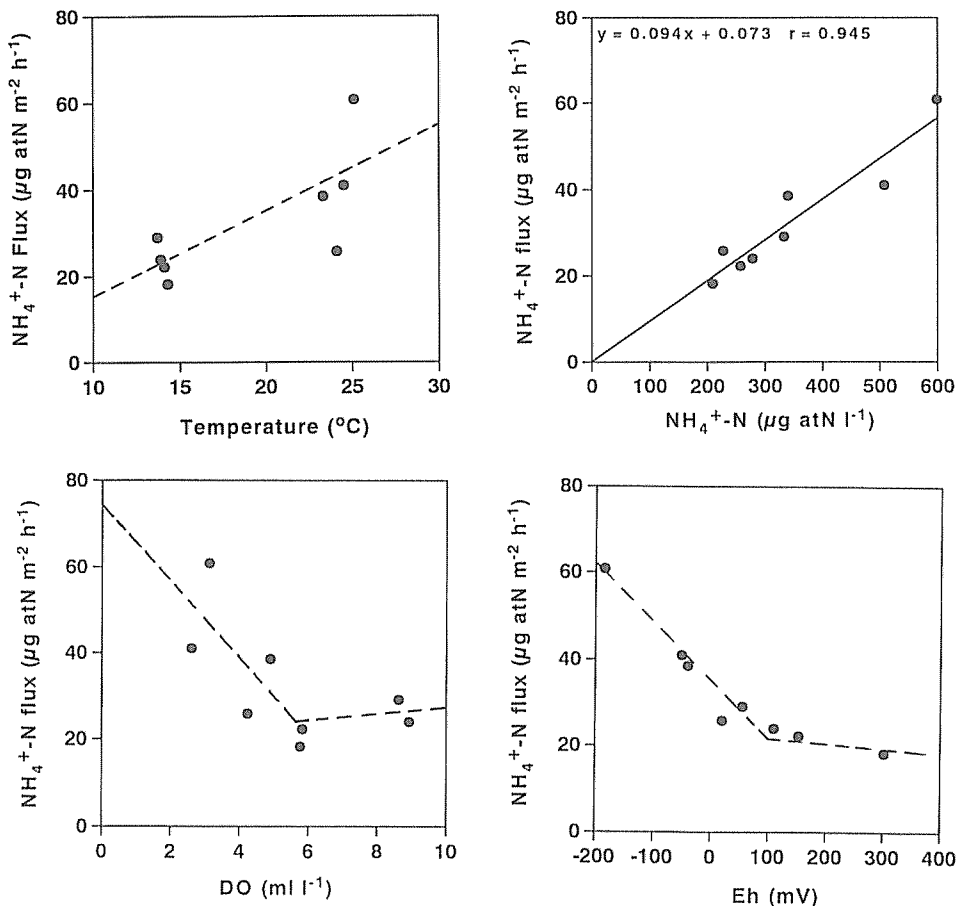


Fig. 3. Relationships between $\text{NH}_4^+\text{-N}$ flux from the sediment to the overlying water and temperature, ORP (Eh), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentration in the sediment porewater, and dissolved oxygen in the overlying water.

$\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出フラックスは泥温や間隙水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度とは正の相関が、DOとEh値とは負の相関が見られた。ちなみに、泥温は8月と10月に高く(23~25℃)、1月と5月に低かった(各々14℃)。間隙水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の濃度は、8月に最も高く(湾奥部で599 $\mu\text{g atN l}^{-1}$ 、湾中央部で508 $\mu\text{g atN l}^{-1}$)、5月に最も低かった(湾奥部で257 $\mu\text{g atN l}^{-1}$ 、湾中央部で209 $\mu\text{g atN l}^{-1}$)。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出は測定原理に示したように、間隙水中と直上水中におけるそれらの濃度差から計算されるが、直上水中の濃度変化に比べて間隙水中での濃度変化が非常に大きいので、主に後者によって決められているといえる(Fig. 3)。直上水中の溶存酸素濃度は2.60~8.93 ml l^{-1} で、8月に最低値、5月に最高値が見られ、ある値(閾値)以下で $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の生成、溶出が起こるものと考えられた。Ehは-185~302mVで、常に湾中央部より湾奥部の方が低く、8月に両地点ともに負の値、1月と5月には両地点ともに正の値であった。EhもDOと同様に、ある閾値になると $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の生成、溶出が進行するものと考えられた。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出フラックスを左右する最も大きな要因は、底泥中での有機物の分解、無機化に伴う $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の生成速度であると言われている(河合, 1981)。8月には泥温が上昇して底泥中の有機物分解速度が加速され、分解に伴って溶存酸素が消費されて底泥が還元状態になり、間隙水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の濃度が増加することで、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出フラックスが高まるものと推察される。

$\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ の溶出は、8月と1月に高く、湾奥部と湾中央部で8月に各々16.7 $\mu\text{g atN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ と16.4 $\mu\text{g atN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 、1月に各々17.1 $\mu\text{g atN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ と18.2 $\mu\text{g atN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ であった(Fig. 1(b))。10月には湾奥部、湾中央部とも最低値を示し、それぞれ0.47 $\mu\text{g atN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ と0.24 $\mu\text{g atN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ であった。

なお、5月には各々 $5.84 \mu\text{g atN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ 、 $6.12 \mu\text{g atN m}^{-2} \text{h}^{-1}$ であった。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出に見られたような湾奥部で常に高いという傾向は見られなかった。季節的には10月に最低値、1月に最高値が見られた。1月には海表面の冷却と強い季節風により水柱が鉛直的によく混合することで底泥にも酸素が十分に補給され、バクテリアによる酸化分解が盛んになって間隙水中の $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ 濃度が高くなり、溶出フラックスを高めたためだと思われる。

$\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ の溶出は、間隙水と直上水との間のそれらの濃度差から計算されるが、それらの濃度差には2桁の開きがあり、実際には間隙水中の濃度によって決まっているものといえる(Fig.4)。また、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の

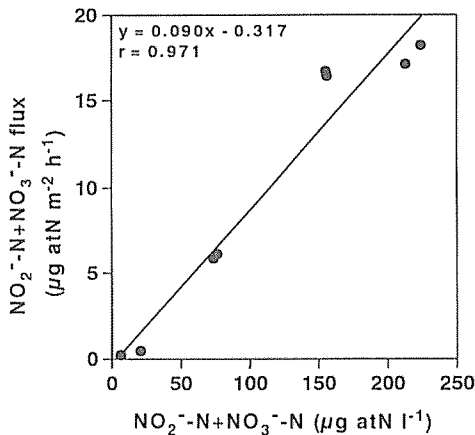


Fig. 4. The relationship between $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ flux from the sediment to the overlying water and $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ concentration in the sediment porewater.

溶出とは異なり、 $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ 溶出と環境因子との関係はほとんど見られなかった(それぞれの環境因子との相関係数はすべて0.4以下)。底泥中での $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の生成および溶出が環境因子によって左右されるのに対し、 $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ の泥中での生成はそれらの因子とは無関係とは思われないが、その溶出は間隙水と直上水中の $\text{NO}_2^-\text{-N} + \text{NO}_3^-\text{-N}$ の濃度差によってもたらされる拡散過程という物理的要因によって決まるものと考えられる。

謝 辞

本研究の観測と実験において多くの御協力を頂いた広島大学生物生産学部練習船「豊潮丸」の郷秋雄船長をはじめ、乗組員の方々、ならびに広島大学水圏環境学研究室の皆様へ深く感謝致します。

引用文献

- APHA・AWWA・WPCF, 1980, *Standard Methods*, 15th Ed., pp.370-373, Washington, DC 20005.
- BENDSCHNEIDER, K. and ROBINSON, R. J., 1952, A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *J. Mar. Res.*, **11**: 87-96.
- HENRIKSEN, K., BLACKBURN, T. H., LOMSTEIN, B. A. and MCROY, C. P., 1993, Rates of nitrification, distribution of nitrifying bacteria and inorganic N fluxes in Northern Bering-Chukchi shelf sediments. *Cont. Shelf Res.* **13**: 629-651.
- 河合 章, 1981, 水域底泥からのアンモニア態窒素などの溶出. 沿岸海洋研究ノート, **18**: 106-111.
- 小山忠四郎, 1982, 水質・底質化学分析法. pp.197-198. 成文堂, 東京.
- LERMAN, A., 1979, *Geochemical processes in water and sediment environments*. 481 pp. John Wiley & Sons. New York. London. Sydney.
- 日本海洋学会(1986): 沿岸環境調査マニュアル(底質・生物篇). pp.80-84. 恒星社厚生閣, 東京.
- SASAKI, K. and SAWADA, Y., 1980, Determination of ammonia in estuary. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, **46**: 319-321.
- 瀬戸内海環境保存協会, 1988, 瀬戸内海の環境. -瀬戸内海環境情報基本図-. pp.42-53.
- 塩沢孝之, 川名一郎, 山岡到保, 星加 章, 谷本照己, 滝村 修, 1984, 瀬戸内海における海水中の汚染物質の分布と底質からの溶出. I. リンと窒素. 中国工業技術試験所報告, **21**: 61-91.
- STRICKLAND, J. D. H. and PARSON, T. R., 1972, *A Practical Handbook of Seawater Analysis*, 2nd ed. *Bull. Fish. Res. Bd. Canada*, **167**, 311pp.

Estimation of inorganic nitrogen flux from the sediment of Hiroshima Bay, Japan

DO-HEE KIM, TAMUJI YAMAMOTO and OSAMU MATSUDA

*Faculty of Applied Biological Science, Hiroshima University,
Higashi-Hiroshima, 739, Japan*

Seasonal variation of ammonium flux and nitrite+nitrate flux from the sediments at two stations located in the inner and central areas of Hiroshima Bay, Japan were studied from August, 1994 to May, 1995. The ammonium and nitrite+nitrate fluxes were calculated from the concentration gradient between the sediment porewater and the overlying water. Ammonium flux was always higher in the inner area than in the central area, showing $22.2-60.8 \mu\text{g atN m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in the inner area and $18.2-41.0 \mu\text{g atN m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in the central area, respectively. These fluxes were the maximum in August and the minimum in January at both stations.

Nitrite+nitrate flux did not show any significant difference between locations, showing $0.47-17.1 \mu\text{g atN m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in the inner area and $0.24-18.2 \mu\text{g atN m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in the central area. These fluxes were the highest in January, and the lowest in October at both stations.

Ammonium flux showed significant relationships to the environmental parameters, such as temperature, and redox potential of the sediment and dissolved oxygen concentration in the overlying water. It was assumed that the ammonium flux might increase with increasing of the ammonium concentration in the porewater accompanied by the increase in decomposition rate of organic material in the sediment. The increase of mud temperature might have accelerated the decomposition of organic material in the sediment, resulting the consumption of oxygen and reduced condition of the sediment. On the other hand, nitrite+nitrate flux showed no relationships to the environmental parameters, although it depends on the nitrite+nitrate concentration in the porewater. From these results, the mechanisms of nitrite+nitrate release was assumed to be mainly governed by the gradient between their concentration in the sediment and those in the overlying water.

Key words : ammonia, flux, Hiroshima Bay, nitrite, nitrate, release.