

広島湾の富栄養化における
水—底泥間の相互作用に関する
環境化学的研究

1990

清 木 徹

目 次

第1章	緒 論	1
第2章	広島湾における底泥中の環境因子の 分布特性	3
2-1節	緒 言	3
2-2節	大竹沿岸域の底質汚染	4
2-3節	泥温及び酸化還元電位の季節変化	31
2-4節	底泥中の有機物、栄養塩類の垂直分布 及び季節変化	43
2-5節	底泥及び間隙水における窒素、リンの 分布特性	69
2-6節	結 語	95
第3章	湾内における懸濁物質の水中での分解 及び沈降特性	97
3-1節	緒 言	97
3-2節	水中懸濁物の沈降過程での分解特性	98
3-3節	セディメント・トラップ捕集物から推定した 水中懸濁物の沈降フラックス	125
3-4節	結 語	145
第4章	底泥中での有機物の代謝分解と栄養塩の溶出	147
4-1節	緒 言	147
4-2節	底泥による酸素消費(SOD)	149
4-3節	湾沿岸域における底泥の代謝分解に伴う 栄養塩類の再生	175
4-4節	結 語	202
第5章	総 括	205
謝 辞		209
論文リスト		210
参考論文		211

第 1 章

緒 論

第1章 緒 論

近年、閉鎖性水域にみられる赤潮の発生や、浄水源として利用する湖沼水のカビ臭等が社会問題化しているが、これらの現象はどれも水域の富栄養化が原因である。これら閉鎖性水域の富栄養化とは、従来湖沼学において研究されてきた湖沼生態系の漸進的变化のことで、現象論的には生産の低い貧栄養湖が窒素、リン等の栄養塩類の供給により徐々に生産の高い富栄養湖へ遷移していくことであり、機構論的には炭素、窒素、リンが形態を変化（無機態 \leftrightarrow 有機態）させながら水圏をサイクルし徐々に水中での濃度及び形態変化速度を増していく現象である。水域の有機汚濁現象は陸域からの有機汚濁物質の直接的な流入による外来性の“一次汚濁”と、富栄養化に由来する自生成の“二次汚濁”とに大別される。日本で他に類を見ない規模及び景観を誇る瀬戸内海の環境汚染問題が表面化して久しいが、産業系を中心とする種々な排水の有機汚濁負荷の総量規制が導入されたにもかかわらず水質の改善を見るに至っていない。この原因はこの水域の有機汚濁現象が一次汚濁ではなく二次汚濁により支配されていることに起因している。

富栄養化現象の大きな特徴は、負荷発生源が主として生活系排水であり従来の産業系排水による汚濁に比べ汚濁対象領域が広範囲であることと、富栄養化因子である窒素、リンが水圏内を循環するため徐々に濃度が増加していく不可逆のプロセスであることである。この特性が水域の富栄養化問題をより複雑かつ深刻な事象にしているといえる。

栄養塩類の循環に強く関与しているのが底泥の存在であり、一旦底泥に堆積した懸濁性有機物は底泥中で分解を受け再び水中へ回帰してくる。このように窒素、リン等の富栄養化関連因子の水-底泥間での相互作用は水域の富栄養化機構を解明していく上で非常に重要なプロセスであるにもかかわらず、その機構解明は十分になされているとはいえない。

そこで、本研究は、閉鎖性の内海又は内湾の富栄養化促進を抑制し、汚濁の効率的な対策を図るため、瀬戸内海の中でも特に大阪湾と並んで富栄養化が進行している広島湾を対象とし、水-底泥間の相互作用に関連するプロセスに焦点を絞り、環境化学的な観点から、それらの機構を明らかにすることを目的として遂行された。

閉鎖性水域の富栄養化機構は概略的には次の各プロセスから構成され则认为研究を進展させた。

1) 水域への栄養塩類の流入、2) 植物プランクトン（藻類）の増殖、3) 藻類の死滅
4) 懸濁態有機物の沈降、5) 沈降過程での分解、6) 底泥への堆積、7) 底泥中での
分解、8) 底泥からの栄養塩の溶出。

陸域から停滞性水域への窒素、リン等の栄養塩類の流入は、水質を栄養化し、藻類の増殖を促進する。藻類の増殖速度、すなわち、1次生産速度は栄養塩濃度と水温、照度によって規定される。そのため栄養塩濃度の増大は生産速度を高め、水域の有機汚濁を進行させる。増殖した藻類は短期間の内に世代交代を繰り返し、死滅した藻類は水中懸濁物となって沈降していく。沈降過程に生物学的及び物理化学的反応により分解を受け、無機化された栄養塩の一部は再び水中へ回帰する。未分解の懸濁物は底泥表層に堆積するが、そこでも底泥中の微生物により代謝分解される。その速度は表層堆積物やそれ以深の堆積物よりも相対的に極めて大きいものと考えられる。したがって水中懸濁物の堆積速度が増大すると底層水中の溶存酸素の減少を招き、底層付近が貧酸素又は無酸素化する。また底泥環境は嫌気的な状態となり、底泥中の栄養塩の溶出が促進されて底層水中へ回帰し、それが海水の物理的循環機構により表層部へと運ばれて、再び藻類の増殖に利用される。

本論文では、これらの窒素、リン等の富栄養化関連因子の循環プロセスの中でも、特に海水と底泥の相互作用の重要性に着目し、上記4～8)のプロセスにおける炭素、窒素、リンの物質収支の実態把握と動的挙動の機構解明を行なった。

本論文は5つの章に分けて構成されている。

第1章は、緒論で本研究テーマの目的を掲げた。

第2章は、湾内底泥の有機汚染の実態や底泥からの栄養塩溶出量との関連を把握するため、底泥中の有機炭素、窒素、リンの水平、垂直分布や泥温、酸化還元電位及び間隙水中の栄養塩濃度の季節的变化を環境化学的に調査研究したものである。

第3章は、プランクトンネットで捕集した懸濁物を用いた室内実験や現場に設置したセディメント・トラップによる捕集実験により、懸濁物の沈降過程での組成変化、沈降および分解特性、さらに底泥への堆積フラックスの解明を行った研究である。

第4章は、底泥中での有機物の分解機構を解明するため、底泥の酸素消費（SOD）に関与する環境因子の影響を検討し、さらに湾内のSOD および栄養塩の溶出速度を現場観測および室内実験の両面から考察した研究である。

第5章は2～4章の各研究結果の総括を行った。

第 2 章

広島湾における

底泥中の環境因子の分布特性

第2章 広島湾における底泥中の環境因子の分布特性

2-1節 緒言

広島湾は東西約30km、南北約50kmの楕円形の湾で、湾内は厳島と能美島により南北に2分され、出口は屋代島、諸島により閉鎖された海水交換性の悪い水域で、陸上からの汚染の影響を受けやすい地形的な特徴を有している。水中の懸濁有機物は外洋等の水深の大きいところでは大部分が沈降過程で分解されるが、内海や内湾等では水深が浅い上に陸上からの流入汚濁負荷量も多く、かなりの部分が未分解のまま底泥表層に堆積し、そこで活発に分解を受けると考えられる。底泥の有機汚染の進行は、底層水付近での溶存酸素の消費や、硫化水素、メタン等の発生を促進し、そこに生息している生物に対して直接的な影響を及ぼすのみならず、栄養塩類や腐植物質、ビタミン、キレート化した重金属等を水中に溶出し、水域の富栄養化を促進する原因となる。また底質は水質の連続的な影響を反映したものであるため、潮流や風などの諸因子に左右されやすく経時的に不規則に変化する水質環境に比べてより安定しており、長期的な水圏環境の汚染指標となりうる等のメリットも有しており、底泥環境データの把握及び解析は水質の汚濁機構を解明していくうえで重要なものである。

第2章では湾内の有機物による底泥の汚染状態を把握するため、底泥中の炭素、窒素、リンの水平分布の実態を測定するとともに、泥温、酸化還元電位(ORP)等の物理化学的な環境因子の季節的な変化と間隙水中の栄養塩の濃度及び溶出との関連性についても研究を行なった。

第2節では湾内でも最も汚染の著しい大竹沿岸域の底泥を対象にして、汚染の実態把握や汚染分布と陸域からの汚濁負荷との関連性、及び底質の多項目因子測定による総合汚濁指標等について検討を行なった。

第3節では間隙水中の栄養塩濃度や底泥からの溶出が、泥温及び底泥の酸化還元状態に支配されて変化するため底泥表層でのそれらの季節的变化の解明を行なった。

第4、5節では水域の富栄養化が著しい湾北部の底泥を対象にして底泥中の有機物や間隙水中の栄養塩の分布特性や季節変化を調べ、底泥からの栄養塩類の溶出との関連性について検討を行なった。

2-2節 大竹沿岸域の底質汚染

1. 緒 言

瀬戸内海の汚染が注目されて久しいが、沿岸からの工場排水や都市排水等による水質汚濁に伴って生じる底質環境の悪化も著しいものがある。有機物による底質環境の悪化は、底層の溶存酸素の減少をきたし、硫酸還元菌などによる嫌気性分解を促進して硫化水素ガスを発生させ、藻場や底生生物の枯死を招き、また溶解性の有機成分や栄養塩類の再溶出等、赤潮発生の一要因ともなっている。

瀬戸内海は昔から豊富な漁場として栄え、瀬戸内海国立公園にも指定されているように風光明媚な観光の名所でもあり、またレクリエーションの場としても重要な役割を果たしており、このような汚染の進行は深刻な問題である。

そこで県内海域で底質環境悪化が著しいと考えられる中の1つである大竹地先海域の底質を対象にして、有機汚染の進行程度を調査した。対象海域の沿岸には、小瀬川をへだてて大竹、岩国コンビナートが排水を放流している。

今回の調査は、対象地域 80 地点、14項目（水分、PH、DO消費量、I.L., T-S, COD, TOC, NH₄-N, T-N, PO₄-P, T-P, 炭水化物、フェオフィチン、底生動物）を測定し、汚染の分布状態を調べ、つぎにそれらの中から 11 項目を用いて主成分分析で解析を行ない、地域特性、総合汚染特性などを求めた。さらに、これらの結果と底質の有機汚染指標として用いられている OSI¹⁾ (Organic Sediment Index) や、最近Harkins によって提唱されている水質汚濁指標 (Objective water quality index)^{2) 3)} を底質に採用して求めた結果との比較検討を行なった。

2. 調査方法

サンプリングは、1975.7.14～16において、大竹沿岸から沖合の巖島までの水域をメッシュ状に切って、汚染が顕著と推定される沿岸部を密に沖合部をやや粗く、80地点を対象にして行なった。

採泥はエクマンバージ型採泥器で行ない、現場で色相、臭気、泥温を調べた後ポリ容

器に採取し、クーラーボックスにて保存し実験室に持ち帰り、水分、PH、T-S、DO消費量、COD、NH₄-N、PO₄-Pはすみやかに分析を行ない、T-N、T-P、炭水化物、TOC、フェオフィチンは、試料を風乾後分析を行なった。

底生動物は、23地点をセレクトし各地点をそれぞれ2度ずつ採泥し、ポリ袋に入れ、実験室にて1mmの篩で泥を取り除いた後ポリ容器に移し、ホルマリン固定を行なって保存した。

分析方法は、PH、DO消費量(1日間)、COD、I.L、TOCは水質汚濁調査指針⁴⁾の底質分析により、T-Sは衛生試験法⁵⁾の底質試験法により、また炭水化物はD. Liuらによる修正フェノール硫酸法⁶⁾により、それぞれ分析を行なった。PO₄-Pは、湖水海水の分析法⁷⁾に準じた方法で、まず湿泥を塩酸抽出した後アスコルビン酸で還元し、アルカリでPHを約1.5に調整し、強酸性陽イオン交換樹脂Dowex 50 WX-8(50~100メッシュ)を用いて鉄イオンを除去後、モリブデンプルーの比色法で、またNH₄-Nは湿泥に酢酸亜鉛とリン酸Bufferを添加して水蒸気蒸留した後、インドフェノール法で分析を行なった。T-N、T-Pは硫酸銅触媒のもとで硫酸、過硫酸カリでケルダール分解を行なった後NH₄-N、PO₄-Pとそれぞれ同じ方法で比色を行なった。フェオフィチンは、風乾試料をアセトン抽出した後クロロホルムで再抽出し、水洗後668μmの極大吸収を測定した⁸⁾。

3. 結果及び考察

3-1. 汚染分布状態

大竹地先海域は、沿岸に大竹コンビナートがあり、石油化学、化学繊維、紙パルプ工場など8社が隣設して連続操業を行っており、総流量約60万t/日、COD負荷量約25t/日の排水を連続的に海域に放流しており、沿岸部の底質環境の悪化が著しいと考えられる。

全地点の、各測定項目の平均値、及び項目間相関係数をTable 1に、また分布状態をFig. 1に示す。Table 1において例数n=80での有意な相関係数の値は、危険率1%、5%で、おのおのr=0.34、0.22である。

汚染の分布状態は、大竹港内からその出口近辺において極端に汚染度が高く、沿岸部とほぼ平行に約500m沖合まで顕著に汚濁の影響が表われており、以後沖に行くにつれ徐々に弱まっていき、全体的に西寄りに汚染がかたよっている分布傾向がうかがえる。

Table 1. Statistical values at all stations and correlation coefficients between each parameter.

	P H (-)	D O (mg/g)	I. L (%)	T-S (μ g/g)	COD (mg/g)	TOC (mg/g)	NH ₄ -N (μ g/g)	T-N (μ g/g)	PO ₄ -P (μ g/g)	T-P (μ g/g)	C.H.† (μ g/g)	Phaeo.‡ (μ g/g)	OSI (-)
Mean	7.86	1.43	14.5	1260	52.3	45.8	26.7	3390	257	515	15.5	79.1	1.69
S.D.	0.13	0.41	3.68	1050	27.0	23.7	20.5	1580	66.3	113	7.7	26.4	2.20
C.V.%	1.68	28.7	25.3	83.8	51.6	51.6	76.9	46.6	25.8	22.0	49.8	33.3	130
Range	7.5	0.84	9.0	350	21.7	25.8	7.1	1370	147	324	8.4	29.1	0.5
	8.1	3.06	34.3	5940	154	172	121	10800	678	1220	69.0	155	18.4
pH	—												
DO	0.22	—	0.77	0.69	0.79	0.77	0.57	0.61	0.42	0.37	0.71	0.69	
I.L.	0.28	0.77	—	0.63	0.82	0.89	0.70	0.74	0.54	0.65	0.82	0.68	
T-S	-0.03	0.64	0.57	—	0.83	0.78	0.52	0.51	0.04	0.07	0.69	0.62	
COD	0.14	0.79	0.88	0.72	—	0.95	0.72	0.56	0.29	0.33	0.83	0.69	
TOC	0.15	0.77	0.94	0.61	0.95	—	0.71	0.67	0.36	0.46	0.90	0.64	
NH ₄ -N	0.28	0.58	0.78	0.37	0.74	0.79	—	0.51	0.36	0.46	0.59	0.56	
T-N	-0.07	0.61	0.74	0.47	0.63	0.74	0.62	—	0.43	0.49	0.63	0.48	
PO ₄ -P	0.32	0.42	0.54	-0.04	0.36	0.50	0.54	0.43	—	0.69	0.43	0.28	
T-P	0.16	0.37	0.65	0.00	0.43	0.59	0.60	0.49	0.69	—	0.47	0.43	
C.H. †	0.10	0.68	0.84	0.46	0.81	9.90	0.69	0.67	0.60	0.62	—	0.52	
Phaeo. ‡	0.05	0.69	0.68	0.55	0.65	0.60	0.51	0.48	0.28	0.43	0.48	—	
OSI	-0.03	0.64	0.75	0.42	0.70	0.81	0.64	0.82	0.64	0.61	0.50	0.43	

†C.H.: Carbohydrate. ‡Phaeo: Phaeophytin.

Note: The values in the right trigonometric matrix represent correlation coefficients calculated from logarithmic values for TS, COD, TOC, NH₄-N and Carbohydrate.

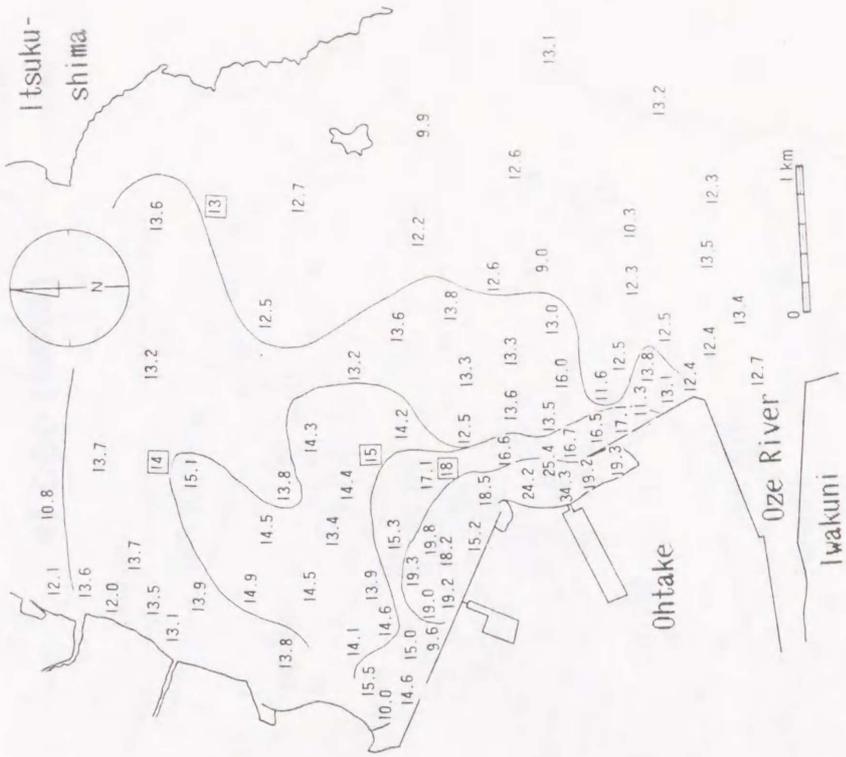
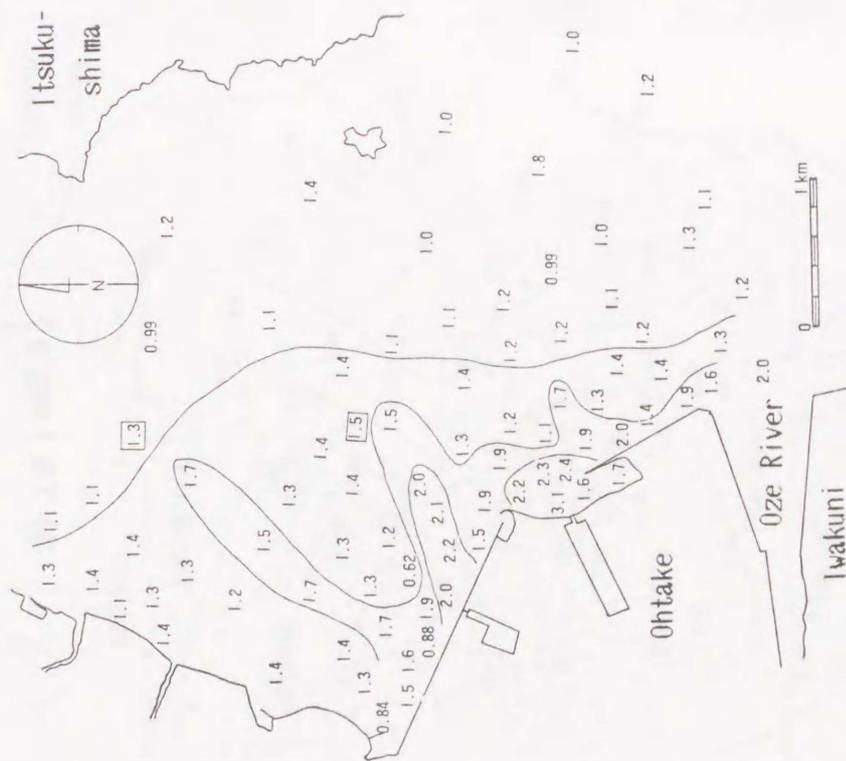
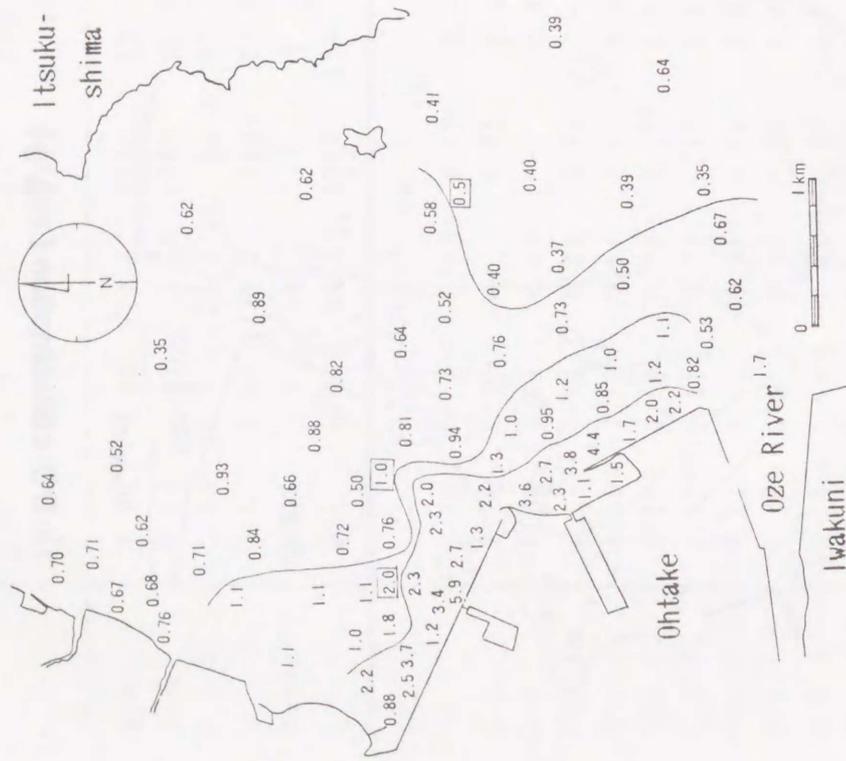
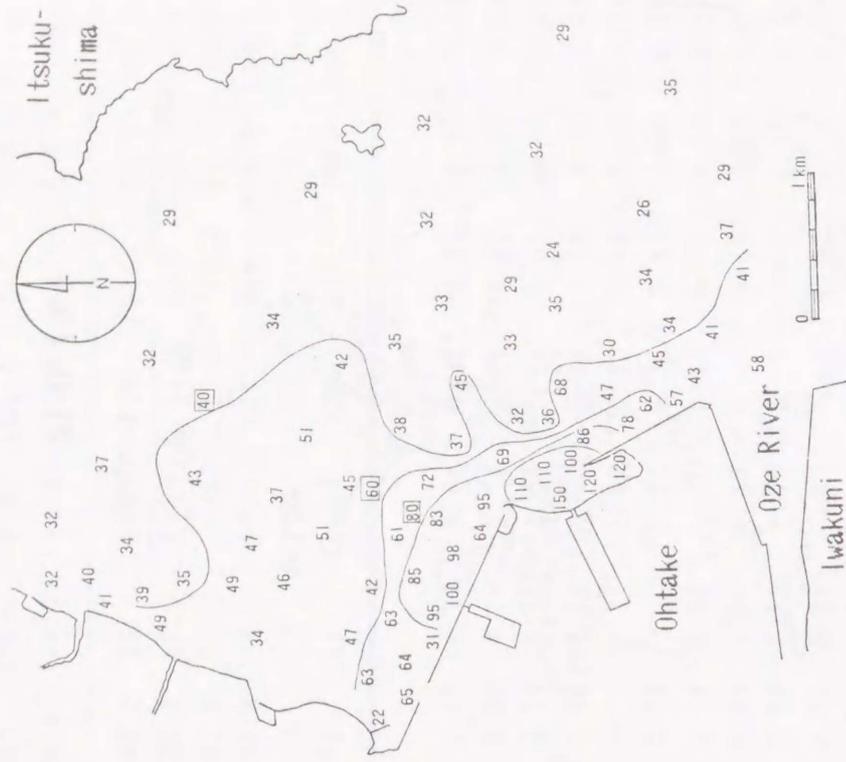


Fig.1. Concentration distribution of each parameter in Ohtake coastal sediment.

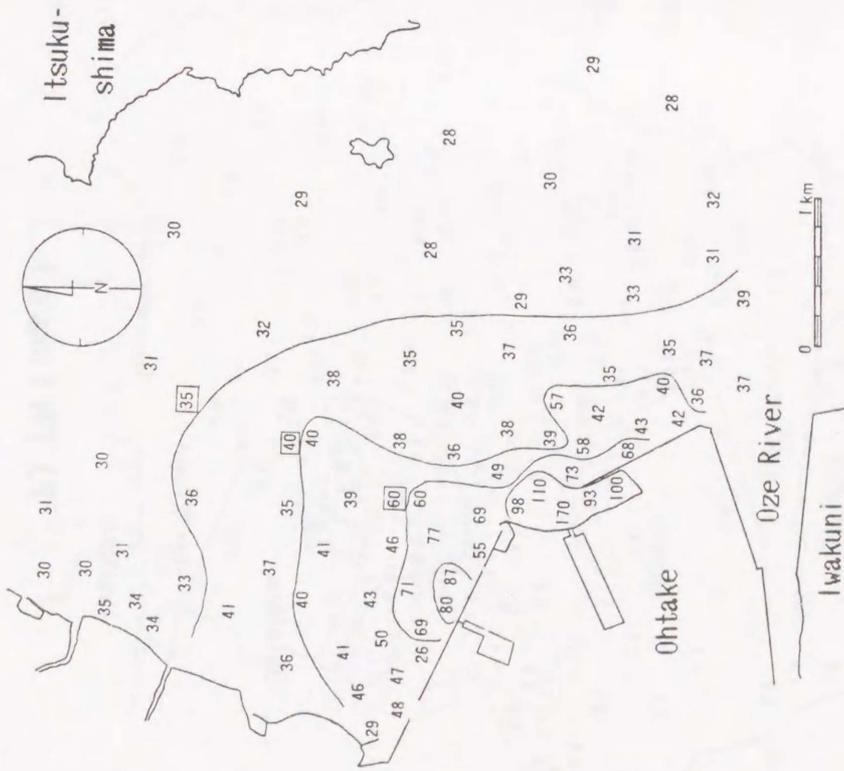


3) TS (mg/g)

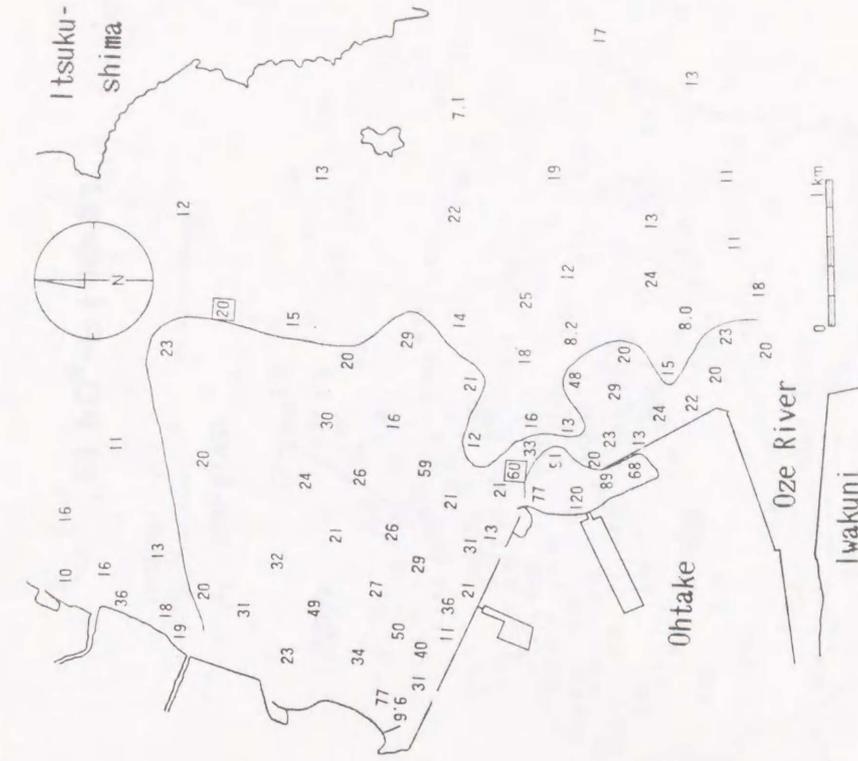


4) COD (mg/g)

Fig. 1. Continued.

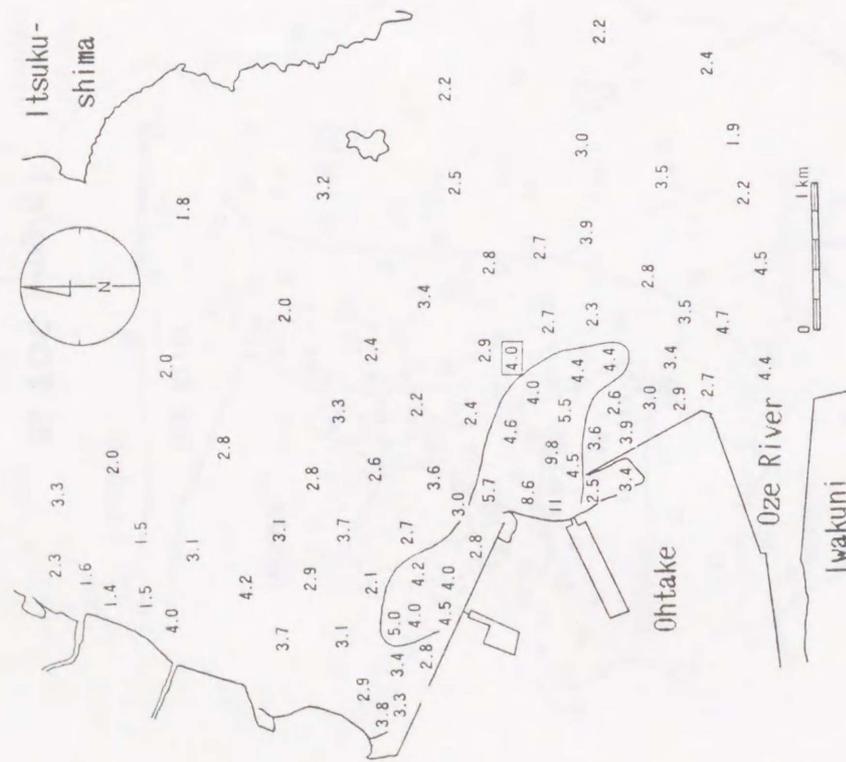


5) TOC (mg/g)

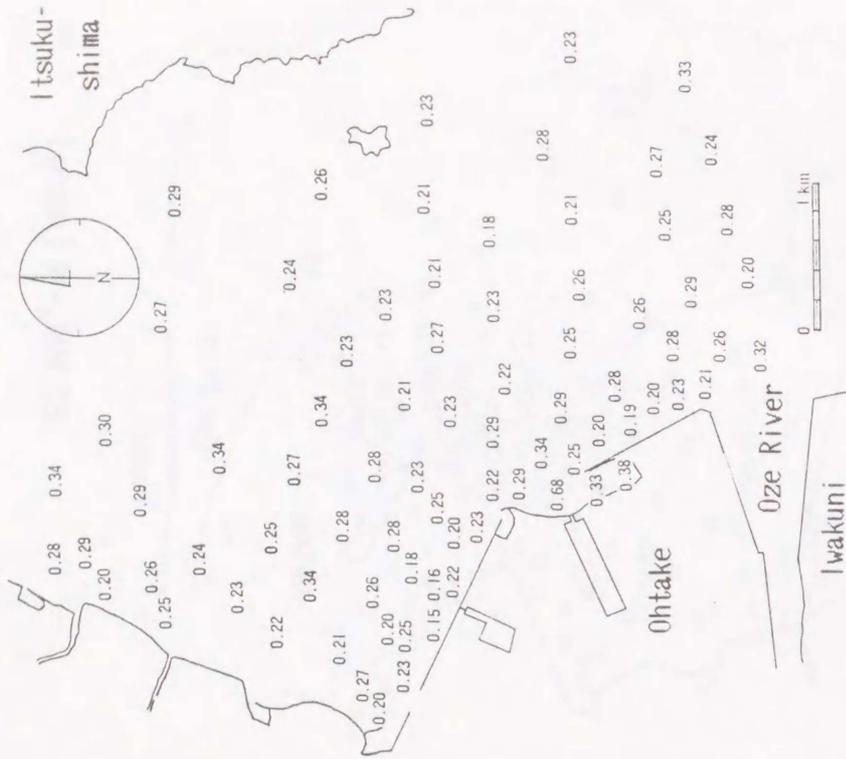


6) $\text{NH}_4\text{-N}$ ($\mu\text{g/g}$)

Fig. 1. Continued.

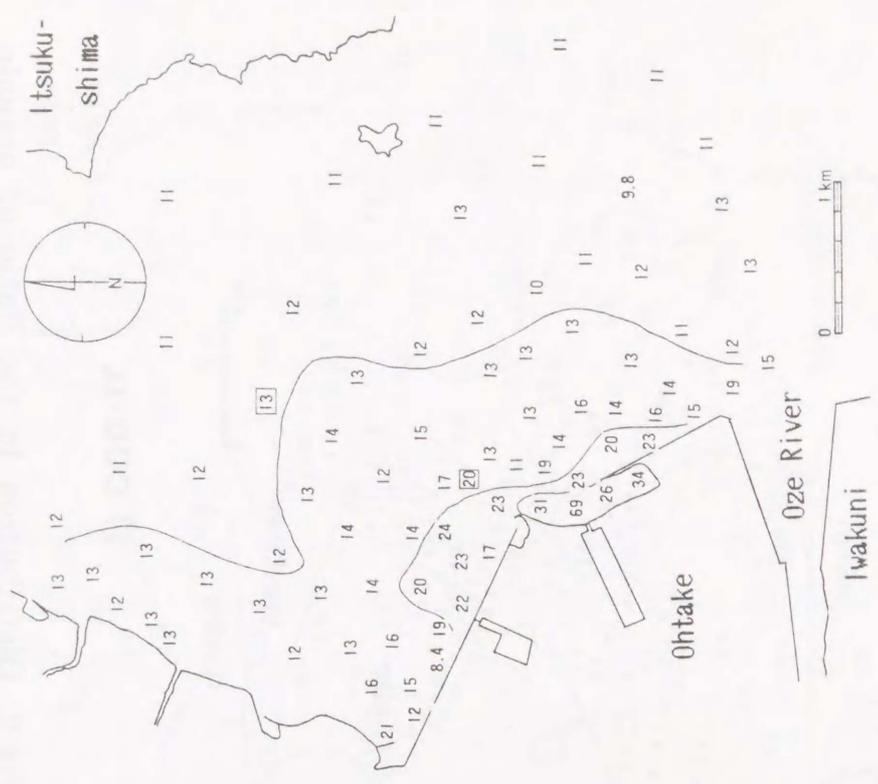


7) TN (mg/g)

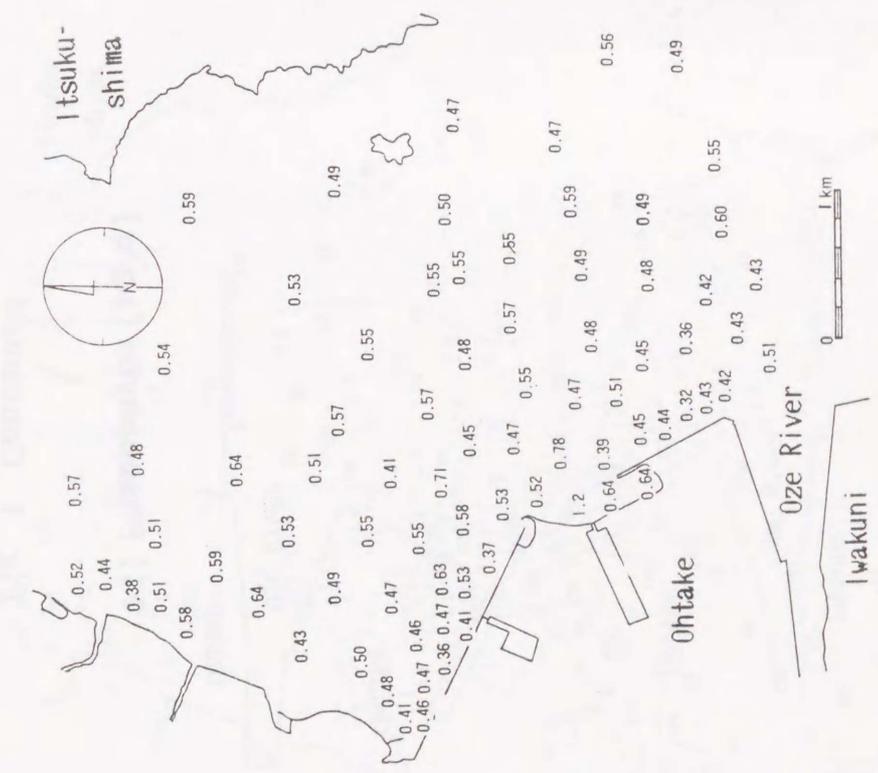


8) PO₄-P (mg/g)

Fig. 1. Continued.

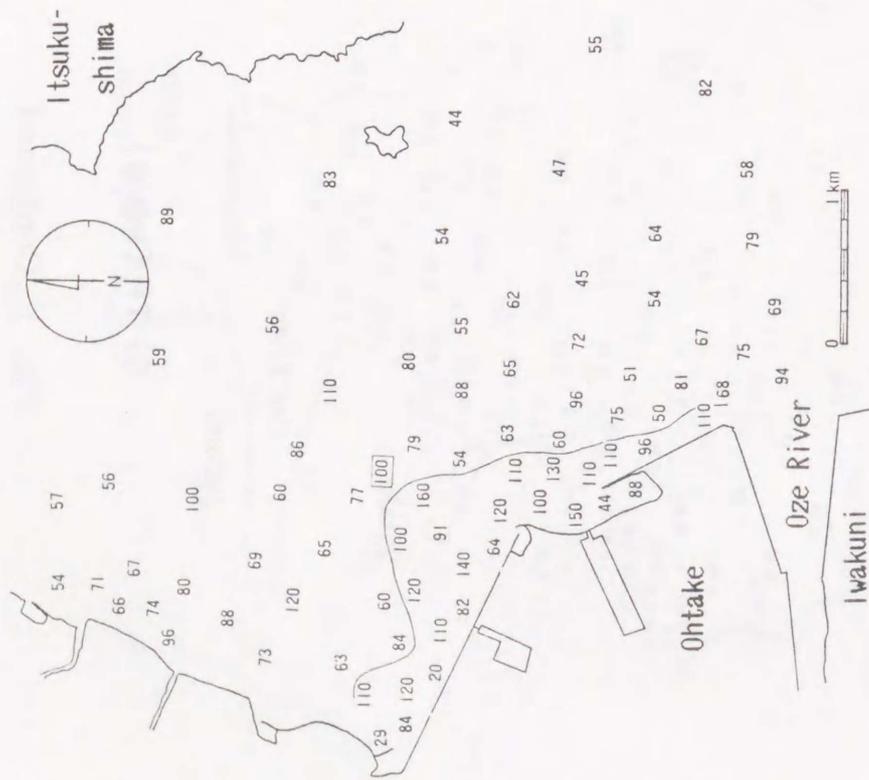


10) Carbohydrate (mg argar/g)



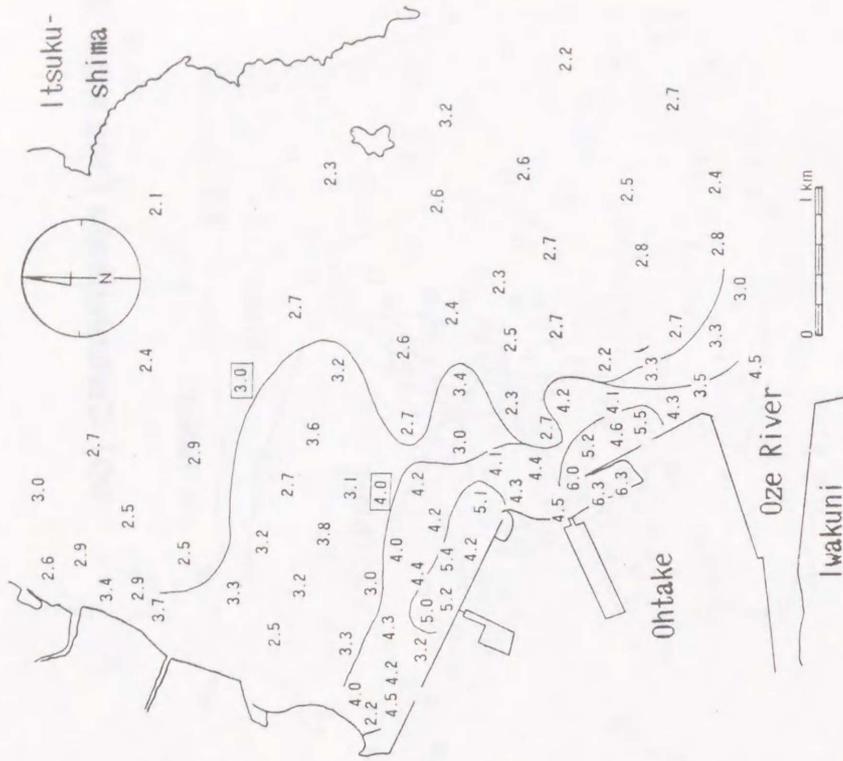
9) TP (mg/g)

Fig. 1. Continued.



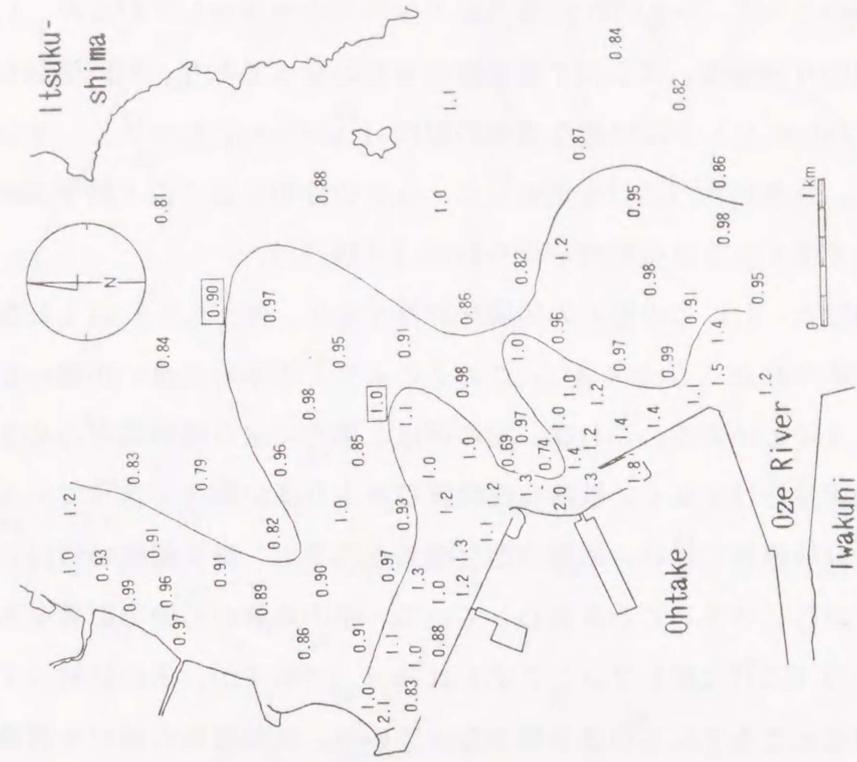
11) Phaeophytin ($\mu\text{g/g}$)

Fig. 1. Continued.

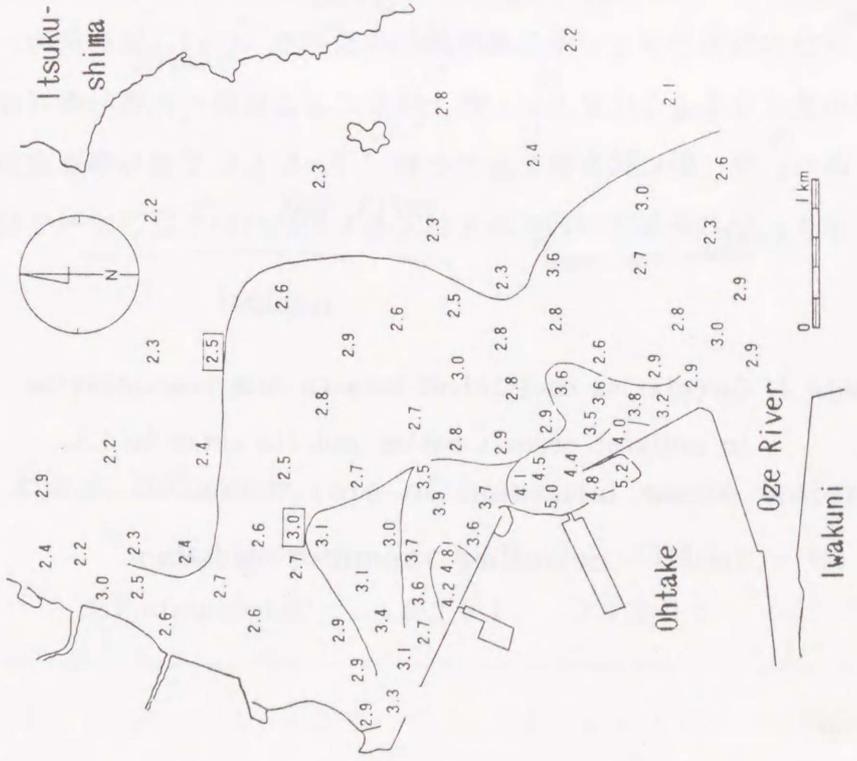


1) COD/IL

Fig. 2. Distribution in the Ratio of organic matter concentration to I.L.



3) Carbohydrate/IL



2) TOC/IL

Fig. 2. Continued.

しかしNH₄-N, T-N(有機態-N + NH₄-N)、フェオフィチンは、沿岸部だけしか高い傾向がうかがえず、PO₄-P, T-Pでは全域においてほぼ均一な分布であった。

有機汚染指標のうちで、T-S, DO消費量は多少特異な分布をしているが、I.L, COD, TOC, 炭水化物の4項目は、ほとんど同じ様な分布となっており、相関係数も全て0.8以上であった(Table 1)が地域的な濃度勾配はI.Lがもっとも小さく、その比(COD/I.L, TOC/I.L, 炭水化物/I.L)を求めると、もとの分布とよく似て沿岸部が高く、沖合に行くにつれて低くなる分布傾向が得られた(Fig. 2)。

もとの測定項目と、I.Lとの比との相関を計算すると、すべて0.7以上となりかなり高い相関性が認められた(Table 2)。このことより、汚染の度合いが強いところほどI.Lとの比も大きいといえる。これは、沿岸部ほど排水による堆積物が占める割合が高く、有機物の絶対量だけでなく、被酸化性物質等をより多い割合で含んでいることを示しており、その分解過程に伴い、底層の溶存酸素を消費し、嫌気状態に移行しやすく底層の環境悪化が進行しやすいことを表わしている。県内底質の汚染の影響をあまり受けていない地域でのCOD/I.L値(ブランク値)は約1.5であるが、それに対して大竹沿岸部の汚染が顕著なところでは5前後の値となっている。この質的な違いを考慮して、以前汚染の少なかった地域に沿岸からの排出物が入ってきて、現在のような汚染分布ができたと推定し、沖合の汚染の少ない所と沿岸部の代表的なCOD/I.L値を決め、その混合割合を現状の分布値になるように算出し、陸上排水による底質への寄与率(沈積率)を試行的に求めてみた。今、仮に代表値をそれぞれ1.5, 5として寄与率を求めたときの結果をFig. 3に示す。なお寄与率が100%を越えるものについては、すべて100%で表示した。

Table 2. Correlation coefficient between each concentration
in sediment organic matter and its ratio to I.L.

	C O D :	T O C :	Carbohydrate :
	C O D/I.L	T O C/I.L	Carbohydrate/I.L
Correlation			
coefficient	0. 7 7	0. 8 7	0. 7 4

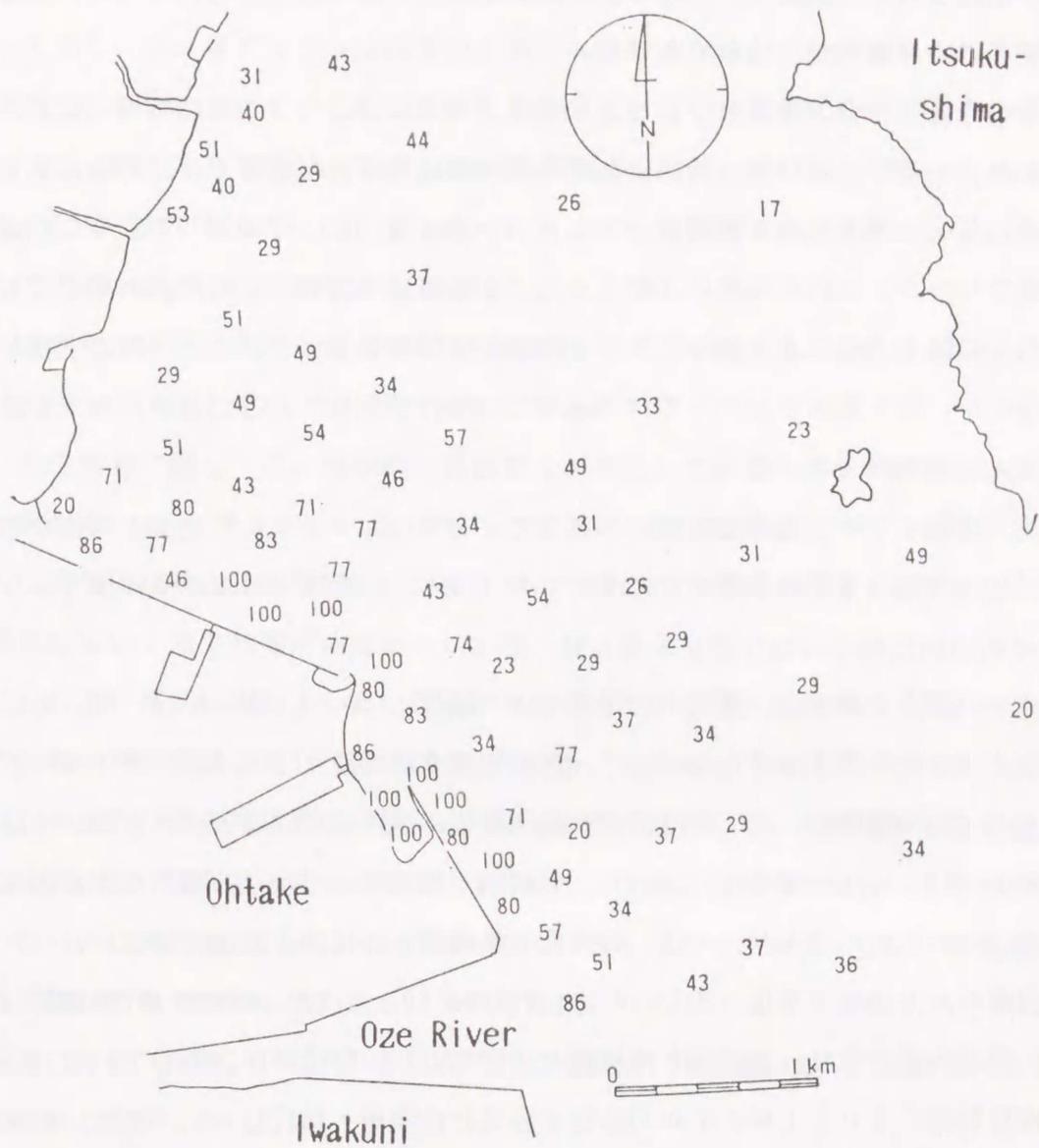


Fig.3. Influence rate of industrial waste water loading to coastal sediment pollution (Unit = %)

全有機物の指標である I.L と COD 等の比率は、沿岸部と沖合部で異なっているが、COD : TOC : 炭水化物の比率は、COD/TOC , 炭水化物/TOC がそれぞれ 1.1 , 0.35 前後で、全域においてほぼ均一な分布であった。

瀬戸内海の底質で沖合の汚染の少ないところでは、 $COD \leq 10 \text{ mg/g}$ 、 $I.L \leq 10\%$ 、 $T-S \leq 0.1 \text{ mg/g}$ といわれている⁹⁾。1975年に行なった県内海域の底質調査の結果では、汚染があまり進行していないと考えられる地域で、 $COD = 15 \sim 20 \text{ mg/g}$ 、 $I.L \approx 10\%$ 、 $T-S \approx 0.2 \text{ mg/g}$ 程度の値であった。これらの値と比較すると、対象地域ではもっとも沖合の地点でもすべてこれらの値をかなり上まわっており、汚染の広域性を示している。一般に生物が生存できるのが、T-S 濃度のレベルで 0.5 mg/g といわれており⁹⁾、この点からみてもほぼ全域このレベルを越えていた。

窒素、リンに関しては、汚染の少ないところで $T-N \approx 1.0$ 、 $T-P \approx 0.3 \text{ mg/g}$ と報告されており^{10) 11)}、今回の測定対象地域では沖合でも 1.5~2 倍程度これより高い値を示している。

窒素、リンの割合を見ると、底泥中の窒素では一般的に NO_3-N 、 NO_2-N は、 NH_4-N に比べて少なく 1/10 程度であるから^{12) 13)}、無機態窒素の総量 $\approx NH_4-N$ 量と考えることができ、その NH_4-N 濃度は、ごく沿岸部の汚染が極端に進行しているところを除いては有機態窒素の 1/100 以下の値となっており、有機態と無機態とでかなり量的な差が大きいといえる。これに比べるとリンでは、有機態と無機態との比が 1 前後で少ない。

つぎに窒素対リンの比率を比べると、 $T-N : T-P \approx 10 : 1$ で、無機態 N : 無機態 P $\approx 1 : 10$ 程度の値となり、有機態と無機態とで窒素とリンの比率が逆転している。これは無機態窒素、主として NH_4-N が可溶性で容易に底水層へ移行していくので、底泥中の蓄積増加が少ないのに対して、 PO_4-P は鉄と結合して不溶性の塩を形成して¹⁴⁾、溶出しにくいためと推定される。つぎに相関では、リンは窒素に比べ有機汚染項目 (I.L, T-S, TOC 等) との相関が低く、とくに T-S とはまったくの無相関となっている。 PO_4-P は、普通底質中では不溶性のリン酸第 2 鉄の形で堆積しているが、リン酸第 1 鉄に還元され徐々に水層へ溶出していくといわれている¹⁴⁾。その意味から DO 消費量や T-S と PO_4-P が逆相関とならなかったのは、初めにあった PO_4-P の存在量が全地点において一定でないため、単純な逆相関が見出されなかったものと推定される。また、窒素、リンとフェオフィチンとの相関も意外に低かった。

つぎに、各測定項目の統計的な分布型を調べた結果をTable 3 に示す。これによるとだいたい有機汚染指標の測定項目は対数正規分布型、PH、窒素、リンが正規分布型となっており、フェオフィチンは両者の中間的な分布となった。沿岸部からの汚濁の影響を直接的に顕著に受けているものは対数正規分布となり、窒素、リンのように生物の代謝に大きく関与する物質は、その沈積形態が他の有機物に比べかなり間接的となっているために分布型が異なり、COD 等でみられるような局所的で顕著な汚染はないが、汚染がかなり均一的かつ広域的であるといえる。

これらの対数分布型となる項目を対数変換して、相関を求めた結果をTable 1 の相関マトリックスの右上の三角行列で表わした。

底生動物に関しては、時期的に底質悪化が進行しているときで、動物相にはあまり恵まれなかったが¹⁵⁾ (Fig. 4)、波多野らによる大竹漁場環境調査¹⁶⁾ (Fig. 5) と比較すると、採取方法及び採取量は同じであるが、今回は大竹港内からも1個体採集し、本調査地点において無生物箇所はなかった。種、個体数の分布では、小瀬川河口沖から玖波沖にかけて、帯状に周囲より高い区域が多くなっている等の変化があった。なお底生動物の分布から群集類似度¹⁷⁾ および多様性指数 [Shannon, 1949]¹⁸⁾ について試みたが、今回のように調査対象範囲が狭く、汚染がかなり進行している地域のみを対象としている場合には、種類数の変化が少なすぎるので、実際には種や個体数の分布があまり似ていないのに地点間のSimilarity valueが1に近くなるものが多く生じ、群集類似度による評価が困難であると思われる。多様性指数については 0~ 2.0 Bit (Fig. 6) を示し、燧灘の報告 (菊池、1975)¹⁸⁾ と比較すれば多様性 (生態系の安定度) は低くまた地点間であまり差がなかった。

Table 3. The types of frequency distribution in each parameter

Type	Parameter
Normal distribution	P H, D O, I.L, TN, PO ₄ -P, T P
↕	Phaeophytin
Logarithmic normal distribution	T S, C O D, T O C, C.H., NH ₄ -N

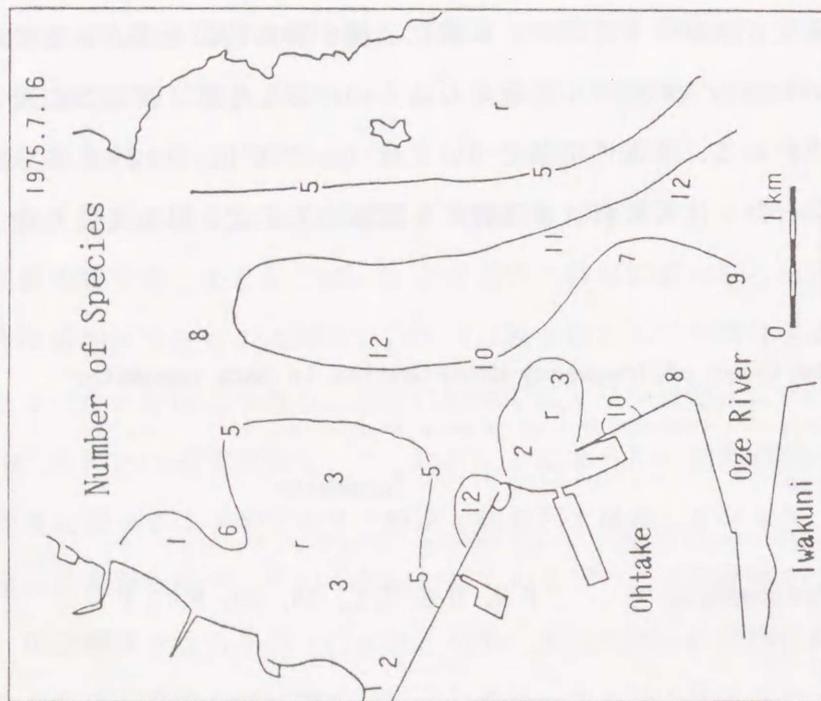
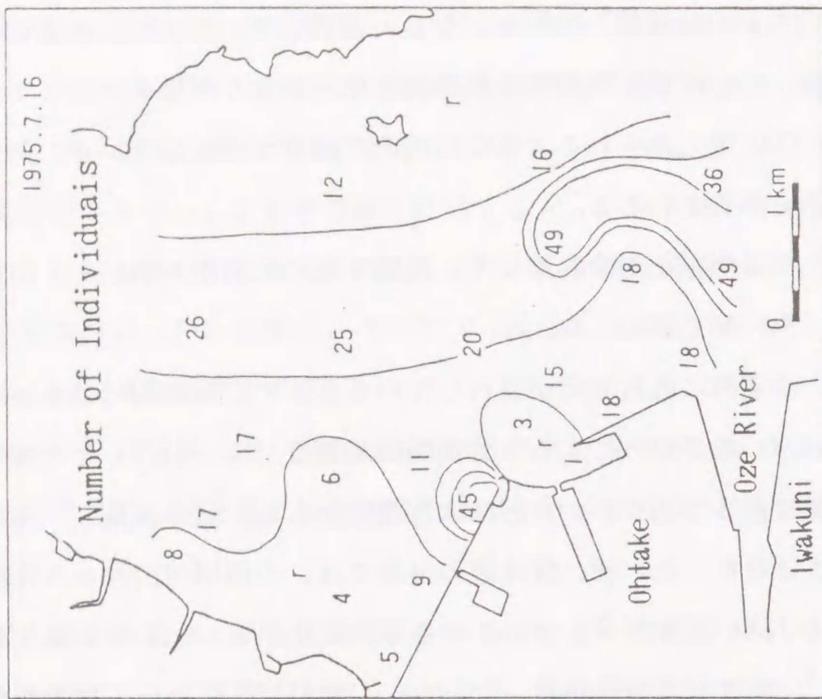


Fig. 4. Distribution of benthic community (zoobenthos) in Ohtake coastal area.

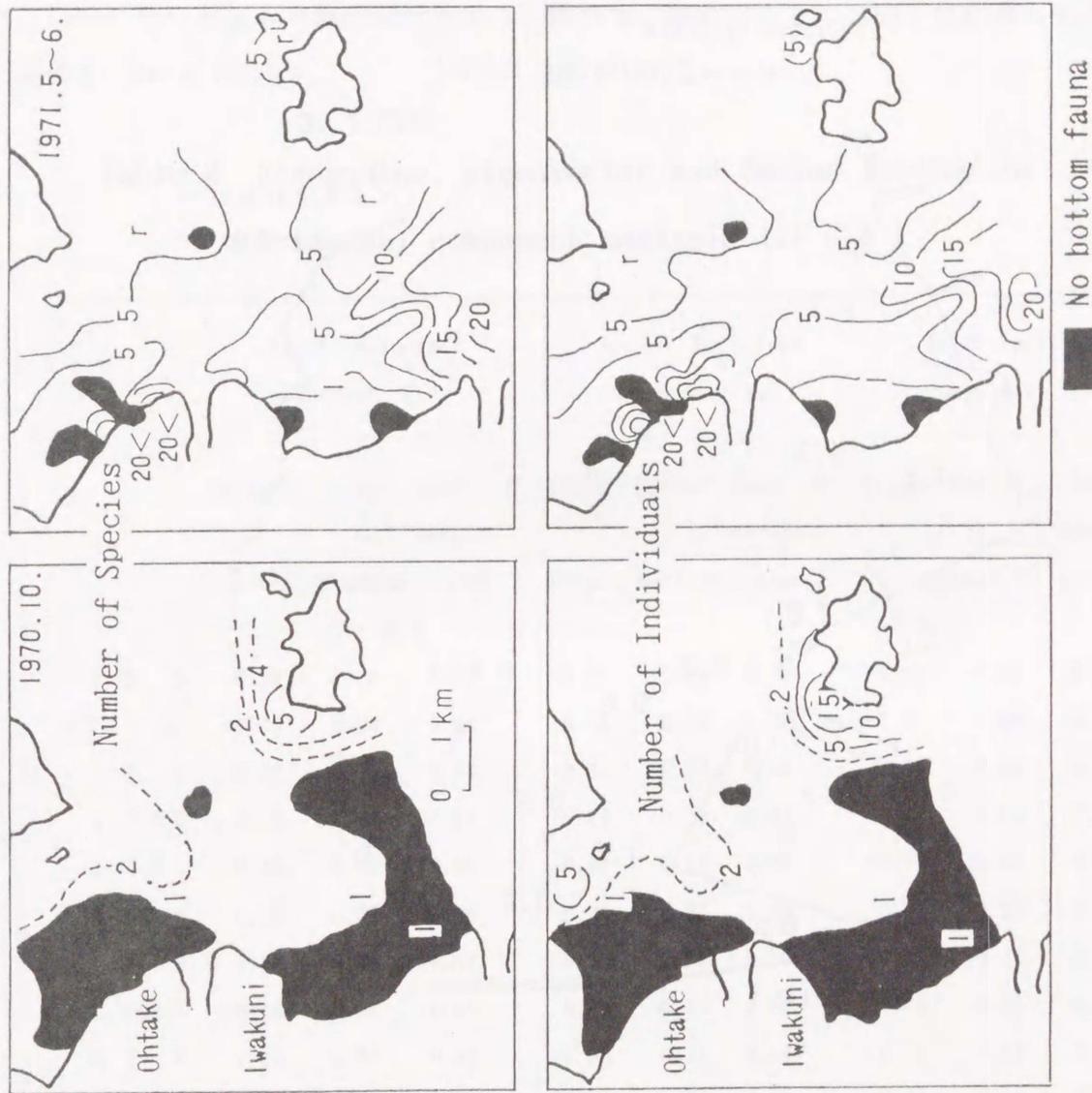


Fig. 5. Distribution of benthic community.¹⁶⁾

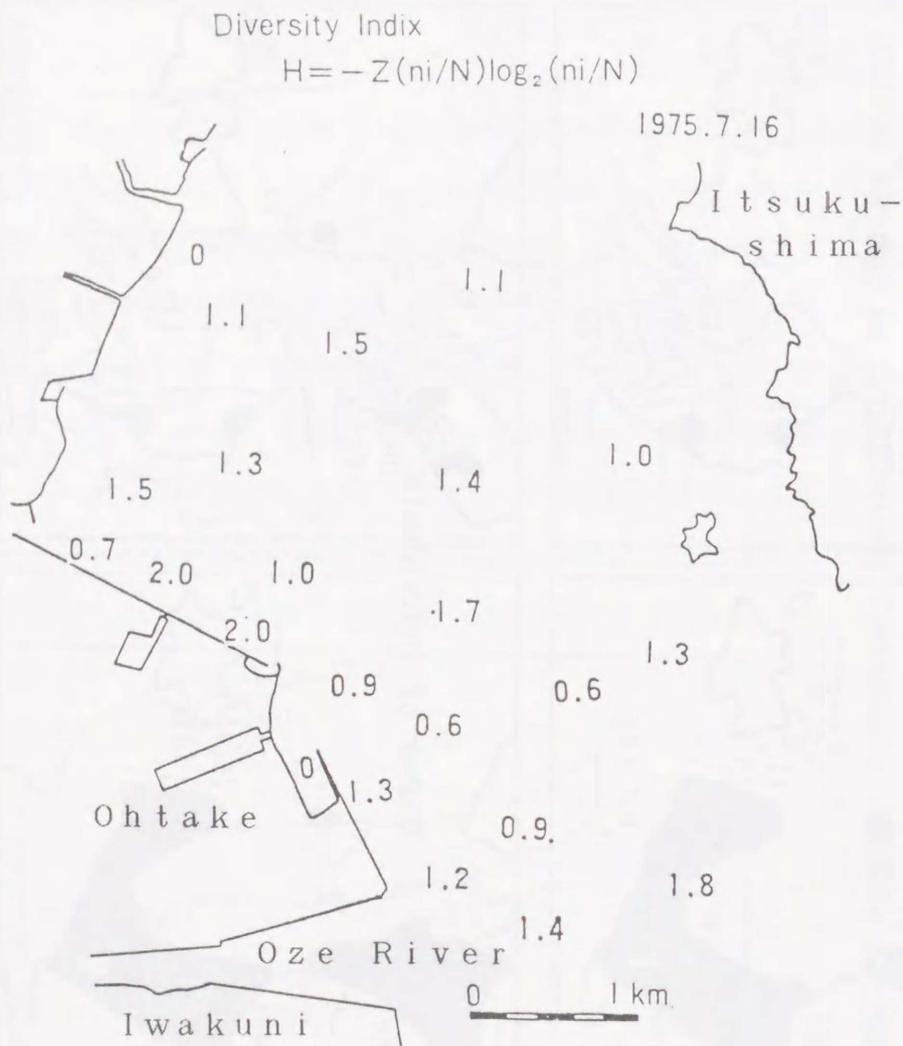


Fig. 6. Shannon's diversity index.

3-2. 主成分分析¹⁹⁾

主成分分析とは、互いに相関のある多種類のパラメーターのもつ情報を、互に無相関な少数個の総合特性値に変換し、もとのパラメーターの総合的な解析をより容易にするための一手法で、総合特性値 Z_1 , Z_2 , などのスコアを用いて、サンプルの分類や総合的な順位づけをするのがそもそもの目的である。

Table 1 の右上の対数相関行列より、固有値、固有ベクトル、因子負荷量とを求めた結果を Table 4 に示す。

Table 4. Eigenvalue, eigenvector and factor loading in Principal component analysis (P C A)

			First principal component Z_1			Second principal component Z_2			Third principal component Z_3		
	Eigen vector	Factor loading	Coef. of determination		Factor loading	Coef. of determination		Factor loading	Coef. of determination		
1	D O	0.32	0.86	0.73	-0.09	-0.11	0.74	0.06	0.05	0.75	
2	I. L.	0.36	0.94	0.89	0.11	0.13	0.91	-0.06	-0.05	0.91	
3	T S	0.29	0.76	0.58	-0.45	-0.55	0.88	-0.06	-0.04	0.88	
4	C O D	0.35	0.92	0.84	-0.24	-0.29	0.92	0.01	0.01	0.92	
5	T O C	0.36	0.95	0.90	-0.12	-0.15	0.92	-0.17	-0.13	0.94	
6	NH ₄ -N	0.29	0.77	0.59	0.02	0.02	0.59	0.31	0.23	0.65	
7	T N	0.28	0.75	0.57	0.12	0.15	0.59	-0.41	-0.31	0.68	
8	PO ₄ -4	0.19	0.51	0.26	0.60	0.73	0.80	-0.08	-0.06	0.80	
9	T P	0.22	0.58	0.34	0.58	0.71	0.84	0.17	0.13	0.86	
10	C. H.	0.33	0.88	0.78	-0.04	-0.05	0.78	-0.38	-0.29	0.86	
11	Phaeo.	0.29	0.76	0.57	-0.08	-0.10	0.58	0.72	0.54	0.88	
Eigenvector			7.05			1.52			0.57		
Cumulative proportion			64.1 %			77.9 %			83.1 %		

表より、第1主成分 Z_1 が有機系汚染、第2主成分 Z_2 が T-S, T-P, PO_4 -P, 第3主成分 Z_3 がフェオフィチンの総合指標となって表われており、第2主成分までに、もとの11項目がもつ全情報の78%までが集約されているのがわかる。T-S とリンの単相関では単純な逆相関は見られなかったが、第2主成分の因子負荷量で見るとリンとT-S の値の符号が逆転しており、主成分の方法で両者の関係がかなり明確に表われたといえる。

この関係は、Fig. 7 をみると Z_2 軸に対し対象的な位置に表われており、よりわかりやすい。つぎにデータを基準化し、次式に代入し

$$Z_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} x_i \dots\dots\dots (1)$$

ここで a_{ij} : 第 j 主成分の i 番目の測定項目における固有ベクトル

x_i : i 番目の測定項目の基準化した値

各地点の第2主成分までのスコアを求め、座標上、地図上にプロットし、両者の分布を参考にして類似しているグループを分類して、A ~H までの記号で示したものを Fig. 8, 9に示す。原データおよび第1主成分の大きさから大別して

第1グループ : A ~D , 高汚染度地域

第2グループ : E ~F , 中汚染度地域

第3グループ : G ~H , 低汚染度地域

に分類することができる。

A グループの地点は、第1主成分のスコアが特に高く、極度に汚染が進行している地点である。このグループで、港の奥の1, 2番地点が港口の地点より汚染が低かったが、それは、これらの地点が浚渫を受け、ヘドロの堆積が少なかったためである。A よりやや汚染が低くなっている、B, C の両グループ間を比較すると、第1主成分(有機系汚染)はあまり差がないが、第2主成分の値に差がみられ、C グループの方がBグループよりリンは低めで、T-S が高い傾向を示し、嫌氣的分解がより進行していることがわかる。D グループはFig. 9 で、いずれもCグループの両サイドに表われており、またスコアの分布から、B, Cグループのつぎのレベル汚染であることがうかがえる。しかし、有機汚染の度合、たとえばCOD等はBグループよりかなり低い、T-S は逆にやや高めとなっており、嫌氣的分解はBグループよりむしろ活発に行なわれており、質的な差異が認められる。

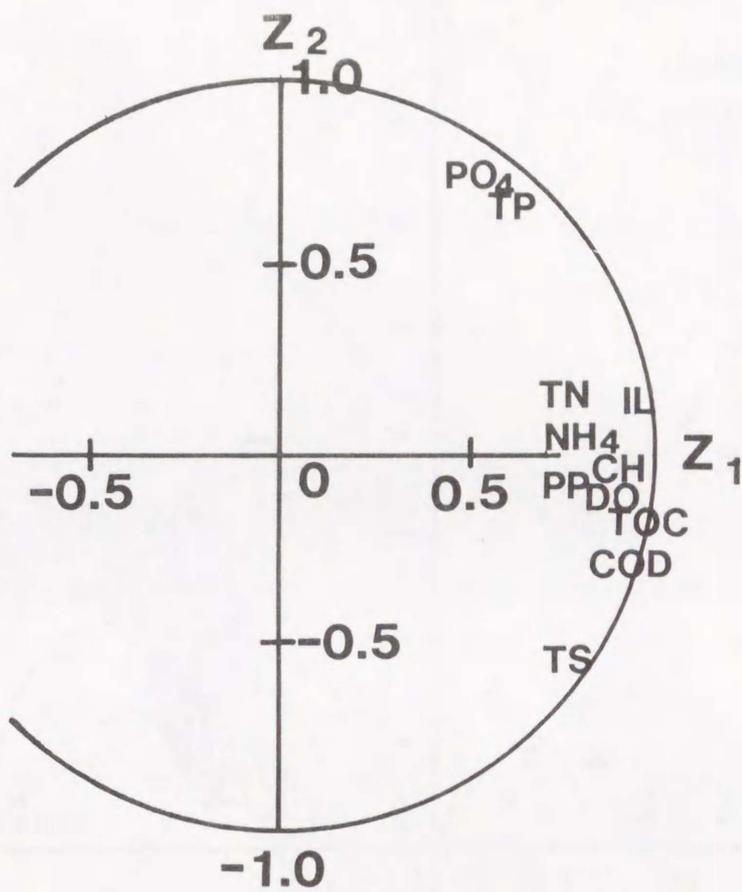


Fig. 7. Factor loadings for the first and second principal components.

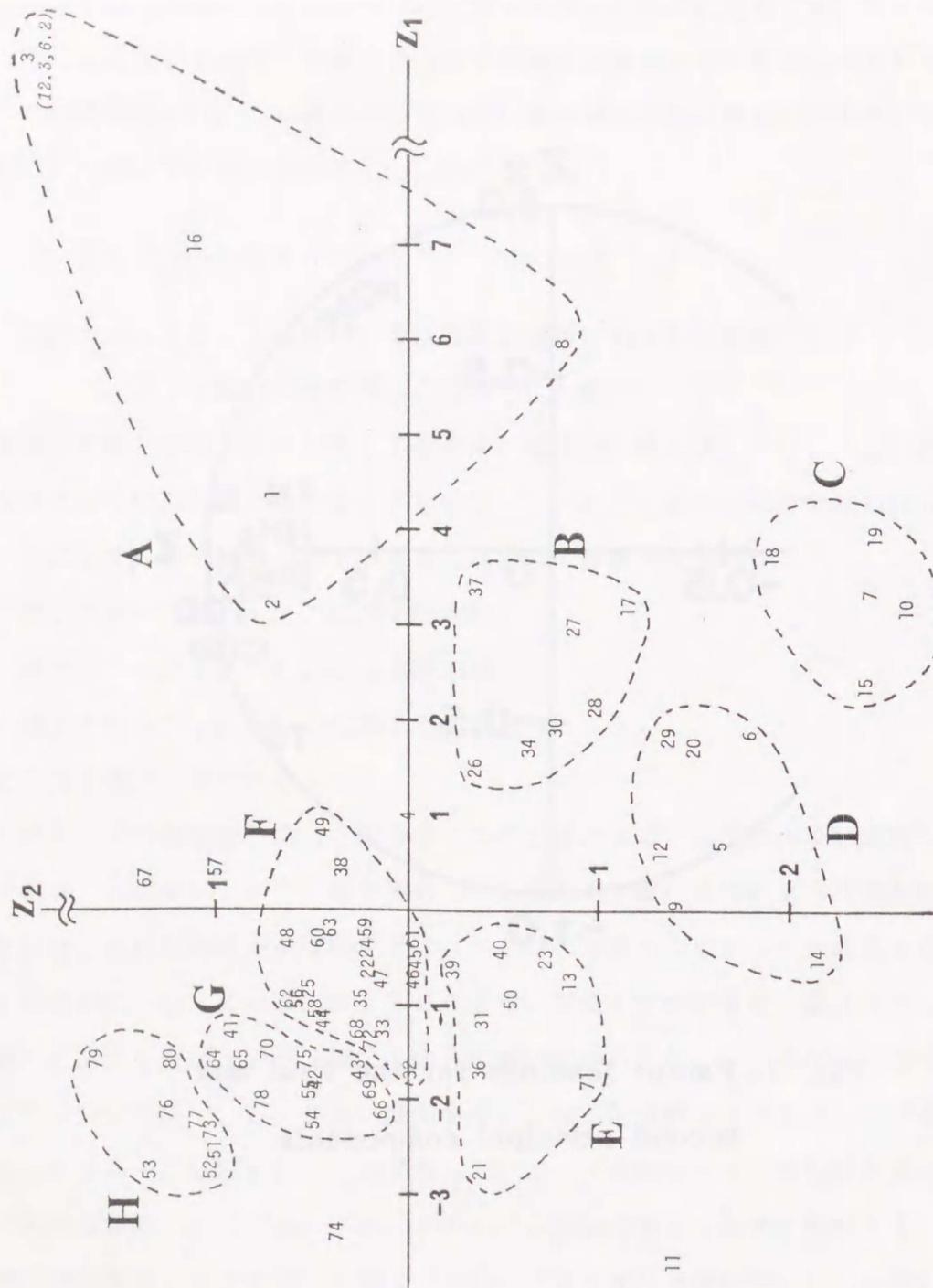


Fig. 8. Scatter diagram in scores of the first and second principal component.
 (The values in this figure represent station numbers.)

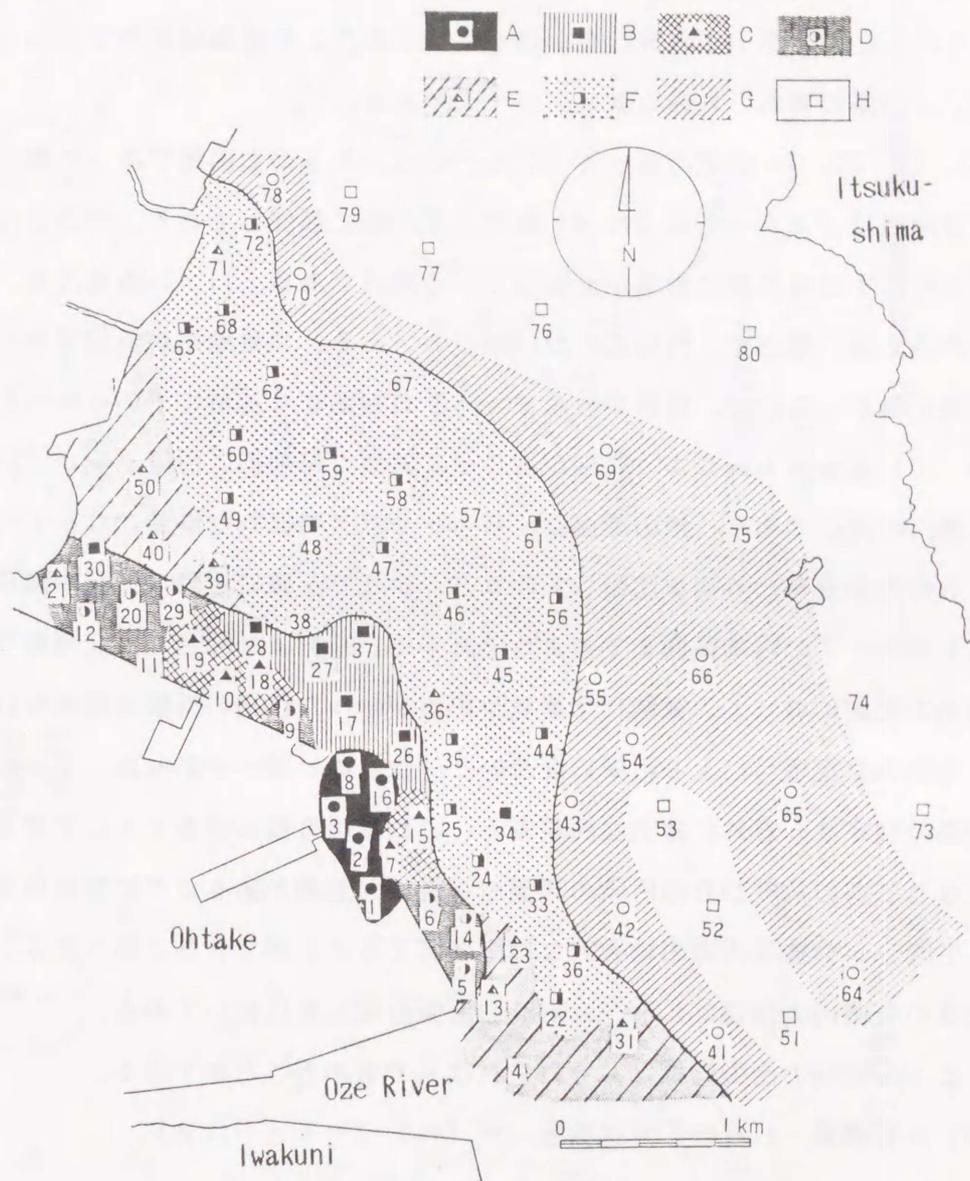


Fig.9. Sediment pollution characteristic classified from score distribution of the first and second principal components. (The numerical values in figure represent station numbers).

Eグループ以下は、第1主成分の値がほとんど負で、A～Dの第1グループとは汚染の度合いにかなり差がみられる。E、F両グループでは、第1主成分の値はほぼ同程度であるが、第2主成分に多少違いがあり、地域的にみるとEグループはDグループに接して、両サイド対照的な位置に表われている。G、Hグループは、E、Fの第2グループよりもさらにやや第1主成分の値が低くなっており、対象地域の中ではもっとも沖合の地域で、汚染の度合いも最も低いグループである。

4, 11, 57, 67, 74番地点は、どのグループに入れるのも困難であった地点であるが57, 67番地点はFグループの38, 49番地点の汚染に類似しており、沖合にもかかわらず、その付近では特異的に汚染が進行している地点である。11, 74番地点は、第1主成分の値が最も低い地点で、汚染の少ない地点といえる。11番地点が最沿岸部にもかかわらず汚染が低かったのは、底質が砂状で、ヘドロがあまり沈積していなかったためである。9, 21番地点も同じように砂が混じっており、特異的に汚染が低かった。4番地点は小瀬川の河口であり、他の地点にくらべ、やはり特異的な挙動となっていた。

これらの汚染分布と外観を比較してみると、かなり正確に汚染の進行が識別できるのが、第1グループの汚染範囲までのようであった。それより沖合で、北西寄りのかなり広い範囲の底泥において、微硫化水素臭や黒みがかかった色相の外観が認められたが、必ずしも今回の測定項目による汚染の度合いと一致しない感じであった。しかし、感覚による汚染の判定は、意外に確実な面が多く、これらの外観項目を工夫して数値化し、解析を行なうと別の角度からの汚染の評価も可能で、意義があるように思われる。

第1主成分が有機系汚染の総合的な指標と考えることができると述べたが、つぎにこれと底質の有機汚染指標OSIとHarkinsの汚染指標とを比較してみる。

OSIとHarkinsの汚染指標は、それぞれ次式で求めることができる。

$$OSI = \text{有機態-C (\%)} \times \text{有機態-N (\%)} \dots\dots\dots (2)$$

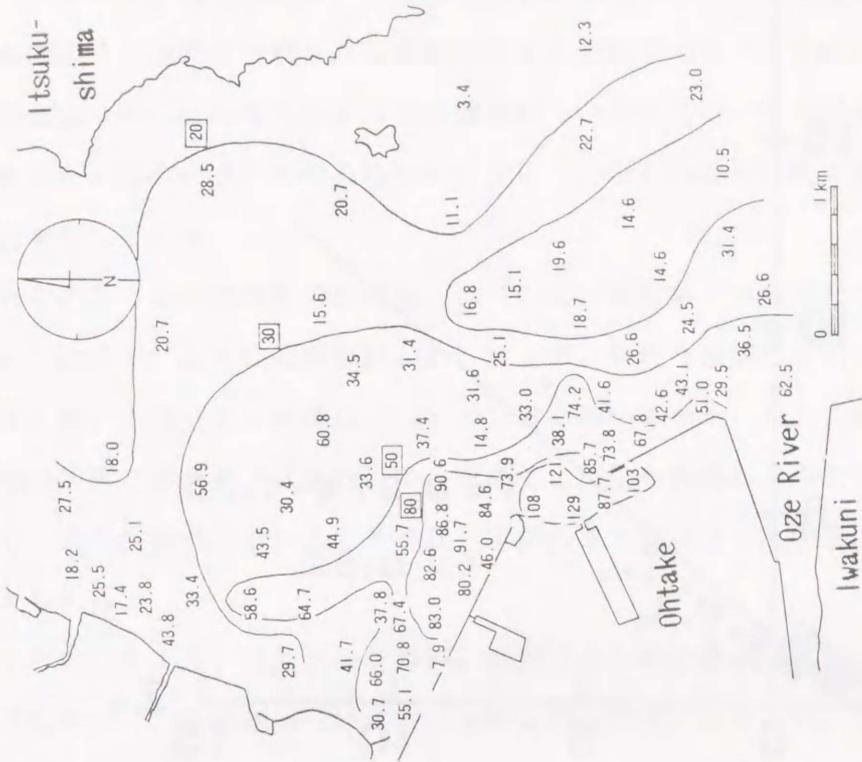
$$S_j = \sum_{i=1}^p \frac{(R_{ij} - R_{ic})^2}{\text{Var}(R_i)} \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 S_j : j番地点におけるHarkinsの汚染指標

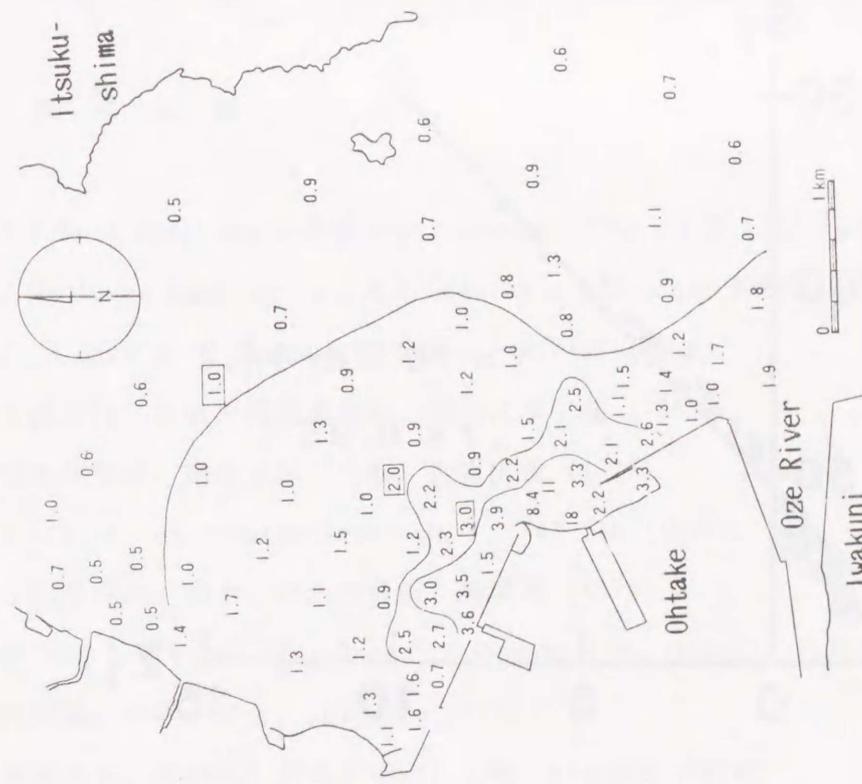
R_{ij} : j番地点のi番目の測定項目におけるランク

R_{ic} : コントロール値のi番目の測定項目におけるランク

$\text{Var}(R_i)$: i番目の測定項目のランクの分散



2) Harkins' Index



1) OSI

Fig.10 Distribution of pollution index values in Ohtake coastal sediments.

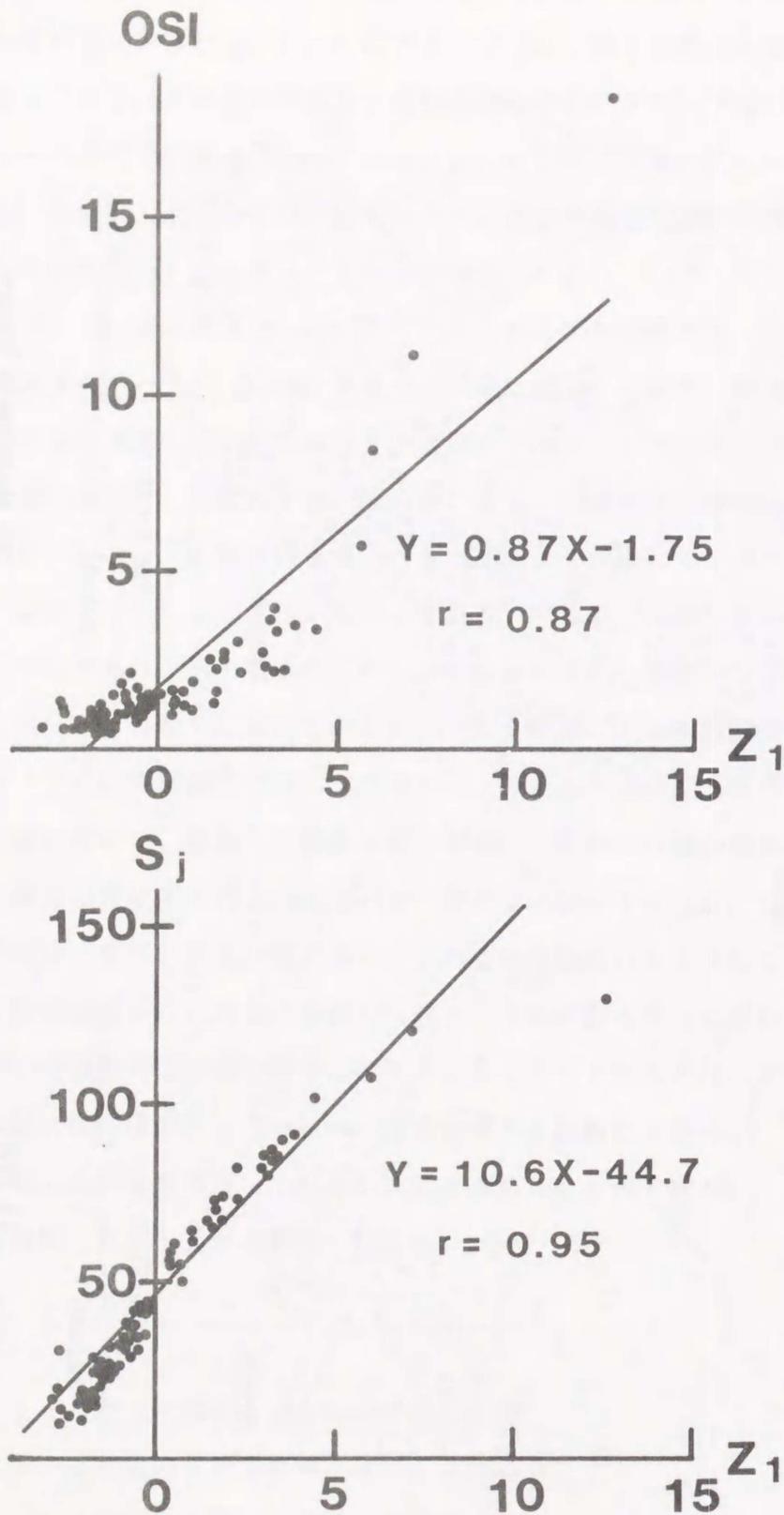


Fig.11 Relationship between sediment pollution index and the first principal component of PCA.

Ballinger らによると、OSI が0.5 以下は砂、粘土等の古い安定した汚泥で、0.5~1 が有機岩屑、ピート等の分解中の汚泥、1 ~5 が腐った植物、下水汚泥、パルプ排水、砂糖キビ排水等の汚泥物であり、5以上のものは生下水や腐った藻類、カンヅメ等の食品排水のような活発に分解される汚泥であるとされている¹⁾。それに対して Harkinsの汚染指標は、Maciunasら²⁾によって指摘されているように、サンプルのランキングの関数であるためにデータの組み合わせで変化し、OSI のような絶対量的な表現ができない欠点を有している。

これらの2つの汚染指標の分布を Fig.10 に、また第1主成分との相関を求めた結果をFig.11に示す。ともに相関係数が0.8 以上で、有意な相関性を示しているがHarkinsの指標と第1主成分との相関は 0.95 と非常に高い値を示した。これに対してOSI は、有機態の炭素と窒素の2元素だけから求めて、汚染を評価しようとするためバラツキも大きく、また汚染度の低いところでは、値があまり変化せず汚染度の識別が困難であると考えられる。

これらのことより、底質汚染を詳細に把握するためには、OSI や各測定値等の絶対量的な評価の他に、対象地域だけにおける総体的な把握ではあるが、Harkins や主成分等による総合的な汚染指標を併用して解析していくことが好ましいと考えられる。

参 考 文 献

- 1) D.G.Ballinger and G.D.Mckee : Journal WPCF , 4 3 , 216- 227 (1971).
- 2) J.Maciunas Landwehr and R.A.Deininger : Journal WPCF, 4 8 , 954-958 (1976).
- 3) R. D.Harkins : Journal WPCF, 4 6 , 588-591(1974).
- 4) 松江吉行：水質汚濁調査指針，恒星社厚生閣（1965）。
- 5) 日本薬学会：衛生試験法注解，金原出版（1973）。
- 6) D.Liu et. al : Water Research, 7 , 741-746 (1973).
- 7) 小山忠四郎：湖水・海水の分析，講談社（1972）。
- 8) Wilson L.Orr et. al : Deep-Sea Research, 4 , 263-271 (1975).
- 9) 西村肇：科学，4 2 , 567-572 (1972).
- 10) 浮田正夫，中西弘：用水と排水，1 6 , 561-569 (1974).
- 11) 浮田正夫，中西弘：用水と排水，1 6 , 691-698 (1974).

- 12) J. G. Konrad et. al : Journal WPCF, 4 2, 2094-2101 (1970).
- 13) E. R. Austin and G.F. Lee : Journal WPCF, 4 5, 870-879 (1973).
- 14) 小山忠四郎: 公害と対策, 1 1, 513-523, (1975).
- 15) 北森良之介: 海洋科学, 2, 5, 27-32 (1970).
- 16) 波多野幸太郎他: 広島県水産試験場研究報告, 4, 85-124 (1973).
- 17) M. Morita : Mem. Fac.Sci.Kyushu Univ., Ser.E (Biol) 3, 65-80 (1959).
- 18) 森谷清樹 : 用水と排水, 1 8, 57-76 (1976).
- 19) 奥野忠一他 : 多変量解析法, 日科技連 (1972).

2-3節 泥温及び酸化還元電位の季節変化

1. 緒 言

水域の汚濁問題を取り扱う上において水と底泥との相互作用は重要である。水中の懸濁物は沈降して底泥表層に蓄積されるが、夏期に水の鉛直混合が停止し成層が形成されると酸素の供給が制限され、それらの堆積物の分解や泥温の上昇と相まって嫌気状態となり、栄養塩類（窒素、リン）や重金属類の溶出が促進されることは良く知られている¹⁻⁴⁾。特に底泥のリンやマンガン等は最表層部で常に濃度が高く、下層になるにつれて低下する。これは表層に酸化層が存在し、下の還元層の間隙水中から溶出してきたイオンが酸化層で吸着を受けるため^{5、6)}、その結果間隙水中のイオン濃度は酸化-還元層の境界域で急激に変化し、酸化層の直下で極大となることが知られている^{5) 7)}。この様に底泥の酸化還元電位（ORP）と物質の挙動とは関連性が強く、金属及び栄養塩類の溶出や硫化物の生成¹⁴⁻¹⁷⁾、底泥の酸素消費量^{18) 19)}等を調べる上でORPの測定は必要不可欠なものである。ここでは底泥からの栄養塩溶出に関する基礎資料とする目的で広島湾において採取した柱状泥の温度やORPの季節変化について調査を行なったのでその結果について報告する。

2. 調査方法

採泥地点を Fig. 1に示す。採泥方法は前報⁷⁾のとおりで、調査を行なった項目は、泥温、ORP、硫化物(TS)である。

泥温は底泥をダイバーにより 10φ × 50 cmのアクリル容器で不攪乱採取後船上で直ちに測定した。ORPは柱状泥を持ち帰り、2~4℃の低温室に入れて測定を行なった。使用した電極は10mmφのガラス管に幅2mmの白金板を15層取り付けたもので、比較電極はスリーブ型の飽和塩化銀電極（東亜電波製 HS-205S）を用いた。

TSは柱状泥を任意の深度で5mmから5cm間隔でスライスして分取し山根らの方法²⁰⁾に準じて測定した。

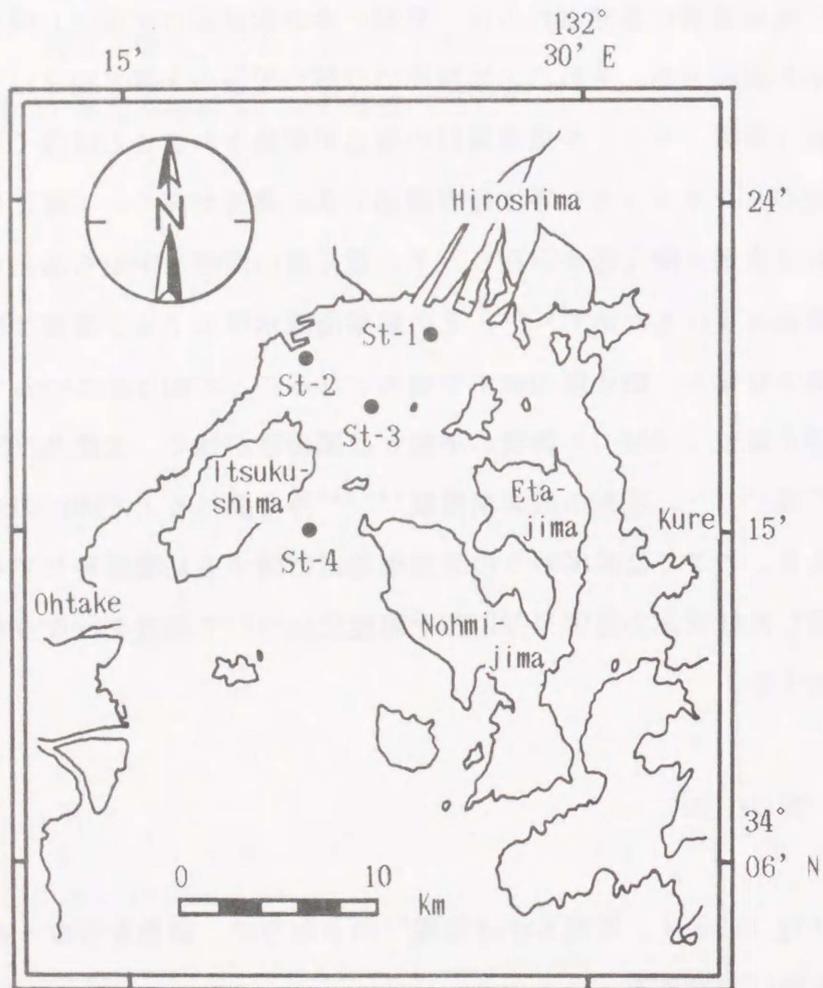


Fig. 1. Sampling stations.

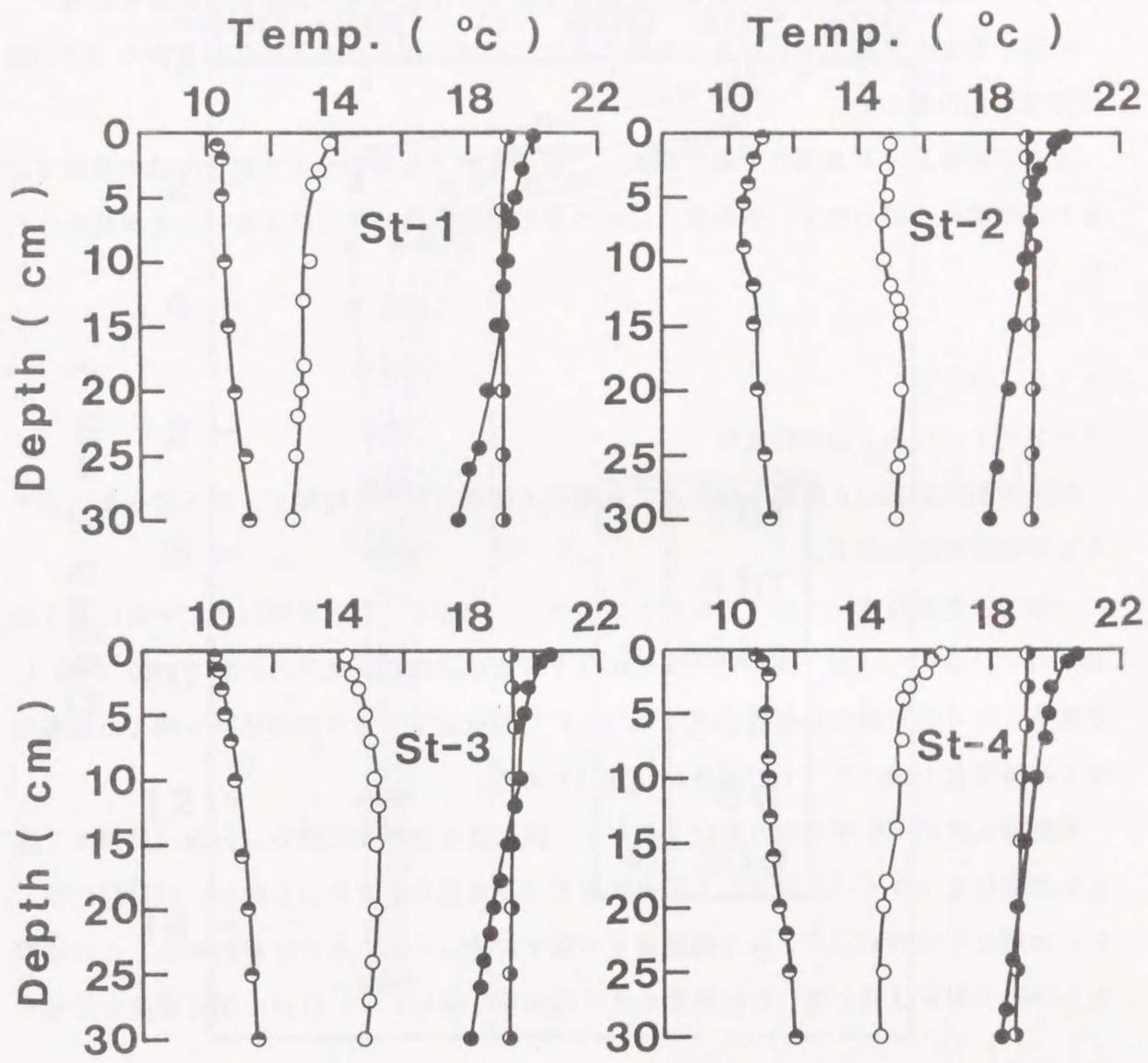


Fig. 2. Seasonal changes in vertical profiles of sediment temperature.

○ :1981.5 ● :1981.8 ● :1981.11 ● :1982.2

3. 結果及び考察

3-1. 泥温

Fig. 2 に各地点の泥温の季節的な垂直分布の変化を示す。沿岸域の St-1, 2と沖合の St-4 とでは水深が約20 m異なるが、地点間による泥温の違いはあまり認められない。

一方、夏期と冬期とを比べると各地点共10℃の違いが見られ、特に11月から2月の間の泥温変化が著しい。

垂直分布を見ると夏期に下層で減少し、逆に冬期では増加を示すがその他の季節ではそれほど変化が見られず、季節変化に比べると垂直方向の変化は少ないことが認められた。

3-2. ORP

3-2-1. ORPの経時変化

ORP の測定において問題となるのは電極挿入後測定までの時間で、挿入後平衡に達するまで電位が変化する。

一般的に急激な変化を示すのは挿入後 1~2 時間で、24 時間以内に平衡に達するとされている²¹⁾。一方、測定に時間をかけすぎると硫酸還元菌等の影響で電位 (Eh) が変化してくる可能性がある。そこで 2~4 °C の低温室で微生物の活性を抑えた状態で Eh の経時変化を調べた。その結果が Fig. 3である。

電極挿入後に Eh がかなり変化するが一日後にはほぼ平衡に達し、以後 3日目までほとんど変化を示さず 6日経過してもそれほど大差は見られない。しかし、30日目には、1.5 cm層まで-200mV以下となり硫酸還元が徐々に進行していることがわかる。この結果からORP の測定は持ち帰った柱状泥をすぐ低温室に移し1~2 日目の間に測定を行なうことにした。

3-2-2. ORPの季節変化

各地点のORP の垂直分布及び季節変化を Fig. 4に示す。ORP の垂直分布は酸化層の下層で大きく変化するが還元層に移行すると勾配がゆるやかとなり下層ではほぼ一定値 (-100~-150mV) を示す。

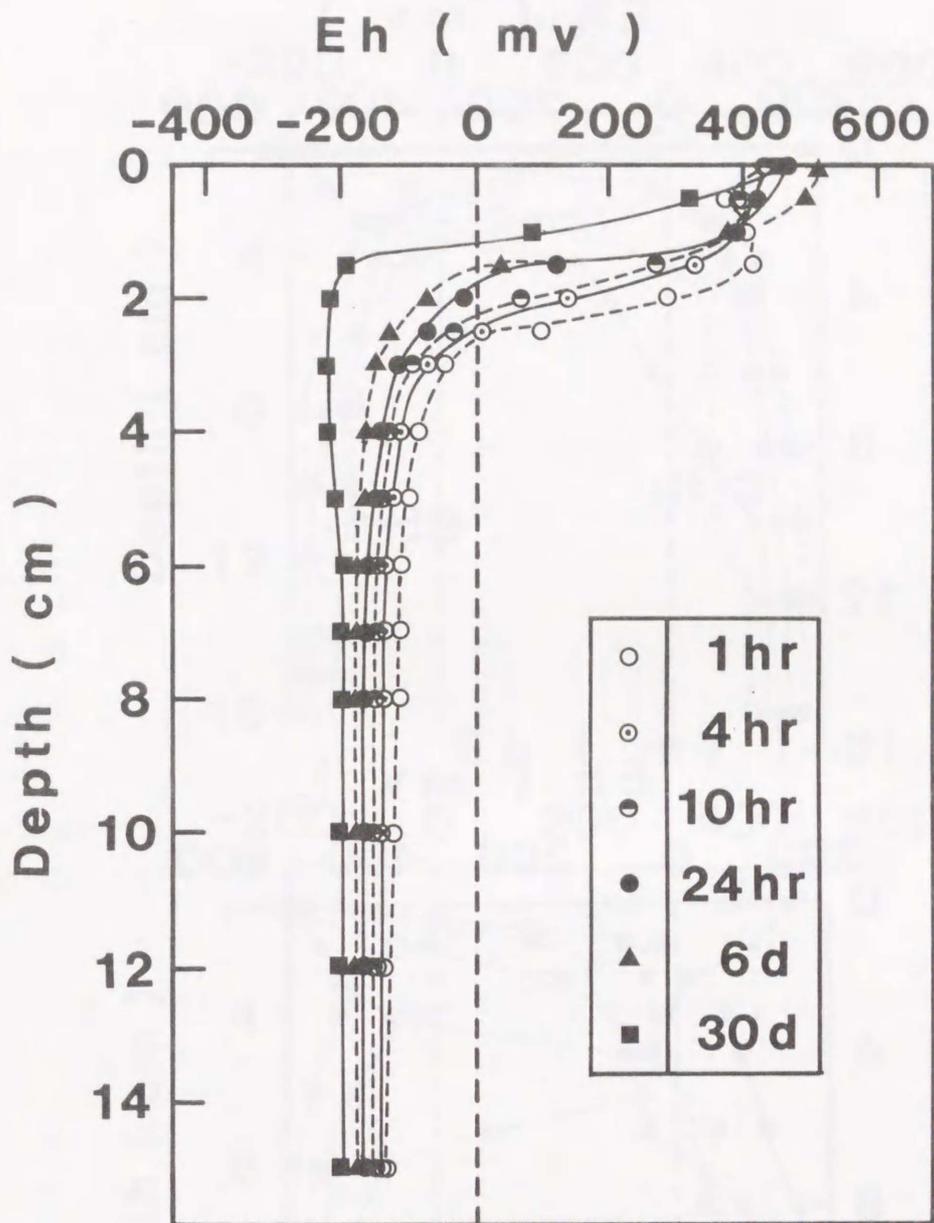


Fig. 3. Changes of ORP profiles with passage of time.

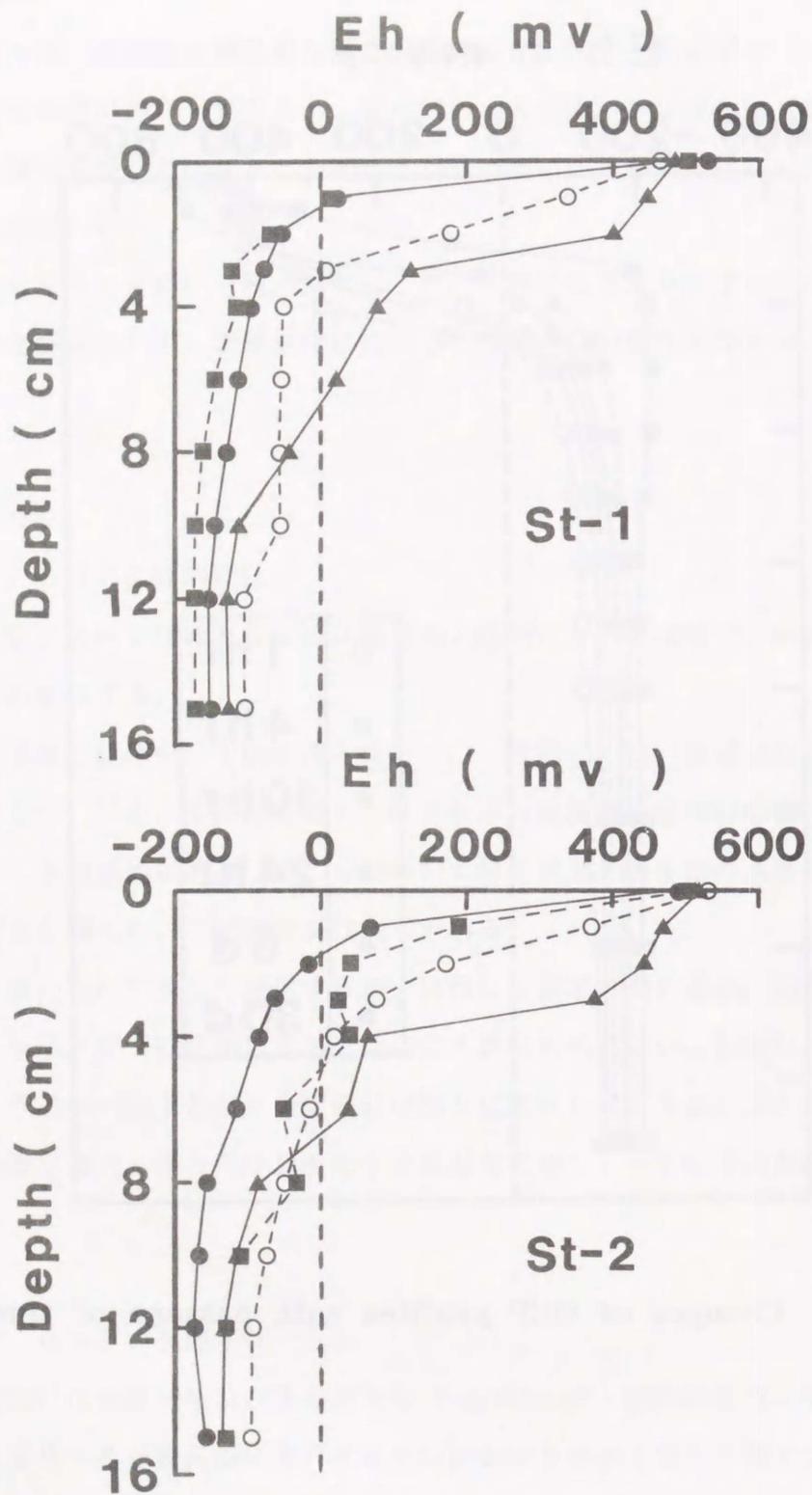


Fig. 4. Seasonal changes in vertical profiles of ORP in sediments.

○ : 1982.5 ● : 1982.7 ■ : 1982.10 ▲ : 1983.2

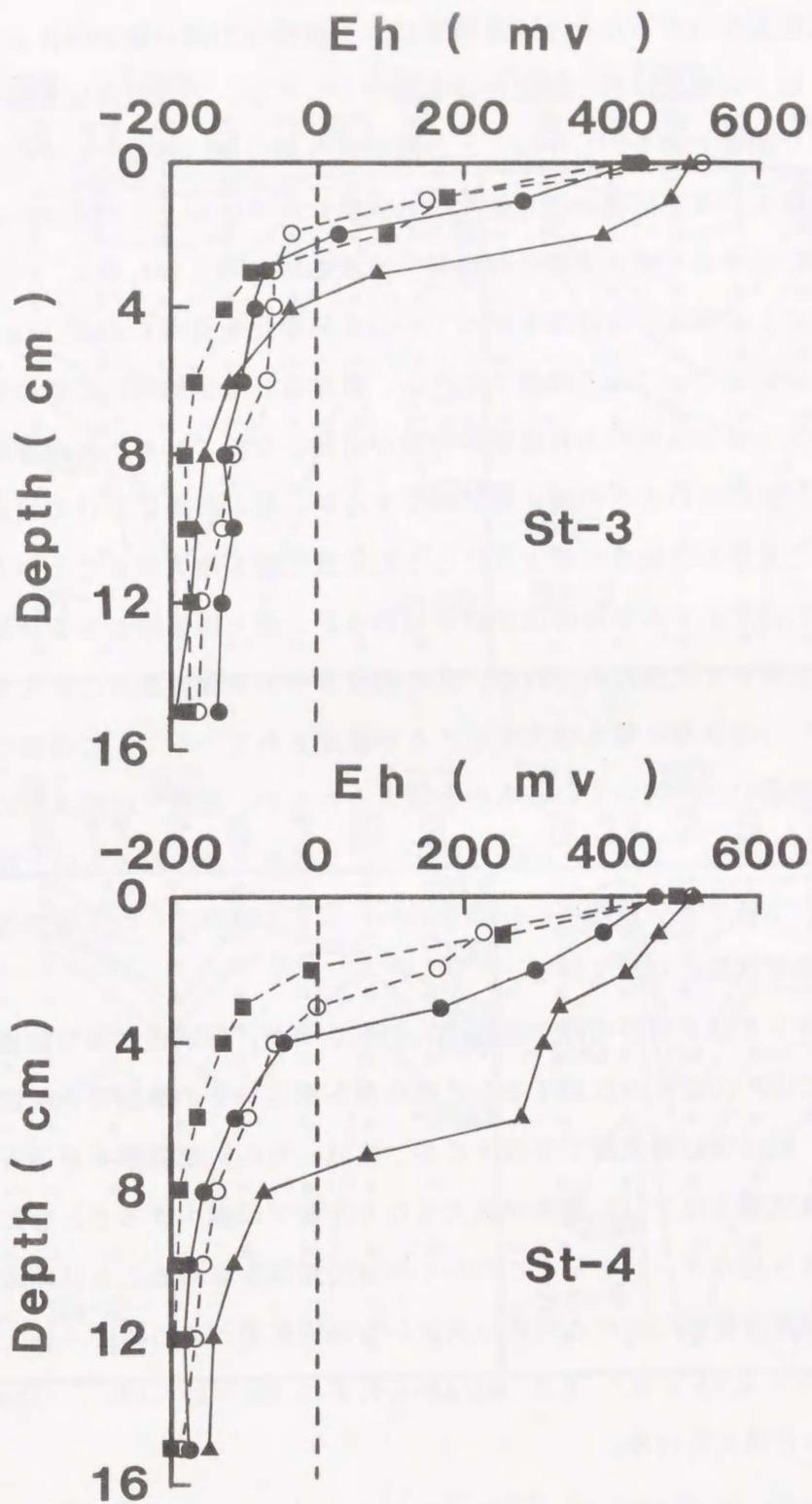


Fig. 4. Continued.

季節的には酸化層の厚みにかなりの変化が見られるが Eh の最大及び最小値はほぼ一定である。またこの図から全地点で夏期でも常に酸化層が存在していることが分かる。

現場で柱状採泥を行なったとき、表層部によく黄褐色の薄い層が存在しているのが見かけられそれ以下の層とは明らかに色調も異なっている。その傾向は夏期に比べて冬期の方が色も濃く顕著である。しかし、この層厚は冬期の多い時期でもせいぜい 2~3 mm 前後であり外観からはこの層のみを酸化層と見誤りやすいが、この層は Fig. 4 の分布から 400~500mV の極めて酸化状態の強い層であるものと考えられる。

次に各季節ごとの等電位の深度を結んでその季節変化を見たものが Fig. 5 である。

酸化層の厚みは約 1~7cm の深度で変化し、各電位とも季節的に類似の挙動を示す。夏期には泥温が上昇し底泥中の有機物の分解が活発となることや、水温躍層の形成により酸素の供給が制限されるため酸化層は減少するが、秋から冬にかけては海水の鉛直混合により底層に酸素が供給されるようになるため酸化層が増大することが考えられる。Fig. 5 からそれに対応する季節変化が読み取れるが、最も嫌氣的となる時期が、沖合の St-4 のみ少し遅れて秋期にみられる。また間隙水中の栄養塩濃度の変化も ORP の変化に対応し St-4 では秋期に最も増大することが確認されている⁷⁾。この様な沖合におけるズレは水深の違いに起因しているものと考えられるが、泥温では地点間におけるこの様な違いは見られないことから、ORP の変化は少し遅れて表われるものと推察される。また St-4 のみ下層で夏~秋期にかけて -200mV 以下の値が見られ下層が他の地点に比べてより嫌氣的な状態になっている。

嫌氣的な条件下ではメタン発酵や硫酸還元が生じるが、海域の底泥では後者が支配的となる。そこで ORP の変化と比較するため硫化物を測定しその季節変化を調べたものが Fig. 6 である。硫化物は嫌氣層で生成するが、生成した H₂S が間隙水を通して酸化層へ移行したり、嫌氣層上部で TS 濃度が最大となり下層では減少することなど、ORP の垂直分布とは異なったパターンを示すことから両者の相関を求めることは理論的には不可能であるが、底泥表層部における両者の大まかな関係を調べるために Fig. 5, 6 を比較してみると TS = 0.05, 0.1, 0.2 mg/g がそれぞれ Eh = 0, -100, -150mV にほぼ対応しているものと考えられる。

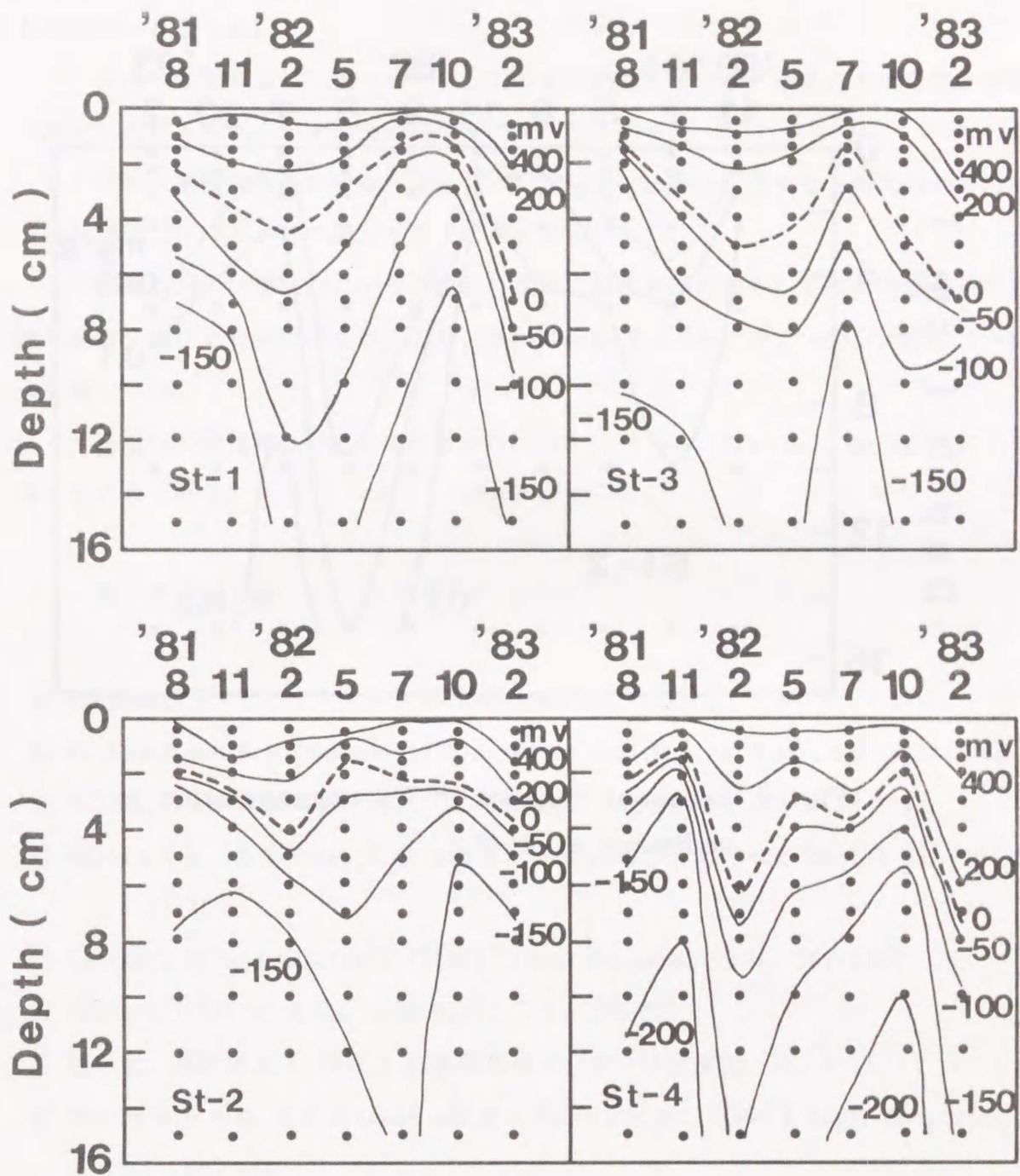


Fig. 5. Seasonal changes of ORP in vertical direction.

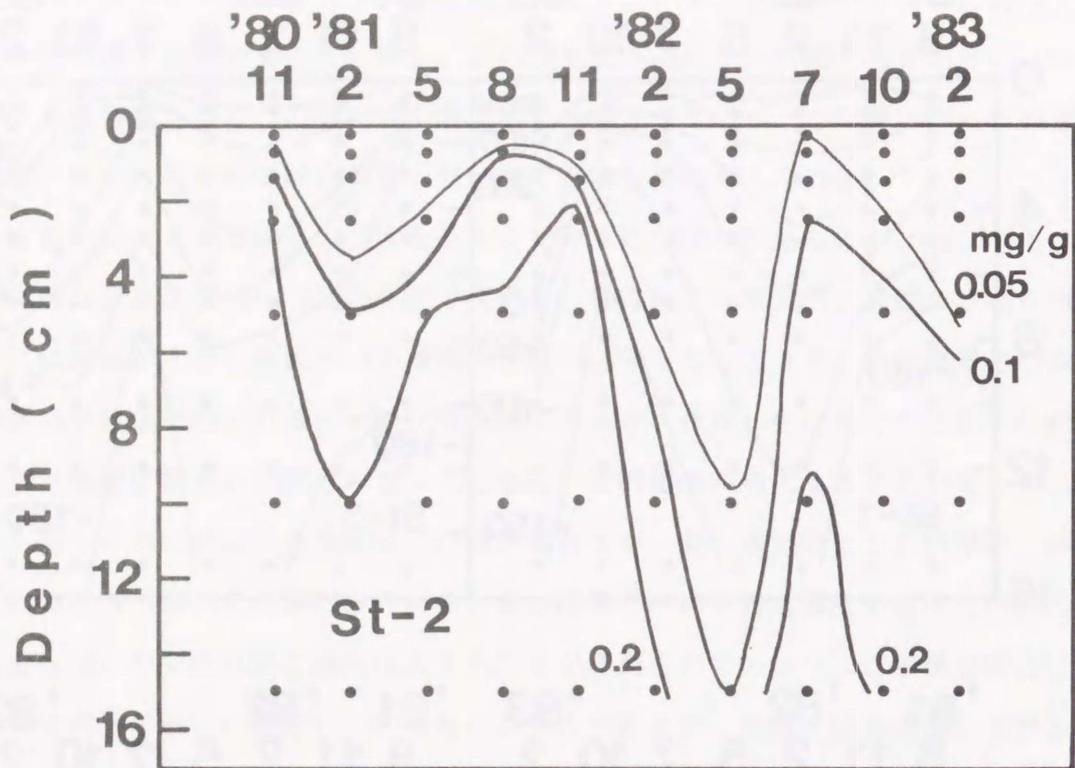


Fig. 6. Seasonal changes of TS concentration in sediment at St-2.

4. ま と め

広島湾内の4地点で柱状採泥を行ない泥温及びORPの季節変化を調べた結果以下のことが明らかとなった。

1) 泥温は年間を通じて約10～20℃の間で変化しており、垂直分布は夏期と冬期で温度勾配が見られるがその他の時期はほぼ一定である。

2) ORPは電極挿入後にかかなり変化し24時間でほぼ平衡に達すると考えられるので低温状態で1～2日かけて測定することが好ましい。

3) 底泥のORPは季節的にかかなり変化し夏期に酸化層厚が減少し冬期に増加を示す。酸化層は全地点とも常に存在しており、多い時期は6～7cmに達し、少ない時は1～2cmに減少する。

4) 底泥中の硫化物とORPとの比較から、TS = 0.05, 0.1, 0.2 mg/gに対応するORPはそれぞれEh = 0, -100, -150 mVであった。

参 考 文 献

- 1) Bengtsson, L. (1975) Verh. Internat. Verein. Limnol., 19, 1107-1116.
- 2) Fillos, J. and W. R. Swanson (1975) J. Water Poll. Control Fed., 47, 1032-1042.
- 3) Fillos, J. and H. Biswas (1976) J. Environ. Eng. Div., 102, 239-249.
- 4) Khalid, R. A., W. H. Patrick, Jr. and R. P. Gambrell (1978) Estu. Coastal Mar. Sci., 6, 21-35.
- 5) Carignan, R. and R. J. Flett (1981) Limnol. Oceanogr., 26, 361-366.
- 6) Frevert, T. (1979) Arch. Hydrobiol., 55, 298-323.
- 7) 清木徹, 井沢博文 (1982) 広島県環境センター研究報告, 3, 7-18.
- 8) Hambrick, G. A. III, R. D. Delaune and W. H. Partrick, Jr. (1980) Appl. Microbiol., 40, 365-369.
- 9) Delaune, R. D., C. N. Reddy and W. H. Partrick, Jr. (1981) J. Environ. Qual. 10, 276-279.
- 10) Davis, R. B., D. L. Thurlow and F. E. Brewster (1975) Internat. Verein. Limnol., 19, 382-384.

- 11) Mortimer, C. M. (1971) *Limnol. Oceanogr.*, 16, 387-404.
- 12) 河合崇欣, 大槻晃, 相崎守弘, 細身正明, 西川雅高 (1982) 国立公害研究所調査報告, 22, 59-67.
- 13) 村上 健 (1975) 公害と対策, 11, 623-629.
- 14) Jørgensen, B. B. (1977) *Limnol. Oceanogr.*, 22, 814-832.
- 15) Jørgensen, B. B. and T. Fenchel (1974) *Mar. Biol.* 24, 189-201.
- 16) Hansen, M. M., K. Igovorsen and B. B. Jørgensen (1978) *Limnol. Oceanogr.* 23, 68-76.
- 17) 藤田雄二, 谷口忠敬, 飯塚昭二, 銭谷武平 (1967) 長崎大学水産学部研究報告, 24, 79-88.
- 18) Revsbech, N. P., J. Sørensen and T. H. Blackburn (1980) *Limnol. Oceanogr.* 25, 403-411.
- 19) Hargrave, B. T. (1972) *OIKOS*, 23, 167-177.
- 20) 山根靖弘, 川畑利明 (1976) 衛生化学, 22, 312-315.
- 21) 土壤養分測定法委員会 (1978) 土壤養分分析法, 53-69. 養賢堂, 東京.

2-4節 底泥中の有機物、栄養塩類の垂直分布 及び季節変化

1. 緒 言

現在、瀬戸内海において富栄養化現象が進行し、大規模な赤潮が発生するなど深刻な環境問題となっている。これら海域の富栄養化機構を解明していくうえで、内部生産された有機態窒素や磷の底泥への堆積や、底泥中でのこれらの有機物の代謝により再生される栄養塩類の水中への回帰量を把握することは重要な問題である。海水-底泥界面におけるこれらの相互作用に関する研究は、最近始まったばかりで、その重要性が指摘されているところである¹⁾。

底泥中の有機物はバクテリアによる代謝分解を受けて無機化し、その結果間隙水中の栄養塩類は海水よりもかなり高い濃度になると言われている²⁾。底泥からの栄養塩類の溶出は、春から夏にかけては海水が成層を形成するため、濃度拡散や潮流等による底層水のわずかな移流による拡散が主で、海水への影響は少いものと推察される。しかし、秋から冬にかけては水温変化に伴う上下混合により、間隙水及び底層水中の栄養塩類が一気に表層まで運ばれる。また、このような物理的現象の他に、底泥表層での生物攪乱や底泥の酸化還元状態、泥温変化等も溶出を左右する重要な因子である。これら諸々の因子により、間隙水中の栄養塩濃度が季節的にかなり変化していることが考えられる。

最近、底泥の代謝モデルを用いて泥中の有機物や間隙水中の栄養塩濃度の垂直分布から、有機物の分解速度や栄養塩類の溶出速度を求める方法が検討されている³⁻¹²⁾。

このような底泥をめぐる有機物の代謝、及び栄養塩類の再生を推定する上において、底泥及び間隙水中における各種物質の季節的な挙動を調べることは重要である。ここでは、底泥中の有機物及び間隙水中の栄養塩類の垂直分布と季節的な変化について検討を行った。

2. 試料採取

2-1. 採泥地点

採泥地点は広島湾北部の汚染の状態が異っていると考えられる沿岸部2地点、中間及び沖合部の各1地点で、それらの位置を Fig. 1に示す。

沿岸部の St-1, 2 は平均水深が 15 m で、湾の最北部より広島市の都市排水が流入し、水域の富栄養化が著しく、夏から秋にかけて慢性的に赤潮の発生が認められる地点である。沖合の St-4 は平均水深が 35 m で、広島湾北部の海水と南部の比較的きれいな海水が交換する地点で、広島湾北部の水域のなかでは最も汚染の低い地点である。St-3は平均水深が 23 m であり、両者の中間的な水質特性を有している。

2-2. 採泥方法及び時期

採泥は 190 φ × 500 mm のアクリルシリンダーを用いて、ダイバーにより軟弱な表層を損なわないように注意して採取した。採取後船上にて振動しても層が崩れないように上蓋をし上澄み液ごと密閉した。50 cm以深の層は、離合社製ピストンコアラ (Type 2106 B No. 12) を用いて採泥を行なった。実験室に持ち帰った泥は、現場の泥温で翌日まで恒温室に保存した。

採泥時期は 1980 年 2, 5, 7, 11月、1981 年 3, 5, 8, 11 月である。(但し、1980年 7月の St-1 の採泥はできなかった。)

3. 分 析 方 法

ダイバーにより採取したコアは、表層で密に (5 mm 間隔) 下層に行くに従って粗く (最大 5 cm 間隔) 分取し、またピストンコアラの試料は、50~70, 80~100cm の2層を分取し、均一に混合して分析を行なった。Table I に各分析方法を示す。底泥のクロロフィル分解物 (C. D. P.) は凍結乾燥後分析を行ない、TOC, TON, T-P, PO₄-P, IL は、その後 105°C で乾燥した泥を用いて分析を行なった。一方、間隙水は遠心分離後濾過し、NH₄-N, NO₂-N, NO₃-N, PO₄-P, DIC, DOC, DON, DOP等の測定を行なった。間隙水中の PO₄-P は、底泥試料を分取後放置しておく、泥への吸着が生じ濃度が減少するため (Fig. 2)、各層に切断後直ちに遠心分離を行なった。また、遠心分離を行なう際に上蓋のない遠沈管を用いると、間隙水の蒸発濃縮により濃度の増加が認められた為、ステンレス製の蓋付遠沈管を使用した。

遠心速度と時間による濃度変化の検討も行ったが、高速度で長時間遠心分離を行なうとリン酸濃度が減少する傾向が認められたため (Fig. 3)、3000 回転、20分間の条件で分離操作を行なった。

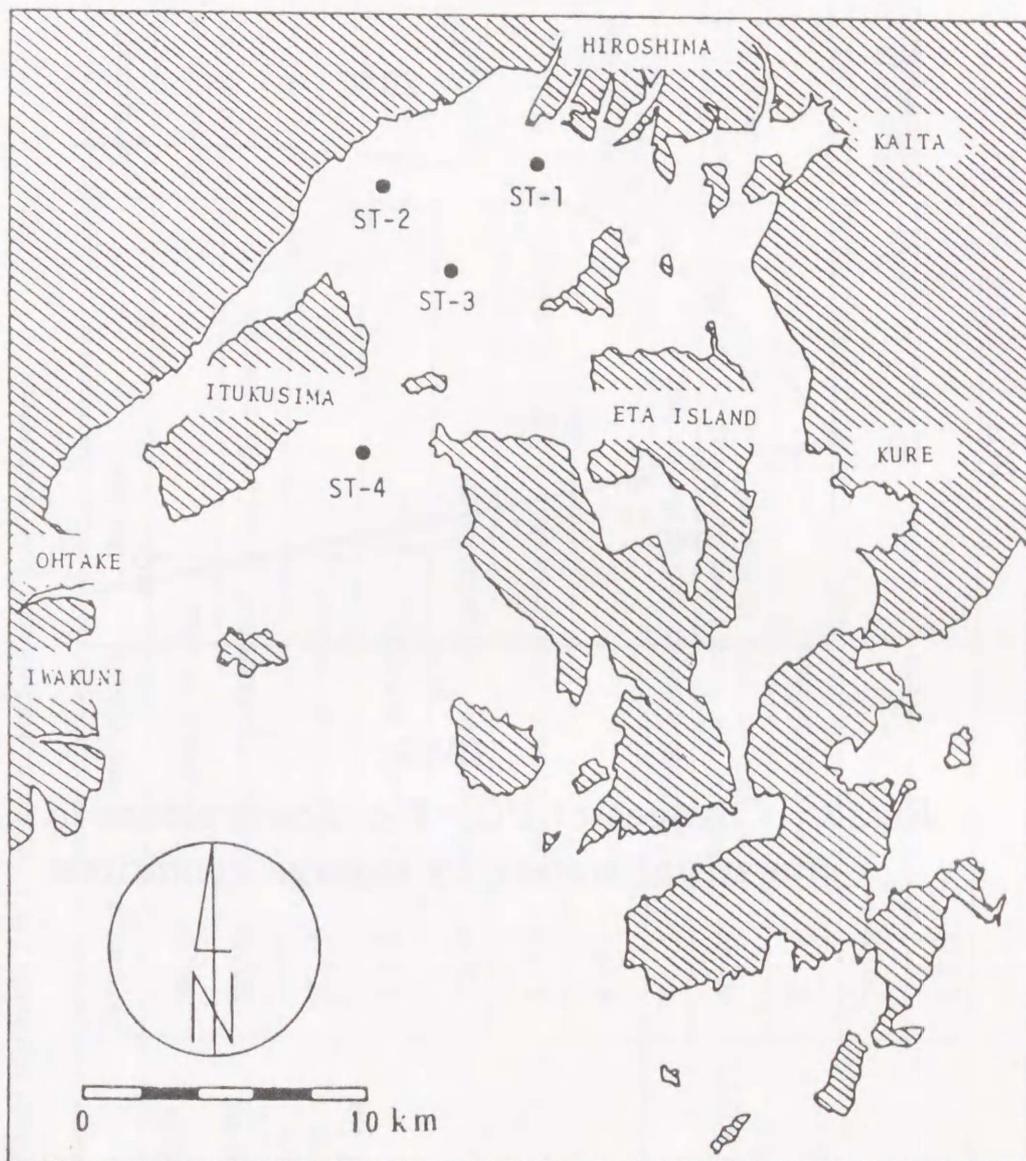


Fig. 1. Station locations.

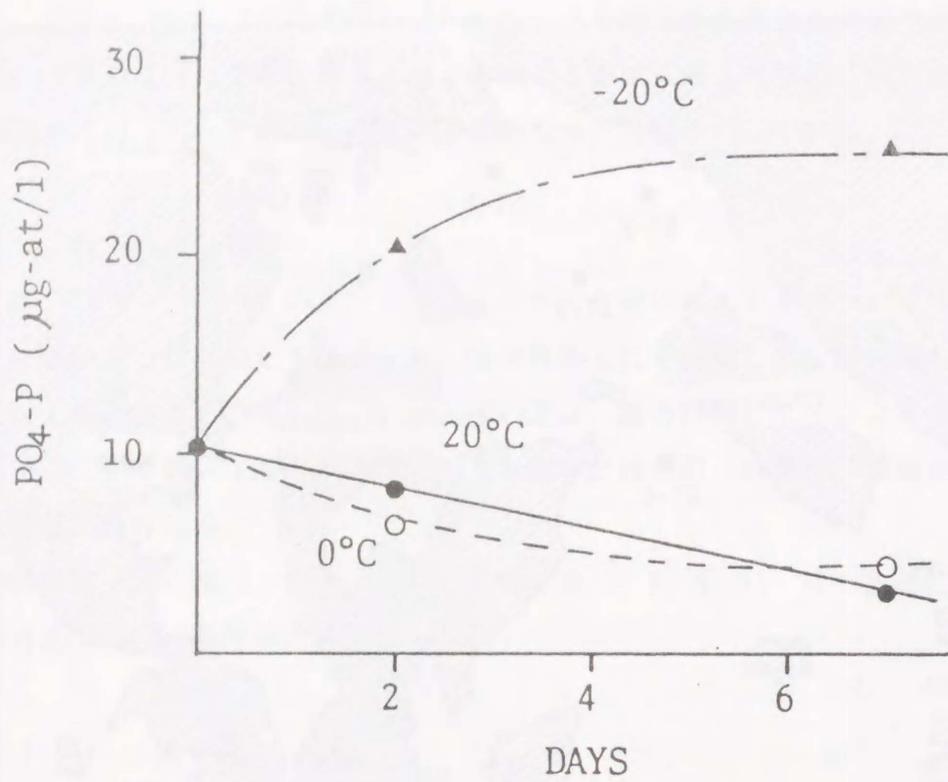


Fig. 2. Changes of PO₄-P concentrations in interstitial waters by storage conditions

Table I. Analytical methods for interstitial waters and mud particles

Pre-treatment	Parameter	Analytical Method	Instrument
Interstitial water After centrifuging at 3000rpm for 20 minutes, filtrate supernatant with filter paper of 1 μ pore size.	NH ₄ -N	Indophenol method	Technicon co. autoanalyzer II
	NO ₃ -N	Diazotation method with Cu-Cd reductor	
	NO ₂ -N	Diazotation method	
	D O N	Kjeldahl method	
	PO ₄ -P	Molybdenum blue colorimetry	
	T - P	Molybdenum blue colorimetry after Koroleff ¹³⁾	
	T O C		
Mud particle After drying at 105°C, grind with mortar.	I L	Ignition loss at 550°C for 24 hours	Oceanography crop. Model TCS
	PO ₄ -P	Molybdenum blue colorimetry after boiling extraction with IN Hydrochloric acid	
	T - P	Ignition method ¹⁴⁾	
	T O N		
	T O C		
			Technicon co. Autoanalyzer II
			Yanagimoto co. CHN corder MT-2

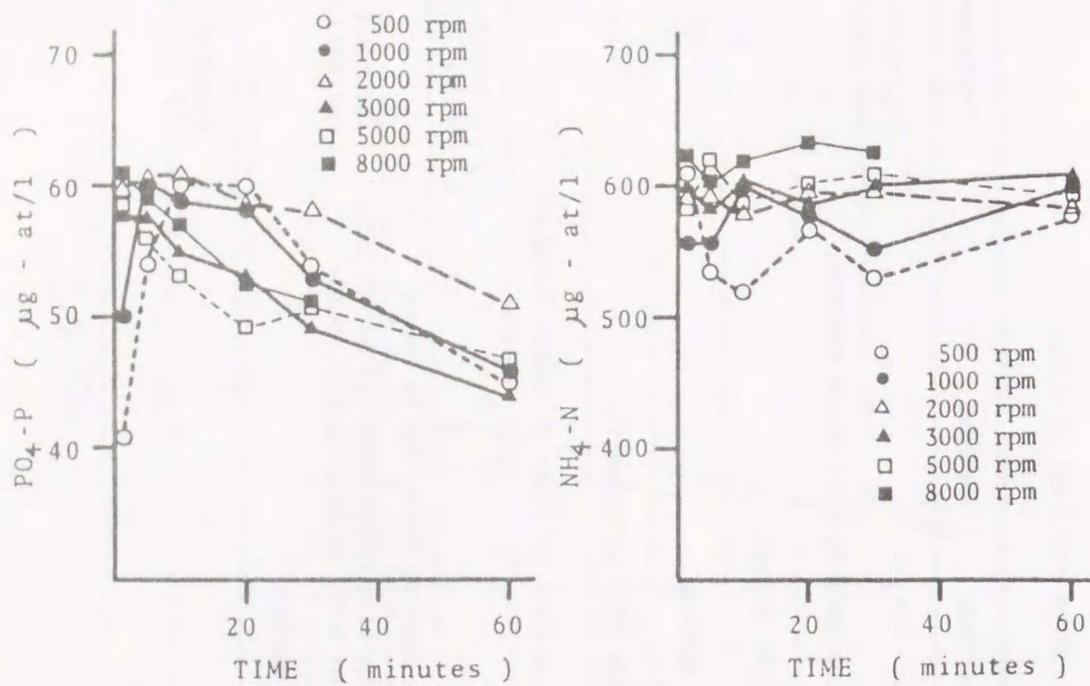


Fig. 3. Concentration changes of PO_4-P , NH_4-N in interstitial waters by centrifuging rates and times

4. 結果及び考察

4-1. 底泥有機物の垂直分布

底泥中の有機物濃度は、短期間での変化は認められなかったので1980. 2 ~ 1981. 8までの7回分のデータを平均して垂直分布を求めた。

これらの垂直分布は、分解による減少により、深度方向に対して指数的な減衰傾向を示した。

同一地点における水質は、沖合に比べ沿岸部の方が富栄養化が進行し、内部生産もかなり大きい¹⁵⁾が、底泥中の有機物濃度については地点間の差はほとんど認められなかった (Fig. 4)。このことは懸濁性有機物は主として沿岸部で生産されるが、沈降していく間に潮流によってよく混合され、沖合まで均一に分散されていることを示している。

Fig. 4 の垂直分布で示されるように、底泥中の有機物濃度は、下層 (1 m 層付近) ではほぼ一定になっており、分解性有機物の生物分解は完了しているものと考えられる。

この垂直分布の濃度勾配から、1 m 層の濃度がほぼ広島湾における各種有機物濃度のバックグランド値であると考えることができる。そこで、各地点間に差がみられないので4地点を平均して求めたバックグランド値と底泥表層濃度の比から求めた最終分解率 (全有機物中に占める分解性物質の割合) を Table II に示す。

C, D, P は下層でほぼすべてが分解を受け、90%以上の最終分解率を示した。それに対して、TOC, TON, TOP では、1 m 層までに表層濃度の3~5割が分解を受けているだけで、まだかなりの濃度が下層においても残存している。これら3者の中では、TONの分解率が最も大きいことが認められた。Fig. 5 にこれらの垂直分布を示すが、C/N比は深度方向にたいして増加する傾向がみられる。一方、C/P比の垂直変化は、St-2の30~35cm層では特異的な値が見られるが、全体的にはC/N比ほど顕著ではない。

Fig. 6 に沿岸と沖合における底泥中のT-Pと PO_4 -Pの分布を示す。T-Pと PO_4 -Pの差、すなわち2つの曲線で囲まれた部分がTOPの濃度である。この図において、T-Pは表層部で変化が著しい。特にSt-4でその傾向が強く、表層10cm層で急激に減少している。しかし、その濃度変化は大部分が PO_4 -Pの変化によるものである。このように、 PO_4 -Pが表層付近で急激に変化する原因は、底泥表層の酸化層 (Fig. 7)への吸着によるものと考えられる。

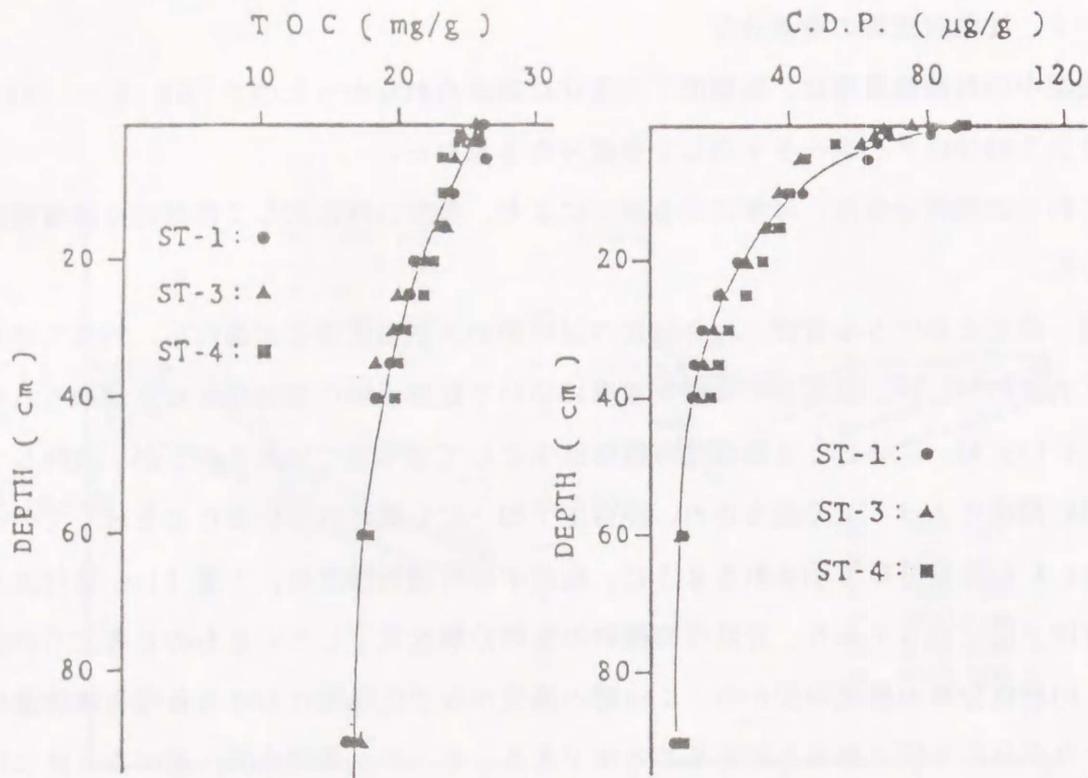


Fig. 4. Vertical distributions of TOC, C.D.P. (Chlorophyll Degradation Product) in mud particles at ST-1, 3, 4

Concentrations are mean values of data from 1980. 2 to 1981. 8

Table II. Ultimate decomposition rates and background values of organic matter in mud particles of northern Hiroshima Bay

Organic element	Concentration in upper layer	Concentration in 1m-layer (Background value)	Concentration of decomposable material in upper layer	Ultimate decomposition rate
T O C	26.1 mg/g	17.1 mg/g	9.0 mg/g	34 %
T O N	2.91 mg/g	1.48 mg/g	1.43 mg/g	49 %
T O P	0.254 mg/g	0.150 mg/g	0.104 mg/g	41 %
I L	12.5 %	10.3 %	2.4 %	19 %
C.D.P.	95.6 μ g/g	8.0 μ g/g	87.6 μ g/g	92 %

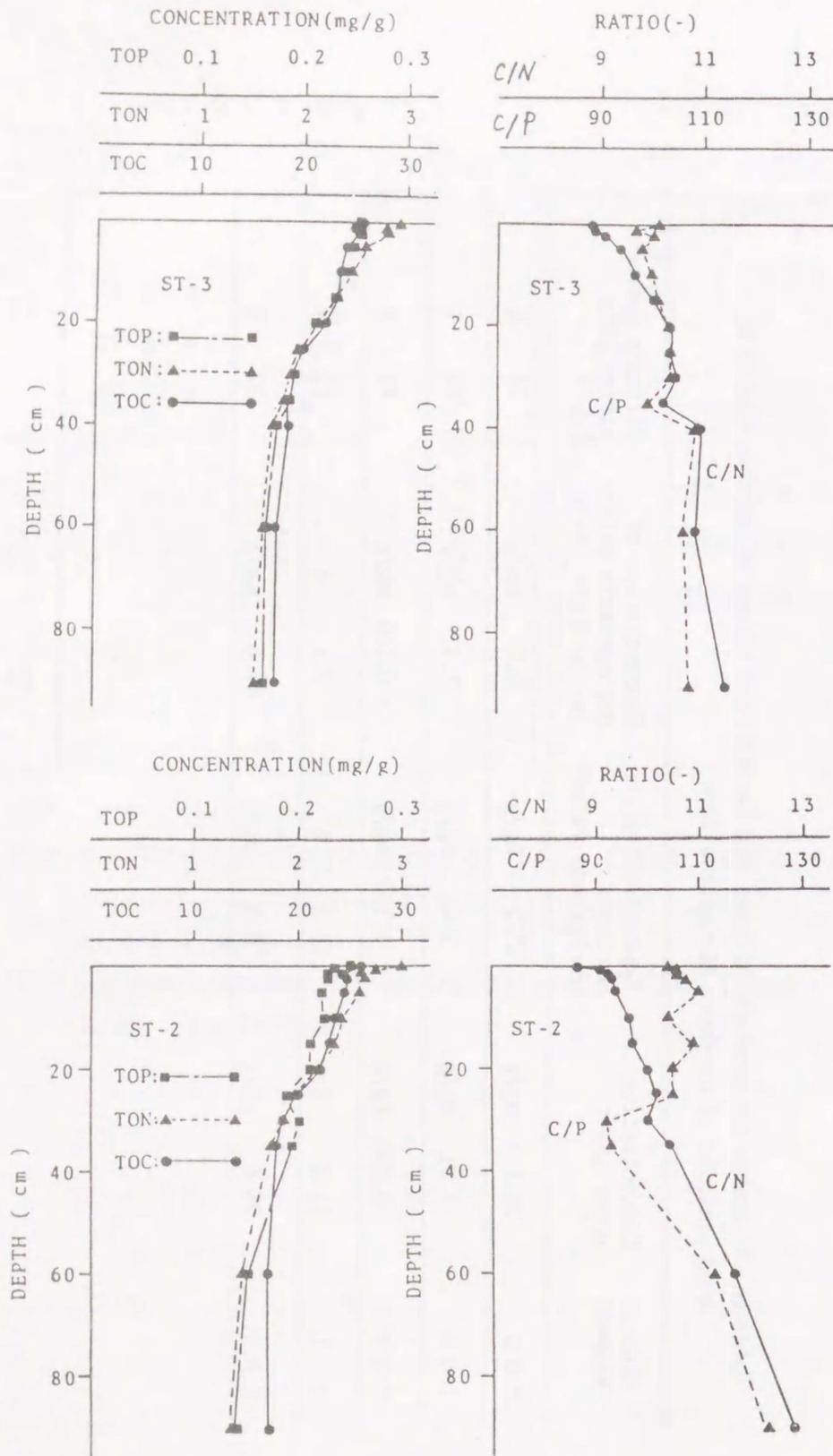


Fig. 5. Vertical distributions of organic-C, N, P in mud particles and changes of C/N, C/P ratio

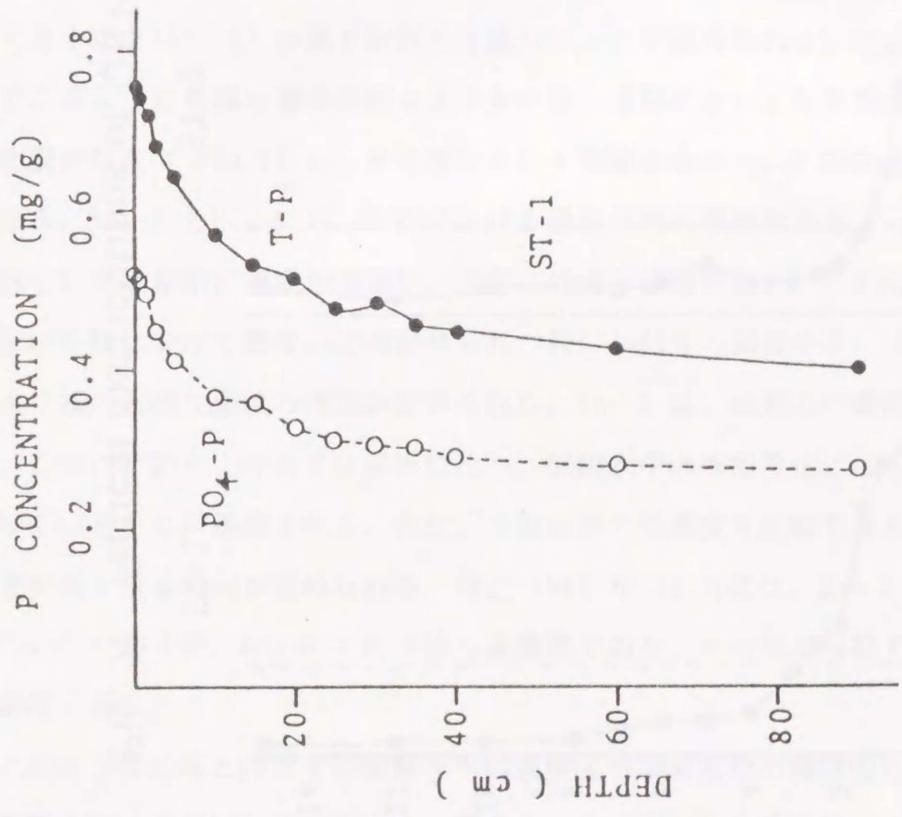
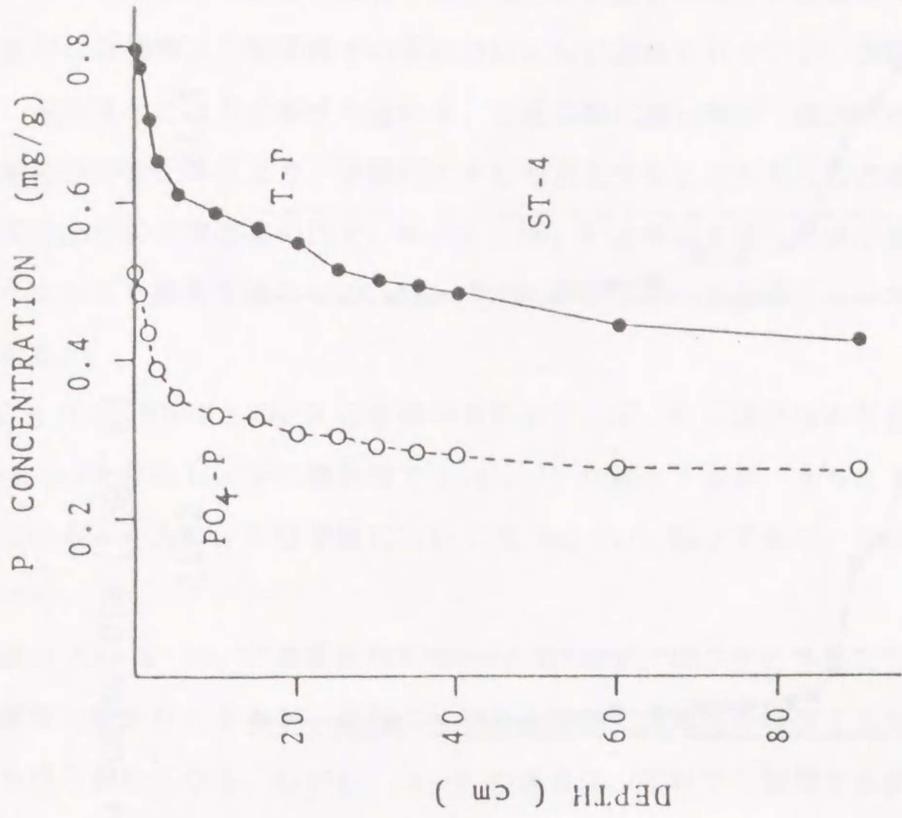


Fig. 6. Vertical distributions of T-P, PO₄-P in mud particles at ST-1, 4. Areas between two curved lines show Organic-P concentrations.

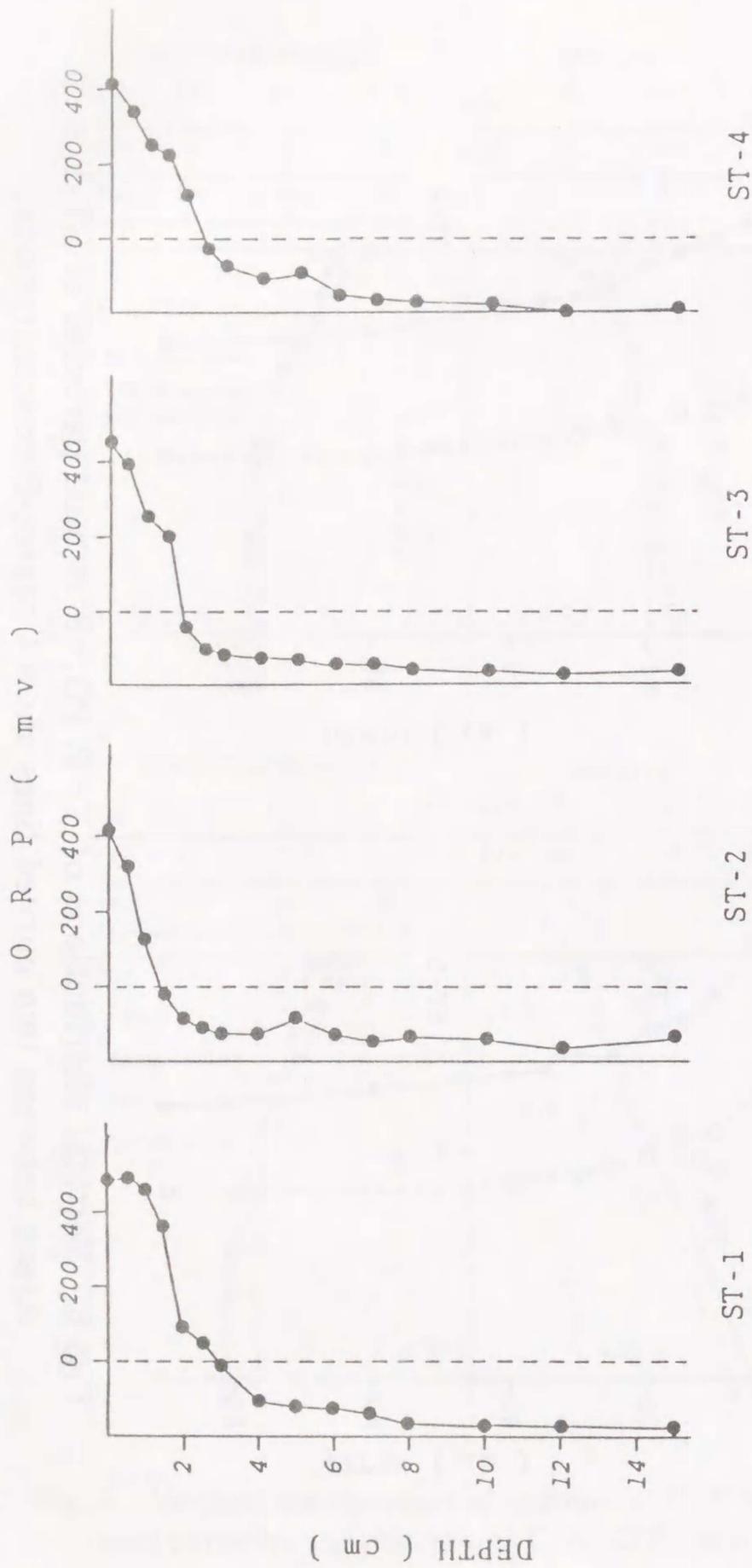


Fig. 7. Vertical distributions of ORP in sediments (1981. 8)

4-2. 間隙水中の溶存有機物、栄養塩類の垂直分布及び季節的变化

底泥の有機物は、短期間での変化はほとんど認められないが、間隙水中の栄養塩濃度は、泥温変化による分解性の違いや、底泥の酸化還元電位、底層水の滞留や循環などの流動特性の変化等により、季節的にかなり変化することが考えられる。

間隙水中の栄養塩類の中で、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は年間を通じて値が低く、かつ季節的な変化はあまり顕著ではないが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は特に表層部においてかなり変化が認められた。

Fig. 8 に $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の垂直分布を示す。 $\text{NO}_3\text{-N}$ は酸化層の存在する表層数 cm で約 $2 \mu\text{g-at/l}$ 存在し、下の嫌気層で $1 \mu\text{g-at/l}$ に減少するが、さらに下層では少し増加が見られる。一方 $\text{NO}_2\text{-N}$ は全層において $0.5 \mu\text{g-at/l}$ 以下であり、ほぼ一定な分布となっていた。

次に $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ の垂直分布を Fig. 9 に示す。 $\text{NH}_4\text{-N}$ は冬期には表層付近でかなりの濃度勾配が存在するが、夏期になると表層部での濃度が増加するため、濃度勾配はあまり見られなくなる。しかし、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の場合は、冬期でも夏期でも表層部において濃度勾配が見られ、むしろ夏期の方が急勾配な分布となっている。また夏期において特に顕著であるが、10~20 cm 層で特徴的な極大ピークが認められる。 $\text{PO}_4\text{-P}$ が夏期でも表層部でこのように急激な濃度勾配を有するのは、夏期においても全地点で表層部にわずかに酸化層が存在 (Fig. 7) し、その層において間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ が吸着を受けているためである。 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ の 2 年間における垂直分布の季節変化を Fig. 10 に示す。

St-2 では夏期に濃度が増加し、冬期には減少が見られた。これに対して、St-4 では夏から秋にかけて濃度の増加が見られ、特に 1981 年の調査では、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 共に夏より秋に大幅な濃度の増加が認められた。St-3 は、両者の中間的な変化を示している。このことから、沖合では沿岸に比べ、間隙水中の季節変化に 2~3 か月の遅れが存在していることが指摘される。次に、3 地点間での濃度を比較すると、沖合になるほど濃度が高くなる傾向が認められる。特に 1981 年 11 月には、St-2 に比べ St-4 の方が $\text{PO}_4\text{-P}$ で約 4 倍、 $\text{NH}_4\text{-N}$ で約 3 倍も高濃度であり、その他の時期でも 1.5~2 倍程度高濃度であった。

このような沿岸と沖合での間隙水中の濃度差や季節変化の時期的なズレは、底層水の移動性の違いに起因しているものと考えられる。すなわち沿岸部ほど水深が浅いため、底層水の潮流や海水の上下混合などの影響を受けやすく、その結果、間隙水中からの栄

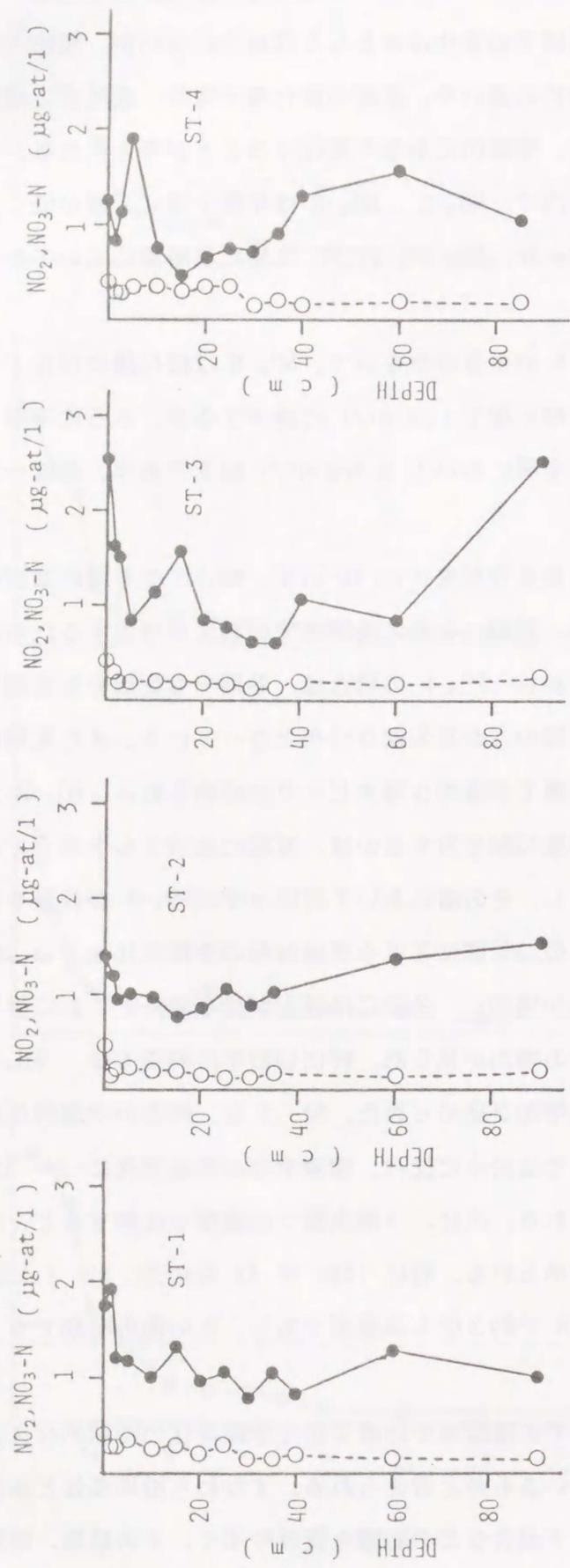


Fig. 8. Vertical distributions of Nitrite (O), Nitrate (●) concentrations in interstitial waters (1981. 5)

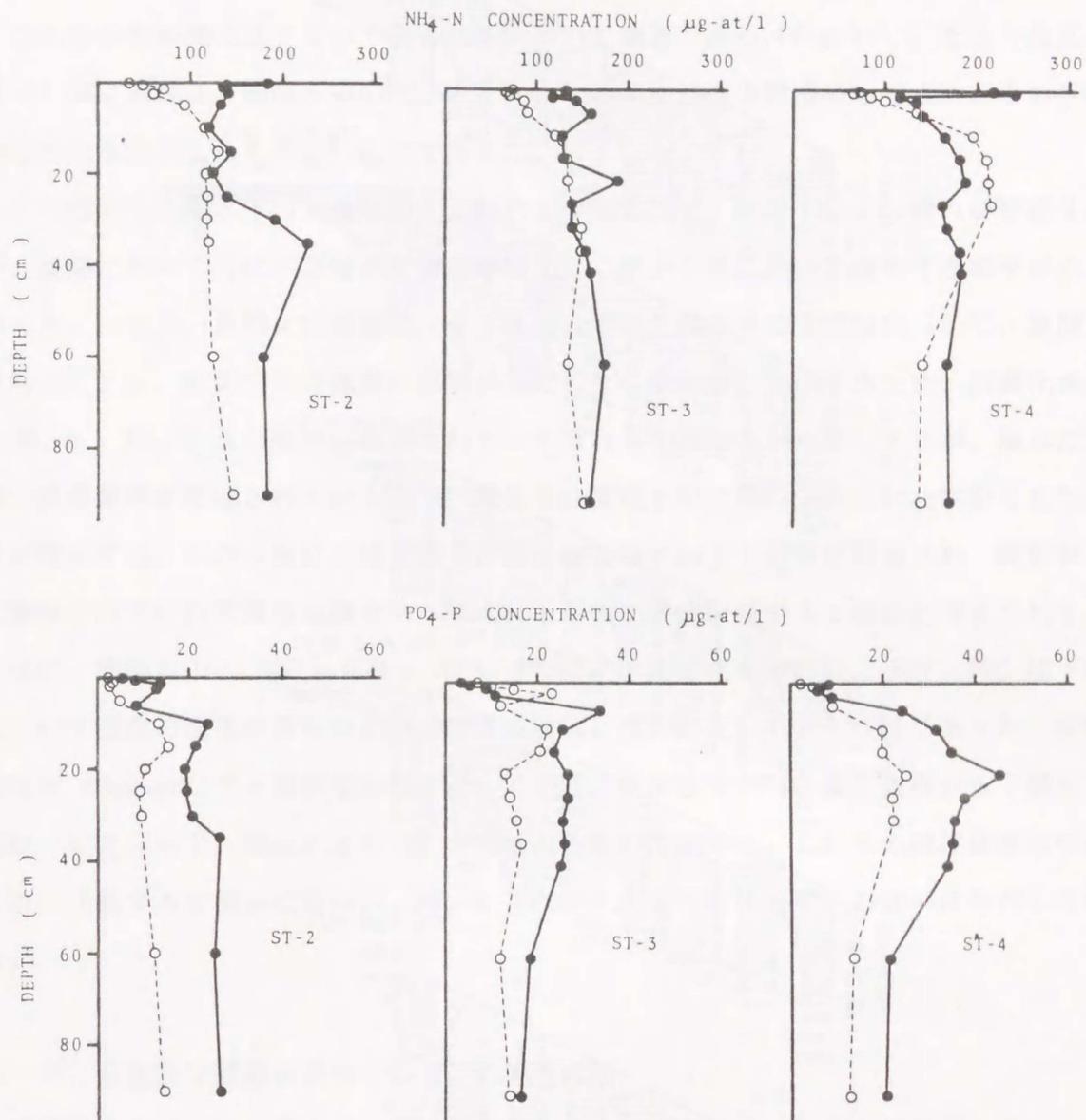


Fig. 9. Vertical distributions of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ concentrations in interstitial waters at ST-2-4

●—●: 1980. 7, ○- - -○: 1981. 3

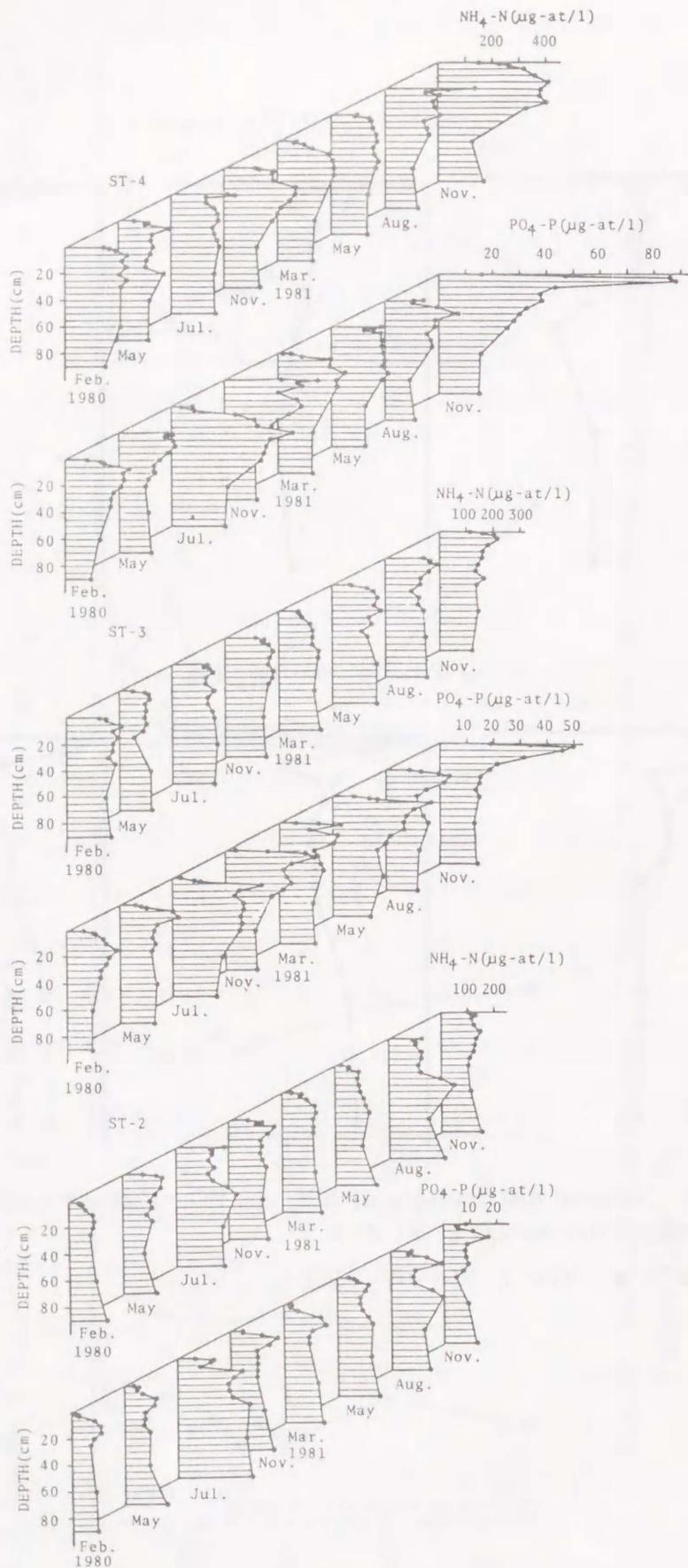


Fig. 10. Seasonal variations of $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ concentrations in interstitial waters at ST-2-4

養塩類の溶出がより活発に生じることや、泥のORP及び泥温等の季節変化が沖合にくらべて早く生じることなどの理由によるものと推察される。

これらの季節変化は主として表層40cmにおいて顕著である (Fig. 10)。そこで底泥表層 40 cmにおける、間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ の平均濃度を図積分して求め、その季節的な変化を図示したものがFig. 11である。

この図から間隙水中の栄養塩類の一般的な挙動として、沖合では少し遅れが存在するが、夏期において特に、表層部で濃度が増加し、秋から冬にかけて減少する様子が見える。つまり、夏期には泥温が上昇 (底泥表層の冬期の平均温度は約 10°C 、夏期では約 20°C) し、底泥中の有機物の分解が活発となり嫌気層が発達するため、無機化された $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 及び底泥に吸着されていたそれらが間隙水中へ移行するが、海水には強い温度躍層が形成されている為¹⁶⁾、栄養塩は間隙水中に閉じ込められた状態となり濃度が増加する。しかし秋には温度躍層が崩れ始め海水の上下混合が促進され、間隙水中に蓄積されていた栄養塩は海水中へ運ばれるため、濃度は減少するものと考えられる。

次に、間隙水中のDOC、DON、DOPの分布及び季節変化をFig. 12に示す。DOCは下層において濃度の増加が見られるが、DOPは表層部に僅か存在しているだけであった。DONはほぼ $40\mu\text{g-at}/1$ で不規則な分布となっている。間隙水中のDICは、表層から下層までほぼ一定の分布で、地点により $25\sim 30\text{mg}/1$ の範囲であった。これらの濃度は海水中のものと比較すると僅かに高いが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ や $\text{PO}_4\text{-P}$ のようなオーダーの違いは存在していない。

4-3. 底泥及び間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の相互作用

底泥からの $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出が、ORPの変化により大きく左右されることは既に多くの文献で報告されている¹⁷⁻²²⁾。広島湾での実測値から、底泥表層のORPが季節的にかなり変化を示すのが表層約10cmまでと推定されるので、それに対応した底泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の季節変化を図示したものがFig. 13である。

この図において10cm層付近では季節的な差はあまり存在しないが、表層付近では酸化層の減少する夏期に濃度の低下が見られる。そこで、これらの季節的な変化量を調べるため、0~10cm中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の平均濃度を図積分して求め Fig. 11 に棒グラフで表わした。St-4では、間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化とは逆に、1980、1981年共に夏期に底泥表層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が減少し、秋、冬に回復する傾向が見受けられるが、St-2,3ではバラ

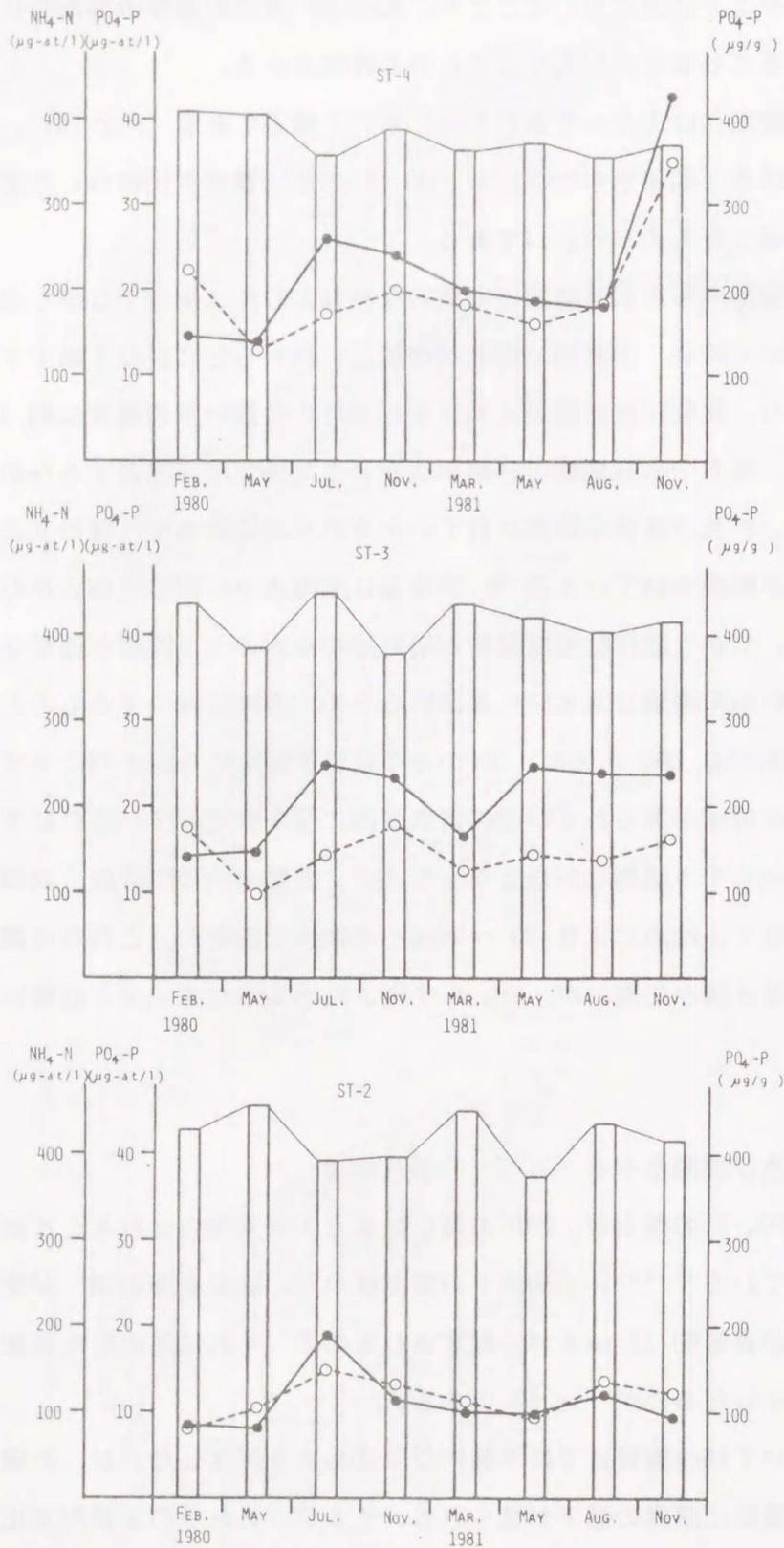


Fig. 11. Seasonal variations of mean concentrations of $\text{NH}_4\text{-N}$ (\circ), $\text{PO}_4\text{-P}$ (\bullet) in upper 40 cm-layer of interstitial waters and $\text{PO}_4\text{-P}$ (\square) in upper 10 cm-layer of mud particles

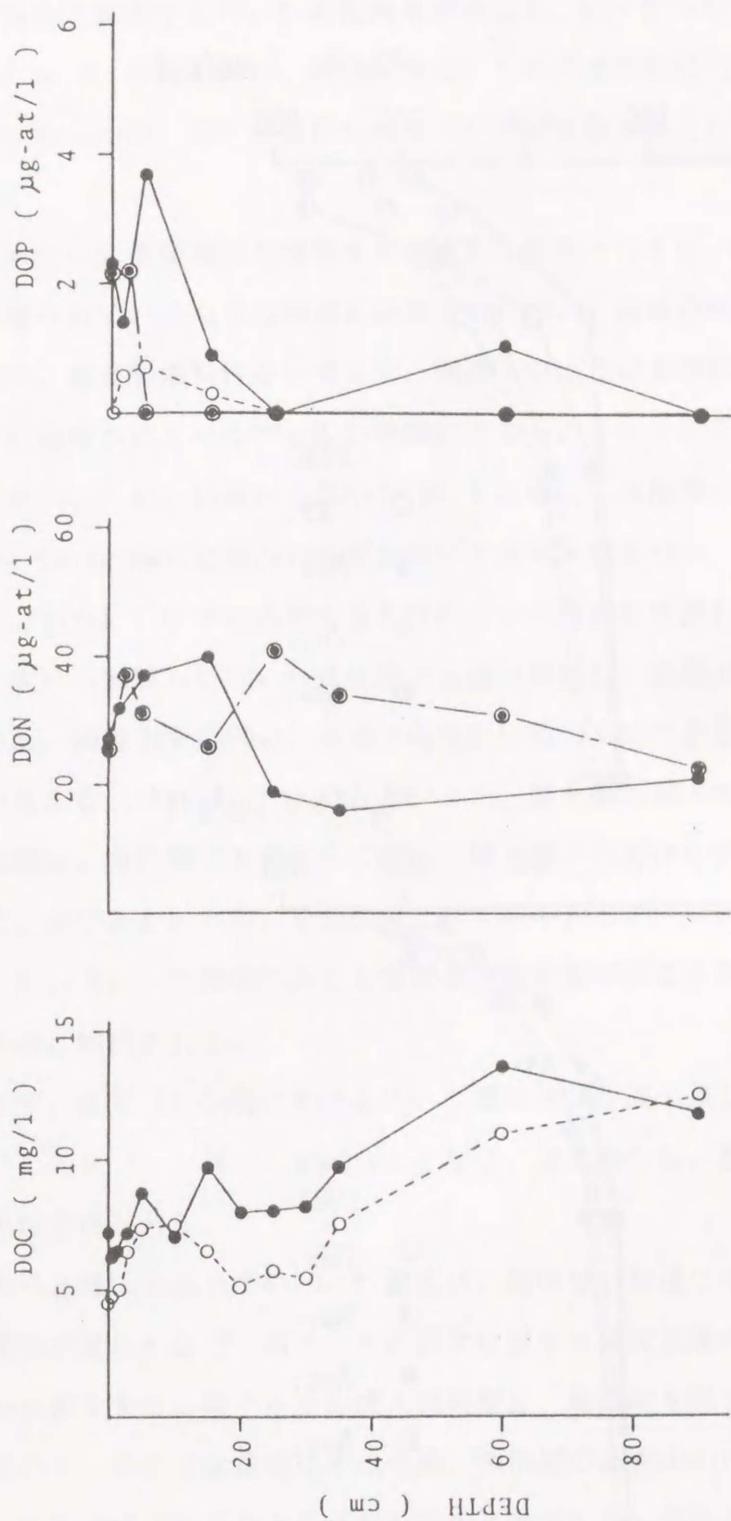


Fig. 12. Vertical distributions of dissolved organic-C, N, P in interstitial waters at ST-3

● : 1980. 2, ○ : 1980. 11.

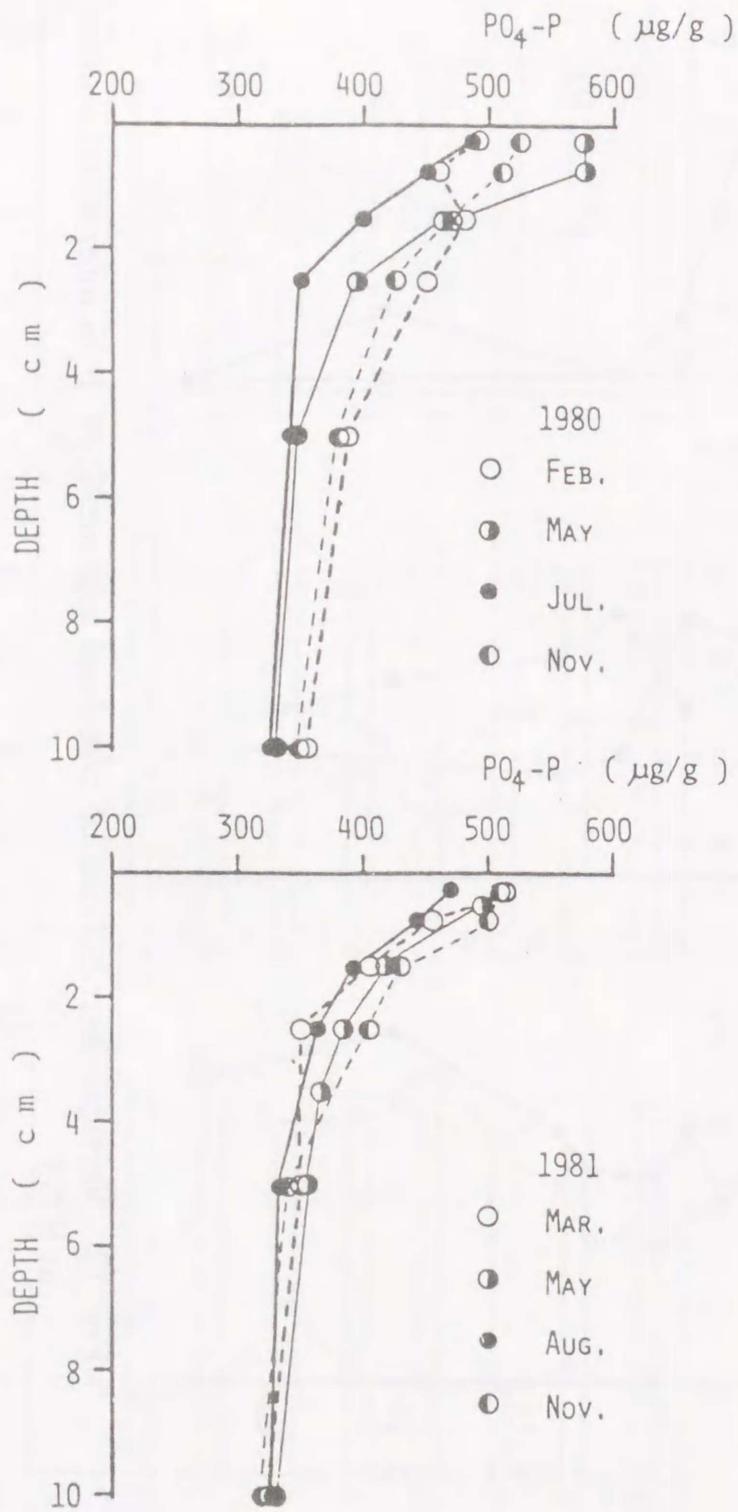


Fig. 13. Seasonal variations of PO₄-P concentrations in upper 10 cm-layer of mud particles at ST-4

ツキが大きく規則的な傾向がみられなかった。

間隙水中と底泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ の相関を求めると、St-2~4で各々 $r = -0.40$ 、 -0.33 、 -0.61 ($n = 8$)が得られた。例数が少ないため両者の間に有意な逆相関性を見出すことはできなかったが、ORPの変化をめぐって逆の挙動が存在しているのではないかと推察される。

間隙水中の栄養塩濃度が増加する直接的な原因としては、底泥中の有機物の無機化と泥に吸着されているものの溶出とがあるが、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の場合は底泥中に豊富に存在していることや、吸着解離特性から考えて、間隙水中における季節的な濃度変化は大部分が底泥粒子に吸着されている $\text{PO}_4\text{-P}$ の解離によるものであると考えられる。

底泥の $\text{PO}_4\text{-P}$ は、以前から泥中のMnと同様に、表層部へ移動することが指摘されているが、Carignamらは湖沼の底泥を用いて室内実験を行い、底泥中での $\text{PO}_4\text{-P}$ の移動を確認し、さらにT-P中に占める移動性のリンの割合を実測している²³⁾。このように嫌気状態で泥から解離した $\text{PO}_4\text{-P}$ は拡散で上層へ移行し、表層の酸化層で再吸着を受ける。そのため、間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ は水-泥界面に近づくほど急激に減少し、シャープな濃度勾配を有する (Fig. 9) ことになり、また、酸化層の直下で生じている $\text{PO}_4\text{-P}$ の特徴的な極大値は、嫌気層での泥からの溶出と酸化層での泥への吸着を示唆しているものと考えられる。一方、その結果として泥中の $\text{PO}_4\text{-P}$ は、常に表層の酸化層で濃度が増加し (Fig. 6)、季節的にみると夏期より酸化層が強まる秋から冬にかけて濃度が増加するものと解釈される。

そこで、底泥10 cm層における $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の2年間の夏と冬との差を求めると、St-2~4で各々23、10、 $32 \mu\text{g/g}$ となり、全地点とも、夏より冬で約10~ $30 \mu\text{g/g}$ の増加が認められた。

広島湾北部での海水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、循環期に急速に増加し夏期に比べて約 $1 \mu\text{g-at/l}$ の増加が見られる¹³⁾。海水でのこの変化量から底泥表層の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度変化を推定することが可能である。陸上からの流入負荷量は、梅雨時を除き年間を通じてほぼ一定とみなせるので、ここでは単純化するため、循環期の海水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の増加分がすべて泥からの溶出によってもたらされたものと仮定して、底泥表層中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の変化量の推定を行なった。

底泥表層の平均含水率を70%、間隙水と泥の比重を各々1.03、2.50として、平均水深20 m、 1 m^3 当たりの水柱での $\text{PO}_4\text{-P}$ の物質収支量を計算すると、

$$\begin{aligned} \text{水柱での } \text{PO}_4\text{-Pの全増加量} &= 1.0 \times 31 \times 20 \times 10^3 \\ &= 6.2 \times 10^5 \mu\text{g} \end{aligned}$$

1 m² - 10 cm 層の湿泥中の乾重量

$$= \frac{10^5}{\left[\frac{0.3}{2.50} + \frac{0.7}{1.03} \right]} \times 0.3 = 3.75 \times 10^4 \text{ g}$$

であるから、底泥乾重当たりのPO₄-P 濃度の減少量は、

$$\frac{6.2 \times 10^5}{3.75 \times 10^4} = 16.5 \mu\text{g/g}$$

となる。この値と上述の実測値、約 10 ~ 30 μg/g とは数値的によく一致しているものと考えられる。

4-4. 底泥中の PO₄-P の形態分布

底泥中のPO₄-P は下層でもかなりの量が存在しており (Fig. 6)、しかも、ORP は下層ほど低下するにもかかわらず、夏期における間隙水中のPO₄-P の特徴的な極大ピークで示されるように、季節変化は表層のみに限定して認められる (Fig. 10)。このことは底泥中の表層部に溶出しやすい形態のリンが多く存在し、下層では安定状態にあることを示唆しているものと考えられる。

中島らは富栄養湖沼底泥のリンの形態別垂直分布を求め、底泥表層にはアルミ型リン (Al-P)、鉄型リン (Fe-P) が特に多いことを報告している²⁴⁾。一方、細見らは、湖沼底泥の溶出実験を行ない、底泥から溶出するリンは、大部分が Fe-P であると述べている²⁵⁾。また、Carignamらは、底泥中のPO₄-P の上層への移動は、Mn, Fe に吸着しているリンが解離-移動-析出を繰り返しているからであると説明している²³⁾。このように、泥からの溶出に関与するのは、底泥中に存在している全てのPO₄-P ではなく、前節で示した底泥表層において存在量が増加しているような移動活性の高いPO₄-P であることが推察される。

そこで我々は、海底泥における形態別リンの定量法を検討し²⁶⁾、その結果、従来の方法ではFe-P, Al-P, Ca-Pと明確に分別することはできないことが明らかとなったので、Williamsらの方法²⁷⁾ を一部修正して、アパタイト-Pと非アパタイト-Pに分けて定量を行なうことにした。

その方法を用いて、夏期と冬期での底泥中のPO₄-P について形態別分布の違いを比較したものが Fig. 14 である。

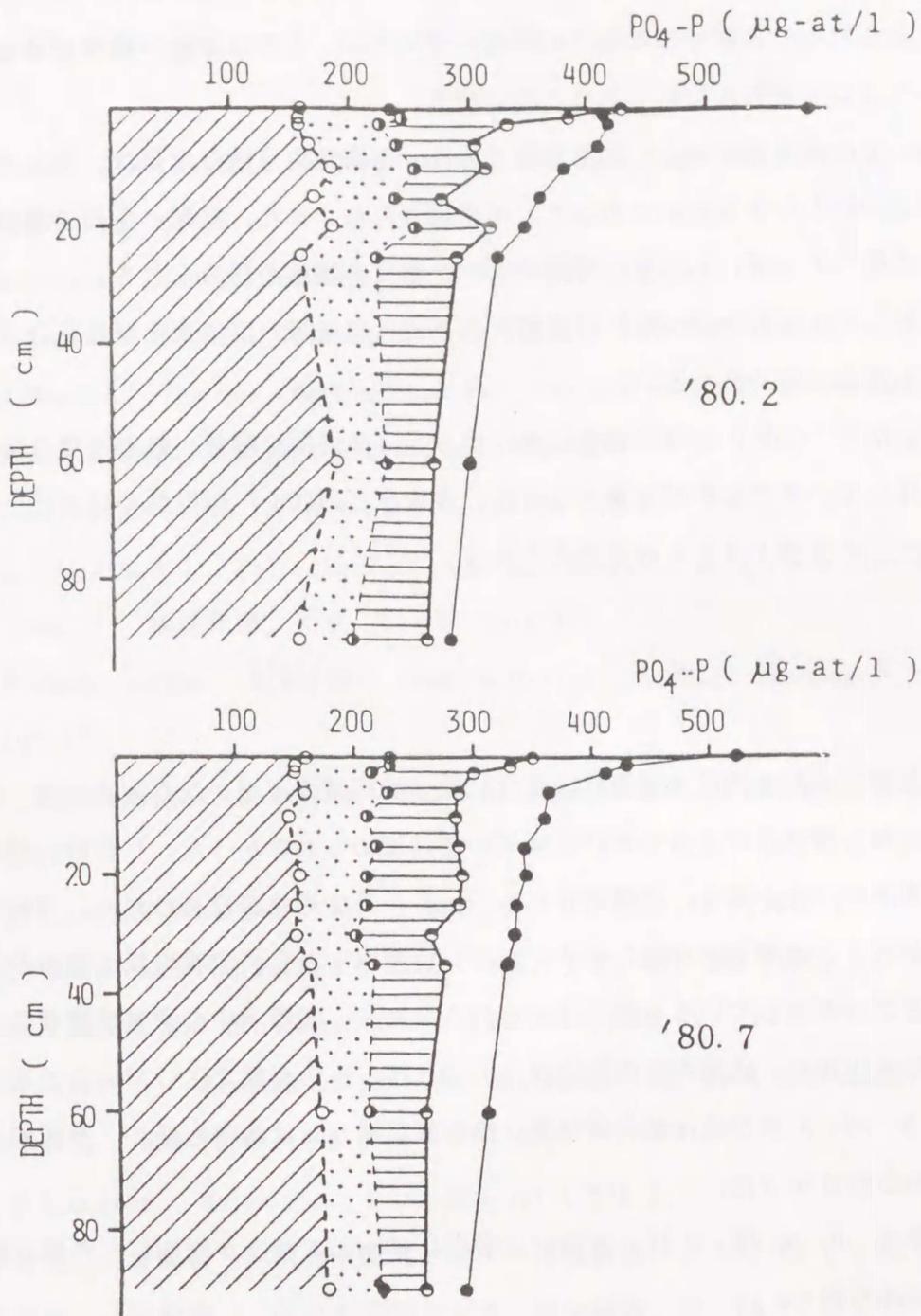


Fig. 14. Fractions of phosphorus in upper 10 cm-layer of mud particles at ST-2

▨: HCl-P, ▩: NaOH-P, ▨: CDB-P,
 ●—●: Total inorganic phosphorus

HCl 抽出リンはCa-Pで、NaOH + CDB (Citrate-Dithionite-Bi-carbonate) 抽出リンは、Fe, Al 型を含むアパタイト型以外の無機リンがこれに含まれる。この図で、全無機リンとこれらの各画分の総和との間に差があるが、これは遠心分離後の濾過段階で泥が少しづつロスされたためであると思われる。

Fig. 14 での垂直分布から、底泥表層での PO_4 -P 濃度の急激な変化は、非アパタイト-P 中のCDB-P によるものであることが確認された。また、夏期と冬期の濃度を比較すると、表層 10 cm層において、冬期にCDB-P 濃度の増加が認められる。

それに対して、HCl-P, NaOH-P は表層から下層までほぼ一定で変化が見られず、また季節的にも変化は認められない。

このことから、CDB-P が特に表層に多く存在し、季節的に解離、吸着を繰り返し、その量が増えていることが明らかとなった。今後はこのCDB-P の形態や分布について考察を加えていく必要があるものと考えられる。

5. ま と め

広島湾北部における内部生産量は、沖合に比べ沿岸域の方がかなり大きいですが、底泥中における有機物濃度及び垂直分布には両者の差は認められなかった。しかし、間隙水中の栄養塩濃度は沖合が高く、季節変化にも2~3か月の遅れが認められた。これは沿岸域の水深が浅く、底層水が移動しやすいため、間隙水中からの栄養塩類の溶出が活発に生じていることを示しているものと考えられる。また、間隙水中の栄養塩濃度の大きさや季節的な変化から、底泥からの溶出は NH_4 -N, PO_4 -P の形態で生じていることが確認され、 NO_3 -N, NO_2 -N 及び溶存態有機窒素、溶存態有機リンは濃度も低く、季節的な変化もあまり認められなかった。

間隙水中の NH_4 -N, PO_4 -P は、夏期に表層部(40cm)で濃度が増加し、冬期に減少する傾向が認められた。

一方、底泥中の PO_4 -P は、表層 10 cm層において、間隙水中の PO_4 -P の変化とは逆に、夏期に減少する傾向が観察された。

このような底泥及び間隙水中の PO_4 -P の挙動から、底泥表層に溶出しやすい形態の PO_4 -P が多く存在していることが推察され、 PO_4 -P の分画抽出を行なった結果、CDB-P が表層に多く存在していることが確認された。このことから、底泥中のCDB-P の分布及

び季節的な挙動がリンの溶出に関して特に重要であることが指摘される。

参 考 文 献

- 1) E. Suess : "The benthic boundary layer," ed. by I. N. McCave, Plenum, New York (1976) pp. 57-79.
- 2) R. A. Berner: *Limnol. Oceanogr.*, 22, 781-786 (1977).
- 3) R. A. Berner: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 28, 1497-1503 (1964).
- 4) R. A. Berner: "The sea (Marine chemistry vol. 5)," ed. by E. D. Goldberg, John Wiley & Sons, New York (1974) pp. 427-450.
- 5) R. A. Berner, *Am. J. Sci.*, 275, 88-96 (1975).
- 6) G. E. Glass and J. E. Poldoski: *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 19, 405-420 (1975)
- 7) 松本英二 : 地球化学, 10, 23-26 (1976).
- 8) J. P. Vanderborght, R. Wollast and G. Billen : *Limnol. Oceanogr.*, 22, 787-793 (1977).
- 9) J. P. Vanderborght, R. Wollast and G. Billen: *Limnol. Oceanogr.*, 22, 794-803 (1977).
- 10) D. J. Toth and A. Lerman : *Am. J. Sci.*, 277, 465-485 (1977).
- 11) T. L. Theis and P. J. McCabe : *Water Res.*, 12, 677-685 (1978).
- 12) K. Kamiyama: *Jap. J. Limnol.*, 39, 181-188 (1978).
- 13) K. Koroleff : "Methods of seawater analysis," ed. by K. Grasshoff, Verlag Chemie, New York (1976) pp. 117-181.
- 14) J. M. Anderson : *Water Res.*, 10, 329-331 (1976).
- 15) 伊達悦二, 星野響 : 広島県環境センター研究報告, 3, 72-81 (1982).
- 16) 伊達悦二, 星野響 : 広島県環境センター研究報告, 3, 66-71 (1982).
- 17) 小山忠四郎 : 公害と対策, 11, 513-523 (1975).
- 18) 村上健 : 公害と対策, 11, 623-629 (1975).
- 19) J. Fillos and W. R. Swanson : *J. Water Pollut. Control Fed.*, 47, 1032-1042 (1975).
- 20) J. Fillos : *J. Environ. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Eng.*, 102, 239-249 (1976).

- 21) R. A. Khalid, W. H. Patrik Jr. and R. P. Gambrell: *Estu. Coastal Marine Sci.*, 6, 21-35 (1978).
- 22) G. C. Holden Jr. and D. E. Armstrong : *Environ. Sci. Technol.*, 14, 79-89 (1980).
- 23) R. Carignam and R. J. Flett : *Limnol. Oceanogr.*, 26, 361-366 (1981).
- 24) J. Nakajima, I. Yarita, S. Kobayashi and H. Ogura : *Jap. J. Limnol.*, 40, 129-136 (1979).
- 25) 細見正明, 須藤隆一 : *水質汚濁研究*, 2, 35-40 (1979).
- 26) 井沢博文, 清木徹 : *広島県環境センター研究報告*, 3, 19-25 (1982)
- 27) J. D. H. Williams, J. M. Jaquet and R. L. Thomas: *J. Fish. Res. Board Can.*, 33, 413-429 (1976).

2-5節 底泥及び間隙水における窒素、リンの 分布特性

1. 緒 言

広島湾は閉鎖型の湾で瀬戸内海のなかでも海水の交換性が悪く、汚染の影響を受けやすい地形的な特徴を有している。その上、沿岸からは都市排水が流入し、富栄養化が進行している。特に湾北部は富栄養化が著しい水域で、夏期になるとプランクトンの増殖により水質が悪化し透明度が約 1~2 mに低下し、沿岸部では 0.5m以下になることも珍しくない。

伊達ら¹⁾の報告によれば湾内の有機汚濁はその9割以上が水域の富栄養化に起因するものであり、そのため総量規制による陸上からの流入負荷の削減にもかかわらず湾内の水質はほとんど改善が認められない。

富栄養化による水質汚濁を反映して湾内の底泥の有機汚染も進行している。塩沢ら²⁾によれば広島湾は瀬戸内海の中でも高濃度な有機質の底泥が分布している水域の一つとして位置付けられている。

底泥環境の悪化は、底泥の酸素消費により底層水の無酸素化や貧酸素化を招き、底泥からメタンや硫化水素の発生及び、栄養塩、重金属類の溶出を促進する等、水質環境の悪化へフィードバックされる。底泥からの栄養塩の溶出速度に関する調査で、水深の浅い沿岸域では底泥中での有機物の代謝分解が1次生産の栄養塩要求の重要な供給源であるといわれている³⁻⁵⁾。

このように水質と底質とは常に相互に関連を持ちながら存在しており、水質の富栄養化現象を検討する上において、底泥中の環境因子の分布特性を把握することは重要なことである。

そこで、ここでは広島湾の底泥を対象にして、窒素やリン等の富栄養化に関連する環境因子の分布特性を調べるため、それらの水平及び垂直分布や季節的变化について検討を行なったので報告する。

2. 調査方法

2-1. 調査期間及び地点

主として富栄養化の著しい湾北部を対象にして4地点を選んで、各季節ごとに年4回調査を行なった (Fig. 1)。調査期間は1985年 8月から 1989年 2月まで約4年間で、1985~86年度は沿岸域の2地点 (St- 1, 2)、1987~88年度は中間域 (St- 3) と沖合 (St- 4) を調査した。

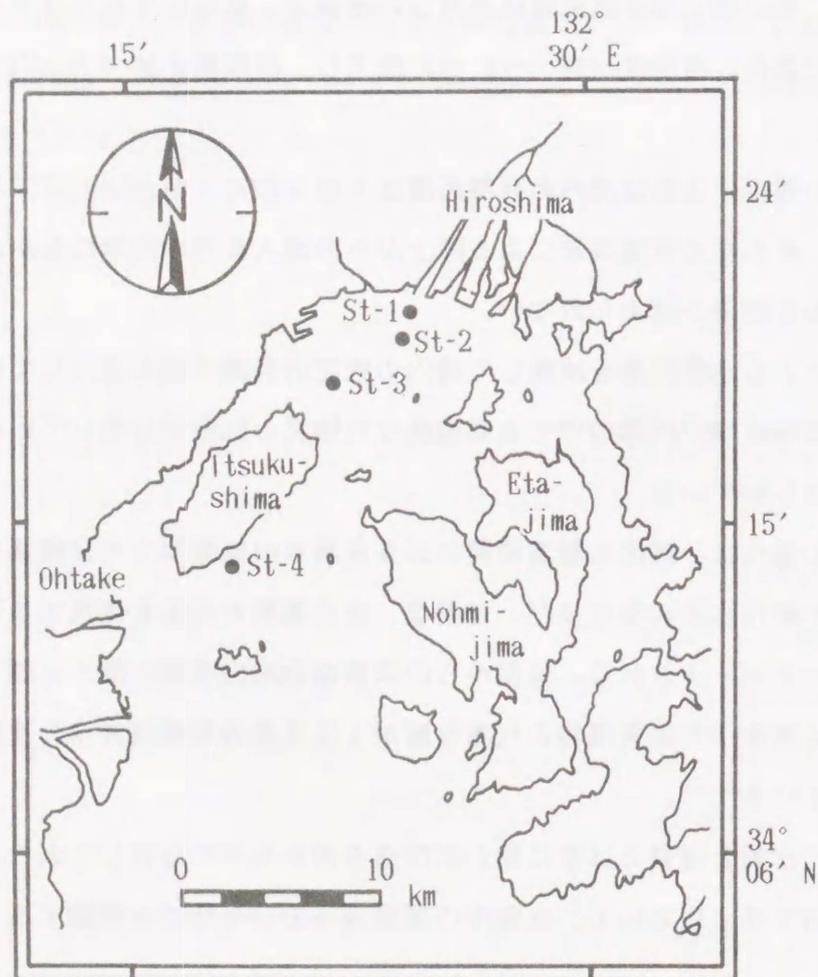


Fig. 1. Sampling station in Hiroshima Bay.

2-2. 採泥方法

底泥はダイバーにより110φ × 500mmのアクリルチューブを用いて層を崩さずに採取した。採取した柱状泥は、船上で0.5~2 cm間隔にスライスし、0.45μmのミリポアフィルターで窒素ガスによる加圧濾過を行ない、底泥と間隙水とに分離した。ただし1985~86年は底泥を3000 rpmで遠心分離して間隙水を分離した。分離後、間隙水にクロロホルムを2~3滴添加し、底泥とともに実験室に持ち帰り分析を行なった。

2-3. 測定項目及び測定方法

測定を行なった項目及び測定方法を整理してTable 1に示す。

Table 1. Analytical method

	Parameter	Analytical method	Note
Sediment	T O C	Instrumental analysis	Yanagimoto Co. CHN Corder MT-2
	T N	〃	〃
	T P	Ignition method	After Andersen ⁶⁾
	PO ₄ -P	Colorimetry after boiling extraxtion with 6 N hydro- chloric acid	
	O R P	Platinum electrode	
Water	D O	Instrumental analysis	Leeds & Northrup DO meter 7932
	T N	〃	Yanagimoto Co. Nitrogen analyzer TN - 7
	T P	Colorimetry after thermal cracking by potassium per- oxydisulfate at 120 ° C	After Koroleff ⁷⁾
	D I N	Instrumental analysis	Technicon Co. Autoanalyzer II
	D I P	〃	〃

3. 結果及び考察

3-1. 水及び底泥の物理化学的性状の季節変化

各調査地点における水温、DO濃度の垂直分布をFig. 2 に示す。St- 1, 2は1986年度、St- 3, 4は1987年度のデータで最下端の値は水-底泥界面の値を示し、水深の違いは水位の違いによるものである。底層の水温は夏が 20 °C前後で、冬には 10 °C付近まで低下する。春から夏にかけては表層（0~約 4 m層）において温度躍層が形成され、上下層の混合が停止する。そのため下層への溶存酸素の供給が制限され、特に夏期において底層付近の DO 濃度がかなり減少している。しかし、秋から冬にかけては海水の鉛直混合が生じるため、水温分布はフラットになり、下層の DO 濃度も回復する傾向が伺える。底層での DO 濃度の変化と関連して底泥の酸化還元状態も変化し、夏に表層の酸化層厚が低下し、冬には増大する (Fig. 3)。

このような底泥の酸化還元状態の変化は、間隙水中の栄養塩濃度や溶出速度に大きな影響を及ぼす。Fig. 4 は別の時期に測定を行なった St-1 の底層水（B- 1 m層）の水温、DO、栄養塩濃度の3年間の経月変化である。水温とDO濃度は逆のパターンで規則的な周期を繰り返している。DO 濃度は夏期に 2~4 mg/l に低下し、秋から冬にかけて回復している。Fig. 4-b は底層の栄養塩濃度の変化であるが、水温や DO 濃度の変化にともない、夏には底泥から溶出した無機態窒素、リン（DIN、DIP）が底層付近に蓄積されるため濃度の増加が認められる。

3-2. 湾内底泥の汚染分布特性

底泥の汚染分布状況を把握するため、瀬戸内海環境情報基本調査⁹⁾による各測定項目の水平分布を Fig. 5、6 に示す。これは、環境庁の委託により調査を行なったもので、湾内を緯度、経度の3分メッシュ（約 4.6 × 5.5kmメッシュ）に区分し、各メッシュの中心点で採泥し測定した結果である。Fig. 5 は粒度分布を測定し、Shepard の三角ダイヤグラム⁹⁾に当てはめて求めた底質の性状を表わしている。湾北部は大部分が粘土とシルトの微細粒子から成る有機物リッチな底泥である。粘土含有量は北部沿岸域が約 60 %で、大竹沿岸域では 80 %近くを占めていた。巖島と能美島の間の水域は水深が深く流れも早いため水中懸濁物の堆積が少なく、砂混りの底泥であった。

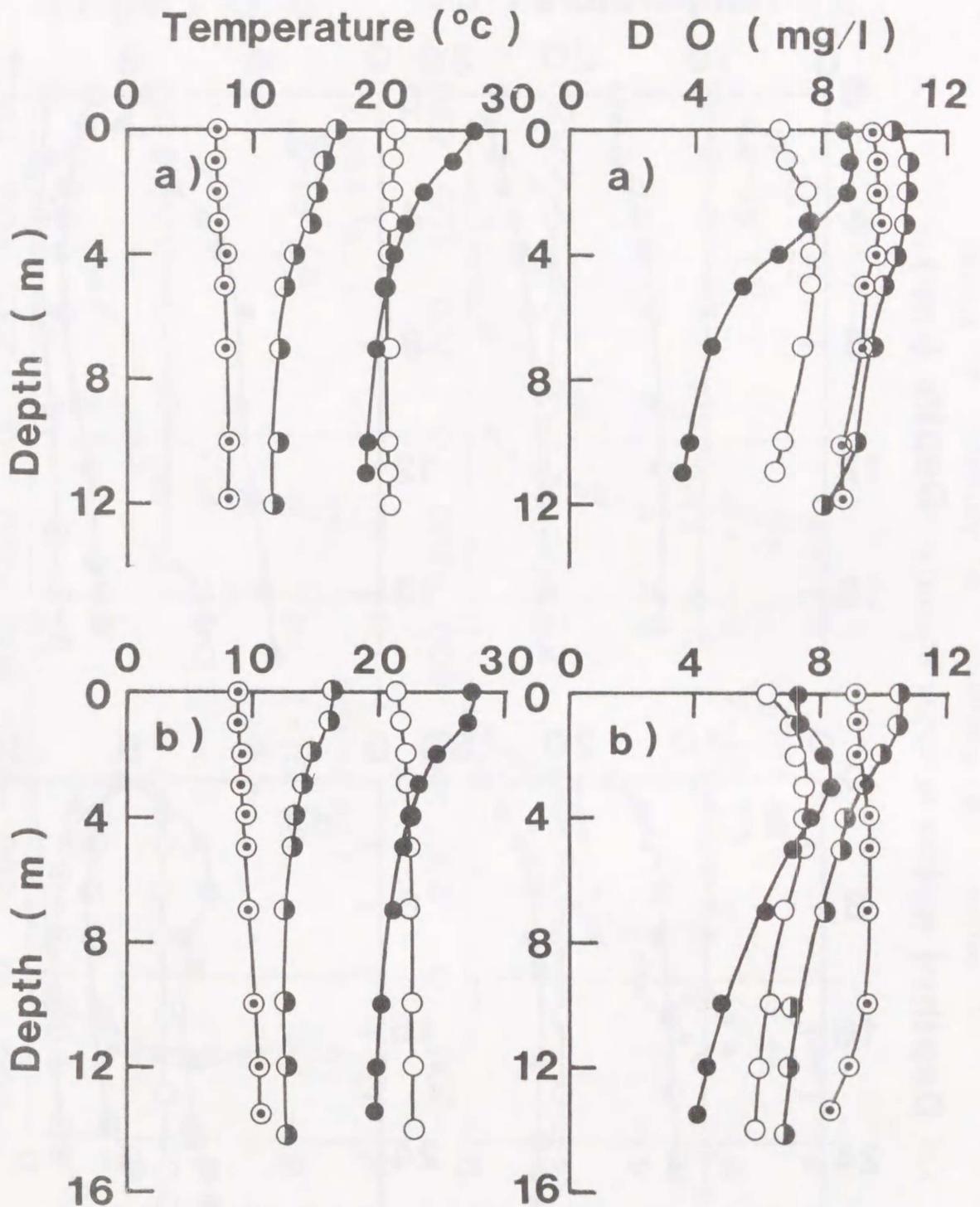


Fig. 2. Seasonal changes in vertical distribution of water temperature and oxygen concentration in each station.

a) St-1, b) St-2, c) St-3, d) St-4

● :Spring, ● :Summer, ○ :Autumn, ⊙ :Winter

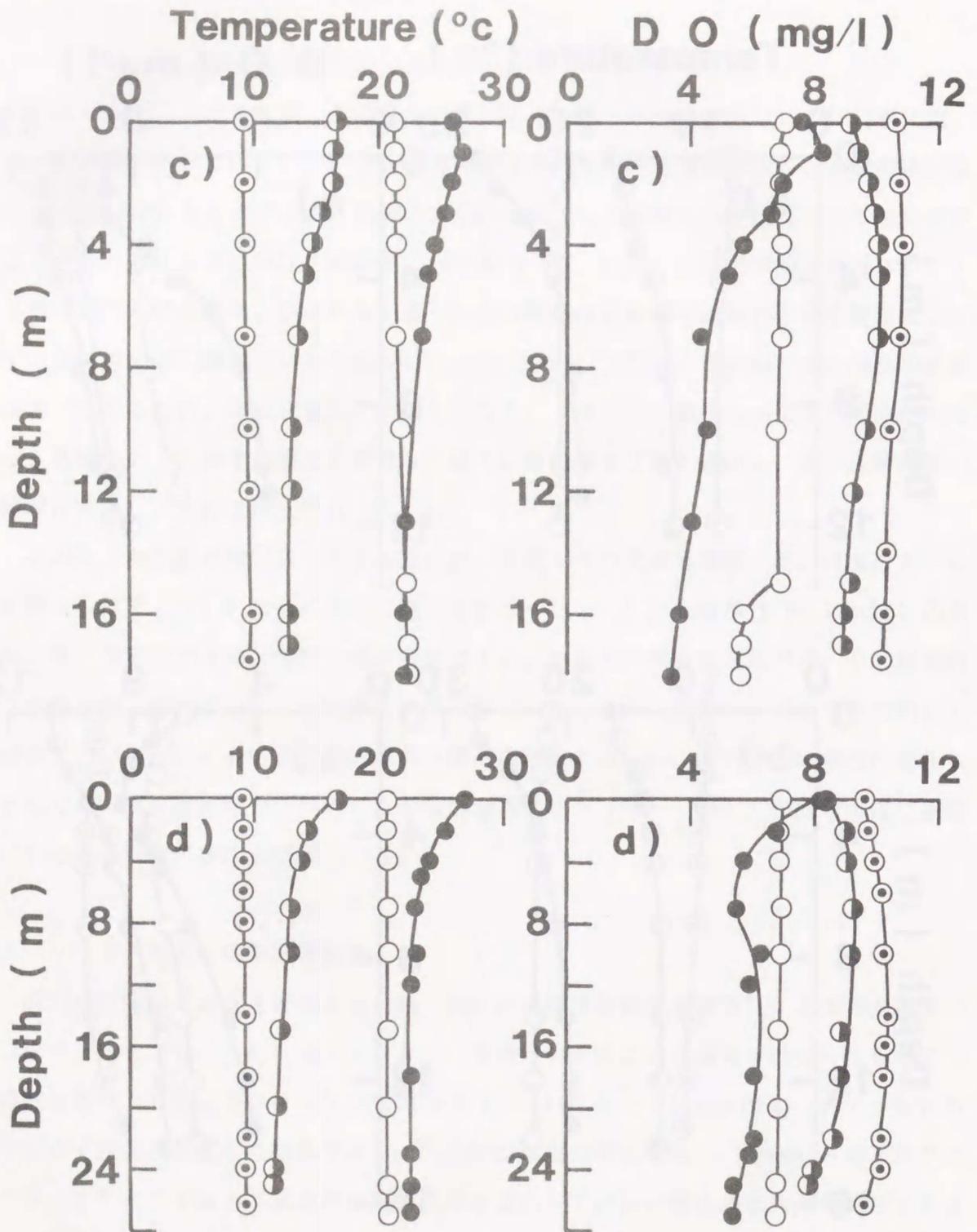


Fig. 2. Continued.

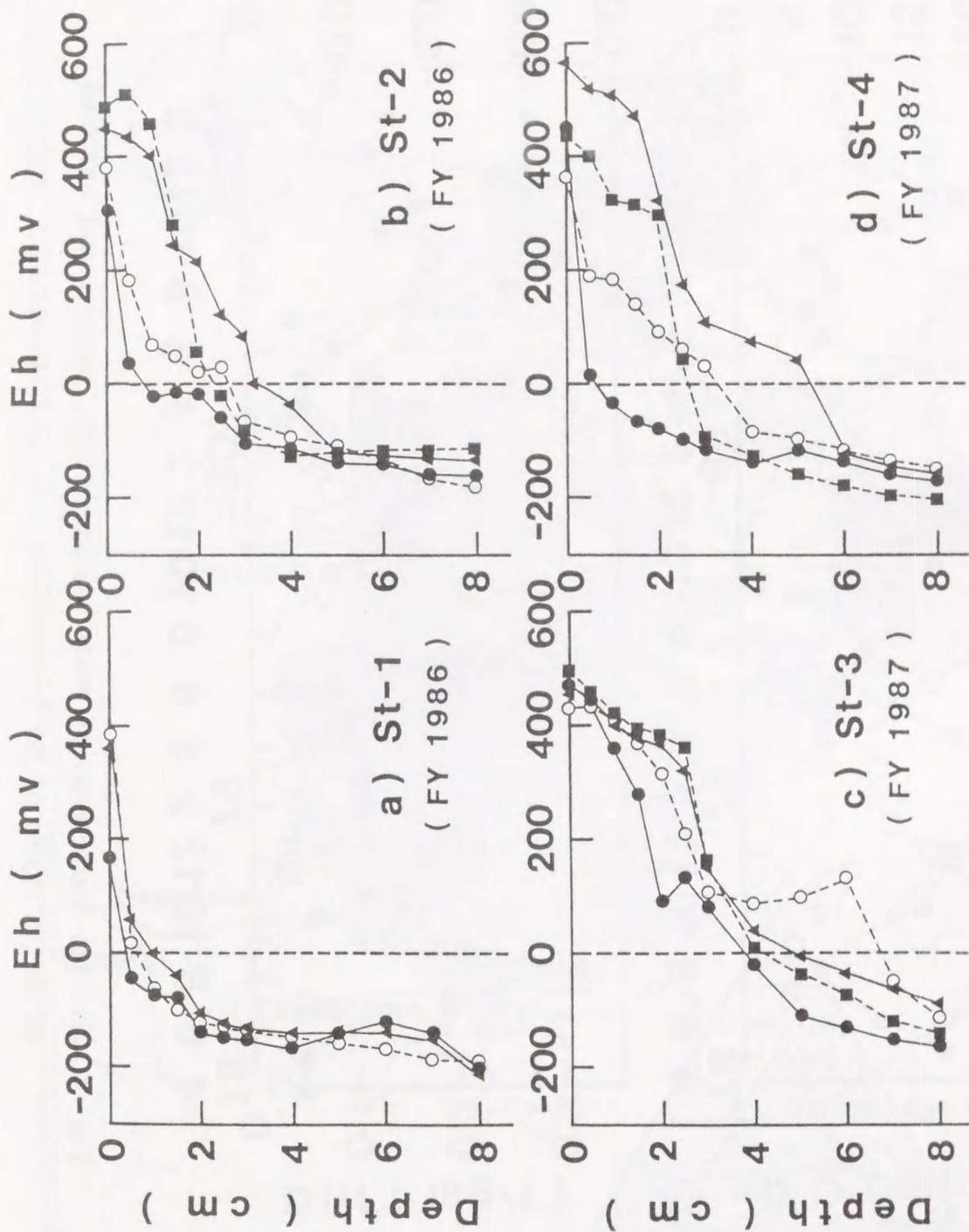


Fig. 3. Seasonal changes of redox potential in surface sediments.

○ : Spring, ● : Summer, ■ : Autumn, ▲ : Winter

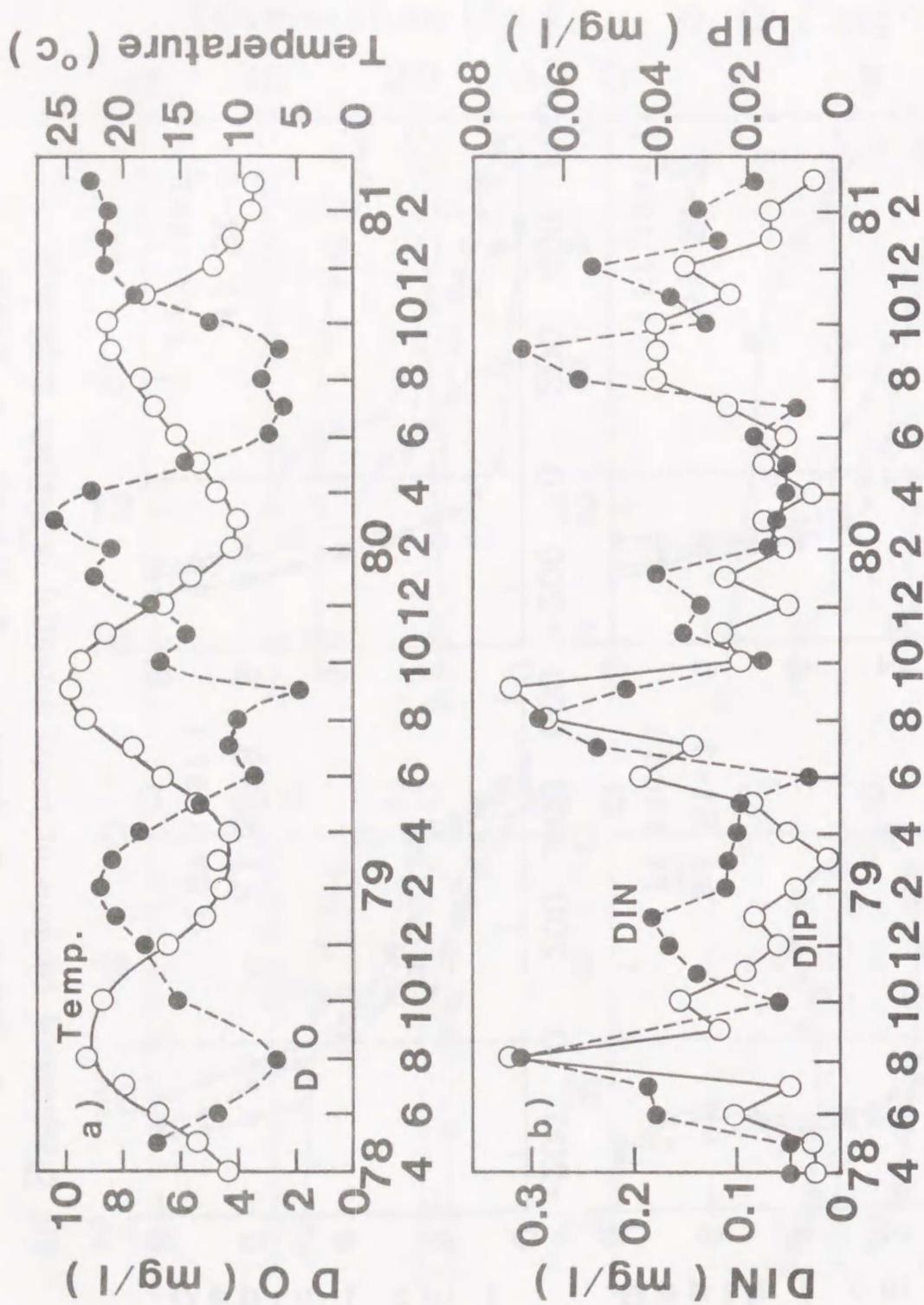


Fig. 4. Monthly variations of water temperature, oxygen and nutrient at B-1m layer of St-1.

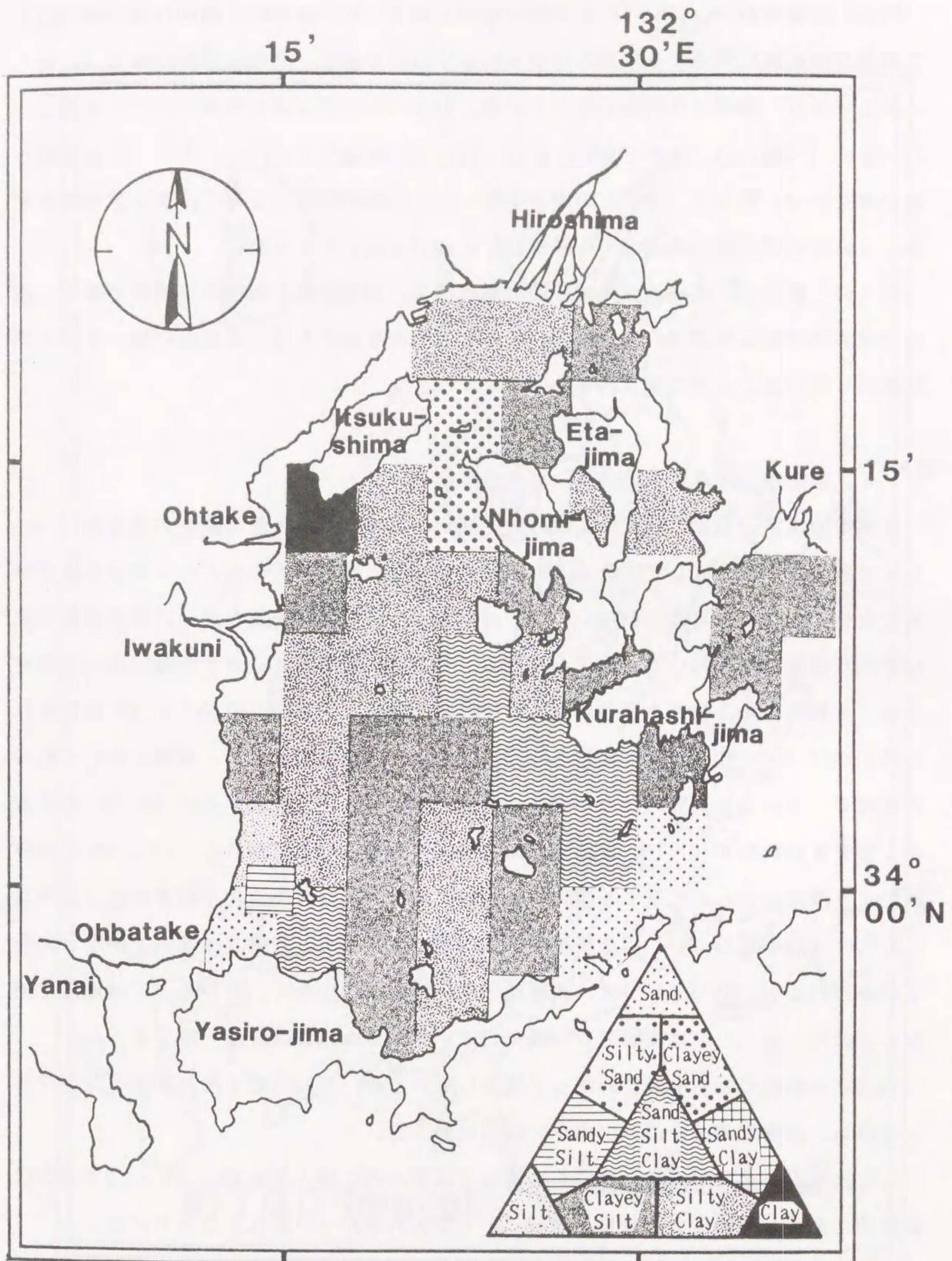


Fig. 5. Sediment quality in Hiroshima Bay.

Fig. 6 は底泥のTOC, TN, TP の汚染分布図である。TOC は湾内全域がほぼ20mg/g以上で砂混りの底泥に対応する地点だけがそれ以下の値である。尚湾北部沿岸域は 25 mg/g 以上であり、南部より汚染が進んでいる。TNは TOCとほぼ同じ分布パターンを示し、TN=3.0, 2.5mg/gが、それぞれTOC の25, 20mg/gに対応していた。一方、TP はそれらの分布とは少し異なり、砂混りの地点を除くと、比較的明確な北高南低型の分布傾向を示している。湾北部沿岸域の TP 濃度は0.7 mg /g 以上であった。

以上の分布から、広島湾は島諸部間の潮流の早い地点を除き海水の交換性が悪く、湾内全域の底泥が比較的均一に汚染されており、そのなかでも特に北部沿岸域一帯の汚染が進行していることが指摘される。

3-3. 底泥中の炭素、窒素、リンの垂直分布

底泥中の炭素、窒素、リンの鉛直方向の変化を調べるため任意の深度の底泥を 0.5~2 cmの層厚にスライスしてTOC, TN, TP の測定を行なった。底泥中のこれらの分布が季節的に変化することは考えられないので、各測定ごとの細かい濃度の違いは採泥位置の違いや測定誤差によるバラツキと考えられる。そこで、各層ごとに全ての測定値の平均を求め、それらの垂直分布の変化について検討を行なった。4地点のTOC と TN 及びそれらの比率 (C/N 比) の深度変化をFig. 7 に示す。変動係数は炭素、窒素とも4~8%の範囲で、下層より表層のほうが大きな変動を示した。TN は底泥への $\text{NH}_4\text{-N}$ の吸着が1部考えられるが¹⁰⁻¹³⁾、ほぼ全量が有機態であるものと思われる。TOC, TN とも分解により深度とともに低下する傾向があるが、変化の割合は炭素より窒素のほうが大きい。TOC は沿岸部の St-1 の表層濃度が他の地点より高く、表層5cm層内でかなりの低下がみられるが、St-3, 4 では、表層部の変化は比較的少なく、むしろ15cm以深で減少していた。St-2 では表層で少し減少しているが5cm以深はほぼ一定であった。一方、TN は各地点とも全層にわたって減少しているが、5cm付近で折れ曲がったパターンを示し、表層部の減少の方が大きい様子が伺える。

C/N 比は両者の分解速度の違いを反映して深度と共に増大するが、St-1, 3ではほぼ直線的に変化しているのに対し、St-2, 4 では折れ曲がった変化となっていた。

つぎに、TP と $\text{PO}_4\text{-P}$ の垂直分布をFig. 8 に示す。リンは窒素と異なり大部分が無機態で占められている。図中の TP と $\text{PO}_4\text{-P}$ の間の領域は有機態リンの濃度を表わしてお

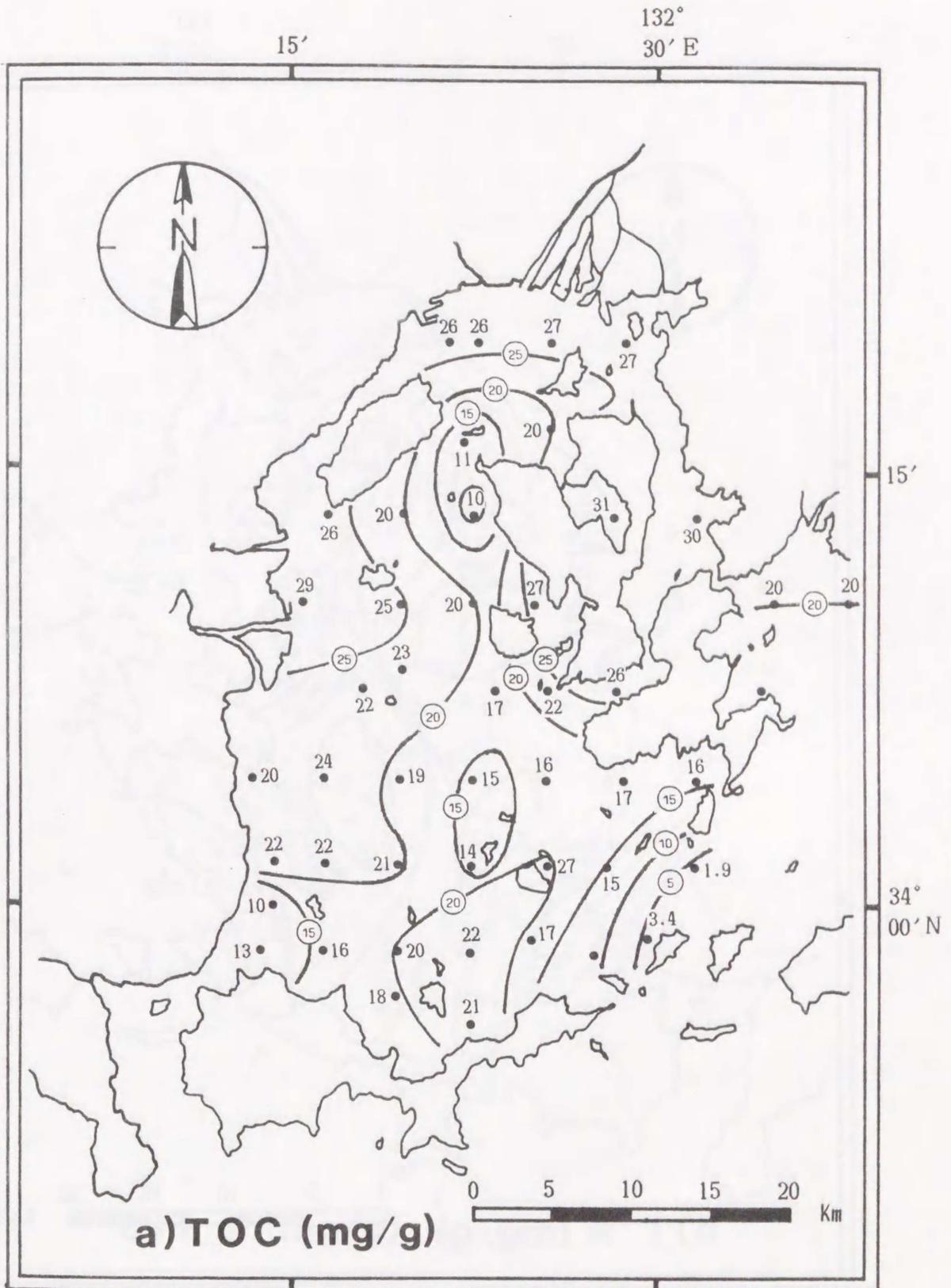


Fig. 6. Conterminus map of sediment pollution
in Hiroshima Bay.

a) TOC, b) TN, c) TP



Fig. 6. Continued.

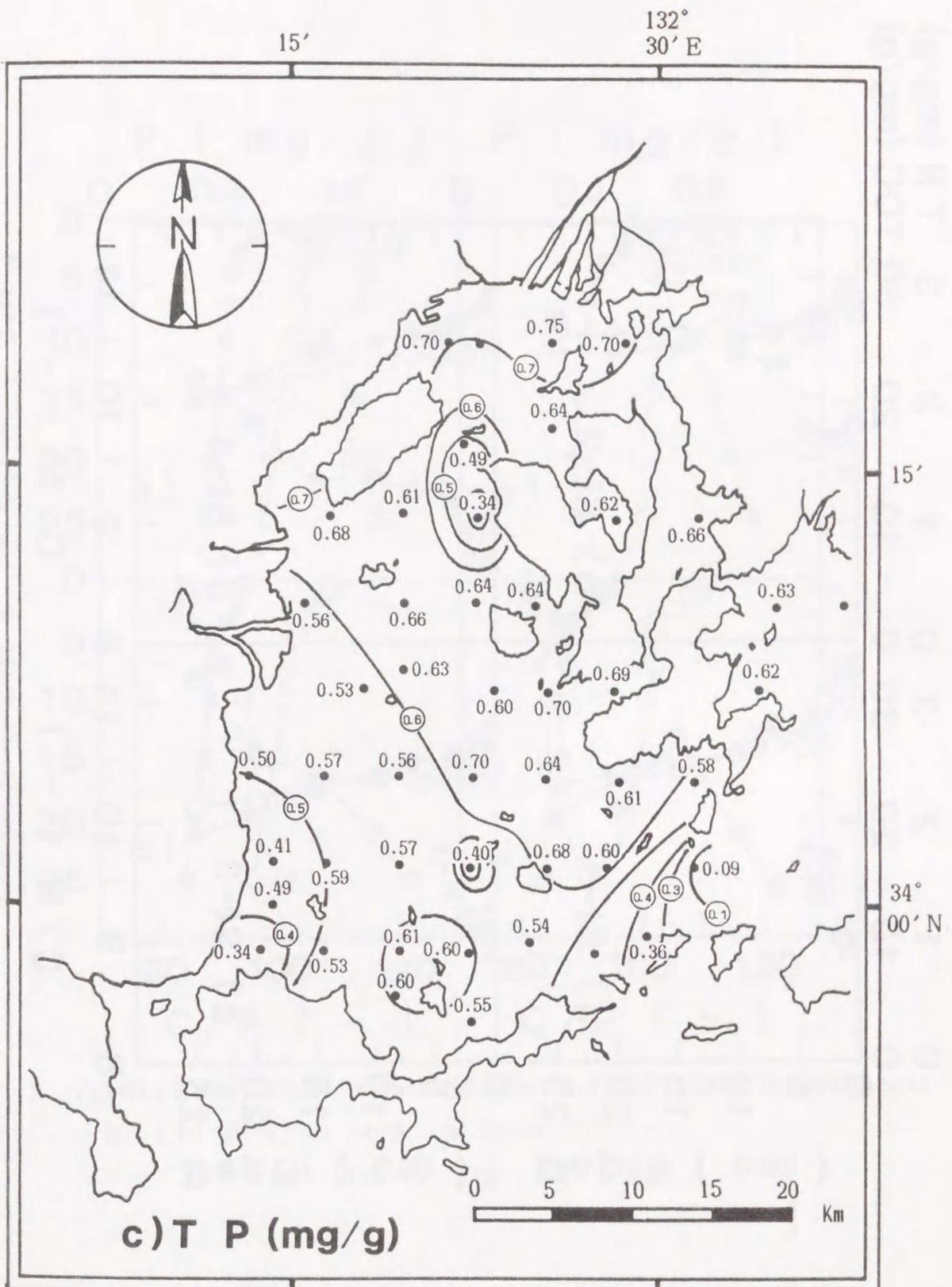


Fig. 6. Continued.

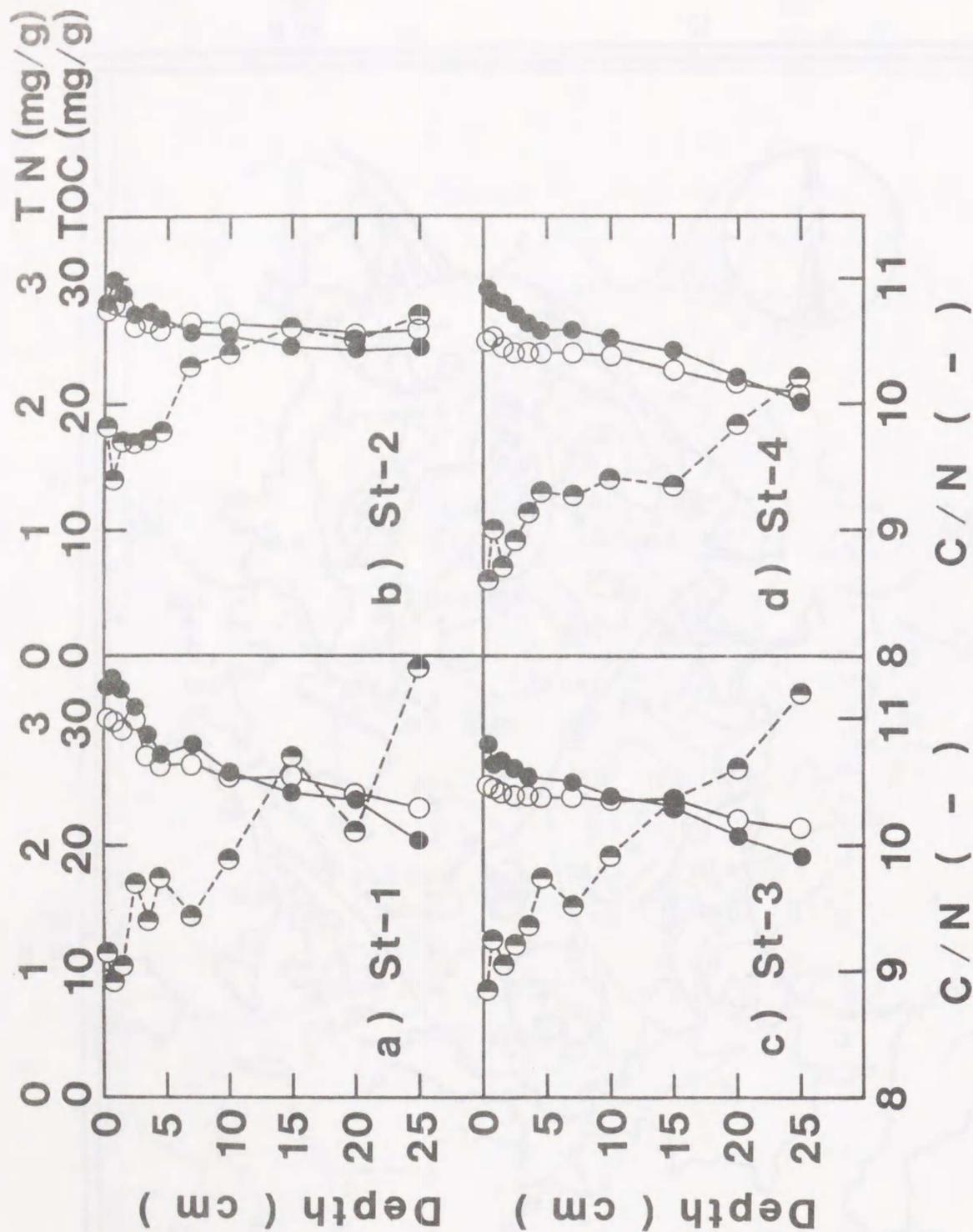


Fig. 7. Vertical variations of TOC, TN concentrations and their ratios in sediments.

O: TOC, ●: TN, ○: C/N ratio

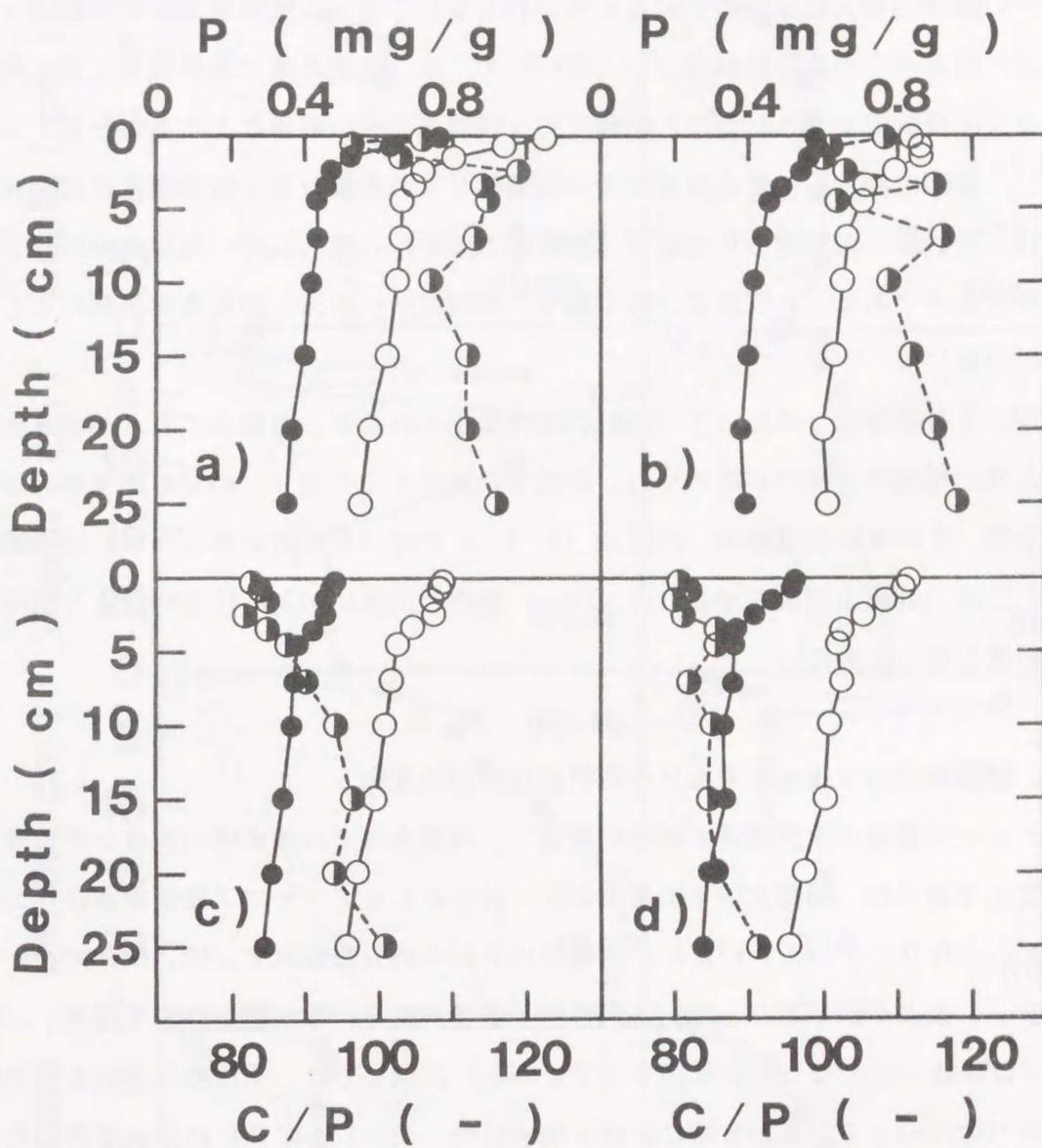


Fig. 8. Vertical variations of phosphorus and C/P ratio in sediments.
 a) St-1, b) St-2, c) St-3, d) St-4

○ : TP, ● : PO₄-P, ◐ : C/P ratio

り、表層から下層までほぼ一定値であった。表層の TP 濃度は沿岸域の St-1 では 1 mg/g以上の値を示した。各地点とも表層で TP 濃度が高いが、これは図から、表層での無機態リンの濃度の増大に起因していることがわかる。このような表層部での無機態リンの増大は、間隙水中の溶存態無機リン (DIP) や、水-底泥界面での有機物に富んだデトライタスの分解により生じた DIP の酸化的な表層底泥への吸着によるものと考えられる¹⁴⁻¹⁶⁾。以前に測定した広島湾底泥中の無機態リンの垂直分布でも表層で高濃度状態がみられ、それらの形態別分析の結果、表層での PO_4 -P の増大は CDB 抽出画分のリンの増大によるものであることが確認されており、底泥粒子への DIP の吸着を裏付けるものとなっていた¹⁷⁾。

また TOC と有機態リンの比 (C/P比) の鉛直変化をみると、各地点とも C/N比と同様に深度と共に増加する傾向が認められ、有機態炭素にくらべてリンの分解速度が大きいことを示唆している。表層部の C/P比は St- 3, 4 では 80 付近であったが、沿岸域の St-1, 2 では 100以上の値を示し、TP, PO_4 -P 濃度と同様に C/P 比も沖合より沿岸の方が高い値となっていた。

3-4. 間隙水中の栄養塩の垂直分布特性及び季節的变化

底泥からの栄養塩の溶出機構の解明に関連し、間隙水中での栄養塩の垂直分布特性や季節的变化を調べた。間隙水中での窒素、リンは主としてアンモニア態窒素及びリン酸態リンとして存在していた。Fig. 9 に各地点のそれらの分布を示す。 NH_4 -N, PO_4 -P の分布パターンはよく似ており、水-底泥界面で濃度が低く、5 cm層付近まで増大し、それ以深ではほぼ一定となる分布傾向を示す。 NH_4 -N に関しては、季節変化が最も顕著にみられたのは St-1 で、夏から秋にかけて増大した。St-3 も冬期には他の季節に比べると濃度が約1/2 程度と低く、又 St- 2, 4 でも類似の変化傾向が認められたが、サンプリングによる位置の微妙な違いや底引網による底泥の攪乱等のバラツキも加味され、それほど明確な差ではない。St- 1 の夏の表層において大きなバラツキがみられるが、これはベントス等の影響によるものと思われる。地点間の濃度差を比較すると St- 1 の夏~秋の値が特に大きいですが、それらを除けば差はあまり認められない。

一方、 PO_4 -Pの分布の季節変化を考察すると、沖合の地点では NH_4 -Nと同様、冬に濃度の低下がみられたが、沿岸の St-1, 2 ではそれほど変化していない。又 St- 3, 4 においては秋に 2~ 4cm層で特徴的な極大ピークが存在しているが沿岸域では認められ

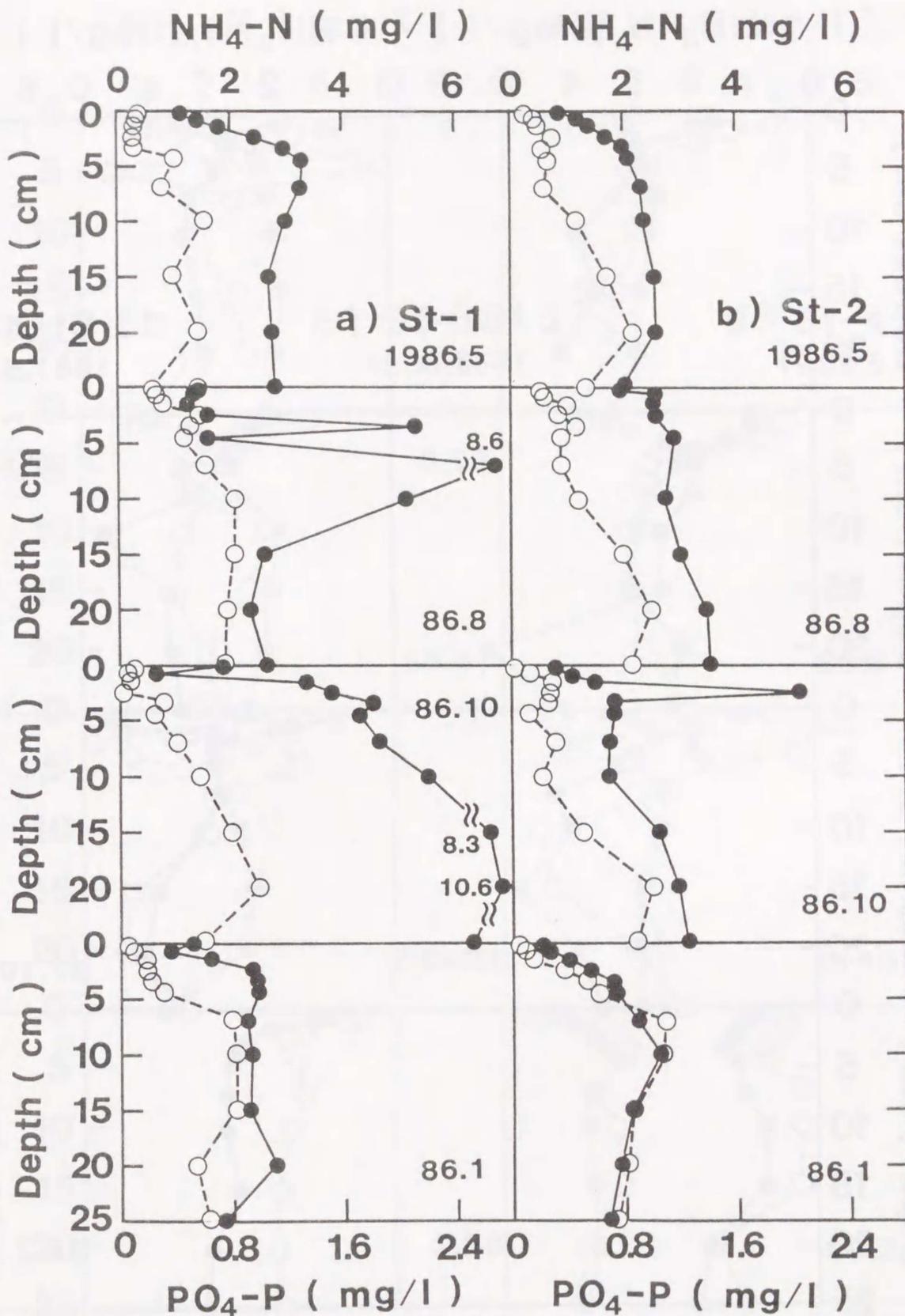


Fig. 9. Seasonal changes in vertical profiles of ammonia and phosphate concentrations in interstitial waters.

a) St-1, b) St-2, c) St-3, d) St-4

● : $\text{NH}_4\text{-N}$, ○ : $\text{PO}_4\text{-P}$

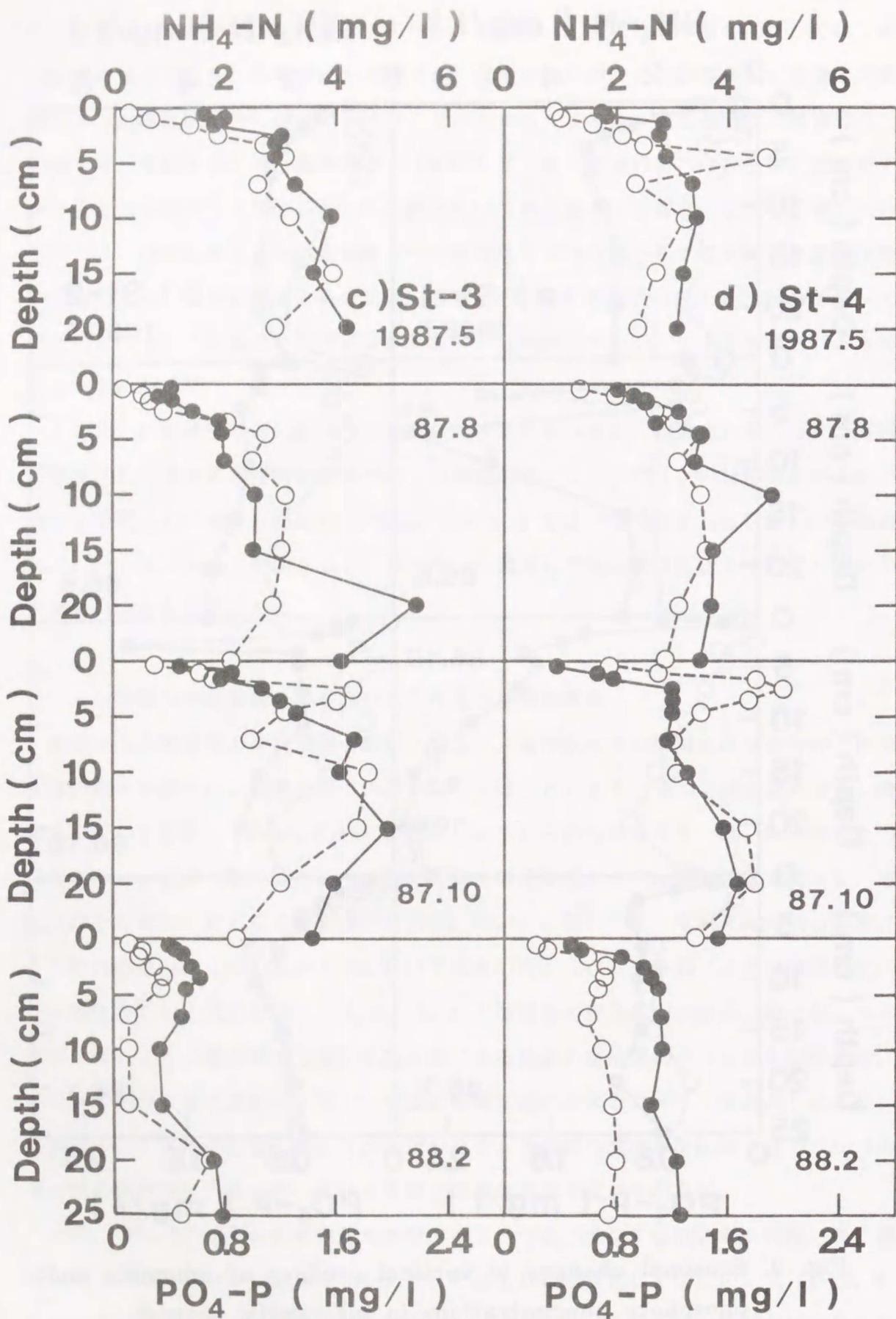


Fig. 9. Continued.

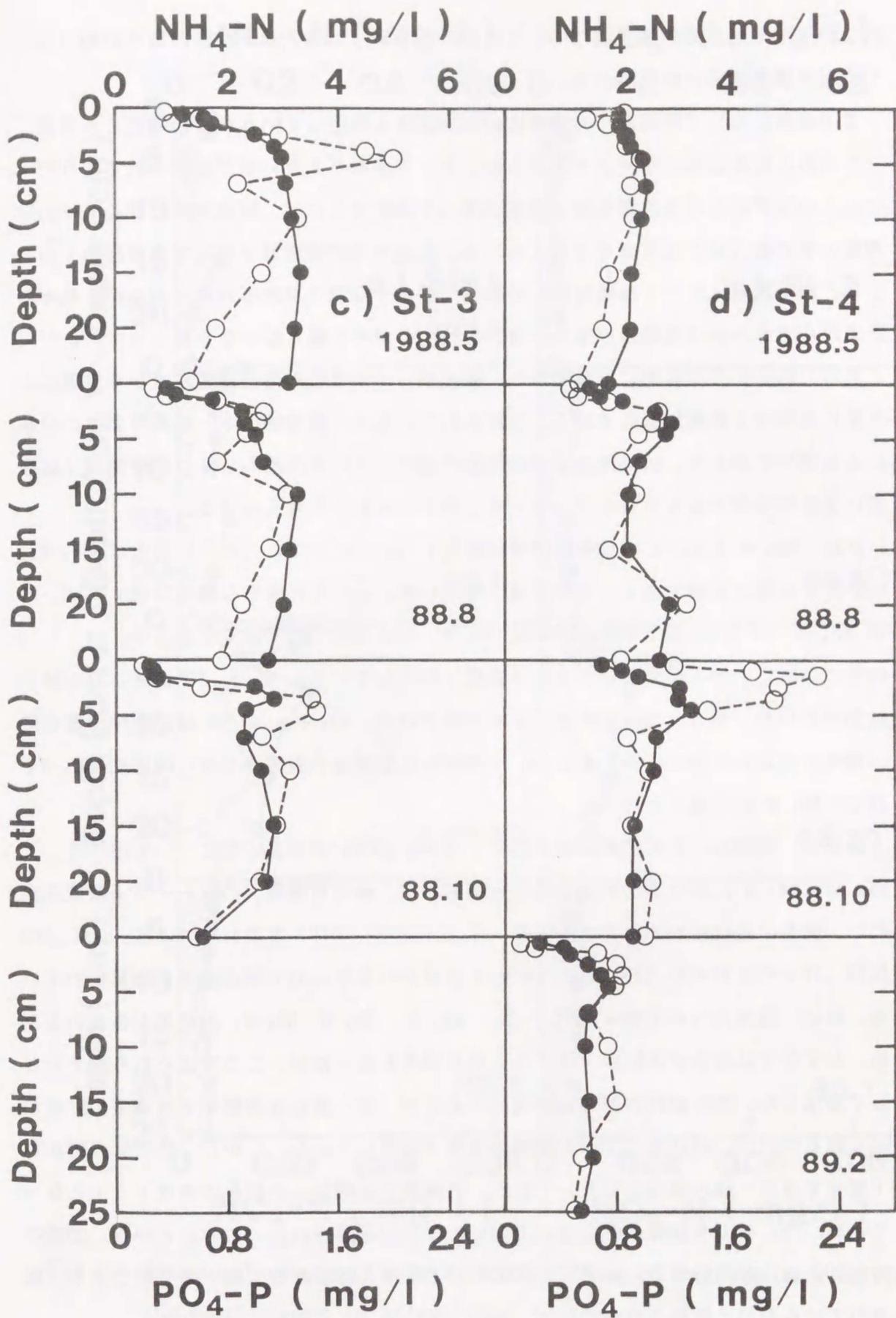


Fig. 9. Continued.

れなかった。地点間の濃度差については沿岸域 (St- 1, 2) より沖合のほうが約 1.5~2 倍程度濃度が高い傾向がある。

この調査において底泥からの栄養塩の溶出速度も測定しているが、各地点とも窒素、リンの溶出速度は他の季節より夏から秋にかけてかなり大きい事が確認されており¹⁸⁾、これらの季節における急激な溶出速度の増大を説明するには、間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の季節変化は小さすぎると考えられる。底泥からの溶出量を推定する方法の一つとして、底泥表層 (0 ~ 1 cm層程度) の濃度勾配から計算で求める方法もあるが、我々が計算から求めた値は現場及び室内の溶出実験から求めた値とはかなり異なっていた¹⁸⁾。これらの結果から総合的に推察すると、底泥からの栄養塩の溶出は間隙水から拡散により生じる部分と底泥表層に連続的に供給されている水中懸濁物の水-底泥界面での分解による部分とがあり、広島湾のような汚濁の進行している内湾もしくは沿岸海域では後者による部分がかかなり大きなウェイトを占めているものと考えられる。

次に、 $\text{NO}_3\text{-N}$ と $\text{NO}_2\text{-N}$ の分布及び季節変化をFig. 10に示す。これらの分布は $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ とは逆に表層で高く、下層で減少を示した。しかしどちらも濃度は低く、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が $\text{NH}_4\text{-N}$ の 1/10 以下で、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は $\text{NO}_3\text{-N}$ のさらに 1/10 以下であるが、St- 3, 4 の冬には $\text{NO}_3\text{-N}$ が下層でもかなり高い濃度で存在していた。St-1, 2では冬よりも秋に増加がみられ、沖合とは時期的なズレが示唆された。 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ は底泥中の酸化層の増大に対応して増加がみられるが、その時期には底泥の表層部だけ一時的に $\text{NH}_4\text{-N}$ ではなく $\text{NO}_3\text{-N}$ が主成分となる。

最後に、間隙水中の有機態窒素及びリン (DON, DOP) の垂直分布について述べる。Fig. 11にSt- 3 におけるそれらの垂直分布を示す。●は有機態、○はトータル濃度を表わし、両者の差はそれぞれ無機態窒素、リン (DIN, DIP) を表わしている。DON, DOP はTN, TPからそれぞれ DIN, DIP を引いて計算から求めたので測定誤差が加算されている。特に、窒素については4項目 (TN, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$) の誤差が含まれるため、わずかではあるがDON がマイナスとなる場合もあったが、ここではそれらをゼロとして表示した。DON は秋の測定値が欠測であるが、春、夏には表層部で低濃度の存在がみられるだけで、ほぼすべてが無機態の状態が存在していた。しかし、冬には表層から下層までほぼ一様の濃度で存在しており、有機態と無機態との存在比率は1:1となっていた。St-4でも同様に冬においてDONの存在が確認された。このことから、間隙水中のDONは比較的分解されやすく、又DINの季節変化は主としてDONの分解により支配されているものと推察される。

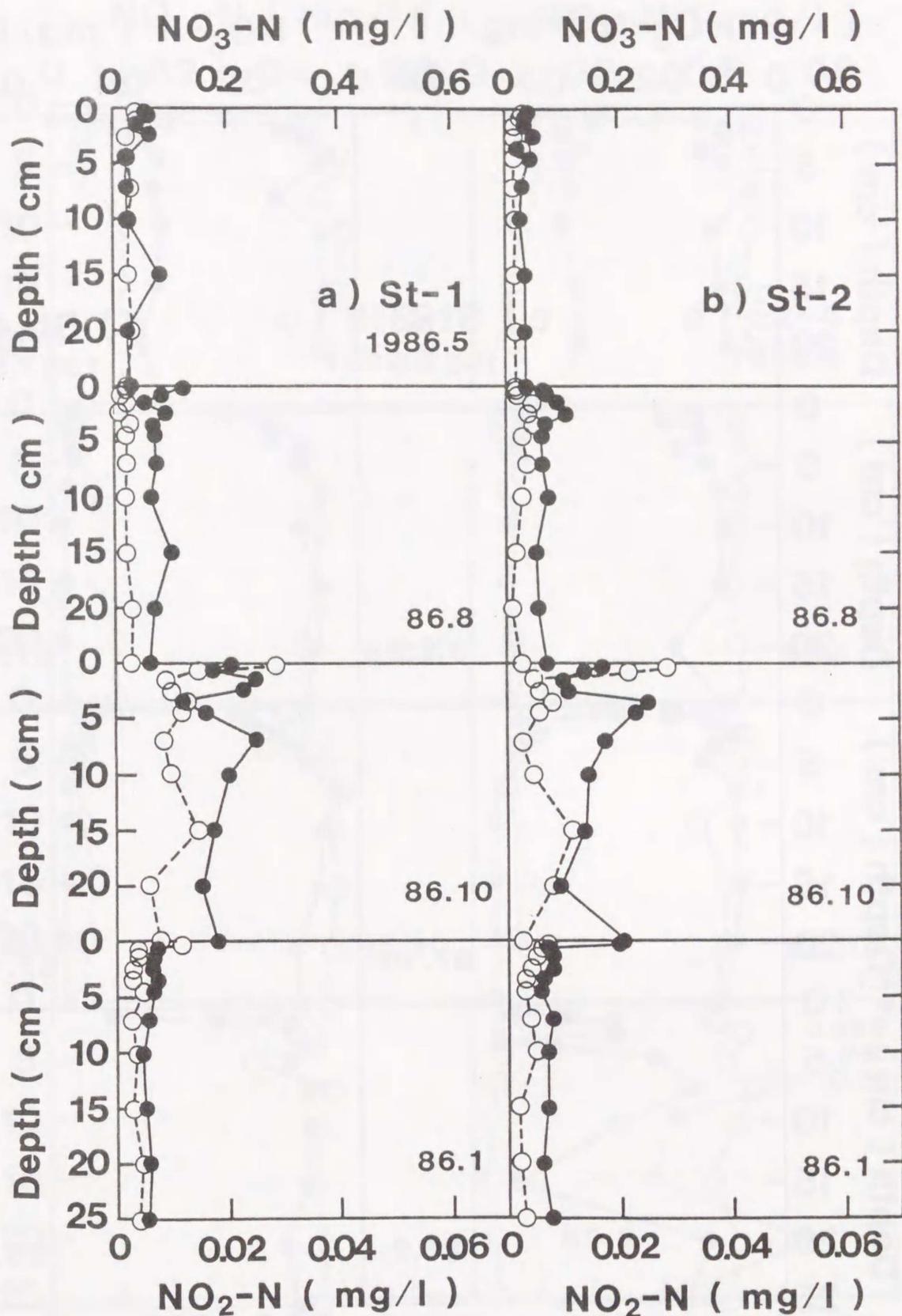


Fig.10. Seasonal changes in vertical profiles of nitrate and nitrite concentrations in interstitial waters.

a) St-1, b) St-2, c) St-3, d) St-4

● : $\text{NO}_3\text{-N}$, ○ : $\text{NO}_2\text{-N}$

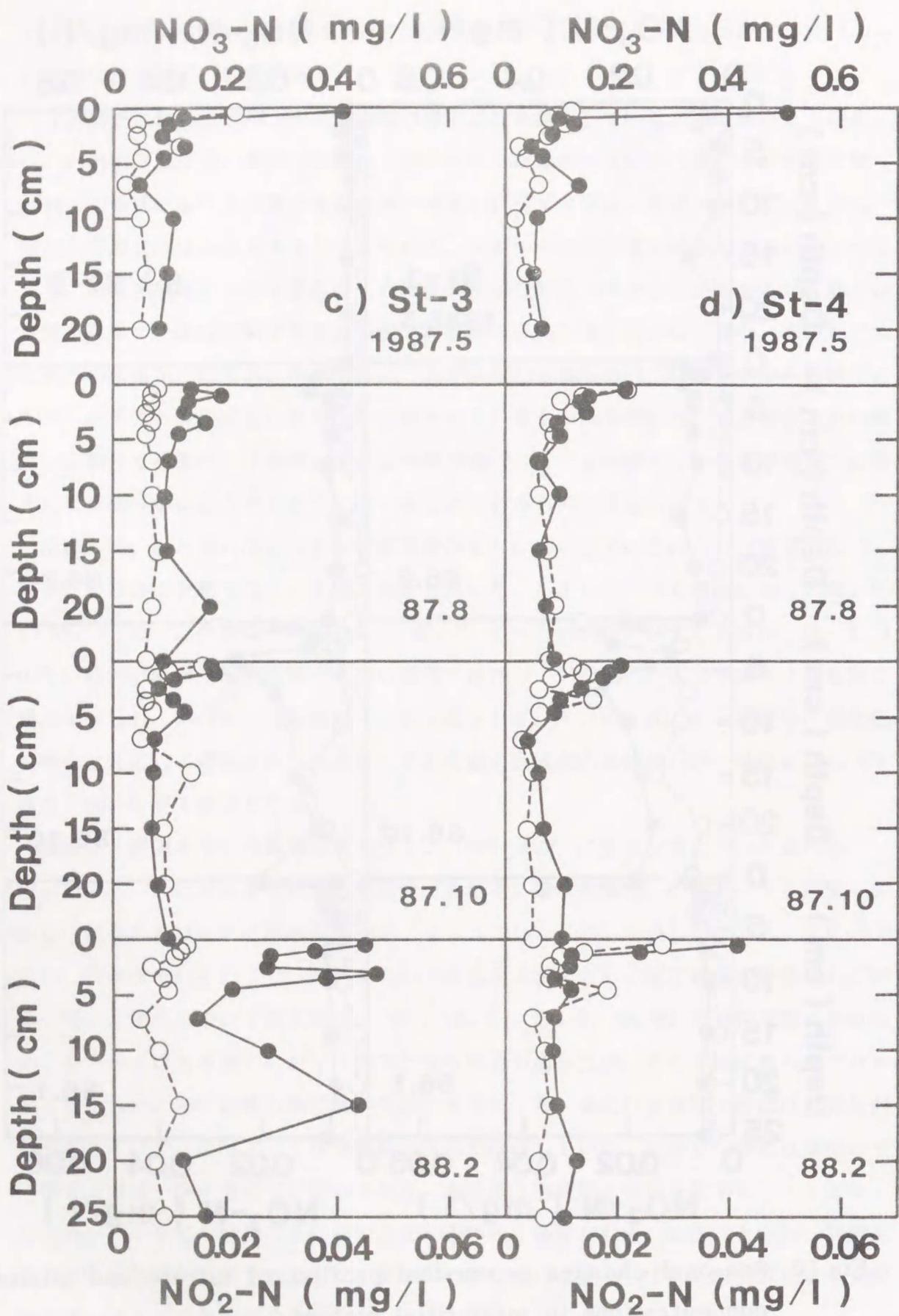


Fig.10. Continued.

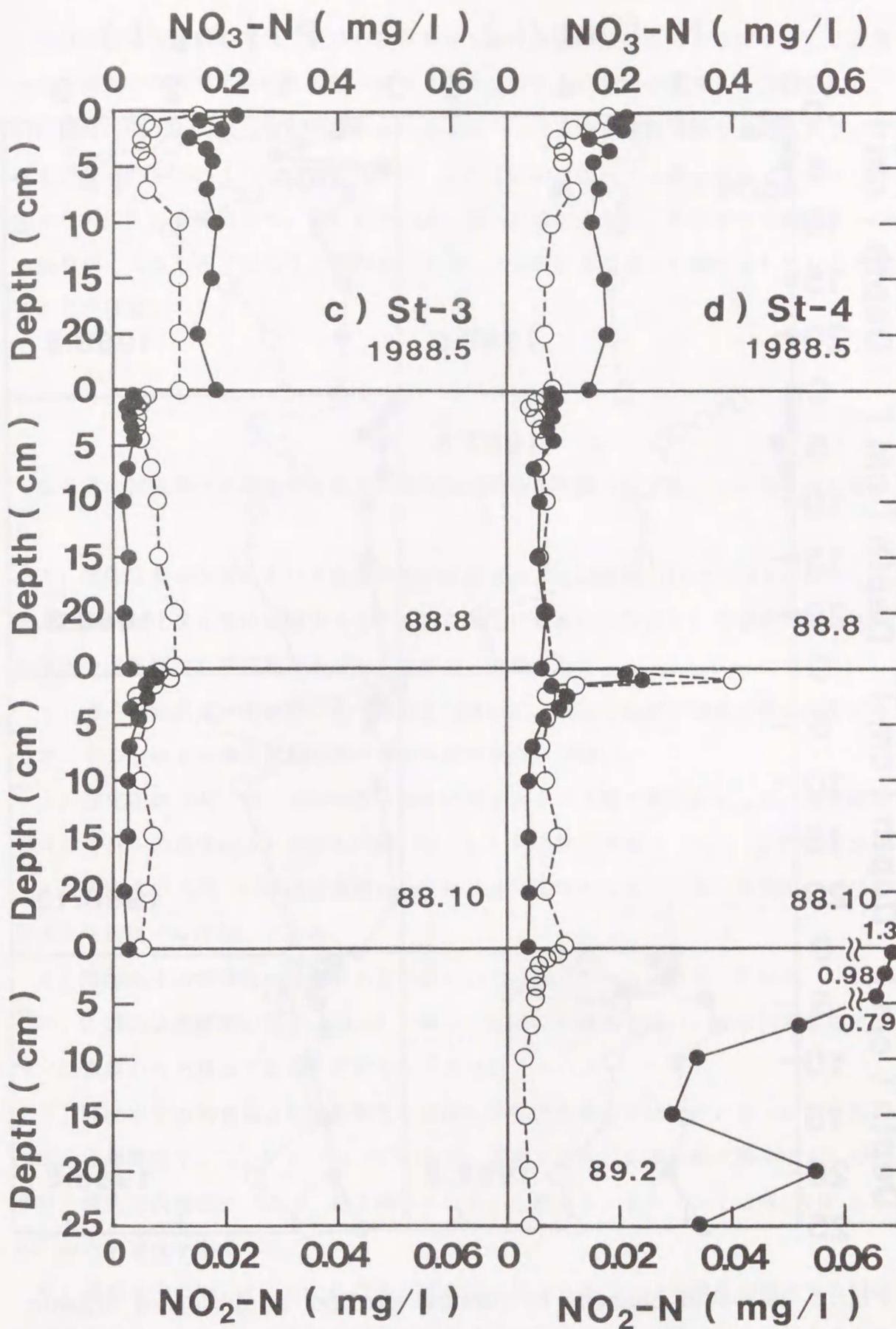


Fig.10. Continued.

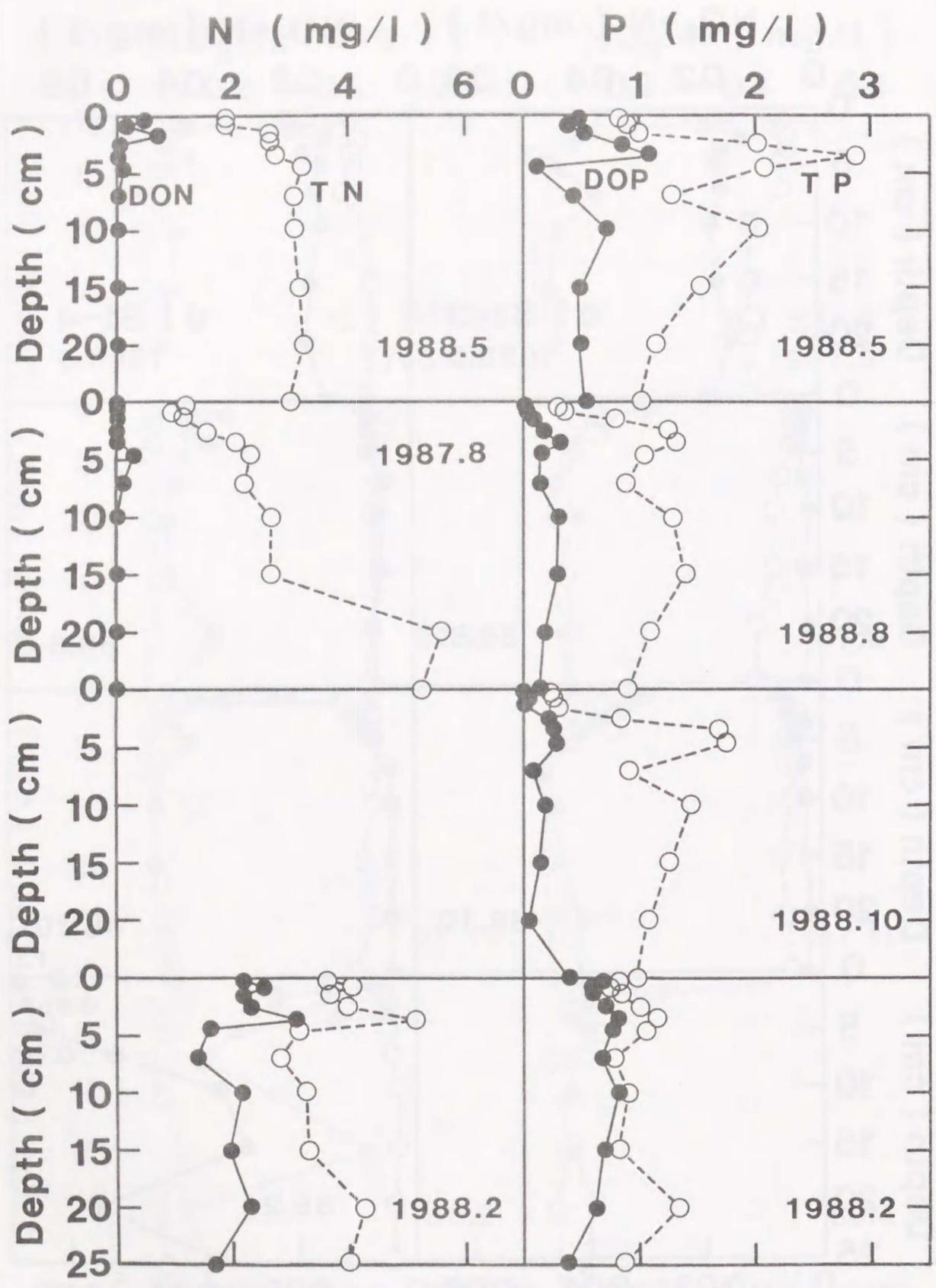


Fig.11. Seasonal changes in vertical profiles of dissolved organic nitrogen and phosphorus in interstitial waters.

○ : Total concentration, ● : Organic concentration.

それに対してDOPの方は、夏から秋にかけて濃度は低下するものの年間を通じて表層から下層まで存在していた。泥温が低下する冬及び春には濃度が増大し、特に冬には、DIP濃度の低下と相まって、間隙水中の溶存態リンの大部分が有機態で占められていることが分った。このような季節変化から、DOPはDONに比べると難分解性であるが、間隙水中のDIPの季節変化も、単に底泥の酸化還元状態の変化による底泥中の無機態リンの吸脱着によるものではなく、間隙水中のDOPの分解による変化も加味されたものであることが確認された。

4. ま と め

広島湾の富栄養化に関連する底泥の環境因子の分布を調べ以下のことが明らかとなった。

1) 湾内は春から夏にかけて温度成層が形成され夏には底層水のDO濃度が減少し、底泥表層の酸化還元電位が減少する。それに伴ない底泥から溶出した高濃度の栄養塩が底層水中に蓄積され循環期に再び海水表層へと運搬される。

2) 湾内の底泥は、閉鎖性の強い湾形を反映して、ほぼ全域が有機質の高い汚泥であるが、そのなかでも湾北部沿岸域一帯の汚染の度合いが強い。

3) 底泥中のTOC, TN, TPの垂直分布は表層が高く、下層で減少を示した。表層部におけるそれらの濃度は、いづれも沖合(St-3,4)より沿岸域(St-1,2)の方が高く、又各地点のC/N, C/P比は表層から下層にかけて増大した。一方、有機態リンは表層から下層までほぼ均一である。

4) 間隙水中の栄養塩の垂直分布は形態により分布パターンが異なっている。 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は表層部が低く、 $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ は逆に表層部で高い。一方有機態窒素、リンは表層から下層までほぼ一定の分布であった。

5) 間隙水中の栄養塩は存在形態及び濃度に季節的な変化が認められる。存在形態の主成分は無機態で、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ であるが、窒素では底泥表層の酸化層が増大したときは一時的に表層部で $\text{NO}_3\text{-N}$ が主成分となることがある。またリンでは冬にDIPよりDOPの方が濃度が高くなる。

6) 間隙水中の $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ は冬、春に比べ夏から秋にかけて濃度が増大する傾向が認められる。しかし、その濃度変化は溶出速度の季節変化を説明できるほど大きくな

いことから、底泥からの栄養塩の溶出は間隙水からの拡散によるものより水-底泥界面でのデトライタスの分解による部分がかかなり高いウェートを占めているものと推察された。

参 考 文 献

- 1) 伊達悦二ほか：広島県環境センター研究報告、6, 13 (1984)。
- 2) 塩沢孝之ほか：中国技術試験所報告、4, 1 (1979)。
- 3) Billen, G. : *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 7, 127(1978).
- 4) Boynton, W. R. et. al. : *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 23, 45 (1985).
- 5) Fisher, T. R. et. al. : *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 14, 101 (1982).
- 6) Andersen, J. M. : *Wat. Res.*, 10, 329(1976).
- 7) Koroleff, K. : *Methods of sea water analysis* (Edited by Grasshoff, K.), pp 117-181 *Chemie, New York* (1976).
- 8) 瀬戸内海環境保全協会：昭和58年度環境庁委託業務結果報告書 瀬戸内海環境情報基本調査-広島湾・周防灘(解析編)-瀬戸内海環境保全協会(1984)。
- 9) Shepard, F. P. : *J. Sed. Petrol.*, 24, 151(1954).
- 10) Boatman, C. D. et. al. : *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, 14, 101 (1982).
- 11) Rosenfeld, J. K. : *Limnol. Oceanogr.*, 24, 356(1979).
- 12) Kamiyama, K. et. al. : *Jap. J. Limnol.*, 38, 100(1977).
- 13) Kamiyama, K. et. al. : *Jap. J. Limnol.*, 39, 176(1978).
- 14) Carignam, R. et. al. : *Limnol. Oceanogr.*, 26, 361(1981).
- 15) Crosby, S. A. et. al. : *Estuar. Coast. Shelf. Sci.*, 19, 257(1984).
- 16) Kawashima, M. et. al. : *Wat. Res.*, 20, 471(1986).
- 17) 清木徹ほか：広島県環境センター研究報告、3, 7(1982)。
- 18) Seiki, T. et. al. : *Wat. Res.*, 23, 219(1989)。

2-6節 結 語

広島湾における底泥の有機汚染分布の実態や間隙水中の栄養塩類と底泥環境（泥温及び酸化還元電位）の季節的な変化との関連性について研究を行ない、以下のことが明らかとなったので、各節ごとに結果を要約する。

第2節においては汚染の著しい大竹沿岸域の底泥を対象にして調査を行ない、沿岸部の有機物濃度は極端に高いのに対し、藻類起源の色素成分は湾内の一般的な濃度と大差ないこと、又全有機物中に占める酸化分解成分の比率から沿岸部に堆積している有機質な底泥が沖合の堆積物とは質的に異なることから、この水域の底質汚染が富栄養化によるものでなく、陸起源の懸濁有機物によるものであることを明らかにした。また底泥の多成分の測定項目の分散から主成分分析を行ない、大竹沿岸域の底質汚染の地域分類や分布特性を明らかにした。さらに、水質の汚染指標として用いられているHarkinsの汚染指標と第1主成分による総合汚染指標を比較し、Harkinsの指標が底泥の総合汚染指標としても利用できることを指摘した。

第3節においては、湾北部の4地点における底泥の泥温とORPの季節変化を調べ、底泥表層部のそれらが季節的に大きく変化し、酸化状態と還元状態を季節的に繰り返していることを明らかにした。すなわち、泥温は年間を通じて約10~20°Cの間で変化を繰り返し、春から夏にかけて徐々に温度が増加し海水の全層にわたる鉛直循環が生じる11月以降に急激に低下することや、泥温の増加する夏から秋にかけて底泥表層の酸化層が1~2 cmに減少し、底泥に酸素が供給される冬期には4~7 cmに増大することを確認した。

第4節においては、3節と同一地点で底泥中の有機炭素、窒素、リンの垂直分布を調べ、沿岸と沖合で地点間の差や季節的な変化はないが、堆積後も微生物の代謝により底泥の分解が継続しており、表層から下層にかけて濃度は指数的に減少し、C/N, C/P比は分解性の違いにより逆に増大することを示した。1 m下層付近の底泥中には、まだかなりの有機物濃度（TOCで表層の66%）が残存しているが、濃度の減少勾配は非常に小さく、分解性成分の大部分の分解がほぼ完了していると考えられる。泥中の全リン濃度は表層の数cmで著しく高いが、これは無機リンの増大によるものであることが確認され

た。そこで海底泥における無機リンの形態別定量法を検討し垂直分布を求めた結果、底泥表層の増大はCDB抽出リンによるものであり、また季節的にも夏に比べて冬に濃度が増大していることから、この分画形態のリン（Fe、Alと結合した非アパタイト型リン）が底泥からの溶出に強く関与しており、ORPの変化に対応して底泥粒子と吸脱着反応を繰り返して変化していることが明らかとなった。

第5節では、湾内全域における底泥の有機汚染分布を示した。分布の特徴は島諸部間の潮流の早い地点を除き海水の交換性が悪く、湾内全域の底泥が比較的均一に汚染されていることが指摘される。また間隙水中の栄養塩の垂直分布の測定から、存在形態及び濃度に季節的な変化があることが認められた。存在形態の主成分は無機態で $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ であるが、表層の酸化層が増大した時は窒素では一時的に $\text{NO}_3\text{-N}$ が主成分になることがあり、リンではDIPよりDOPの方が高濃度になることもあった。間隙水中の溶存態有機窒素及びリン(DON, DOP)は冬に濃度が増大し、夏、秋には低下した。DOPは低濃度ではあるが年間を通じて存在が認められたが、DONは冬以外には認められなかった。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度はDON, DOPの分解が関与しているため、それらの季節変化とは逆に泥温が増加する夏から秋にかけて増大する傾向が認められた。しかし、その変化量は溶出速度の季節変化を説明するほど大きなものではなかった。このことは底泥からの栄養塩の溶出が間隙水からの濃度拡散によるものより、主として水-底泥界面での有機物の分解により支配されていることを強く示唆していた。

第 3 章

湾内における懸濁物質の 水中での分解及び沈降特性

第3章 湾内における懸濁物質の水中での分解及び沈降特性

3-1節 緒 言

閉鎖性水域へ窒素、リン等の栄養塩類が流入すると、光合成により植物プランクトン（藻類）が増殖する。藻類は分裂増殖と死滅を同時に生じながら変遷していくが、それらの世代時間は短く、一般的に3～80時間程度と考えられている。死滅した細胞は懸濁態有機物（POM）となって水中を漂いながら沈降し、最終的に底泥表層へ堆積する。これらの懸濁物は沈降過程で凝集や可溶化が生じ形状及びサイズを変化させながら沈降していくため、その機構は複雑であり海洋における沈降速度は0.1m/日とも10m/日とも言われている。このような過程を通して懸濁物は1部が水中で溶存成分（溶存態有機物や栄養塩類）となり、又、底生生物や微生物の食物及びエネルギーになる有機物を供給している。水圏内での栄養塩の再生（無機可溶化）は、主としてこれらPOMの沈降過程における微生物の代謝分解により生成供給されるものと、沈降過程で分解されない難分解性懸濁成分の底泥中での分解、再溶出によるものの2つの主要ルートが考えられる。このような観点から、水中懸濁物の沈降及び堆積過程は、内湾や湖沼等の閉鎖性水域における物質循環に大きな影響を与えており、懸濁物の水中での分解や沈降のメカニズムに関する研究は富栄養化機構を解明する上で重要である。

そこで、第3章では、1次生産起源のPOMに着目し、室内分解実験やセディメント・トラップによる捕集実験から、POMの沈降過程における組成の変化や分解、沈降特性及び底泥への堆積フラックスの研究を行なった。

第2節では、湾内でプランクトンネットにより捕集したPOMを用いて好氣的条件下で分解実験を行ない、それらの沈降過程における分解特性及び採取深度、温度、形態（懸濁態と溶存態）等の違いによる分解性の比較、分解に伴って水中へ回帰される栄養塩類の溶出量の推定等について研究した。

第3節では、湾北部の4地点に約1ヶ月間セディメント・トラップを設置し、沈降過程での粒径や組成の変化及び捕集量の経月変化等を調査した。さらに、捕集量から推定したPOMの堆積速度と1次生産量との関係についても検討を行なった。

3-2節 水中懸濁物の沈降過程での分解特性

1. 緒 言

近年、湖沼や内湾等において富栄養化による水質汚染が表面化し、様々な観点からの調査研究が多くみられる。しかしそれらは機構が複雑で未解明の部分が多い。水域の富栄養化により、植物プランクトンが増殖するが、やがて対数増殖期から減衰期へと移行し、内呼吸や微生物の代謝分解により無機化された栄養塩が再び水中へ回帰される。

このような水中懸濁物の沈降過程での好気分解や、それらの底泥堆積後の分解、溶出は水系における窒素、リンのサイクルや植物プランクトンの季節的な変遷を把握するうえで重要である。しかし、これらの栄養塩の再溶出は、これまで主に泥-水界面での事象に重点がおかれており、底泥の分解¹⁻⁴⁾や泥からの栄養塩の溶出⁵⁻⁸⁾に関しては多くの報告がみられるが、沈降過程での分解、再生については報告例が少ない⁹⁻¹²⁾。

Depinto ら¹⁰⁾ はバッチ式の混合培養でその好気的な分解実験を行なっている。彼らは暗条件で 2~3 ヶ月内にそれらの大部分(約7割)が分解し、再溶出することから、この現象が、栄養塩の収支や、季節的な植物プランクトンの変遷の予測、湖沼のエコシステムの数学的モデル化の一助になることを報告している。また、Bloesch ら¹³⁾ も、Harow Bayでの調査で植物プランクトンの大部分が水中で分解され、その自己消化、分解、排泄により、1次生産に必要なNの35~75%、リンの55~85%が再生されることを述べている。

伊達ら¹⁴⁾ により広島湾における有機汚染は1次生産起源の有機物が流入によるものより1桁以上大きいことが報告されており、富栄養化による有機汚染が湾内の水質環境に与える影響は非常に大きい。そこで、ここでは1次生産起源の懸濁態有機物(POM)に着目し、湾内で捕集したPOMの分解実験を行ない、それらの水中での挙動、すなわち沈降過程における分解特性や、採取深度や温度の違いによる分解性の比較、さらに分解にともなって水中へ回帰される栄養塩類の挙動について検討を行なった。

2. 調査方法

2-1. サンプルング方法

広島湾 (Fig. 1) は、瀬戸内海西部に位置している楕円形の湾で、湾北部は特に水の交換性が悪く、また広島市からの都市排水の流入があり富栄養化の著しい水域である。

水中懸濁物は厳島と能美島間の海域で、網目90 μm (NXXX13)のプランクトンネットを用いて表層を水平引きして採取した。深度別の採取は元田(1971)¹⁵⁾によって考案されたMTDプランクトンネットを用いて、各種の深度から同時に採取された。捕集濃縮した懸濁物は冷蔵保存し、実験室に持ち帰り分解実験に供した。

2-2. 実験方法

懸濁物は実験室でネットにより再び濾過され、溶存成分を除くため清澄な海水で繰り返して洗浄された。分離した懸濁物は、5 ℓ のガラス瓶に移し海水で任意の濃度に希釈し、光を遮断して一定の温度条件(温度による分解性の違いを調べた実験以外はすべて20 $^{\circ}\text{C}$)でゆっくり攪拌しながら分解を行なった。

広島湾でのトラップによる水中懸濁物の捕集調査から懸濁物の沈降速度は海水の成層時期で平均0.3 m/日程度と見積もられる¹⁶⁾。湾内の平均水深が約20 mであるから懸濁物が底泥表層に到達するまでに約2~3ヶ月の期間を要する。そこで実験期間をその程度のタイムスケールに設定して分解実験を行なった。実験の概要をTable 1に示す。実験5、6、7では、懸濁物と比較するため溶存有機物の分解性を調べた。実験6では分子量分布の変化を調べるためDOMの分解だけを行なった。溶存有機物はネットで濾過し、3,000rpmで遠心分離し、0.45 μm のメンブランフィルターで濾過した。濾液は懸濁物と同じ条件で分解実験を行なった。

2-3. 分析方法

分解瓶から適当な日間隔で採取した試料の1部は塩酸を添加して、TOC, TN用に保存し、残りはグラスファイバーフィルター(Whatman GF/C)で濾過し、懸濁態と溶存態とに分離してそれぞれTable 2の方法で分析を行なった。フィルター上の懸濁物は水洗を行わず105 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、デシケーター中で保存した。一方、溶存物質は栄養塩についてはクロロホルムを、DOCについては塩酸を添加して保存した。

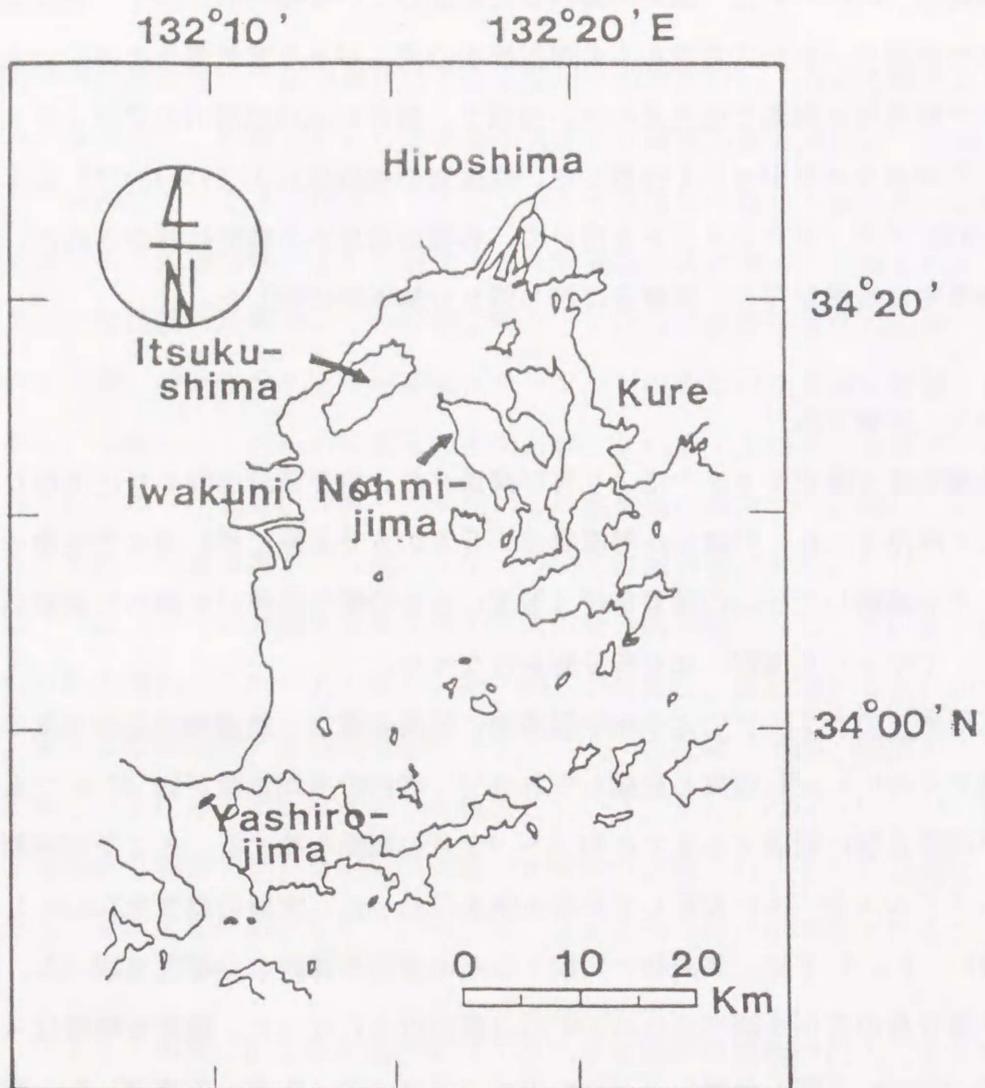


Fig. 1. Map of Hiroshima Bay.

Table 1. Characteristics of samples and condition of decomposition experiment. Asterisks represent dominant species.

Run	Sampling time	Sampling depth (m)	Incubation period (day)	Plankton species
1	1981.4	0.30	90	<u>Skeletonema*</u> , <u>Ceratium*</u> , <u>Helicostomella</u> , <u>Cosinodiscus</u> , <u>Pleurosigma</u> , <u>Nitzschia</u>
2	1981.6	0	60	<u>Heterosigma*</u> , <u>Oithona nana</u> , <u>Nitzschia</u> , <u>Skeletonema</u> , <u>Ceratium</u>
3	1981.7	0	60	<u>Oithona nana*</u> , <u>Penilla avirostris*</u> , <u>Evadne tergestina</u> , <u>Ceratium</u> , <u>Cheatecerous</u>
4	1982.2	0.30	60	<u>Skeletonema*</u> , <u>Cheatecerous*</u> , <u>Ditylum</u> , <u>Thalassiosira</u> , <u>Pleurosigma</u> , <u>Asterionella</u>
5	1982.9	0	120	<u>Skeletonema*</u> , <u>Chaetoceros*</u> , <u>Ceratium*</u> , <u>Thalassiothrix</u> , <u>Nitzschia</u> , <u>Prorocentrum</u>
6	1983.2	0	30	No data
7	1983.9	0, 15, 30	118	<u>Chaetoceros*</u> , <u>Skeletonema*</u> , <u>Asterionella*</u> , <u>Nitzschia</u> , <u>Ceratium</u> , <u>Thalassiosira</u>
8	1984.5	0	30	<u>Nitzschia*</u> , <u>Peridinium*</u> , <u>Rhizosolenia</u> , <u>Gyrodinium</u>
9	1984.9	0, 15, 30	60	<u>Skeletonema*</u> , <u>Thalassiosira*</u> , <u>Cyclotella</u> , <u>Chaetoceros</u> , <u>Nitzschia</u>
10	1985.3	0	120	No data

Table 2. Analytical procedures.

Parameter	Method	Instrument
Particulate organic carbon (POC)	Instrumental analysis	Yanagimoto Co., CHN Coder MT-2
Particulate organic nitrogen (PON)	"	"
Total organic carbon (TOC)	CO ₂ by NDIR	Oceanography International Co. Model 524B
Dissolved organic carbon (DOC)	"	"
Total dissolved nitrogen (TDN)	"	Yanagimoto Co., TN Meter Model TN-7
Particulate phosphorus (PP)	Kororeff (1976) ¹⁷⁾	Technicon Co., Autoanalyzer II
Total dissolved phosphorus (TDP)	"	"
Dissolved inorganic nitrogen (DIN)	Colorimetry	"
Dissolved inorganic phosphorus (DIP)	"	"
Total nitrogen (TN)	TDN + PON	
Dissolved organic nitrogen (DON)	TDN - DIN	
Total phosphorus (TP)	TDP + PP	
Dissolved organic phosphorus (DOP)	TDP - DIP	
Chlorophyll a (Chl.a)	Saijho (1975) ¹⁸⁾	
Phaeophytin (Phaeo.)	"	
A T P	Prid more and Hewitt (1983) ¹⁹⁾	SAI Technology co., ATP photometer 2000
Molecular weight fraction	Ogura (1974)	Amicon co. model 402
Oxygen consumption rate		Oceanography International Co. E/BOD respirometer

3. 結果及び考察

3-1. POMの分解特性

Fig. 2 に Run 10 におけるPOM の経時変化を示す。POC は約 40 日まで指数的に減少し、それ以降はほとんど変化が認められなかった。分解初日におけるTOC 中の成分は大部分が懸濁態 (92%) であったためTOC の変化はPOC のそれとほとんど同じである。一部TOC よりPOC の方が大きな濃度を示すものもあるが、これは測定誤差である。DOC は初日に4.5 mg/l 存在していたが、POC の分解によりその一部が可溶化することにより、7 日目まで少し増大し、それ以降減衰を示した。

POM の一定値 (40日目以降) は難分解物質の濃度を表しているものと考えられる。初期濃度に対するその比率は約 30% である。過去9回の実験結果からそれらの比率を求めると、0.16~0.34の範囲で平均が 0.26 であった。植物色素の変化を示したものが Fig. 2-b であるがChl-a はPOC と異なり、始めの10日目以内はゆるやかに減少し、その後20日目まで急激な減少が続いた。PON, PPでも同様に7日目まで緩やかな減少が認められる。この減少は細胞呼吸期に関係しており、その間、藻類は自分のバイオマスからエネルギーを保っているものと考えられる。

一方、phaeo 色素はChl-a が減少する20日目まで増加がみられ、それ以降徐々に減少を始める。このようにChl-a とPhaeo 色素で分解のパターンが異なるため両者を合わせた色素成分の分解は2段階の指数減少曲線を示す。

PON は7日目までのlag 期を除くとPOC とほぼ同様の指数的減少を示す。それに伴って無機化されたDIN が水中に溶出されるが、最初NH₄-N の生成がみられる。易分解性のPON の分解がほぼ完了する時期と、NH₄-N が最大濃度に達する時期がほぼ一致しているのが注目される。その直後に硝化反応が始まり、順に NO₂-N, NO₃-N へと形態が変化した。NH₄-N は50日目には完全に存在しなくなり、90日目以降に再び少量の生成がみられるが、これは難分解性のPON の分解ではないかと推察される。

PPについては7日目までPON よりもっと顕著なlag 期が認められ、7日目まではPOC の分解にもかかわらず水中のDIP の増加や PP の減少はほとんど認められない。Garber²¹⁾ や Grillら¹⁰⁾, Depintoら¹⁰⁾, 本橋ら²²⁾ のプランクトンの分解実験でも同様の傾向が認められており、途中から PP の減少が始まっている。Fig. 3 は Run7 の実験結果を示すが、この実験ではスタート時にDIP がPPとほぼ同量存在していた。

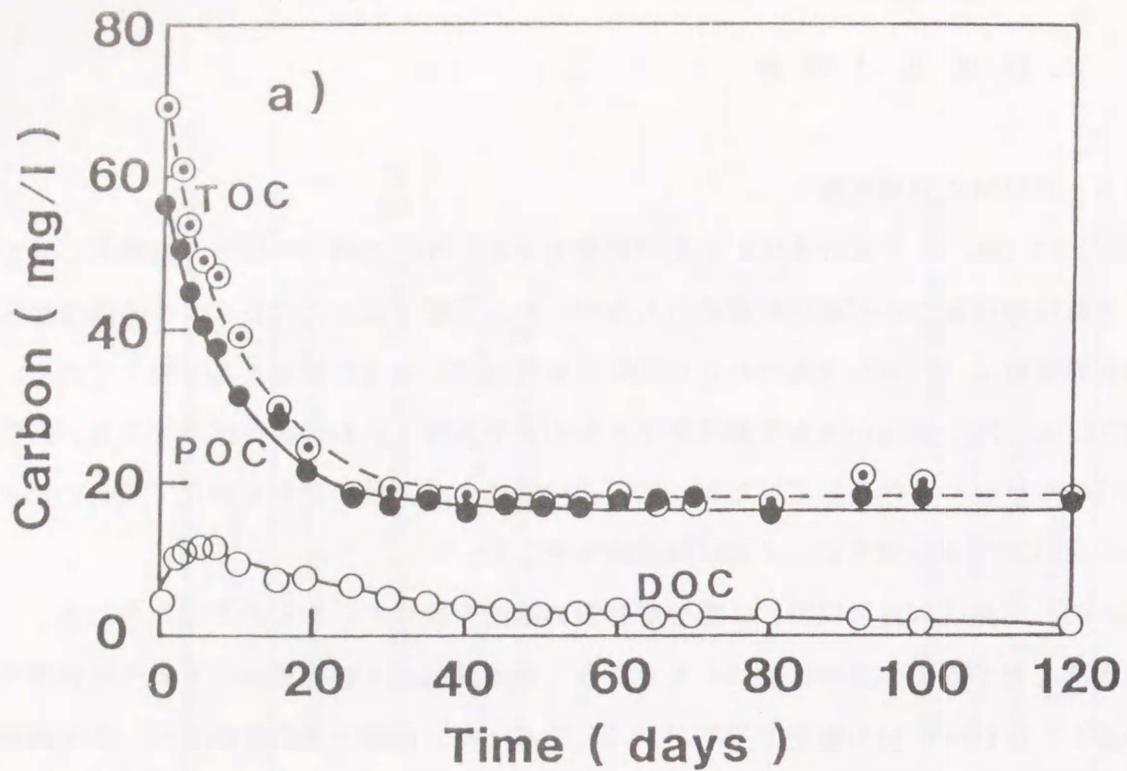


Fig. 2. Time variations of each component in POM decomposition experiment of run10.

a)organic carbon, b)pigment, c)nitrogen, d)phosphorus.

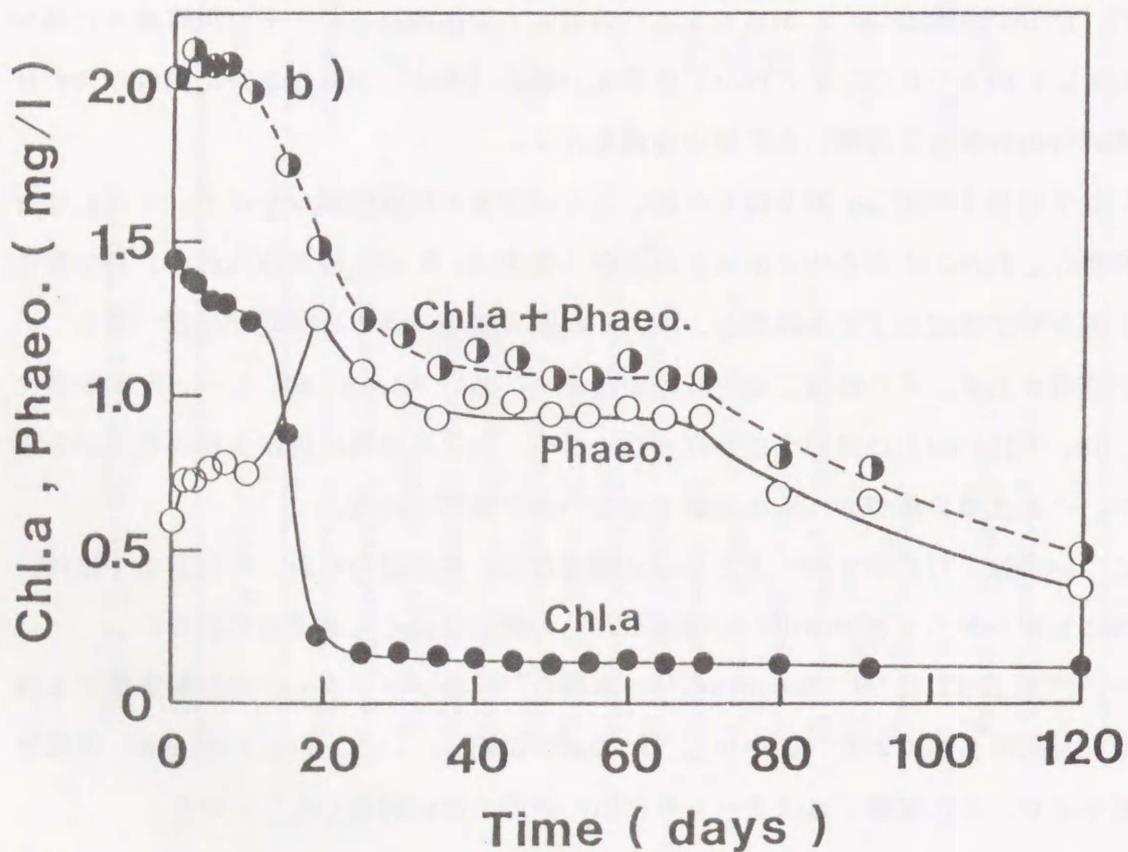


Fig. 2. Continued.

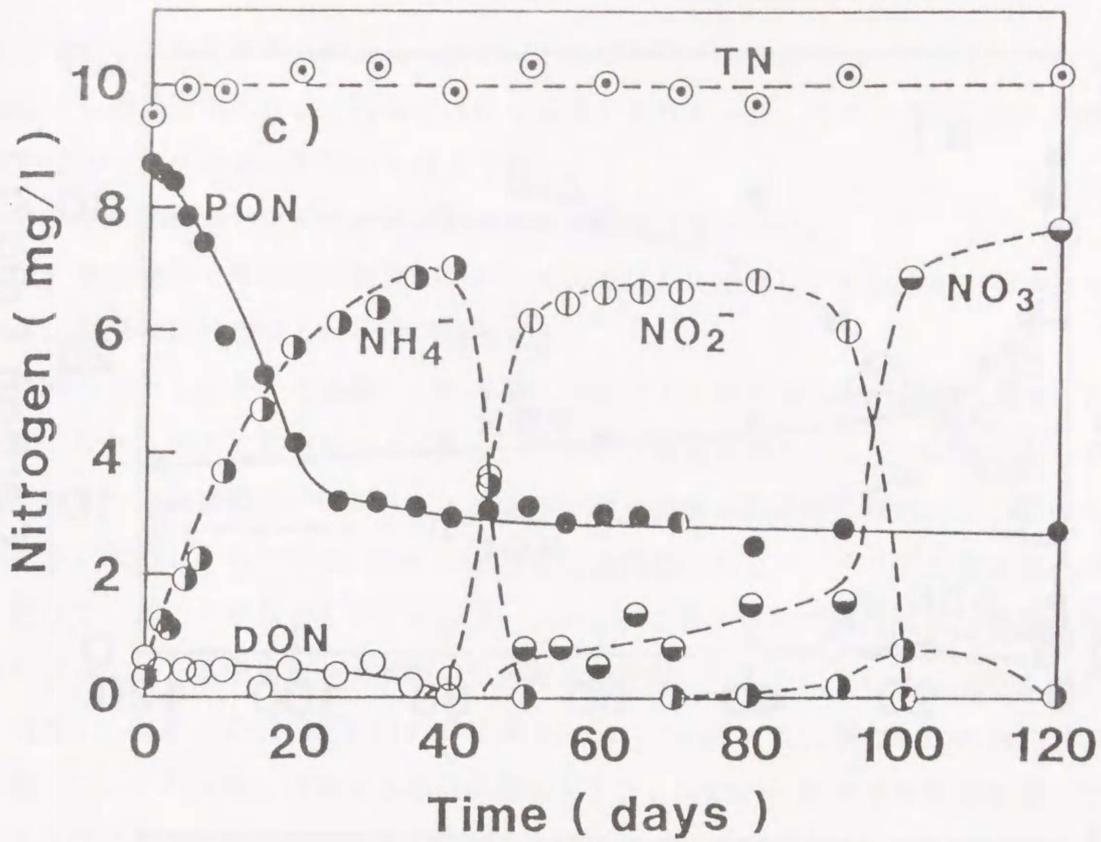


Fig. 2. Continued.

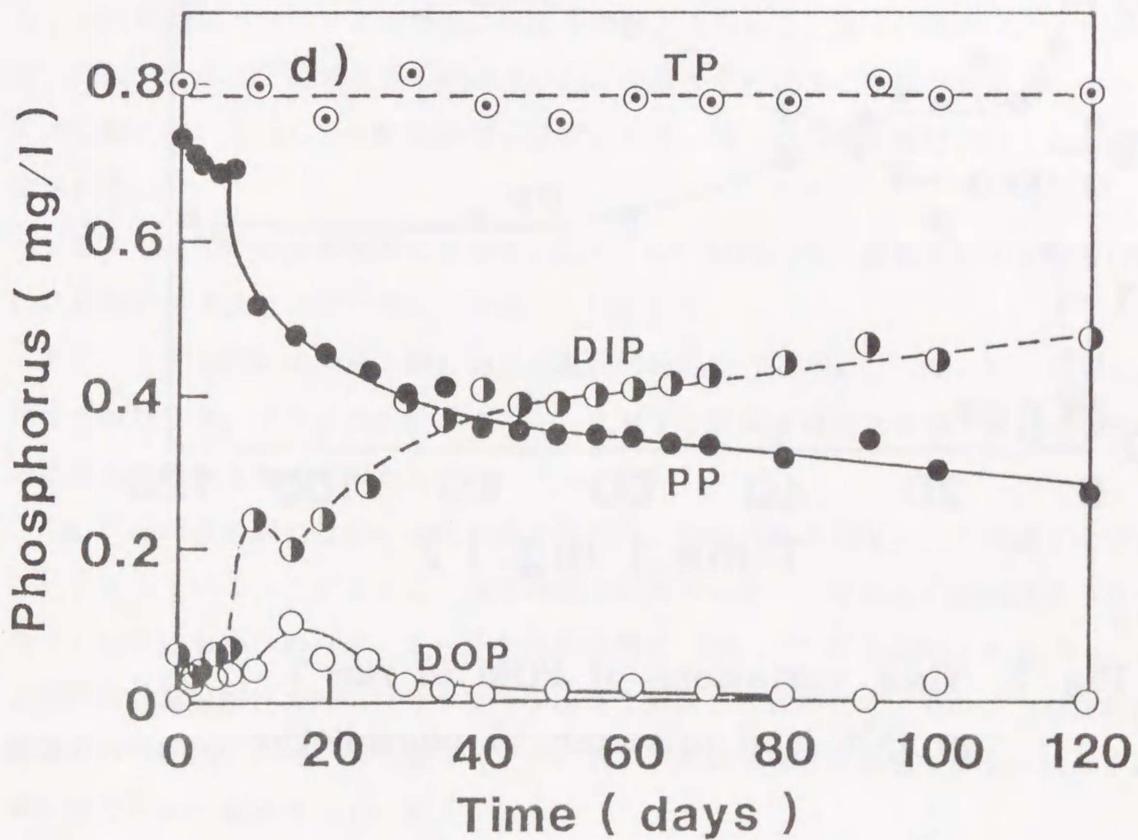


Fig. 2. Continued.

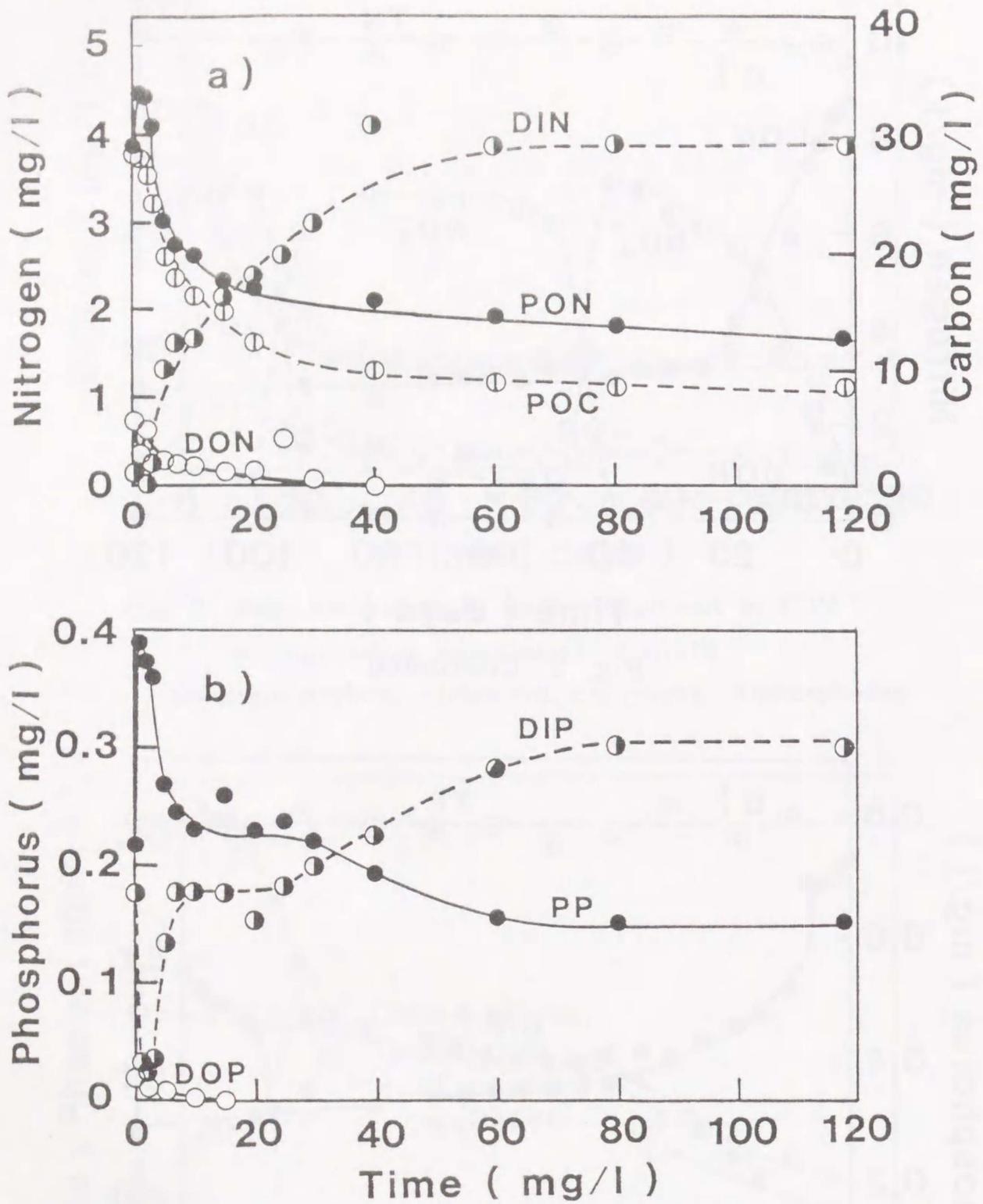


Fig. 3. Time variations of POM in run 7.
 a) POC and nitrogen, b) phosphorus.

1日後にPPは約2倍量に増加し、逆にDIPはゼロ近くまで減少した。一方、PONも1日後に少し増加を示したが、PPほど大幅な変化ではなかった。このような、DIPの減少とPPの増加は、次の2つの理由が考えられる。

1) 好気的な条件下でDIPが懸濁物に吸着を受ける²³⁻²⁶⁾。

2) 微生物が分解初期に特異的にDIPを取り込んで増殖し、それらがフロックを形成するか懸濁物に付着するためPPが増加する。

これらをチェックするため、PPをGFPで濾過する際に薄い塩酸溶液で洗浄したものと、しないものの比較を行なってみた。しかし、両者の間に全く差が認められなかったことから、分解初期のPP又はDIPのユニークな挙動は、後者の理由によるものと考えられる。Depintoら¹⁰⁾は、DIPの急激な溶出開始時期とバクテリア密度のピーク時が一致していることを報告している。又、Garber²¹⁾は正味の栄養塩の再生は有機物の分解によって生じる栄養塩が分解菌の生長要求量を越えたときに生じると述べている。

つぎに、これらの成分比の経日変化をFig. 4に示す。各比率とも始めlag期の期間に低下し、それ以降に増加する傾向が認められた。C/Chl-a比が分解期間を通じて最も大きな変化を示した。植物色素成分は、一般的に分解速度が大きいといわれているが、C/(Chl-a + Phaeo)は90日程度までほぼ一定であることが認められた。C/P比は7日目までと15~30日の2つの期間で大幅な低下が認められた。第1段階の減少は、前述したように初期のバクテリアの増殖によるものと考えられる。第2段階のC/P比の低下は、Fig. 2-dのDOPの増加から減少及びDIPの減少から増加の時期と対応しており、POMの分解に伴い生成したDOMの分解が活発となり、再び微生物の増殖が生じたものと推定される。

このようにPOMの分解過程において、C/N, C/P比はかなり変化を示すが分解の後半には初期の組成比とほぼ一致している。(Fig. 4)。

そこで全てのPOMの分解実験における最初の組成比(C₀/N₀, C₀/P₀)と分解により再生された窒素、リン(ΔDIN, ΔDIP)に対する懸濁有機炭素の減少量の(ΔPOC)の比率との関係を求めてみた。(Fig. 5 a, b)

Fig. 5は両者の間には高い相関関係が存在し、回帰直線の勾配は共にほぼ1に等しいことを示している。このことは、採取時期や位置等により、それらの組成比はかなり異なっているにもかかわらず、2~3ヶ月の分解でPON、PPから溶出されるDIN、DIPの割合は、易分解性のPOCフラクションの減少割合とほぼ同じで、そのような比較的短期間のうちにPON、PPの大部分(7~8割)が無機栄養塩の形態で排出され水中に回帰してくることを物語っている。

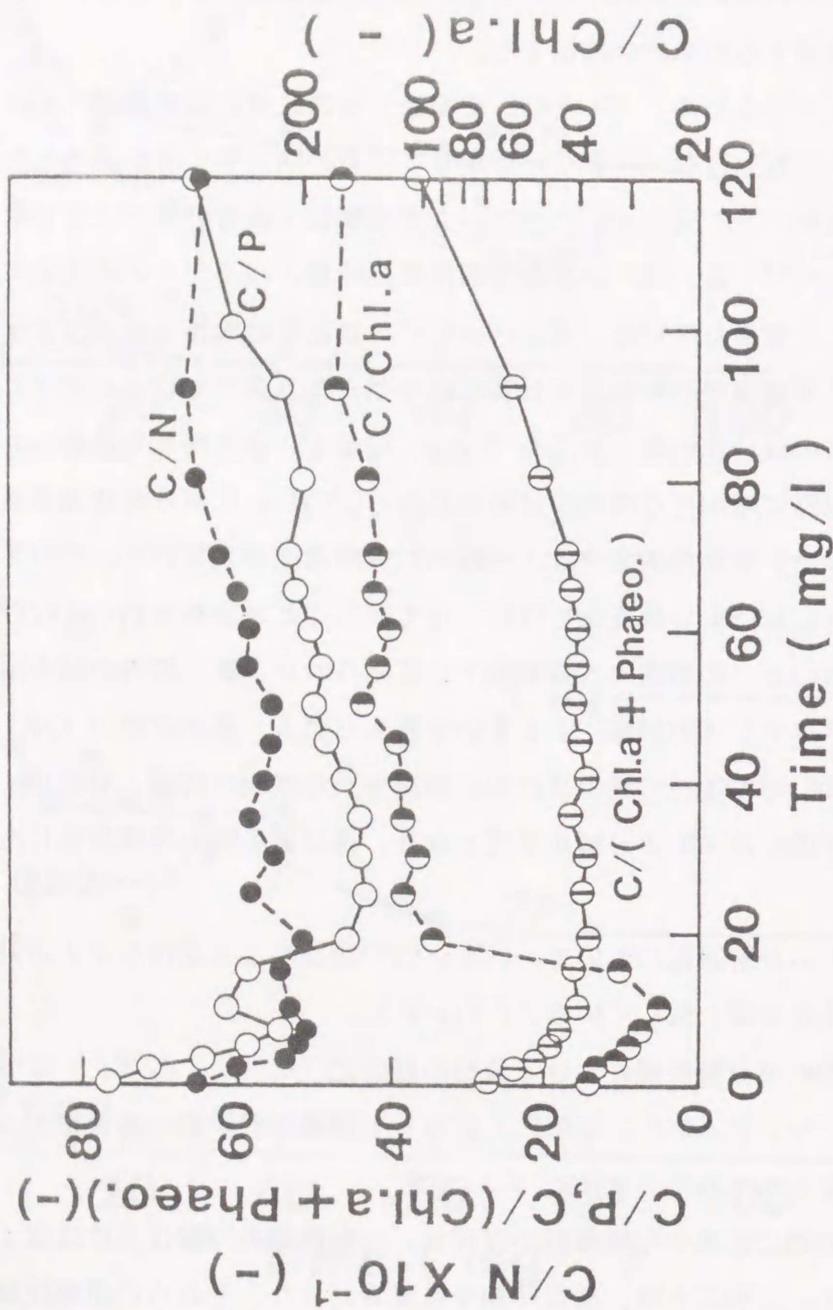


Fig. 4. Time variations of ratios of POC to other POM components (run 10).

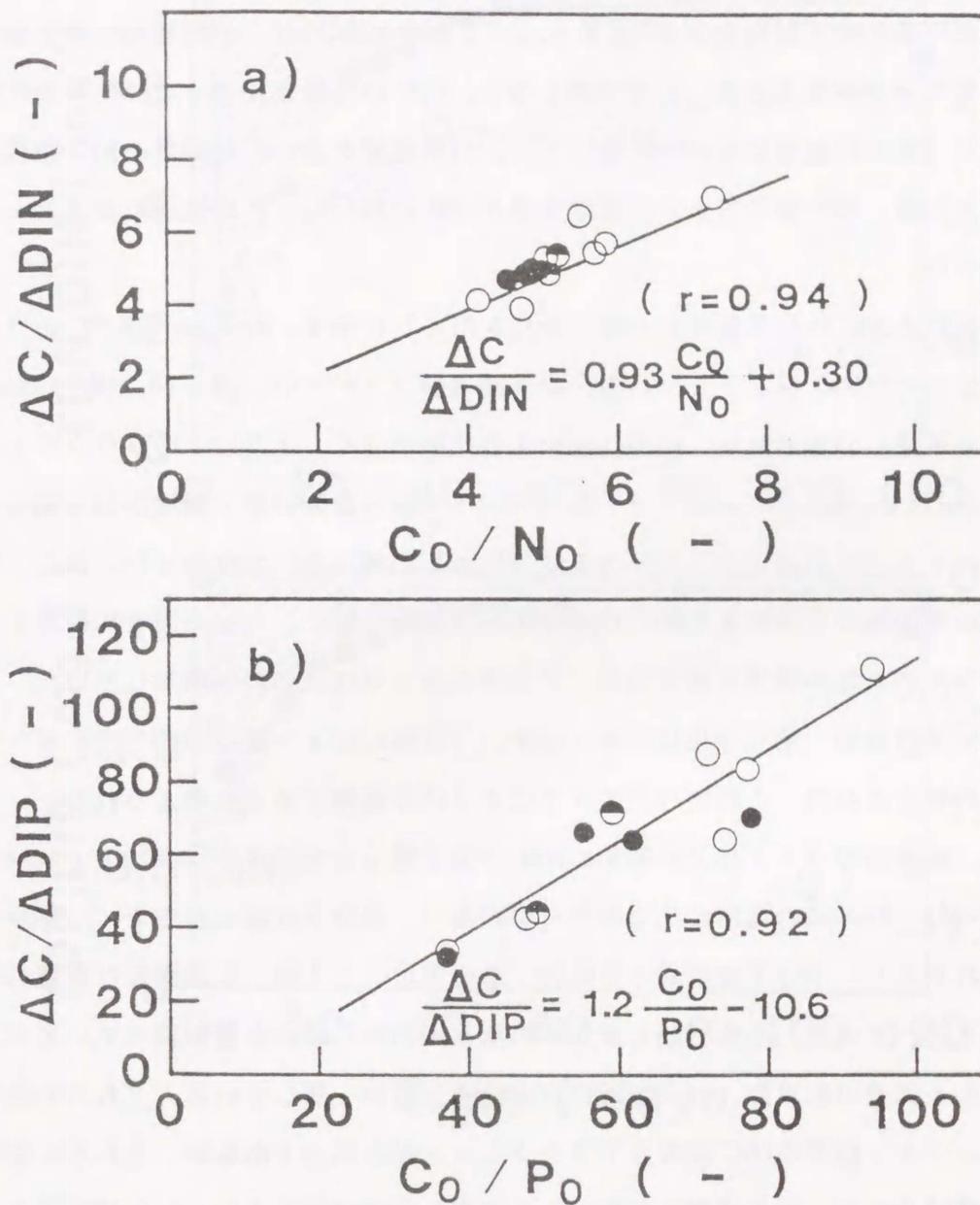


Fig. 5. Relationships between initial ratios of C/N, C/P and ratios of their decomposition rates through all runs. a) POC against PON, b) POC against PP. ○ : surface, ◐ : middle, ● : bottom layer.

3-2. DOMの分解特性

プランクトンの排泄や、分解にともなって溶存性有機物が生成される²⁷⁻²⁸⁾。そこでPOMとの比較のためDOMの分解性について考察を行なった。

Run 5におけるDOMの経時変化をFig. 6に示す。DOMの試料は、分解初期に微生物の増殖によるフロックが形成され、白濁状態となる。DONは5日後にはその85%がPONに変化した(図の斜線印部分がPONを示す)、分解期間を通じて初期量の約2割程度が残存した。一方、DOPは7日までにほぼ全量がPPに移行し、その後DOPはほとんど存在しなかった。

Run 6におけるDOCの分子量分布の経日変化をFig. 7に示す。Whatman GF/Cのフィルターで濾過されたDOCは、アミコン製の限外濾過膜(UM-05, UM-10, XM-100A)で4段階の分子量に分画された。初めは低分子の比率が高く、1万以下のフラクション(1+2)が75%を占めていた。分子量500以下の画分は30日間で濃度が88%減少したのに対し、1~10万のフラクションでは65%しか減少を示さなかった。また、特に分解初期の懸濁物の生成によりDOCが減少する3日目の値と、30日の値を比較するとフラクション1が46%の減少を示すのに、フラクション3は逆に25%増加していた。10万以上の高分子は最初、全く存在しなかったが、3日目には1~10万のフラクションと同様の濃度が検出された。これはバクテリアによる代謝産物であると考えられる。

秋山²⁹⁾は、緑藻類のバクテリア分解物のDOMの分子量分布を測定し0~700、5000~10000、150000~200000の範囲に3つのピークがあり、高分子は蛋白が主で、一部炭水化物が含まれており、中分子は色素の分解物、低分子はアミノ酸、有機酸及び遊離の単糖類であると述べている。小倉²⁰⁾も東京湾の海水中のDOCの分布量を調べているが、彼のフィールド調査の結果はFig. 6の30日目の分布とほぼ一致している。これらの結果から、プランクトン起源のDOCは低分子フラクションが大部分であるが、それらは微生物の分解を受けやすく、その代謝により、より安定な高分子フラクションへ移行することが分かる。このことは、秋山²⁹⁾の結果と一致している。

次に、DOMとPOMの分解性を比較したものをFig. 8に示す。Fig. 6から明らかなように、DOMは分解初期に大半がPOMに変化するため、単にDOCとPOCの減少速度の比較では意味を持たない。そこで、分解前に懸濁態と溶存態の状態に分離した2つのサンプルのTOC濃度をほぼ同じにして、TOCの経時変化を比較した。また、それらの微生物分解活性の比較を行なうためATPの測定も行ない、Fig. 8-bに示した。

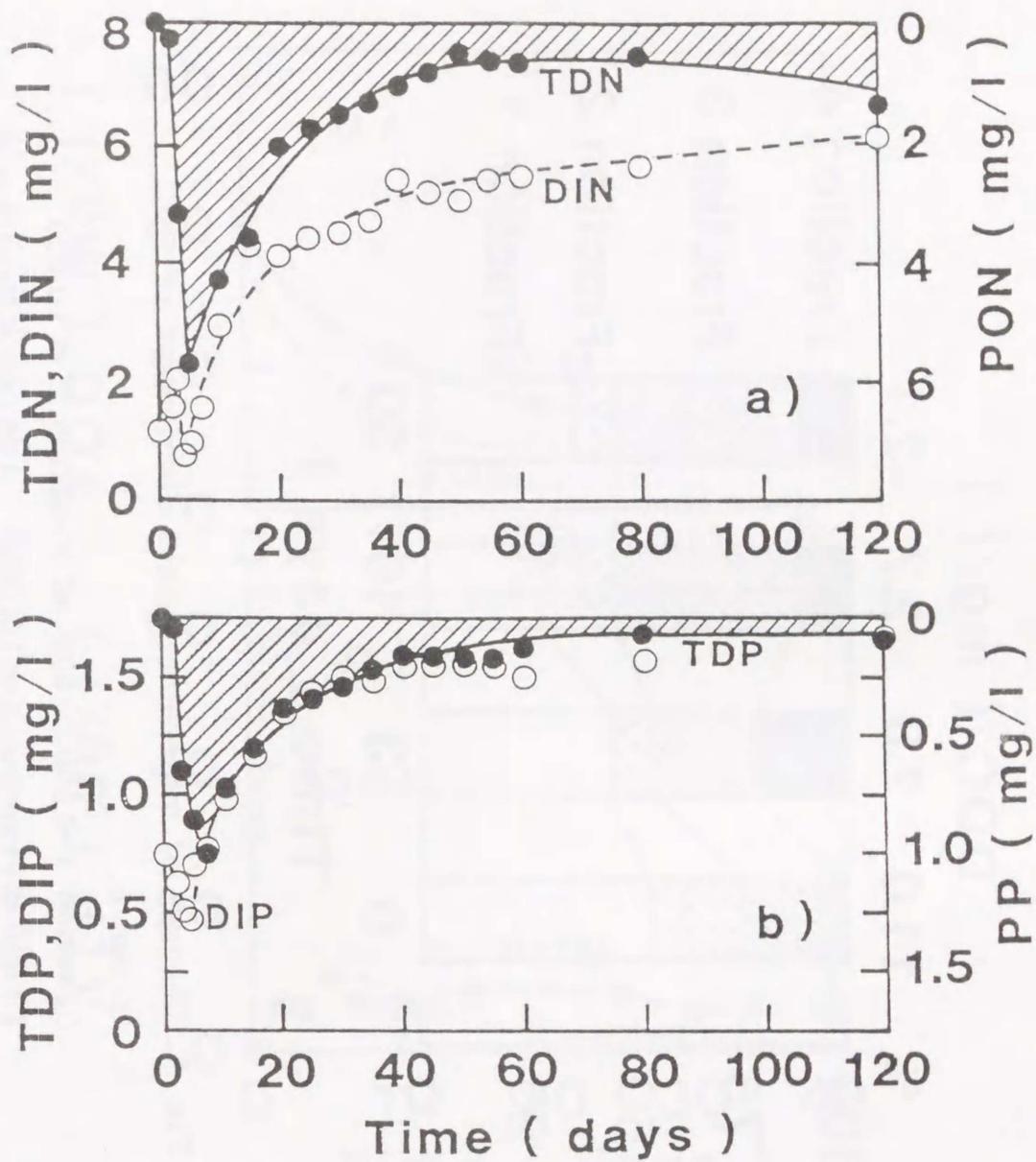


Fig. 6. Time variations of dissolved components in decomposition process of run 5.

a) nitrogen, b) phosphorus.

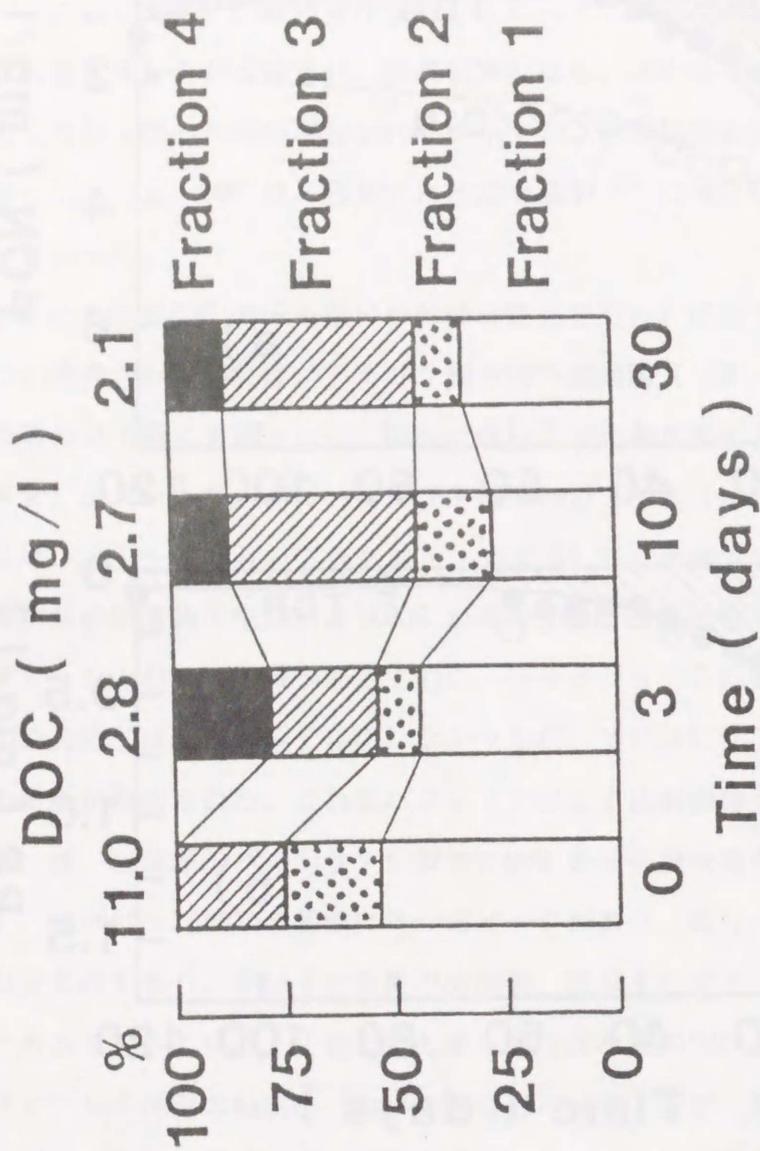


Fig. 7. Changes of molecular weight distribution of DOC in run 6.

Fraction 1 < 500, 500 < Fraction 2 < 10,000
 10,000 < Fraction 3 < 100,000, 100,000 < Fraction 4.

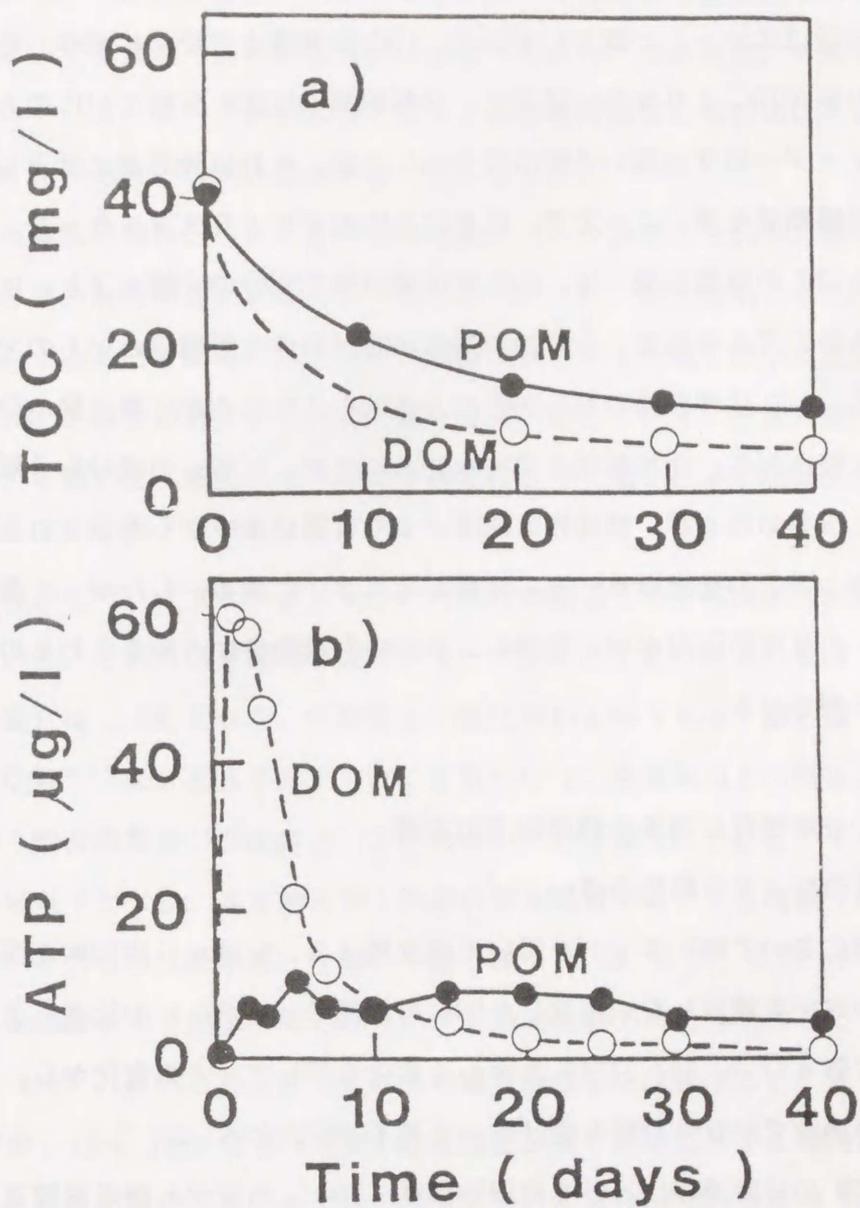


Fig. 8. Comparison of decomposition characteristics between POM and DOM in run 7.

a) TOC, b) ATP.

ATP 濃度はプランクトン中のものも含まれるが、スタート時にはほぼゼロであることから、ここで測定されたATP 濃度は全てが微生物の細胞中のものと考えられる。

TOC は共に指数的に減少するが、POM よりDOM の分解速度のほうが大きいことが分かる。DOC は 20 日目以降ほとんど減少しないが、POC は最後まで徐々に減少した。ATP の比較では、その差がTOC よりさらに顕著で、分解初期にはDOM 分解のATP の方がPOM のそれより約1オーダー程度の高い分解活性を示したが、それ以降急速に低下した。一方POM のATP は分解期間を通じて一定で、後半はDOM のそれより大きくなった。DOM 分解の初期におけるATP の急激な減少は、DOM 中の易分解生成成分の分解完了と、POM への形態変化によるものと考えられる。分解の初期の状態が純粋な形態に近いものであることを考慮すると、ATP 活性の違いからDOM の方がPOM よりはるかに微生物の分解を受けやすいことが示唆される。ただ現場の環境水においては、どちらの成分も分解が進行した後に難分解生成成分が残るが、懸濁態は沈降により容易に水中から除去されるのに対し、溶存態は外部との水の交換以外にその作用がなく水中に滞る。したがって最終的には難分解性のDOM が長期間環境水中に残留し、水中の有機物中に占めるこれらの比率が増大することが予測される。

3-3. POMの分解特性に関する環境因子の影響

3-3-1. 深度差による分解性の違い

海水の成層時期においてMTD ネットを用いて深度別(0、15、30m)のPOMを採取し、それらの分解性の違いを検討した。採取したPOMの初期のC/Chl-aの比は、上層、中層、下層にかけて各々27.7、693、1380と著しく変化を示した。この変化から、下層におけるPOMが沈降過程でかなり分解を受けている様子が伺われる。

各採取層でのPOMの分解過程における有機物濃度(TOC)の変化と酸素消費速度の累積値との関係をFig.9に示す。TOCは易分解性と難分解性の2つのフラクションに大別され、前者が1次の反応式にしたがって分解するのに対し、後者はこのような短期間では分解しないものと仮定すると、その経時変化は次の式で表わされる。

$$TOC = a e^{-kt} + c \quad (1)$$

ここでa、cは任意定数で各々、易分解性物質の初期濃度、難分解性物質濃度を表わす。kは分解速度定数で、tは分解時間である。

Gause-Newton法でTOCのカーブにフィットする様に式(1)の定数を求め、図中に示

した。その結果各深度における分解速度定数 k は予想に反してほとんど有意差がないことが確認された。このことは、成層時期における懸濁粒子の見掛け上の沈降速度は小さく、それらが 30 m の深度に到達するのにかなり長期の日数を要するにもかかわらず、下層においても表層と同程度易分解性物質が存在し、なお活発に分解が継続していることを示している。また、初期濃度に対する難分解性物質の残存率は、表層から順に 23、25、26 % であり、3層の値はほぼ一致していた。

POM の酸素消費はいずれも2段階の増加パターンが認められた。第1段階の増加は、POM 中の易分解性物質によるものであるのたいし、第2段階のそれは硝化菌による硝化反応によるものである。第1段階の消費が終了する時期を図中に点線で示した。その時期は TOC の減少が終了している時期とほぼ一致している。各層の硝化時期を比較すると中層、下層に比べ表層のほうが約1週間程度早く硝化反応が開始されている様子が分かる。

Redfieldら³⁰⁾ はプランクトン性の有機物の組成として $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}\text{H}_3\text{PO}_4$ を提示している。それらの有機物が炭酸ガスとアンモニアに分解される時、理論的な呼吸商 (RQ 値) は 1.00 となり、亜硝酸まで酸化される時 (RQ' 値) は 0.815 となる。しかし小倉³¹⁾ は、北太平洋での DOC と見かけ上の酸素利用との関係を調べ、DOC の分解に伴う酸素消費量が理論値より3倍も多いことを報告している。すなわち RQ 値は理論値の $\frac{1}{3}$ 以下となる。本実験の第1段階の酸素消費が終了する時期 (Fig. 9 の点線) における、それらの比は表層、中層、下層で各々 0.89, 0.76, 0.76 が得られた。60日目には亜硝酸が少し硝酸に変化したが、その変化前の50日目での RQ' 値は、それぞれ 0.67, 0.58, 0.54 となった。これらの値と理論値を比較すると、どちらの値も実測値の方が少し (2~3割) 小さく、その比は深度が増すほど低下する傾向が認められた。

また、分解初期の3日間の平均から求めた表層の $\Delta\text{O}/\Delta\text{C}$ 比は $4.6\text{mg-O}_2/\text{mg-C}$ であった。夏期における純生産速度が約 $1.2\text{mg-C}/\text{m}^2/\text{day}$ (清木ら¹⁶⁾) であるから、POM の分解にともなう単位面積当たりの酸素消費速度は約 $5.5\text{g-O}_2/\text{m}^2/\text{日}$ と推定される。

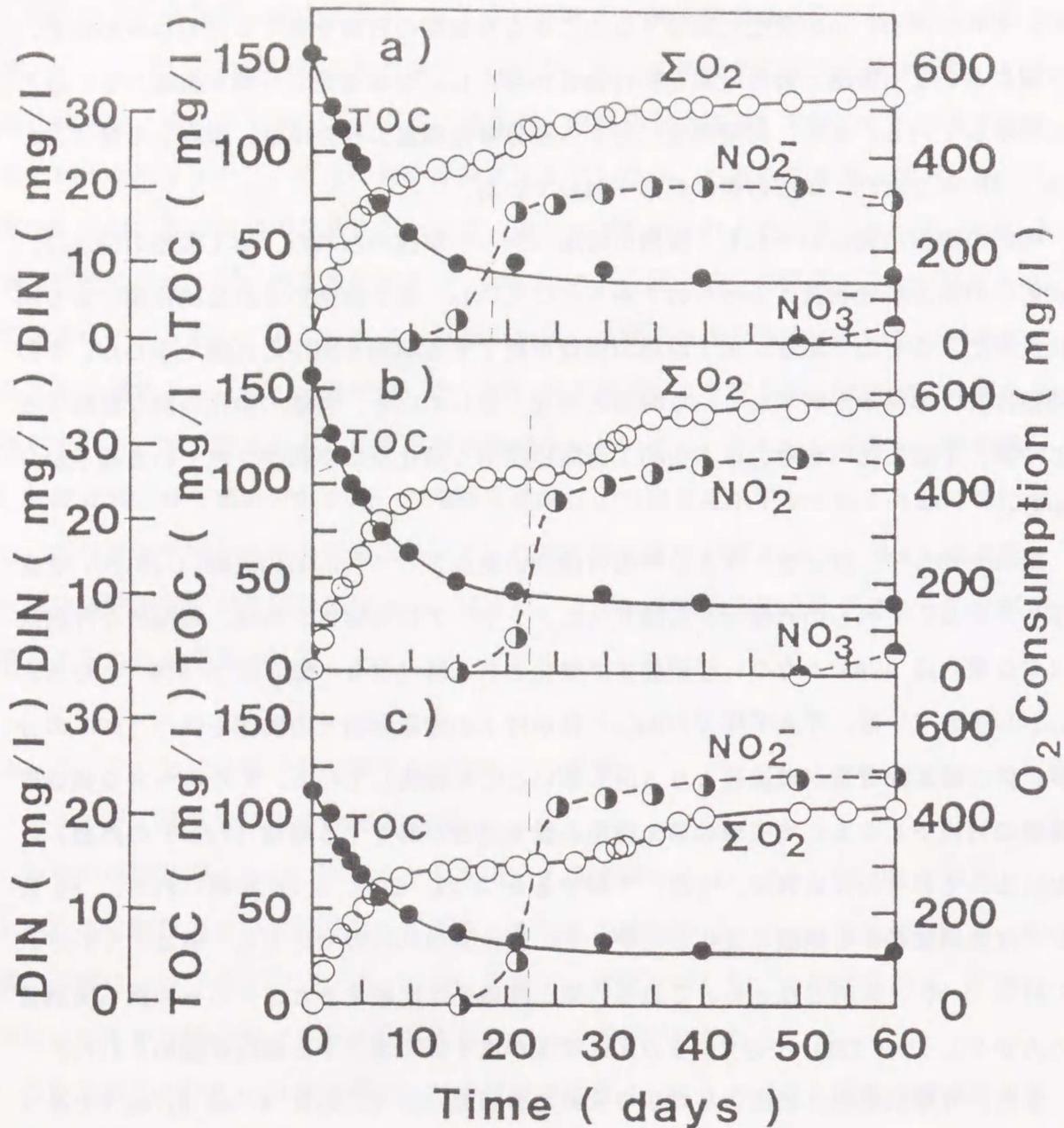


Fig. 9. Comparisons of decomposition rates of POM and oxygen consumption at different depths in run 9.

a) 0 m layer : $TOC = 118 \exp(-0.156 t) + 34.8$

b) 15m layer : $TOC = 117 \exp(-0.162 t) + 39.0$

c) 30m layer : $TOC = 87.7 \exp(-0.164 t) + 30.5.$

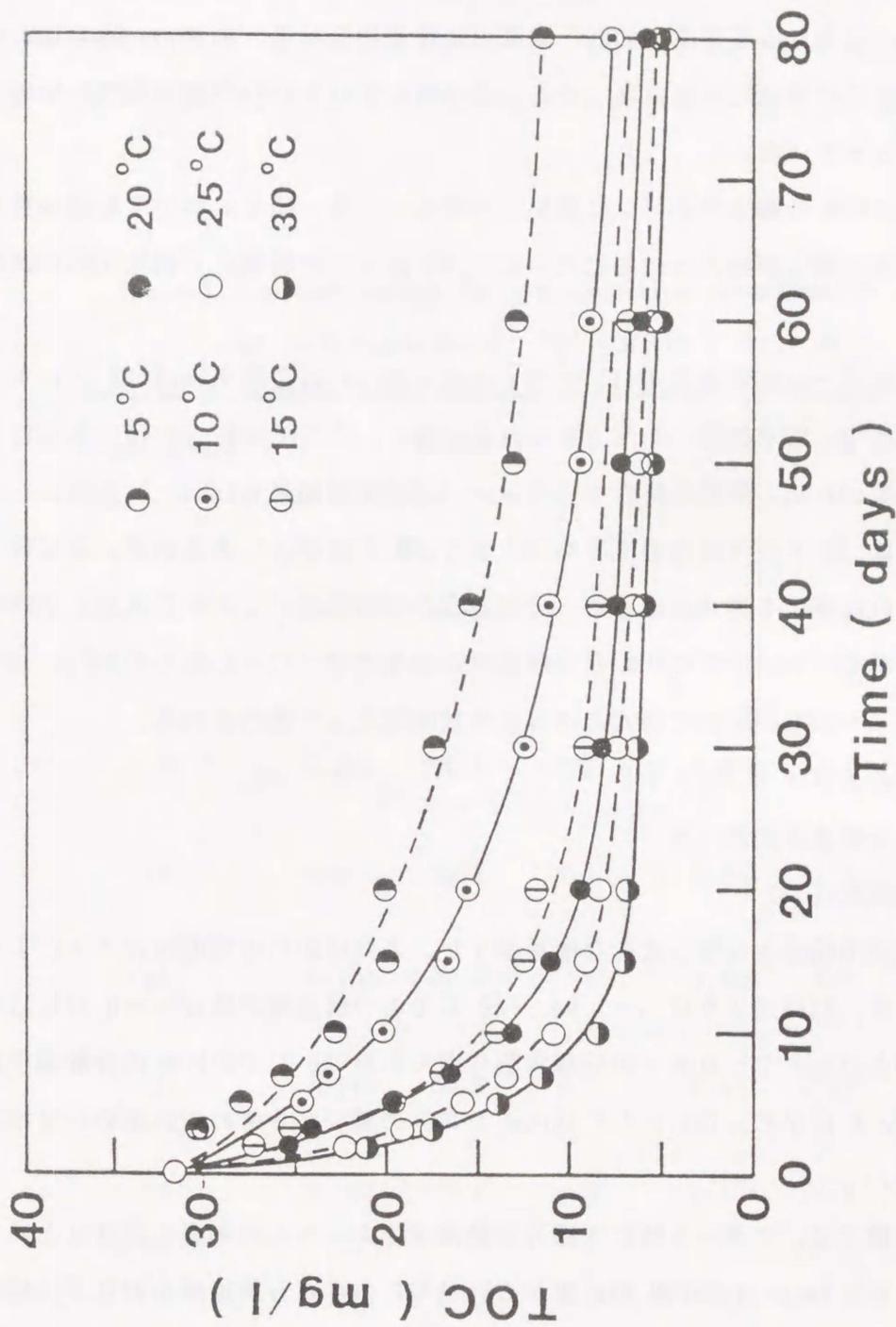


Fig.10. Comparisons of decomposition rates of POM at different temperature in run 5.

3-3-2. 温度による分解速度の違い

バクテリアの有機物分解活性は一般的に温度に依存する。広島湾において水温は季節的に約10℃～25℃の範囲で変化する。そこで水温を5℃～30℃の範囲で5±0.1℃ずつ変化させて、分解速度定数の違いについて検討を行なった。

Fig. 10はRun 5における各温度でのPOC濃度の経時変化を示す。スタート時のTOC中に占めるPOC濃度の比率は約90%であった。この分解において15℃の設定温度が初め1日間だけ20℃になっていた。

低温と高温ではPOMの減少パターンに差がみられる。一方、硝化においても差が見られ20℃では30日目に硝化が始まったのにたいし、10℃以下では最後まで硝化反応が認められなかった。

Fig. 10の濃度低下の実測値を式(1)に当てはめて求めた各定数をTable 3に示す。80日間の分解率は20℃では約80%であったのに対し、5℃では約65%であった。又、POMとの比較のため、同様の条件で行なったDOMの実験結果もTable 3に示した。

分解速度定数は30℃以外は各温度ともPOMよりDOMの方が少し大きい、ほぼ同じ値となった。これは先にも述べたように、分解過程の初期においてDOMの大部分がPOMに変化する為である。Table 3のPOMの分解速度定数をグラフに示したものがFig. 11である。これらは5～30℃の範囲で次式のように指数関数として表わされる。

$$k = 0.0329 \exp(0.0664 T) \quad (3)$$

ここでk = 1次分解速度定数 (日⁻¹)

T = 分解温度 (℃)

15℃の値だけが回帰曲線より少し大きな値を示すが、これは初日の温度設定ミスによるものと考えられる。回帰式より $Q_{10} = 1.94$ 、20℃での分解速度定数は $k = 0.124 \text{ 日}^{-1}$ が得られた。過去のRun 1～9までの分解実験で得られた20℃でのPOMの分解速度定数の結果をTable 4に示す。Table 4にはPOMとTOCの減少からそれぞれ求めた2種類のk値を示した。

POMの分解実験では、スタート時に大部分が懸濁態であったため両者の差はほとんど認められなかった。Table 4のPOMの結果から、20℃における分解速度定数は平均値が 0.144 day^{-1} で、 $0.078 \sim 0.20 \text{ day}^{-1}$ とかなりの巾が存在し、変動係数は約30%であった。Garber²¹⁾やCarpenterら³²⁾は、プランクトンの分解における温度の影響を調べ、各々、 Q_{10} 値 = 1.3～6.4及び3を報告している。Rodgersら³³⁾は2段階の連続

システムで分解実験を行ない、非定常状態で、 $k = 0.009 \sim 0.65 \text{ 日}^{-1}$ 、定常状態で $0.0089 \sim 1.133 \text{ 日}^{-1}$ (20°C) を求め、分解速度はプランクトンの種類によってかなり異なっていると述べている。

速度定数は文献により、かなり異なっているが^{21) 32-38)}、ここで求めた好気的な室内分解実験の結果は、霞ヶ浦の富栄養化シミュレーションにおいて松岡³⁸⁾ が求めている値 ($Q_{10} = 1.61$, 20°C での $k = 0.1711 \text{ 日}^{-1}$) とはかなり一致している。

Table 3. Constant values for decomposition experiment in run 5 at each temperature. $\text{TOC} = a \exp(-kt) + b$.

temperature ($^\circ\text{C}$)	P O M			D O M		
	k (day^{-1})	a (mg/l)	b (mg/l)	k (day^{-1})	a (mg/l)	b (mg/l)
5	0.044	20.5	11.2	0.056	44.7	10.0
10	0.061	23.7	8.2	0.092	41.4	9.0
15	0.105	23.4	7.5	0.109	36.8	6.0
20	0.118	23.6	6.7	0.147	37.8	4.5
25	0.177	23.4	6.5	0.194	37.9	6.5
30	0.232	23.9	6.0	0.211	40.2	3.5

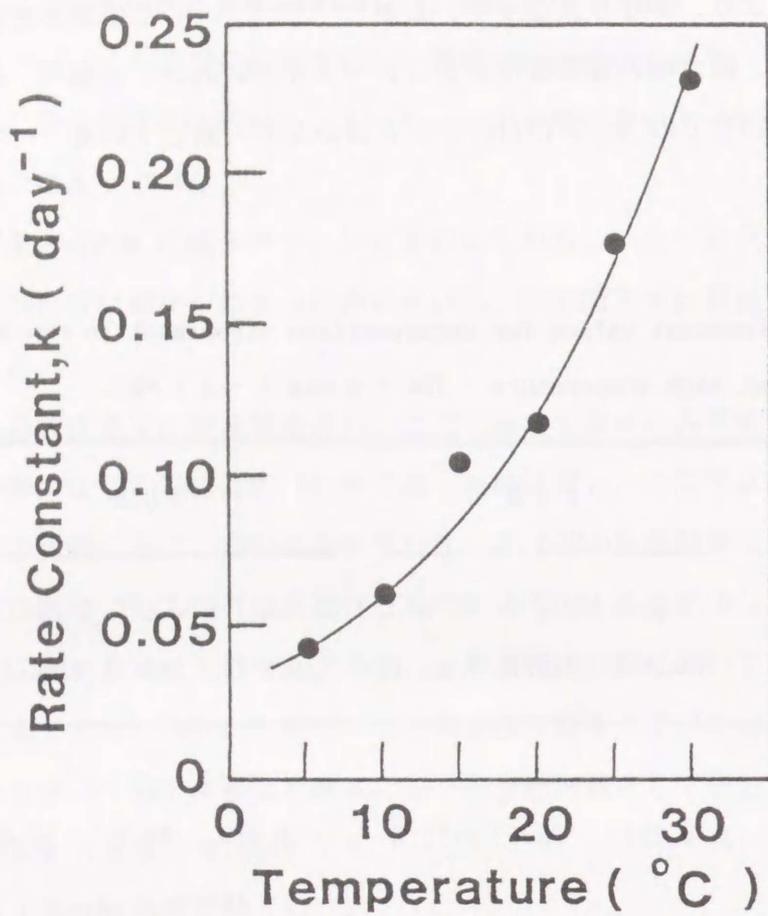


Fig.11. Relation between first-order rate constants for decomposition and temperature.

Table 4. First-order rate constants calculated from each decomposition run of POM

Run	Depth (m)	Rate constant (day ⁻¹)	
		k ₁	k ₂
1	0	0.148	
	30	0.184	
2	0	0.078	
3	0	0.189	
	15	0.203	
	30	0.114	
5	0	0.124	
6	0	0.099	0.117
	15	0.132	0.129
	30	0.099	0.092
7	0		0.243
8	0	0.173	0.156
	15	0.173	0.162
	30	0.200	0.164
9	0	0.100	

k₁ : values calculated from POC decline

k₂ : values calculated from TOC decline

4. ま と め

広島湾でプランクトンネットを用いて懸濁態有機物 (POM) を補集し好気条件で分解実験を行ない、それらの分解特性を検討した結果、次のことが明らかとなった。

1) プランクトン起源のPOM は易分解性と難分解性の成分を含み、前者が7~8割を占めている。易分解性のもは1~2ヶ月のうちに分解が完了することから、沈降過程でPON、PPの70~80%が無機化され、DIN、DIPとして水中に回帰してくる。

2) POMの各組成の経時変化から分解性を比較すると、Chl-aの分解速度がより大きいことが確認されたが、C/(Chl-a + Phaeo)比は約100日程度までは一定だった。またPPはPOC、PONに比べて分解初期に特異な挙動を示すが、これは微生物の増殖によるDIPの過剰摂取によるものと考えられる。

3) 形態の違い (POM とDOM) による分解性を比較した結果、バクテリア活性の指標であるATPが、DOMの方が分解初期に1桁大きく、POMに比べDOMの方が分解されやすいことが推測された。また、プランクトン起源のDOMは低分子で分解されやすいものが多いが、分解に伴ない高分子のDOMやPOMへの形態変化が生じ、最終的には難分解性のDOMが長期間環境水中に存在することになる。

4) プランクトン起源のPOMの分解にともなうDO消費量は有機炭素の減少量から理論的に求まる値より少し大きく、呼吸商は硝化反応前後でそれぞれ0.76~0.89、0.54~0.67となった。

5) 各深度におけるPOMの分解性を比較した結果、沈降過程にともないC/Chl-a比は著しく変化したが、速度定数は表層から下層まで一定であった。

6) 分解速度定数 (k) は、温度によって指数的に変化し、 $Q_{10}=1.94$ 、 20°C での $k=0.144\text{日}^{-1}$ が得られた。

参 考 文 献

- 1) Hargrave, B. T. 1972 : *Oikos*, 23, 167-177.
- 2) Edberg, N. & Hofsten, W. R. 1975 : *Water Research*, 7, 1285-1294.
- 3) Berner, R. A. 1974 : *The Sea*, vol. 5, (Goldberg, E. D. ed.), John Wiley, New York, pp. 427-450.

- 4) Vanderborght, J. P., Wollast, R. & Billen, G. 1977: *Limnology and Oceanography*, 22, 794-803.
- 5) Austin, E. R. & Lee, G. F. 1973: *Journal of Water Pollution Control Federation*, 45, 870-879.
- 6) Bengtsson, L. 1975 : *Vehandlungen der internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie*, 19, 1107-1116.
- 7) Fillos, J. & Swanson, W. R. 1975 : *Journal of Water Pollution Control Federation*, 47, 1032-1041.
- 8) Sonzogni, W. C., Larsen, D. P., Hauge, K. W. & Schuldt, M. D. 1977: *Water Research*, 11, 461-464.
- 9) Grill, E. V. & Richard, F. A. 1964 : *Journal of Marine Research*, 22, 51-69.
- 10) Depinto, J. V. & Verhoff, F. H. 1977: *Environmental Science Tecnology*, 11, 371-377.
- 11) Gardner, W. S. & Scavia, D. 1981 : *Limnology and Oceanography*, 26, 801-810.
- 12) Watanabe, Y. 1984 : *The Japanese Journal of Limnology*, 45, 116-125.
- 13) Bloesch, J., Stadelman, P. & Buhrer, H. 1977: *Limnology and Oceanography*, 22, 511-526.
- 14) Date, E. & Hoshino, K. 1984 : *Bulltin of Hiroshima Prefectural Research Center for Environmental Science*, 6, 13-21.
- 15) Motoda, S. 1971 : *Bulletin of the Faculty of Fishries, Hokkaido University*, 22, 101-106.
- 16) Seiki, T., Date, E. & Izawa, H. 1985: *Japan Journal of Water Pollution Research*, 8, 304-313.
- 17) Kororeff, K. 1976 : *Methods of sea water analysis* (Edited by Grasshoff, K.), pp. 117-181, Chemie, New York.
- 18) Saijho, Y. 1975 : *The Japan Journal of Limnology*, 36, 103-109.
- 19) Pridmore, R. D. & Hewitt, J. E. 1983 : *Water Research*, 9, 1189-1191.
- 20) Ogura, N. 1974 : *Marine Biology*, 24, 305-312.
- 21) Garber, J. H. 1984 : *Estuarin, Coastal and Shelf Science*, 18, 685-702.
- 22) Motohashi, K., Ohno, Z. & Hirama, Y. 1983 : *Kankyō Gijutsu*, 12, 714-717.

- 23) Li, W.C., Armstrong, D.E., Williams, J.D., Harris, R.F. & Syers, J.K. 1972: Soil Science society of American Proceedings, 36, 279-285.
- 24) MaCallister, D.L. & Logan, T.J. 1978 : Journal of Environmental Quality, 7, 87-92.
- 25) Crosby, S.A., Millward, G.E., Butler, E.I., Turner, D.R. & Whitfield, M. 1984 : Estuarine, Coastal and Shelf Science, 19, 257-270.
- 26) Kawashima, M., Tainaka, Y., Hori, T., Koyama, M. & Takamatsu, T. 1986: Water Research, 20, 471-475.
- 27) Golterman, H.L. 1960 : Acta Botanica Neerlandica, 9, 1-58.
- 28) Otsuki, A. Hanya, T. 1972 : Limnology and Oceanography, 17, 248-257.
- 29) Akiyama, T. 1972 : Geochemical Journal, 6, 93-104.
- 30) Redfield, A.C., Ketchum, B.H. & Richard, F.A. 1963: The Sea, vol. 2. (Hill, M. N., ed.), John Wiley, New York, pp. 26-77.
- 31) Ogura, N. 1970 : Deep Sea Research, 17, 221-231.
- 32) Carpenter, S. & Adams, M.S. 1979 : Limnology and Oceanography, 24, 520-528.
- 33) Rodgers, P.W. & Depinto, J. 1983 : Water Research, 17, 761-769.
- 34) Ogura, N. 1972 : Marine Biology, 13, 89-93.
- 35) Di Toro, D.M., O'Connor, D.J. & Thomann, R.V. 1975: System analysis and simulation in ecology, (Pattern B.C., ed.), Academic Press, New York, pp. 423-474.
- 36) Lung, W.S., Canale, P. Freedman, P.L. 1976 : Water research, 10, 1104-1114.
- 37) Matsunaga, K. 1981 : The Japan Journal of Limnology, 42, 220-229.
- 38) Matsuoka, Y. 1984 : Research Report from the National Institute for Environmental Studies, 54, 53-243.

3-3節 セディメント・トラップ捕集物から推定した 水中懸濁物の沈降フラックス

1. 緒 言

1983年に瀬戸内海的环境保全に関する法律が作成され産業系の汚濁負荷量が半減されたのはじめ、その後の総量規制の導入など陸上から流入する汚濁物質は大幅に削減された。これに伴って瀬戸内海の水質も全体的には少しずつ改善されてきたが、A類型の水質は依然として改善されておらず環境基準達成率は低く¹⁾、夏期になると水質が悪化する傾向にある。これは海域の富栄養化による藻類の増殖が主な原因と考えられる。

海域における懸濁物の大部分は、動植物のプランクトンとそのフィーカルベレットや遺骸さらに陸上起源物質等のデトリタスであるが、これらを構成因子とする水中懸濁物は水質に対しては沈降によって系外排除の役割を果たすが、底泥に対しては汚濁物質の堆積をきたし、ひいては堆積物からの栄養塩類の再溶出によって水質環境を悪化させるという二面性を持っている。このように水中懸濁物の挙動は水質と関連が深く、最近セディメント・トラップを用いてそれらの沈降フラックスを求める試みが行なわれるようになり、捕集率に関するトラップの形状²⁻⁵⁾や捕集期間⁵⁾等についての検討、捕集物の化学組成の変化⁵⁻⁷⁾及び捕集量⁸⁻¹⁰⁾、沈降速度¹¹⁻¹²⁾の測定等が報告されている。

そこで、ここでは閉鎖性の強い広島湾における富栄養化対策調査の一環として、水中懸濁物の挙動を調べるためトラップを用いてそれらを捕集し、量や組成の季節的变化について検討を行うと共に、捕集量と1次生産量との比較や懸濁物の底泥への堆積速度の推定を試みた。

2. 調 査 方 法

2-1. 調査地点

広島湾の北部海域を対象とし、Fig. 1 に示す4地点において調査を行なった。トラップによる捕集及び生産量調査は同一地点で行なったが、St-4については生産量調査を、(▲)地点で行ない、トラップの捕集調査は船舶の往来を考慮して岸よりの(●)地点で行なった。各地点における平均水深をTable 1 に示す。

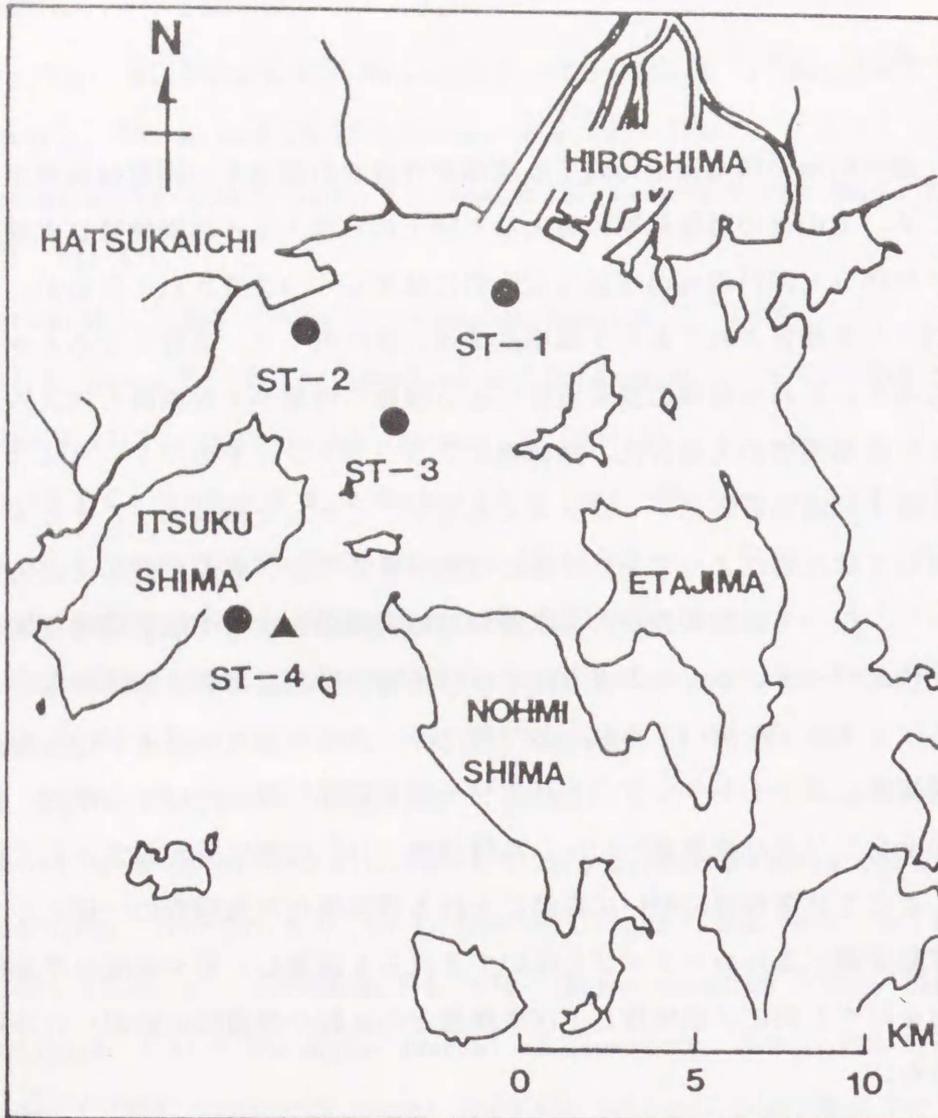


Fig. 1 Location map showing stations.

Table 1 Summary of sampling depth

Station	Latitude Longitude	Water depth (m)	Sampling depth by sediment trap (m)		
			Upper layer	Middle layer	Bottom layer
1	34°20'24" 132°24'42"	14	5	—	10
2	34°19'50" 132°21'00"	14	5	—	10
3	34°18'24" 132°22'54"	24	5	10	20
4	34°15'20" 132°19'52"	35	5	15	30

2-2. 調査方法

トラップによる捕集調査は1980年4月から継続して行っており、1983年12月までのデータについて解析を行なった。捕集を行なうトラップの形状は一般的に深さが内径の2~3倍以上のものが好ましいとされている⁴⁻⁵⁾ので Fig. 2に示した塩ビ製の円筒容器を使用し、水深に応じて2~3層の深度 (Table 1)にトラップを吊し毎月更新して水中懸濁物を捕集した。捕集期間は長いと分解の問題、また短いとバラツキの問題が生じて議論の余地があるが、数値の再現性を重視して1ヶ月に設定した。

1次生産量については1979~1983年度まで各季節ごとに毎年4回ずつ調査を行ない0~10mまでの4層に24時間明暗瓶を吊し、D₀の変化量から光合成商を1として炭素換算して求めた。尚、実測データの詳細については伊達等¹³⁾の報告に示されている。

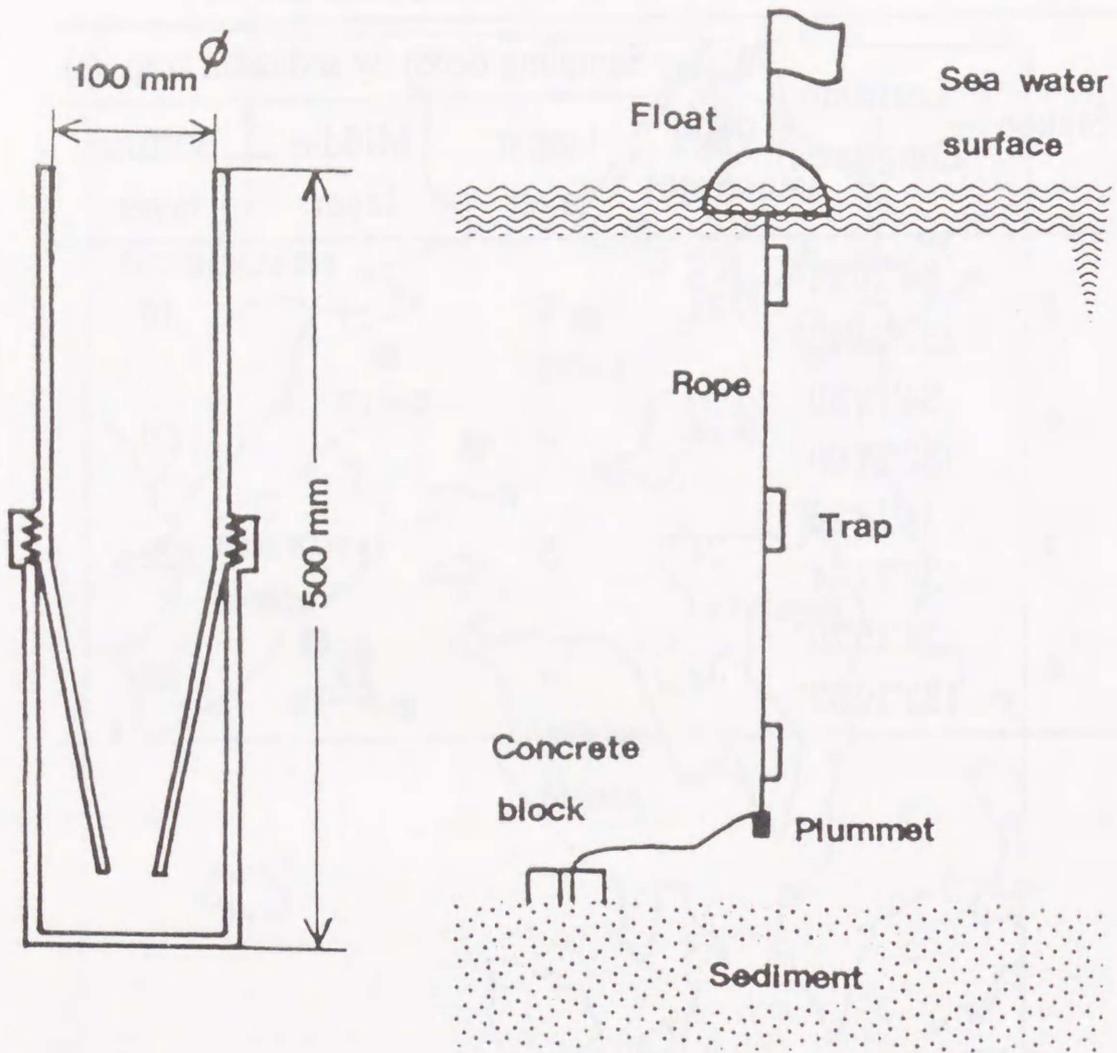


Fig. 2 Shape of sediment trap and scheme of mooring system.

2-3. 分析

トラップ捕集物は 1 mm の篩で粒径の大きい夾雑物を除き蒸留水で水洗して脱塩し、遠心分離後凍結乾燥して全有機炭素 (TOC)、全有機窒素 (TON)、全燐 (T-P)、植物色素の測定を行なった。TOC、TONは柳本製 CHNコーダー (MT-2) で、T-P は電機炉で灰化し、モリブデン青の比色法で測定した¹⁴⁾。Chl-a、Phaeo 色素は各々西条¹⁵⁾、Lorenzen¹⁶⁾ の方法により可視吸光光度法で測定した。

水中の懸濁有機炭素 (POC) は、海水試料 1~ 31 をグラスファイバーフィルター (Whatman GF/C) で濾過したものを CHNコーダーで測定した。

3. 結果及び考察

3-1. セディメントトラップ捕集物について

3-1-1. 懸濁物の粒径変化

懸濁物の沈降過程における粒径変化を調べるため St-4 で同時期に採取した水中懸濁物とトラップ捕集物の深度別粒径分布をコールターカウンター (エルロックス社製 ZM 型) で測定を行なった。

水中懸濁物とトラップ捕集物の粒径分布を Fig. 3の体積分布で比較すると水中懸濁物については粒径分布に特徴が認められた。すなわち表、中層ではプランクトン粒子と考えられる粒径 13 ~ 20 μm に極大ピークが認められたが下層においてはこの特徴がうすれ全般的になだらかな分布を示す。このような深度における粒径分布の相異からこれら懸濁物が沈降する過程で分解と凝集の作用が並行して生じているものと推測される。

トラップ捕集物についても水中懸濁物とほぼ同じ分布のパターンが認められたが各層共に水中懸濁物に比べ全般的になだらかな分布を示し、表、中層の極大ピークも 10 ~ 13 μm とやや小さい方にシフトしていることが認められた。両者のこのような分布の差からトラップ捕集期間中に容器内で分解しているものと考えられる。

3-1-2. トラップ捕集物の有機物濃度及びその変化

トラップ捕集物の有機物濃度の変化を調べるため捕集物の TOC 濃度の月別平均値を、Fig. 4に示した。

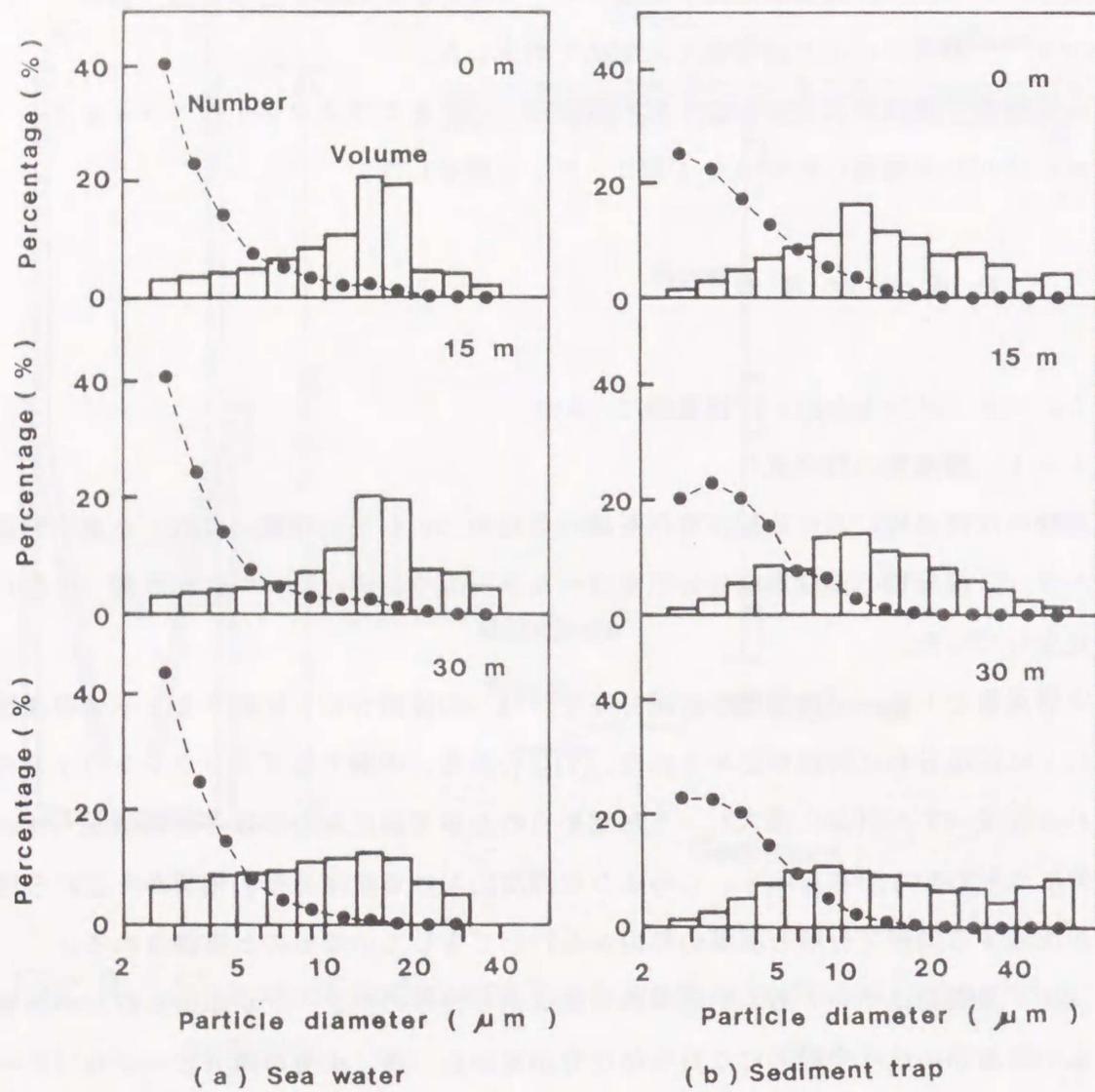


Fig. 3 Comparison of particle diameter distributions of trap catches with those in sea water (ST-4, 1983. 8).

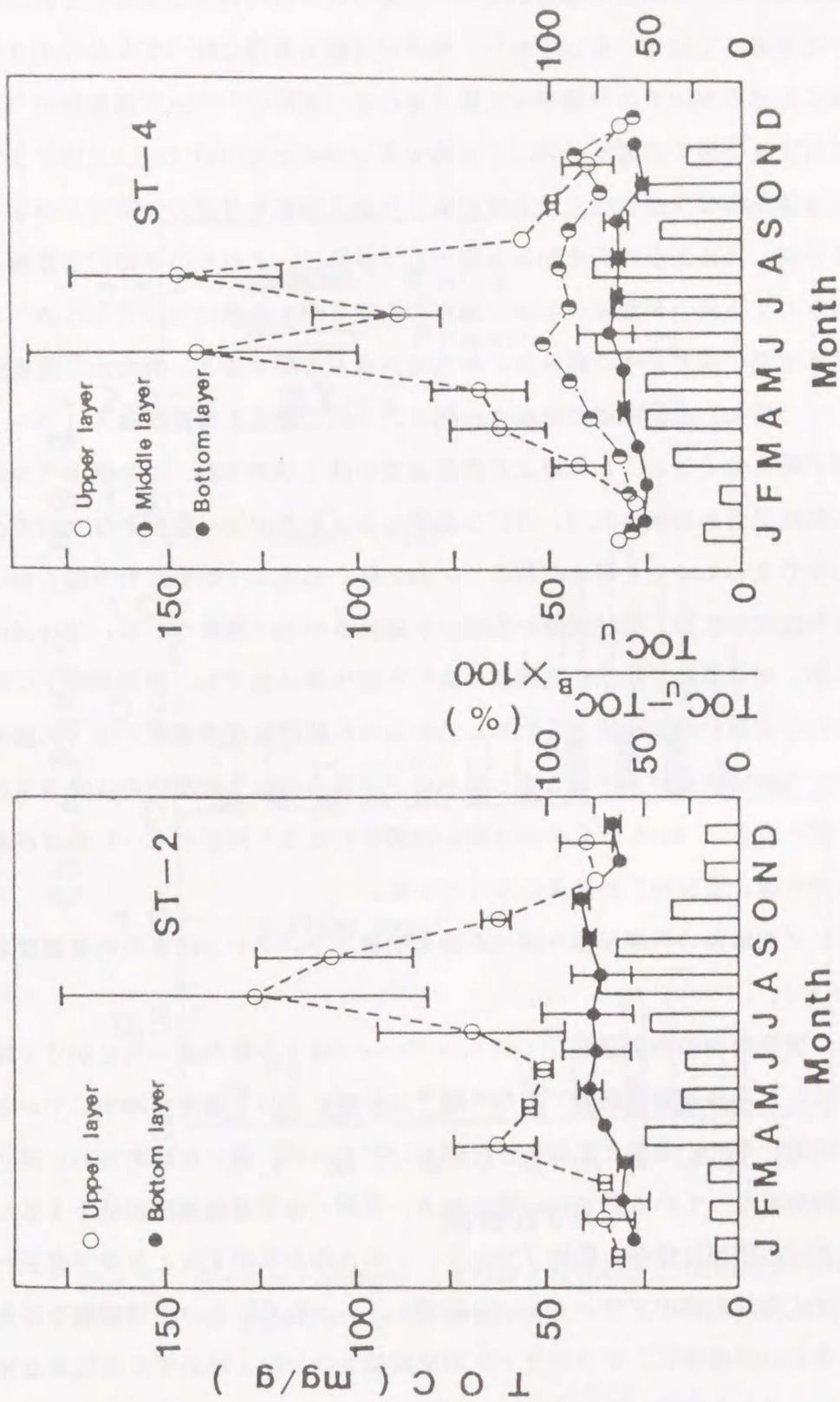


Fig. 4 Annual changes of TOC concentrations of sediment trap catches.

表層では夏期において顕著な濃度の増加が認められ8月に最大となる。それに対して下層では年間を通じてほぼ一定しており、年度別変動も表層に比べてかなり小さい。

沈降過程における水中での分解率を比較するため、表層のトラップ捕集物の TOC濃度 (TOC_u) に対する下層での濃度 (TOC_L) の減少率を求めたものが Fig. 4の棒グラフである。厳密には捕集物のタイムラグや分解があるためその値を月別の分解率とみなすことは無理であるが、大まかな傾向を知る指標として求めた。これらの季節的な差異を説明する上で海水の上下混合が関係するので海水の鉛直方向の流動について少し述べる。広島湾における水温の深度分布の経月変化から鉛直流を推察すると、春先から最表層部の水温が少しずつ増加し水温躍層が形成され始め、8月に躍層の深度が最大 (3~5m) となり成層が最も強くなる。9月頃より表層温度の低下がみられ、この頃より少しずつ表層部から鉛直混合が開始され11月には表層から下層まで均一温度となり鉛直混合が全層にわたって生じていると考えられる。これ以降、春先まで鉛直混合が続くが、3月頃には弱まりほぼ停止し、再び成層が形成され始めるものと推察される。Fig. 4の棒グラフであるが、両地点共、海水の循環期において減少率は低下し、循環が停止し密度成層が形成される時期に増加が認められる。このように秋以降沈降過程での TOC濃度の減少率が低下するのは水温が低下すると海水の上下混合により懸濁物の沈降速度が増加するためと思われる。St-2 と4 で地点間の比較を行なうと沖合の St-4 の方が減少率は大きく水深の違いを反映した結果になっている。

次にトラップ捕集物の汚濁起源を調べるため植物プランクトン由来の色素濃度を測定した (Fig. 5)。

その結果、捕集物中の色素濃度 (Chl-a + Phaeo) は上下層共夏~秋にかけて増加しその傾向は TOC と同様表層で顕著であり下層では分解によって濃度が減少している。表層での経時的变化を TOC 濃度と比較すると両者のピーク時に違いが認められ、夏と秋における捕集物が異なっていることが示唆される。夏期には栄養塩濃度が低下するため植物プランクトンの増殖は停滞し動物プランクトンの比率が増加することが予想される。高山ら¹⁷⁾ は広島湾北部のプランクトンを調査し、7~9月にかけて橈脚類や枝角類の動物プランクトンが増加し、プランクトンの沈殿量と Chl-a とは必ずしも有意な相関性は認められないことを指摘している。しかし動物プランクトンの増殖は植物プランクトンの捕食結果であり陸起源の有機汚濁とは異なり、広義には1次生産起源の有機物と考えられる。

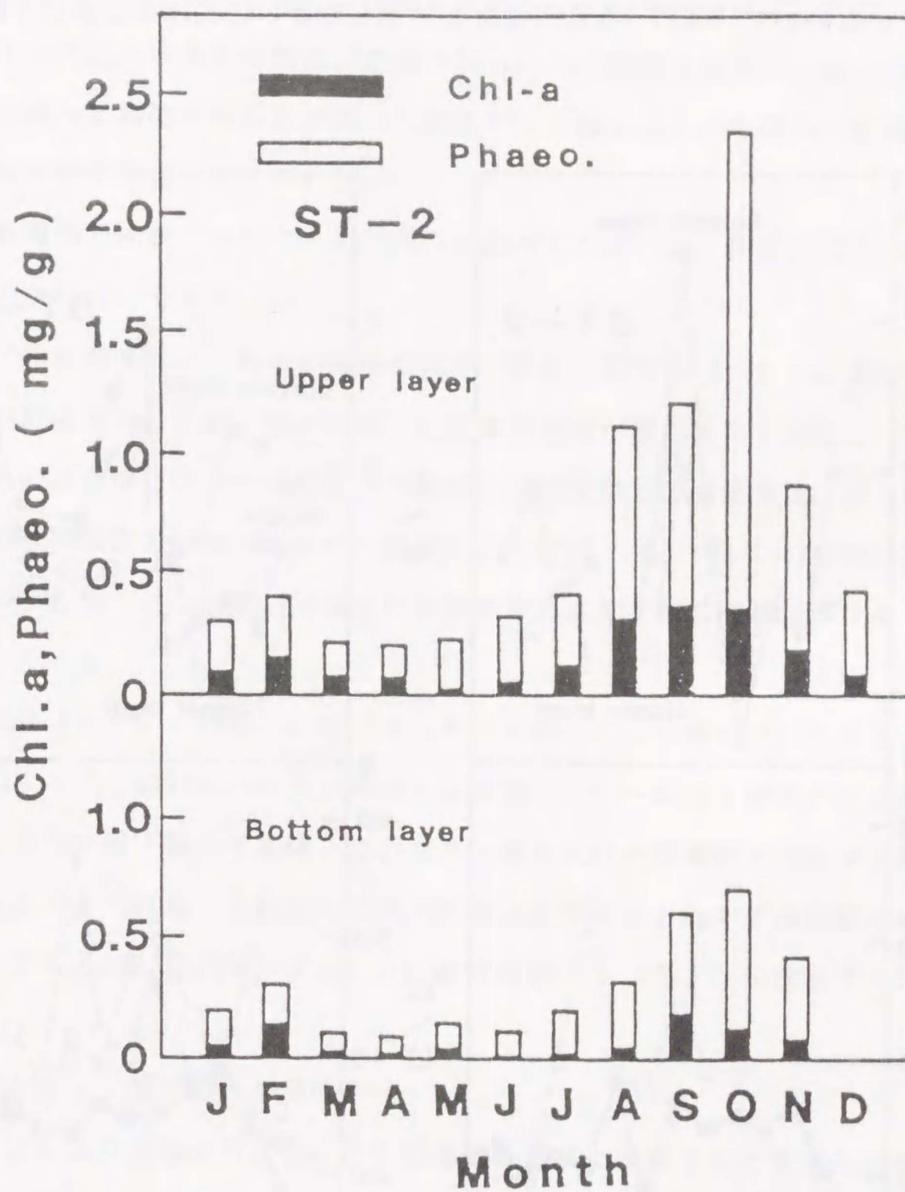


Fig. 5 Annual changes of color pigment concentrations of sediment trap catches.

3-1-3. 捕集物の組成

Fig.6 に St- 2, 4における捕集物の TOC/TON (C/N 比)、TOC/T-P(C/P' 比) の分布を示す。表層と下層における C/N 比を比較すると St- 2, 4 共に表層より下層が高く、その傾向は水深の大きい St- 4でより顕著である。一方 C/P 比については TOPの測定を行っていないので TOC/T-PをC/P' 比として示したが、この比率は逆に下層で低下した。

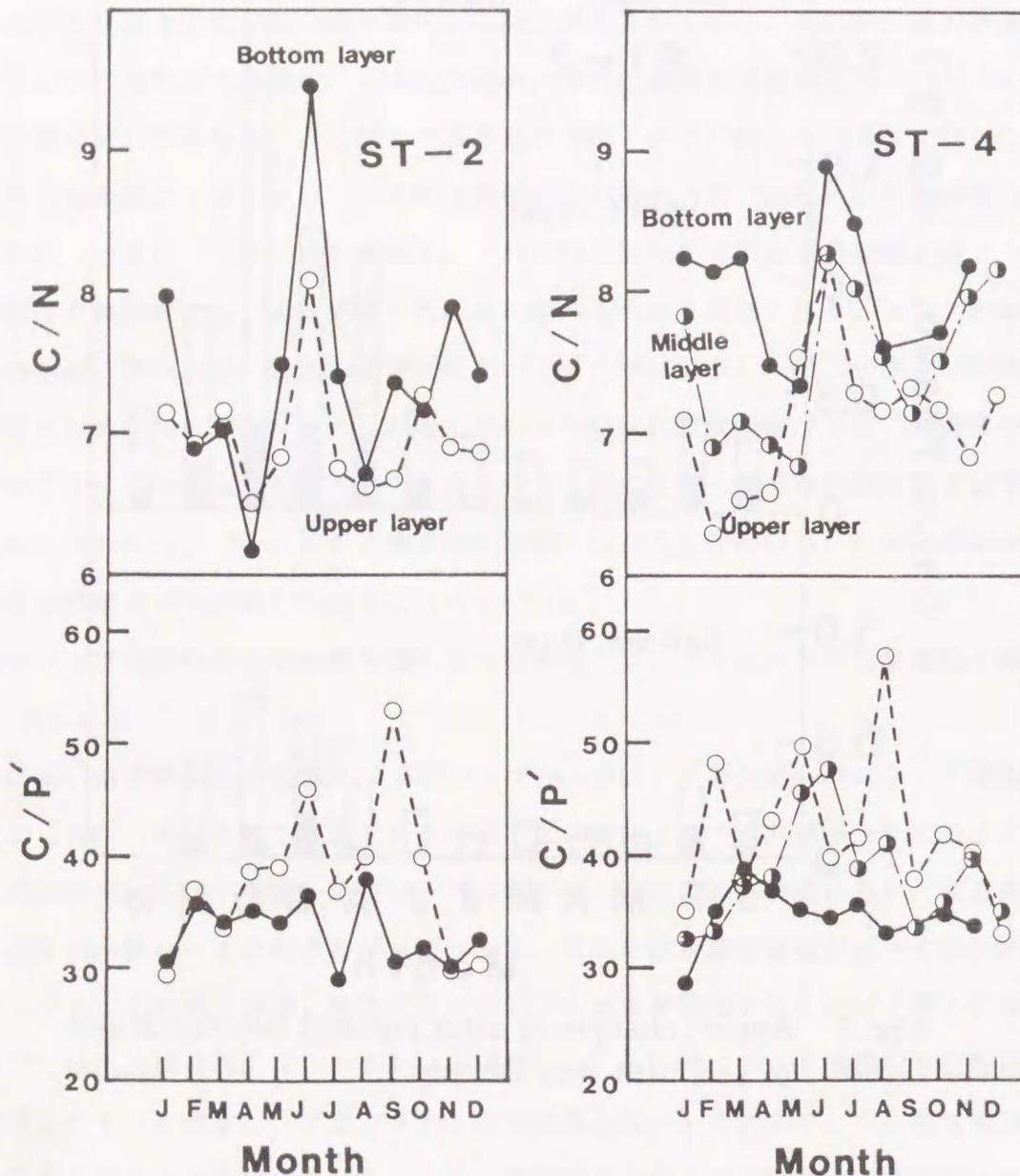


Fig. 6 Variations of C/N, C/P ratio of sediment trap catches.

C/N 比の増加は分解性の違いに起因して生じるが、C/P' 比の減少は無機燐が含まれているため分解性の差ではなく、沈降過程で分解を受け無機化された燐の一部が粒子に吸着されたり金属等と結合して懸濁物中に留まるため下層で無機燐の比率が増加し、その結果としてこのような変化が生じているものと推測される。

C/N, C/P' 比の季節的な変化は変動が大きく一定の傾向は認められないが、6~7月における C/N 比の特異的な増加が注目される。この時期は梅雨時にあたり、降雨時の河川からの流入懸濁物の組成比が約 10 前後^{1b)} と高いことから降雨の影響により C/N 比が増加しているものと考えられる。

次に懸濁物と植物プランクトンの関係を調べるため TOC/色素濃度比の月別平均値を見たものが Fig. 7 である。

TOC/色素濃度比は、海水の循環が弱まり停止し始める 4~5 月に最も高くなり、密度成層が形成される時期に徐々に低下し海水の循環が開始される直後の 10 月に最小となる。このような TOC/色素濃度比と海水の鉛直流動との関連性は注目される。10 月における表層捕集物の値は 20~40 の範囲にあり植物プランクトンの組成比とほぼ同じである。すなわち、この時期に捕集された懸濁物のほぼ全量が植物プランクトンであることを示している。

色素成分 (Chl-a + Phaeo) は TOC に対して相対的に分解が早いためその比率は経時的に増加する。この比が 10 月以降徐々に増加し、4~5 月で最大となるのは海水の上下混合により一旦下層まで沈降してかなり分解を受けた懸濁物の一部が表層に運ばれてくるためと考えられる。それ以降再び秋の海水循環が始まるまでの成層時期において比率が低下するのは、春以降のブルームにより植物プランクトンが増殖するためである。

3-2. トラップ捕集量の季節的变化

トラップにより捕集される量は水中懸濁物の濃度に関係すると考えられるので、水中懸濁物の POC 濃度 (過去 3 年間の平均値) とトラップ捕集物の乾燥重量及び TOC 量の月別平均捕集量との関係を検討した。

Fig. 8 からわかるように表層水の POC 濃度はトラップ捕集物の TOC 濃度と同様 6~8 月にかけて最大となる。一方、表層でのトラップ捕集物の乾重量は 10 月に著しく増加し、TOC の捕集量もそれに影響されて 10 月に最大となる。St-1 では表層における年間の TOC 捕集量の約 4 割、St-2 では約 5 割が捕集される。また、9, 10 月を合わせると

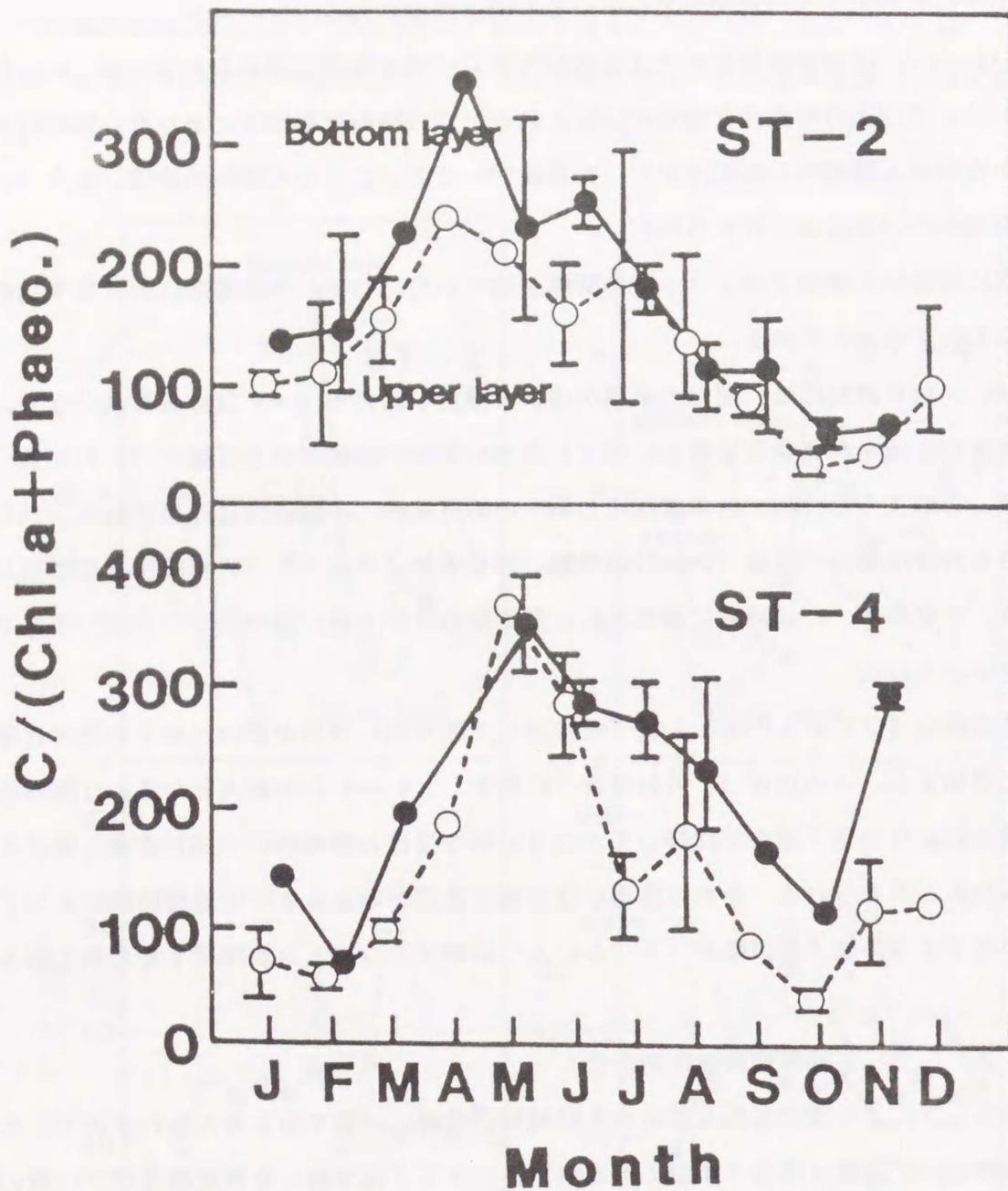


Fig. 7 Variations of ratio between TOC and color pigment originated from phytoplankton in sediment trap catches.

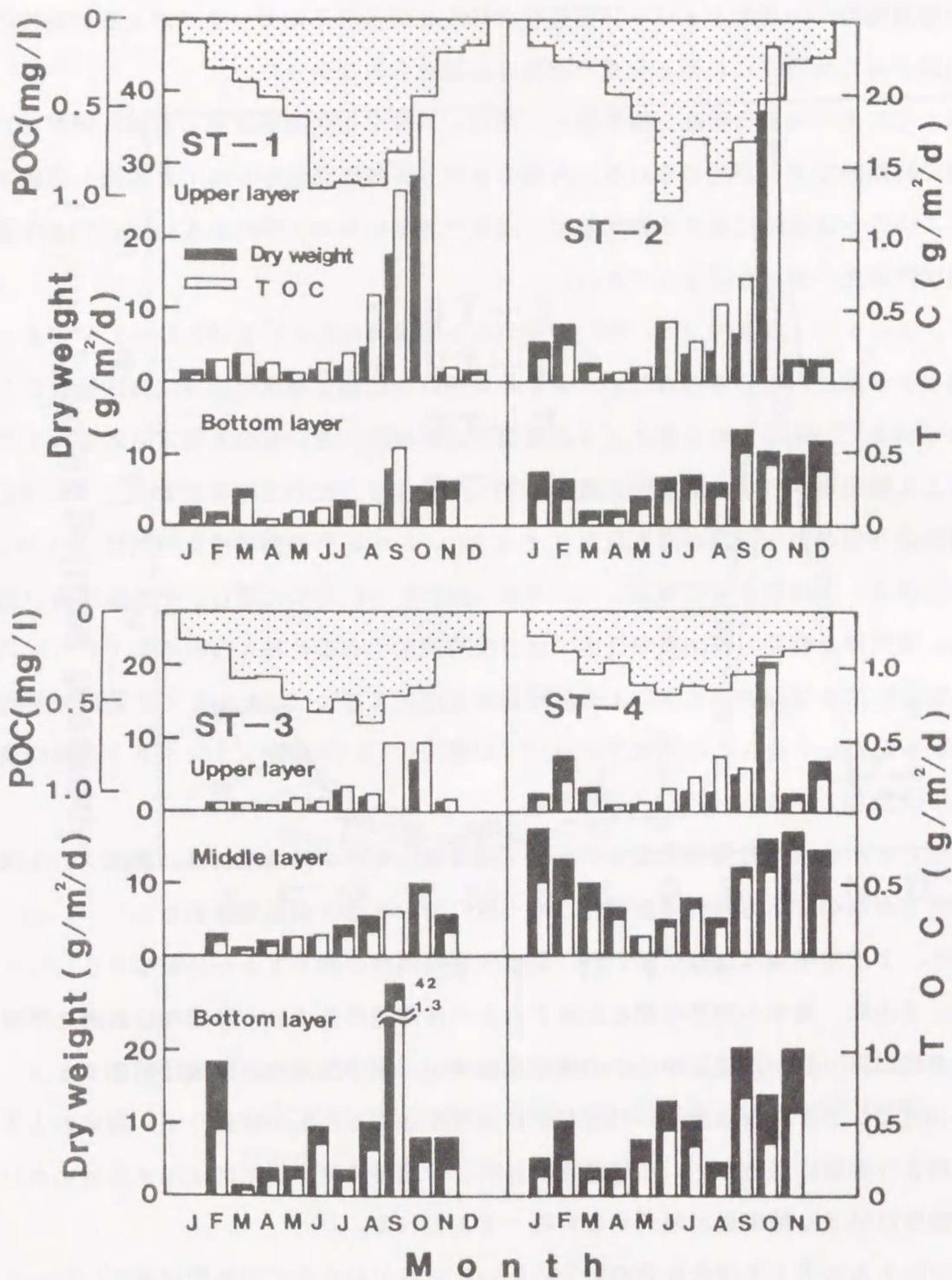


Fig. 8 Relation of settling fluxes of particulate matter by sediment traps with POC concentrations in surface layer of sea water.

St-1で7割、St-2で6割が捕集され年間捕集量の大半がこの2ヶ月間で捕集される。一方、6～8月の3ヶ月間ではSt-1, 2共に全体の2割しか捕集されない。

水中懸濁物のPOC濃度とトラップ捕集物のTOCとの月別平均データによる相関性の検定結果からも全地点において有意な相関性は認められなかった。

このように水中懸濁物濃度と捕集量との間には単純な相関関係は見られず、両者のピーク時に時期的なズレが認められる。表層のトラップ捕集部位が5mである点を考慮すると、このズレは沈降に要する時間差では説明できないものと思われる。そこで水中懸濁物の沈降速度の検討を行なってみた。

ピクノメーター（島津性1302型）で実測した懸濁物の真の比重は2.1～2.5であったが海水を多量に内包しているため水中での見掛けの比重は海水の比重にほぼ等しいと言われている¹⁹⁾。そのため自重による沈降速度はかなり小さいものと推定される。トラップによる捕集量から水中懸濁物の濃度で割って見掛けの沈降速度を求めるとSt-3を除き各地点共似かよった値が得られた（Fig.9）。3～6月の循環停止時期は0.5m/日以下と低く、その後徐々に増加し10月に一気に4～6m/日に達し、それ以降再び低下する。循環停止時期の値が真の自重による沈降速度であると考えられるので4～8月までの値から水中懸濁物の自重による沈降速度を推定すると0.04～0.9の範囲で平均が0.32m/日となった。この値は今村ら²⁰⁾が報告している植物プランクトンの沈降速度と良く一致している。

以上のことから水中懸濁物濃度とトラップ捕集量のピーク時のズレは、海域での1次生産速度と海水の上下方向の流動特性により生じていることが指摘される。

すなわち、1次生産速度は春に高いが、夏は栄養塩濃度が低下するため減少する¹³⁾。しかし、その間、海水が密度成層を形成するため沈降速度は小さく懸濁物は表層に滞留する。その結果、春から夏にかけての捕集量は少く、水中懸濁物の濃度は増加する。一方9～10月になると栄養塩濃度が回復し生産量は増加するにもかかわらず、海水の上下混合が始まり表層に滞留していた懸濁物の見掛けの沈降速度が一気に増加するため水中懸濁物濃度は低下し捕集量が増大するものと考えられる。

11月以降も海水の上下混合は活発に生じているにもかかわらず捕集量が低下しているのは、水中に存在している懸濁物の濃度が低いためである。このように水中の懸濁物濃度とも関連がある。

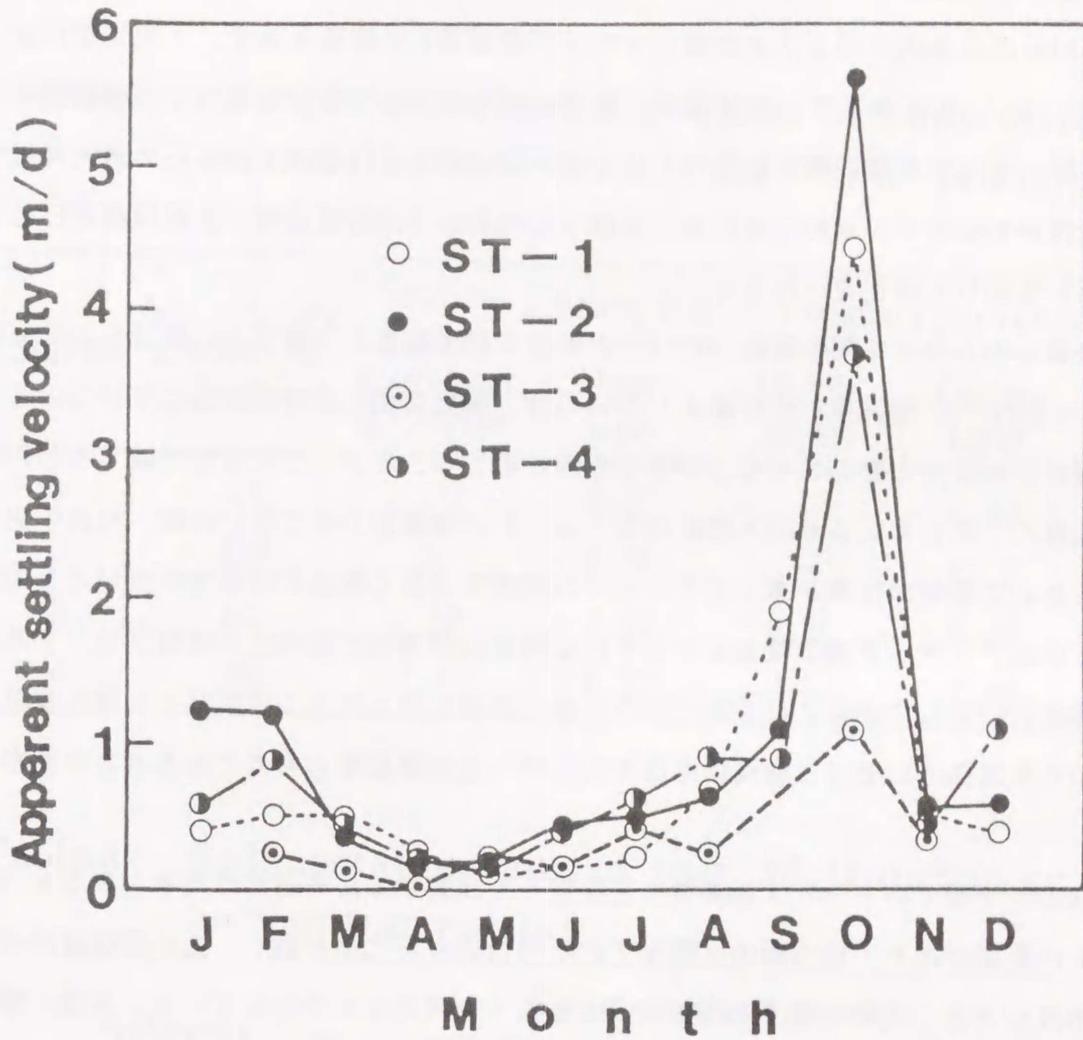


Fig. 9 Annual changes of apparent settling velocities calculated from settling fluxes in sediment traps.

3-3. 1次生産量とトラップ捕集量との関係

トラップによる捕集量は9～10月に集中的に増大し、捕集物の有機炭素と色素量の組成比から、その時期に捕集された懸濁物のほぼ全量が植物プランクトン起源のものであることが明らかとなったのでトラップ捕集量と1次生産量との関係を比較検討した。

Table 2 に各地点の1次生産量とトラップ捕集量との関係を示す。1次生産量は、生産層（0～10 m 層）での純生産量の垂直分布を積分して単位面積当りの積算値を求めた。尚、1次生産量の測定は原則として晴天日に測定を行なっているため過大評価する可能性があるため、求めた値に補正係数（その月の平均日照時間／生産量測定日の日照時間）を乗じて補正を行なった。

表層でのトラップ捕集量は St-3 以外は1次生産量と比較すると約3分の1であった。このように捕集量が生産量より少ないのは、捕集期間中に分解が生じているのと、生産層が5 mより大きいことなどが主な原因と考えられるが、これらを考慮すると両者の値は良く一致しているものと思われる。St-3 の捕集量が特に低いのは、湾の中央部であるために船舶の往来が激しくトラップの回収率が低く数値の信頼性が低いことに起因している。トラップ捕集量が集中している時期の懸濁物の組成比が植物プランクトンの組成比に一致していることを先に述べたが、表層でのトラップ捕集量と1次生産量の比較からも広島湾における懸濁物のほとんどが一次生産起源のものであることが推察される。

次に、下層でのトラップ捕集量と生産量とを比較するため両者の比率をみると0.1～0.4の範囲であり、地点間の比較をすると沖合の方が比率が高い。この関係は沖合の方が水深も大きく沈降に要する時間も大きいことを考えると矛盾している。実際、懸濁物の沈降過程におけるTOC濃度の減少率や組成比の変化は、3.2で述べたように沖合のほうが顕著であり、分解率も大きいことが認められている。このような逆転現象が生じる理由は、1次生産は主として成層時期に沿岸部でより活発に行なわれるが、前述のように成層時期での懸濁物の沈降速度は遅いため、その間混合拡散が行なわれ、沖合へ移行しながら沈降するためと考えられる。そのため、沿岸部では下層へ到達するものの割合が減少し、逆に沖合では沿岸部からの負荷が加わって堆積が生じるため比率が増加することになる。尚、St-1での比率は他の地点にくらべて低い、この地点は太田川の河口付近であるため沈降に対する河川の影響があるものと考えられる。

3-4. 底泥へ堆積する水中懸濁物量の推定

下層におけるトラップ捕集量から水中懸濁物の底泥への年間堆積量の推定を行なった結果を Table 3に示す。

Table 2 Comparison of settling fluxes of particulate matter by sediment traps with primary production rates

Station	Net primary production (g-C/m ² /yr)	Settling flux in upper layer (g-C/m ² /yr)	Settling flux/Net primary production		
			Upper layer	Middle layer	Bottom layer
1	460	150	0.32	—	0.13
2	420	160	0.38	—	0.22
3	420	52	0.12	0.20	0.26
4	280	91	0.33	0.50	0.39

Table 3 Sedimentation rates of particulate matter on bottom trap catches

Station	Sedimentation layer thickness (cm/yr)	Sedimentation rate			
		Dry weight	Organic-Carbon	Organic-Nitrogen	Total-Phosphorus
		(g-m ² /yr)	(g-C/m ² /yr)	(g-N/m ² /yr)	(g-P/m ² /yr)
1	0.5	1200	61	8.4	1.6
2	1.2	2700	93	13	2.9
3	1.6	3700	110	15	3.6
4	1.6	3700	110	14	3.3

懸濁物の堆積速度 (R) と堆積層厚 (Z) の関係は次式で表わされる。

$$\frac{Z}{t} = R \left\{ \frac{1}{\rho_s} + \frac{\alpha}{(100 - \alpha) \rho_w} \right\}$$

Z : 層厚 (cm) , t : 時間 (yr) , R : 堆積速度 (g/cm²/yr) α : 含水率 (%) ,
ρ_s , ρ_w : 水中懸濁物及び海水の密度 (g/cm³)

Table 3 の堆積層厚は懸濁物が底泥表層に到達したときの値で α = 80 , ρ_s = 2.5 , ρ_w = 1.02 として求めたものである。尚、堆積速度の欠測値は他の月から内挿して求め年間の堆積速度の推定を行なった。

堆積層厚及び乾燥重量は、沿岸部より沖合の方が大きい、有機炭素、窒素、全磷は St- 1 を除くと各地点共大体一定で、それぞれ約 100 , 14 , 3 g/m²/yr となっており、混合拡散により沖合まで均一化して堆積している様子が伺われる。これらの値は底泥中の ²¹⁰Pb の垂直分布から求めた三河湾 (乾重平均で 1500 g/m²/yr)²¹⁾ 及び東京湾 (1800 g/m²/yr)^{22, 23)} での堆積速度と比較すると少し大きな値となっている。

沈降過程における懸濁物の分解率は、沿岸と沖合における TOC 濃度の減少率の年平均値の比較 (Fig . 4) から、沿岸より沖合の方が約 4 割大きいものと推定される。そこで広島湾における懸濁物の挙動を把握するため、下層でのトラップ捕集物の全量が 1 次生産起源のものと仮定し、沿岸と沖合の対象面積を同じと見なして、生産量と下層のトラップ捕集量 (Table 2 , 3) から懸濁物の大まかな物質収支を推定すると、水中での分解率は沿岸で 55 %、沖合で 77 % となり、内湾 (St- 2 , 3) で生産された量の 48 % が沖合 (St- 4) へ移動して堆積するものと見積もられる。

次に、これらの堆積量を流入汚濁負荷と比較してみる。広島湾に流入する陸上起源の産業及び生活系を含めた総負荷量は COD 値で 20.9 t/日²⁴⁾ である。一方、トラップ捕集量から推定した底泥への堆積量は、沖合を含めない内湾域 (150 km²) で 41 t-C/日となり、COD から TOC への換算係数を 0.86²⁵⁾ と見なして両者を比較すると水中で大半が分解され、かつ内湾で生産されたものの約 5 割が沖合へ流出しているにもかかわらず、内湾だけで陸上負荷の約 2 倍量の有機炭素が堆積していることになり、富栄養化に伴う 1 次生産起源の汚濁が広島湾の水質及び底質環境悪化に及ぼしている比率の大きさが推察される。

4. 要 約

広島湾内の4地点でセディメント・トラップを用いて毎月水中懸濁物を捕集し、捕集物の組成や捕集量の変化について調査し、水中懸濁物の底泥への堆積速度の推定や1次生産量との比較を行なった。

1) 表層におけるトラップ捕集物の有機物濃度は、広島湾の水質環境が最も悪化する夏期(6~8月)において最大となるが、トラップ捕集量は夏期に少く、秋期(9~10月)に集中して増大する。

2) 捕集量の集中する秋期の懸濁物は、色素濃度に対する有機炭素の組成比が20~40で植物プランクトンの組成比とほぼ同じであることから1次生産起源の有機物であると考えられる。

3) 捕集量から推定した懸濁物の見掛け上の沈降速度は概ね0.5 m/日以下であるが、10月には4~6 m/日となり、水中懸濁物の沈降が主として海水の上下混合に支配されて生じていることが認められた。

4) 表層における捕集物の組成や捕集量と1次生産量との比較から、広島湾における捕集物のほとんどが、1次生産起源のものと考えられるので、下層でのトラップ捕集物の全量が1次生産起源のものと仮定して懸濁物の物質収支を求めると、生産された水中懸濁物の約6~8割が水中での沈降過程において分解されるものと推定される。

5) 水中懸濁物の底泥への堆積速度は乾重量では沖合の方が大きいですが、有機物量で比較すると沿岸も沖合もほぼ一定で、TOC, TON, T-P でおおの100, 14, 3 g/m²/yrであった。

参 考 文 献

- 1) 環境庁(1983)環境白書(昭和58年版), 大蔵省印刷局, 238-243.
- 2) Bloesch, J., and N.M. Burns(1980) Schweiz. Z. Hydrol., 42, 15-55.
- 3) Hargrave B.T.(1979) Limnol. Oceanogr., 24, 1124-1136.
- 4) 佐藤善徳(1981)「内湾沿岸における沈降・堆積過程」(堆積物研究会編), 65-76, 日本水産資源保護協会, 東京.

- 5) 畑幸彦 (1981) 内湾沿岸域における沈降・堆積過程 (堆積物研究会編), 86-106, 日本水産資源保護協会, 東京.
- 6) 半田暢彦, 田上英一郎 (1979) 海洋科学, 11, 978-984.
- 7) 田中庸央, 西野友彦, 大沼淳一, 丸山泰男, 山本甫, 荒川幸夫 (1983) 水質汚濁研究, 6, 301-310.
- 8) Lorenzen C.J., F.R. Shuman and J.T. Bennett (1981) Limnol. Oceanogr. 26, 580-585.
- 9) Charlton M.N. (1975) Verh. Internat. Verein. Limnol. 19, 267-272.
- 10) 滝本和人, 向井徹雄, 阿部弘幸, 小林馨 (1983) 第17回水質汚濁学会講演集, 141-142.
- 11) Burns N.M. and F. Rosa (1980) Limnol. Oceanogr. 25, 855-864.
- 12) W.E. Richard, R.W.H. Holmes and J.D.H. Strickland (1967) J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 1, 191-208.
- 13) 伊達悦二, 星野響 (1984) 広島県環境センター研究報告, 6, 13-21.
- 14) J.M. Anderson (1975) Water Res., 10, 329-331.
- 15) 西条八束 (1975) Jap. J. Limnol., 36, 103-109.
- 16) C.J. Lorenzen (1967) Limnol. Oceanogr., 12, 343-346.
- 17) 高山晴義, 大内晟 (1979) 昭和53年度赤潮予察調査報告書 (瀬戸内海ブロック), 133-137.
- 18) 未発表.
- 19) 川名吉一郎, 山岡到保, 谷本照巳 (1976) 中国工業技術試験所報告, 1, 51-60.
- 20) 今村典子, 岩熊敏夫, 大槻晃, 安野正之 (1982) 国立公害研究所調査報告, 22, 182-196.
- 21) 佐々木克之, 山下きわ, 森山八重子 (1983) 1983年度日本海洋学会秋期大会講演要旨集, 162-163.
- 22) 松本英二, 横田節哉 (1977) 地球化学, 11, 51-57.
- 23) 松本英二 (1983) 地球化学, 17, 27-32.
- 24) 広島県 (1983) 広島県環境白書 (昭和58年版) 36-39.
- 25) 浮田正夫 (1982) 我が国における窒素・リンの発生源構造と富栄養化の機構に関する基礎的研究, 152p.

3-4節 結 語

1次生産起源の懸濁有機物(POM)の水中での沈降過程における分解及び沈降特性を調べる為、POMの室内分解実験及びセディメント・トラップ捕集実験を行ない、以下の事が明らかとなったので、各節ごとに結果の要約を述べる。

第2節においてはPOMを好気条件下で分解し、分解過程での組成変化や分解特性を調べ、さらに分解速度に影響する環境因子(形態、深度、温度、藻類種)との関連性について研究を行なった。POMの7~8割は、ほぼ40日以内に分解が完了し、それ以後の濃度の減少速度は非常に小さいことから、POMは比較的短期間のうちに分解が完了する成分と難分解性成分とに大別できることが確認された。また分解に伴って分解量に対応した栄養塩が水中に回帰してくるが、無機態窒素の場合は $\text{NH}_4\text{-N}$ の形態ですみやかに溶出してくるのに対し、リンは微生物による特異的な取り込みのため分解初期には水中に回帰しないことが明らかとなった。懸濁物を遠心分離して懸濁態(POM)と溶存態(DOM)とに分けて分解実験を行なった結果、DOMの方がかなり分解速度が大きく、微生物に取り込まれ易いことが分かった。また、DOMの分子量の経時変化から、藻類起源のDOMは低分子(分子量500以下)のものが大半を占めているが、微生物による代謝過程を通して、より安定な高分子(分子量10,000以上)に移行することが確認された。次に、深度による分解速度の違いを調べるため、0, 15, 30 mの3層からPOMを採取し比較実験を行なった。深度により分解初期の組成比(C/Ch1-a)は著しく異なっていたが分解速度の違いは認められなかった。しかし、分解量と酸素消費量の量論比で表わされる呼吸商は下層の方が小さく、分解時により多くの酸素消費を伴うことが分かった。また藻類の種類や水温を変化させて分解速度定数(k)を求め、kが温度の指数関数で表わされることや藻類の種類によっても速度定数がかなり異なり、20℃で $0.078 \sim 0.20 \text{日}^{-1}$ の範囲であることなどを明らかにした。

第3節は湾北部においてセディメント・トラップ(4地点、3層)を1ヶ月間設置し、4年間にわたってPOMの捕集を行ない、POMの堆積速度や沈降特性について研究を行なったものである。捕集物は、表層と下層で粒径分布及び有機物濃度(TOC)に大きな違いがみられ、沈降過程で組成や形態が変化していることが認められた。粒径分布では表

層で藻類のものと考えられるピークが存在したが、下層では微細粒子が増加し全体的にフラットな分布となっていた。TOC 濃度は表層で180 ~30mg/gの範囲であり、上下層でかなりの差がみられ、特に海水の成層時期において差が顕著であった。海水中及び捕集物の有機物濃度は海水の成層時期（主として6 ~8 月）において高く、両者の関係はよく一致していた。しかしPOM の捕集量はこの時期に少なく、表層では9 ~10月に集中して増大し、この2ヶ月間で年間捕集量の6 ~7 割に達すること、また下層でも9月以降に捕集量が継続して増大することが確認された。捕集量の変化から推定したPOM の沈降速度は成層期には0.5m/日以下であるが、循環期には4 ~6m/日に達することが分かった。これらのことはPOM の沈降が自重よりも主として海水の鉛直流動により支配されていることを強く示唆している。さらに、捕集量の多い時期におけるPOM の有機炭素と植物色素の比率が藻類生体の構成比率と一致していることから、湾内に現存するPOM の大部分が藻類起源のものであることが明らかとなった。また、捕集量と1次生産量とのデータの比較結果もそれを裏付けるものとなっていたため、下層でのトラップ捕集物の全量が1次生産起源のものでありと仮定してPOM の収支を求めると、湾内で生産されたPOM の約60~80%が水中での沈降過程において分解されているものと推察された。また底泥への堆積速度は沿岸も沖合もほぼ一定でTOC, TN, TP で各々約100, 14, 3 mg /m²/yr となった。この結果は、主として湾北沿岸部で生産されたPOM が湾の閉鎖性のため沈降過程で分散され均一化して底泥に堆積していることを表わしている。

第 4 章

底泥中での有機物の 代謝分解と栄養塩の溶出

第4章 底泥中での有機物の代謝分解と栄養塩の溶出

4-1節 緒言

水域の富栄養化に影響を及ぼす栄養塩の負荷源は、陸上からの外部負荷と底泥からの内部負荷に大別できる。このうち陸上からの負荷は原単位による推定や実測による把握もされているが、底泥からの栄養塩の溶出は様々な手法で推定されているものの未知の要素が多く、測定値にかなりの違いが見られる。これは、単に手法上の相違だけでなく水域底部の地形や底質の状態が均一でないこと、また、底泥直上の水質、流速などの化学的、物理的要因も異なっていることなどが上げられる。さらに、その観測手法も充分なものでないという点がある。このことは広島湾においても同様であり、未だ底泥からの寄与がどの程度であるのかほとんど解明されていない。従って、ここでは様々な要因に対処するため、底泥中での栄養塩の挙動に関与する基礎的な因子を抽出し、合わせて栄養塩の溶出フラックスの実測を行ない、広島湾の富栄養化に及ぼす底泥の影響について考察を行なった。

水-底泥界面における栄養塩類の挙動は、基本的には、懸濁態有機物の底泥上への沈降、堆積及びそれに引き続く分解無機化、そして直上水への溶出という連続したプロセス中で生起している。この中で重要な因子として介在するのが底層水中の酸素量であり、有機物の分解や栄養塩の溶出に大きな影響を与えている。このうち有機物の分解無機化は酸素の消費として位置付けることができ、その消費速度の定量的把握が必要になる。そのため、ここでは、底泥の酸素消費に及ぼす物理、化学的な因子について基礎的な実験、検討を行ない、各因子との関連性の解明を試みた。一方、底層水中の酸素濃度は底泥からの栄養塩の溶出に大きな影響を与えることが知られており、又現場における底泥環境の酸化還元状態の決定因子にもなっている。溶存酸素濃度と栄養塩溶出との関係は、一般的に室内実験により推定が行なわれることが多いが、その場合、現場での値との整合性が重要なポイントとなる。ここでは、主としてこれまで測定事例の少ない現場での実測による方法を用い、地点間の相違や溶出量と酸素消費との関係、室内実験との比較等について検討を行なった。

以上、有機物の分解無機化及び底泥からの栄養塩溶出という一連のプロセスを酸素消

費の面と現場溶出実験とを中心に考察を行ない、広島湾における栄養塩内部負荷源としての底泥の溶出メカニズムの定量的把握を試みた。

第2節においては底泥からの栄養塩の溶出を底泥中の有機物の分解、無機化としてとらえ、それを酸素消費の面から測定して各種の検討を行なった。底泥の酸素消費(SOD)は古くから研究が行なわれているが、調査された底泥の性状、質によって結果が全く異なっている。そこで、湾内の酸素の消費機構を明らかにするため、広島湾の底泥を用いてSODに対する環境因子(底泥層厚、深度、有機物及び還元物質濃度、底層水中の酸素濃度、泥温)の影響を検討し、さらに湾内底泥のSODの季節変化を測定して、他の報告例との比較を行なった。

第3節では湾北部沿岸域の2地点において各種の手法を用い、底泥からの栄養塩の溶出速度を求め、それらの比較検討を行なった。溶出量の推定方法としては、

1) 室内溶出実験、2) 現場溶出測定等の実測的手法から直接的に求める方法、3) 間隙水中の栄養塩濃度の垂直分布から計算により推定する方法があり、それらを並行測定して溶出量を求めた。

また、現場測定値から年間の溶出量を求め、それと第3章のセディメント・トラップで求めた懸濁物の堆積速度との物質収支を明らかにした。

4-2節 底泥による酸素消費 (SOD)

1. 緒 言

湖沼の深層水における酸素の低下が底泥による酸素消費 (SOD) によるものであることが 1922 年に Alsterberg により湖沼で確認されて以来、SOD に関して多くの調査が行なわれている。SOD は直接水質や底生生物に与える影響や栄養塩、金属などの泥-水界面での相互作用及び底泥中でのそれらの挙動に与える影響が大きく、環境中における SOD のメカニズムを把握することは重要である。さらに、SOD を測定することにより底泥表層に新たに堆積したデトリタスの分解速度、ならびに底泥からの栄養塩の再溶出速度を推定することが可能となる。

SOD の測定法は大別して 1) 不攪乱コアーによる室内実験による測定、2) ベルジャーによる現場測定、3) 底泥表層の DO の垂直分布から拡散式を用いて推定する 3 つの方法がある。最近では現場法¹⁻⁵⁾や拡散法⁶⁻¹⁰⁾もかなり見られるようになったが、以前は操作の簡便性から、室内での測定が主であった¹¹⁻¹⁴⁾。室内測定でも測定システムの違いによりバッチシステム、連続システム、マンOMETリックシステム、電気分解システム等といろいろな手法がある。その際問題となるのは現場法と違い泥の状態や生物活性が実際とは異なってくる可能性があることである。しかし、Bowman ら¹⁵⁾ は室内と現場測定とを比較検討した結果、室内測定でも十分信頼性、再現性及び効率の高い値を求めることができると報告している。また著者ら¹⁶⁾も広島湾の底泥でほぼ同様の結果を得ている。

SOD に影響を与える因子としては、温度、酸素濃度、還元物質及び有機物濃度、底泥層厚、圧力、酸化還元電位、流速 (攪拌速度)、微生物活性等が考えられ、いろいろな角度から検討が行なわれているが底泥の性状により結果が異なっている。^{2) 4) 13) 17-22)} 本調査では広島湾の底泥を用いて、室内実験により SOD に影響を及ぼす環境因子について検討を行なった。又、現場容器 (ベルジャー) による現地観測と不攪乱泥による室内実験により湾北部の SOD を並行測定し、湾内の SOD の特性を調べた。

2. 調査方法

2-1. 調査地点

広島湾は瀬戸内海でも最も水の交換性の悪い閉鎖的な湾である。厳島、能美島により閉鎖された湾北部の面積は約150 km²、平均水深は約18 mで、富栄養化の著しい水域である。調査を行なった地点はFig. 1 に示された湾北部の St-1 ~ 4で平均水深はそれぞれ12, 14, 18, 26m であり、底泥はすべてシルトである。

2-2. 測定方法

ベルジャーによるSODの現場測定は船を錨で固定し、船上からベルジャーを降ろし、底泥表層に設置して底層水を囲い込み、容器に取り付けたDO電極(YSI57型)で2~4時間間隔で約20時間に渡って容器内の溶存酸素濃度の減少を測定して求めた。容器の内容積は約12.6ℓで、容器内のDO濃度は、直線的に変化した。¹⁶⁾ 一方室内測定は、ダイバーによって採取した不攪乱コアを電気分解による酸素供給システムのレシピロメーター(オーシャノグラフィ E/BOD)を用いて20~40日間現場温度でインキュベートして測定した。

影響因子については、底泥深度、底泥層厚、有機物濃度、還元物質、底層水の酸素濃度及び温度について検討を行なった。酸素濃度の影響は、不攪乱コアを用いて連続式で測定し、それ以外のものについては E/BOD を用いて測定した。Fig. 2 に酸素濃度の影響を調べた濾過海水による連続式の実験システムを示す。酸素濃度は流量を変化させることによって制御した(流量の範囲は1.4 ~ 300 ml/hであった)。アクリルシリンダーの内径は110 mmφで底泥上の水は300ml程度に設定して測定した。インキュベーション温度は温度の影響を調べた実験以外は、すべて20℃で行なった。底泥のTOCはCHNコーダー(柳本 MT-2 型)で、また有機物の指標である強熱減量(IL)は550℃の電気炉で乾燥泥を約4時間燃焼した時の重量ロスから求めた。間隙水中の硫化水素は、湿泥を水蒸気蒸留し、亜鉛アンミン溶液に吸収してヨードメトリーで滴定した。一方、底泥中の酸揮発性硫化物は山根ら²³⁾の方法に従い、湿泥に2N H₂SO₄を5 ml添加して水蒸気蒸留した後、硫化水素と同じ方法で測定して求めた。

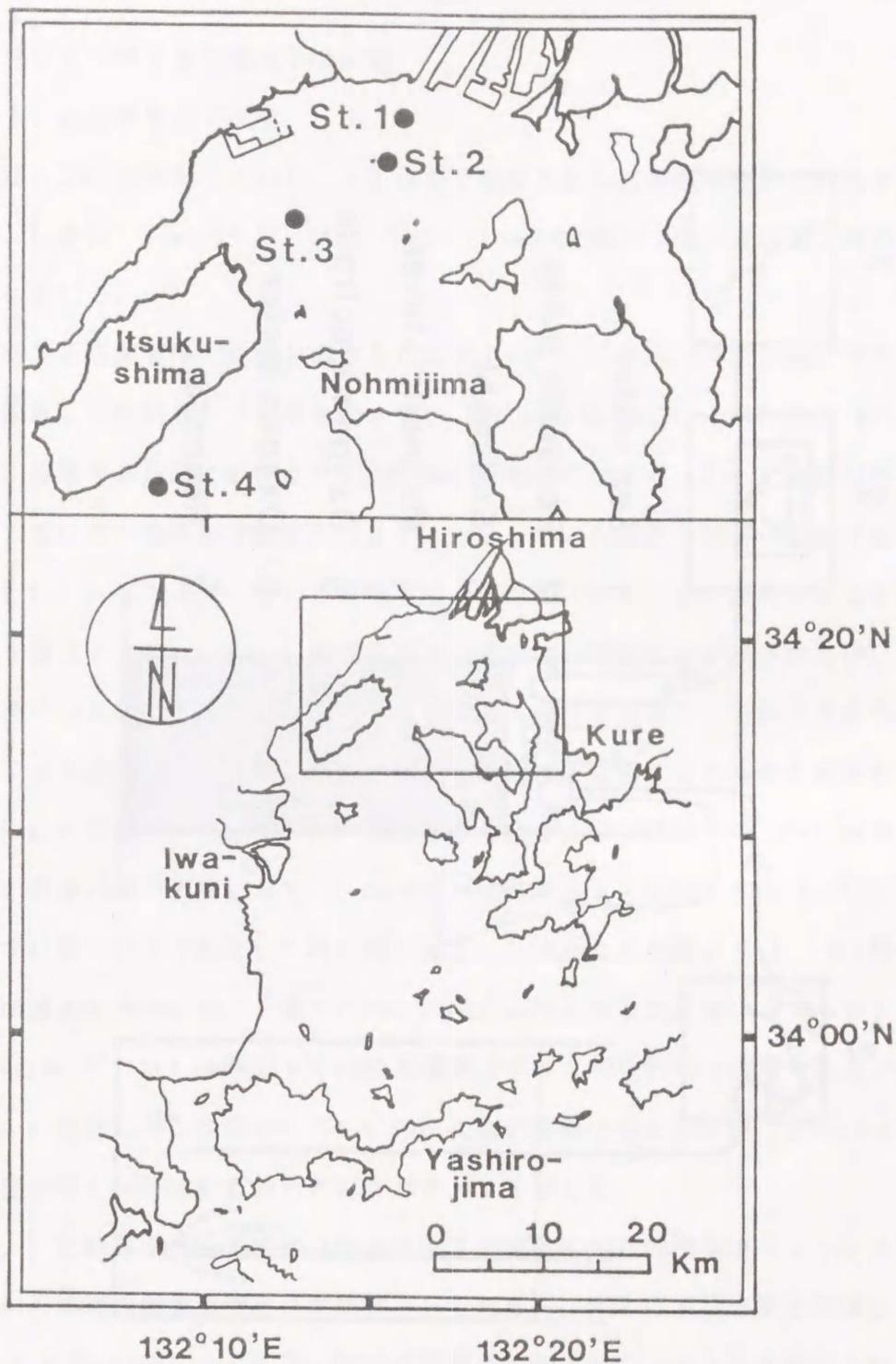


Fig. 1. Sampling stations in Hiroshima Bay.

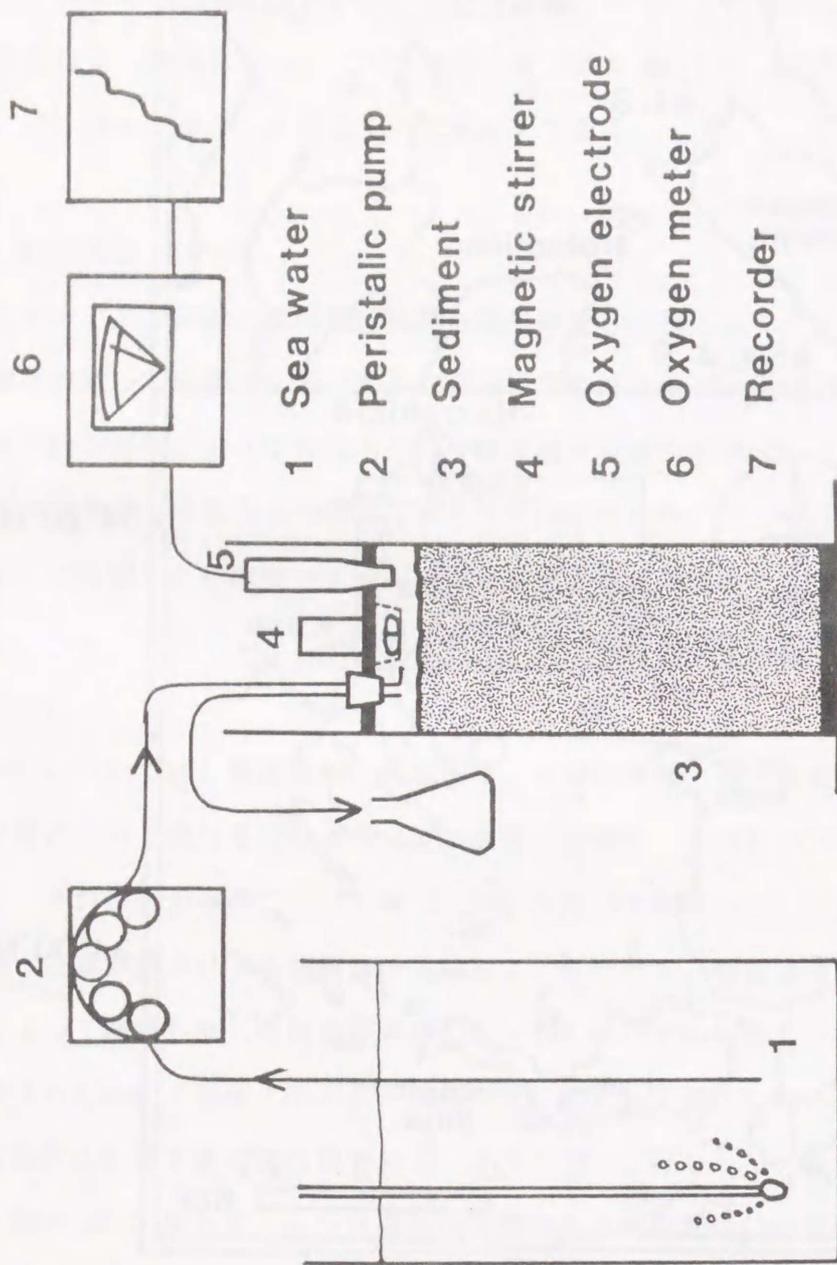


Fig. 2. Continuous flow system to examine the effect of oxygen concentration on SOD.

3. 結果及び考察

3-1. SODに対する環境因子の影響

3-1-1. 底泥層厚及び深度

Baity は、SOD が深度に比例し、20 cmまで深度とともに指数関数的に増加すると述べている。しかし、Edwardら¹²⁾ は4 cmと17 cmの層厚のSODを比較し、有意差がないと報告している。

SOD に対する底泥層厚の影響を調べるためダイバーにより110φ×500 mmの亚克力円筒容器に採取した柱状コアを層を崩さずに105 φ×180 mmのE/BOD 容器 (Fig. 3) に取り替え、層厚を5段階に変化させてSOD 値の比較を行なった。Fig. 3 には容器内部と外部の圧力差により酸素を供給するシステムになっている電気分解部分の模式図も示した。0~0.5, 0~1 cm層については層を崩さずにE/BOD 容器に取り替えることは不可能であり混合が生じた。Fig. 4 の層厚別のSODにおいて少し差が見られるが、一定の傾向が認められないことから、層厚による消費速度の有意差はないものと考えられる。図中のサンプル間の差は、採取した泥や測定に起因した変動によるものと推定される。

一方、Fig. 5 には St- 3, 4 のSOD 深度分布を示す。例えば図中の3~6 cm層のSOD は、3 cmの深度の層が表層にきて、6 cmの層が底になるようにFig. 3 のE/BOD 容器に層を崩さずに取り替えて測定した時の値である。2地点とも表層より6~9cm層のほうが大きな消費速度を示した。下層でのSOD の増大は還元物質の影響によるものと考えられる。Hargrave¹⁹⁾ は1 cm層以下での酸素消費はすべてが化学的な消費であると述べている。Fig. 6 に同じ時に採取した St-4 の硫化物の垂直分布を示すが、5~10cm層付近が最も濃度が高くSOD の垂直分布と似たパターンを示した。

Fig. 4, 5 の結果から、下層は上層より大きな酸素の潜在的消費ポテンシャルを有しているものの実際の酸素消費には直接関与しておらず、SOD は直接底層水に接している底泥表層 (0.5cm以浅) のごく薄い層での消費に支配されていることが確認された。これらの結果は、底泥による酸素消費が約1ヶ月程度の短期間の中に底泥表層に堆積したデトライタス (約1 cm層) による消費と同じ速度であったと報告している Bulleid²⁴⁾ の結果とよく一致している。

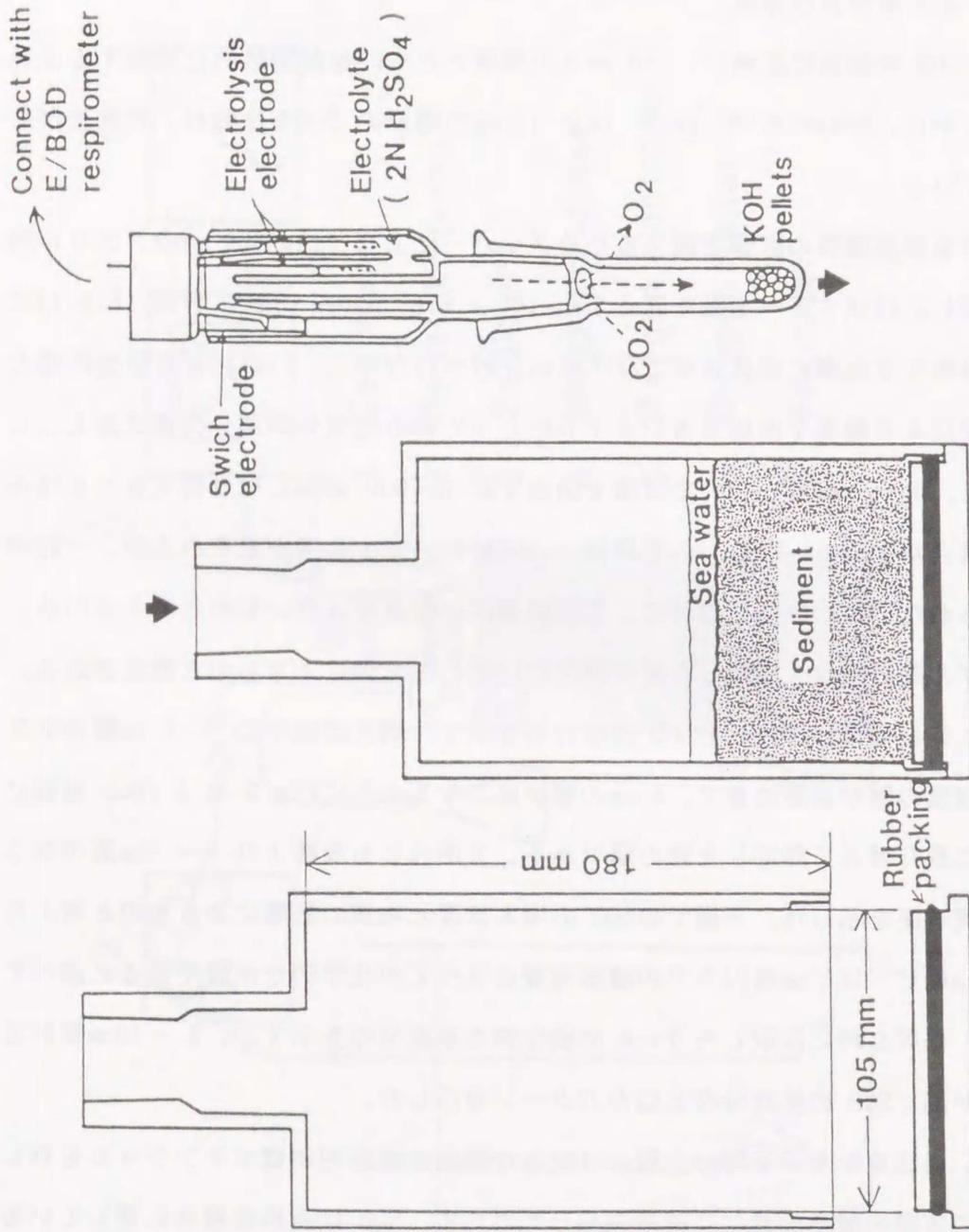


Fig. 3. E/BOD bottle for incubating sediment and electrolysis portion of E/BOD respirometer.

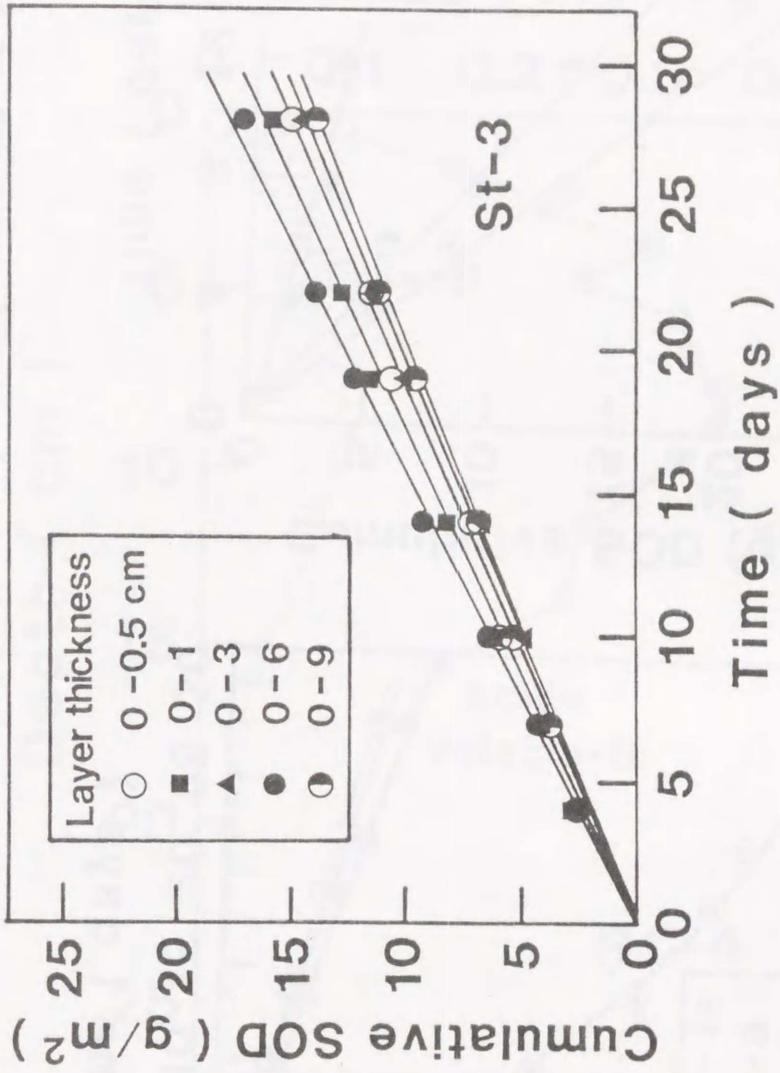


Fig. 4. Comparison of SOD rates in various layer thickness of a same sediment.

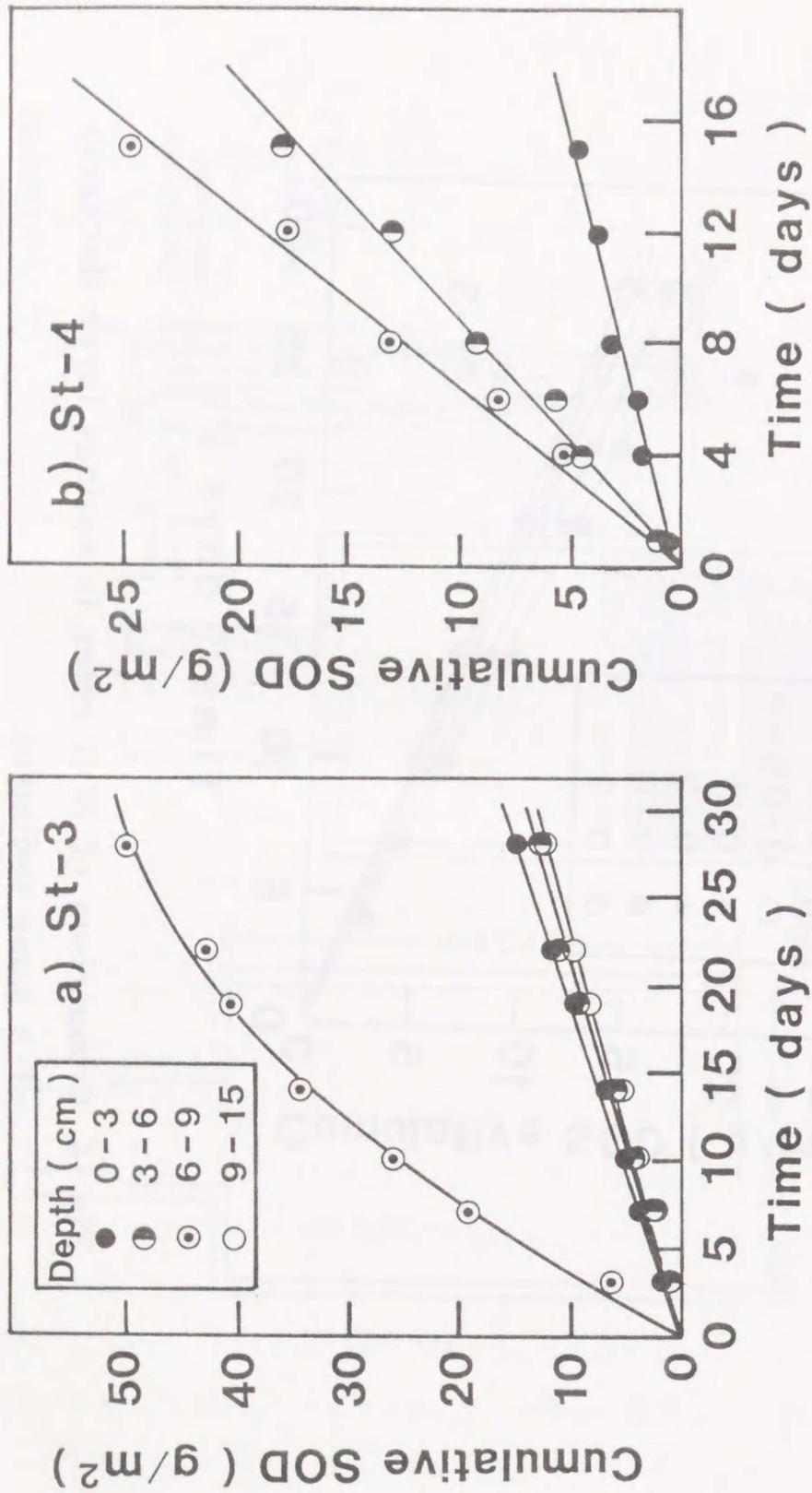


Fig. 5. Changes of SOD with the depth of sediment at St-3,4.

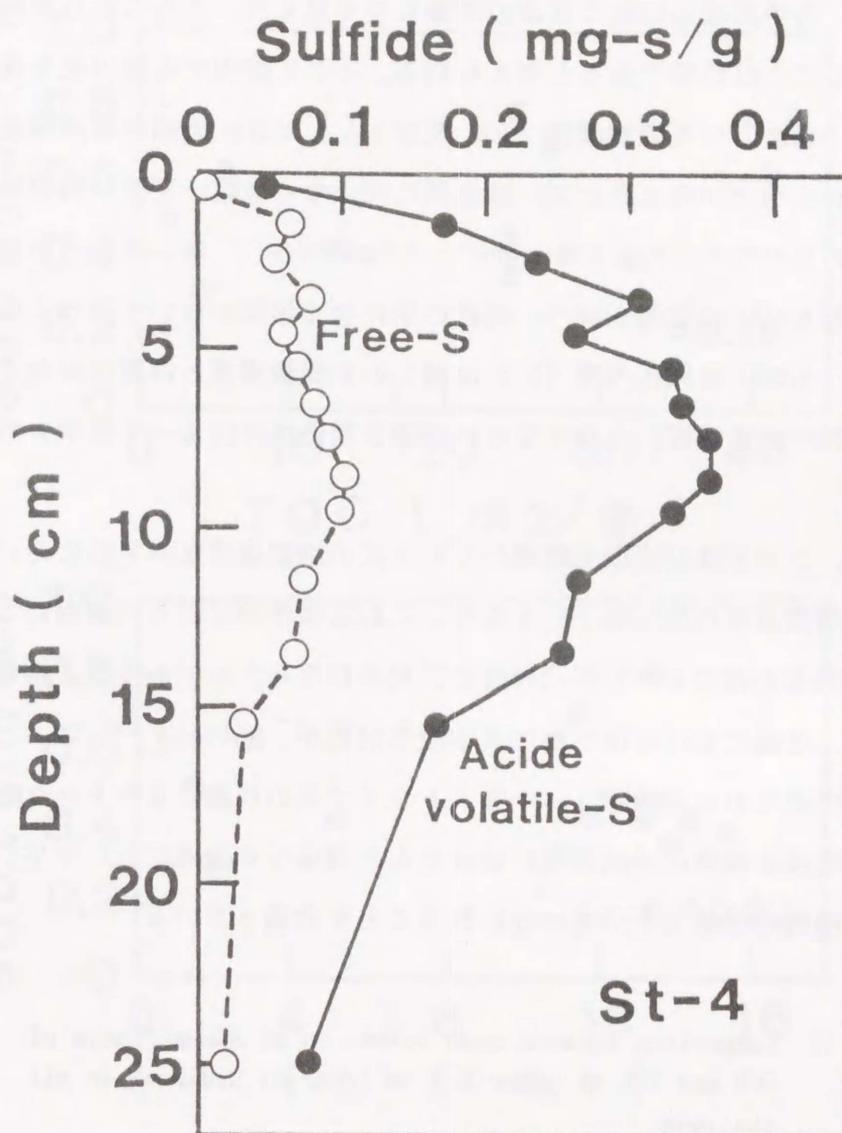


Fig. 6. Profiles of hydrogen sulfide and acid volatile sulfide in sediment.

3-1-2. 有機物濃度

上の実験からSODが底泥表層において生じていることが確認されたので、St-1~4の表層(0~0.5cm)のTOCとSODの年間平均値を比較したものをTable 1に示す。沿岸部のSt-1, 2の方が沖合いのSt-3, 4に比べTOC, SODとも少し大きい傾向が認められた。しかし、各季節毎の比較では逆の関係も多く見られ、これらから単純に両者の相関性を指摘することは危険であると考えられる。そこで湾内で各種の泥を採取し、底泥表層(0~0.5cm層)の有機物濃度(TOC及びIL)とSODの間の相関関係を調べてみた(Fig. 7)。図から明らかなようにSODは泥質に関係なくほぼ一定で、有機物濃度との有意な相関は認められなかった。Anderson¹¹⁾やEdwardら¹²⁾は、それぞれ海域や河川底泥の有機物濃度とSODの相関を調べ、両者の間に全く相関がないと述べている。

Pamatmatら¹⁷⁾もSODは底泥表層(0.5cm層)の有機物濃度とは関係がなく、底泥上へ沈降する有機物の供給速度により支配される微生物の活性によって決定されると指摘している。

本実験では、シルトは30日以上経過しても一定の消費速度を示すのにたいし、砂泥は20日目頃から消費速度が少し低下してきた。これは微性物により代謝される有機物量が少なく、かつ現場の様にそれらが連続的に供給されないためであろうと推察される。これらの結果は、底泥における微生物による酸素消費が、Bulleid²⁴⁾によって指摘された様に新しく供給された有機物リッチなデトライタスの代謝によりまかなわれており、しかもそれは懸濁有機物の供給速度にはほとんど関係なく砂地において生じているような極微量の有機物の供給で十分まかなわれることを物語っている。

Table 1. Comparison between mean values on an annual basis of SOD and TOC at upper 0.5 cm layer of sediment in all stations.

	St-1	St-2	St-3	St-4
TOC (mg/g)	30	29	26	26
SOD (mg/m ² /d)	0.34	0.39	0.29	0.29

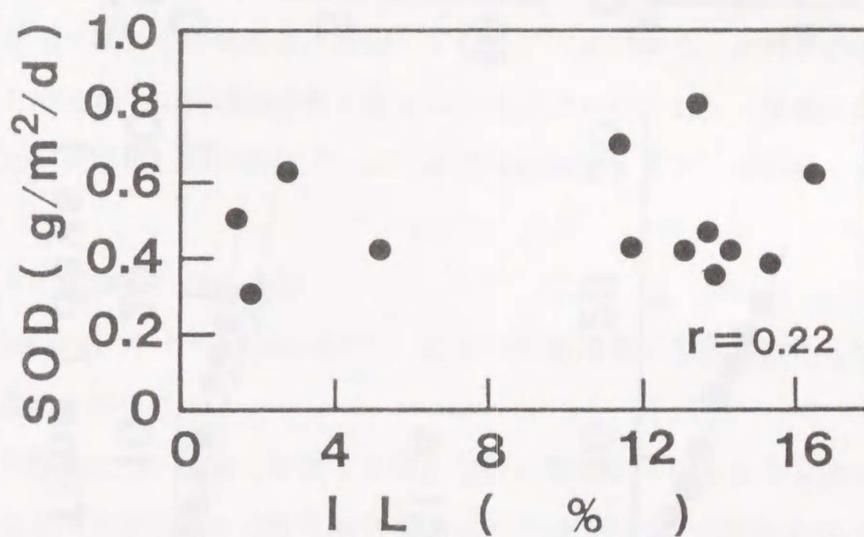
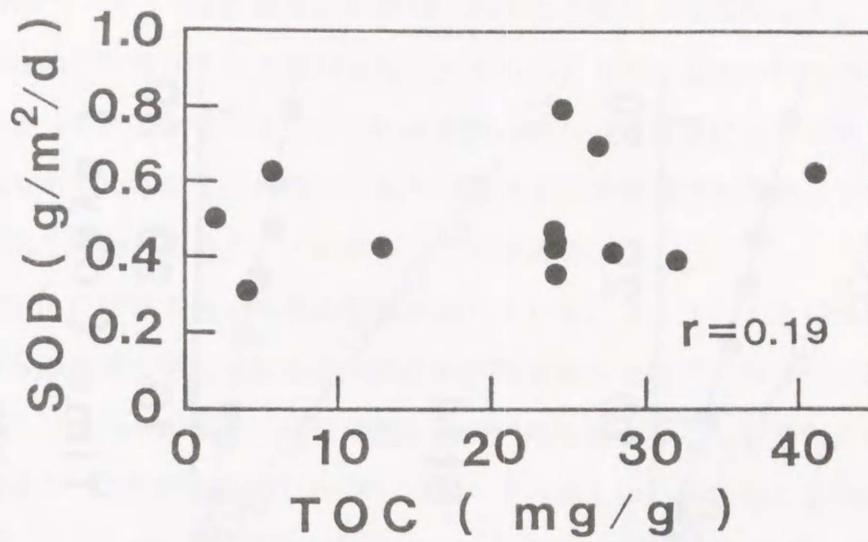


Fig. 7. Relationships between SOD rates and organic contents (TOC and IL) in upper 0.5 cm layer.

r:correlation coefficient

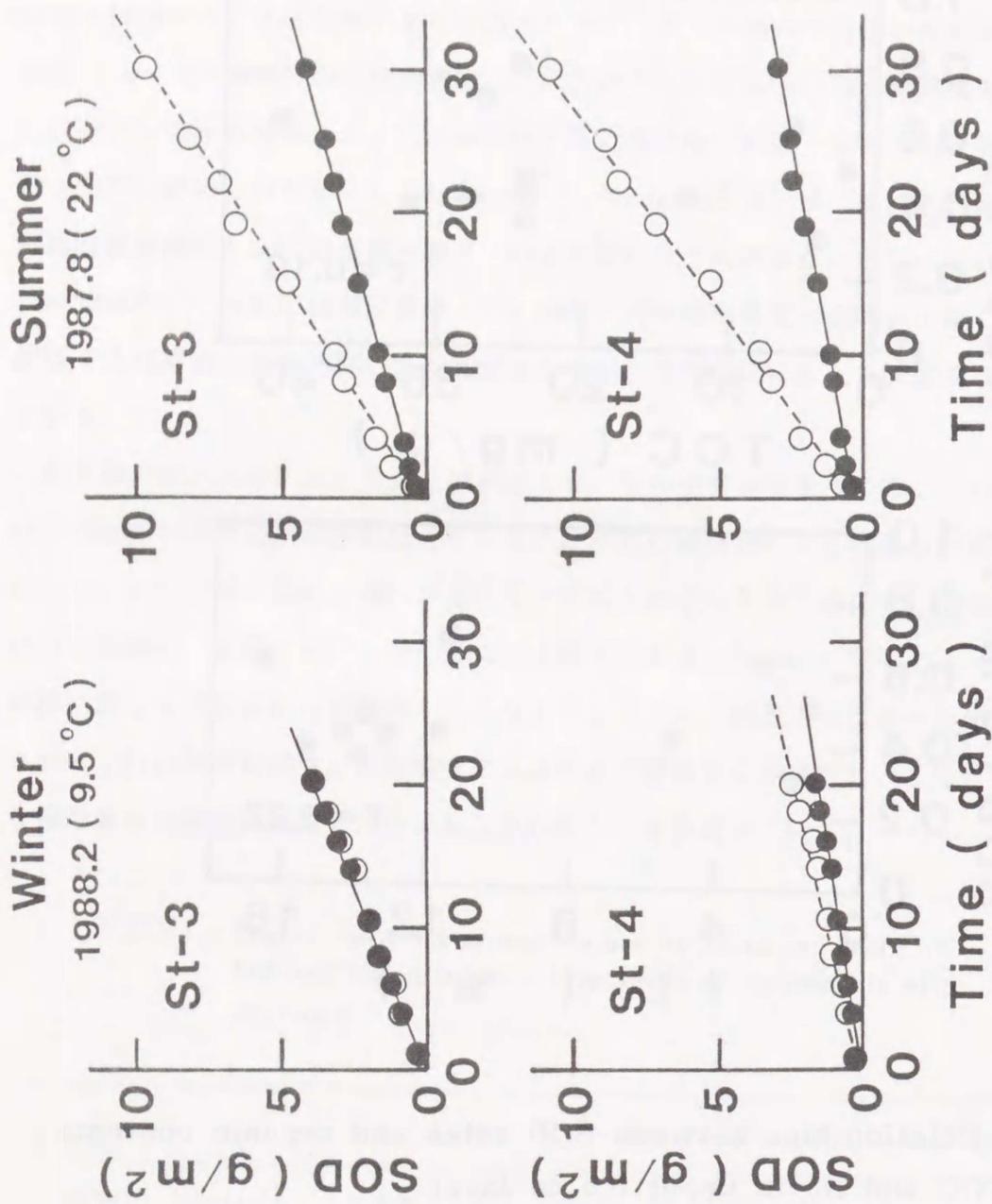


Fig. 8. Seasonal changes in SOD and C-SOD.
 The difference between SOD and C-SOD represents B-SOD.
 O : SOD, ● : C-SOD

3-1-3. 還元物質

底泥の酸素消費は化学的なものと生物的なものに大別することができる。Wang²⁵⁾ は湖沼底泥をフェノールで処理し、生物的な酸素消費(B-SOD)と化学的な消費(C-SOD)に分け、後者をさらに硫化物、Fe²⁺、Mn²⁺に分けて定量を行なっている。

Hargrave²⁶⁾ は C-SOD が全SOD の10~30%にすぎないと報告しているが、Wang²⁵⁾ や Barcelona²⁷⁾ はSODの主成分は化学的なものであり、全体の70%~80%以上を占めると述べている。このようにSODは底泥の場所及び種類によっても生物的なものと化学的なもので比率は全く異なっており、またその消費機構も異なっているため²⁸⁾、それらの内訳を把握しておくことは重要なことである。

そこでSODに対する還元物質の影響を調べるため、フェノールを10ml添加したものと無処理のもので夏と冬におけるC-SODの占める割合を検討した(Fig. 8)。事前の調査でフェノール10mlの添加で完全に微生物の活性を抑えることができることが確認された。冬にはC-SODが全体の70~100%近くを占めていたが、夏には25~45%程度まで減少を示した。しかしC-SODの速度は夏と冬でそれほど変化がないことから、この比率の変化がB-SODの季節変化に起因していることが分かる。これらの結果から冬は泥温が低いため底泥中の有機物分解がほとんど生じないのに対し、夏は泥温上昇にともなってB-SODが増大し相対的にC-SODの比率が低下することがわかった。

3-1-4. 底層水の酸素濃度

SODはEdwardsら¹²⁾やEdbergら²⁰⁾により酸素濃度の指数関数として表わされたように酸素濃度に依存する。

一方酸素濃度はSODに全く影響を及ぼさないと報告しているものもある^{17-18) 29)}。しかし、最近の知見によれば酸素濃度が3mg/ℓ以下の場合にはSODが低下するが、それより大きければSODに影響しないというものが多い^{15) 22) 30-33)}。これらをチェックするため、Fig. 2の連続式の実験装置で底泥直上水の酸素濃度を逐次変化させてSODへの影響を調べた。SODは次式から求めることができる。

$$-\frac{do_2}{dt} = SOD = Q(C_1 - C_0) / A \quad (1)$$

ここでC₀, C₁ ; それぞれ出入口の酸素濃度 [mg/ℓ] Q ; 流量 [ℓ/d]

A ; 底泥の断面積 [m²] である。

入口の酸素濃度は一定に保っているのので出口の濃度と流量を測定することにより式(1)から SOD が求まる。滞留時間が長いので出口の濃度は底泥直上水のそれと同じであったので図のようにシリンダーに DO 電極 (YSI 57 型) を設置し、マグネチックスターラーで泥を巻き上げない程度にゆっくり攪拌しながら直上水の DO 濃度を測定した。式(1)を変形すると次式が得られる。

$$C_o = -SOD \frac{A}{Q} + C_i \quad (2)$$

もし SOD が酸素濃度 (C_o) に関係なく一定であるならば、 C_o と A/Q の関係をグラフに示せば直線関係が得られるはずである。Fig. 9 にフェノールによる滅菌処理及び未処理の場合の測定結果を示す。

Fig. 9 において滅菌していない場合は底泥直上水の酸素濃度が $2 \sim 3 \text{ mg}/\ell$ 以上では直線関係が得られ、この濃度以上のときは酸素濃度に関係なく SOD が一定であるが、それ以下では酸素濃度の影響を受けていることが分かった。一方滅菌した場合は直線関係が認められず、 $C-SOD$ が酸素濃度の影響を受けることが確認された。これらの関係をより明確にするため SOD と酸素濃度との関係を Fig. 10 に示す。この図において酸素濃度が大きいとき SOD がばらついているが、これは流量増大に伴う誤差によるものである。例えば酸素濃度を $7 \text{ mg}/\ell$ に保って SOD を求める場合 DO メーターの $\pm 0.1 \text{ mg-}O_2/\ell$ の読み取り誤差で SOD が $\pm 0.15 \text{ g}/\text{m}^3/\text{日}$ 変化する。図中の点線は Fig. 9a の直線の勾配から求めたときの SOD の値である。この実験における SOD はビニールチューブやアクリルシリンダーの器壁に付着した微生物による消費が含まれているため、消費速度が現場値より少し大きい傾向がみられた。

滅菌していない場合にも還元物質による酸素消費は存在するが、 $2 \sim 3 \text{ mg}/\ell$ 以上で一定なのは、Fig. 10 から明らかな様に $C-SOD$ が全 SOD に比べかなり速度が遅い為と考えられる。

McDonnell は底泥の酸素消費は、 $0.5 \text{ mg}/\ell$ 以上なら比較的酸素濃度に関係ない微生物呼吸と、酸素濃度に強く依存する藻類、海草、大型底生動物の呼吸の 2 つの部分からなると報告している³¹⁾。一方 Walker ら²⁸⁾ は $C-SOD$ は酸素濃度に対して 1 次反応に従うが、 $B-SOD$ は monod の速度式に従い、ゼロ付近で急激に増大しある濃度でプラトーに達すると述べているが、本調査の実験結果 (Fig. 9) は、彼らの結果をホローしたものとなっている。

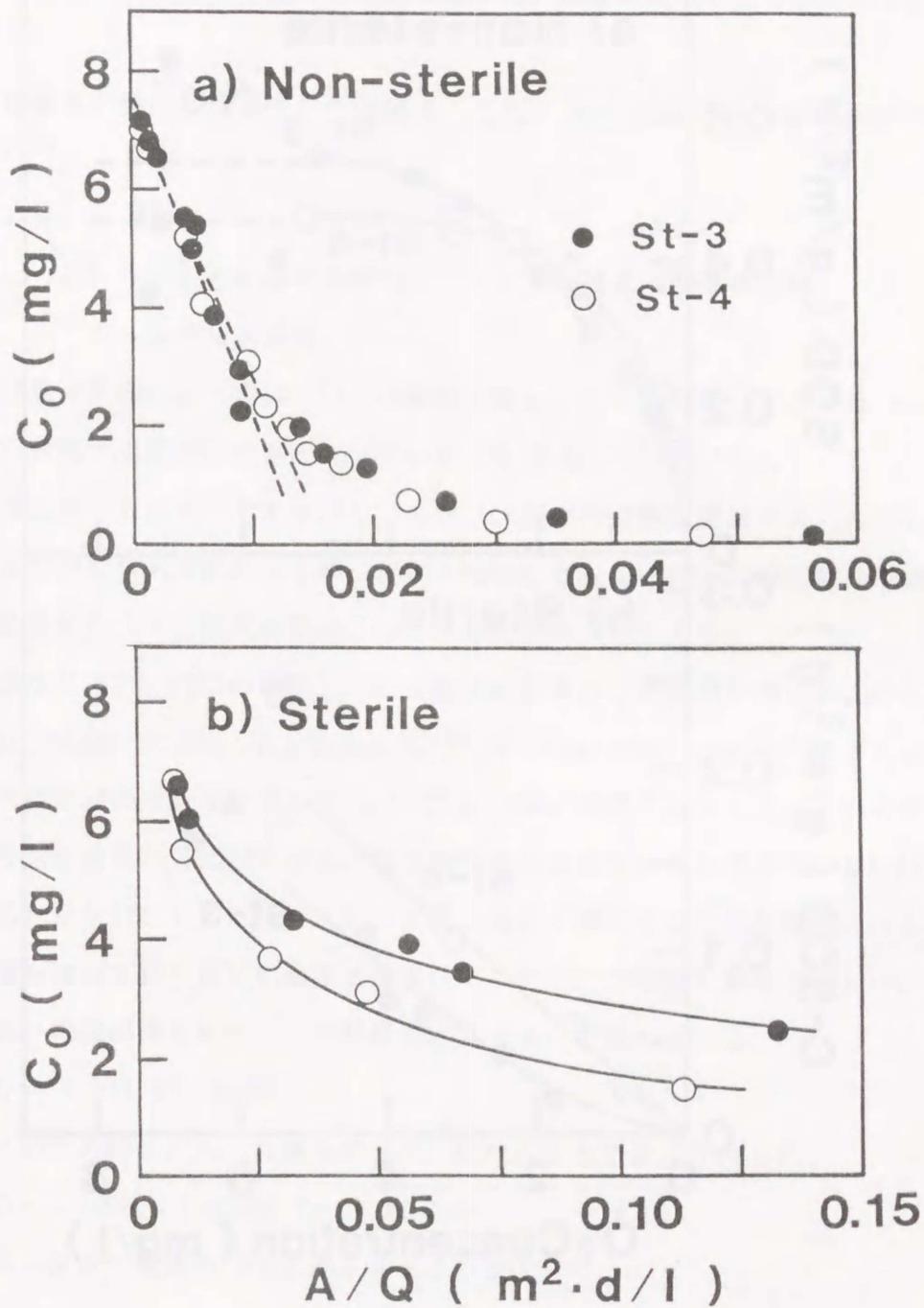


Fig. 9. Relation between A/Q and oxygen concentration of outlet.

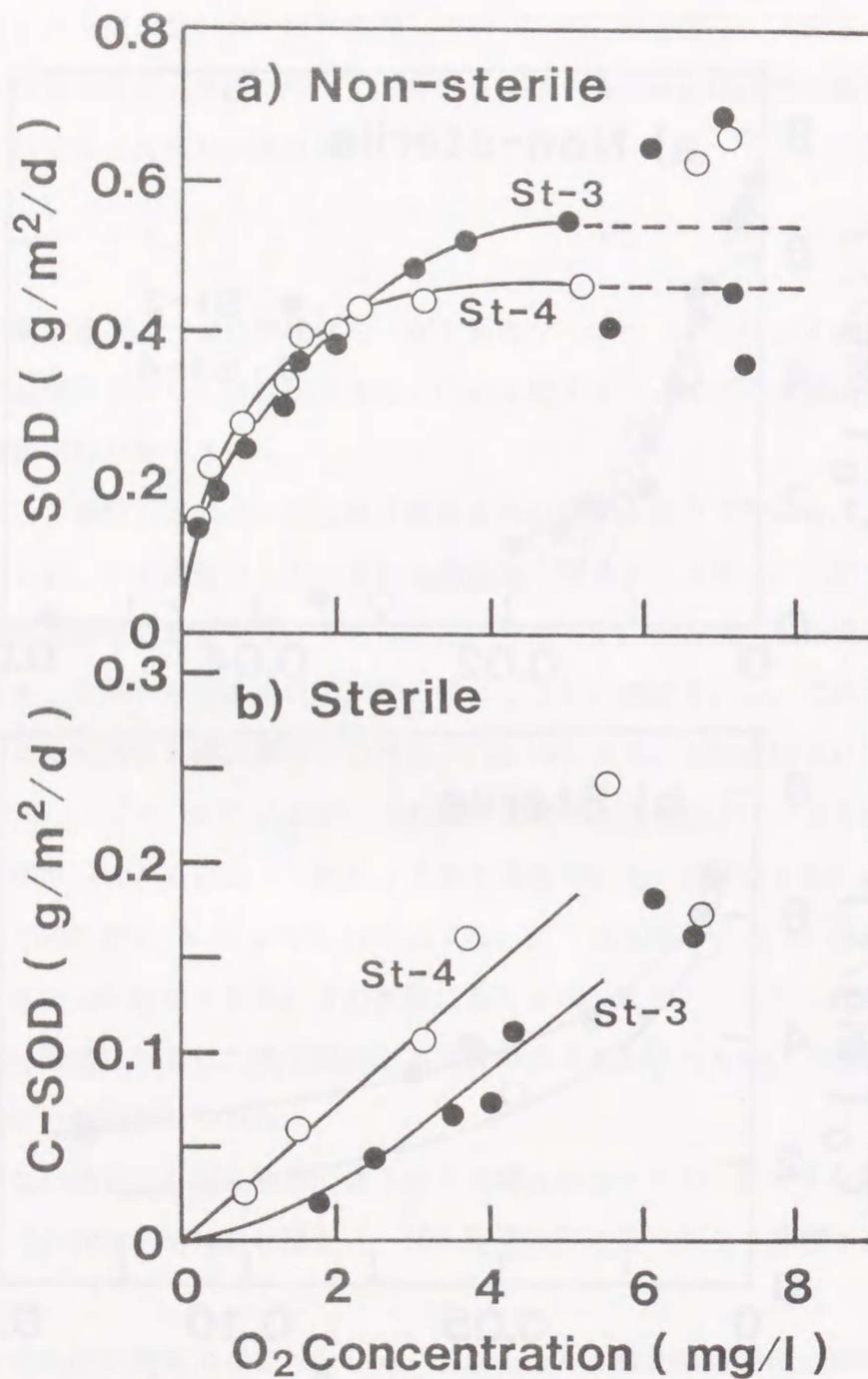


Fig.10. Effects of oxygen concentrations on SOD and C-SOD rates.

a) Non-sterile condition, b) Sterile condition.

3-1-5. 温度

温度はSODの季節変化に最も大きな影響を及ぼす因子である。そこで広島湾におけるSODの季節変化を調べるため同一の底泥を用いて、温度を変化させてSODの変化を測定した。

一般的に温度と酸素消費速度との関係は、次式のVan't Hoff-Arrheniusの式で表わされる^{28) 31)}。

$$k(T) = k_0 \theta^{(T-20)} \quad (3)$$

ここで k_0 , $k(T)$ =それぞれ基準温度20℃, T℃での酸素消費速度定数

θ = 温度補正係数

湾内の泥温は季節により約10~25℃の範囲で変化しているので、ここでは5~30℃の範囲で5℃間隔で温度を変化させてSODの変化を調べた (Fig. 11)。

SODは各温度で2検ずつ測定を行っており、図中の従線は範囲を表わしている。サンプルによりかなりの変動があるが、温度の増加にともないSODの増加傾向が認められた。この結果からSODと温度の関係を示したものがFig. 12である。

式(3)と異なり10~30℃の範囲でSODは温度に比例して直線的な増加が認められた。又、10℃以下では一定となった。Fisherら³³⁾やUchirinら³⁴⁾は15℃以下ではほとんど酸素の消費が認められないことから15℃がSODの閾値であると述べているが、広島湾における測定結果からは10℃付近が微生物呼吸の閾値であると考えられる。Fig. 12から夏(25℃)は冬(10℃)に比べ、SODが約3倍近く増大することが推測される。

5℃の値を除いて10~30℃の範囲で温度(T)とSODの相関を求めると $r = 0.98$ ($n = 5$)と高い相関が得られた。その回帰式は式(4)で表わされる。

$$SOD = 0.014 T - 0.030 \quad (4)$$

回帰式より20℃の時の SOD_{20} の値を式(4)に代入すると次式が得られ、

$$SOD_t = SOD_{20} (0.056 T - 0.12) \quad (5)$$

式(5)から任意の温度のSODを推定することができる。

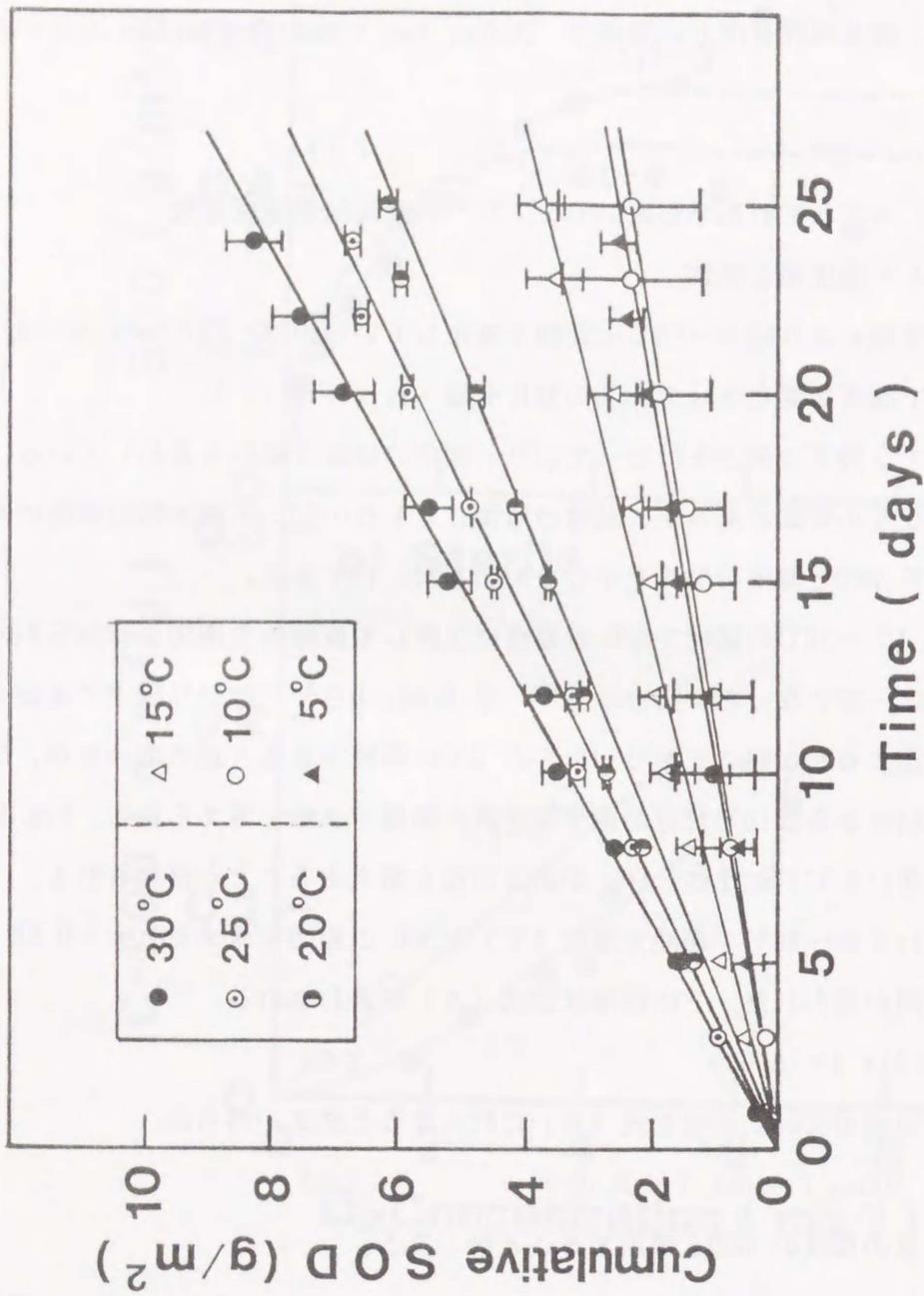


Fig.11. Changes in SOD rates with different temperatures.

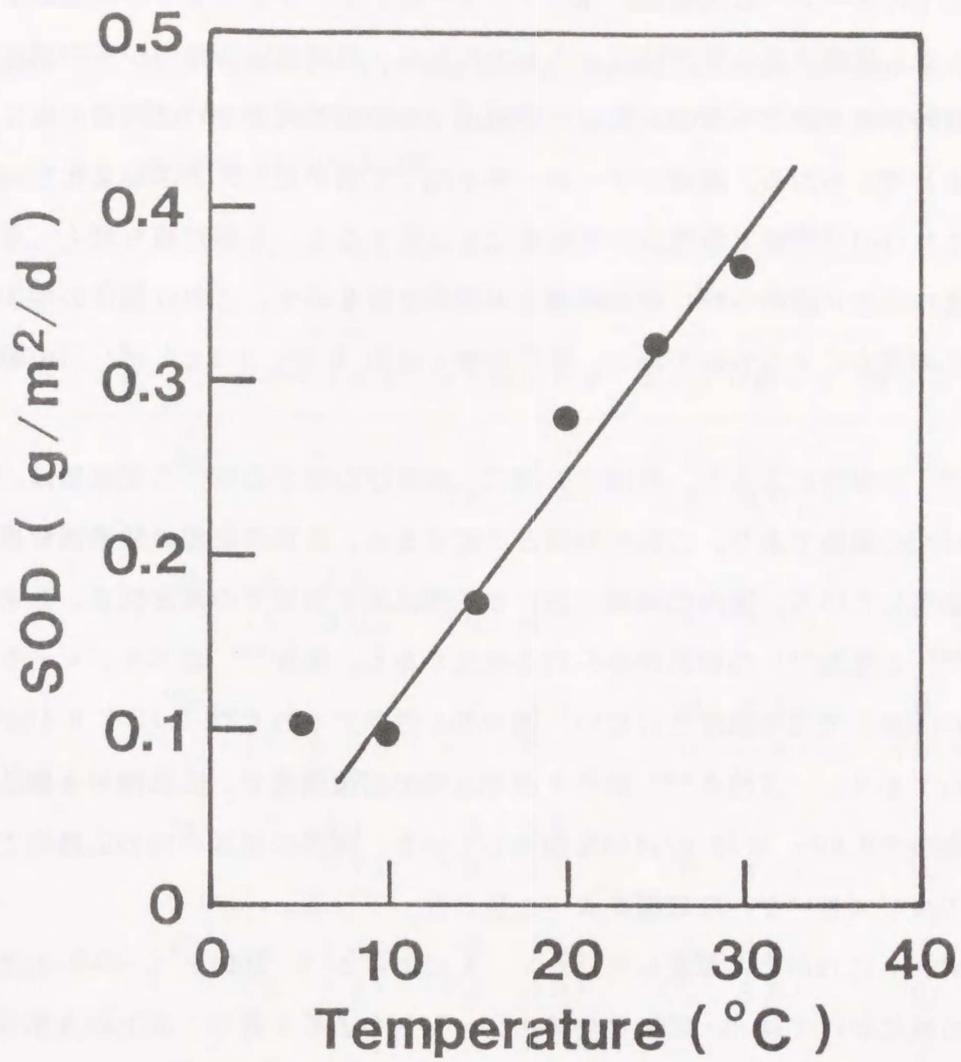


Fig.12. Relationships between SOD rates and temperatures.

3-2. 広島湾北部のSODの特性

湾北部の4地点においてベルジャーとE/BODレシピロメーターで並行して測定を行なったSODの値をTable 2に示す。

現場測定でのデーターの欠測は、DOメーターのトラブルやエビや小魚等の生物の混入³⁵⁾によると推察される異常値によるものである。現場測定のほうが室内測定より少し大きな傾向がみられるものの、底泥及び測定上の変動を考慮すれば両者の値は良く一致していると考えられる。両者のデーターを平均して求めたSODの季節変化をTable 3に示す。これらの平均値で各地点の季節変化を比較すると、冬期が最も低く、夏、秋には2倍程度の増加が認められ、春は両者の中間的な値を示す。これは温度の増加による微生物活性の増大によるものである。年平均値では約0.3~0.4g/m²/日の範囲であった。

著者ら¹⁶⁾の報告によると、外国での河口、湾及び沿岸でのSODの文献値は、0.10~4.56g/m²/dの範囲であり、これらの値と比較すると、広島湾底泥の酸素消費速度は低い部類に該当している。国内の海域における不攪乱泥や現場での測定例は、非常に少なく、楠木³⁶⁾と星加³⁵⁾の報告がみられる程度である。星加³⁵⁾はベルジャーを用いて燧灘(瀬戸内海)で現場測定を行ない、灘中部と西部でそれぞれ0.65と0.41g/m²/dの値を報告しており、一方楠木³⁶⁾はカキ養殖漁場の回復調査で、広島湾の不攪乱コアを用いた実験で0.09~0.73g/m²/dを報告している。両者の値は今回の広島湾での測定値に比べて少し大きい、ほぼ似た値となっている。

次にTable 4に1987年に測定したSt-3, 4におけるB-SODとC-SODの比率を示す。夏から秋にかけては、B-SODが全体の50~70%を占めており、SODの大部分が生物による酸素消費であるのに対し、春及び冬には0~30%にすぎず、C-SODがSODの主たる消費源であることが確認された。

4. 結 論

底泥における有機物の代謝速度や酸素消費のメカニズムを調べるため、広島湾の不攪乱コアを用いて室内実験により、SODに対する環境因子の影響を調べた。さらに現場容器(ベルジャー)と不攪乱泥によるE/BODでの並行測定により、湾内のSODの特性を調べた。その結果、以下の事が明らかになった。

Table 2. SOD rates in the northern Hiroshima Bay measured by bell jar and laboratory E/BOD . Parenthesises represent the values by bell jar.

		SOD (g/m ² /day)			
Site		spring	summer	autumun	winter
St-1	'85	-	0.40 (0.47)	0.51 (0.40)	0.24 (-)
	'86	0.25 (0.35)	- (0.45)	- (0.29)	- (-)
St-2	'85	- (-)	0.45 (0.61)	0.43 (0.53)	0.23 (0.28)
	'86	0.31 (0.37)	0.45 (0.41)	- (0.49)	- (0.20)
St-3	'87	0.26 (0.27)	0.32 (0.30)	0.30 (0.38)	0.20 (0.21)
	'88	0.24 (0.28)	- (0.28)	- (0.48)	- (0.19)
St-4	'87	0.22 (-)	0.37 (0.34)	0.30 (-)	0.10 (-)
	'88	0.27 (0.40)	- (0.48)	- (-)	- (0.20)

- : No data

Table 3. Seasonal variations of SOD in each station.

Site	SOD (g/m ² / day)			
	spring	summer	autumn	winter
St-1	0.30	0.44	0.37	0.25
St-2	0.34	0.48	0.49	0.23
St-3	0.26	0.30	0.41	0.20
St-4	0.28	0.42	0.30	0.15

Table 4. Seasonal variations between B-SOD and C-SOD at St-3,4.
 Parenthesises represent the percentage to SOD.

	Spr.	Sum.	Aut.	Win.
B-SOD	0.06 (23.1)	0.21 (65.6)	0.15 (50)	0 (0)
St-3 C-SOD	0.20 (76.9)	0.11 (34.4)	0.15 (50)	0.21 (105)
SOD	0.26	0.32	0.30	0.20
B-SOD	0 (0)	0.22 (59.5)	0.21 (70)	0.03 (30)
St-4 C-SOD	0.23 (104)	0.15 (40.5)	0.09 (30)	0.07 (70)
SOD	0.22	0.37	0.30	0.10

Unit: [g/m²/day]

1) 底泥層厚はSOD にほとんど影響を与えなかったが、SOD の垂直分布は硫化物の分布に対応して下層で増加を示した。これらの結果は、下層は上層よりも大きな酸素の消費ポテンシャルを有するものの、直接SOD に関与しておらず、SOD は底泥表層のごく薄い層 (0.5 cm以浅) により支配されていることを示唆している。

2) 底泥中の有機物濃度はSOD とはほとんど無関係であったが、還元物質はSOD に影響を与える。しかし、広島湾の底泥表層には酸化層が存在しているため C-SODの絶対速度はそれほど大きくない。

3) 底層水の DO 濃度は、B-SOD と C-SOD とで影響の仕方が異なっていた。すなわち、C-SOD の速度は、明らかに DO 濃度の影響を受けるが、B-SOD の場合は、DO 濃度が 2~ 3mg/l 以下では影響を受けたがそれ以上ではほとんど変化しなかった。

4) 温度 (T) はSOD に対し最も顕著な影響を示す因子で10~30°Cの範囲でSOD は直線的に増加した。両者の関係は次の回帰式で表わされる ; $SOD = 0.014 T - 0.030$

5) 広島湾の SODは年間平均で約 0.3~ 0.4 g-O₂/m²/dの範囲で、夏~秋の間は冬の約2倍程度の値を示した。この増加は温度変化に伴う生物による酸素消費の増大によるものである。このように夏及び秋の酸素消費は B-SOD が主体であるのに対し、冬及び春には還元物質による C-SOD が主たる酸素の消費源であり、季節的に消費の内容が異なっていた。

参 考 文 献

- 1) Pamatmat M.M. (1971): *Limnology and Oceanography*, 16, 536-550.
- 2) Sonzogni W.C., Larsen D.P., Malinver K.W. and Schuldt M.D. (1977) : *Water Research*, 11, 461-464.
- 3) Smith K.L. Jr, White G.A., Laver M.B. and Haugsness J.A. (1978): *Limnology and Oceanography*, 23, 997-1005.
- 4) Smith K.L. Jr, White G.A. and Laver M.B. (1979) : *Deep-Sea Research*, 26A, 337-346.
- 5) Boynton W.R. and Kemo W.M. (1985) : *Marine Ecology-Progress Series*, 23, 45-55.

- 6)Revsbech N.P., Sorensen J., Blackburn T.H. and Lomholt J.P. (1980): *Limnology and Oceanography*, 25, 403-411.
- 7)Reimers C.E., Kalhorn S.R. and Neaison K.H. (1984): *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 903-910.
- 8)Jørgensen B.B. and Revsbech N.P. (1985): *Limnology and Oceanography*, 30, 111-122.
- 9)Lindeboom H.J., and Klerk H.A. (1985) : *Limnology and Oceanography*, 30, 693-698.
- 10)Revsbech N.P., Madsen B. and Jorgensen B.B. (1986): *Limnology and Oceanography*, 31, 293-304.
- 11)Anderson D.Q. (1939): *Journal of Marine Research*, 2, 225-235.
- 12)Edwards R.W. and Rolley H.L.J. (1965) : *Journal of Ecology*, 53, 1-19.
- 13)Oldarker W.H., Burgun A.A. and Pahren H.R. (1968) : *Journal Water Pollution Control Federation*, 40, 1688-1701.
- 14)Ogunrombi J.A. and Dobbins W.E. (1970) : *Journal Water Pollution Control Federation*, 42, 538-552.
- 15)Bowman G.T. and Delfino J.J. (1980): *Water Research*, 14, 491-499.
- 16)Seiki T., Izawa H. and Date E. (1989): *Water Research*, 23, 219-228.
- 17)Pamatmat M. M. and Banse K. (1969): *Limnology and Oceanography*, 14, 250-259.
- 18)Martin D.C. and Bella D.A. (1971) : *Journal Water Pollution Control Federation*, 43, 1865-1876.
- 19)Hargrave B.T. (1972a): *Oikos* 23, 167-177.
- 20)Edberg N. and Hofsten B.V. (1973): *Water Research*, 7, 1285-1294.
- 21)James A. (1974): *Water Research*, 8, 955-959.
- 22)Campbell P.J. and Rigler F.H. (1986) : *Canadian Journal of Aquatic Science*, 43, 1340-1394.
- 23)Yamane Y. and Kawabata T. (1976): *The Journal of Hygienic Chemistry*, 22, 312-315.
- 24)Bulleid N.C. (1984) : *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 19, 15-25.
- 25)Wang W. (1980): *Water Research*, 14, 603-612.

- 26)Hargrave B.T.(1972b) : Verhandlungen der Internationalen Vereinigung fur Theoretische und Angewandte Limnologie, 1 8, 134-139.
- 27)Barcelona M.J.(1983) : Water Research, 1 7, 1081-1093.
- 28)Walker R.R. and Snodgrass W.J.(1986) : Journal of Environmental Engineering Division, ASCE, 1 1 2, 25-43.
- 29)Hargrave B.T.(1978): Journal Fisheries Research Board of Canada, 1621-1628.
- 30)Fillos J. and Molof A.H.(1972):Journal Water Pollution Control Federation, 5 3, 644-662.
- 31)Chiaro P.S. and Burke D.A.(1980) : Journal of Environmental Engineering Division, ASCE, 1 0 6, 177-195.
- 32)Wang W.(1981) : Water Research, 1 5, 475-482.
- 33)Fisher T.R., Carlson P.R. and Barber R.T.(1982) : Estuarin, Coastal and Shelf Science, 1 4, 101-116.
- 34)Uchrin C.G. and Ahlert W.K.(1985) : Water Research, 1 9, 1141-1144.
- 35)Hoshika A.(1989): Japan Journal of Water Pollution Research, 7, 423-430.
- 36)Kusuki Y.(1981): Bulletin of Hiroshima Fiseries Experimental Station, 1 1, 1-100.

4-3節 湾沿岸域における底泥の代謝分解に伴う栄養塩類の再生

1. 緒 言

水域における栄養塩の収支及び挙動を求める上において底泥からの溶出の果す役割は重要である。Nixon ら¹⁾や Fisher ら²⁾は浅い沿岸域では底泥における代謝が栄養塩類の主たる供給源であると述べている。ナラガンセット湾では底泥からの栄養塩の移動はある期間では水中存在量の約 80 %に及んでいる¹⁾。又、北海の調査では沿岸域で1次生産に必要な量の 60 ~100 %、沖合で 30 ~50%を占めており³⁾、チェサピーク湾では 10 ~40%と報告されている⁴⁾。

底泥からの栄養塩類の溶出速度を求めるのには色々な方法がある。よく行なわれている方法の1つは室内実験で底泥コアをインキュベートし、水中の濃度変化を測定する方法であり、その中で、酸素濃度や温度等の溶出に影響を及ぼす因子が検討されている⁵⁻¹³⁾。Bengston¹²⁾や Welchら¹³⁾はダイバーションによる湖沼への下水排水の削減効果を調べるため室内溶出実験を行ない、泥からの溶出量が大きいため水質が回復するのに時間がかかる事を指摘している。

他の方法として底泥間隙水中の栄養塩濃度のプロファイルから溶出フラックスを求める方法もある。Berner¹⁴⁻¹⁷⁾や Lerman¹⁸⁻¹⁹⁾は底泥中での物質の挙動を調べるため各種イオンの垂直分布を底泥中での有機物やイオンの拡散、分解、吸着、解離等を考慮して数学的に表わした。Vanderborghtら²⁰⁻²²⁾も同様のモデルを用いて海水-底泥間のシリカや窒素の代謝に関する物質移動を推定している。拡散による溶出フラックスはFickの第1法則に従い、底泥表層付近の間隙水と底層水の濃度勾配に支配される。間隙水中のイオンの分布からこれらの関係を用いて計算されたフラックスも多く報告されている²³⁻³⁰⁾。また、その際問題となる底泥中のバルクの拡散係数についても多くの研究が行われている³¹⁻³⁴⁾。

第3の方法は底層水中で測定される物質のマスバランスから求める方法であるが、これは底層水中における物質の移動や反応を正確に求めることが難しいので数値の信頼性に問題がある³⁵⁾。

最後の方法は、実験室では現場と状態が異なっている可能性があるため、底泥上にチャンバーを置いて現場で直接溶出フラックスを求めようとするものである^{2) 36-39)}。

Freedmanら⁴⁰⁾ や McCaffreyら⁴¹⁾ はこれら各種の方法で求めた溶出フラックスを比較してそれぞれの値が良く一致していると報告している。

この調査の目的は、広島湾沿岸域における栄養塩の溶出フラックスとSODの季節変化や年間平均速度を現場測定結果から推定することである。又、同時に室内実験や間隙水のプロファイルから溶出速度を推定し、それらの比較検討も行なった。

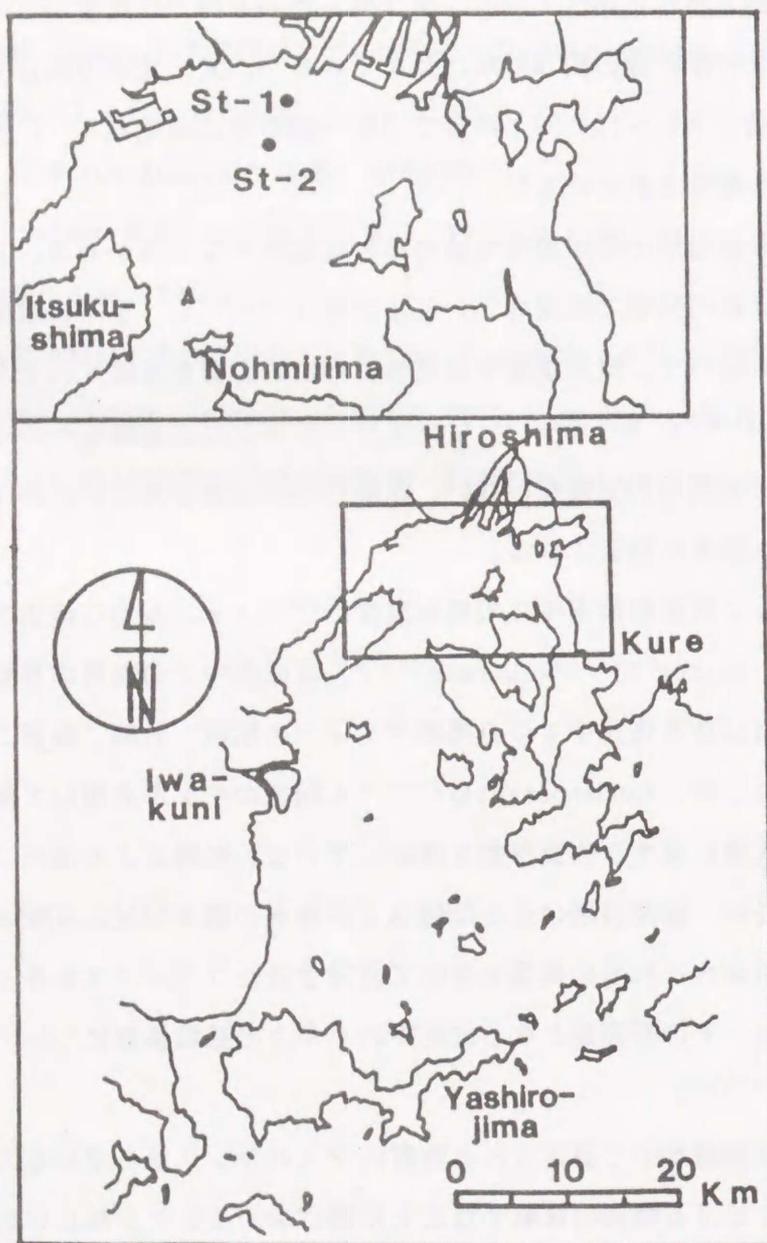


Fig. 1. Map of Hiroshima Bay and sampling stations.

2. 調査方法

2-1. 調査地点

広島湾 (Fig. 1)は瀬戸内海の西部に位置し、東西に約30km南北に約50kmの楕円型の湾である。湾内は厳島と能美島で北部と南部に2分され、出口は屋代島により閉鎖された海水交換性の悪い水域である。湾の面積は約1000km²であり、湾北部は約150 km²、平均水深は約18 mである。今回調査を行なったのは広島湾北部沿岸域の2地点 (St-1,2)で水深は約12 mと14 mである。

2-2. 調査方法

現場測定容器 (ベルジャー) をまる1日底泥上に設置し、容器内の栄養塩及び酸素濃度の変化を2年間 (1985年夏~1986年冬) にわたり各季節ごとに測定した。容器は肉厚10mmの亚克力製で、内径300 mmで高さが235 mmである (Fig. 2)。容器が泥のなかにもぐり込まないようにするためシリンダーの下の端から50mmの位置にフランジが取り付けられている。底泥上の容器の容積は約 12.6 ℓである。容器内にはそれが下降する時には開いたままになっており、底泥上に着地すると自動的に閉じる可動性のフタが取り付けられている。そのフタに温度補正の DO 電極 (YSI製57型) が付いており、マグネティックスターラーで泥を巻き上げないようにゆるく攪拌してSOD の測定を行なった。容器内部の水による酸素消費を補正するため底層水を採取し、それを 300mlの褐色 BOD瓶に入れて現場に吊し、修正ウィンクラー法で1日間の水の酸素消費を測定した。容器内の水は2~4 時間の間隔でガラス製の注射器を用いてサンプリングチューブ (内径1 mm) を通じて約 50 ml採取し、船上で 0.45 μmのメンブランフィルターで濾過し、クロロホルムを数滴添加して実験室に持ち帰り分析を行なった。

一方、現場溶出時に2地点でダイバーにより2種類の亚克力チューブで、それぞれ3本ずつセディメントコアを採取した；1つは(110 φ × 500mm) のロングシリンダーで、もう1つは室内でのSOD 測定用のショートシリンダー(105 φ × 180mm) である。ロングシリンダーから押し出されたコアは 5~20mm間隔にスライスされ船上で遠心分離して間隙水と泥とに分けられた。間隙水は0.45μmのメンブランフィルターで濾過し、泥は 105℃で乾燥して分析を行なった。残り2本のロングコアのうち1つは、ORP プロファイル測定に使用し、もう1本は現場の温度及びDO濃度で室内溶出実験を行なった。

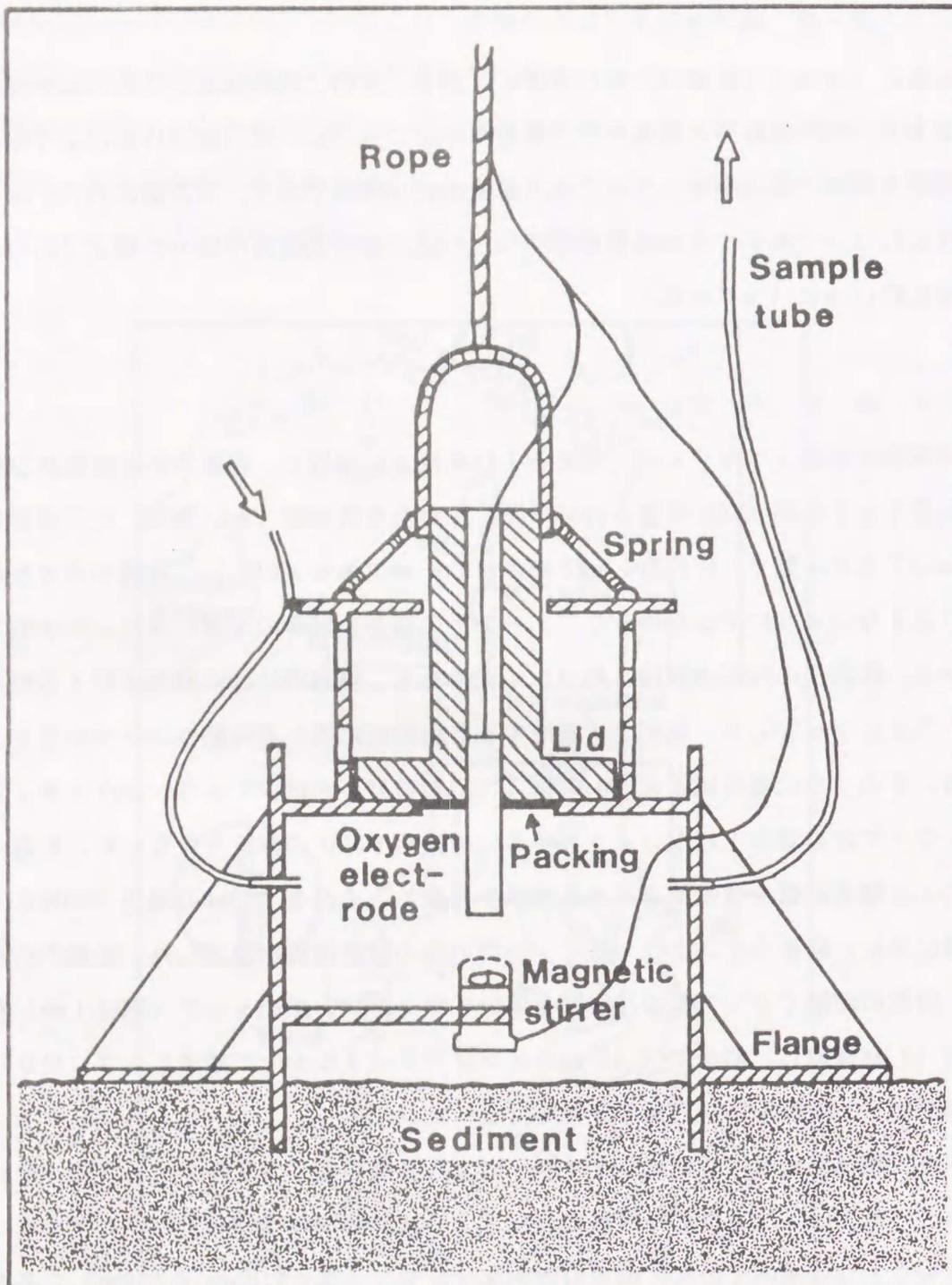


Fig. 2. Schematic diagram of the *in situ* chamber.

Table 1. Analytical methods for water and sediments

	Parameter	Analytical method	Instrument
Released and interstitial water	Total N	Instrument analysis	Yanagimoto Co. model TN-7
	Total P	Koroleff (1976)	Technicon Co. Autoanalyzer II
Mud particle	DIN	Colorimetry	Autoanalyzer II
	DIP	Colorimetry	Autoanalyzer II
	TOC	Instrumental analysis	Yanagimoto Co. CHN corder MT-2
	Total N	Instrumental analysis	CHN corder MT-2
	Total P DIP	Andersen (1976) Colorimetry after boiling extraction with 6N hydrochloric acid	Autoanalyzer II Autoanalyzer II
	Redox potential	Platinum electrode	TOA Electric Ltd PH meter HM 20 B

2-3. 分析 方 法

採取した水及び泥はTable 1の方法で分析を行なった。

3. 結 果 及 び 考 察

3-1. 広島湾の水質及び底質特性

1978年に瀬戸内海に排水のCOD 総量規制が導入され、広島湾でも陸上から流入する有機汚濁負荷はかなり削減されたものの、湾内の水質は依然として改善の傾向が認められない。これは水域の富栄養化が主な原因であると考えられる。広島湾は瀬戸内海でも最も海水の交換性が悪い閉鎖的な湾である⁴⁴⁾。それに加えて近年沿岸域の都市化が進んで栄養塩類の流入負荷が増大したことにより富栄養化が徐々に進行してきた。湾北部は島により二重に閉鎖され湾奥から広島市や周辺の都市排水が流入しており特に富栄養化の著しい水域である。湾北部の水質は各季節において規則的な周期性が認められる。透明度は冬に6~8 m前後の値を示すが、夏には2 m 近くまで低下し最も悪いときには0.5 m 以下になることもある。Chl-a は夏に10~20mg /ℓに増加し、透明度の低下が植物プランクトンの増殖に起因していることを示している。

このような水域の富栄養化を反映して底泥の有機汚染も進行してきた。塩沢らにより瀬戸内海全域の底質調査が行なわれているが、広島湾北部は瀬戸内海でも最も高濃度な有機汚泥が堆積している水域であると指摘されている⁴⁵⁾。底質の性状は潮流が卓越している厳島と能美島の間以外はすべてシルトである。Table 2 は、湾北部10地点の底質の概要を示している。沖合に比べ沿岸域のほうが多少汚染されている傾向があるものの全体的には湾内全体がほぼ均質なシルトである。

Table 2. Characteristics of sediments in North Hiroshima Bay

Parameter	Mean	Range
IL (%)	12.2	11.0-13.4
TOC (mg/g)	22	20-28
Total S (mg/g)	0.22	0.07-0.48
Total N (mg/g)	2.4	2.0-2.8
Total P (mg/g)	0.61	0.57-0.63

3-2. 底泥及び間隙水中のN, Pの垂直分布

泥の性状は2地点ともシルトで、底泥表層に茶色がかった2~3 mmの酸化層が確認されたが泥色はSt-2に比べSt-1の方が少し黒味がかっていた。底泥中のTOC, TN, TPについては季節的な変化はほとんどないと考えられるので代表として1986年1月のデータをFig. 3に示す。2つの地点間の差はあまり見られなかった。一般的には鉛直方向の分布は、泥-水界面で最も濃度が高くなると考えられるがFig. 3aでは1~2cm層が最も高濃度を示した。これは底引き網が表層を攪乱しているためと推察される。また広島湾の沿岸域では昔からイカダによるカキの養殖が盛んで、底泥表層部にカキガラが散乱している。そのため同一地点で採泥しているにもかかわらず時期により分布がかなり異なっていることもあった。しかし全体的な傾向としては、深度とともに濃度が指数的に減少する傾向が見られた。Fig. 3bはそれらの比率の変化を示すが、C/N, C/P比共下層で増加が認められた。C/N比は分解性の違いに起因するものと思われる緩やかな増加を示したが、C/P比は表層部で変化が大きく、特にSt-1においてその傾向が顕著であった。これは底泥表層へのリン酸の吸着が関係しているものと考えられる^{4) 46-51)}。

これらの化学組成の分布に対してORPの分布は、底泥又は底層水中の温度や酸素濃度の変化に伴って春から夏にかけて酸化層が減少し、秋から冬にかけて増加するという顕著な季節変化を示した(Fig. 4)。間隙水中の栄養塩の垂直分布は変動を示し、特に表層の10cm層においてその傾向が顕著である(Fig. 5)。これは、上で述べたような表層部での外的な攪乱や異物混入の他に生物攪乱やガス生成の影響によるものと考えられる。間隙水中の栄養塩濃度はORPの分布から分かるように底泥が嫌気状態になる夏、秋において増加が認められる。リン酸は10~20cm層においてピークを示す。一方、DINは大部分がNH₄-Nとして存在しており、St-1では夏、秋の最大濃度が春、冬にくらべて約3倍程度増大している。NO₃-N, NO₂-NはNH₄-Nより1及び2オーダー小さい値であり、共に酸素が底層へ供給される秋以降表層で増加が認められる。

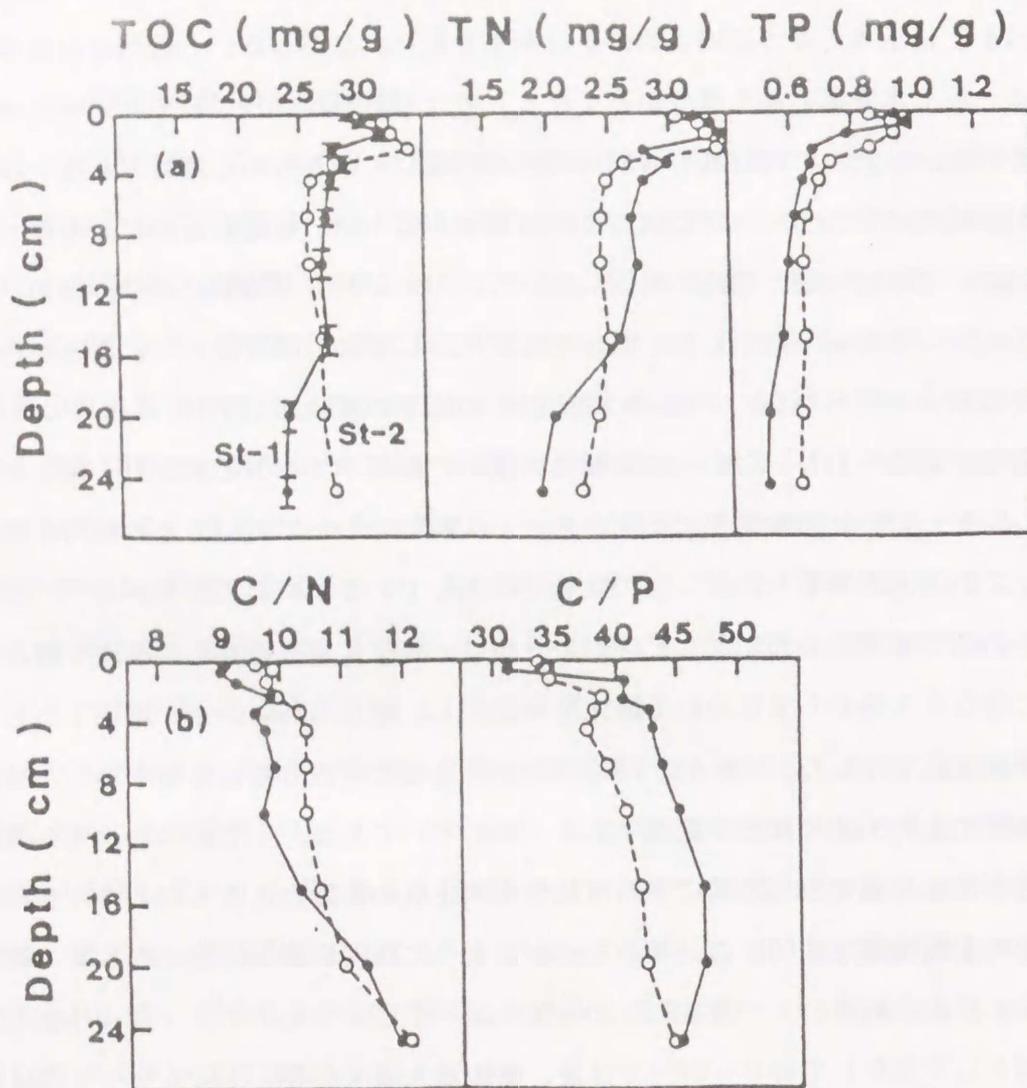


Fig. 3. (a) Vertical distribution of total organic carbon, total nitrogen and phosphorus (TOC, TN, TP) in sediments at two stations in January 1986. (b) Vertical changes of the their component ratio. ●, St-1; ○, St-2.

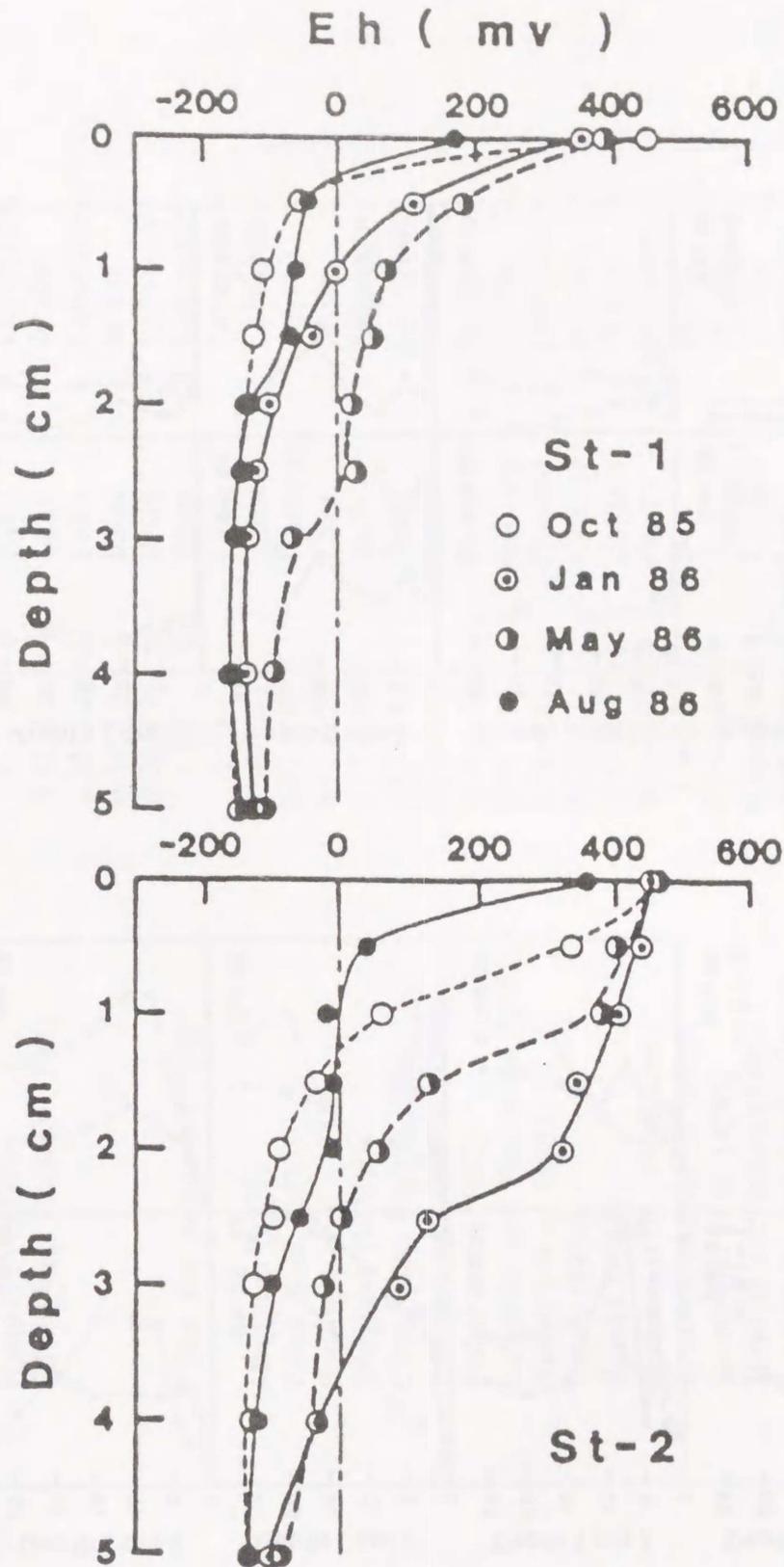


Fig. 4. Seasonal changes of ORP profiles in sediment.

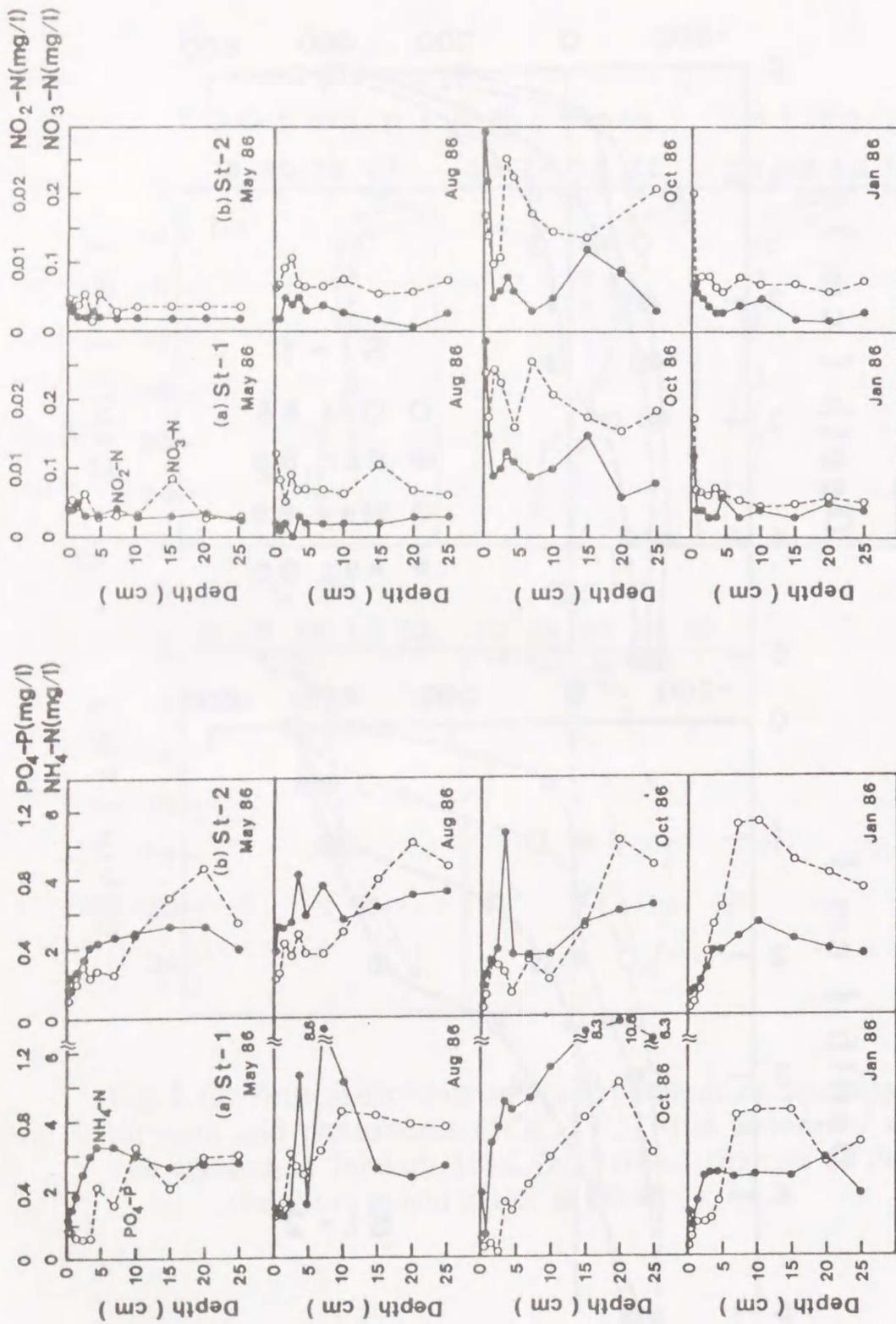


Fig. 5. Seasonal changes of nutrient profiles in interstitial water at St-1(a) and St-2(b).

Table 3. Summary of sediment oxygen demand rates from literature

Investigator	SOD		Sediment	Method
	(g/m ² /day)			
Pamatmat and Banse (1969)	0.13-1.28		Offshore	<i>In situ</i>
Hargrave (1972a)	1.3		Lake	Laboratory
Hargrave (1972b)	0-1.2		Lake	Laboratory
Edberg and Hofsten (1973)	0.43-2.6		Lake	<i>In situ</i>
	0.21-1.5		Lake	Laboratory
	0.31-1.4		River	<i>In situ</i>
	0.26-1.2		River	Laboratory
Fillos and Swanson (1975)	1.87		River	Laboratory
	1.73		Lake	Laboratory
Jørgensen (1977)	0.38-2.33		Coastal	Laboratory
Polak <i>et al.</i> (1977)	0.71-3.41		Harbour	<i>In situ</i>
Sonzogni <i>et al.</i> (1977)	0.12-0.22		Lake	<i>In situ</i>
Hargrave (1978)	0.10-0.89		Bay	Laboratory
Chiario and Burke (1980)	0.13-3.82		River	Laboratory
Bowman and Delfino (1980)	0.22-0.57		Lake	Laboratory
Fisher <i>et al.</i> (1982)	0.35-1.34		Estuary	<i>In situ</i>
Callender and Hammond (1982)	0.51-2.69		Estuary	<i>In situ</i>
Nedwell <i>et al.</i> (1983)	0.76-1.85		Coastal	Laboratory
Balzer (1984)	0.12-0.31		Coastal	<i>In situ</i>
Bulleid (1984)	0.38		Estuary	<i>In situ</i>
Reimers <i>et al.</i> (1984)	0.01-0.027		Ocean	Diffusive
Boynton and Kemp (1985)	1.6-2.3		Bay	<i>In situ</i>
Hammond <i>et al.</i> (1985)	0.35-1.47		Bay	<i>In situ</i>
Nowicki and Nixon (1985b)	0.36-4.56		Coastal	<i>In situ</i>
Lindeboom and Sandee (1985)	1.96-2.66		Lake	Diffusive
Jørgensen and Revsbech (1985)	0.85-3.07		Bay	Diffusive
Uchrin and Ahlert (1985)	0-2.43		River	<i>In situ</i>
Moniwa (1986)	0.2-1.2		River	Laboratory

3-3. 底泥の酸素消費速度

Table 3 に各手法で測定されたSOD の文献値を示すが、0 ~ 4.6 g/m²/dayの範囲に分布している。

広島湾北部で測定した現場容器内の酸素濃度の変化を Fig. 6に示すが、時間とともに直線的な減少が認められる。St- 2 の8月のデータはトラブルが生じたため途中で中断した。コントロールとして底泥直上水の酸素消費を測定したが -0.004 ~ 0.001 g/m²/dayの範囲で SOD測定の際には無視できる。一方ショートシリンダーに約7 cmの厚さで採取したコアは実験室で光を遮断して現場温度でレシピロメーター (Oceanography製 Model E/BOD) を用いて 20 ~ 40日間インキュベートを行なった。その累積酸素消費量は直線的な増加を示した (Fig. 7)。図中の点線は塩化第2水銀で処理を行なった化学的酸素消費で、実線はトータル消費を表わす。Hargrave^{5,3)} は化学的SOD はトータルSOD の 10 ~ 30%にすぎないと述べているが、Wang^{6,8)} はSOD の主要成分は生物学的なものではなく化学的のものであり、その中でも鉄が支配的であると述べている。我々の実験では化学的SOD はトータルSOD の約 2~4 割程度を占めていたが、塩化第2水銀が硫化水素と反応するので化学的消費を低く見積もっている可能性もある。

2つの方法で求めたSOD の比較が Table 4に示されている。現場測定値の方が少し大きい両者は大むね一致している。SOD の範囲は 0.20 ~ 0.61 g/m²/dayで Table 3の文献値と比較して妥当な値であると考えられる。消費速度の季節変化は泥温が上昇する夏、秋に増加が見られ、冬や春に比べ 2~3 倍大きくなっているが予想していたほど差は見られなかった。また地点間の差は全く見られなかった。

Table 4. The SOD rates in the coastal area of Hiroshima Bay

Season	St-1 (g/m ² /day)		St-2 (g/m ² /day)		
	<i>In situ</i>	Laboratory	<i>In situ</i>	Laboratory	
Spring	(a)	—	—	—	
	(b)	0.35	0.25	0.37	0.31
Summer	(a)	0.47	0.40	0.61	0.45
	(b)	0.45	—	0.41	0.45
Autumn	(a)	0.40	0.51	0.53	0.43
	(b)	0.29	—	0.49	—
Winter	(a)	0.24	—	0.28	0.23
	(b)	—	—	0.20	—

(a) August 1985—February 1986; (b) May 1986—February 1987.
—: No data.

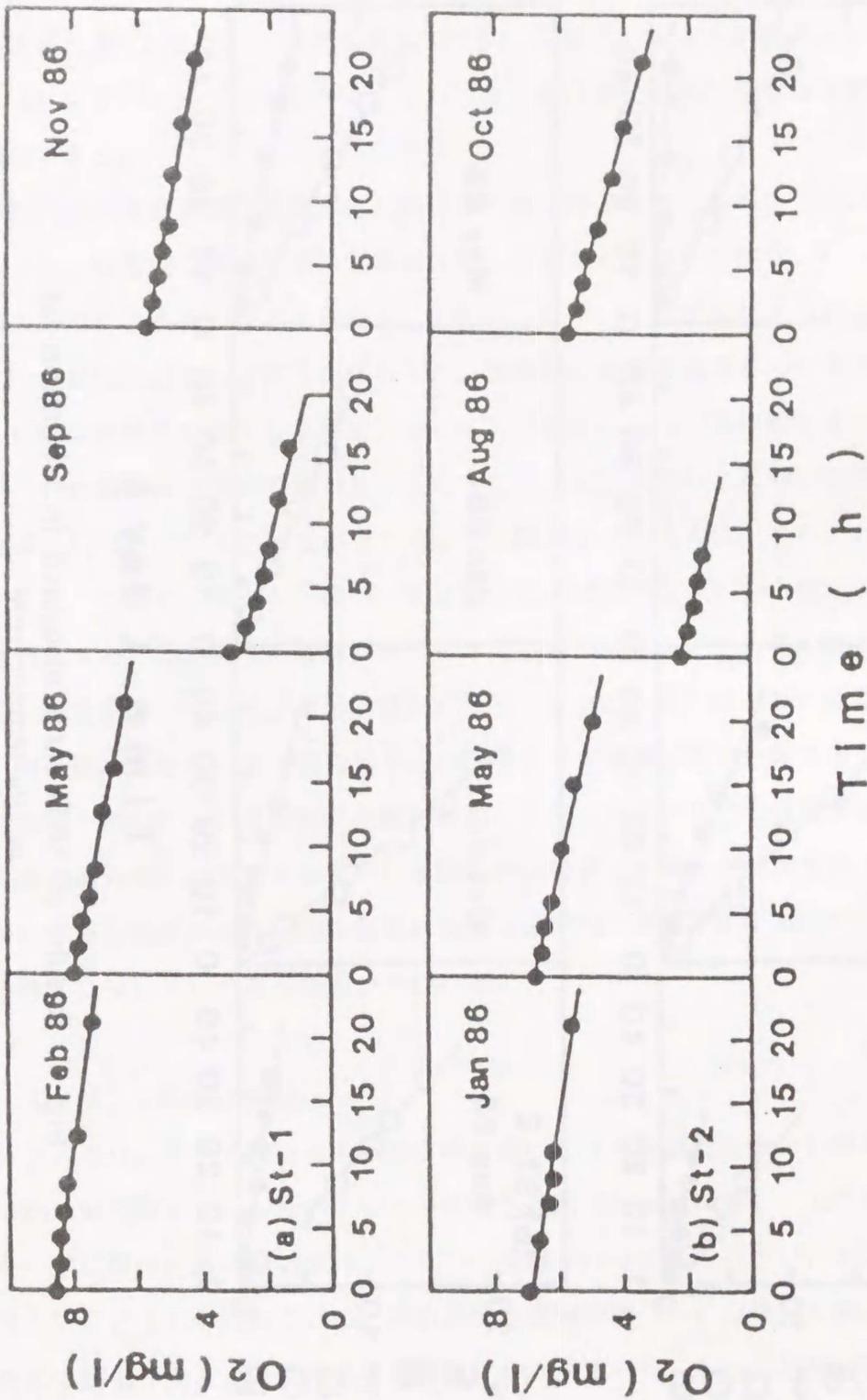


Fig. 6. Results of oxygen concentration decrease in the benthic chamber during each season at St-1(a) and St-2(b).

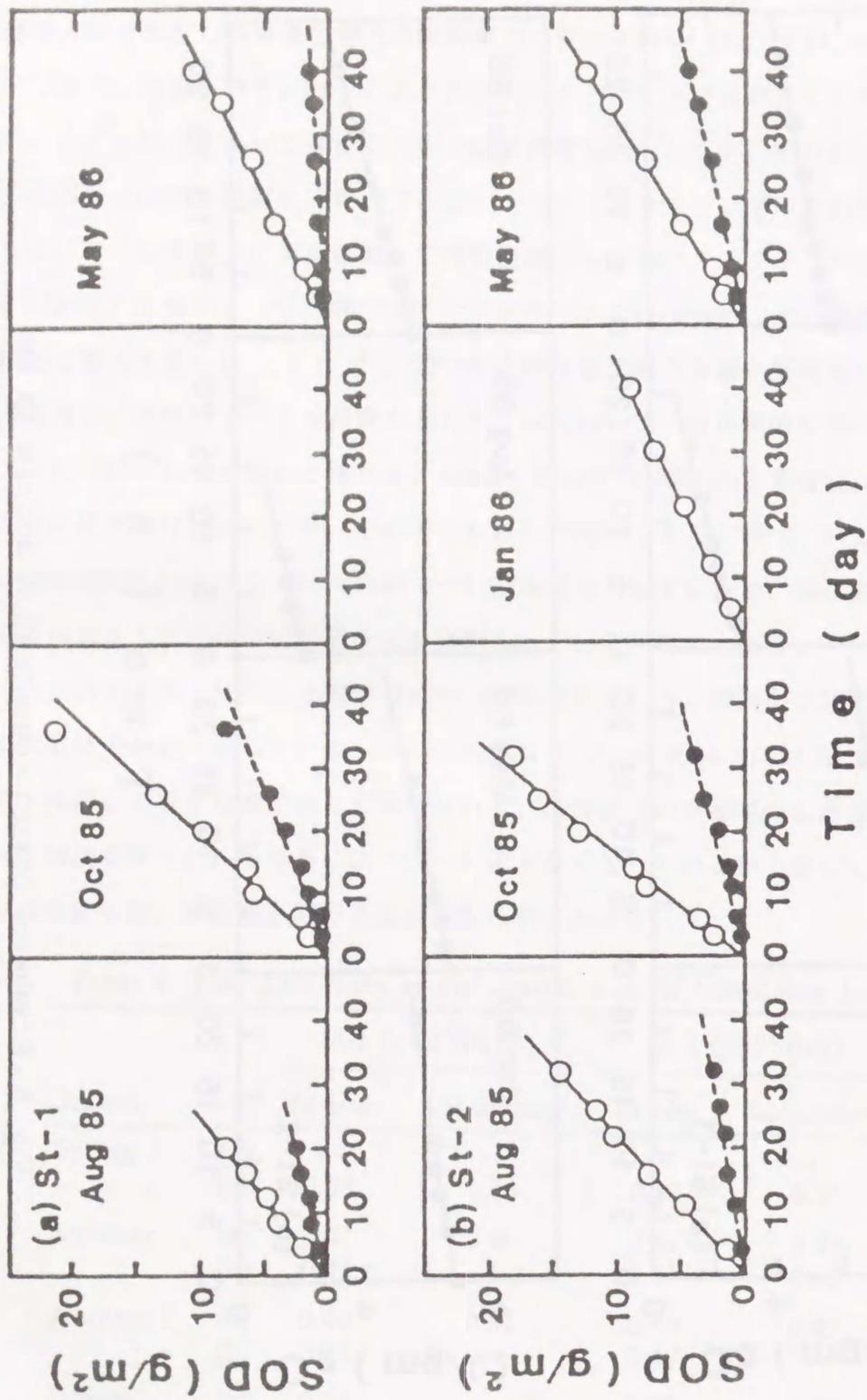


Fig. 7. Results of SOD rates measured in laboratory at *in situ* temperature.

3-4. 底泥からの栄養塩溶出フラックス

3-4-1. 現場溶出

容器内の水をサンプルチューブから採取すると反対側のチューブから容器内に底層水が供給される (Fig. 2)。1日の現場実験で約1ℓ近くの底層水が供給されるが容器の容積 (12.6 ℓ) に比べると小さく、それによる濃度変化の相対誤差は1割以下であるから無視できる。

容器内の形態別窒素の濃度変化において、増加が認められるのは、 $\text{NH}_4\text{-N}$ だけである (Fig. 8)。容器内の他の形態の窒素がほとんど変化しないことから、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の増加は泥からの溶出によるものと考えられる。またリンについても増加が見られるのはDIPのみでDOPの変化はほとんど見られなかった。容器内の栄養塩濃度もSOD測定と同様時間とともにほぼ直線的に変化している (Fig. 9)。1985年の夏だけ指数的な変化となっているが、これは容器の設置に問題があったと考えられる。すなわち現場に容器を設置する際注意深く行なわないと表層泥が巻き上がり初期の変化が過大に生ずることが分かった。

そこで、これらのデータについては後半の直線部 (点線) から溶出フラックスの推定を行なった。溶出速度はDIN、DIPとも夏が最も大きく、冬、春はほとんど認められない。秋は窒素については夏と同様高い値を示したが、リンは1986年のSt-2だけ高く、他は低い値を示した。広島湾では9月頃から表層部で海水の鉛直混合が開始され徐々に深度を増して11月以降に全層にわたって混合が生ずる⁷⁰⁾。底泥表層に酸素が搬ばれて酸化還元電位が増加するとDIPは酸化層に吸着され溶出が抑制される。Fig. 9の結果から10月が底泥からリンが供給される限界の時期であり、DINとDIPで溶出が抑制される時期に少しズレがある様子が伺われる。

3-4-2. 室内溶出実験

ロングシリンダーで採取し実験室に持ち帰ったコアは光を遮断し現場温度、酸素濃度で約10日間インキュベートした。底層水は約20cmほど残し、上ブタをして酸素濃度を一定に保つために空気でバッキした。実験はバッチ式で行ない、システムの詳細は井澤ら⁷¹⁾により示されている。溶出速度は実験開始4~5日後から減少する傾向を示したので溶出フラックスは始めの直線部分から推定した。4~5日目以降の速度の低下は実験室では現場のように有機質な懸濁物質の連続的な補給がないためであろうと考えられる。

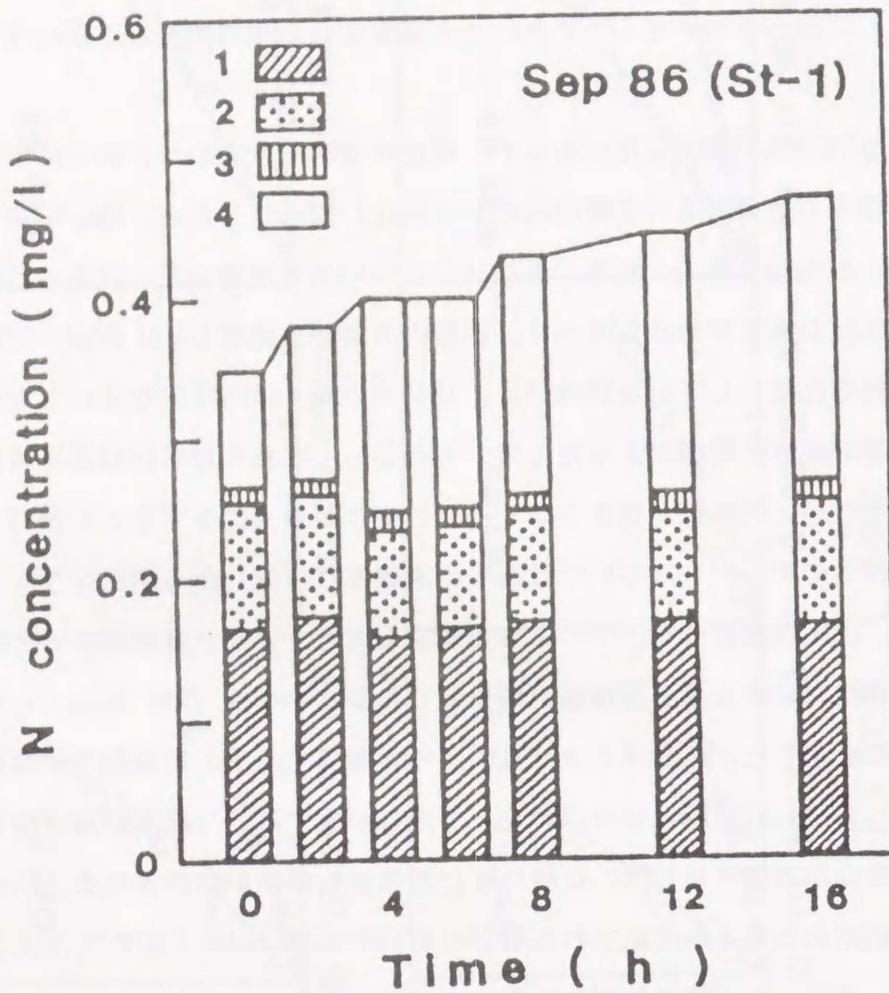


Fig. 8. Concentration changes in each element of dissolved nitrogen in the benthic chamber. (1) DON; (2) NO₃-N; (3) NO₂-N; (4) NH₄-N.

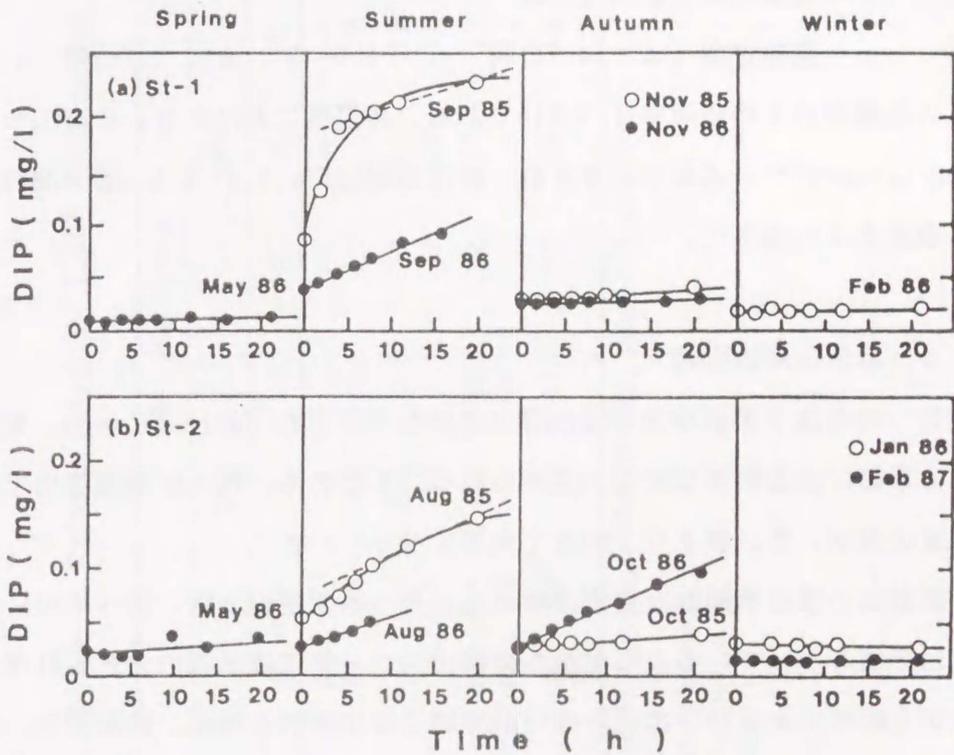
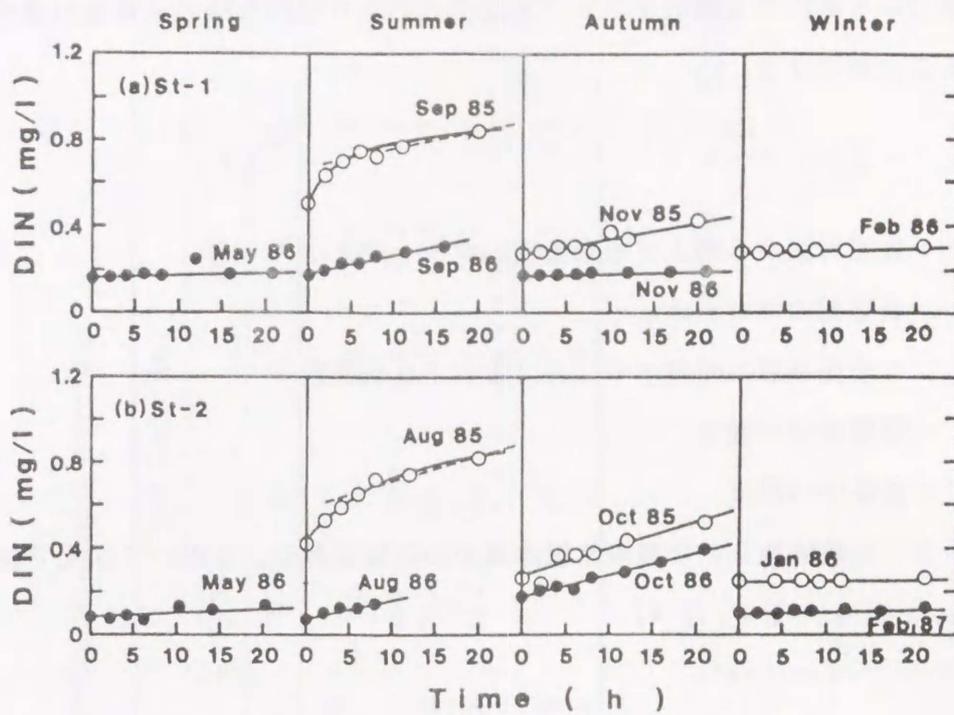


Fig. 9. Changes of nutrient concentrations in the benthic chamber during each season at St-1(a) and St-2(b).

3-4-3. 拡散フラックス

底泥表層から溶出する拡散フラックスは次式により間隙水中の栄養塩の濃度勾配から推定することができる。

$$F = -\phi D_s \frac{dc}{dz} \quad 1)$$

ここで F = 底泥界面から溶出する栄養塩のフラックス

ϕ = 表層泥のポロシティー

D_s = 底泥表層の間隙水中における分子拡散係数

C = 間隙水中の濃度

Z = 底泥中の深度

底泥バルクの拡散係数 D_s は無限希釈溶液中の拡散係数 D_0 を用いて次式で表わされる

$$D_s = D_0 / (\phi \cdot f) \quad 2)$$

$$f = 1 / \phi^m \quad 3)$$

ここで D_0 = 無限希釈溶液中での拡散係数

f = 表層泥の抵抗決定係数

m = 実験定数 ($\phi \geq 0.7$ の時 $m = 2.5 \sim 3$; $\phi < 0.7$ の時 $m = 2$)

調査地点の表層泥の平均空隙率は 0.916 である。各温度における D_0 (HPO_4^{2-} , NH_4^+) は Li and Gregory⁷²⁾ の式から計算され、濃度勾配は Fig. 7 の 0.5cm 層の間隙水と底泥直上水の濃度差から求めた。

3-4-4. 溶出速度の比較

これら 3 つの方法で求めた栄養塩の溶出速度をそれぞれ Table 5 に示す。現場及び室内実験では季節による顕著な変化が認められる。すなわち、例えば現場溶出では窒素、リンとも夏の方が、冬、春より 1 桁近く大きくなっている。

一方、拡散法の値は季節的な変化はほとんど見られず他の 2 法と比べて DIN は高目、DIP は低目の値となっている。底泥からの溶出フラックスは水深の大きい外洋などでは分子拡散が支配的であるが、水深の浅い沿岸域では生物的な攪乱、気泡発生、未知の反応等の影響が無視できない^{35) 41) 73)}。これらのほかに前述したように底泥表層の外的攪乱も加わっており、この様な底泥では間隙水の垂直分布から溶出フラックスを求めることは困難ではないかと考えられる。

Table 5. Release fluxes of DIN, DIP across the sediment-water interface

Season	St-1 (mg/m ² /day)									St-2 (mg/m ² /day)								
	DIN			DIP			DIN			DIP			DIN			DIP		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Spring	(a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(b)	8.3	6.3	52.8	1.5	1.5	2.9	8.7	9.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Summer	(a)	36.1	28.8	40.5	10.9	9.3	1.6	53.7	39.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(b)	41.6	12.8	41.1	14.8	4.0	1.6	35.0	10.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Autumn	(a)	31.5	18.5	60.5	2.6	2.7	1.7	53.6	23.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(b)	7.9	—	70.2	1.5	—	1.2	39.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Winter	(a)	8.3	5.1	43.5	0.7	0.4	1.4	2.8	1.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(b)	—	—	—	—	—	—	3.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(a) August 1985—February 1986; (b) May 1986—February 1987.

A: *in situ* method.

B: laboratory method.

C: diffusive method.

—: No data.

これに対して、現場と室内測定ではFig. 10で見られる様に一定の相関関係が存在するが、回帰式から現場の値の方が室内実験値より約2倍程度大きいことが分かる。Table 5の結果から地点間の差はSOD同様認められなかった。

Table 6に現場測定から求められた溶出フラックスの文献値を示す。測定値がかなりバラついているが、これは色々な性状の泥が含まれているためである。マイナスの値は砂質のデーターであり、栄養塩類の底泥への吸着を表わしている。Table 6の値と比較して広島湾北部の実測値はほぼ妥当なものであると考えられる。

3-5. 広島湾北部における栄養塩類の年間溶出量の推定

各季節ごとの溶出フラックスの2地点の平均値をTable 7に示す。これらの値からDIN, DIPの年間溶出量はそれぞれ8.1及び2.0g/m²/yrと推定される。一方、広島湾の水中懸濁物の堆積速度は窒素、リンがそれぞれ約14, 3g/m²/yrと推測されている⁷⁰⁾。これらの調査結果の比較から、底泥に堆積した懸濁物は底泥中での分解により無機化され窒素は57%、リンは67%が再び水中に回帰するものと推察される。底泥からの水中への窒素の移行はこの他脱窒も考えられるので、今後さらに検討を行なう予定である。

4. 結 論

広島湾北部沿岸域での間隙水や溶出フラックスの調査から以下のことが分かった。

1) 夏には底泥からの栄養塩の溶出が生じやすい状態が形成される；すなわち、泥温が上昇し、深層水の酸素濃度が減少して底泥表層の酸化層及び酸化還元電位が減少するため、夏から秋にかけて間隙水中の栄養塩濃度が増加する。

2) 間隙水中の栄養塩はほとんど無機態(DIN, DIP)で、DINは主にアンモニアの形態で存在しており、現場での溶出結果もそれを反映したものとなっていた。

3) 広島湾沿岸域のSOD値は0.20~0.61g/m²/dayの範囲で、地点間の差はみられなかったが泥温が上昇する夏は冬より2~3倍大きい値が観測された。

4) 底泥からの栄養塩の溶出フラックスを3つの方法で比較した結果、現場と室内実験では季節変化が認められたが、拡散法では季節変化が認められず、値も他の2法とは異なっていた。現場と室内実験値との間には一定の相関関係が認められたが、値は現場の方が2倍程度大きかった。

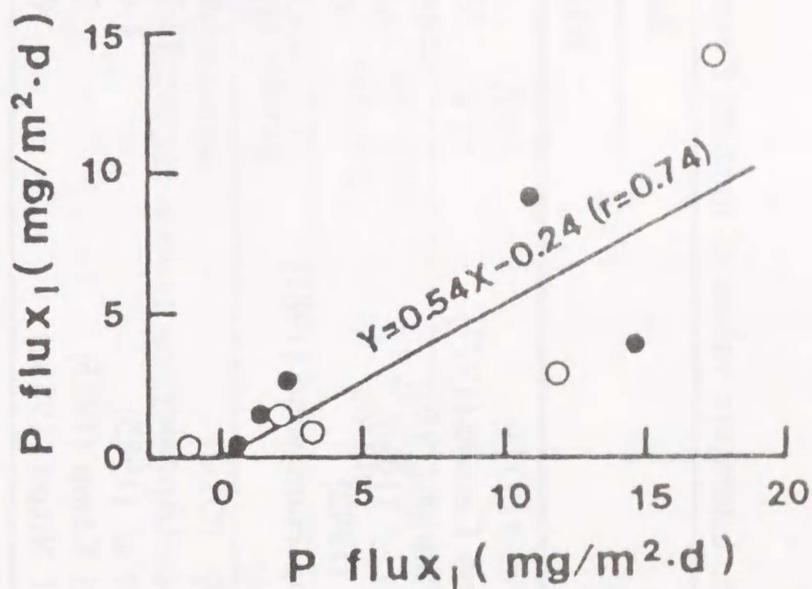
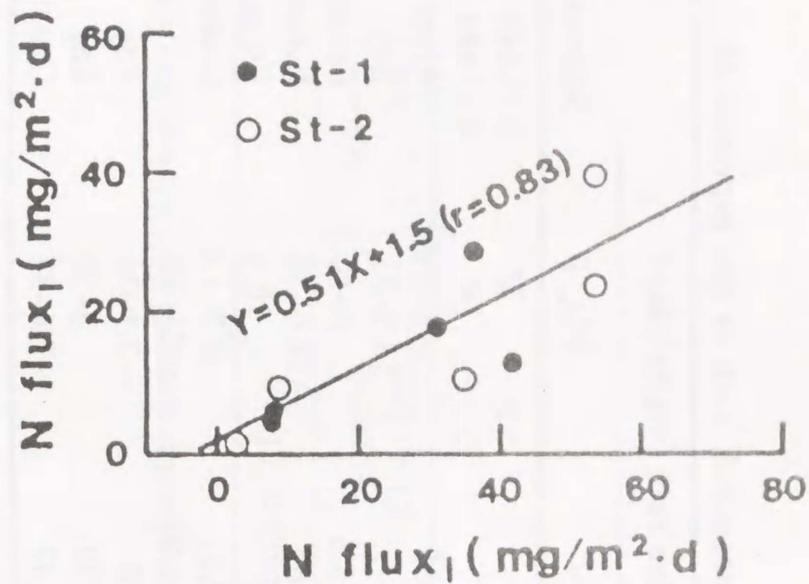


Fig. 10. Relationship of nutrient fluxes between *in situ* and laboratory measurements. Subscripts i and l represent *in situ* and laboratory, respectively. X and Y in the figure represent nutrient fluxes measured from those experiments.

●, St-1; ○, St-2.

Table 6. Literature values of nutrient fluxes measured from *in situ* experiments

Investigator	Release rate (mg/m ² /day)			Sediment
	NH ₄ -N	PO ₄ -P		
Sonzogni <i>et al.</i> (1977)	—	7*		Lake
Freedman and Canale (1977)	35.1	19		Lake
Chiaro and Burke (1980)	-44-505	-8-138†		River
McCaffrey <i>et al.</i> (1980)	37.8	15.5-21.7		Bay
Fisher <i>et al.</i> (1982)	0-75.6	0-10.5		Estuary
Callender and Hammond (1982)	-43-365	-18.6-56		Estuary
Bulleid (1984)	31.2	10.5		Estuary
Balzer (1984) (Oxic)	1.9-9.3‡	0.5-1.0		Coastal
(Anoxic)	22.7-36.9‡	21-23		
Hammond <i>et al.</i> (1985)	1.4-70	-3.1-39		Bay
Boynton and Kemp (1985)	7-230	3-30		Bay
Nowicki and Nixon (1985a)	0-147	-7.4-37		Coastal

*Total P; †dissolved P; ‡dissolved inorganic N.

Table 7. Release fluxes from benthic sediment of the coastal area of Hiroshima Bay on a seasonal basis

Element	Release rate (mg/m ² /day)			
	Spring (Apr.-Jun.)	Summer (Jul.-Sep.)	Autumn (Oct.-Dec.)	Winter (Jan.-Mar.)
DIN	8.5	41.6	33.1	4.9
DIP	1.9	13.8	5.9	0.1

5) 栄養塩の溶出速度の季節変化はSOD より顕著で、夏は冬、春より1桁近く大きな溶出速度が観測された。しかし地点間の差はSOD 同様見られなかった。

6) 現場測定から推定した沿岸域の年間の溶出量は、窒素が $8.1 \text{ g/ m}^2/\text{yr}$ 、リンが $2.0 \text{ g/ m}^2/\text{yr}$ で、これは底泥上に堆積する懸濁物の沈降フラックスの6~7割に相当している。

参 考 文 献

- 1) Nixon S.W., Oviatt C.A. and Hale S.S. (1976) The 17th Symposium of the British Ecological Society (Edited by Anderson J.M. and MacFadden A.), pp. 269-283, Blackwell, Oxford.
- 2) Fisher T.R., Carlson P.R. and Barber R.T. (1982) *Estuar. Coast. mar. Sci.* 14, 101-116.
- 3) Billen G. (1978) *Estuar. Coast. mar. Sci.* 7, 127-146.
- 4) Boynton W.R. and Kemp W.M. (1985) *Mar. Ecol. prog. Ser.* 23, 45-55.
- 5) Austin E.R. and Lee G.F. (1973) *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 45, 870-879.
- 6) Fillos J. and Swanson W.R. (1975) *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 47, 1032-1041.
- 7) Nielsen L.K. (1975) *Verh. int. Verein. theor. angew. Limnol.* 19, 1057-1065.
- 8) Banoub M.W. (1975) *Verh. int. Verein. theor. angew. Limnol.* 19, 1263-1271.
- 9) Gunnison D., Brannon J.M., Smith I. Jr, Burton G.A. Jr and Preston K.M. (1980) *Wat. Res.* 14, 1529-1532.
- 10) Bates M.H. and Neafus N.J.O. (1980) *Wat. Res.* 14, 1477-1481.
- 11) Mawson S.J., Gibbons H.L. Jr, Funk W.H. and Hartz K.E. (1983) *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 55, 1105-1110.
- 12) Bengston L. (1975) *Verh. int. Verein. theor. angew. Limnol.* 19, 1107-1116.
- 13) Welch E.B., Spyridakis D.E., Shuster J.I. and Horner R.R. (1986). *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 58, 92-96.
- 14) Berner R.A. (1964) *Geochim. cosmochim. Acta* 28, 1497-1503.
- 15) Berner R.A. (1974) *The Sea* (Edited by Goldberg E. D.), Vol. 5, pp. 427-450, Wiley, New York.
- 16) Berner R.A. (1975) *Am. J. Sci.* 275, 88-96.

- 17) Berner R. A. (1977) *Limnol. Oceanogr.* 22, 781-786.
- 18) Lerman A. (1975) *Am. J. Sci.* 275, 609-635.
- 19) Lerman A. (1977) *The Sea* (Edited by Goldberg E. D.), Vol. 6, pp. 695-738,
Wiley, New York.
- 20) Vanderborght J. P. and Billen G. (1975) *Limnol. Oceanogr.* 20, 953-961.
- 21) Vanderborght J. P., Wollast R. and Billen G. (1977_a) *Limnol. Oceanogr.* 22,
787-793.
- 22) Vanderborght J. P., Wollast R. and Billen G. (1977_b) *Limnol. Oceanogr.* 22,
794-803.
- 23) Morse J. W. (1974) *J. Geophys. Res.* 79, 5045-5048.
- 24) Norton S. A. and Sassevill D. R. (1975) *Verh. int. Verein. theor. angew. Limnol.*
19, 372-381.
- 25) Glass G. E. and Poldoski J. E. (1975) *Verh. int. Verein. theor. angew. Limnol.*
19, 405-420.
- 26) Toth D. J. and Lerman A. (1977) *Am. J. Sci.* 277, 465-485.
- 27) Kamiyama K. (1979) *Jap. J. Limnol.* 40, 176-184.
- 28) Thefry J. H. and Presley B. J. (1982) *Geochim. cosmochim. Acta* 46,
1715-1762.
- 29) Raaphorst W. and Brinkman A. G. (1984) *Wat. Sci. Technol.* 17, 941-951.
- 30) Kaspar H. F., Asher R. A. and Boyer I. C. (1985) *Estuar. coast. shelf Sci.* 21,
245-255.
- 31) McDuff R. E. and Ellis R. A. (1979) *Am. J. Sci.* 279, 666-675.
- 32) Krom M. D. and Berner R. A. (1980) *Limnol. Oceanogr.* 25, 327-337.
- 33) Ullman W. J. and Aller R. C. (1982) *Limnol. Oceanogr.* 27, 552-556.
- 34) Officer C. B. (1982) *Estuar. coast. shelf Sci.* 14, 459-464.
- 35) Hammond D. E., Fuller C., Harmon D., Hartman B., Korosec M., Miller L. G.,
Rea R., Warren S., Berelson W. and Hargers. W. (1985) *Hydrobiologia* 129,
69-90.
- 36) Sonzogni W. C., Larsen D. P., Malueg K. W. and Schuldt M. D. (1977) *Wat. Res.*
11, 461-464.

- 37) Chiaro P. S. and Burke D. A. (1980) J. Envir. Engng Div. Am. Soc. Engrs
106, 177-195.
- 38) Nowicki B. L. and Nixon S. W. (1985_a) Estuaries 8, 182-190.
- 39) Nowicki B. L. and Nixon S. W. (1985_b) Mar. Ecol. Prog. Ser. 22, 21-30.
- 40) Freedman P. L. and Canale R. P. (1977) J. Envir. Engng Div. Am. Soc. civ.
Engrs. 103, 233-244.
- 41) McCaffrey R.J., Mayers A.C., Davey E., Morrison G., Bender M., Luedtke N.,
Cullen D., Froelich P. and Klinkhammer G. (1980) Limnol. Oceanogr. 25,
31-44.
- 42) Koroleff K. (1976) Methods of Sea Water Analysis (Edited by Grasshoff K.),
pp. 117-181, Chemie, New York.
- 43) Andersen J. M. (1976) Wat. Res. 10, 329-331.
- 44) Ueshima H., Hashimoto E., Yamasaki M. and Takarada M. (1984) Proceedings of
the 31st Japanese conference on Coastal Engineering, pp. 665-669.
- 45) Shinozawa T., Kawana K., Hoshika A., Tanimoto T. and Takimura O. (1979)
Reports of the Government Industrial Research Institute, Chugoku, 4,
1-24.
- 46) Li W. C., Armstrong D.E., Williams J. D. H., Harris R. F. and Syers J. K.
(1972) Soil Sci. Am. Proc. 36, 279-285.
- 47) Khalid R. A., Patrick W. H. Jr and Gambrell R. P. (1978) Estuar. coast. mar.
Sci. 6, 21-35.
- 48) Theis T. L. and McCabe P. J. (1978) Wat. Res. 12, 677-685.
- 49) Carignan R. and Flett R. J. (1981) Limnol. Oceanogr. 26, 361-367.
- 50) Crosby S. A., Millward G. E., Butler E. I., Turner D. R. and Whitfield M.
(1984) Estuar. coast. self Sci. 19, 257-270.
- 51) Kawashima M., Tainaka Y., Hori T., Koyama M. and Takamatsu T. (1986) Wat.
Res. 20, 471-475.
- 52) Pamatmat M. M. and Banse K. (1969) Limnol. Oceanogr. 14, 250-259.
- 53) Hargrave B. T. (1972_a) Oikos 23, 167-177.

- 54) Hargrave B. T. (1972_b) Verh. Internat. Verein. theor. angew. Limnol. 18, 134-139.
- 55) Edberg M. and Hofsten B. V. (1973) Wat. Res. 7, 1285-1294.
- 56) Jørgensen B. B. (1977) Limnol. Oceanogr. 22, 814-832.
- 57) Polak, J. and Haffner, G. D. (1978) Wat. Res. 12, 205-215.
- 58) Hargrave B. T. (1978) J. Fish. Res. Bd Can. 35, 1621-1628.
- 59) Bowman G. T. and Delfino J. J. (1980) Wat. Res. 14, 491-499.
- 60) Callender E. and Hammond D. E. (1982) Estuar. coast. shelf Sci. 15, 395-413.
- 61) Nedwell D. B., Hall S. E., Anderson A., Hagstrom A. F. and Lindstrom E. B. (1983) Estuar. coast. mar. Sci. 17, 169-179.
- 62) Balzer W. (1984) Limnol. Oceanogr. 29, 1231-1246.
- 63) Bulleid N. C. (1984) Estuar. coast. shelf Sci. 19, 15-25.
- 64) Reimers C. E., Kalhorn S., Emerson S. R. and Neaison K. H. (1984) Geochim. cosmochim. Acta 48, 903-910.
- 65) Lindeboom H. J. and Sandee A. J. J. (1985) Limnol. Oceanogr. 30, 693-698.
- 66) Jørgensen B. B. and Revsbech N. P. (1985) Limnol. Oceanogr. 30, 111-122.
- 67) Uchirin C. G. and Ahlert W. K. (1985) Wat. Res. 19, 1141-1144.
- 68) Moniwa T. (1986) Jap. J. Wat. Pollut. Res. 9, 231-238.
- 69) Wang W. (1980) Wat. Res. 14, 603-612.
- 70) Seiki T., Date E. and Izawa H. (1985) Jap. J. Wat. Pollut. Res. 8, 304-313.
- 71) Izawa H. and Seiki T. (1983) Hiroshima-ken Kankyo Senta Kenkyu Houkoku 5, 72-76.
- 72) Li Y. H. and Gregory S. (1974) Geochim. cosmochim. Acta 38, 703-714.
- 73) Reimers C. E. and Smith J. K. L. (1986) Limnol. Oceanogr. 31, 305-318.

4-4節 結 語

広島湾における底泥からの栄養塩の溶出量及び溶出機構を解明するため、底泥中の有機物の分解と栄養塩の溶出実験の両面から研究を展開した。その結果について節ごとに要約を行なった。

第2節においては、まず底泥中の有機物の分解、すなわち酸素消費(SOD)の機構を把握するため、室内実験により物理、化学的な環境因子の影響を調べ、次いで現場及び室内実験によりSODの季節変化を検討した。SODの測定は一般的に室内測定のものが多いが、その際層厚によりSODが変化する可能性があるため、採泥層厚を5段階に変化させて比較を行なったが層厚の違いによる有意差は認められなかった。しかし任意の深度を表層にしてSODを測定し、その垂直分布を求めると、還元物質の影響により下層の方が大きな値を示した。これらの結果は、下層の方が表層に比べてより高い酸素消費ポテンシャルを有しているが直接SODには関与しておらず、SODは0.5cm以浅の薄い層により決定されていることを示唆していた。また酸素の消費源として底泥中の有機物や還元物質の影響を調べたが、後者は影響を示したが前者はほとんど影響しないことが明らかになった。環境因子の中で最も大きな影響を示したのは泥温で、10~30℃の範囲でSODはほぼ直線的に変化すること、10℃以下では生物的消費がほとんど生じないこと等も明らかになった。またフェノールで処理することにより化学的な消費(C-SOD)と生物的な消費(B-SOD)とに分けて酸素消費速度を比較した結果、酸素濃度に対して前者は1次反応、後者はmonodタイプの反応に従っており、消費機構が異なっていることを指摘した。現場及び室内測定によるSODの季節変化から、湾内のSODは年間平均で0.3~0.4 g/m²/日であり、季節的に速度及び消費の内容が異なることが明らかとなった。すなわちSODは夏から秋にかけて増大し冬の約2倍程度の値を示した。この速度の増大は、すべてB-SODの増加によるものであり、夏~秋にかけては、B-SODが全体の50~70%を占めており、SODの大半が生物による酸素消費であるのに対し、春及び冬には0~30%にすぎずC-SODが主たる消費源となっていた。

第3節においては、現場型の溶出測定器(ベルジャー)を用いて栄養塩の溶出速度を測定し、湾内底泥からの栄養塩溶出量の季節特性や年間溶出量の定量的な把握を行なう

とともに、トラップ捕集実験から求めた懸濁物の堆積速度との物質収支について検討を行なった。また現場溶出（現場法）と並行して室内溶出実験（室内法）や間隙水中の栄養塩の垂直分布（拡散法）からも溶出量を求め、測定方法の比較検討も行なった。

現場法はベルジャーを底泥上に設置し、底層水を囲い込んで濃度の経時変化から溶出速度を求める方法であるが、濃度変化が見られたのは間隙水中の主成分でもある $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ だけであり、底泥からの溶出がこれらの形態で生じていることが確認された。

各季節ごとに3つの手法で並行測定して求めた溶出量を比較すると、現場法、室内法では窒素、リンとも泥温が高い夏の方が冬、春より1桁大きい値を示すのに対し、拡散法では季節的な変化はほとんど見られなかった。底泥からの栄養塩の溶出は外洋などでは間隙水からの拡散フラックスが支配的であるが、広島湾のような内湾では懸濁態有機物の堆積速度が大きく、水-底泥界面での分解が大きな割合を占めることや、底生生物による攪乱や漁網の底引き等による外的な攪乱が大きいため、間隙水中の栄養塩の濃度勾配から溶出フラックスを推定することは困難であると考えられる。

一方、現場法と室内法との間には有意な相関関係が存在したが、室内法に比べ現場法の方が、窒素、リンとも約2倍程度大きな溶出速度を示した。この違いの原因は明らかでないが、室内法の場合、底泥コアを採取後、実験室まで運搬したり、搬入して現場条件（温度、酸素濃度）に設置するまで時間を要する等の理由により、厳密には現場と状態が異なっている可能性がある。

次に、SOD と溶出速度との季節変化の比較を行なうと、SOD では夏と冬で2倍程度の差が見られたのに対し、溶出速度では、1桁近い変化が認められた。SOD の季節変化が溶出速度の変化にくらべて小さいのはSOD が化学的な消費と生物的な消費を含んでいる為であり、底泥表層の有機物の代謝分解を支配しているのは、主として好気性微生物による酸素消費である。そこで、酸素消費の季節変化をB-SOD に限定して、酸素消費と溶出速度の季節変化の割合を比較すると、両者の関係はほぼ対応しているものと考えられた。

広島湾における栄養塩の年間溶出量を現場法の値を採用して推定したところ、窒素では $8.1 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ 、リンでは $2.0 \text{ g/m}^2/\text{yr}$ の値が得られた。これらの値とトラップ捕集量から求めた懸濁態窒素、リンの堆積速度とを比較することにより、懸濁物の堆積フラックスの60~70%が底泥中で無機化、再生されてふたたび水中へ溶出回帰していることが明らかとなった。

第 5 章

総 括

第5章 総括

本論文は、琵琶湖、霞ヶ浦等の湖沼や瀬戸内海の環境汚染で近年社会的に問題となっている閉鎖性水域の富栄養化現象による汚濁機構を解明する目的で、瀬戸内海でも特に富栄養化が著しいとされている広島湾を対象とし、富栄養化の支配的因子である栄養塩の水圏内での循環過程において重要な役割を果たしている水-底泥間の相互作用に着目し、それらに關与する窒素、リンの物質収支や動態的挙動の特性及び機構解明について環境化学的な観点から研究を遂行したものである。以下に各章ごとの結果を要約し総括を行なった。

第2章においては、底泥中の有機炭素、窒素、リンの水平及び垂直分布や、間隙水中の栄養塩類及び酸化還元電位 (ORP)、泥温の季節的变化から、湾内底泥の汚染の実態や底泥環境と栄養塩類の溶出特性との関連性について研究を行った。1次生産速度は湾の沖合に比べ北部沿岸域一帯の方がかなり大きく、それに対応して水質の汚濁も沿岸部と沖合部では顕著な差が認められるにもかかわらず、底泥中の有機物濃度はそれほど差はみられず、一部を除いて湾内全域がかなり均質なシルト又はクレイから成る有機物濃度の高い微細粒子であることを明らかにした。その中でも大竹沿岸域一帯の汚染が著しいが、これは1次生産起源の汚染とは異なり、陸上からの産業排水の影響であり、湾内全体から見ると局所的な汚染であった。

底泥中の有機物は、その垂直分布から堆積後も分解が継続している様子が認められるが、濃度分布の季節的な変化は存在しなかった。それに対して、底泥中の無機リンは底泥表層部において著しく濃度が高く、その濃度が季節的に変化している傾向が認められた。そこでリンの分画定量法によりその形態別の垂直分布を求めた結果、CDB抽出性のリンが底泥表層において高濃度に蓄積されており、また室内での溶出実験の結果からもこの分画のリンが溶出に關与し、底泥表層のORPの変化に対応して底泥粒子と吸脱着反応を繰り返して増減していることを明らかにした。また、間隙水中の栄養塩も泥温、ORP等の底泥環境の変化に対応して存在形態及び濃度の季節的な変化が認められた。間隙水中の窒素、リンの主成分はともに無機態で $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ であるが、底泥表層の酸化過程が進行し酸化層厚の増大が認められる時、その表層部では一時的に $\text{NO}_3\text{-N}$ が主成分とな

ることがあり、またリンも冬にDIP が底泥粒子に吸着され、DOP 濃度がDIP より高くなることが確認された。一方、 $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度の季節変化は泥温が増加し酸化層が減少する夏から秋にかけて増大し、冬期に減少する傾向が認められるものの、それらの変化は底泥からの栄養塩の溶出速度の季節変化を説明できるほど大きなものではなかった。このことは底泥からの栄養塩の再生が間隙水から底層水への濃度拡散によるものより、水-底泥界面でのデトライタスの分解による部分にかなり依存していることを示唆している。

第3章においては、プランクトンネットで捕集した水中懸濁物の室内分解実験や、現場に設置したセディメント・トラップによる懸濁物捕集実験により、藻類起源の懸濁物の沈降過程における組成の変遷、分解特性、沈降特性、及び底泥への堆積速度等についての研究を行なった。藻類起源の懸濁有機物は、易分解性と難分解性の2つの成分で構成されており、前者が全体の70~80%を占め1~2ヶ月で分解が完了することがわかった。また、懸濁有機物を遠心分離して懸濁態と溶存態とに分けて分解速度を比較した結果、溶存態の方が分解されやすく、その速度は懸濁態の速度より1桁近く大きいことを確認した。藻類の種類や温度を変えて分解速度を比較した結果、分解速度定数は温度に依存し、その指数関数で表わすことができるが、藻類の種類によってもかなり異なっており、20℃で $0.078 \sim 0.20 \text{日}^{-1}$ の範囲であることを明らかにした。

セディメント・トラップによる捕集実験の結果からは水中懸濁物濃度の高い時期と捕集量の多い時期に違いがあることを見出した。すなわち、表層における懸濁物濃度は6~8月にかけて高いが、5m層におけるトラップ捕集量は海水の鉛直循環が始まる9~10月に集中して増大し、この2ヶ月間で年間捕集量の60~70%に達することがわかった。又捕集量から推定した懸濁物の沈降速度は海水の成層期には0.5m/日以下であるが循環期には4~6m/日に達することがわかった。このことは懸濁物の水中沈降が自重よりも主として海水の鉛直流動に支配されて生じていることを強く示唆している。一方下層でのトラップ捕集量から懸濁物の底泥への堆積速度を推定すると、沿岸と沖合の海域でほぼ一定でありTOC, TN, TPは各々約100, 14, 3 g/m²/yrであった。この結果は2章で述べた底泥中の有機物濃度の均一性を裏付けるものであり、主に沿岸部で生産された懸濁有機物が沈降過程において閉鎖的な湾内で分散され均質化して堆積していることを示している。下層での捕集量と1次生産量との比較から、内部生産された懸濁有機物の60~80%が水中での沈降過程において分解されていることになる。この結果は室内分

解実験による藻類起源の懸濁有機物の易分解性成分の比率と一致している。また捕集量の多い時期におけるトラップ捕集物の有機炭素と植物色素の比は藻類の構成比率と一致しており、この事は湾内に存在している水中懸濁物の大部分が藻類起源のものであることを裏づけている。

第4章においては、底泥中での栄養塩類の再生及び溶出機構を解明するために、まず底泥中での有機物の分解を酸素消費(SOD)の面からとらえ、SODに關与する底泥深度、層厚、有機物及び還元物質濃度、底層水の酸素濃度、温度等の影響を検討した。次いで室内及び現場の両面から底泥有機物の分解及び栄養塩の溶出速度を測定し、測定法の比較や季節的な変化による影響を研究した。

SODの垂直分布から、下層は還元物質の影響で表層よりも大きな酸素消費ポテンシャルを有するものの直接SODには關与しておらず、SODが底泥表層のごく薄い層(0.5cm以浅)により支配されていることを明らかにした。また、SODに最も大きな影響を及ぼすのは泥温で、10~30℃の範囲でSODは温度に対してほぼ直線的に変化し、温度の一次関数で表わされることを示した。

底泥の酸素消費は消費源の違いから還元物質と生物的な消費(C-SODとB-SOD)とに大別されるが、底層水の酸素濃度に対して両者の間で消費機構が異なることを明らかにした。すなわち、C-SODは1次反応に従い消費速度が酸素濃度に比例してほぼ直線的に変化するのに対し、後者はmonodタイプの反応式に従って変化した。また、SODは泥温の増加に伴って夏~秋の間は冬期より約2倍大きな値を示し、その増加がB-SODによるものであること、及び夏、秋にはB-SODが、冬、春にはC-SODが主たる消費源となり季節的に消費内容が異なることなどを明らかにした。

最後に、底泥からの栄養塩の溶出速度を求めるため現場及び室内実験による方法と、間隙水中の栄養塩の垂直分布から拡散計算により求める方法で並行測定を行ない、溶出量の推定や測定法間の比較検討を行なった。その結果、現場法及び室内法では両者の間に一定の相関関係や溶出速度の季節変化が認められたが、拡散法だけは他と異なる値を示し、季節的な変化もほとんど認められなかった。これは広島湾のような内湾では2章で述べたように水-底泥界面での分解の比率が多いことや、底生生物及び漁網等による底泥表層の攪乱が大きいことなどが原因していると考えられる。これらのことから、当湾のような内湾及び沿岸海域では間隙水中の栄養塩の濃度勾配から溶出フラックスを推定することは困難であることを指摘した。

底泥からの栄養塩の溶出形態は、間隙水中の存在形態と同じく、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と $\text{PO}_4\text{-P}$ であり、SOD では夏と冬で2倍程度の差しかないのに対し、現場測定による溶出では10倍近い変化が認められた。両者の季節的な速度変化の違いは、SODの中に還元物質による消費が加味されている為であり、有機物の代謝分解に関係しているB-SODの変化で比較すれば、分解速度の季節変化は溶出のそれに近いものとなっていた。

また、現場溶出実験から推定した広島湾北部における栄養塩類の年間溶出量は、 $8.1 \text{ g-N/m}^2/\text{yr}$ 、 $2.0 \text{ g-P/m}^2/\text{yr}$ であり、底層におけるトラップ捕集量との比較から、水中懸濁物の堆積フラックスの60~70%が底泥中で無機化、再生されて再び水中に回帰されていることを明らかにした。

謝

辞

本論文を纏めるにあたり、懇切なる御指導を賜った広島大学工学部環境基礎学講座・砂原 広志教授に深く感謝致します。

また、有意義な御助言を賜った広島大学工学部

応用理化学講座 木曾 義之教授、同 第4類地域環境工学講座 寺西 靖治助教授に厚く御礼申し上げます。

本研究は、広島県環境センターにおいておこなったもので、終始絶大な御支援を頂いた可部保健所 西原 正勝次長（元環境センター調査部長）に深く感謝の意を表します。

論文リスト

第2章

大竹沿岸域の有機排水による底質汚染.

清木 徹, 中井 美代子, 伊達 悦二 他

用水と廃水, 20, 169-187 (1978).

広島湾の底泥をめぐる物質の代謝及びその動態的挙動 (第3報)

- 泥温及び酸化還元電位の季節変化 -

清木 徹, 井沢 博文.

広島県環境センター研究報告, 7, 69-74 (1985).

広島湾の底泥をめぐる物質の代謝及び動態的挙動 (第1報)

- 底泥中の有機物、栄養塩の垂直分布及び季節変化について -

清木 徹, 井沢 博文.

広島県環境センター研究報告, 3, 7-18 (1982).

広島湾の底泥及び間隙水における窒素、リンの分布特性.

清木 徹, 井沢 博文, 伊達 悦二.

用水と廃水, 32, 377-385 (1990).

第3章

Decomposition characteristics of particulate organic matter in Hiroshima Bay.

T. Seiki, H. Izawa, E. Date.

Estuarine, Coastal and Shelf Science. 掲載中

広島湾におけるセディメント・トラップ捕集物から推定した水中懸濁物の沈降フラックス.

清木 徹, 井沢 博文, 伊達 悦二.

水質汚濁研究, 8, 304-303 (1985).

第4章

Sediment oxygen demand in Hiroshima Bay.

T. Seiki, H. Izawa, E. Date.

Estuarine, Coastal and Shelf Science. 掲載中

Benthic nutrient remineralization and oxygen consumption in the coastal area in Hiroshima Bay.

T. Seiki, H. Izawa, E. Date.

Water Research, 23, 219-228(1989).

参 考 论 文

参考論文リスト

海域の底泥における有機物の分解モデルに関する最近の知見.

清木 徹

広島県環境センター研究報告, 1, 93-102 (1980). 212

海底泥における無機リンの形態別定量法の検討.

井澤 博文, 清木 徹

広島県環境センター研究報告, 3, 19-25 (1982). 222

海底泥のリンの挙動に対するCDB (Citrate, Dithionate, Bicarbonate)

抽出の評価.

井澤 博文, 清木 徹

広島県環境センター研究報告, 5, 44-47 (1983). 229

広島湾における炭素, 窒素, リンの循環

伊達 悦二, 清木 徹, 井澤 博文, 星野 響

水質汚濁研究, 12, 567-574 (1989) 233