

底泥からの窒素・リンの溶出メカニズムの解明 (第1報) —久々子湖の場合—

青木 啓子・加藤 賢二・鉾崎 有紀・塚崎 嘉彦^{*1}

Dissolution Mechanism of Nitrogen and Phosphorus in Lake Bottom Mud (1)
— The Case of Lake Kugusi —

Keiko AOKI, Kenji KATO, Yuki HOKOZAKI, Yoshihiko TSUKASAKI

1 はじめに

久々子湖は、福井県の嶺南地方に位置する三方五湖の1つの湖沼であり、日本海と直結しているため、塩分濃度の変動が大きい汽水湖である。平均水深は0.8m (最大水深2.5m) と浅く、水質は窒素濃度が0.6mg/l、リン濃度が0.04mg/lを示す¹⁾ 富栄養湖である。なお、シジミの産地であるが、現在は漁獲量が減少している。

富栄養化の原因である窒素・リンは湖沼流域からの流入のほかに、底泥に蓄積されたものが溶出してくることが知られている。特に、久々子湖のように浅い湖では、水質の富栄養化に及ぼす底泥の影響が大きいと考えられる。

これまでに、淡水湖における底泥からの栄養塩の溶出に関する多くの研究が報告^{2)~7)} されているが、汽水湖における研究報告は少ない。

ここでは、海水由来の塩分が湖底に停滞して塩分躍層をつくるため、水の循環が悪くなりやすい久々子湖について、物理的・化学的・生物学的な要因が窒素・リンの溶出に与える影響について調査し、窒素・リンの溶出メカニズムの解明を試みたので、その結果を報告する。

2. 3. 2 底泥

COD, T-N, T-P, 水分含量, 強熱減量, 硫化物, 好気性細菌, 嫌気性細菌, 全細菌, 硝化細菌

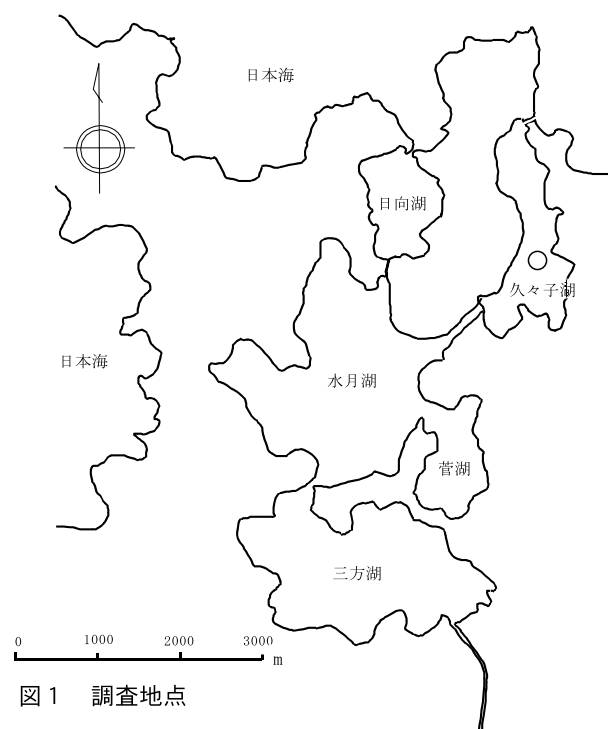


図1 調査地点

2 調査方法

2. 1 調査時期

平成15年10月20日

2. 2 調査地点

久々子湖南部：湖水（水面下0m、1m、1.5m）、直上水、間隙水（深さ0~1.5cm、1.5~3cm、3~5cm、5~10cm）、底泥（深さ0~1.5cm、1.5~3cm、3~5cm、5~10cm）

2. 3 調査項目

2. 3. 1 湖水・間隙水

水温、pH、EC、Cl、DO、ORP、T-N、NO₃-N、NO₂-N、NH₄-N、T-P、PO₄-P、H₂S、Fe、Mn、COD

3 結果および考察

3. 1 久々子湖の塩分躍層の状況

久々子湖は、若狭湾から直接、海水が流入するため、海水の影響を受けやすい。図2に1993年から2003年まで10年間の塩素イオン濃度の変動を示したように表層水は640~11,100mg/l、下層水は710~15,100mg/lと変動が大きい。ここで、表層と下層の塩素イオン濃度の関係をみると、図3に示したように相関がみられ、表層塩素イオン濃度が高くなると下層塩素イオン濃度が高くなる傾向を示した。

次に塩分躍層形成期には、底泥が嫌気状態となり、栄養塩が溶出しやすくなるといわれているので、塩分躍層について検討した。まず、10年間における表層水と下層水の塩素イオン濃度比を調べた結果、図4に示したように、4月から12月の間は70%以上の頻度で躍層が形成され、冬季2月には上下間の塩分差が無くなり、躍層が崩壊する循環期

^{*1} 環境政策課

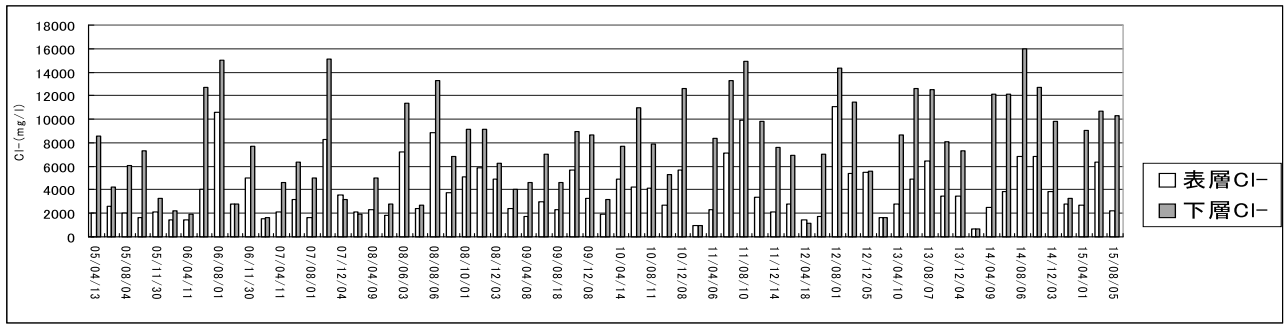


図2 久々子湖の塩素イオンの変動
(1993年～2003年)

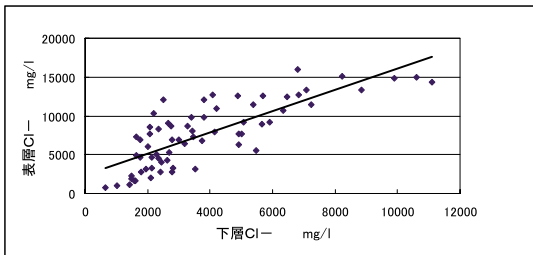


図3 表層と下層の塩素イオンの相関

になることが判明した。

なお、調査時期の表層水の塩素イオン濃度は3,220mg/l、下層水は15,100mg/lで、表層/下層が21%となり、塩分躍層形成期であった。

3. 2 湖水－底泥境界周辺の酸化還元層

湖水と底泥の境界周辺におけるECとpHをみると、図5に示したように、ECが湖水－底泥境界面上1.25mから50cmで急激に変化し、この地点でpHも急激に変化していることから、ここで塩分躍層の形成が確認された。

次に、湖水－底泥境界周辺におけるORPとDOの変動をみると、図6に示したように、ORPは塩分躍層より下の境界面上30cmから0cmまでの下層水で急激な減少がみられた。また、境界面上2.5cmでORPが0mVを示し、還元環境に変わっていた。

また、DOは、塩分躍層で急激に減少し、躍層より下の境界面上50cmから0cmまでの下層水において2ppmと低くなったが、ゼロにはならなかった。一方、底泥（間隙水）中のDOは0ppmとなっていた。

以上のことから、久々子湖の境界面上約30cmから0cmにかけて酸化還元電位が急激に減少するが、これは、この場所が、微生物活動が盛んな場所であり、有機物の大部分が酸化されるためであると考えられる。ちなみに、図7に示すように、細菌検査でも、直上水中に好気性細菌と嫌気性細菌が多数検出された。

さらに、底泥のORPを境界面0cmから深さ10cmについて測定したところ、12mV～－426mVと強い還元環境を示した。特に、0～3.0cmの深さまでにORPが急激に低下し、深

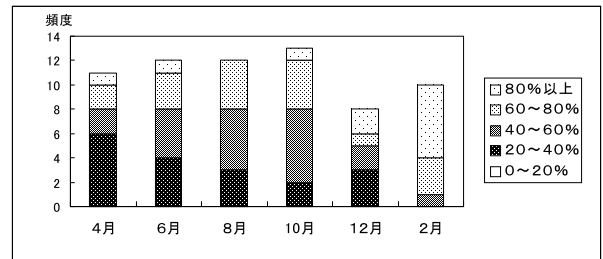


図4 表層/下層の塩素イオンの季節変動

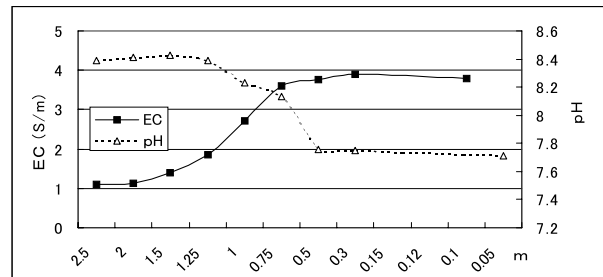


図5 湖水－底泥境界周辺のECとpH

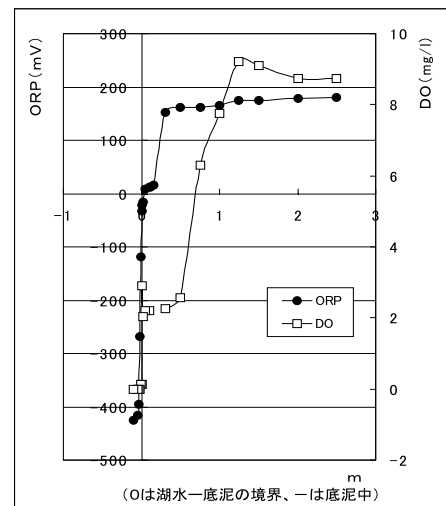


図6 湖水－底泥境界周辺のORPとDO

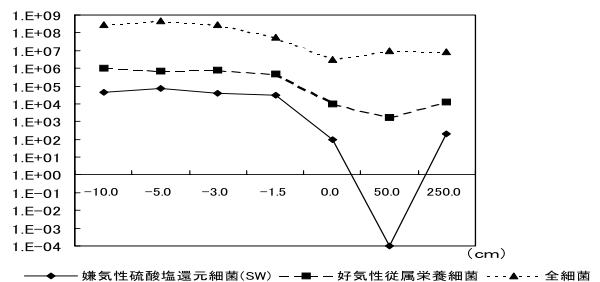


図7 湖水－底泥境界周辺の細菌数

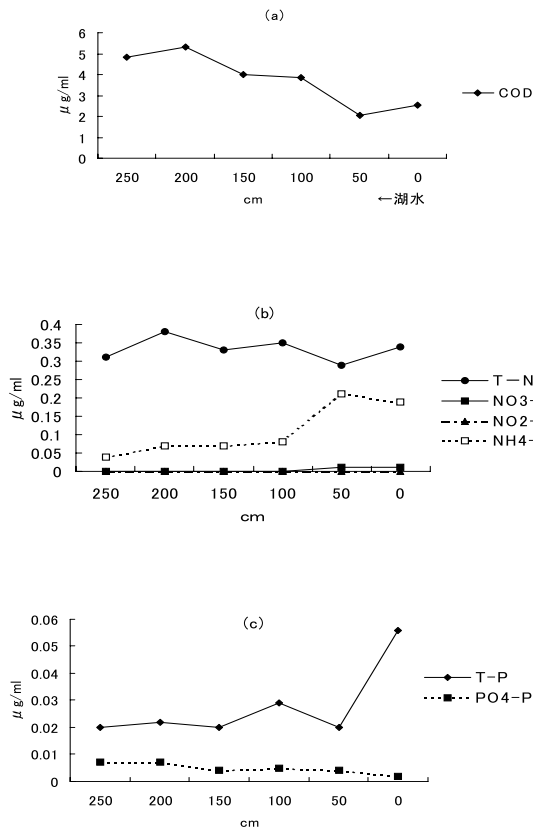


図8 湖水中のCOD, 窒素, リン

さ3.0cmで-395mVを示した。これは、この場所周辺で微生物による嫌気性分解が盛んに行われるためと考えられる。

3. 3 湖水と間隙水の水質

湖水中のCODをみると、図8 (a)に示したように表層で4.8 μg/mlであったが、下層ほど低い値を示していた。これは、下層ほど有機物が分解されたためと考えられるが、境界面上10cmの直上水では、境界面上50cmの下層水に比べてCODが25%高くなっており、底泥からの有機物の再懸濁によるものと考えられた。なお、間隙水中のCODは表層の2～3倍の濃度を示していた。

次に、湖水中のT-Nをみると、図8 (b)に示したように、表層で0.31 μg/mlを示し、下層まで大きな変動はみられなかった。しかし、NH₄-Nは躍層境界より下では高い値を示していた。なお、このNH₄-Nの濃度を間隙水中でみると、図9 (b)のようにNO₃-N、NO₂-Nが殆ど検出されないのに対して、NH₄-Nは表層の10～20倍の高い値を示していた。このことから、窒素は、ほとんどがNH₄-Nとして底泥から間隙水に溶出するものと考えられた。

さらに、湖水中のT-Pをみると、図8 (c)に示したように、直上水で0.06 μg/mlの濃度を示したものの、表層ではほぼ0.02 μg/mlであった。これは、底泥から溶出したPO₄-Pが速やかにT-Pに変化したためと考えられる。なお、リンの間隙水中への溶出率は窒素に比較して高く、図9 (c)に示したように、表層の約10～100倍の値を示していた。

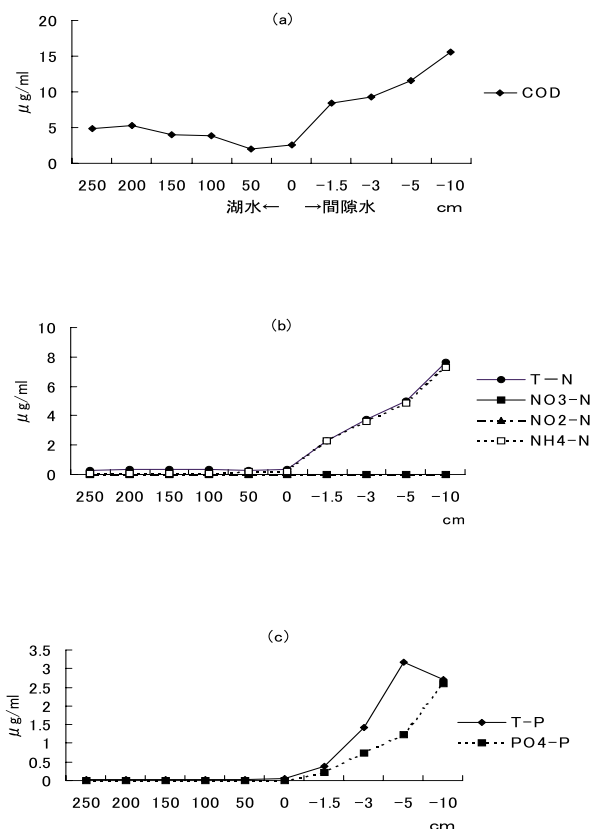


図9 湖水—間隙水中のCOD, 窒素, リン

また、この間隙水中には、イオン化されない中間体リンが確認された。

3. 4 Fe、Mn、リンの底泥からの溶出

Fe、Mnは自然界に広く存在し、酸化・還元環境を知る上で重要な指標となっている。

そこで、まず、間隙水中におけるMnの溶出状態をみると、図10に示したように、溶存酸素が底泥中でゼロになると、Mnの還元反応が速やかに進み、溶存態Mnが12～4 μg/mlと高濃度に溶出している。

一方、Feは、底泥中に多いH₂Sにより、硫化鉄として沈降除去されるため、間隙水への溶出量がMnに比べてかなり少なく、0.5～0.04 μg/mlの溶出量であった。

図9 (c)と図11に示すように、嫌気状態の底泥においては、間隙水中にリンがPO₄-Pとして溶出している。このリンの溶出速度はFeの酸化還元状態と密接に関係するといわれており⁴⁾、間隙水中では、FeがFe(II)として存在するため、リンが溶出しやすくなると考えられている。

しかし、図10、図11に示すように、汽水湖である久々子湖の場合、間隙水中の溶存態Fe(II)がかなり少ない。これは、当湖が海と直結しているため、底泥に海水由来のSO₄が多く、還元環境下において、硫酸還元菌により多量の有機物とSO₄が還元されて硫化水素が作られ、その結果、Fe(II)が硫化水素と反応して、FeSとして沈降除去されるためと考えられる。

すなわち、汽水湖において、間隙水へのリンの溶出メカニズムは、還元環境においてFe(III)がFe(II)に還元され、Fe(III)に吸着していたリンが PO_4-P の形で溶出するが、溶存しているはずのFe(II)は、速やかに、FeSとして底泥中に沈降するため、間隙水中には溶存態Fe(II)がかなり少なくなっている。その結果、底泥はFeSの黒色を示していた。

一方、直上水中では、溶存酸素によりFeはFe(III)として存在し、 PO_4 を吸着あるいは PO_4 と結合するため、溶存態リン(PO_4-P)は少なくなると考えられる。

3. 5 窒素・リンの溶出量

間隙水のDOはゼロで強い還元環境を示している中で図12に示したように、窒素は NH_4-N 、リンは PO_4-P として間隙水に溶存し、直線的な濃度勾配により直上水への溶出がみられた。

溶出勾配の式は、 NH_4-N (mg/l) の場合、

$$Y = -0.9327X + 1.301 \quad R^2 = 0.9870$$

PO_4-P (mg/l) の場合、

$$Y = -0.3122X + 0.1135 \quad R^2 = 0.9774$$

X: 深さ (底泥の境界面 0 cm、深度を-Xcmとする。)

Y: NH_4-N 、 PO_4-P の濃度 (mg/l)

なお、図13に示したように、底泥中の窒素・リン濃度は下層に進むと急激に減少するが、3 cm以深ではほぼ一定となっており、かつ、底泥の堆積速度は1 cm/年と計算されているので⁸⁾、このことから考えると、堆積してから2～3年で約50%の窒素、リンが溶出することがわかる。

さらに、一次関数に近似して窒素とリンの溶出量を、堆積速度、水分含量 (81.2%)、底泥の比重 (2.0) 等を加味して算出すると、窒素が $243 \mu g/cm^2 \cdot 年$ 、リンが $33 \mu g/cm^2 \cdot 年$ となった。

以上の調査結果から、久々子湖の富栄養化に影響を及ぼす窒素・リンの負荷量を表1にまとめた。昭和56年度の調査による河川からの負荷量は、窒素が20.1トン/年、リンが2.48トン/年であり、それに対し、今回の調査による底泥からの負荷量は、窒素が3.40トン/年、リンが0.46トン/年となった。なお、底泥からの負荷量は、単位面積あたりの溶出量に湖面積を乗じて算出した。

表1 久々子湖の窒素・リン負荷量

栄養塩負荷源	負荷量	
	窒素/年	リン/年
農業排水路 ^{注1)}	17.5トン	2.3トン
宇波西川 ^{注1)}	2.6トン	0.18トン
河川合計	20.1トン	2.48トン
底泥回帰量調査 ^{注2)}	3.94トン	1.44トン
底泥溶出量調査 ^{注3)}	3.40トン	0.46トン

注1) S56年福井県公害センターによる調査⁹⁾

注2) S59年福井県公害センターによる調査¹⁰⁾

注3) H15年福井県衛生環境研究センターによる調査¹¹⁾

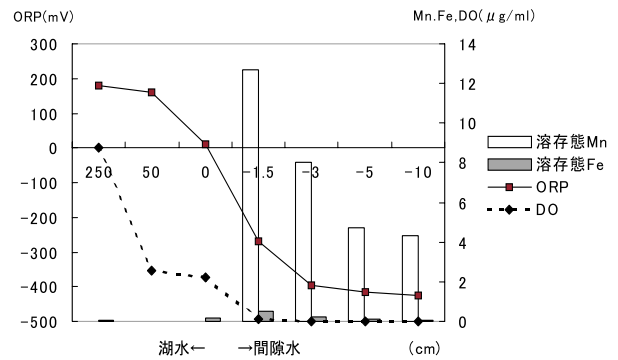


図10 Fe, Mnの溶出

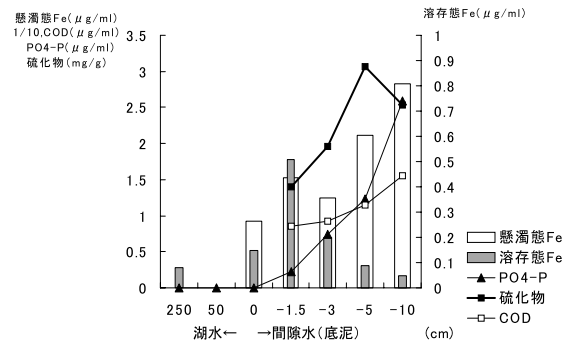


図11 リンの溶出

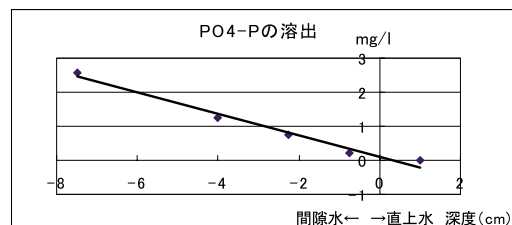
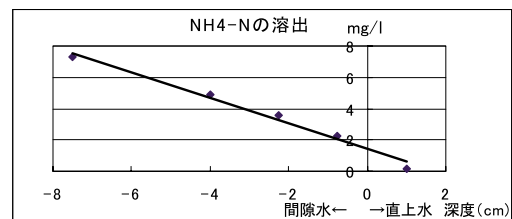


図12 間隙水からの窒素・リンの溶出

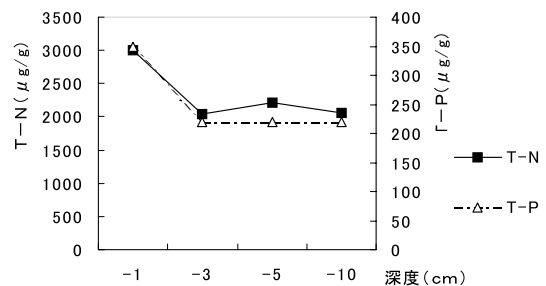


図13 底泥 (乾泥) 中の窒素・リン

底泥から溶出した栄養塩は、プランクトンの増殖に利用されやすいといわれており¹²⁾、今後の底泥対策が重要と考える。

4 ま と め

久々子湖における底泥、湖水、間隙水を調査した結果、窒素・リンの溶出メカニズムについて、次のようなことが明らかになった。

- (1) 1993年から2003年まで10年間の調査結果から、塩分躍層形成期を推定すると、4月から12月には、70%の頻度で躍層が形成され、2月は躍層が崩壊する循環期となる。今回の調査時には、底泥境界面上50cm～1.2m付近に躍層形成がみられた。
- (2) 底泥境界面上30cmから0cm付近が、微生物の活動が盛んな場所であり、有機物の大部分が分解されと考えられた。また、境界面上10cmに底泥からの影響を受ける高濁度層がみられた。
- (3) 底泥中は強い還元環境で窒素・リンやMn・Feの間隙水への溶出が確認された。特に、底泥下0～3cmは微生物による酸化還元反応が盛んな場所で、窒素・リンが溶出しやすい環境となっていた。溶出速度は、窒素が $243 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{年}$ 、リンが $33 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{年}$ と計算され、その結果、年間溶出量は、窒素3.4トン、リン0.46トンと推定された。
- (4) 今回の調査では、水深2.5mの最も深い湖心部で躍層の形成があり、底泥は無酸素状態だった。そのため、底泥は硫化物による黒色ヘドロ状態で、ベントスや貝類はみられなかった。

参 考 文 献

- 1) 公共用水域および地下水の水質の測定結果報告書(平成14年度), 福井県
- 2) 細見正明・須藤隆一: 湖沼底泥からのリン溶出に関する研究, Vol. 2, No 3, 157-162 (1979)
- 3) 細見正明・須藤隆一: 霞ヶ浦底泥からの窒素及びリンの溶出について, 国立公害研究所研究報告, 51, 191-217 (1984)
- 4) 小林節子: 湖沼底泥からのリンの溶出機構, 資料55号, 千葉県水質保全研究所 (1991)
- 5) 河合崇欣他: 底泥からの栄養塩類の回帰, 国立公害研究所研究報告, 22, 59-67 (1982)
- 6) 大垣真一郎他: 底質中のリン存在形態とリンの溶出, 国立公害研究所研究報告, 22, 68-76 (1982)
- 7) 中嶋光敏: 底泥界面における栄養塩の移動, 国立公害研究所研究報告, 22, 77-90 (1982)
- 8) 小村和久: Pb-210法による三方湖、久々子湖、日向湖の堆積速度測定, 福井県公害センター年報, 14, 169-175 (1984)
- 9) 田川専照他: 三方五湖の富栄養化に関する研究 (第1報), 福井県公害センター年報, 11, 167-191 (1981)
- 10) 前川勉他: 三方五湖の富栄養化に関する研究 (第7報), 福井県公害センター年報, 11, 159-168 (1984)
- 11) 青木啓子他: 久々子湖底泥からの窒素・リン溶出メカニズムの解明, 第31回環境保全・公害防止研究発表会要旨集 (2004)
- 12) 小池勲夫他: 海底境界層における窒素循環の解析手法とその実際, 産業環境管理協会