

底泥からの栄養塩類の溶出と塩分濃度との関係について

【水質調査第一科】

中村仁志・道上隆文
藤田紀子・南條吉之

Relationship Between Nutrients Release from Lake Sediments and Cl^- Concentration

Hitoshi NAKAMURA, Takafumi MICHIEU
Noriko FUJITA, Yoshiyuki NANJYO

Abstract

Water pollution in lakes is a result of phytoplankton, which needs nutrients to grow. The nutrients flow into the lake from the basin, and are released from lake sediments. We investigated relationship between the release of nutrients from lake sediments and Cl^- concentration. We found that the release of nutrients is affected by Cl^- concentration, especially ammonium nitrogen (NH_4^+-N) which is affected in sediments of lake Koyamaike.

Ammonium nitrogen (NH_4^+-N) exists in sediment in two forms. (1) dissolved in interstitial water, and (2) adsorbed onto sediment particles. The ratio of adsorbed ammonium nitrogen (NH_4^+-N) in sediment to dissolved in low-saline lake is relatively higher than that which is found in a high-saline lake. Adsorbed ammonium nitrogen (NH_4^+-N) is released in high-saline water and dissolves in interstitial water.

1 はじめに

鳥取県内の湖沼の汚濁は、水中に溶存する窒素や磷を栄養にして増殖する植物プランクトンが主な原因¹⁾となっており、湖沼の水質浄化のためには、その挙動を明らかにし、これら栄養塩類を削減する必要がある。

栄養塩類は陸域から河川を通じて流入するものと底泥から溶出するものに大別され、この内、陸域から流入する栄養塩類は、事業場の窒素、磷処理等の種々の削減対策が講じられているが、底泥から溶出する栄養塩類はその挙動がよくわかっていないのが現状である。

これまで、毎月1回底泥間隙水の栄養塩類等については調査しており、その実態については、既に報告²⁾した。

そこで、この度底泥からの栄養塩類の溶出挙動

を把握することを目的として、塩分濃度の異なる湖山池、東郷池及び中海の底泥を用いて、塩分濃度と栄養塩類の溶出量との関係について調査した。

2 実験方法

(1) 底泥及び間隙水

実験に用いた底泥は、平成12年10月～12月に、湖山池（中央部）、東郷池（中央部）及び中海（葭津地先）でエクマンバジ探泥器を用いて湖底の表層部を採取した。間隙水は遠心分離（3,000rpm、20min）して採取し、孔径0.5 μm のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過し、得られたろ液を分析に供した。

(2) 溶出実験

溶出実験は100gの底泥をコニカルピーカーに分取し、その上に500mlの Cl^- 濃度の異なる水を静かに注水後、25℃で行い、直上水は底泥上1cm

の水を100ml採取した。

(3) 分析方法

分析項目は塩化物イオン (Cl^-)、全窒素 (T-N)、アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)、全磷 (T-P)、りん酸態りん ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$)、溶存酸素 (DO) で、T-N、T-Pはブランルーベ社製全窒素・全りん自動分析装置、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ はインドフェノール青吸光光度法、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ はモリブデン青 (アスコルビン酸還元) 吸光光度法で分析した。

また、吸着量の測定は、余湖ら³⁾の1M塩化カリウム溶液による陽イオンの置換法を用いた。

なお、各湖沼の平成11年度のT-N、T-P及び Cl^- 濃度を表1に示した。

表1 各湖沼のT-N、T-P、 Cl^- 濃度 (mg/l)

湖沼名	T-N	T-P	Cl^-
湖山池	0.53	0.055	170
東郷池	0.83	0.077	1,800
中海	0.50	0.048	12,000

3 結果・考察

(1) 溶存酸素 (DO) 濃度の推移

直上水のDO濃度の推移を図1に示した。

中海は2日目にはほとんど0となり、硫化水素臭が認められた。東郷池も7日目にはほとんど0となった。

一方、湖山池はDO濃度の減少は認められたものの、5 mg/l前後で推移した。

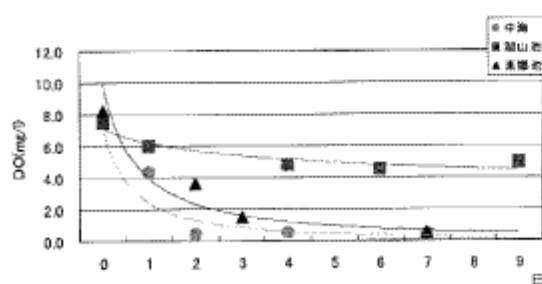


図1 DOの推移

なお、実験に供した底泥の強熱減量は表2に示したとおり、ほぼ同じような値であった。

表2 底泥の強熱減量 (単位: %)

湖沼名	含水率	強熱減量
湖山池	78	14
東郷池	74	13
中海	75	12

(2) 栄養塩類の溶出と Cl^- 濃度

湖山池、東郷池及び中海の底泥に塩化ナトリウムを Cl^- 濃度で0~20,000mg/lに調製した溶液を底泥上に静かに注水した後、25°Cで7日間静置した底泥直上水の栄養塩類のうち、湖山池のT-N、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と Cl^- 濃度の関係を図2に示した。また各湖沼の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と Cl^- 濃度の関係を図3に示した。この際最も Cl^- 濃度が低い場合を1としてその割合を示した。

湖山池では Cl^- 濃度の上昇とともにT-N、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度が高くなった。また溶出したT-Nの内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の占める割合は Cl^- 濃度が高くなるにつれて低下し、17,000mg/lでは約5割であった。

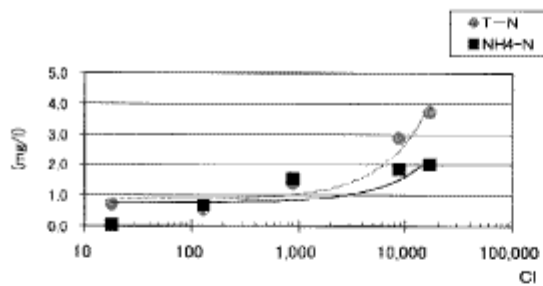
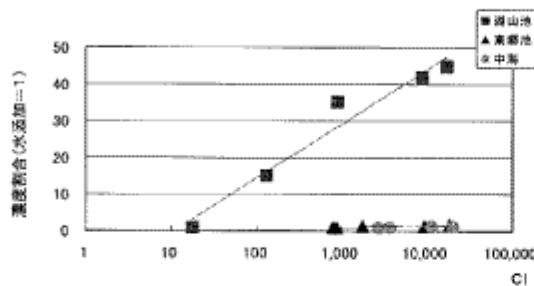
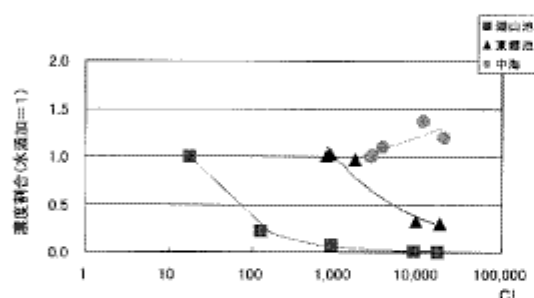
また各湖沼を比較すると、湖山池では Cl^- 濃度の上昇とともに、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出量が明らかに増加したものの、東郷池及び中海では顕著な増加は認められなかった。

また、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ は図4に示したとおり湖山池及び東郷池では明らかな減少傾向が認められたものの、中海では逆に増加傾向を示した。

小林ら⁴⁾は $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ の溶出速度を支配している最も重要な因子はDO濃度であり、DOが低い嫌気状態でりんの溶出速度は大きく、これはりんの溶出に関与していると見られる鉄の酸化還元状態がDO濃度によって決まり、Fe(II)の状態ではりんが溶出するが、Fe(III)の状態では水和酸化物上にりんが吸着され溶出量が少なくなると述べている。

このことはDO濃度が7日目ではほとんど0となった東郷池及び中海で溶出 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 濃度が比較的高かったことを示しており、逆に湖山池では低めであった。

一方底泥中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は底泥粒子に吸着されているものと間隙水中に溶存している2つの状態で存在するが、量的には通常前者の方が多く、さら

図2 T-N、NH₄-NとCl⁻の関係(湖山池)図3 NH₄-NとCl⁻濃度の関係図4 P04-PとCl⁻濃度の関係

に両者の間には一定の平衡関係が成立している。今回溶出実験に用いた底泥中のNH₄⁺-Nの存在割合を表3に示した。

塩分濃度の低い湖山池で吸着割合が高く、逆に塩分濃度の高い中海で低くなっている。これは塩分濃度が低い場合、底泥粒子はNH₄⁺-Nなどの陽イオンを吸着しやすいが、塩分濃度が高い場合、海水に含まれるNa⁺、Ca²⁺、Mg²⁺などの陽イオン濃度が高く、濃度の低いNH₄⁺-Nよりもこれら陽イオンを優先的に吸着するためと考えられる。

表3 NH₄⁺の存在割合 (単位: %)

湖沼名	吸着	間隙水
湖山池	97	3
東郷池	75	25
中海	56	44

(3) T-N、NH₄⁺-N濃度の経時変化とCl⁻濃度

これまで述べたようにNH₄⁺-Nの溶出はCl⁻濃度の影響を大きく受けることが明らかになった。そこで底泥に注入する水として、Cl⁻濃度が0の蒸留水と日本海の海水を用いて溶出実験を行い、14日目までの濃度変化を図5に示した。

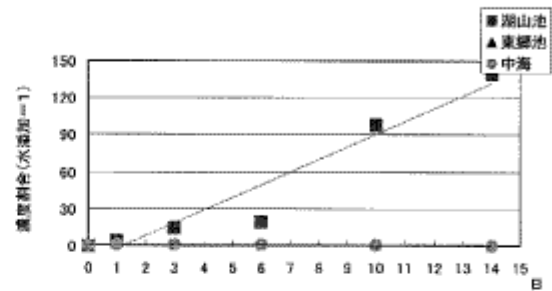


図5 溶出割合の推移

湖山池では蒸留水、海水ともに経過日数とともに溶出したNH₄⁺-N濃度の上昇が見られたが、海水の方が約150倍濃度が高かった。また東郷池及び中海でも蒸留水、海水ともにNH₄⁺-N濃度の上昇が見られたが、その濃度に大きな違いはなかった。

これは通常低塩分湖である湖山池の底泥が、海水のような高い塩分の水と接触することで、それまで吸着されていたNH₄⁺が海水中に多量に含まれるNa⁺、Ca²⁺、Mg²⁺などの陽イオンで置換され、間隙水中に移行したためと考えられた。

(4) 吸着量の変化

これまでの実験でCl⁻濃度が高くなると、T-N、NH₄⁺-Nの溶出濃度が高くなることが明らかになった。

これは既に述べたとおり海水中に多量に含まれる陽イオンが底泥粒子に吸着されているNH₄⁺と入れ替わることで、直上水中の濃度が高くなったものと考えられた。そこで溶出実験前後の底泥中に吸着されているNH₄⁺の変化を図6、7に示した。

湖山池では溶出後は大きく減少したものの、水の違いによる溶出量にはほとんど差がなかった。東郷池では蒸留水で14%減少しているのに対し、海水では84%と大きく減少していた。また中海では蒸留水で12%増加したのに対し、海水では60%減少した。

これまで図1に示したとおり、蒸留水と海水による溶出実験では湖山池が Cl^- 濃度の違いによる溶出量の差が大きく、東郷池、中海では小さかったことから、水の違いによる吸着量の減少割合は湖山池が一番大きくなると考えられたが、本実験では中海が最も大きくなった。

これは、蒸留水の場合、湖山池は溶出前の NH_4^+ の吸着割合が高いことから、溶存 NH_4^+ が直上水へ拡散したために、吸着 NH_4^+ が間隙水に移行したものと考えられた。また中海では間隙水に溶存している高濃度の Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などの陽イオンが直上水へ拡散し、それまで底泥に吸着されていた各陽イオンが間隙水へ移行したために、溶存 NH_4^+ が底泥に再吸着されたものと考えられた。

なお、海水ではいずれも大きく減少しており、吸着 NH_4^+ が海水中の陽イオンに置換されたものと考えられた。

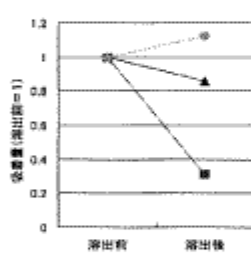


図6 NH4-N吸着量の推移(蒸留水)

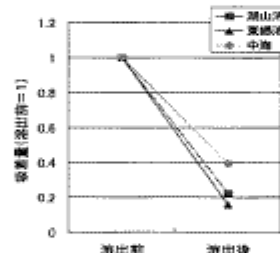


図7 NH4-N吸着量の推移(海水)

このことから、 NH_4^+ の挙動は Cl^- 濃度だけではなく、平衡関係にある海水中の各陽イオンの挙動と併せて検討する必要があると考えられた。

(5) 東郷池の間隙水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ と下層 Cl^- 濃度

これまで述べてきたように、底泥から溶出する $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と Cl^- 濃度には正の相関が認められることがわかった。そこで実際の湖沼でも正の相関が認められるかどうかを検討するため、年間を通じて Cl^- 濃度の変化が大きい東郷池の間隙水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と下層 Cl^- について経年変化を図8に示した。

東郷池の下層 Cl^- は平成9年頃から3月～5月に最も下がり、8月～10月に最も高くなる変化を示しており、これと同様に間隙水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ も春先に最も下がり、9月～10月に最も高くなって

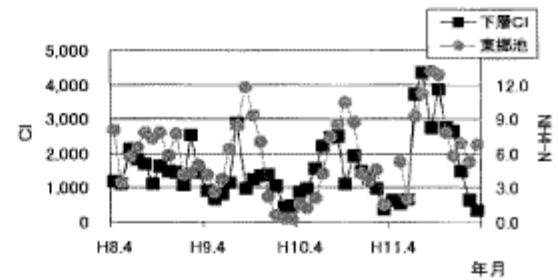


図8 間隙水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ と下層 Cl^-

いる。しかし間隙水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は九鬼ら²⁾が報告しているとおおり、春先に最も下がり水温の上昇とともに10月頃に最も高くなること、また、神山ら⁵⁾は水温の上昇とともに吸着されていたものが脱離して、水中の溶存濃度を増大させると述べていることから、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の上昇は Cl^- の上昇による底泥粒子からの脱離だけではなく、水温の上昇による脱離やそれに伴う微生物活動による有機物の分解生成物も含まれていると考えられた。

なお、湖山池及び中海は間隙水中の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と下層 Cl^- の間には特に明確な関係は見出されなかった。

4 ま と め

塩分濃度の異なる湖山池、東郷池及び中海の底泥から溶出する栄養塩類の挙動を明らかにするため、 Cl^- 濃度の異なる水を用いて溶出実験を行い、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ の溶出と Cl^- 濃度の関係について検討した。

- (1) 栄養塩類の溶出は Cl^- 濃度の影響を大きく受け、特に $\text{NH}_4^+\text{-N}$ は湖山池の底泥で Cl^- 濃度の上昇とともに顕著な増加傾向が認められた。また $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ は湖山池、東郷池で減少傾向が認められたものの、中海では逆に増加傾向を示した。
- (2) 海水を用いた溶出実験では、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度は湖山池の底泥で蒸留水と比較して約150倍濃度が高かったが、東郷池及び中海ではほとんど差がなかった。

これは通常 Cl^- 濃度が 300mg/l 以下で推移している湖山池の底泥が Cl^- 濃度の高い海水に触れたことで、底泥粒子に吸着されていた NH_4^+ が脱離し、間隙水中に移行したものと考えられた。

(3) 湖沼の底泥中の NH_4^+ は、塩分濃度の低い湖沼（湖山池）ほど底泥粒子に吸着されている割合が高い。

また溶出後の吸着 NH_4^+ 量は、蒸留水、海水ともに減少したが、塩分濃度の高い中海では間隙水からの再吸着が認められた。

(4) 東郷池の間隙水中 NH_4^+ -Nと下層 Cl^- 濃度の関係を検討したところ、 NH_4^+ -Nの上昇は Cl^- の上昇による底泥粒子からの脱離だけではなく、水温の上昇による脱離やそれに伴う微生物活動による有機物の分解生成物も含まれていると考えられた。

5 参考文献

1) 福田明彦, 南條吉之, 若林健二, 九鬼貴弘

(1996) 湖山池、東郷池の内部生産と窒素、リンについて, 鳥取県衛生研究所報, 36, 49-56

2) 九鬼貴弘, 福田明彦, 南條吉之, 洞崎和徳 (1997) 県内3湖沼代表地点の底質（間隙水）の調査結果について, 鳥取県衛生研究所報, 37, 58-64

3) 余湖典昭, 那須義和 (1982) 底泥中のアンモニア窒素について, 水質汚濁研究, 5, 73-82

4) 小林節子, 西村肇 (1991) 鉄の酸化, 水酸化, 吸着過程からみた底質からのリンの溶出機構, 水質汚濁研究, 14, 253-260

5) 神山孝吉, 奥田節夫, 河合章 (1979) 水域底泥中のアンモニア態窒素の分布と水中への溶出, 用水と廃水, 21, 285-291