

資料

## 広島湾沿岸域における水柱 C : N : P 比の季節変化について

濱脇 亮次

### Seasonal Changes in C. N. P Ratio in Hiroshima Bay Coastal Area

HAMAWAKI Ryoji

(Received : November 28, 2022)

広島湾における有機物の質を評価すること目的として、広島湾沿岸域における有機物の炭素、窒素、リンの比率 (C : N : P 比) を測定した。解析の結果、成層期における広島湾沿岸域の粒子状有機物 (POM) はレッドフィールド比とはほぼ一致したことから植物プランクトンを主体とするものであると考えられた。また、溶存性有機物 (DOM) は表層から底層にかけて大きく CNP 比が大きくなる傾向が認められ、接続海域から流入した有機物が主体であると考えられた。

Key words : 難分解性有機物, CNP 比, レッドフィールド比, 粒子状有機物 (POM), 溶存性有機物 (DOM)

### 緒言

日本最大の閉鎖性海域である瀬戸内海では、これまで水質汚濁低減の観点から総量規制制度が導入され、有機物、窒素及びリンについて、負荷量の削減が実施されてきた。その結果、富栄養化状態が引き起こす赤潮の発生件数は減少するとともに窒素、リンの環境基準も多くの海域で達成しつつある状況にある [1]。しかしながら、瀬戸内海の多くの海域では、有機物の指標である化学的酸素要求量 (COD) については減少が見られない地点が多くあり、瀬戸内海西部に位置する広島湾も同様の傾向が見られており、COD の環境基準達成率は低い状況で推移している [2]。

一般に、河川等から海域に流入する有機物は河川水中に含まれるフルボ酸を主体としたフミン質 [3] や下水道放流水に含まれるタンパク質やアミノ酸等といった炭素、窒素、リンから構成され、それらは海水中の細菌等が溶存酸素を消費することによって、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、無機態窒素 (DIN) 及び無機態リン (DIP) に分解される [4]。しかし、有機物濃度に変化が見られないことは細菌等による分解が緩慢であるもしくは海域中の有機物の質が影響している可能性が挙げられる。

これまで、鈴木ら [5, 6] は瀬戸内海の多くの海域でみられる COD に関するこの課題を明らかにすることを目的として、瀬戸内海全域における粒子状有機物 (POM) 及び溶存性有機物 (DOM) 中の C : N : P 比か

ら有機物の質を推測することが可能であると報告している。

そこで、本研究では広島湾沿岸域における C : N : P 比から有機物の質について解析を行ったので、その内容を報告する。

### 方法

#### 1 調査地点

広島湾に流入する主要河川である太田川からの河川水及び陸域から流入する淡水の影響を把握するため、河口及び河口から沖合方向の 4 地点の計 5 地点にて水質を調査した (図 1 及び表 1)。なお、河口を除く、4



図1 調査地点

表1 調査地点の概要

地点	河口からの距離	緯度	経度	平均水深 (m)
河口	—	34° 21' 12" N	132° 26' 14" E	10
3229	1.6km	34° 20' 54" N	132° 25' 21" E	12
3212	3.3km	34° 20' 36" N	132° 24' 33" E	12
3214	7.5km	34° 18' 36" N	132° 22' 45" E	20
3121	13.3km	34° 15' 21" N	132° 20' 33" E	31

表2 水質調査方法及び分析方法

測定項目	測定方法
塩分	海洋観測指針による方法 (電気伝導度法)
pH	JIS K 0102 12.1
溶存酸素 (DO)	JIS K 0102 32.1
透明度	JIS K 0102 9
化学的酸素要求量 (COD及びD-COD)	JIS K 0102 17
有機体炭素 (TOC及びDOC)	JIS K 0102 22.1
全窒素 (TN) 及び溶存性有機態窒素 (DTN)	JIS K 0170-3 (流れ分析法)
全リン (TP), 溶存性全リン (DTP) 及び溶存性リン酸態リン (PO4-P : DIP)	JIS K 0170-4 (流れ分析法)
溶存性無機態亜硝酸態窒素 (NO <sub>2</sub> -N)	JIS K 0170-2 (流れ分析法)
溶存性無機態硝酸態窒素 (NO <sub>3</sub> -N)	JIS K 0170-2 (流れ分析法)
溶存性無機態アンモニウム態窒素 (NH <sub>4</sub> -N)	JIS K 0170-1 (流れ分析法)

地点 (3229, 3212, 3214, 3121) は広島湾の公共用水域常時監視地点である。調査は広島湾の季節別のC : N : P比の変化を評価するため、8月 (夏季, 2021年8月4日), 9月 (降雨イベント後, 2021年9月1日), 3月 (冬季, 2022年3月1日) に実施した。

## 2 分析

各調査地点における鉛直方向の水質を把握するため、バンドーン採水器により、表層 (0.5m), 2m, 5m, 10m (水深が20m以上の地点), 底上1m (以後, B-1m) を採水した。

水温は多項目水質計 (東亜DKK製WQC-24) により測定した。採水した試料については、表1に示す項目について海洋観測指針及び工場排水試験法 (JIS K0102及びJIS K0170) に準じて測定した。溶存性COD (D-COD), 溶存性TOC (DOC) 及び栄養塩類は予め450℃で1.5時間加熱処理したガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C, 孔径: 1.2μm) によりろ過し、得られたろ液を分析に用いた。分析に使用した試薬は全て富士フイルム和光純薬(株)製のものを使用した。なお、粒子状無機性リン (PIP) は朝日ら [7] の方法に準じて前処理を行った後、オートアナライザー AACs (BLTEC製) により測定を行った。また、直接測定しない形態の炭素、窒素及びリンの濃度は次の方法により算出した。粒子状有機体炭素 (POC) は有機体炭素

(TOC) から溶存性炭素 (DOC) を差し引いた値とした。溶存性有機態窒素 (DON) は溶存性全窒素 (DTN) から溶存性無機態窒素 (DIN = NH<sub>4</sub>-N + NO<sub>2</sub>-N + NO<sub>3</sub>-N) を差し引いた値とした。溶存性有機態リン (DOP) は、溶存性全リン (DTP) から溶存性無機態リン (DIP) を差し引いた値とした。粒子状有機態窒素 (PON) は、全窒素 (TN) からDTNを差し引いた値とした。粒子状有機体リン (POP) は、全リン (TP) からDTP及びPIPを差し引いた値とした。

## 結果及び考察

### 1 広島湾沿岸海域の水質

#### 1-1 基本項目 (水温, 塩分, pH, DO 及び Chl-a) の季節変化

基本項目の季節変化を図2に示した。水温は、気温の変動と同じ挙動を示し、夏季及び9月は高く、冬季は低くなった。また、夏季及び9月には水温躍層が見られ、夏季に最も躍層強度が大きくなった。冬季は水温低下と風により海水が混合され、水温躍層はなくなった。

塩分は太田川及び陸域起源の淡水の影響を受けて、年間を通じて河口付近で低く、沖合は高かった。また、2021年8月11日～2021年8月21日にかけて累計降雨量695mmの降雨イベントが発生した。9月の調査

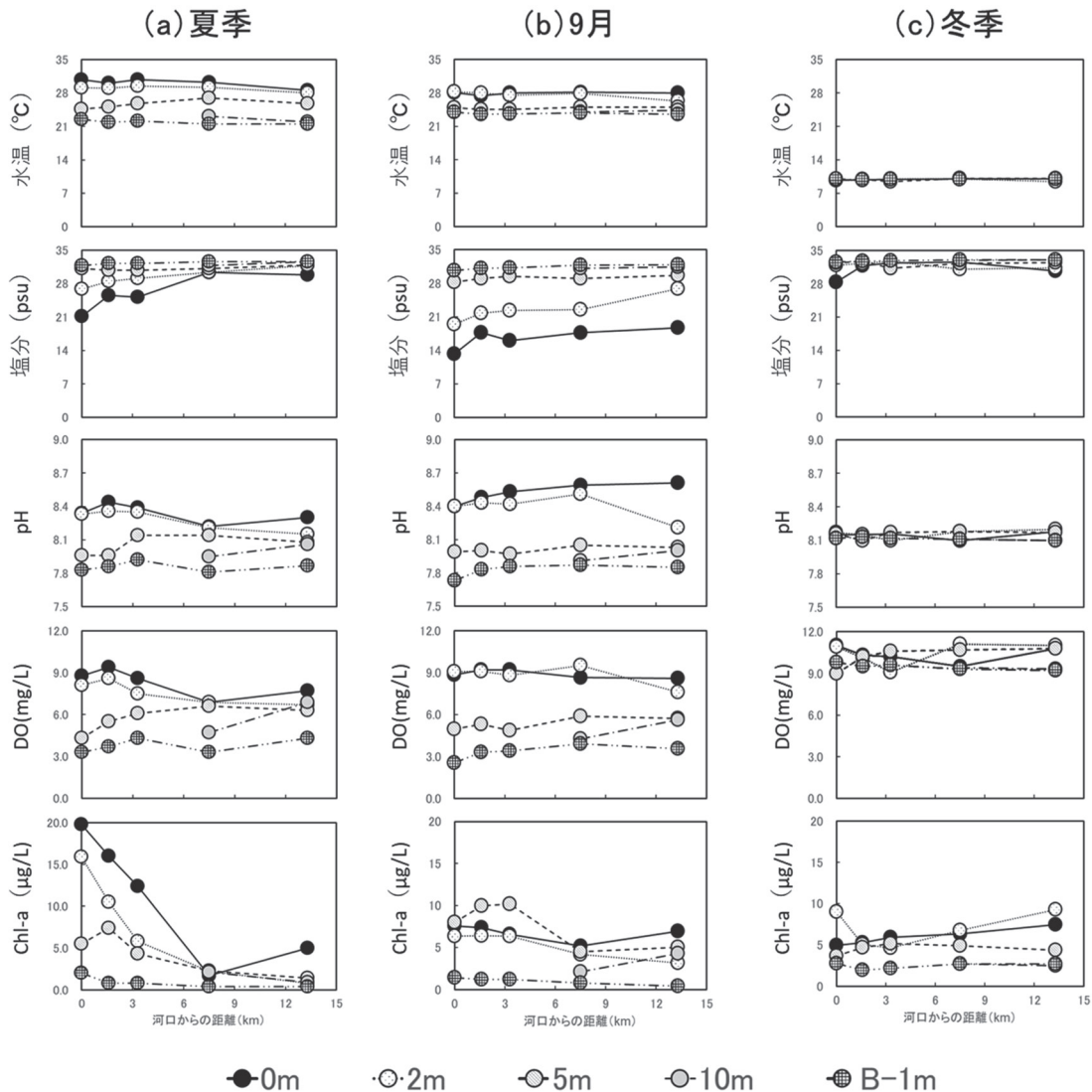


図2 広島湾の基本項目(水温, 塩分, pH, DO, Chl-a)の季節変化  
(左: 夏季, 中央: 9月, 右: 冬季)

は、このイベントから7日後に行ったため、この影響により、広島湾南部海域の湾口部まで塩分の低下が見られた。気象庁が2017年に発行した地球温暖化予測情報第9巻[8]によれば、日降水量100mm以上の降雨イベント及び1時間降水量50mm以上の強雨は今後増加することが報告されており、このような降雨イベント後の海域の塩分環境は大きく変化すると考えられる。塩分環境の変化は海域に生息する生物(動植物プランクトン等)に大きな影響を与える。従って、気候変動に伴う海域環境の変化については、今後評価していく必要があると考えられた。

pHについては、植物プランクトンの基礎生産が活発な夏季及び9月に、表層付近が8.5~8.6を示し、表層から底層にかけてpHは低下した。これは藤原ら[9]が報告している貧酸素水塊形成に伴う海洋の酸性化

が広島湾でも起きているものと考えられた。海洋酸性化[10]は海洋生態系に大きく影響するファクターであるため、今後も注視していく必要がある。冬季のpHは表層、底層ともに8.1~8.2の範囲であった。

DOについては、水塊中の微生物の活動と関係性の高い項目の一つであるが、夏季は植物プランクトン及び細菌類の活性が活発であるため、光合成が盛んであることから生成>消費となり、表層DOは過飽和となった。これに対し、中層から下層にかけては、光合成の影響は小さくなるため、生成<消費となり、溶存酸素は下層(B-1m)にかけて減少した。特に、夏季及び9月は底層DOの基準値である4 mg/Lを下回る地点が多く見受けられた。過去に伊達らは広島湾において長期的な水質調査を行い、広島湾では沿岸部のみが貧酸素水の起こりやすい海域であることを報告してい

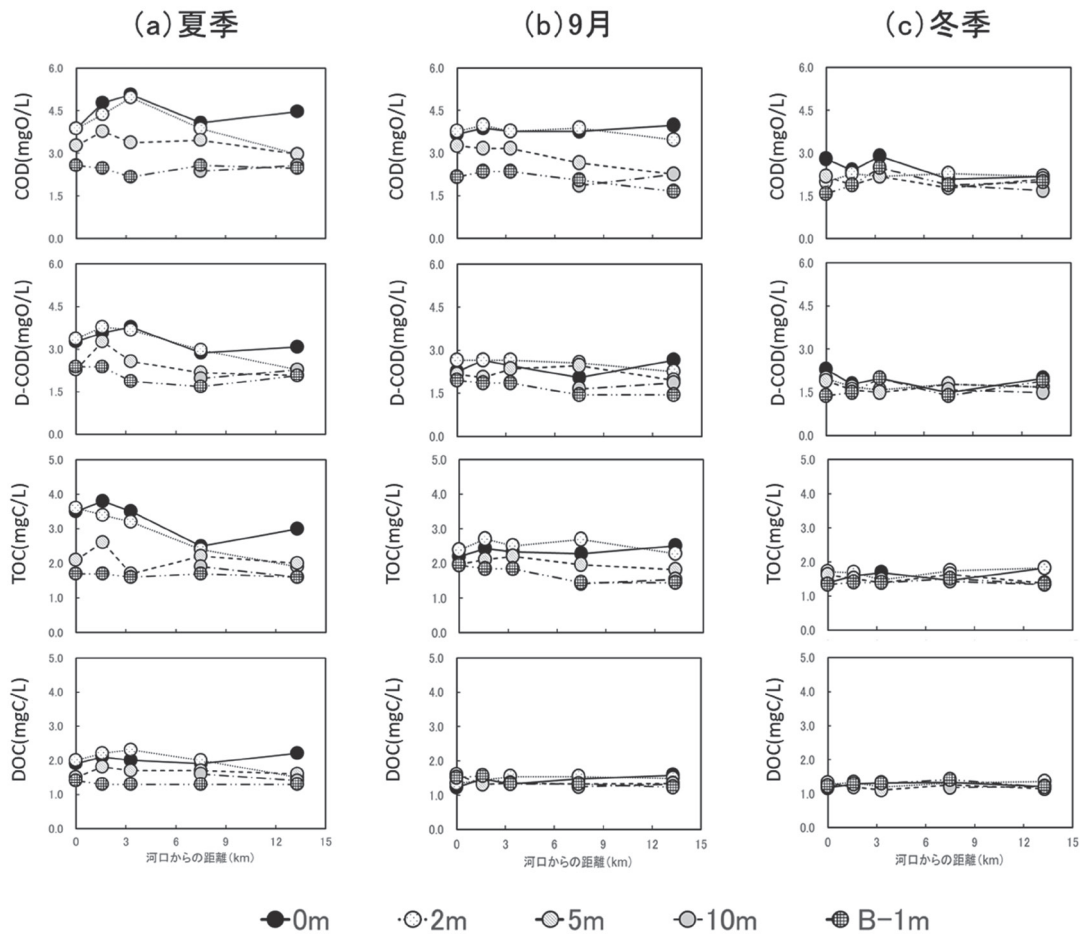


図3 広島湾の有機物関連項目 (COD (D-COD) 及び TOC (DOC)) の季節変化  
(左: 夏季, 中央: 9月, 右: 冬季)

る [11]. しかし, 今回の調査結果によれば, 沿岸部だけでなく, 広島湾南部海域の湾口部においても貧酸素水塊が確認されている. これは過去の調査とは状況が異なっているため, 広島湾全域における貧酸素水塊の形成機構についてさらに調査を行う必要があると考えられる.

生態関連項目指標である Chl-a は, 高水温の夏季及び 9 月に高くなり, 低水温期の冬季は低くなった.

### 1-2 有機物関連項目 (COD 及び TOC) の季節変化

有機物関連項目の季節変化を図 3 に示した. COD については, 水温躍層が見られる夏季及び 9 月に高くなり, 混合期である冬季に低くなった. 特に, 夏季の表層 COD は懸濁態, 溶存性ともに高く, 内部生産の影響を受けているものと考えられた. また, 各季節の全層の推移を見てみると, いずれの季節においても COD (懸濁態含む) は 1.3mgO/L, D-COD は 1.2mgO/L を下回ることはなかった. 従って, 広島湾における接続海

域から流入するバックグラウンド COD は約 1.2mgO/L と考えられた.

TOC も COD と同様の傾向を示しており, 水温躍層が見られる夏季に高くなり, 混合期である冬季には低くなった. 特に, 夏季の表層 TOC は懸濁態, 溶存性ともに高く, 内部生産の影響を受けているものと考えられた. COD と同様に全層の TOC について見てみると, TOC は約 1.2mgC/L, DOC は約 1.0mgC/L を下回る地点はなかった. 従って, TOC のバックグラウンド濃度は約 1.2mgC/L と考えられた.

### 1-3 栄養塩関連項目の季節変化

栄養塩関連項目の季節変化を図 4 及び図 5 に示した. 窒素 (TN 及び DTN) については, Chl-a や COD 等と同様に, 夏季に値は高くなった. 特に, 夏季は PON が大きく, 光合成により生成したものと考えられた. DIN については, 海域の基礎生産が活発な夏季の表層は枯渇状態 (DIN: 0.003mgN/L 以下) であった. 夏季

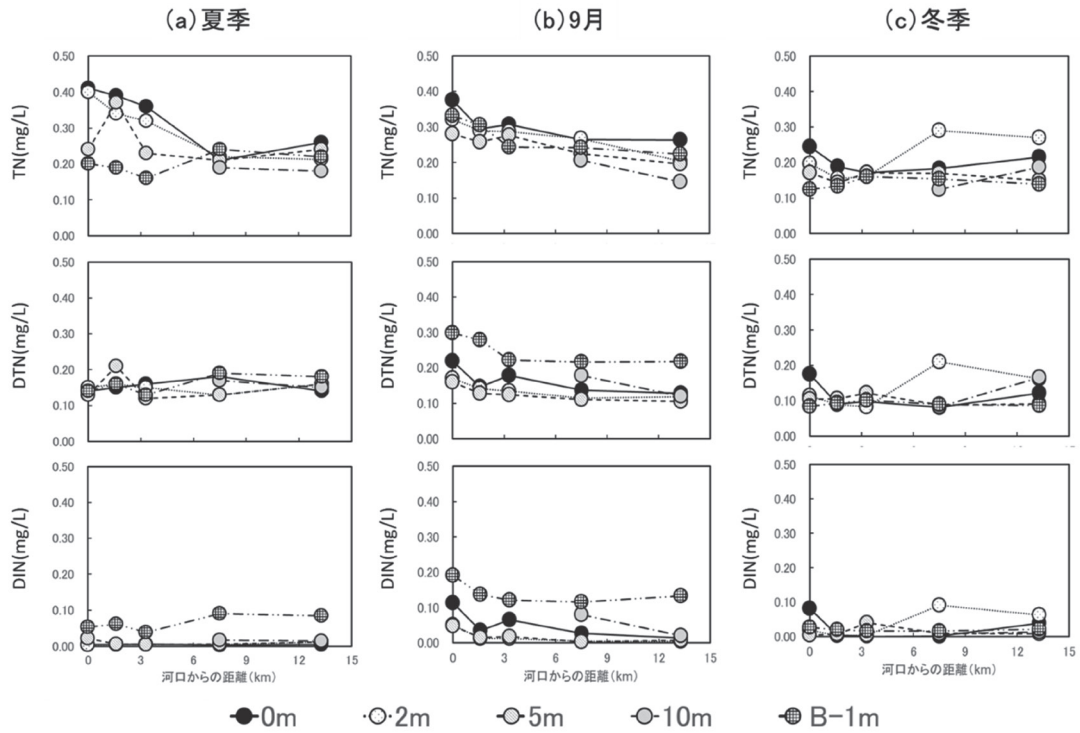


図4 広島湾の栄養塩項目 (TN, DTN 及び DIN) の季節変化  
(左: 夏季, 中央: 9月, 右: 冬季)

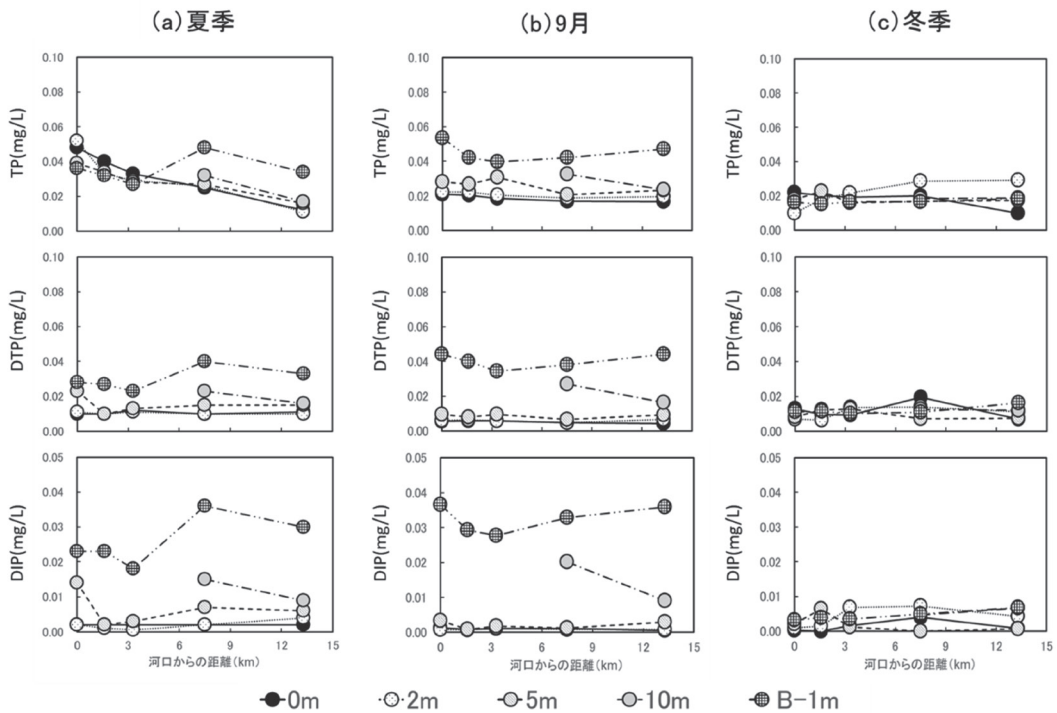


図5 広島湾の栄養塩項目 (TP, DTP 及び DIP) の季節変化  
(左: 夏季, 中央: 9月, 右: 冬季)

及び9月は、貧酸素水塊形成に伴う DIN の溶出が認められたが、 $\text{NH}_4\text{-N}$  が主体であったことから、底泥表面に蓄積された有機物の分解に伴い生成したものと考えられた。底質の有機物量 (TOC) と酸素消費の関係

性については報告例が少ないため、この点についても今後検討を進めていく必要がある。

TP (TP 及び DTP) は、窒素とは若干挙動が異なるが、全地点において夏季及び9月は表層よりも底層が

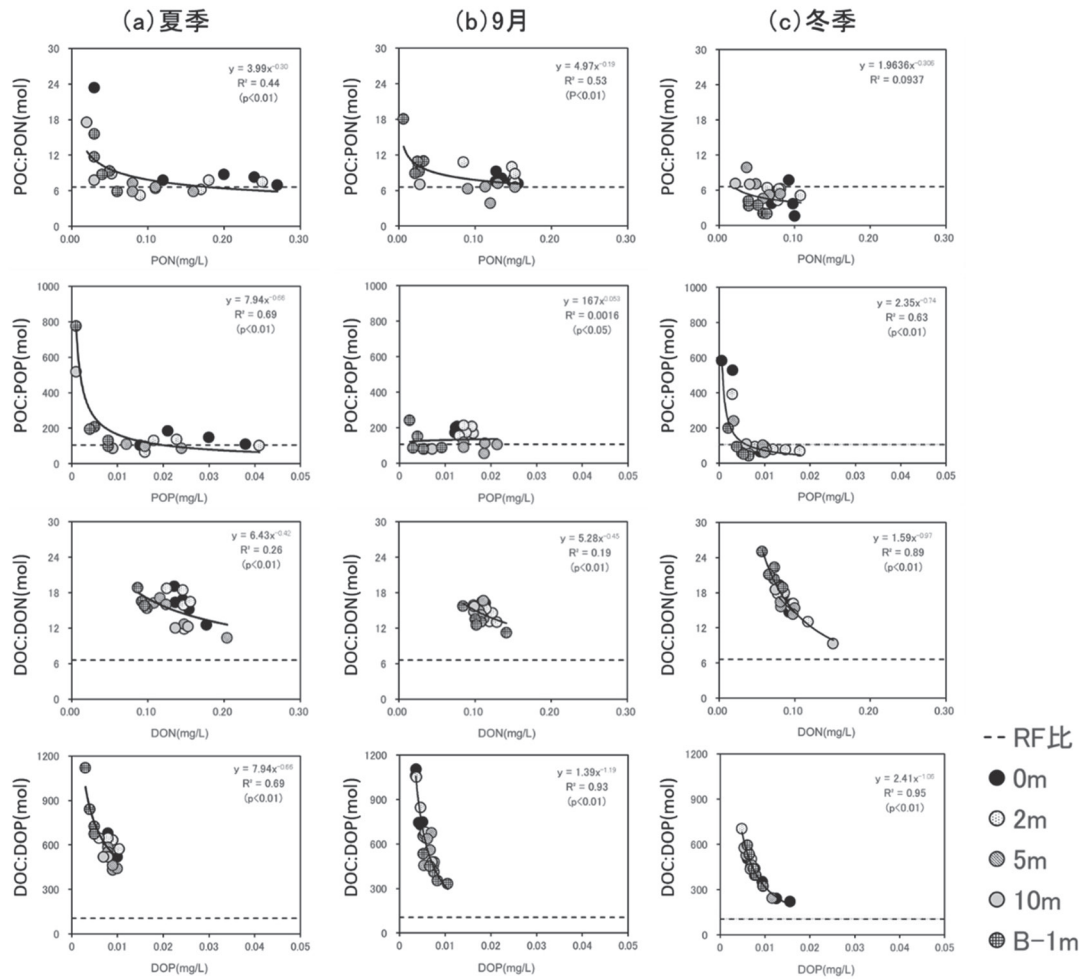


図6 広島湾の POC : PON, DON : DOP, POC : POP : DOC : DOP 比の季節変化  
(左 : 夏季, 中央 : 9 月, 右 : 冬季)

高い値を示した。これは、2021 年 8 月及び 9 月に発生した貧酸素水塊の発生に伴うリン (DIP が主体) に起因するものと考えられた。

## 2 広島湾沿岸域の水柱 C : N : P 比について

鈴木ら [6] は瀬戸内海全域における水質調査を行い、それぞれの湾灘における表層及び底層水柱の有機物の質を C : N : P 比から評価している。一般に、表層付近は植物プランクトン由来の粒子状有機物が存在し、分解した植物プランクトンはデトリタスとして底質に蓄積される。従って、鉛直方向における有機物の C : N : P 比は表層と底層ではそれぞれ POM (POC, PON, POP) と DOM (DOC, DON, DOP) の挙動が異なると考えられる。そこで、本研究では、夏季、9 月、冬季の水質データを用いて水柱における POM 及び DOM の C : N : P 比を評価した。

図 3 から図 5 に示した水質データからそれぞれの季節における POC : PON 比, POC : POP 比, DOC :

DON 比, DOC : DOP 比を求め、PON, POP, DON, DOP との関係性を図 6 に示した。また、図中には植物プランクトンの構成比であるレッドフィールド比 (RF 比, C : N = 6.6, C : P = 106) [12] を破線で示した。POC : PON 比は 1.6 ~ 23.3, POC : POP 比は 39.8 ~ 1033 の間にあり、PON 及び POP 濃度が低くなるにつれ、C : N : P 比は高くなった。また、これらは沿岸域の表層付近で低く、沖合の底層に向かうほど値が高くなった。このことから、表層付近の有機物は易分解性有機物が多く、表層から底層に向かうほど難分解性有機物が多く存在すると考えられる。特に夏季及び 9 月は多くの地点で POC : PON 比及び POC : POP が RF 比に近い値を示していることから、POM は植物プランクトンが主体であると考えられた。一方、冬季の POC : PON 比は、RF 比よりも低い値を示す地点が多く見受けられたが、植物プランクトン以外の有機物の影響を受けているものと考えられ、これについては継続して調査を行い、明らかにしていく。

DOC : DON は 9.4 ~ 25.0, DOC : DOP は 219 ~ 1119 の間にあり, POM 同様, DON 及び DOP 濃度が低くなるほど C : N : P 比は高くなった. DOC : DON 比と DOC : DOP 比は全地点で RF 比よりも大きい値を示した. これまで Letscher らは外洋観測の結果から表層水の DOC : DON 比は 14.5, DOC : DOP 比は 640 に収束し, 長期間海水中で生分解または物理化学的分解を受けた海水は RF 比よりも大きい値となることを報告している [13]. このことから, DOM の C : N : P 比が RF 比よりも値が高い値を示した要因としては, 広島湾の接続海域から流入する DOM の影響を強く受けているものと考えられ, それらは大半が難分解性のものと考えられた.

## ま と め

広島湾沿岸域の水柱における有機物の質を評価することを目的に, 2021年8月, 9月, 2022年3月に海域調査を行い, 以下の知見を得た.

- 1) 広島湾沿岸域における POM は RF 比 (C : N = 6.6, C : P = 106) に近い値を示したことから植物プランクトンが主体と考えられ, 表層から底層にかけて POM の C : N : P 比は上昇する傾向であった.
- 2) 広島湾沿岸域における DOM は全域で RF 比よりも高い値を示し, これらは主に接続海域から流入した難分解性有機物であると考えられた.

## 謝 辞

広島県立総合技術研究所保健環境センター環境研究部の皆様には海域調査及び水質分析において多大なる御協力をいただいた. ここに謝意を表す.

## 文 献

- [1] 中央環境審議会. “瀬戸内海における今後の環境保全の方策の在り方について (答申)” 環境省. 令和2年3月. URL: [https://www.env.go.jp/council/09water/49\\_1.html](https://www.env.go.jp/council/09water/49_1.html), 参照 2022-11-24.
- [2] 広島県. “第2章健全な水環境の保全・管理”. 広島県環境白書 (2021年度版). 広島県. 2022, 57.
- [3] 米林甲陽. 土・水圏のフミン物質. 水環境学会誌. 2004, 27 (2), 75.
- [4] 平野敏行. “沿岸生態系における物質循環”. 沿岸の環境圏. フジテクノシステム. 1998, 665.
- [5] 鈴木元治, 中谷祐介, 他. 下水処理場の窒素排出量増加運転が瀬戸内海播磨灘の有機物及び栄養塩の海水中濃度に与える影響評価. 水環境学会

誌. 2020, 43, 43-53.

- [6] 鈴木元治, 栢原博幸, 他. 瀬戸内海における海水中有機物 C : N : P 比と窒素・りん濃度の関係性について. 全国環境研会誌. 2021, 46, 42-49.
- [7] 朝日俊雅, 竹本沙紀, 他. 新川・春日川河口干潟 (瀬戸内海備後瀬戸) における懸濁粒子中のリンの挙動. 海の研究. 2014, 23, 29-44.
- [8] 気象庁. “降水の将来予測”. 地球温暖化予測情報第9巻, 2017年2月. <https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/GWP/Vol9/pdf/03.pdf>, 参照 2022-11-24.
- [9] 藤原建紀. 内湾の貧酸素化と青潮. 沿岸海洋研究. 2010, 48, 3-15.
- [10] 杉江恒二. 植物プランクトン動態および生元素循環に対する海洋酸性化の影響評価. 海の研究. 2018, 27, 125-140.
- [11] 伊達悦二, 清木徹. 広島湾の貧酸素水塊の分布とその形成機構. 広島県保健環境センター研究報告. 2006, 14, 1-11.
- [12] Redfield AC, The biological control of chemical factors in the environment, American Scientist. 1958, 46, 205-222
- [13] Letscher TR, Moore KJ. Preferential remineralization of dissolved organic phosphorus and non-Redfield DOM dynamics in the global oceans : Impacts on marine productivity, nitrogen fixation, and carbon export. Global Biogeochemical Cycles. 2015, 29, 325-340.