

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
環境学専攻社会文化環境コース

平成 17 年度

修士論文

東京湾湾奥部における  
水 底泥間の栄養塩フラックス

2006 年 1 月提出  
指導教員 鯉淵 幸生 講師

36739 保坂 信幸

# 目 次

記号表	iii
<b>第1章 はじめに</b>	<b>1</b>
1.1 研究の背景と目的	1
1.2 既往の研究	2
1.2.1 東京湾で採取したコアサンプルを用いた実験・分析結果	2
1.2.2 理論的検討	3
1.2.3 数値シミュレーション	3
1.2.4 まとめ	4
1.3 対象地域	4
1.4 本研究における栄養塩フラックスの基本的なモデル	4
<b>第2章 実験方法および実験結果</b>	<b>8</b>
2.1 コアサンプリングの概要	8
2.2 溶出実験	8
2.3 酸素消費実験	15
2.4 脱窒実験	24
2.5 まとめ	26
<b>第3章 鉛直プロファイル</b>	<b>28</b>
3.1 含水率・間隙率	29
3.2 CN 比	29
3.3 間隙水中の栄養塩濃度	36
3.4 粒径	58
<b>第4章 数値モデルの構成</b>	<b>61</b>
4.1 物理モデル	61
4.1.1 はじめに	61
4.1.2 モデルの対象、座標軸	61
4.1.3 間隙率、底泥間隙水比	62
4.1.4 堆積保存方程式	62
4.1.5 続成方程式	63

4.2	化学・生物モデル	63
4.2.1	有機物	63
4.2.2	リン酸態リンとその脱吸着	64
4.2.3	アンモニア態窒素とその脱吸着	64
4.2.4	硝酸態窒素と亜硝酸態窒素	64
4.2.5	硝化と硝酸還元	65
4.2.6	酸素およびその他の電子受容体	66
第5章	考察	68
5.1	鉛直プロファイルの再現	68
5.2	溶出フラックス	73
5.3	水質改善効果の検討	76
第6章	結論と課題	79
付録		80
参考文献		84
謝辞		87

# 記号表

記号	意味
$e$	自然対数の底
$\pi$	円周率
$\phi$	空隙率
$\phi'$	底泥間隙水比 (l/g)
$\alpha$	分配係数
$C_{substance}$	間隙水中の各物質の濃度 (mg/l)
$\hat{C}_{substance}$	堆積物固相の各物質の濃度 (mg/l)
$x$	空間の座標 (m)
$\rho_l$	液相の密度 (kg/l)
$\rho_s$	固相の密度 (kg/l)
$v$	液相の移流速度 (m/day)
$w$	固相の移流速度 (m/day)
$D_B$	生物攪拌拡散係数 (m <sup>2</sup> /day)
$D$	分子拡散係数 (m <sup>2</sup> /day)
$R$	各物質の生成、消滅速度 (mg/ l /day)
$K_{substance}$	各物質の半飽和定数 (mg/l)
$k_{substance}$	各物質の反応速度 (/day)
$k_{substance,max}$	各物質の最大反応速度 (/day)
$S$	(コアなどの) 面積 (cm <sup>2</sup> )、あるいは塩分濃度
$T$	水温 (C°)
$\sigma_T$	シグマ T(密度の代わりに用いる)
$V$	体積 (cm <sup>3</sup> )

# 第1章 はじめに

## 1.1 研究の背景と目的

世界各地の内湾域で富栄養化が問題となっている。その結果として表層では赤潮が頻繁に発生し、死滅した植物プランクトンが下層で、また底泥中で分解される過程で酸素が消費されて海底が貧酸素化、無酸素化したり、硫化水素を含んだ底層水が湧昇することによって青潮が発生し、二枚貝類などの生物が死滅するなど生態系にも大きな影響を及ぼしている。

東京湾は日本国内で、また世界的にも最も富栄養化した内湾域の一つである。東京湾に流入する河川の流域での経済活動などが活発化した結果、1950年代後半ごろから赤潮や青潮などが頻発するようになり、またCODも急増した。やや遅れて栄養塩濃度の増加が始り、透明度も低下した。有機物(COD)に関しては1970年代前半に濃度が最大になり、その後は水質汚濁防止法に基づく規制、自治体と企業間の公害防止協定、下水道の整備などにより減少した。しかし、河川水に含まれる有機物がその後も減少し続ける一方で、東京湾における濃度はあまり減少していない。

その原因として(無機態の)栄養塩の流入があげられる。無機態の栄養塩の流入については目立った改善は見られず、流入した栄養塩類を餌として植物プランクトンが増殖することにより、湾内の有機物量は減少しない。

さらに底泥からの栄養塩の溶出、湾岸の埋め立てによる浄化能力の減少、天候や河川流量など短期的あるいは長期的に水質・生態系に影響を及ぼす原因としては様々なものが考えられる。その中で河川水の流入と並んで流入フラックスを与える形で富栄養化に寄与する要因となっているのが底泥からの窒素やリンなどの栄養塩類の溶出である。これらはもとは河川などを起源とする栄養塩類が直接、あるいは光合成による取り込みなどを経て沈降したものであるが、富栄養化に寄与する仕方は河川水起源のものとは異なる。また栄養塩の中でも窒素とリンは溶出のパターンが異なる。嫌気的な状態では底泥中に存在する水酸化第二鉄が還元されて水酸化第一鉄となりリン酸態リンを吸着しなくなるためリン酸態リンが間隙水中に移動する。表層に酸素が十分に存在する場合は表層の水酸化第二鉄に吸着されるが、貧酸素化、無酸素化していると海水中に溶出する。一般に貧酸素化が進むのは夏季であり、リンの溶出は後述のように夏季に集中している。リンが相対的に不足し、それによって植物プランクトンの増殖が制限されているような条件では、底泥からのリンの溶出が植物プランクトンの増殖の主な原因となる場合

もある。

このように、内湾域の環境に大きな影響を及ぼす海水と底泥の間での栄養塩類および溶存酸素などのフラックスを実験的に、また理論的に検討することにより、東京湾および内湾域一般のフラックスが生じるメカニズムの解明と水質の改善に寄与することを目的とする。

## 1.2 既往の研究

### 1.2.1 東京湾で採取したコアサンプルを用いた実験・分析結果

内湾域は水深が浅いため、河川から運ばれた懸濁態有機物や植物プランクトンの死骸は海水中では完全には分解されず、沈降して底泥の一部となる。東京湾での溶出フラックスを扱ったものとしては次のようなものがある。曾田ら(1988)の研究は東京湾湾奥部の4地点から9月の高温で貧酸素化した成層期と1月の低温で溶存酸素濃度がほぼ飽和した非成層期にコアサンプルを採取し、実験したものである。アンモニア態窒素とリン酸態リンについて、嫌気条件下の9月にはそれぞれ  $15.7\text{--}124\text{mg/m}^2/\text{day}$ 、 $0.4\text{--}19.7\text{mg/m}^2/\text{day}$ 、好気条件下の1月にはそれぞれ  $16.1\text{--}30.1\text{mg/m}^2/\text{day}$ 、 $-1.2\text{--}0.2\text{mg/m}^2/\text{day}$  という値を得ている。なお、成層期の下限の値は浅海域のデータであり、水温躍層の位置とほぼ一致するために他の地点とは異なる値が得られているようである。さらに、成層期、非成層期のコアサンプルをそれぞれの酸素濃度で水温を様々に変化させた実験も同時に行っており、水温が高いとき、また溶存酸素濃度が低いときに溶出量が多くなることを確認している。

松梨(1996)は9月の成層化し、無酸素状態の時期に台場周辺から多摩川沖まで東京港内の4地点で柱状試料を採取・分析し、それと同時に海底への沈降物を測定・分析している。さらに、水温、溶存酸素濃度を一定に保ちながら溶出実験を行い無機態窒素および  $\text{PO}_4\text{-P}$  の濃度変化を測定し、有機物の分解速度の測定も行っている。有機態窒素・リンの沈降フラックスがそれぞれ  $84.1\text{--}149.1\text{mg/m}^2/\text{day}$ 、 $16.5\text{--}37.1\text{mg/m}^2/\text{day}$ 、それに対して溶出速度は窒素としては  $33.5\text{--}40.6\text{mg/m}^2/\text{day}$ 、リンは  $10.6\text{--}25.6\text{mg/m}^2/\text{day}$  といった値が得られており、貧酸素化した時期としては比較的小さい値となっている。有機物、栄養塩の鉛直プロファイルは基本的には有機態の窒素、リンが深さ方向に減少する一方、無機態の窒素、リンは溶存態・吸着態ともに増加している。しかし前記の傾向に従わない部分も多い。

今村ら(1997)も松梨(1996)と同一の地点で1月、6月、9月(9月は松梨(1996)と同一のデータ)の3回採水し、同様に鉛直プロファイルと溶出速度を測定している。観測時期が異なるため溶出速度はかなりばらつきが大きく、1月のデータでは窒素、リンともに負の値を取っている。また間隙水中のアンモニア態窒素、リン酸態リン濃度など鉛直プロファイルも時期によりかなり異なっている。(表層では分解が進まない冬季には間隙水中の無機態栄養塩の濃度が低くなっている。)

東京湾への懸濁物質のフラックスについてはデータがやや古い松本(1983)が詳しい。放射性核種の壊変を利用し、鉛-210 堆積年代を求めている。東京灯標近辺を含む湾奥西部で  $0.5\text{g}/\text{cm}^2/\text{year}$  以上の高い値を得ており、湾口および湾東に向かって減少し、 $0.2\text{g}/\text{cm}^2/\text{year}$  以下となる分布を得ている。

松本(1983)はそれとともに表層堆積物(0-5cm)の全炭素含量も分析している。これは懸濁物質のフラックスとは多少異なり、湾央部(多摩川沖)で43-4は2-3  
五明ら(1990)は東京湾底泥の物理的特性について詳細な分析を行い、粒度組成、乾泥比重、含水比などを得ている。それによると東京湾の底質はシルト・粘土分が多く砂は少ない。乾泥比重は2.6前後で地点間、深さによる差は大きくない。含水比は表層(0-5cm)で300%以上と高く、下層では低下している。

### 1.2.2 理論的検討

DiToro(2001)は底質の部分を好気層と嫌気層に分けた2層モデルを用いて解析的に溶出フラックスや間隙水および堆積物中の各物質の濃度を計算している。モデルの詳細は物質ごとに異なるが、基本的な構造は同じであり、海水からの堆積・底泥深層への埋没を移流として扱い、拡散、分解その他の生物・化学反応による生成、消滅、堆積物への吸着・脱着、生物攪乱などを含む。現実には各物質は相互に関係しており複雑だが、問題としている物質以外は一定値を与えるなどしてまとめている。

Ishikawa, et al.(1989)は数理モデルでリンの溶出量と溶存酸素濃度の関係を解析し、一定の条件の下で溶出フラックスが直上水の溶存酸素濃度に応じて線形的に減少することを示している。また、直上水の流速[中村ら(1994), Nakamura et al.(1994)]およびその変化[井上ら(2000)]を考慮したモデルでは、底質の酸素消費速度およびリンの溶出速度が流速への依存、また流速の変化による溶存酸素および  $\text{PO}_4\text{-P}$  のフラックスや鉛直プロファイルの時間的变化について分析している。

### 1.2.3 数値シミュレーション

現実的なモデルを構築するためには底泥からの窒素・リンの溶出機構を考慮する必要がある。細川ら(1982)、堀江ら(1984)、Horie et al.(1985)などは大阪湾での実験データに基づいてリンについて分解速度、吸着率などのデータを与え、多数の層に分けて分析している。また韓ら(2000)は分解、吸着などのメカニズムを考慮したモデルを構築している。

水野ら(2001)および相馬ら(2002)は窒素について特に各物質の濃度および化学的条件が急激に変化する海底面付近の底泥を詳細にモデル化し、酸素については微小酸素電極を用いて微細分布を測定できるため、それによって検証している。



### 1.2.4 まとめ

コアサンプルを用いた実験結果は上述のようにある程度存在するが、コアサンプルを用いた実験は流況をはじめとして現地とは異なる条件で行われており、またコアサンプルを採取する過程で既に鉛直分布を乱しているなどの問題もある。現地も定常状態ではありえないが、水温や塩分は一般には急激に変化するものではなく、流速や巻き上げの状態がほぼ同じであれば溶出フラックスはほぼ一定になることが予想されるのにたいし、実験ではそれを急激に変化させるので、それらの条件の相違を考慮してフラックスを検討する必要がある。

理論的にも、またシミュレーションモデルでもフラックスが検討され、実験データをもとに検証されているが、理論的なモデルでは各要素間の相互作用を扱うには困難がある。シミュレーションモデルについてはさらに実験データの意味も含めて検討する必要がある。

## 1.3 対象地域

コアサンプリングを行ったのは東京湾湾奥部で図 1.1 に示した St.98(東京灯標)、St.2(台場沖)、St.11(隅田川河口付近)、St.99、St.1、St.8、St.97(風の塔付近)、St.13、St.9、St.7(千葉灯標付近)の10か所である。<sup>210</sup>Pb法による推定では、St.98付近の底泥の堆積速度は約  $0.5\text{g}/\text{cm}^2/\text{year}$ 、St.7付近では  $0.2\text{g}/\text{cm}^2/\text{year}$  未満と推定される[和田(1989)、堀江(1989)]。St.8およびSt.11については推定がなされていないので、実験データをもとに推定することとする。また、底泥表層の炭素含有量測定対象が全炭素か有機炭素かの違いはあるが、St.1ではほぼ3後述するとおりSt.1の値は今回採取した底泥の分析から得られた値とほぼ等しい。

また、松梨(1996)によると、St.1に相当する地点で有機体窒素・リンの沈降フラックスがそれぞれ  $84.1\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ 、 $16.5\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ 、St.8にほぼ一致する地点で有機体窒素・リンがそれぞれ  $149.1\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ 、 $37.1\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$  であり、ほぼ2倍のフラックスがあるものと考えてよい。

これらのデータおよび今回採取した底泥の鉛直プロファイルのデータから堆積物およびその中に含まれる有機物量を推定し、溶出フラックスなどの解釈に用い、シミュレーションモデルの境界条件の設定に用いることができる。

## 1.4 本研究における栄養塩フラックスの基本的なモデル

研究の背景と目的で言及したように、底泥と海水の間での栄養塩フラックスのもととなるのは海底に沈降する陸域起源あるいは植物プランクトン起源の有機物である。有機物が分解無機化して生成した無機態の栄養塩類(硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素、リン酸態リンなど)は一部は底泥に吸着し、一部は



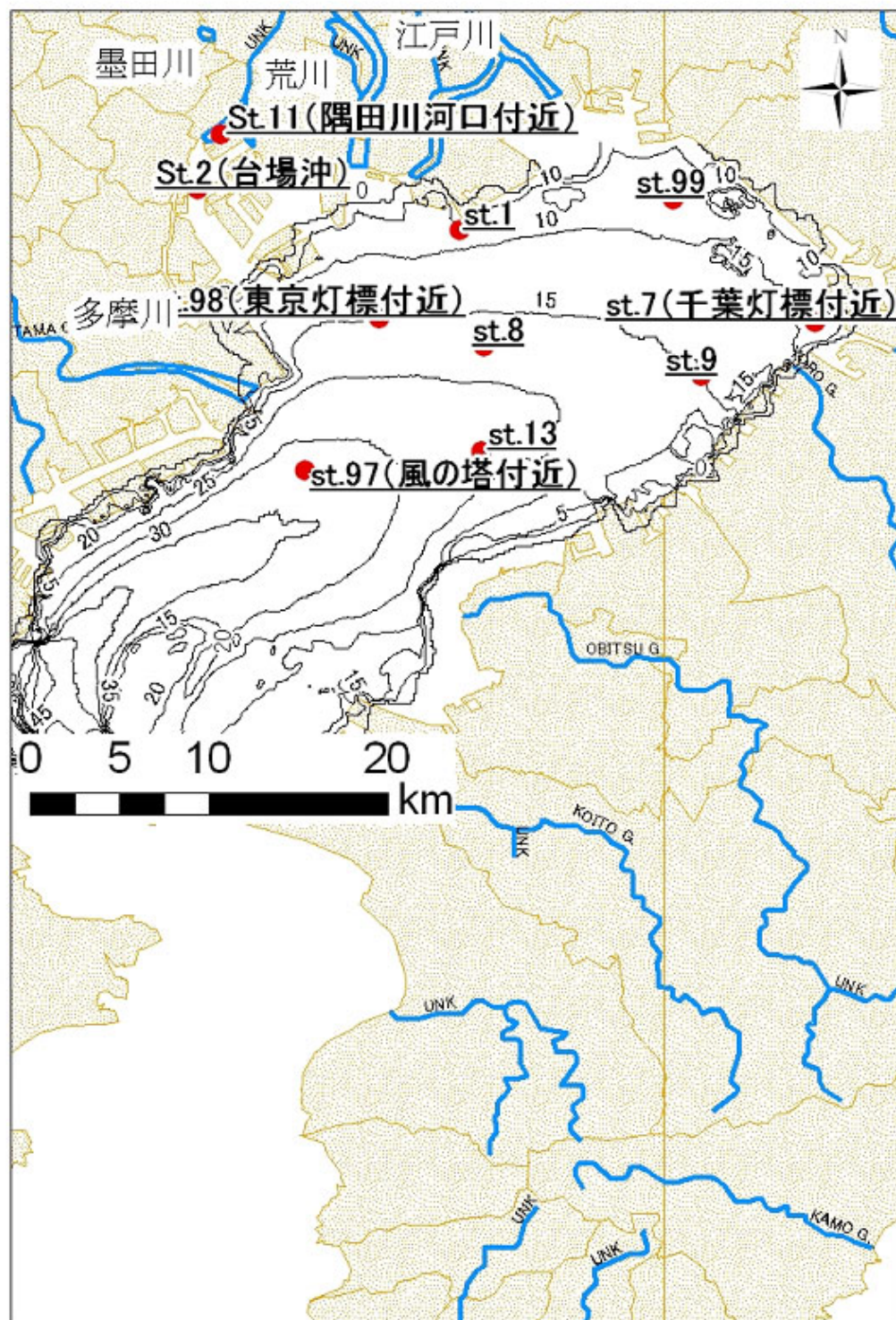


図 1.1: 観測地点

間隙水中に溶存している。一般的には間隙水中の栄養塩類の濃度は海水中の濃度より高いので、拡散のメカニズムで海水中に溶出する。窒素については一部は脱窒によって沿岸域の物質循環からは外れる。

溶存態吸着態を含めた無機態窒素の底泥中の存在量は多くの研究が示すように沈降フラックスと比較すると少なく、少なくとも窒素については無機化した分についてはその大部分が溶出あるいは脱窒によって底泥から失われると推定できる。東京湾では脱窒によって系外に出る窒素は少ないので、無機化した窒素の大部分は埋没あるいは溶出していると考えることができる。

一方、沈降した有機物はすべて分解するわけではない。また元素によって(炭素、窒素、リン、珪素など)分解する割合が異なる。しばしば用いられるのは有機物、あるいは有機体の窒素、リンなどを反応速度別のグループに分ける方法であるが、この方法は有機物を易分解性、難分解性、非分解性の3つのグループに分けるものである。その中で大きな割合を占めるのが易分解性のもので、窒素については約3分の2を占めるとされる[永尾(2005)、DiToro(2001)]。易分解性の有機物はかなりの部分が海水中で分解され则认为られるが、どれだけの割合が海底まで分解されずに残るかは海域の流れなどにより異なる。また易分解性の有機物の存在は植物プランクトンなど生物的要因に依存するので、時期により大きく異なる。溶出実験や酸素消費実験の結果は観測地点、観測日により違いが大きい、それは一部は後述するような実験の不正確さにもよるが、一部はこのような易分解性の有機物の変動によると考えられる。

それに対して難分解性の有機物は半減期が1年以上であるため、海水中で分解される部分はごくわずかで、ほとんどが底泥中に沈降する。時期的な影響も平均化されて現れるので、変動要因としては経年的な海水の栄養状態の変化が主なものである。(流れにより有機物が堆積する地点が異なればその影響を受けるが、数年のスパンで見れば平均化されるだろう。)もとより季節的には水温などにより分解速度は異なる。

易分解性の有機物は溶出量には大きな影響を与えるが、底泥中の炭素、窒素などの含有量に対しては(早期に分解されるため)ほとんど影響しない[DiToro(2001)]ので、底泥中の炭素、窒素の鉛直プロファイルは概ね難分解性および非分解性の有機物の堆積状況を示しているとみることができる(深層は非分解性のみ)。よって、鉛直プロファイルから推定される難分解性、非分解性有機物の沈降量から予測される溶出量、酸素消費量が下限であり、易分解性有機物によって溶出量、酸素消費量は変動する。

有機物は一般に一定の元素組成を持つが、植物プランクトンの場合はレッドフィールド比と呼ばれ、 $C:N:P=106:16:1$ である。酸素や水素も含めると、植物プランクトンの組成は $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$ あるいは $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)$ と表される。溶出量と酸素消費量の関係も平均すればこうした分子量論的關係に支配されるが、元素ごとに易分解性、難分解性の各部分の占める割合が異なるのでそのままレッドフィールド比に従うわけではない。割合としては大きくないが脱窒や(無

機態での) 埋没も考慮する必要がある。

## 第2章 実験方法および実験結果

### 2.1 コアサンプリングの概要

サンプリング用のコアとしては内径 11cm、長さ 50cm および内径 7.6cm、長さ 100cm のポリカーボネート製コアを用い、それぞれ不攪乱柱状採泥器 (離合社製、HR 型)、重錘型柱状採泥器 (離合社製) によって採泥した。これらの採泥器は底泥の鉛直プロファイルを維持しながら採取することができる。サンプルの採取は場合により手動または自動で行い、採取後は表層が上になるよう注意しながら船上で直上水とともに保管する。船を下りたあとの処置は時により異なるが、そのまま持ち帰るかまたは切断してから持ち帰る。

溶出実験では一部グラブ・サンプラーにより採泥した泥を用いている。上記の採泥器のように鉛直プロファイルを完全に維持できるわけではないが、グラブ・サンプラーで採泥した泥の上からアクリル製コアを挿入し、下からゴム栓をして、上から海水を注ぐことで鉛直プロファイルを維持し、また空気との接触による急激な環境変化を防ぐことができる。

コアサンプルの採取は 2004 年 8 月 6 日から 2005 年 12 月 8 日にかけて行った。他に研究室で行ったものとあわせて日時、地点、直上水の水質などを巻末、付録の表 6.1 に示す。

溶出実験のサンプル、間隙水、交換態窒素の分析にはオートアナライザー (ブランルーベ社製、AACS-III)、間隙水抽出には遠心機 (コクサン製、H-3R)、全炭素全窒素の分析には CN コーダ (ヤナコ分析工業製、MT-700)、粒度分析にはレーザー回折式粒度分析測定装置 (島津製作所製、SALD-3000S) を使用した。

### 2.2 溶出実験

コアの水温や DOなどを適当な条件に保ち、攪拌しながらしばらく置くことにより底泥中から窒素やリンなどの栄養塩が溶出 (メカニズムとしては拡散) してくる。場合によっては直上水から底泥へのフラックスがある。決まった時間に直上水全体の量と比較して少量の水を採取し、直上水の濃度変化から、底泥からの栄養塩の溶出速度を計算する。

栄養塩の濃度測定は硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ )、硝酸態窒素+亜硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}+\text{NO}_2\text{-N}$ )、アンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、リン酸態リン ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) に対して行い、 $\text{NO}_3\text{-N}$  と



$\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$  の結果から亜硝酸態窒素 ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ) の濃度を計算した。分析にはオートアナライザー (ブランルーベ社製、AACS-III) を使用した。

なお、溶出実験での栄養塩類の濃度変化の過程の一例を図 2.1 に示す。ここからわかるように、多くの場合間隙水中の窒素及びリン濃度の変化は直線的なものではない。実験結果を検討する場合、溶出速度を計算する際、計算に用いる点の選び方により値が異なることを考慮に入れる必要がある。

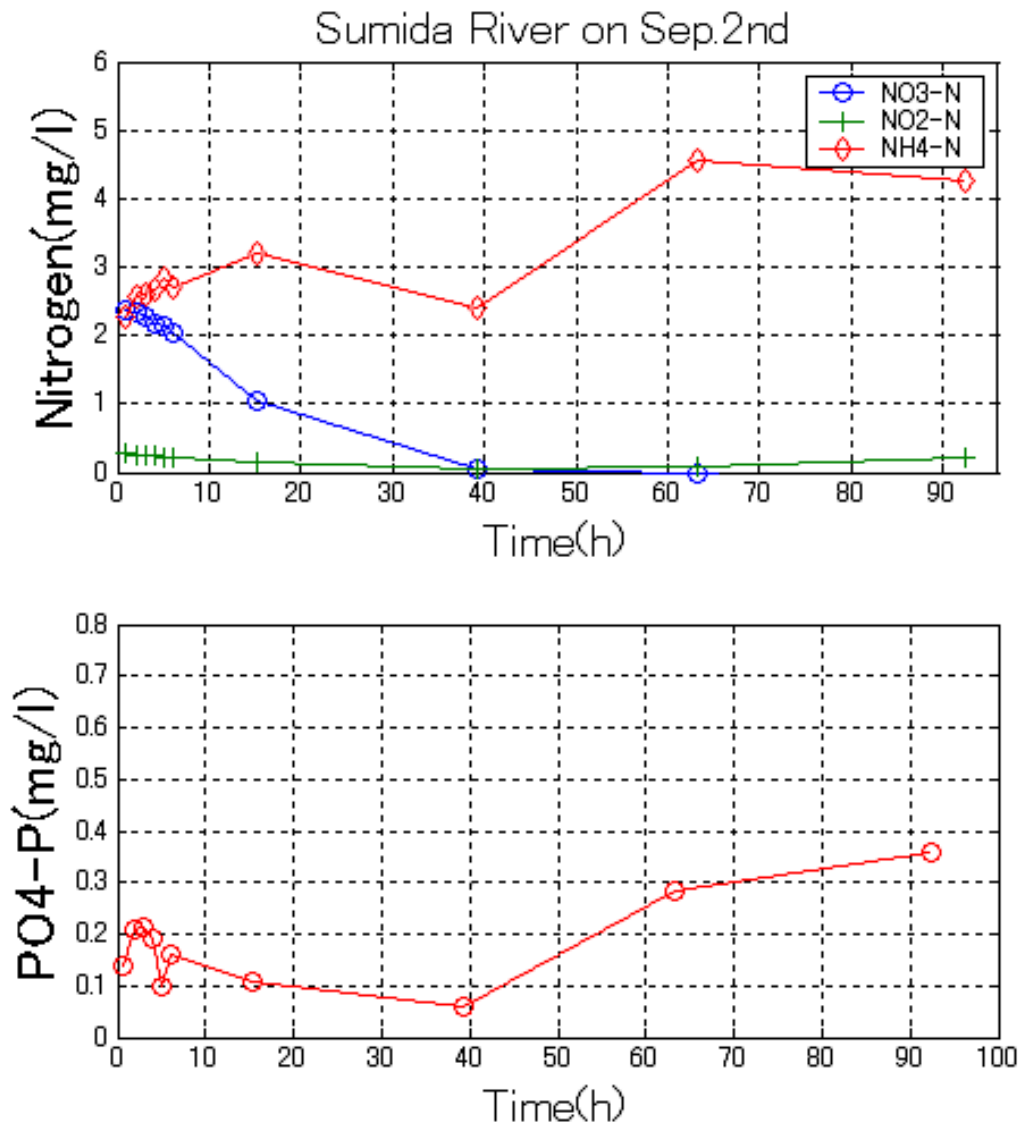


図 2.1: 2004 年 9 月 2 日、St.11

現地の環境条件、実験条件、結果を表 6.2<sup>1</sup>および図 2.2-図 2.5 に示す。水温や酸素濃度、攪拌速度を変化させて条件の違いによる溶出量の変化の測定を試みた 2004 年 10 月 7 日分のコアについては後述する。

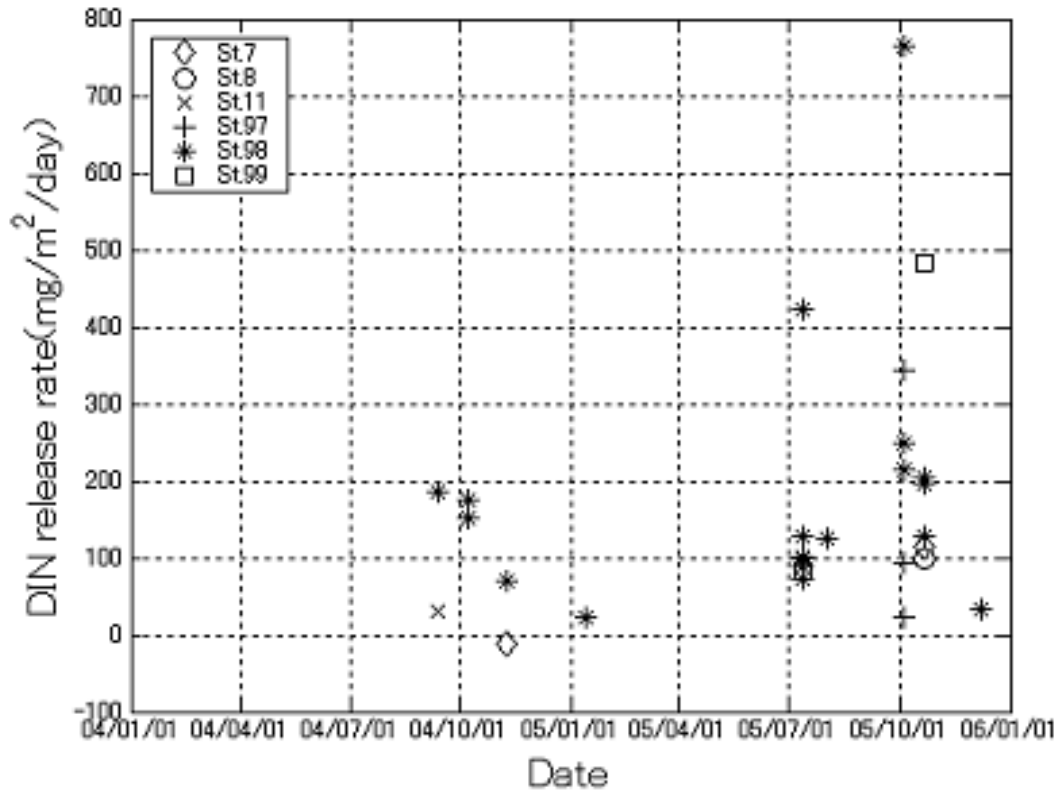
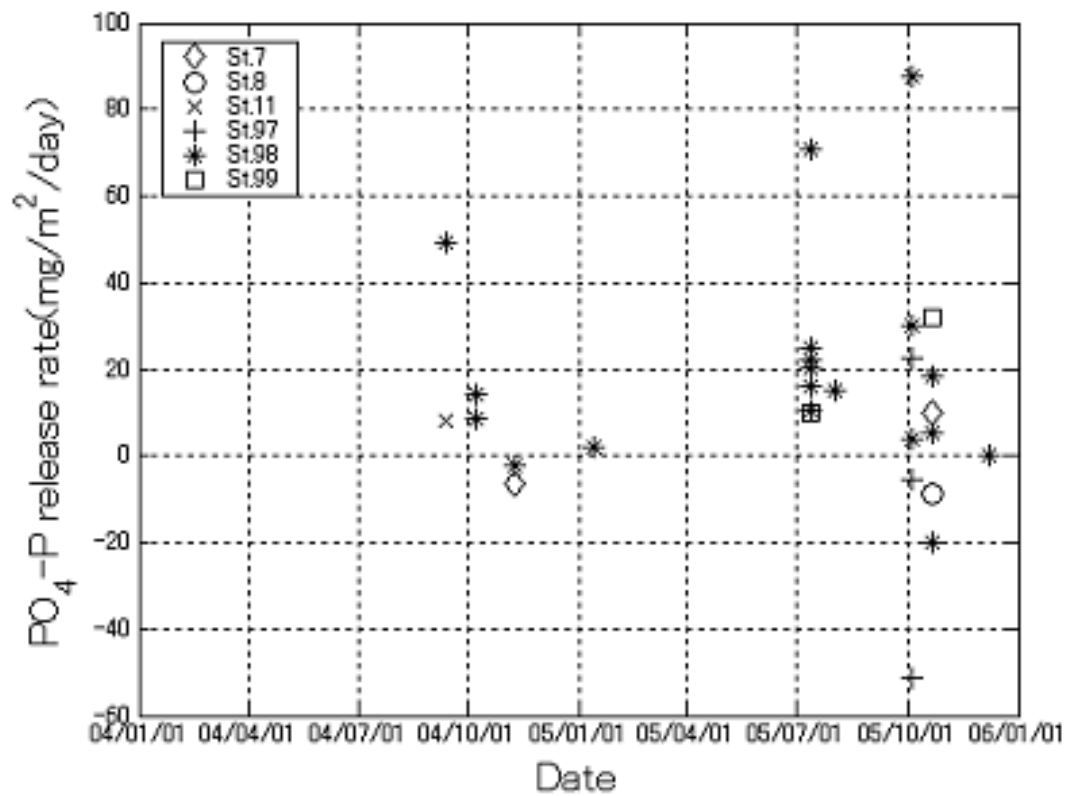


図 2.2: サンプル採取時期と無機態窒素の溶出速度

図 2.2 と図 2.3 は溶存酸素濃度が現地と近い条件 (好氣的か嫌氣的かが現地と一致) で実験したものをプロットしている。結果を見るとわかるように、ここでも沈降フラックス以上の窒素やリンが溶出しているケースがある。それ自体は特に珍しいことではない。冬季に底泥に吸着していたリン酸態リンが夏季に貧酸素化したために脱着し、溶出することはよくあることである。窒素についても夏季には水温が高いため早く拡散し、また分解も速く進み、それまで間隙水中に存在していたものが溶出してきたりする。なお、夏季には全般的に硝酸態、亜硝酸態窒素が底泥に取り込まれ、アンモニア態窒素が溶出するというパターンが見られる。しかし、窒素全体としての収支はケースごとにより異なる。なお、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素は実験の最初のほうで底泥に取り込まれてその後はほとんど存在せず、フラックスの (直上水中の) 濃度への依存が明らかに見られ、フラッ

<sup>1</sup>溶出量の単位はすべて ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ ) である。

図 2.3: サンプル採取時期と  $\text{PO}_4\text{-P}$  の溶出速度



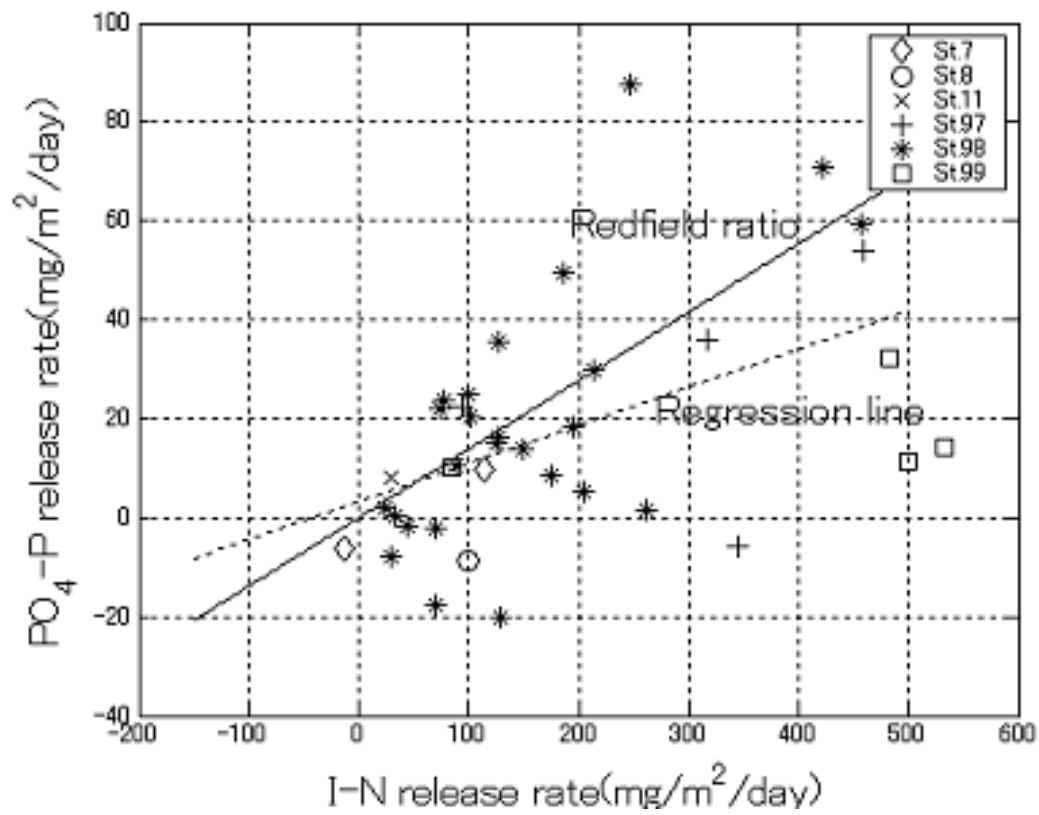
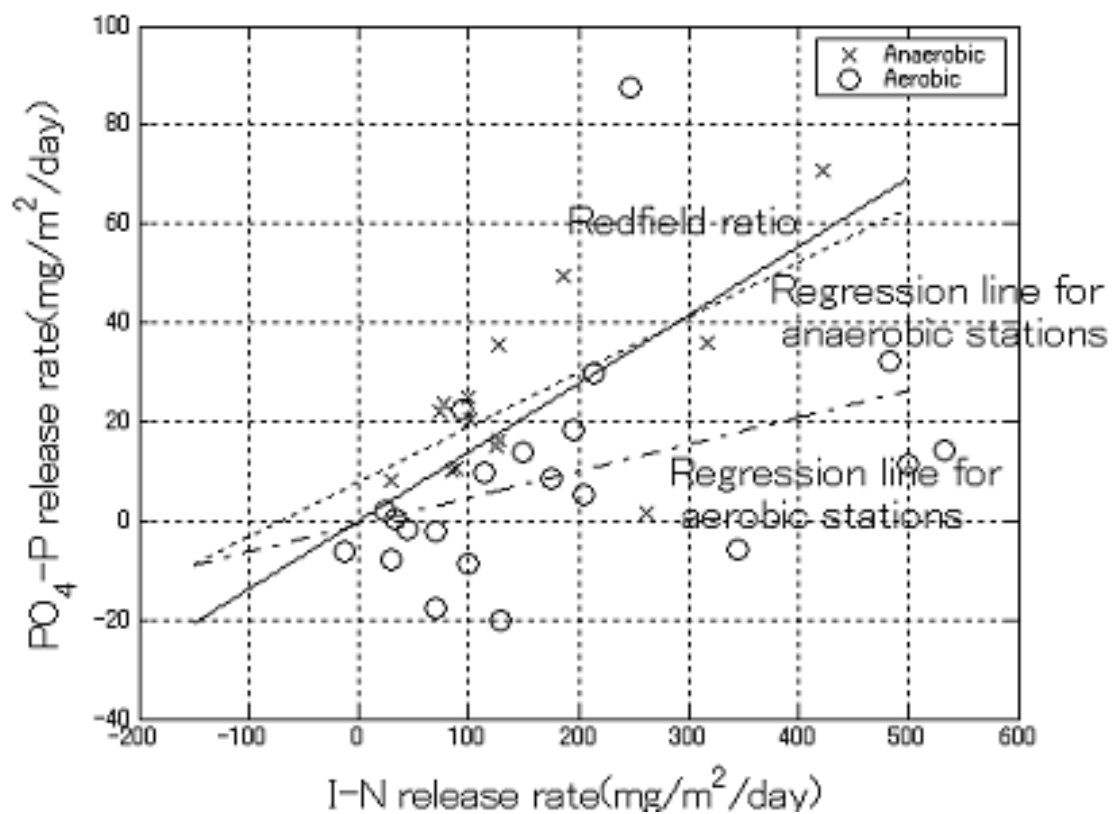


図 2.4: 窒素およびリンの溶出速度



クスの値自体はあまり大きな意味を持たない。

沈降フラックス以上の溶出が見られても異常ではないが、既往の研究結果と比較してもかなり大きいものが見られ、(SOD ほどではないにせよ) 巻き上げの影響はあると考えられる。

溶出実験の結果は St.98 において多く得られているが、他の地点と比較するとばらつきは大きい。St.99 を除いてやや大きな値が得られている。St.99 は浚渫窪地という特殊な条件下にあり、沈降フラックスが大きいと予想される。

図 2.4 は無機態窒素とリン酸態リンの溶出量を比較したものである。元になっているデータは図 2.2 および図 2.3 と異なり現地とは異なる条件の実験結果も含めており、また回帰直線に影響を与えることを避けるため、極端に高い値は除外してある。なお、回帰直線の値はデータの取り方によって大きく変わるので参考程度と考えるのが妥当である。

かなりばらつきは大きい。レッドフィールド比と比較して窒素の溶出量が大きく出ている。一般にはリンのほうが溶出する割合が高いとされるがそれとは異なる結果が出た。もっともこれは  $200\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$  を超える無機態窒素の溶出量が高いサンプルに依存しており、巻き上げや実験中の底泥内部での生物活動が影響していると考えられる。

図 2.5 は好気条件下と嫌気条件下での溶出速度を比較したものであるが、一般に言われるように嫌気条件下でリンの溶出量が多くなっている。嫌気条件下のサンプルは無機態窒素の溶出量も大きく出ているが、これは水温が高い夏季などに嫌気条件下での実験を多く行ったことにもよっている。

2004 年 10 月 7 日に東京灯標で採取したコアサンプルについては実験中水温、攪拌速度、DO などを変化させ、それらの影響の大きさを測定しようと試みた。(「強い」攪拌でも新たな巻き上げは起こっていない。) 溶出速度の濃度への依存を抑えるため時々直上水を半分ほど取り替えた。時間ごとの実験条件は図 2.6 のとおりである。実験全体 (図 2.7) および各条件ごと (図 2.8-図 2.13) の実験結果は各図および表のとおりである。

表 2.1: 10 月 7 日、St.1、実験条件と溶出量

実験時水温 (C°)	実験時 DO(mg/l)	攪拌強度	NH <sub>4</sub> -N	PO <sub>4</sub> -P
23	5-6	強	211.1	7.4
23	4-5	弱	138.4	11.4
23	0	強	144.5	31.2
15	0	強	61.5	24.4
15	5 6	強	71.2	-14.9
15	5-6	弱	26.3	-6.5

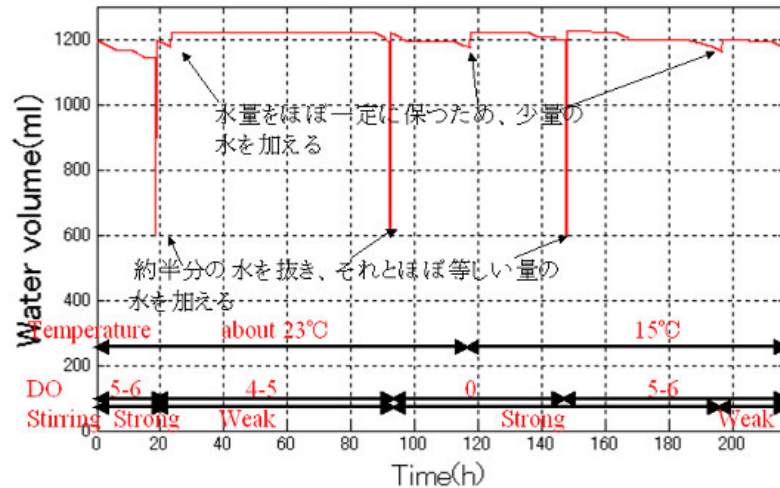


図 2.6: 2004 年 10 月 7 日 St.98 のサンプルを用いた溶出実験の実験条件

溶存酸素濃度の影響が相対的に小さい  $\text{NH}_4\text{-N}$  では、基本的に攪拌が強く、水温が高い場合に溶出量が多くなる関係が出ている。一方  $\text{PO}_4\text{-P}$  は溶存酸素量に強く依存し、無酸素状態で溶出量が大い。無酸素状態にした後で元に戻すと再び  $\text{PO}_4\text{-P}$  を底泥が吸着するようになったため濃度が減少している。

## 2.3 酸素消費実験

図 2.14 のように流動パラフィンで空気中からの酸素供給を遮断した上で、直上水中の溶存酸素濃度 (Dissolved Oxygen, DO) 濃度を計測することにより底泥による酸素消費速度 (Sediment Oxygen Demand, SOD) を測定する。DO 計に付属するスターラーを用いて直上水を攪拌し、直上水の水質が一様になるようにしながら実験を行う。

酸素消費実験は 8 月 6 日、9 月 2 日、1 月 13 日採取分のコアについて行った。8 月 6 日と 9 月 2 日は東京灯標 (St.1) と隅田川河口付近 (St.11) で、1 月 13 日は東京灯標と千葉灯標付近 (St.7) で行った。阿部が行った 6 月 17 日の実験と合わせ、現地の環境条件、実験条件と結果を図 および表 に示す。8 月 6 日と 1 月 13 日の分は東京大学海岸沿岸環境研究室の実験室で、また 9 月 2 日は現地に近い東京海洋大学キャンパス内で行った。実験条件などを表 2.3 に示す。

直上水中の有機物が分解されてそれが酸素消費として測定されることがないよ

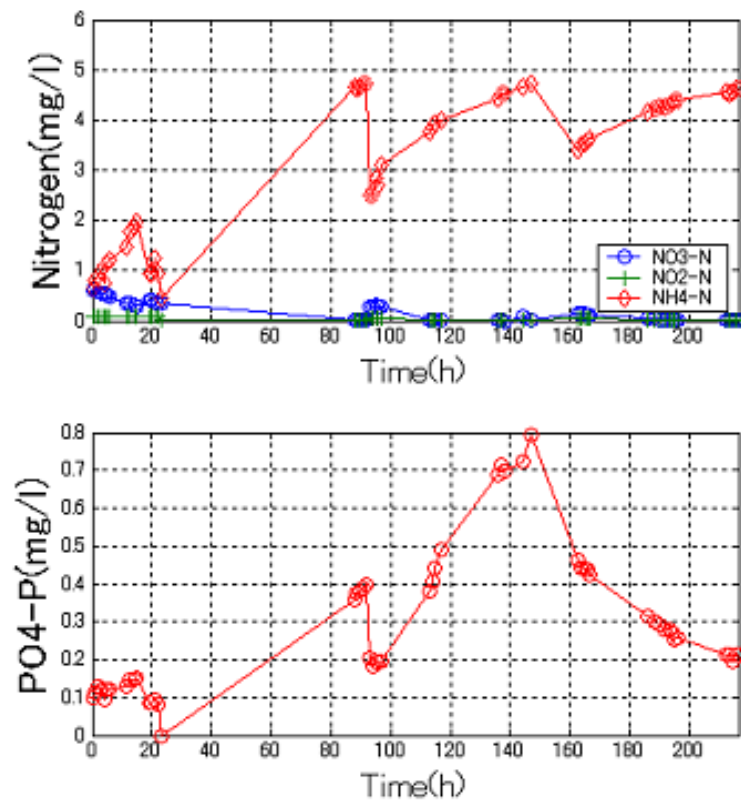


図 2.7: 2004 年 10 月 7 日 St.98 の溶出実験の全体図

表 2.2: 各実験における酸素消費速度

日付	場所	現地の水温	実験時水温	直上水量 (ml)	SOD(g/m <sup>2</sup> /day)
6 月 17 日	St.1	n.d	n.d.	867	0.65,4.71
6 月 17 日	St.11	n.d	n.d.	834	1.10,10.39
8 月 6 日	St.1	21.9	n.d	760	39.11
8 月 6 日	St.11	25.6	n.d	950	26.31
9 月 2 日	St.1	23.9	25	960	31.95
9 月 2 日	St.11	24.2	25	965	4.40
1 月 13 日	St.1	11.8	11.7	1200	2.20
1 月 13 日	St.7	10.5	11.7	1200	3.67

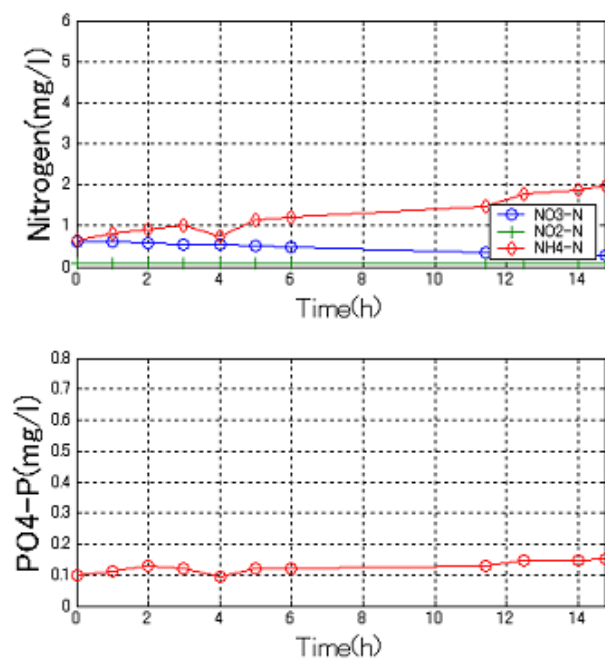


図 2.8: 水温 23C°、DO5-6mg/l、強い攪拌時

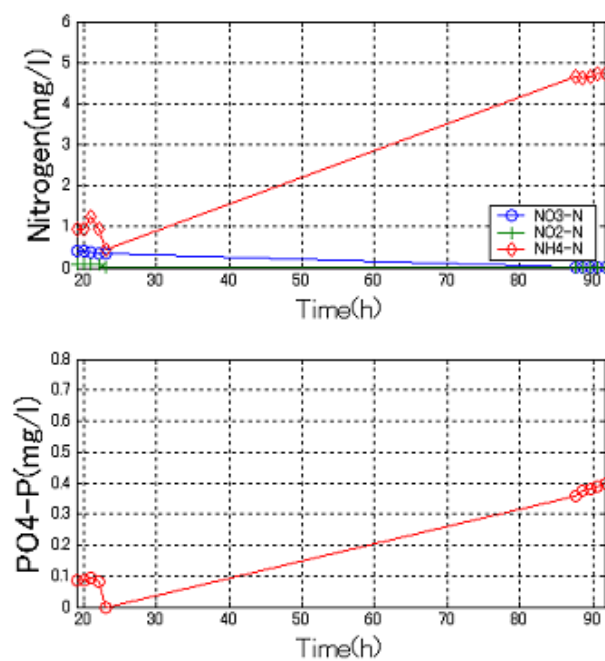


図 2.9: 水温 23C°、DO4-5mg/l、弱い攪拌時

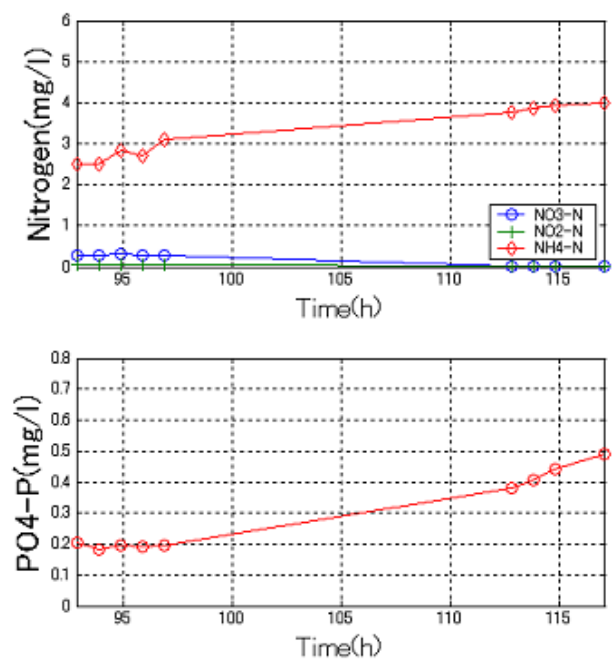


図 2.10: 水温 23C°、DO0mg/l、強い攪拌時

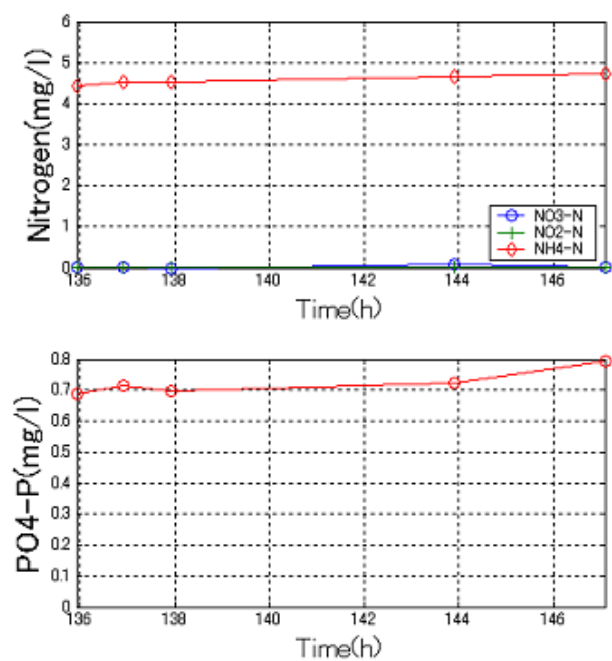


図 2.11: 水温 15C°、DO0mg/l、強い攪拌時



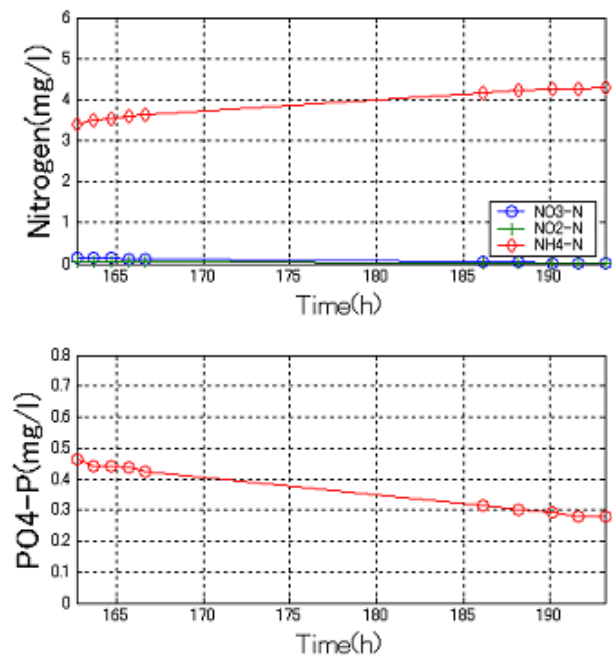


図 2.12: 水温 15C°、DO5-6mg/l、強い攪拌時

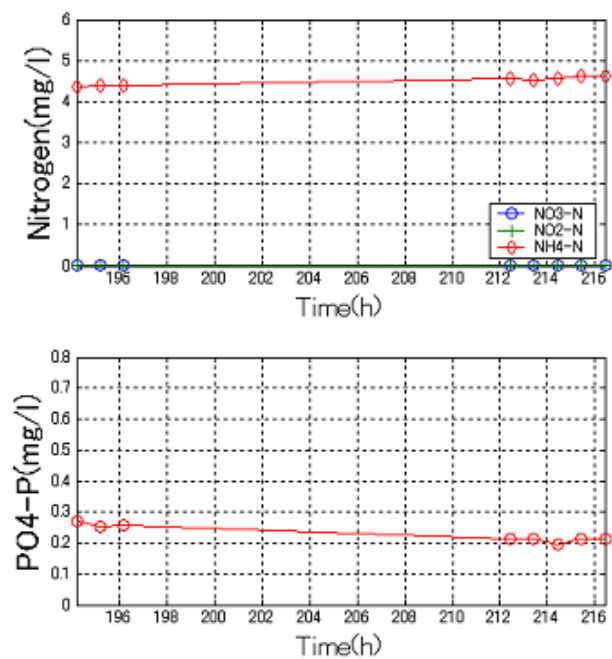


図 2.13: 水温 23C°、DO5-6mg/l、弱い攪拌時

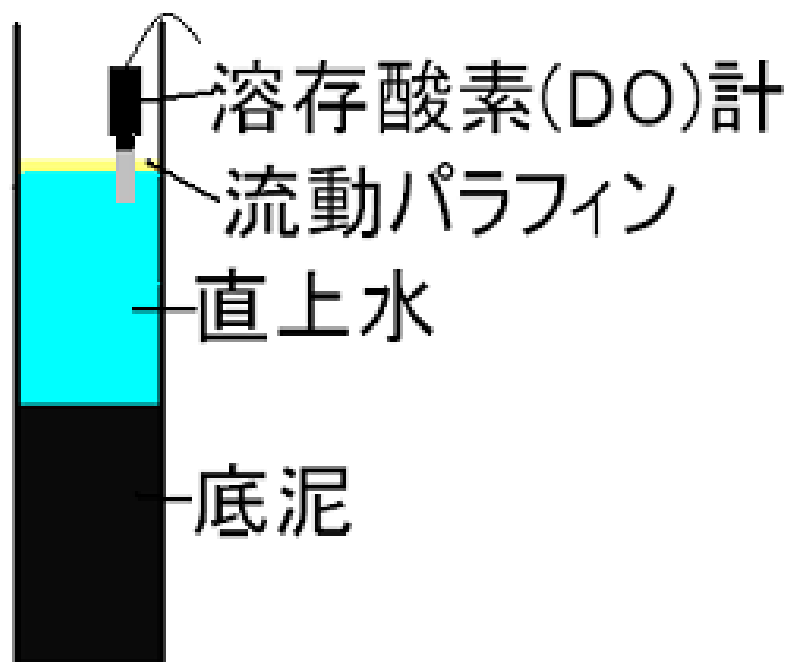


図 2.14: 酸素消費実験

うに実験開始前に可能な場合は(実験室で行っていない9月2日を除き)直上水をろ過したが、後述のようにろ過した直上水をコアに戻す過程で巻き上げが生じ、かなり濁度が高くなったことが多い。実験中は溶存酸素計に付属した攪拌器で直上水を攪拌し、底泥との境界層を除いてDOなどの条件が一様になるようにする。式2.1はDO濃度変化の近似曲線としては次のようなものを使い<sup>2</sup>、最適化アルゴリズムを用いて近似曲線を求めた。

$$C_{DO} = a_1 - a_2 t \quad (2.1)$$

$$C_{DO} = a_4 + \exp(-a_3 t) \cdot \text{const.} \quad (2.2)$$

$$C_{DO} = a_4 + \exp\left(-a_3 t + \frac{C_{DO} - a_4}{a_5}\right) \cdot \text{const.} \quad (2.3)$$

最終的に酸素消費速度は次のようにして求める。

$$SOD = \frac{dC_{DO}}{dt} \times 1440 \times \frac{10000}{5^2 \cdot \pi} \times V \quad (2.4)$$

直線以外の近似曲線の場合、SODはDO濃度によって異なる。これから示す実験結果で同一時点、同一日時の結果が複数存在するものがあるがこれはDO濃度の相違によるものである(複数のサンプルを用いた実験は行っていない)。確かに好氣的条件下での分解速度は嫌氣的条件下でのそれと比較して速いが、底泥中で好氣的に分解無機化される割合は小さいので、分解速度は大きな影響を受けるとは考えられない。より可能性が高いのは酸素が消費される代わりに硫化水素が直上水中に溶出することである。底泥中に拡散したDOは一部は有機物の分解に使われるが、大半は有機物が嫌氣的に分解無機化する際に生成した硫化物イオンとの反応に用いられる。直上水中のDOが減少し、底泥へのDOフラックスも減少すると、硫化物イオンとの反応も進まないため硫化物イオンの直上水中への溶出が増加する。溶出実験では直上水中の溶存酸素濃度から酸素消費速度を測定しているので直上水中での硫化物イオンと溶存酸素の反応による酸素消費も実験結果に反映されるので、SODが減少するメカニズムとしては直上水中でもDO濃度の減少により溶存酸素と反応しない硫化物イオンが増加すること、DOと比較して硫化物イオンの拡散速度が小さいために直上水からのDOフラックスが減少しても

<sup>2</sup>式2.1はSODがDO濃度に依存しないと仮定して与えたもの。式2.2はSODがDO濃度に比例するものとして与えたもの。もとの微分方程式は

$$\frac{dC_{DO}}{dt} = -a_3(C_{DO} - a_4)$$

である。センサーの誤差などを考慮して $a_4$ を入れている。式2.3はモノー型の関数を与えている。もとの式は

$$\frac{dC_{DO}}{dt} = -a_3 \cdot a_5 \frac{C_{DO} - a_4}{a_5 + (C_{DO} - a_4)}$$

である。 $a_5$ は半飽和定数である。式2.3を用いた場合、実験結果とは非常によく一致しているが、半飽和定数が負の値を取るものもあり、理論的には問題がある。

硫化物イオンの溶出が(少なくとも短期的には)DO フラックスの減少を代替しないことなどが挙げられる。

近似曲線の形状と現地の条件によっては近似曲線からは現地の SOD を求められないことがある(直線以外の式では DO 濃度は一定値に収束することになるが、その値が現地の DO 濃度より高い場合、現地の DO 濃度は求まらない)。

表 2.3 では参考までに SOD とそれに対応する DO 濃度を求めた。なお、実験結果の中には DO 計のキャリブレーションが十分でない、底泥の影響を除外して直上水だけで酸素消費を測定した結果がないあるいは異常な値を示している、実験中に直上水を巻き上げた、攪拌できなかったなど問題のある実験結果も多く、本章に挙げるのは比較的信頼性が高いと考えられるものである。実験結果の全体については巻末の付録に示す。

観測時期と酸素消費量をプロットしたものを図 2.15 に示す。

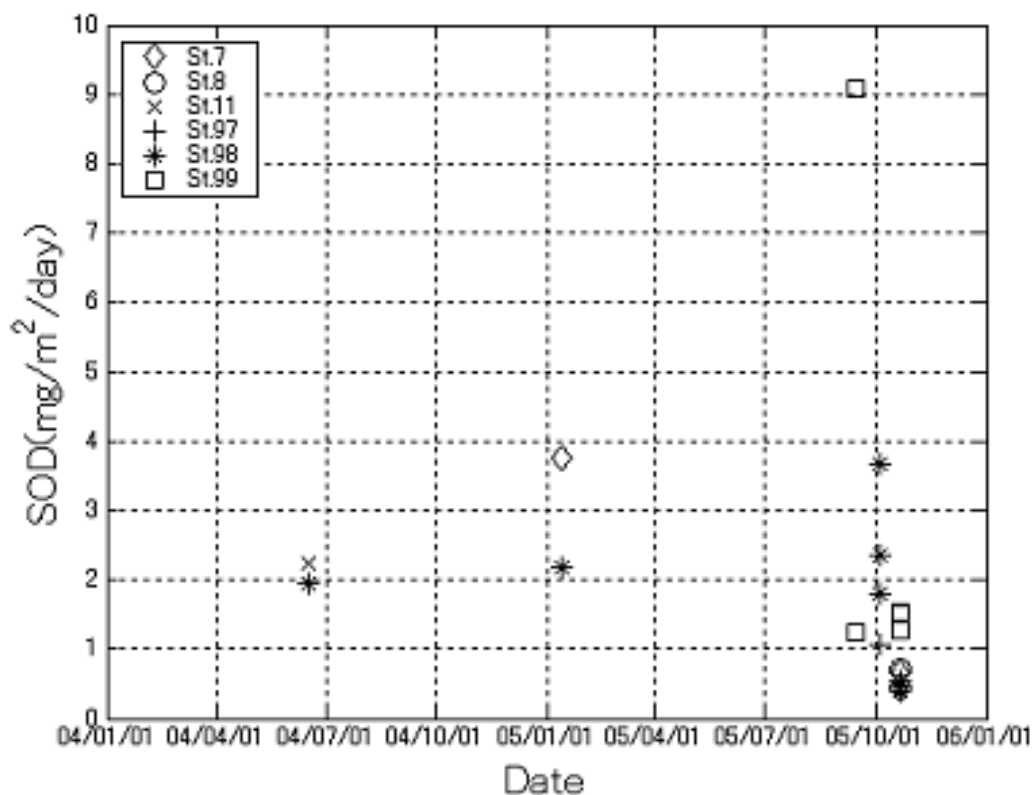


図 2.15: 酸素消費量の時系列変化

データ数が多いのでこれだけをもとにしてはっきりしたことは言えないが、時期や場所により、また同一のサンプルを用いた実験でも結果は大きく異なっている。

次に、酸素消費実験と溶出実験を同時に実施した地点について酸素消費量と無機態窒素、リン酸態リンの溶出量の関係を図 2.16 に示す。酸素消費実験は同一の実験で複数の SOD を得られ、一方溶出実験は複数のサンプルで実験しているので複数の結果が得られているが、ここでは溶出実験の結果については平均を取っている。

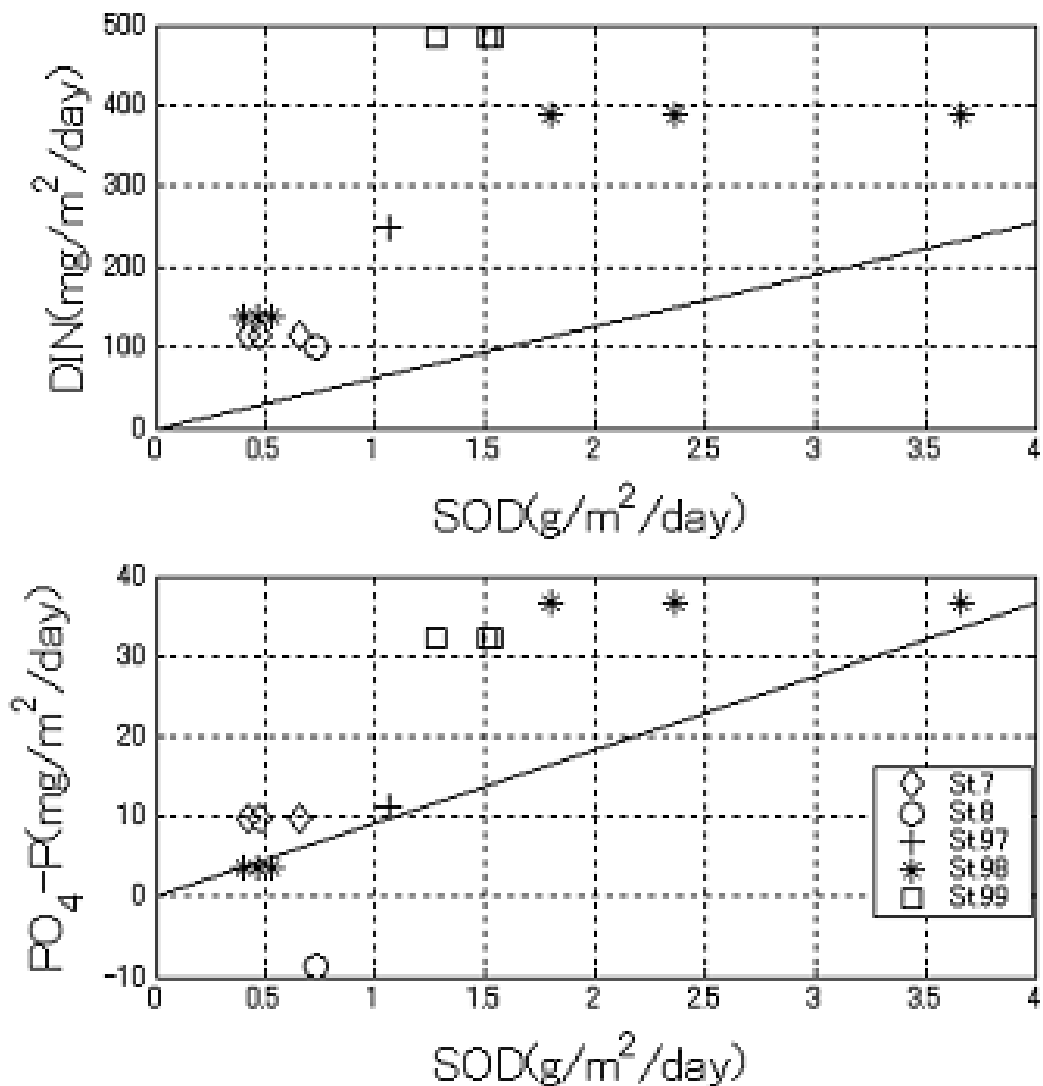


図 2.16: SOD と窒素、リンの溶出速度の比較

図 2.16 の直線はレッドフィールド比に従って有機物が分解無機化し、生成した栄養塩がすべて溶出した場合の SOD と溶出量の関係である<sup>3</sup>。図を見るとわかる

<sup>3</sup>有機物の分解は電子の授受を除くと

ように、基本的には酸素消費速度が大きい時期地点で溶出量も多くなっているが、酸素消費実験の結果と比較して窒素、リンの溶出量が大きく出ている。実験手法の問題もあるが、サンプルを持ち帰る際に環境条件が急激に変化したことの効果によることも考えられる。

酸素消費実験では DO 濃度が急速に変化するため、実験結果を短期的に見た場合ほぼ安定状態にある現地に適用することができるかどうかについては別に検討を要する。底泥中で酸素が消費されてから直上水の DO 濃度が減少するまで多少時間にずれがあること、酸素消費速度と有機物の無機化速度との関係、直上水と底泥の境界でのフラックスに対する攪拌速度 (水相での流速) の関係については 5 章で考察する。

## 2.4 脱窒実験

脱窒とは、有機物の分解に  $\text{NO}_2\text{-N}$  あるいは  $\text{NO}_3\text{-N}$  が用いられ、それらが一酸化二窒素 ( $\text{N}_2\text{O}$ )、最終的には窒素ガス ( $\text{N}_2$ ) に還元されることである。一酸化二窒素や窒素ガスは再び栄養塩として水環境中で用いられることはないので水質浄化の観点からは重要なファクターである。脱窒速度の測定にはアセチレン阻害法を用いた。

実験では、図 2.18 のようにアセチレン溶液をコアにあけた穴などを用いて直上水および底泥に添加し、 $\text{N}_2\text{O}$  が最終的に  $\text{N}_2$  になることを阻害する。発生した  $\text{N}_2\text{O}$  が空気中に逃げないようにコアサンプルの上部はゴム栓でふさいでおく。一定時間経過後、コアサンプル中の気相から  $\text{N}_2\text{O}$  を含んだ空気を採取するが、 $\text{N}_2\text{O}$  の一部が底泥中にとどまっているので、採取する前にサンプルを強く振ることによって気相に移動させる。採取した空気はガスクロマトグラフ (島津製作所製、GC-8A) で  $\text{N}_2\text{O}$  濃度を測定する。最終的に脱窒速度は次の式で求める。

$$\frac{44}{22.4 \times \frac{273+T}{273}} \times \frac{44}{28} \times \frac{10000}{S} \times 1000 \times \frac{C_{\text{N}_2\text{O}}}{1000000} \times \frac{24}{t} \times V \quad (2.5)$$

式の各部分の意味は左から順に以下のとおりである。1 気圧で 1l の  $\text{N}_2\text{O}$  が存在したときの質量、 $\text{N}_2\text{O}$  に含まれる (質量での) 窒素の割合、コアの面積あたりの結果を  $1\text{m}^2$  あたりに直す、g 単位から mg 単位への変換気相中の  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度 (ppm)、実験時間あたりを 24 時間あたりに直す、気相の体積 (l)。実験結果は表のようになった。

表および図を見るとわかるように、同じ地点のデータであってもばらつきはかなり大きい。ただ異なる地点の異なる環境条件のデータのため単純な比較はでき

$(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4)+106\text{O}_2 \rightarrow 106\text{CO}_2+106\text{H}_2\text{O}+16\text{NH}_3+\text{H}_3\text{PO}_4$  と表され、窒素原子 16 個、リン原子 1 個に対して酸素原子 212 個が反応する。これに窒素、リンと酸素の分子量を掛けて得られる。概ね窒素:リン:酸素=7.23:1:109.4 となる。

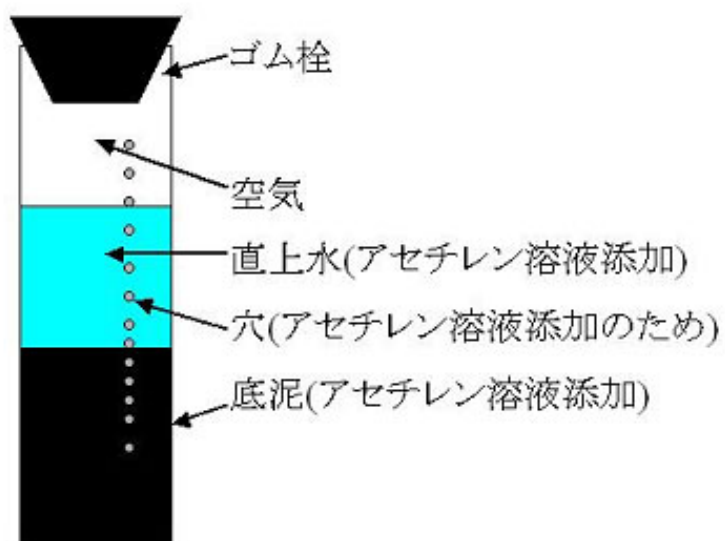


図 2.17: 脱窒実験

表 2.3: 各実験における脱窒速度

日付	場所	水温	DO	実験時間 (min)	脱窒量 ( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$ )
9月2日	St.1	23.9	4.3	250	5.43
9月2日	St.11	24.2	2.0	250	0.90
9月13日	St.1	21.8	0.8	265	0.45
9月13日	St.8	23.0	1.2	250	1.27
9月13日	St.11	25.4	3.5	250	2.15
9月16日	St.7	23.0	1.4	250	2.89



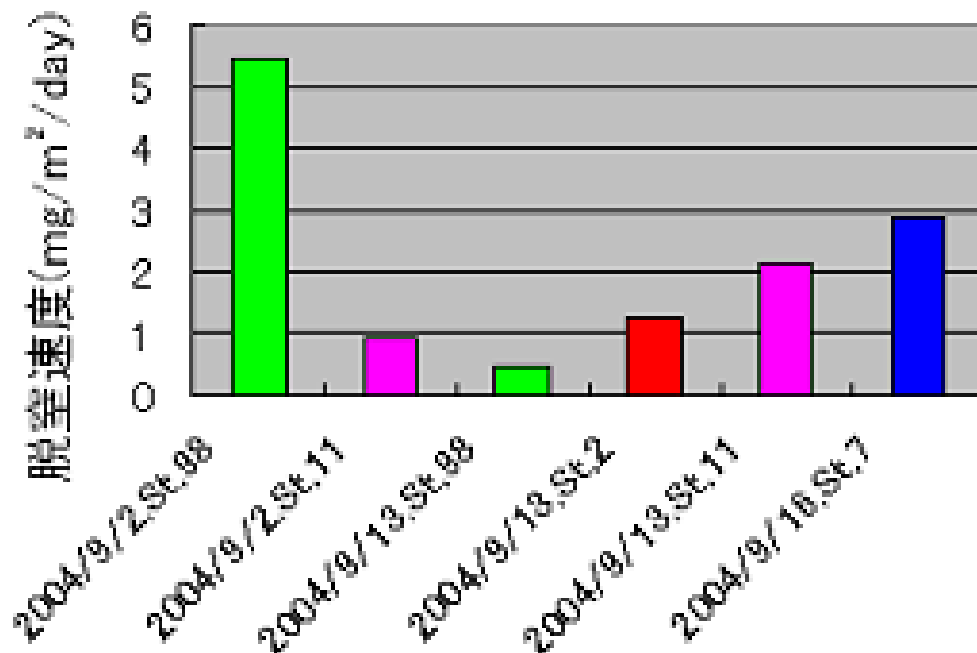


図 2.18: 各地点の脱窒速度

ないが、DO 濃度が高いサンプルほど脱窒量が大きくなっている。コアサンプルを採取してから実験を開始するまで数時間たっているが、少なくとも違いははっきりしている。好気的な条件下では硝化が進むため脱窒に必要な硝酸や亜硝酸が比較的豊富に存在していると考えられる。

全体としてみると脱窒量はそれほど多くない。東京湾での脱窒速度は比較的小さく、流入負荷の2-3であるとされるが、今回の実験データの最高値を用いてもほぼ同程度である。脱窒がDO 濃度に依存するとすれば冬季は脱窒量は多くなるはずだが、水温が低ければ脱窒活性も低くなるはずであり、水温の影響についても考慮に入れる必要がある。

## 2.5 まとめ

ここまでの実験結果からは溶出量が季節的に変化していること、特にリンは溶存酸素濃度の影響を強く受けるが窒素とリンの溶出量の関係はレッドフィールド比にほぼ従うことが確認できた。また酸素消費速度と比較した場合溶出量は大きな値を示していることがわかった。しかし、溶出量や酸素消費速度も最終的には底泥への堆積フラックスに依存しているはずであり、それに基づく地点間の差異もある程度示唆されているがはっきりしない。その点については鉛直プロファ

イルとそれに基づく数値シミュレーションを通して検討することとする。

## 第3章 鉛直プロファイル

底泥の深さごとの情報を得るため、底泥を切り分けてそれぞれについて分析を行った。観測日時及び観測地点、分析項目は表のとおりでサンプルにより異なるが、間隙水の栄養塩濃度、含水率、間隙率、粒径、CN 比、アンモニア態窒素については間隙水中の濃度に加え交換態濃度である。

各サンプルの厚さ（及び切断した深さ）はサンプルごとに異なる。基本的には物理・化学・生物環境が大きく変化する表層で細かくしてある。2004 年 9 月 2 日および 9 月 13 日に採取したコアについては、鉛直プロファイル分析のために現地から持ち帰ったコアサンプルを凍結させ、分析を行うときに取り出した。2005 年 1 月 13 日に採取したコアについては間隙水の栄養塩濃度および間隙率のみ測定しているが、凍結させずに当日厚さ 1cm ずつに切り分け、同様の操作を行った。2005 年 7 月以降は現地でサンプルを切り分け、研究室に持ち帰ってから冷凍し、その後解凍し、間隙水交換態窒素の抽出を行った。含水比、間隙率、CN 比の分析には乾泥を用いるが、2005 年 1 月までは 105℃ で 24 時間以上乾燥させ、2005 年 7 月以降は凍結乾燥機を用いて（そのために解凍したサンプルを再び凍結させ）24 時間以上乾燥させた。

9 月 2 日および 9 月 13 日分のコアサンプルについては切り分けた底泥の一部は容器に入れ、約 1 日置いて泥分を沈殿させ、水相から採水して溶出実験と同じくオートアナライザーを用いて硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N}$ )、硝酸態窒素+亜硝酸態窒素 ( $\text{NO}_3\text{-N} + \text{NO}_2\text{-N}$ )、アンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )、リン酸態リン ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) 濃度を分析した。

間隙水を取るために用いた残りを容器にのせ、乾燥させて水分を取り除き、そこから含水率を求めた。乾燥させた底泥の粒径はレーザ回折式粒度分析測定装置（島津製作所製、SALD-3000S）を用いて分析した。また CN 比の測定には MT 型 CN コーダ（ヤナコ分析工業製）を用いた。2005 年 7 月以降のサンプルはサンプル採取後凍結保存し、乾燥後遠心分離器で間隙水を抽出し、抽出した間隙水は 40-50 倍に薄めて冷蔵保存した後分析した。

### 3.1 含水率・間隙率

含水比は湿泥を容器に載せて乾燥させ、次式のようにして(容器の重量を除いた)乾燥前と乾燥後のサンプルの重量から求める。容器は観測時期や他の分析項目などにより異なるが、アルミニウム箔、バイアル瓶、採水瓶、ビニールコップを用いている。乾燥後のサンプルには塩分も固形分として残るので、塩分を除いて含水比を計算する。水分、固形分の重量からそれぞれの密度を考慮して体積を求め、それをもとに間隙率を計算した。

$$\phi = \frac{(W_{total} - W_{sediment}) / ((1 - S) \cdot \rho_l)}{(W_{total} - W_{sediment}) / ((1 - S) \cdot \rho_l) + \frac{W_{total} - (W_{total} - W_{sediment}) \cdot (1 + S)}{\rho_s}} \quad (3.1)$$

塩分濃度は海底付近のデータから、また堆積物の密度は 2.6(kg/l) と与えた。結果は図 3.1-図 3.5 のとおりである。

一般的には泥と水分の密度の違いによる沈降や圧力の影響で深いほうが含水率が低くなる(泥分が多くなる)とされる。今回の観測結果からも基本的には同様の傾向が見られるものの、一部では深さ方向に一定の傾向は見られなかった。

また含水比・間隙率は観測地点ごとに異なっている。東京灯標が他より高く出ている。同じ地点での時期的な違いはほとんどないと考えられるが、表層付近で含水比が非常に高く急激に減少する 2004 年 9 月のデータとそれに比べると減少傾向がはっきりせず深さ方向の変化も不規則な 2005 年に入ってからデータではやや傾向が異なっている。

2005 年 1 月 13 日と 2005 年 8 月 2 日の St.7、また St.1 などは含水比間隙率の減少傾向は見られず、一部増加する部分も見られる。どちらも堆積速度は速くはないと推定されるが、他の地点と比べて特に遅いわけでもなく、なぜこれらの地点だけ含水比などが変化しないのか検討が必要である。なお、2005 年 10 月 21 日の St.7 では他の地点と同様の深さ方向に減少するプロファイルが得られているが、恐らく採取地点が多少ずれていたために堆積状況も異なっていたことによるものであろう。

2004 年 9 月のコアサンプルを凍結させた影響(凍るときには水の密度は小さくなるため流動が生じていると予想される)の可能性もあり検討が必要である。

### 3.2 CN 比

底泥の CN 比を決める重要な変数は(懸濁物質の)沈降フラックス  $F_{sed}$  および沈降フラックス中の各物質の濃度である。また底泥の攪乱係数もプロファイルに影響する。CN コードでは物質濃度のうち全炭素および全窒素の濃度を測定することができる。炭素は分解すると最終的に  $\text{CO}_2$  になるので測定された炭素のほとんどは(生物起源の)有機炭素であり、また窒素も無機態窒素の主要部分を占める

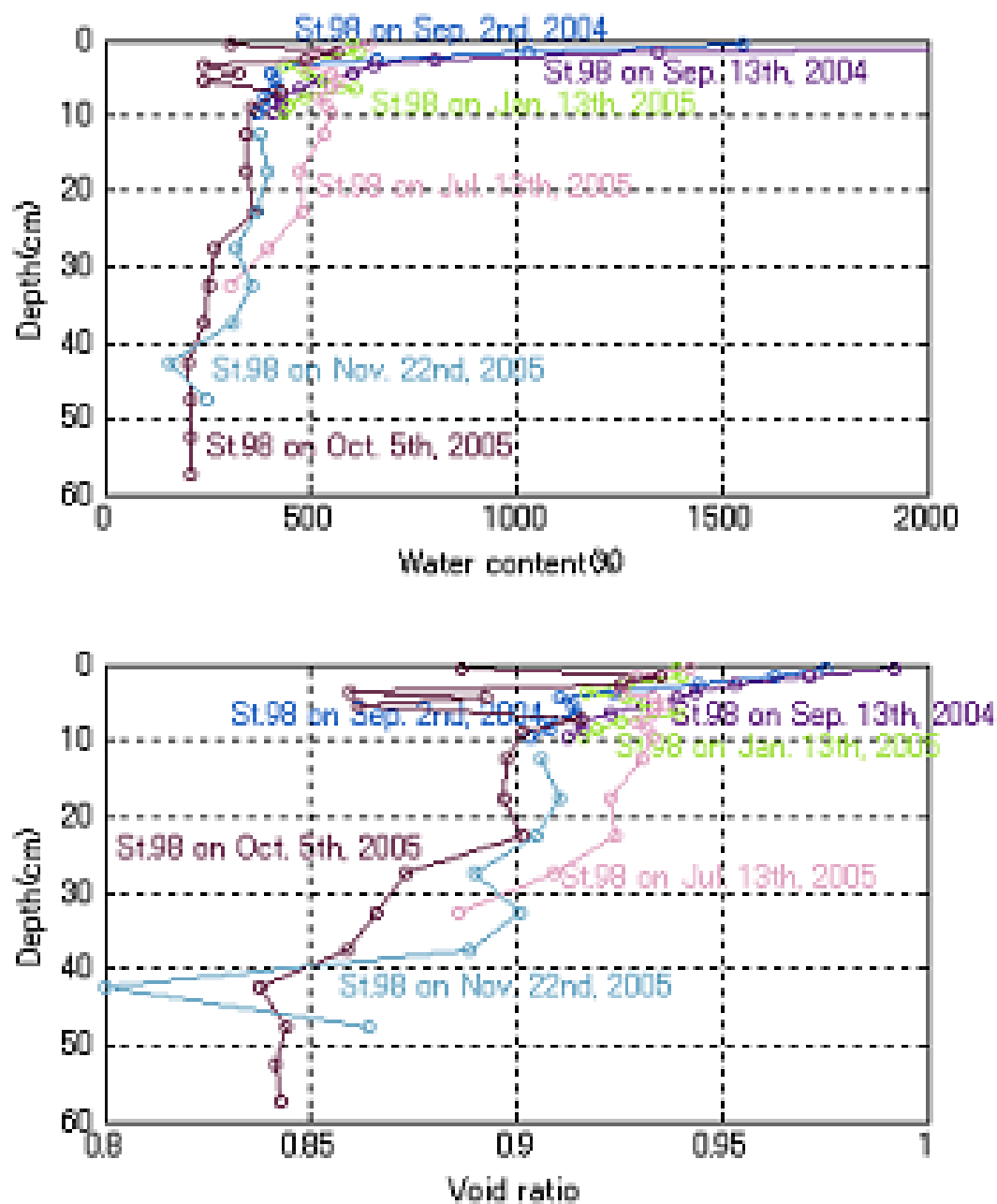


図 3.1: St.98 の含水率・間隙率

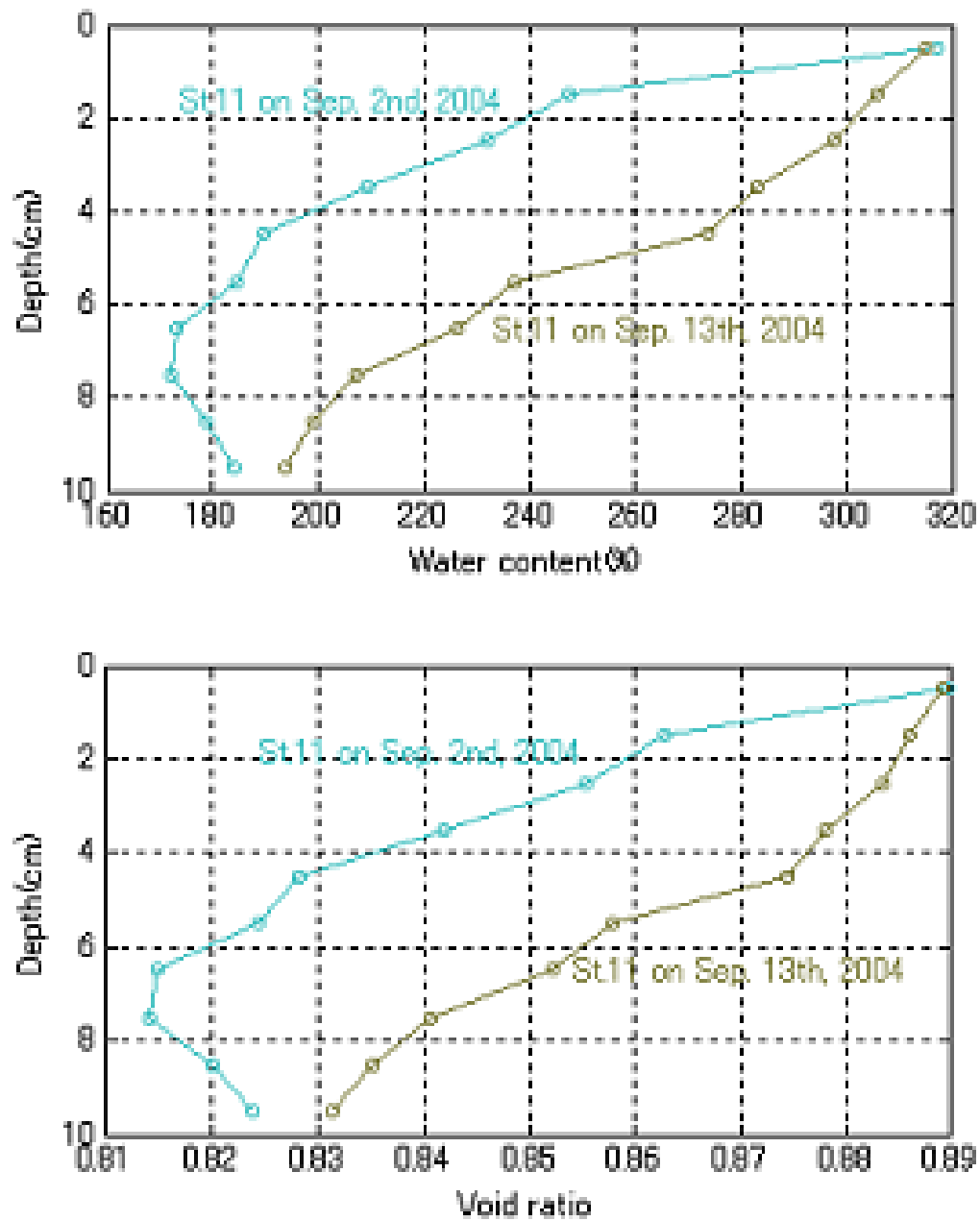


図 3.2: St.11 の含水率・間隙率

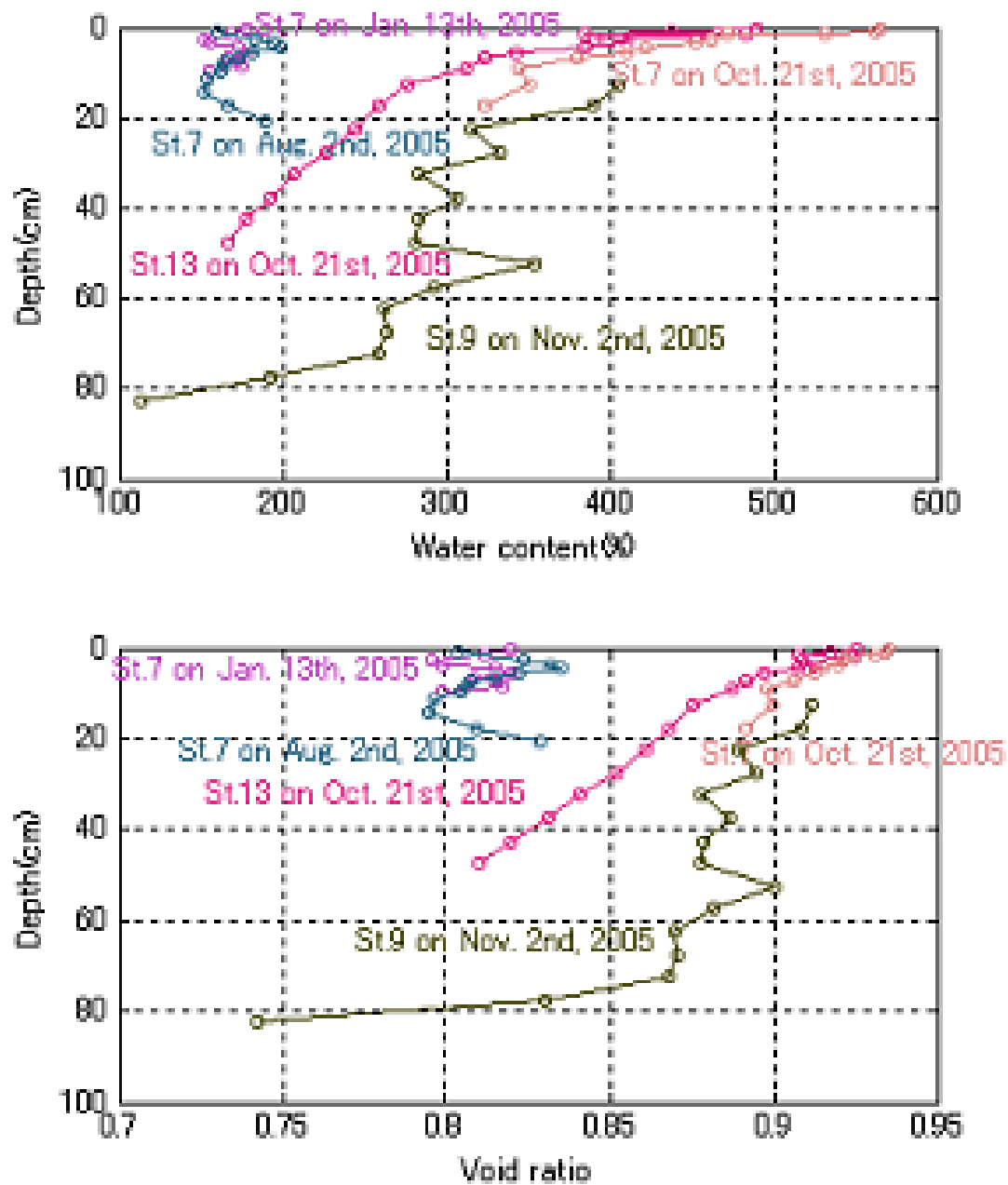


図 3.3: St.13, St.9, St.7 の含水率・間隙率



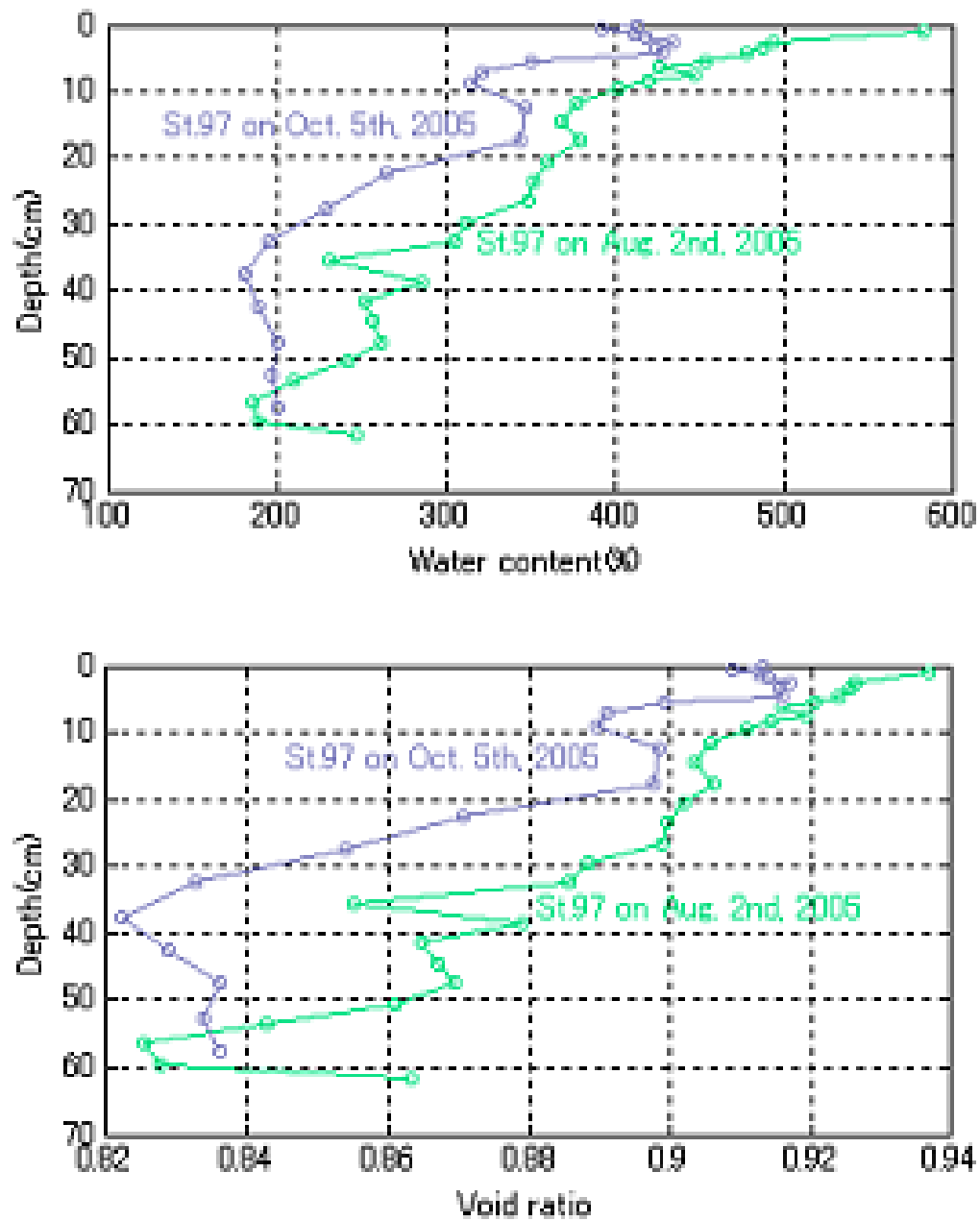


図 3.4: St.97 の含水率・間隙率

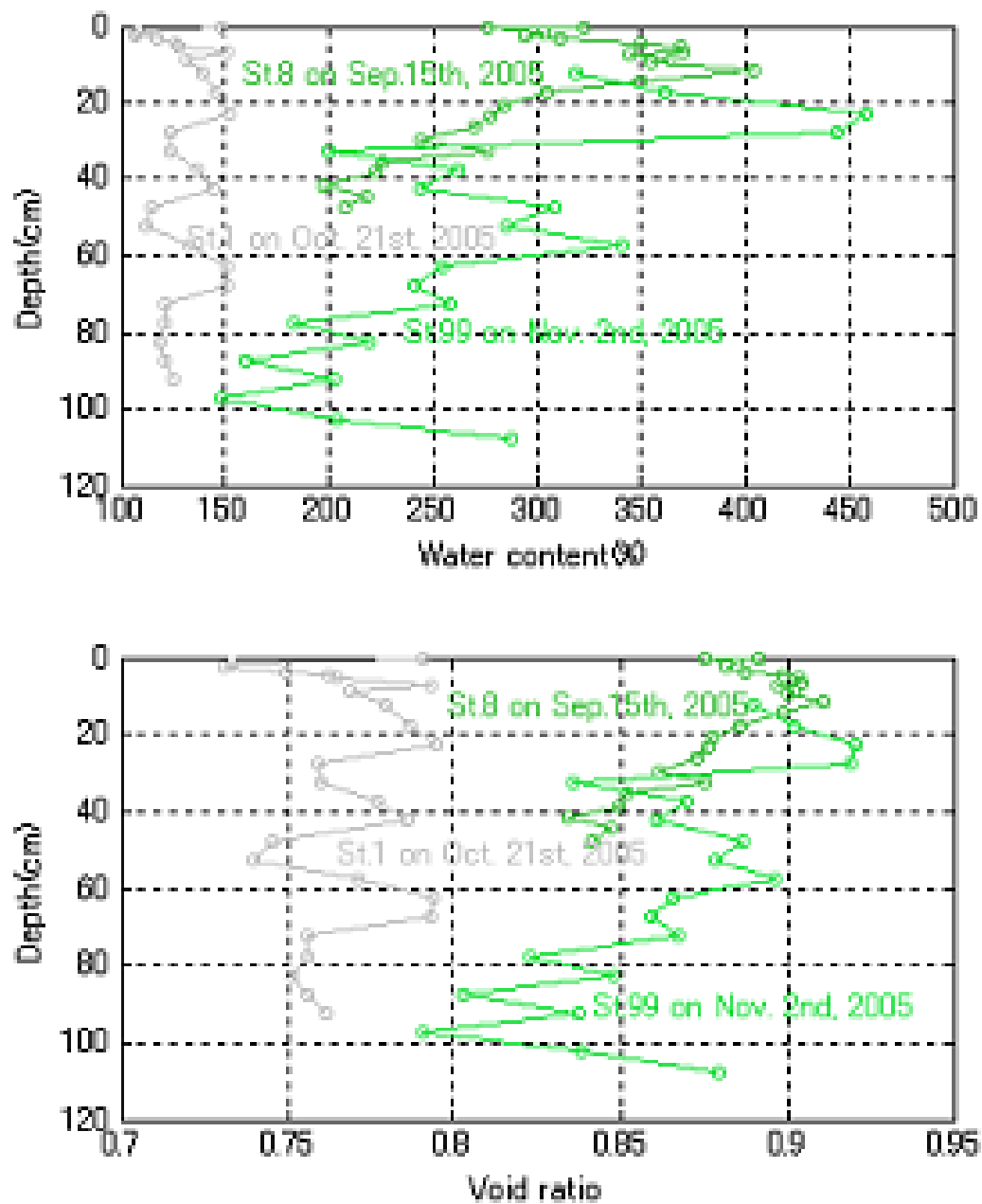


図 3.5: St.99, St.1, St.8 の含水率・間隙率

アンモニア態窒素  $\text{NH}_4\text{-N}$  も底泥と結合あるいは吸着する部分は有機体窒素と比較すると少ないので大部分は有機態窒素であると考えてよい。(リンについては無機態の割合を無視できない。) なお、有機態の炭素や窒素は分解のしやすさによって易分解性、難分解性、非分解性と分けることによって現象をよく表現できるとされる。



図 3.6: CN コーダ

分析結果は図 3.7-図 3.9 のとおりである。(表層 10cm までを採取したデータについては一部省略してある。) 泥深 10cm 未満の部分については図 3.10-図 3.12 に示した。

沈降フラックスおよびその中に含まれる各物質の濃度が一定であれば時間の経過と共に易分解性、難分解性の部分が分解されるので深くなるにしたがって含有率は減少するはずである。2004 年のデータは大体においてその傾向を示すが、2005 年のデータでは表層 10cm ではそうした傾向は見られず、ほぼ一定のもの、逆に深層に向かうにつれて増加しているものもある。

表層数 cm で濃度がほぼ不変であることについては、底泥の攪拌の影響が沈降フラックスの影響を上回っているために一様になっているか、または沈降フラックスが(少なくとも最近数年間は)小さく易分解性 難分解性の炭素窒素がごく表層で分解されてしまっていること、フラックス中に占める炭素窒素の割合が減少傾向にあることなどが考えられるが、採泥の過程で表層の泥が海水中に失われてしまっている可能性もある。St.98、St.97 については後述する数値モデルでも検討する。

全体としては St.7 が炭素、窒素とも含有率が低く、2005 年 7 月 13 日の St.98 が高い。St.98 はサンプルごとにやや異なったプロファイルを示しており、季節変化よりも堆積状況の相違によるものと考えられる。(なお、2005 年 10 月 5 日分のサンプルでは表層 3-4cm、4-5cm、5-6cm で他の層と比較して低い値が出ているが、

この層では含水比間隙率も低く出ている。CN コーダを用いた測定には含水比間隙率の測定に用いたのと同じの泥を使用しており、この部分だけ他と異なった性質の泥が存在していたか、あるいはサンプルのサンプルの採取に偏りがあったことも考えられる。)

次に、CN 比であるが、海域起源の植物プランクトンの場合分子量的にはレッドフィールド比から炭素と窒素の存在比は 5.68 : 1 であるが、これらの実験結果いずれも図 3.13 などを見るとわかるようにそれと比べて炭素の値がかなり大きい。より CN 比が大きい陸域起源の有機物も底泥中に混入しているかもしれないが、炭素と窒素の分解特性の違いが明らかに影響している。永尾 (2005) や DiToro (2001) によると炭素と比較して窒素のほうが易分解性部分の割合が大きく、また難分解性部分と非分解性部分を比較しても窒素のほうが分解可能な部分の割合が大きい。結果として分解が進めば進むほど CN 比が高くなると考えられる。図 3.13-図 3.15 に CN 比を示すが、深くなるにしたがって炭素、窒素の含有量が減少しているサンプルでは大体において CN 比も増加している。ただし、2005 年 11 月 2 日 St.99 では CN 比の明確な増加傾向は見られない。深層のほうが炭素、窒素が多くなっている 2005 年 8 月 2 日 St.7 のサンプルでは CN 比も深層で低くなっている。

表層で既にレッドフィールド比から推測されるよりは CN 比は高くなっているが、これは易分解性の有機物が沈降する前にすでにかんりの部分分解されていることと表層の泥が攪拌によりより深い層の泥と混合することによる。

### 3.3 間隙水中の栄養塩濃度

実験結果を図 3.16-図 3.22 に示す。間隙水はコアサンプルを採取し、研究室への持ち帰り、一旦凍結したサンプルを解凍、遠心分離などの過程での生物化学反応によって影響を受ける。特に、底質が空気に触れることにより基本的には嫌気的な底質が好気化し、鉄が酸化してより多くのリン酸態リンを吸着することによりリン濃度が変化する。底泥サンプルの保存に際しては可能な限り空気を遮断するようにしたが、リン酸態リンの濃度にはばらつきが大きく、空気の影響を受けているとみられる。

間隙水中の硝酸態窒素、亜硝酸態窒素濃度はアンモニア態窒素濃度と比較して微量であり、また間隙水などの採取中に底質が空気に触れることによる硝化の影響と考えられるばらつきが大きかったため、ここでは間隙水中に含まれる無機態窒素の総量を表示した。(2005 年 9 月 15 日、10 月 5 日、11 月 22 日のサンプルについてはアンモニア態窒素濃度を表示してある。) 窒素については底泥に吸着している交換態窒素についても測定を行った。図中では間隙水を実線、交換態を含めたものを鎖線で示す。(単位は交換態を含めたものも間隙水 1 l あたりの濃度として表示した。) また、交換態窒素の抽出方法に関しては水野ら (2001) に拠っている。

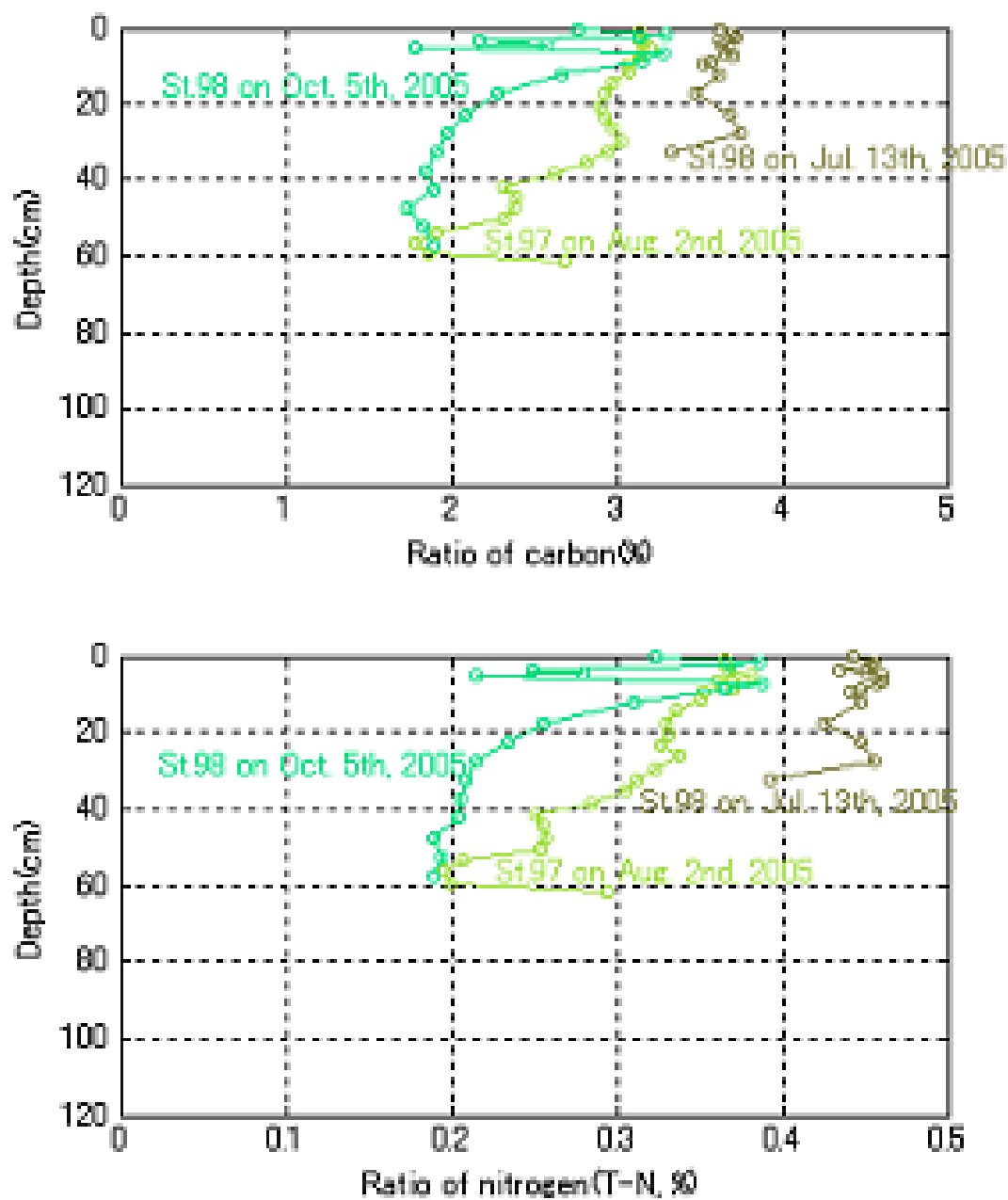


図 3.7: St.98、St.97 における炭素・窒素の含有量

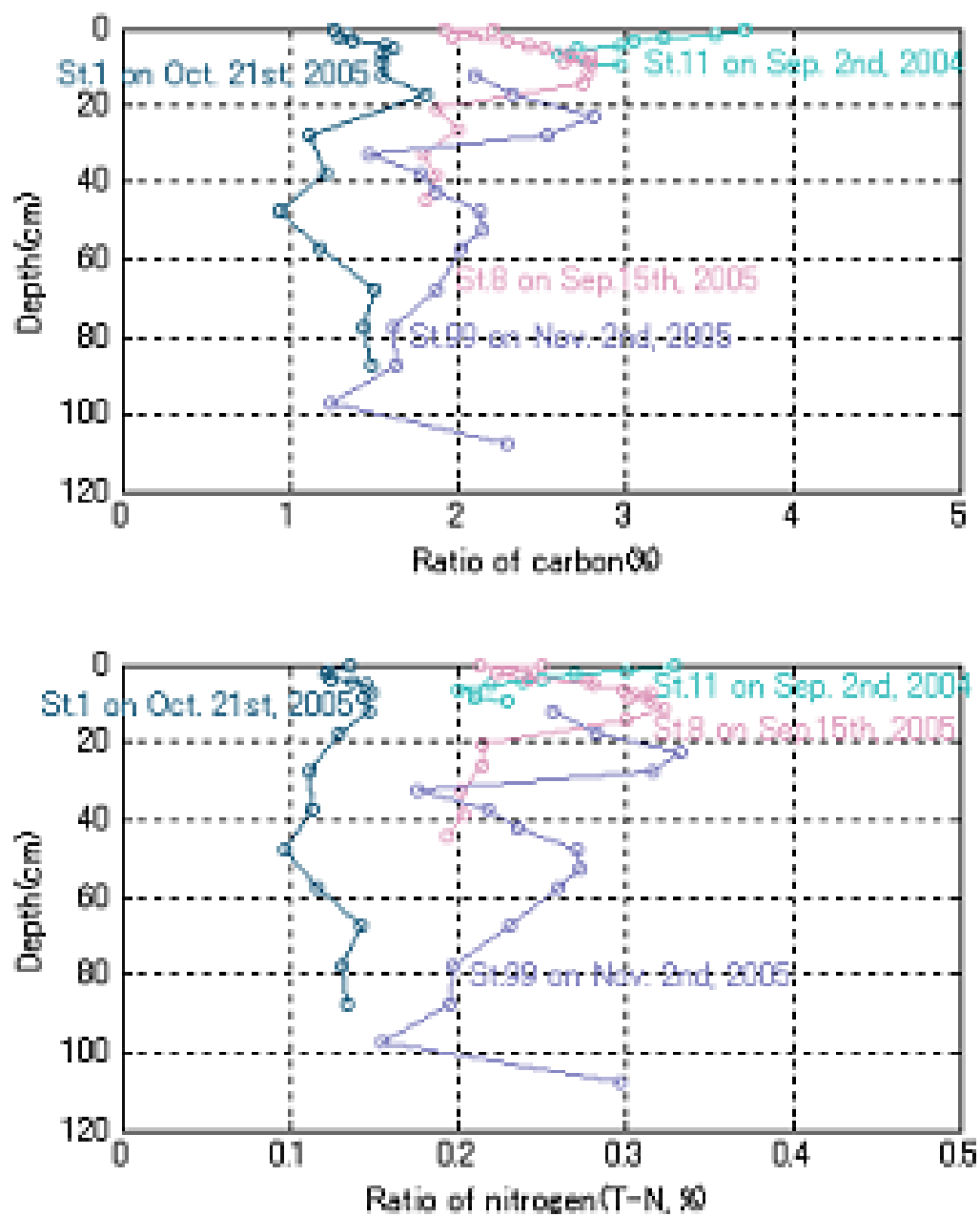


図 3.8: St.11、St.99、St.1、St.8 における炭素・窒素の含有量

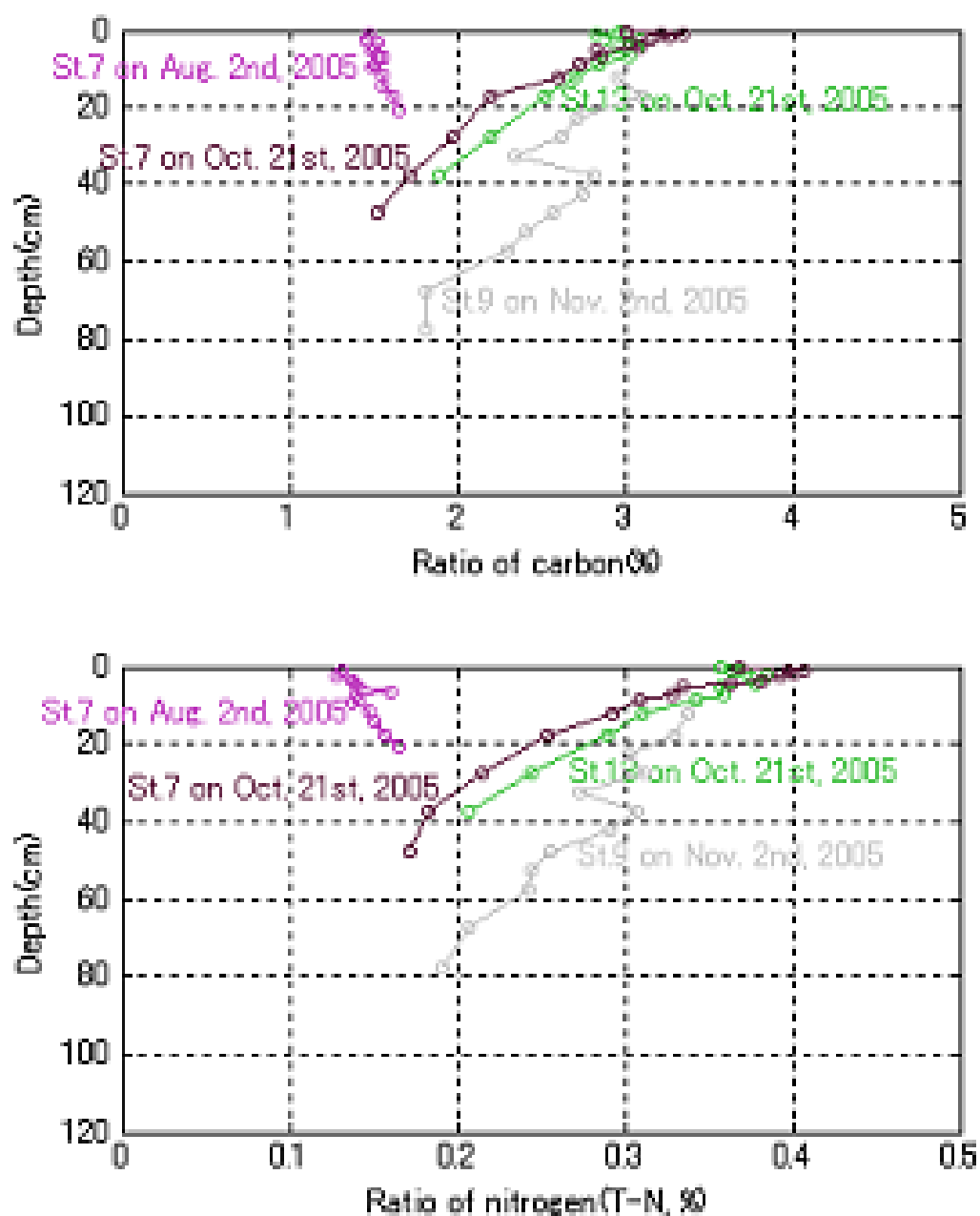


図 3.9: St.13、St.9、St.7 における炭素・窒素の含有量



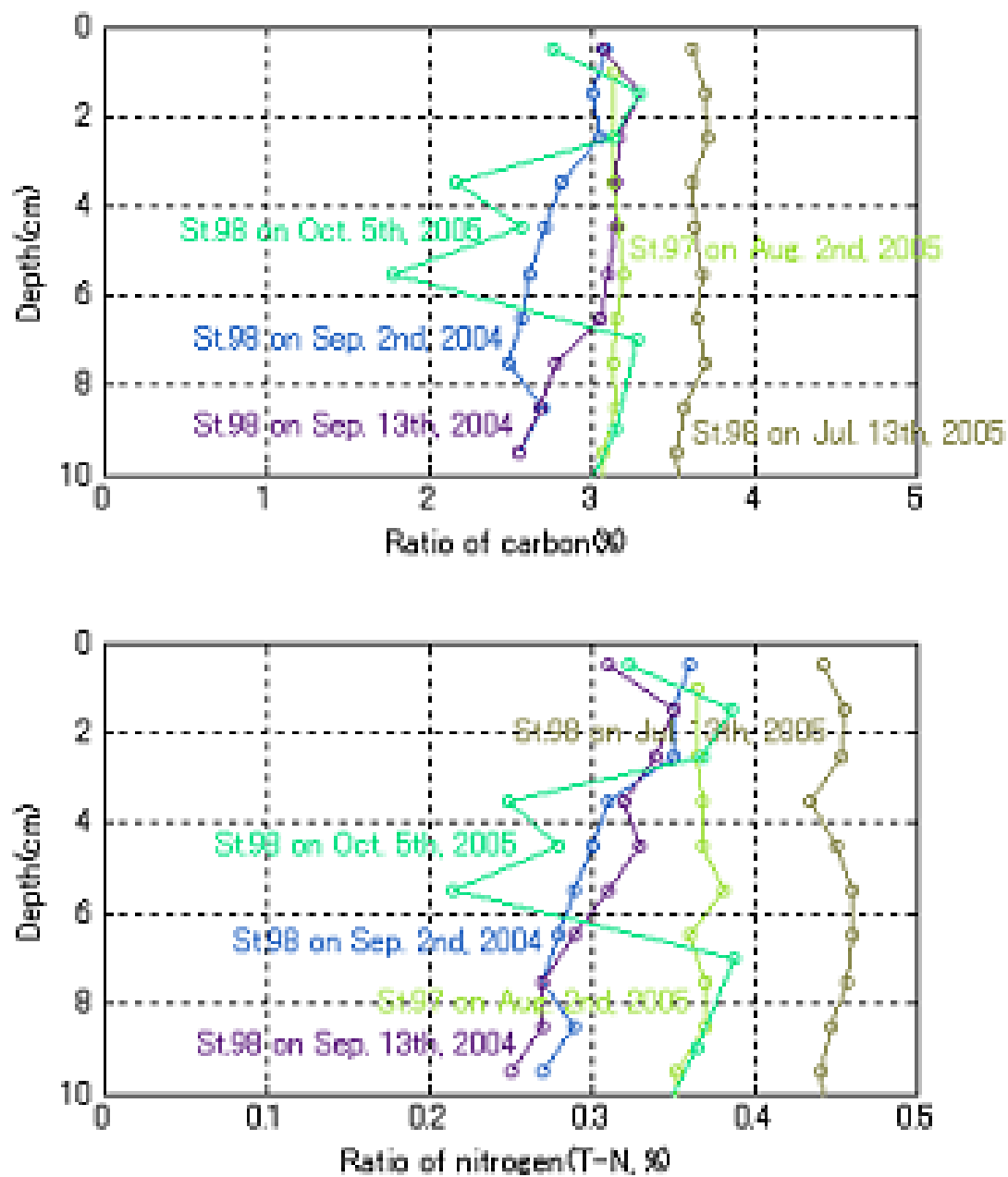


図 3.10: St.98、St.97 における炭素・窒素の含有量 (泥深 10cm までを拡大)

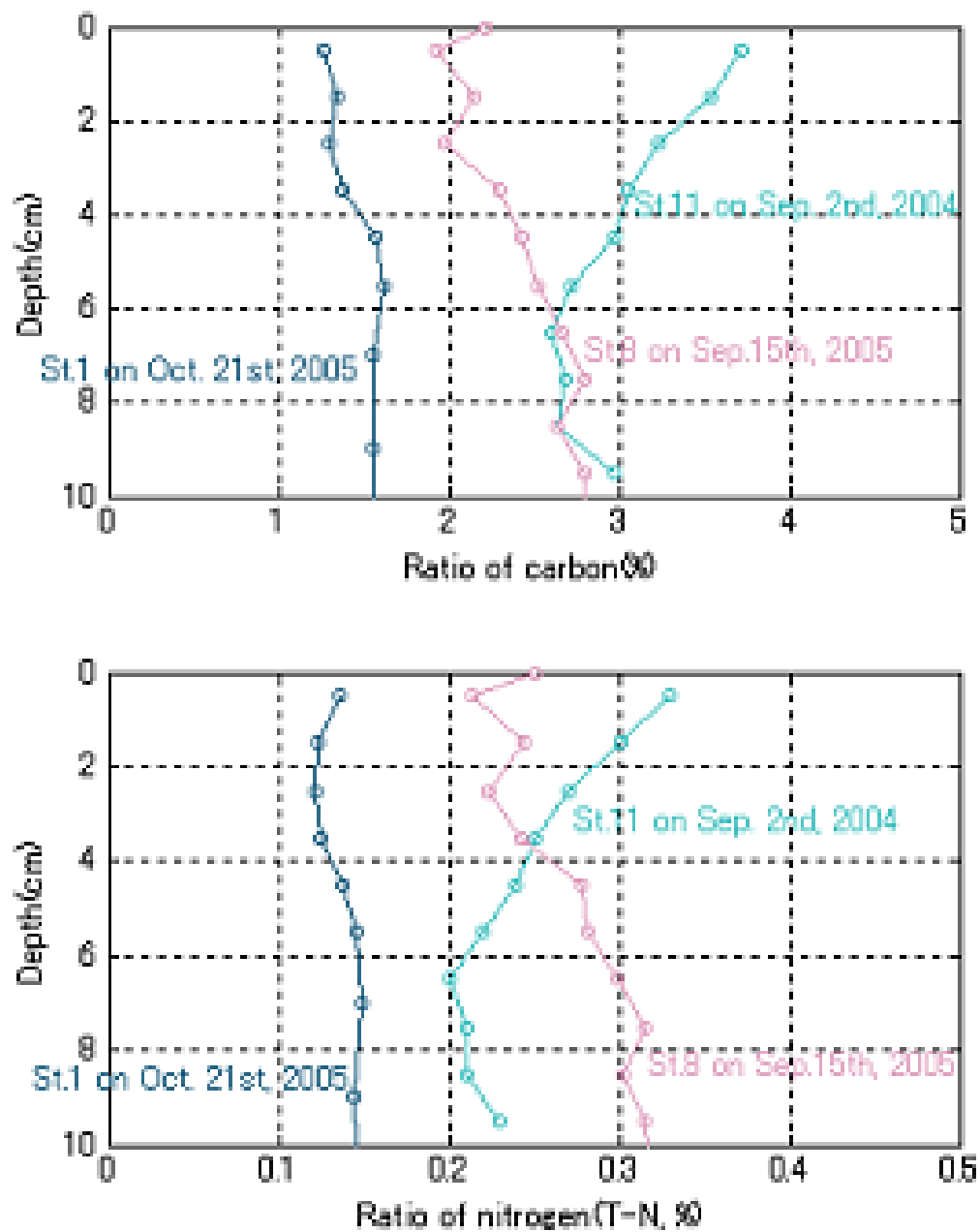


図 3.11: St.11、St.99、St.1、St.8 における炭素・窒素の含有量 (泥深 10cm までを拡大)

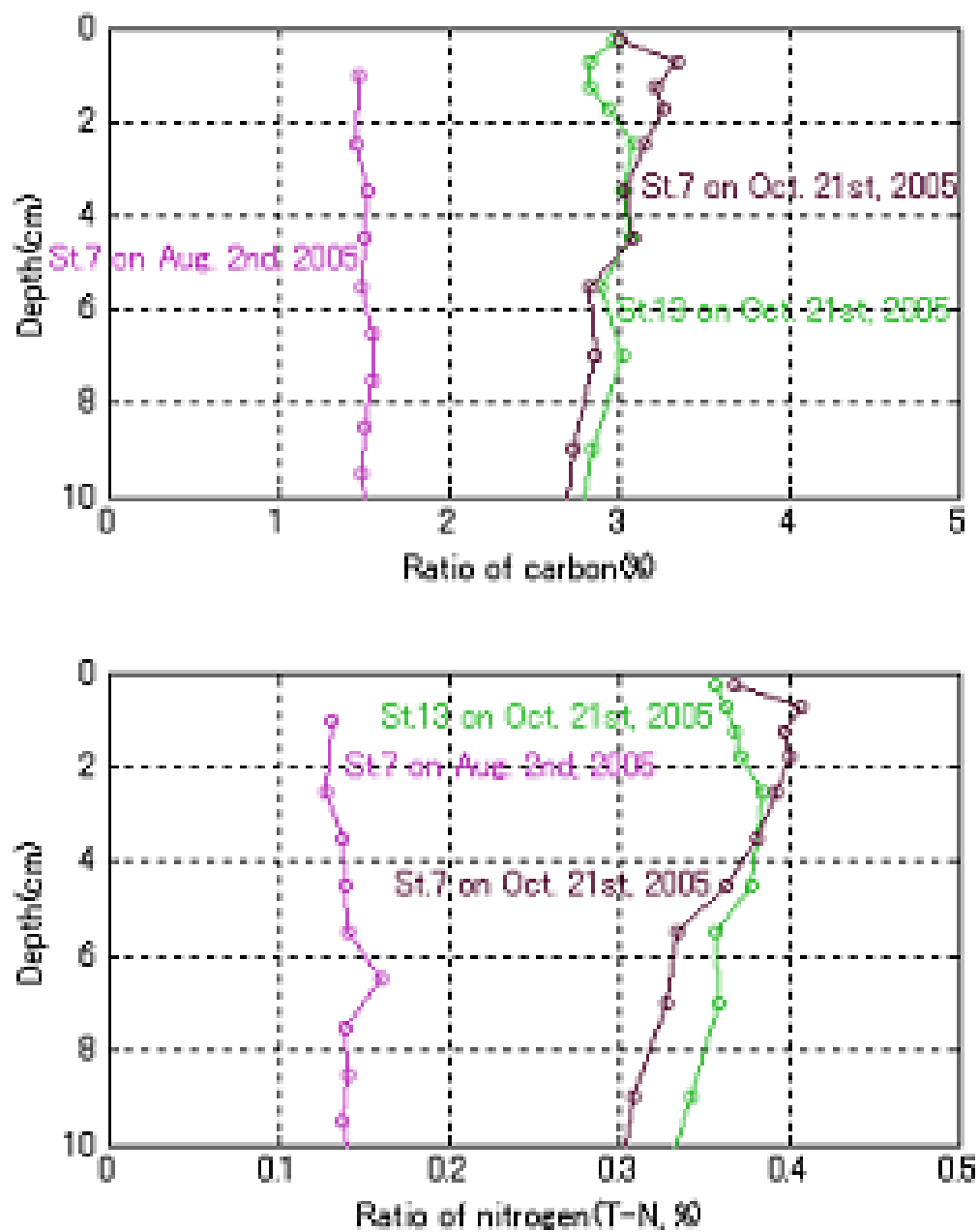


図 3.12: St.13、St.9、St.7 における炭素・窒素の含有量 (泥深 10cm までを拡大)

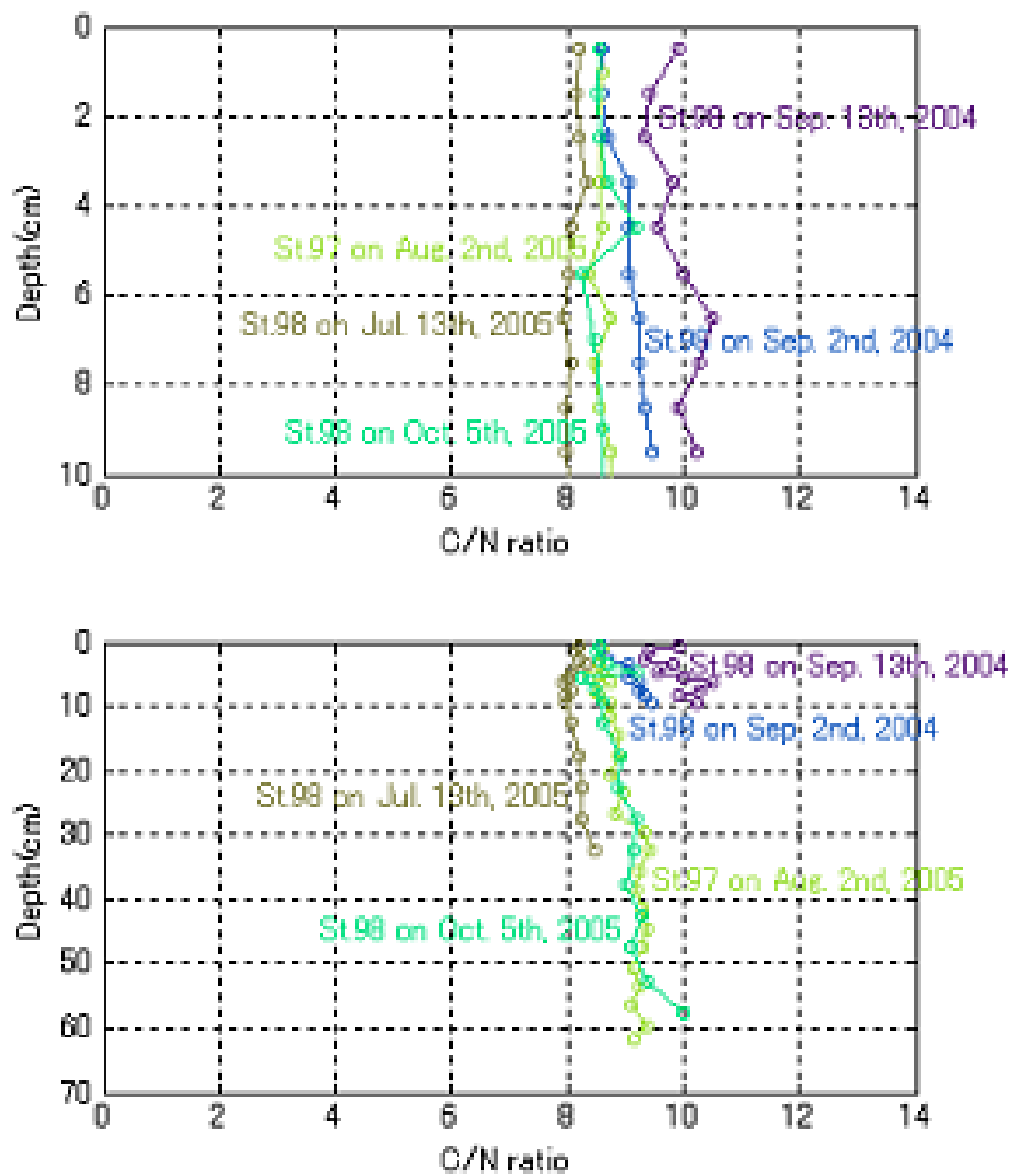


図 3.13: CN 比 (St.98、St.97)

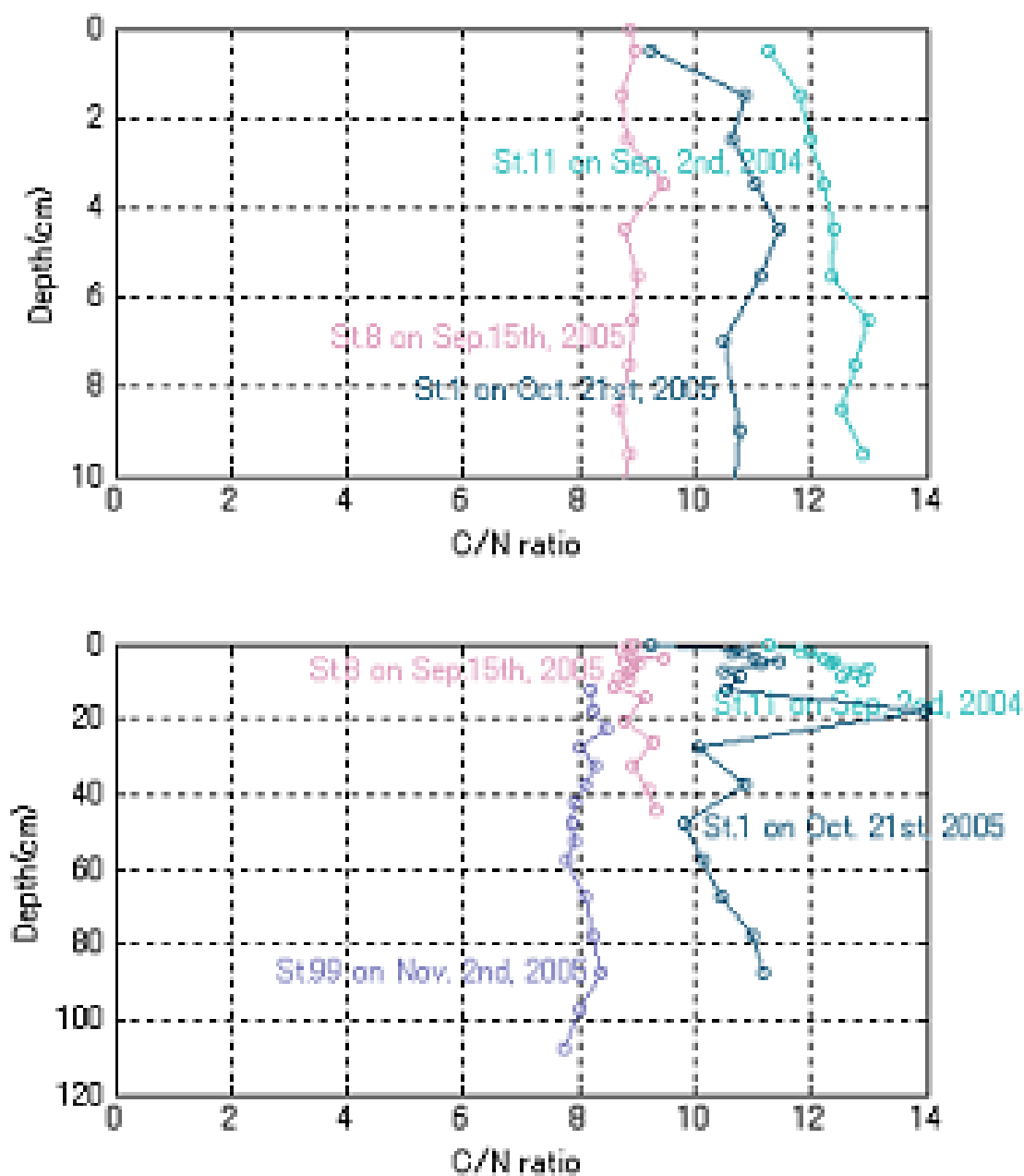


図 3.14: CN 比 (St.11、St.99、St.1、St.8)

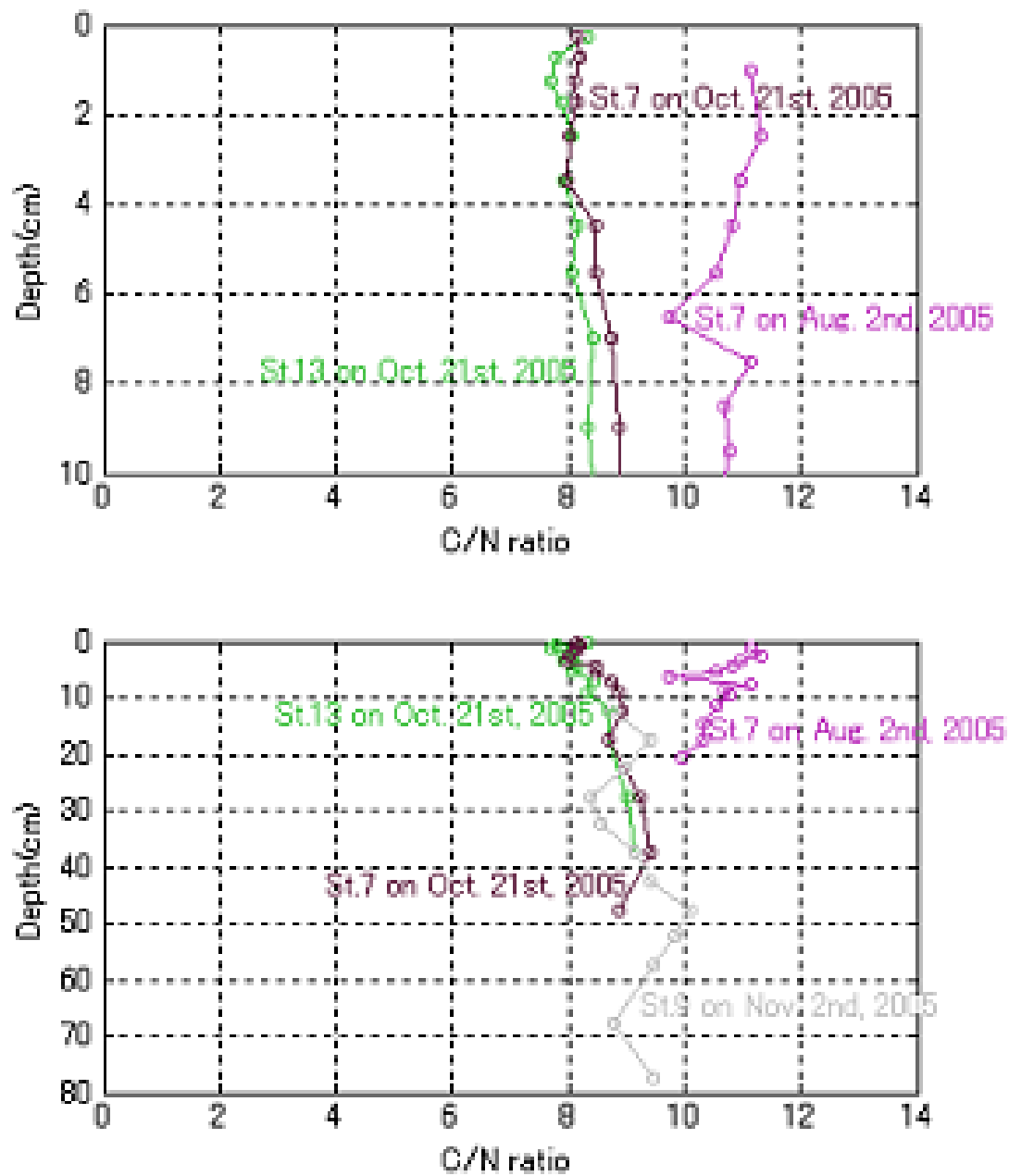


図 3.15: CN 比 (St.13、St.9、St.7)

水野ら (2001) や井上ら (2000) などによれば海水との境界面付近 1cm ぐらいで濃度が大きく変わるのでこのデータから直接溶出率を求めるわけにはいかないが、定性的な濃度のプロファイル、特にある程度深い部分の間隙水中の濃度を知るには有効だろう。

$\text{NO}_3\text{-N}$  および  $\text{NO}_2\text{-N}$  の濃度はほとんど 0 であるが、これは表層での有機物の分解・無機化に使われてしまうことによるもので、小池編 (2000) や水野ら (2001) などでも同様のデータがある。今回のデータでは表層から 1cm までのサンプルでもほとんど 0 であった。 $\text{NH}_4\text{-N}$  や  $\text{PO}_4\text{-P}$  は一般に海底面との境界付近で急激に増加し、さらに深くなると次第に一定に近づく形のプロファイルが示されるが、松梨 (1996) や今村ら (1997) が示すように実際のデータは必ずしもそのような形を示していない。今回採取したデータではある程度深さにしたがって増加するパターンが見られるが、9月13日の東京灯標および隅田川河口付近のリンのデータはかなり不規則な動きを示している。これは間隙水を取るために泥を沈殿させた際に泥の一部が空気に触れ、鉄が酸化して  $\text{PO}_4\text{P}$  を吸着したとも考えられる。また9月2日の東京灯標のデータでは表層 3-4cm まで  $\text{NH}_4\text{N}$  や  $\text{PO}_4\text{P}$  の濃度が低いコアサンプル採取時に表面を乱した影響かもしれない。他に凍結保存したことの影響も考えられる。

次に、間隙水中に存在する溶存態の窒素と交換態の窒素の関係について検討する。水野ら (2001) の方法によって抽出できる交換態窒素は一部である。 によると塩化カリウムによって抽出できる交換態窒素は季節変化があるようだが、本研究では抽出する際の底質、塩化カリウム溶液の水温は室温で行っており、冷蔵後にろ過しているため水温の影響は考慮していない。アンモニア態窒素は溶存態、交換態のほかに生物の体内に、また結合態としても存在している。生物の体内にあるアンモニア態窒素は間隙水や交換態の抽出過程で溶存態交換態と共に水相に出ている可能性も指摘されている。結合態は塩化カリウムによっては抽出できない。

溶存態と交換態の割合を図 3.23-図 3.26 に示す。上段は底泥中の溶存態と交換態の存在比、下段は溶存態の濃度と交換態の濃度を比較したものである。存在比は交換態/溶存態、濃度比は交換態 ( $\mu\text{g/g}$ )/溶存態 ( $\text{mg/l}$ ) で表す。

底泥が化学的に平衡状態にあると仮定すれば、環境が一定であれば鉛直方向に濃度比が一定となり、結果として一般には間隙率が高い表層で溶存態として存在する割合が大きくなる。実験結果は濃度比についてはかなりばらつきが大きい、基本的には上述の傾向にしている。濃度比自体は大体において 2.5-4 ( $\text{g/ml}$ ) であり、一部例外があるがあまり大きな差ではない。2005 年 8 月 2 日の St.7 や 10 月 21 日の St.1 など間隙率が鉛直方向に減少していない地点では深さ方向の交換態割合の増加も見られず、表層数 mm を除けば少なくともアンモニア態窒素に関係する限りでは環境条件は変わっておらず、また化学的にもほぼ平衡であると考えてよいだろう。



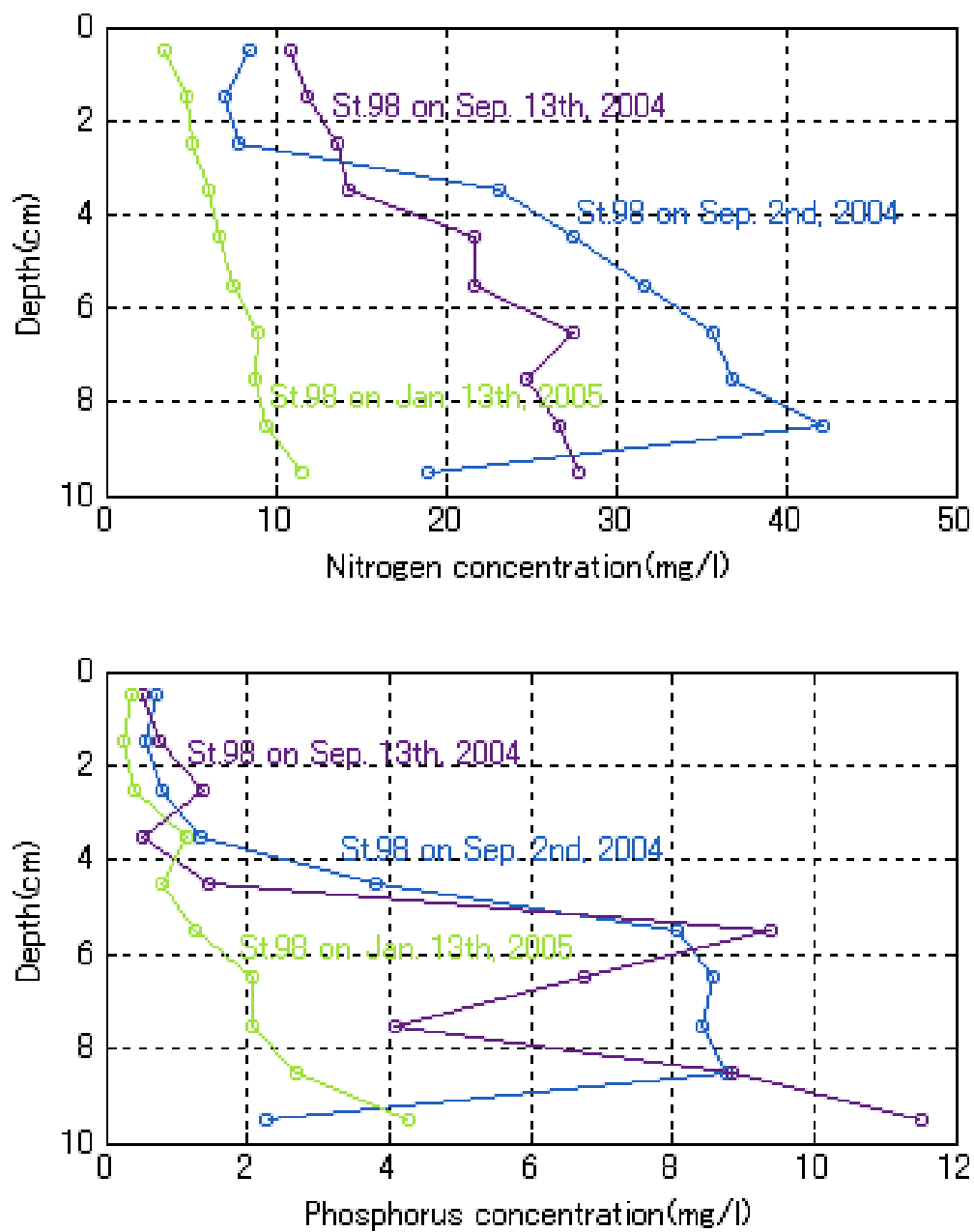


図 3.16: 2004 年 9 月-2005 年 1 月、St.98 の底泥中の間隙水

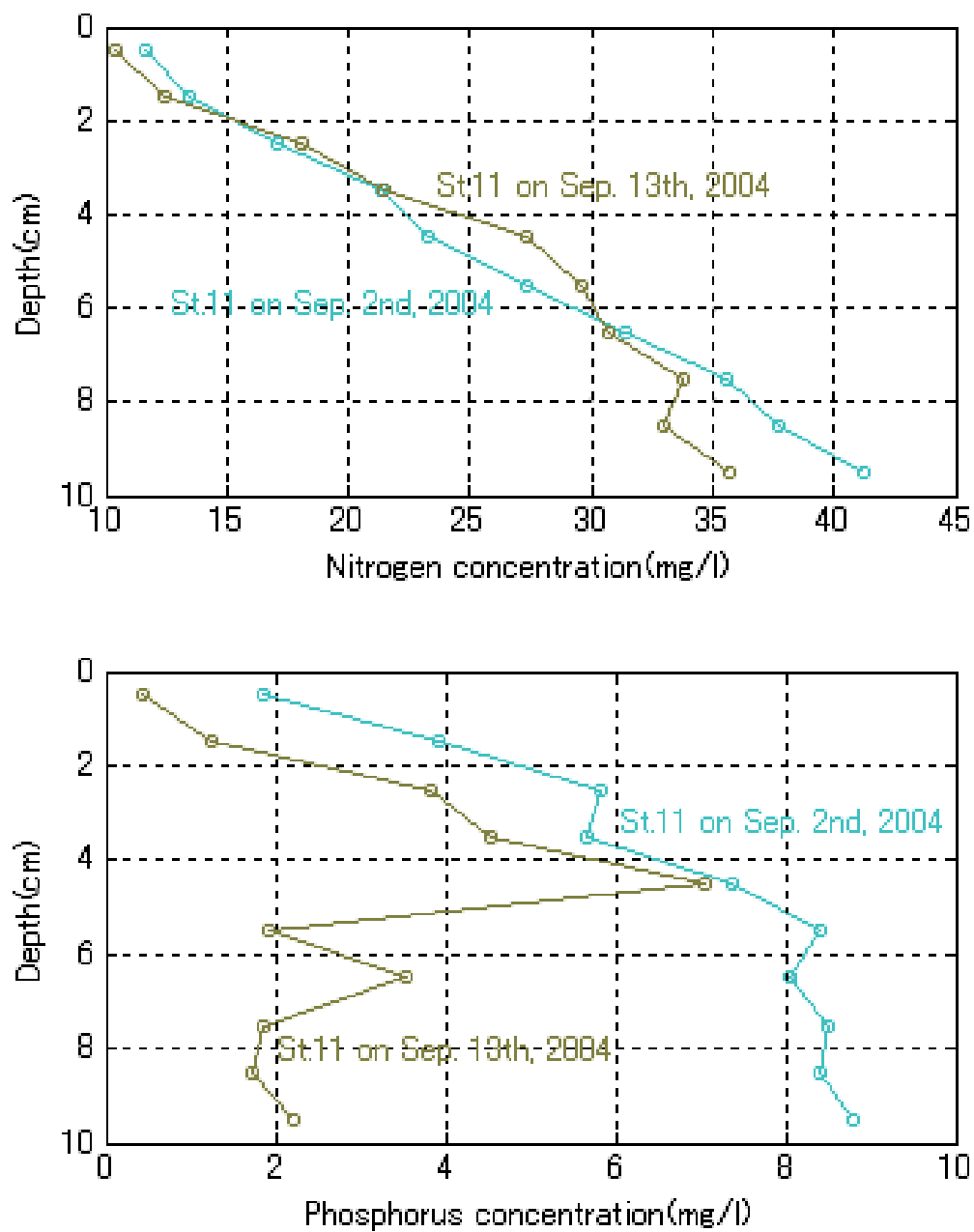


図 3.17: 2004 年 9 月、St.11 の底泥中の間隙水

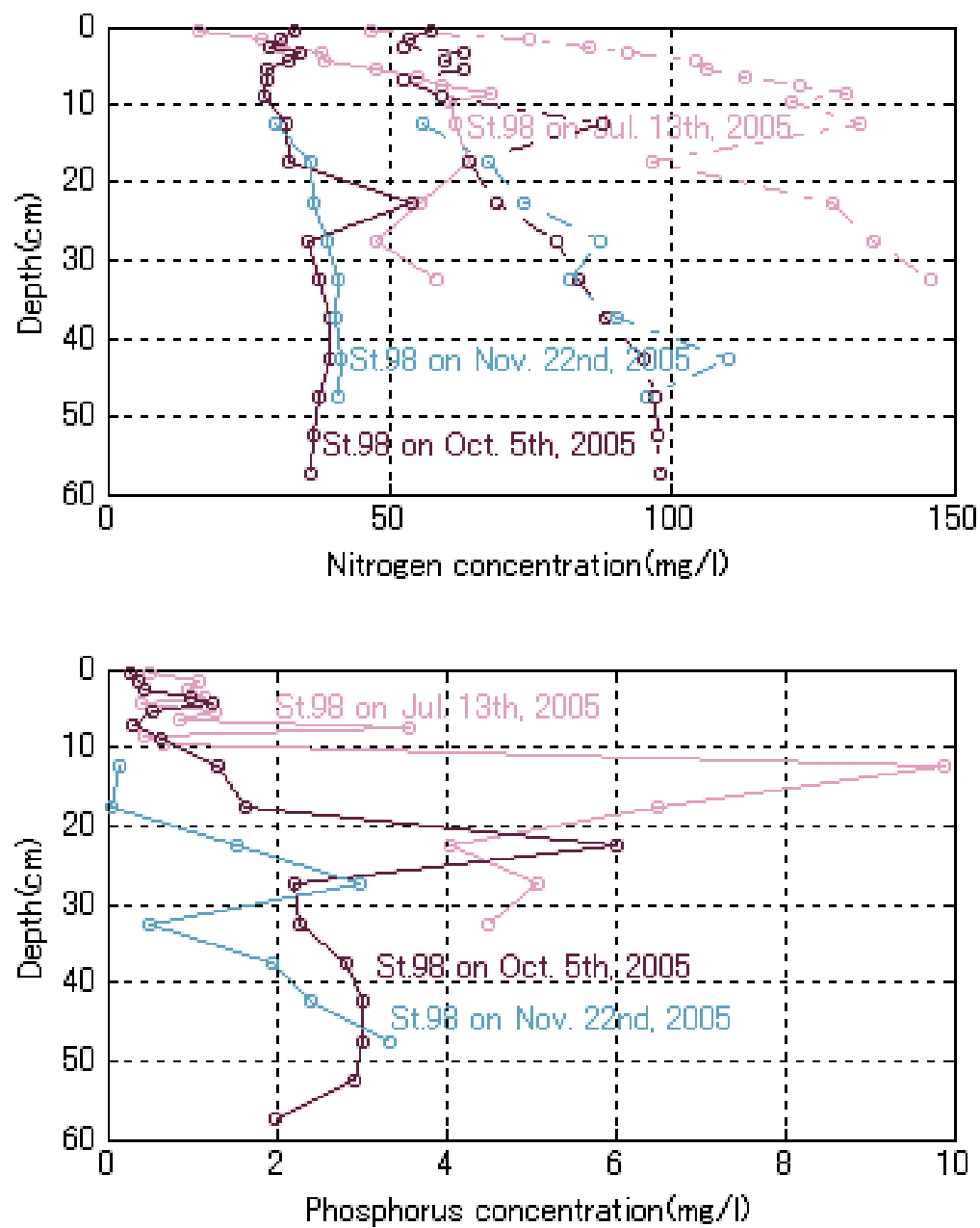


図 3.18: 2005 年 7 月-11 月、St.98 の底泥中の間隙水

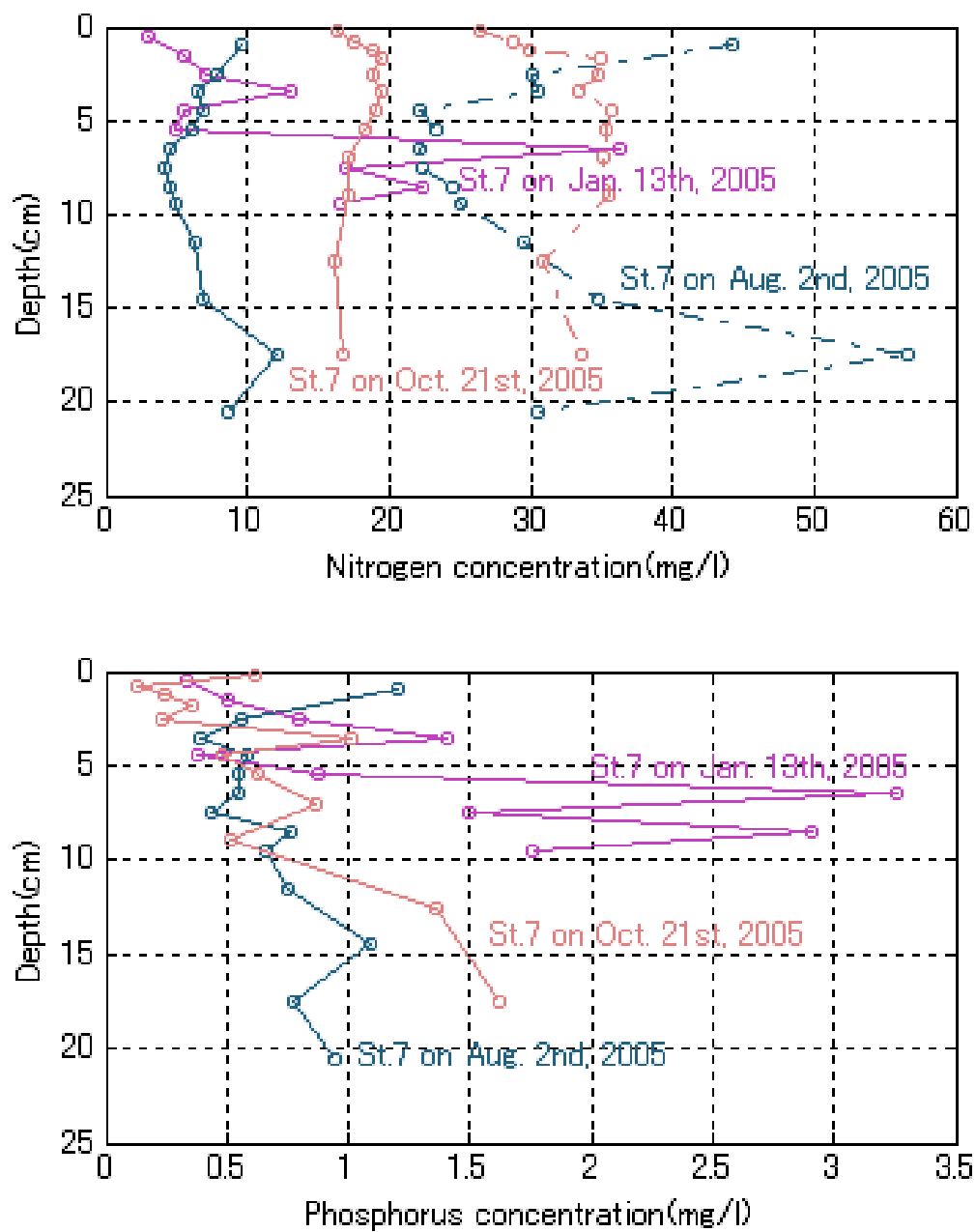


図 3.19: St. 7 の底泥中の間隙水

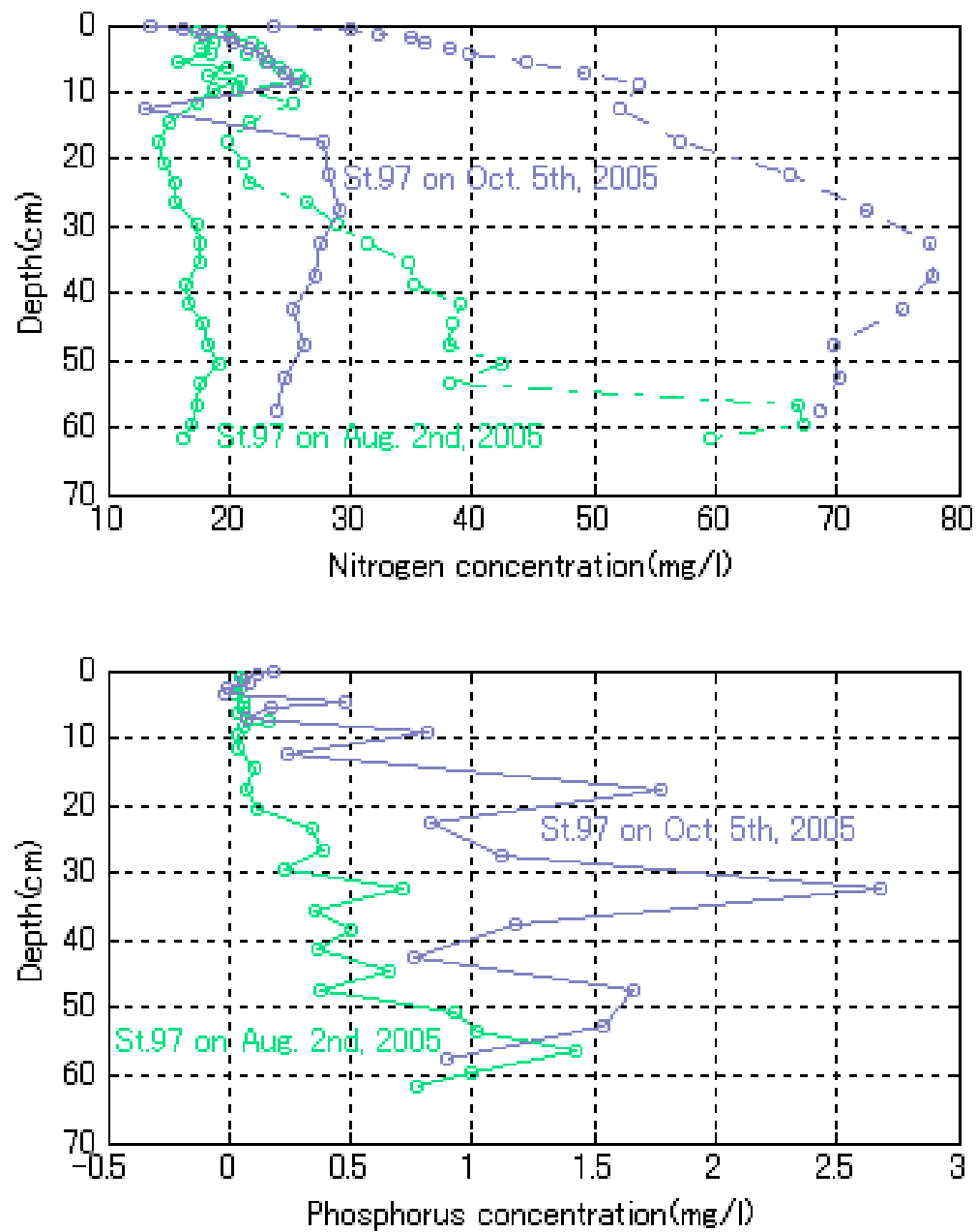


図 3.20: St.97 の底泥中の間隙水

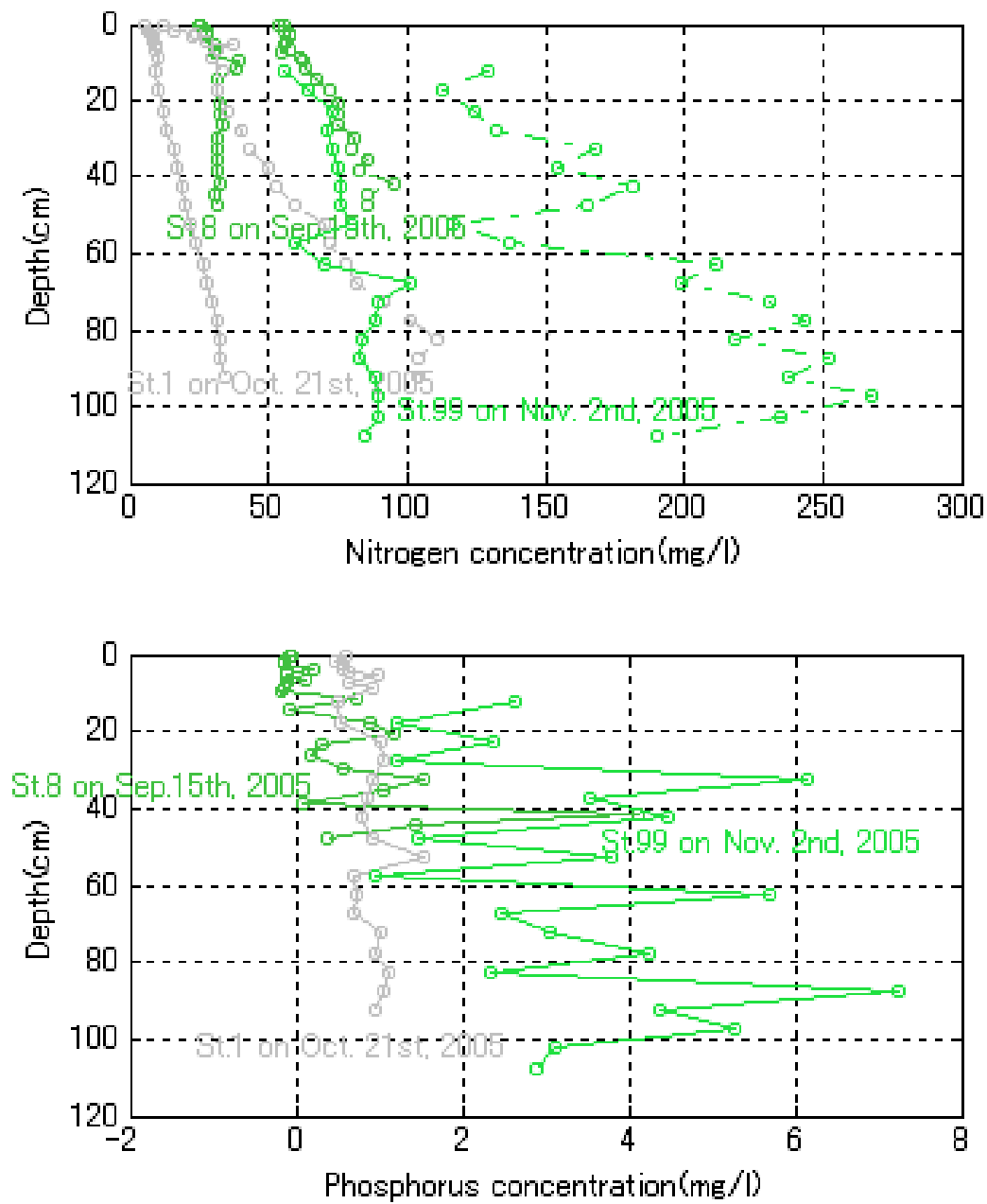


図 3.21: St.99, St.1, St.8 の底泥中の間隙水

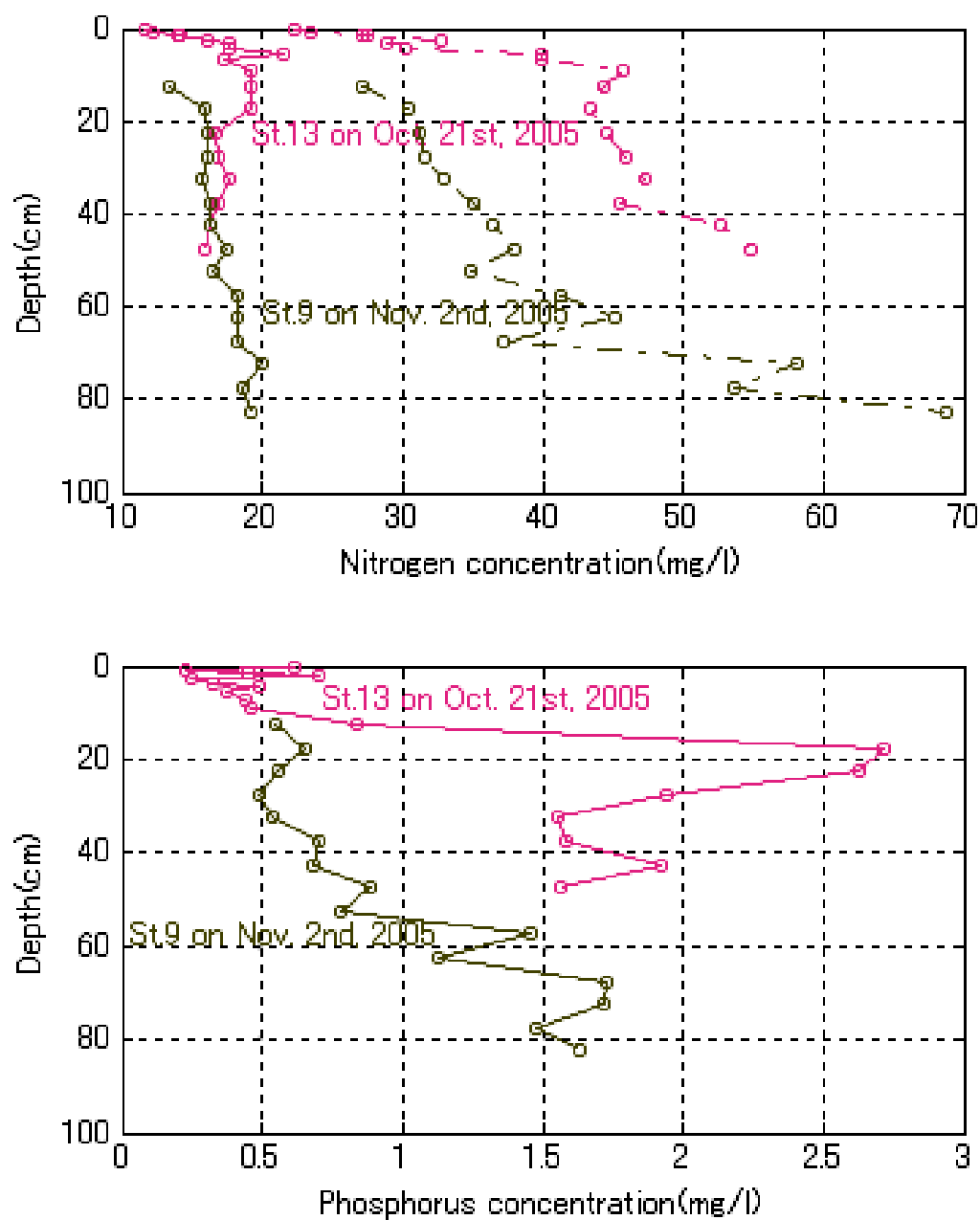


図 3.22: St.13, St.9 の底泥中の間隙水



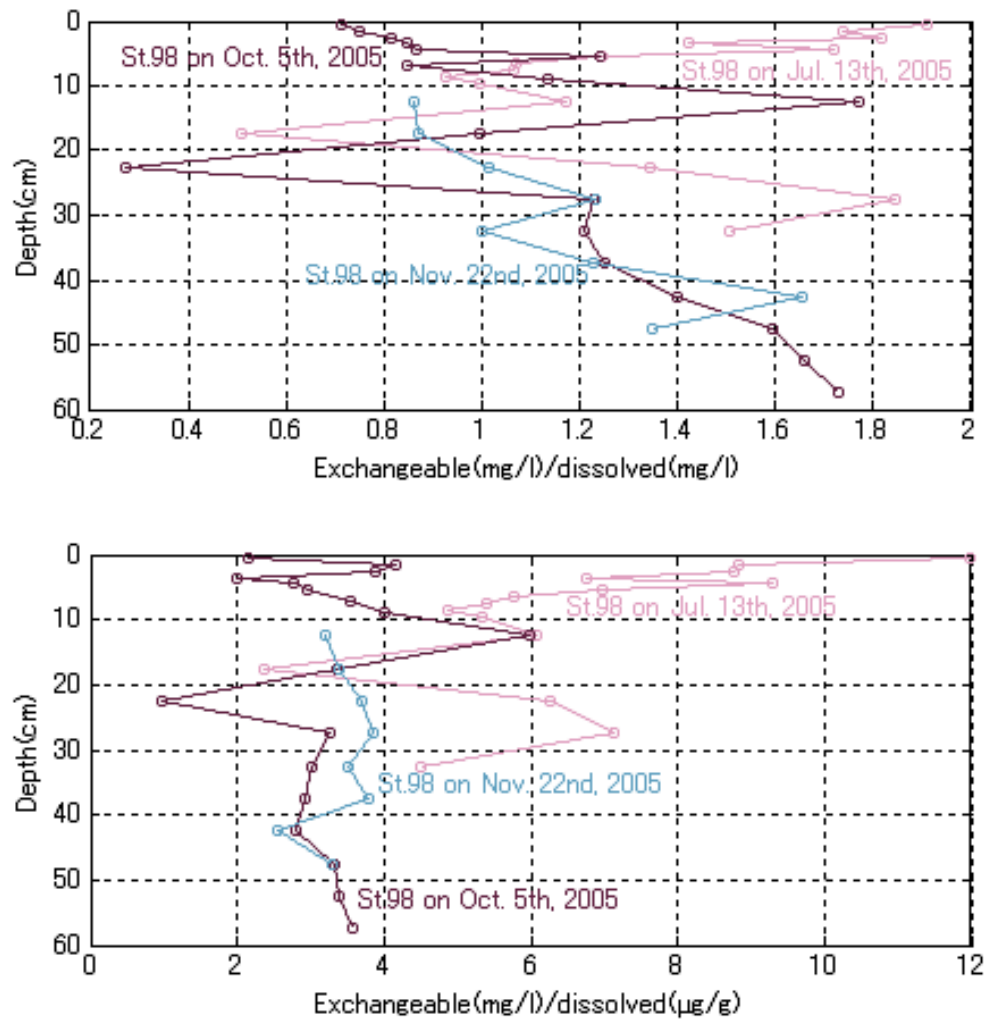


図 3.23: St.98 の交換態・溶存態比

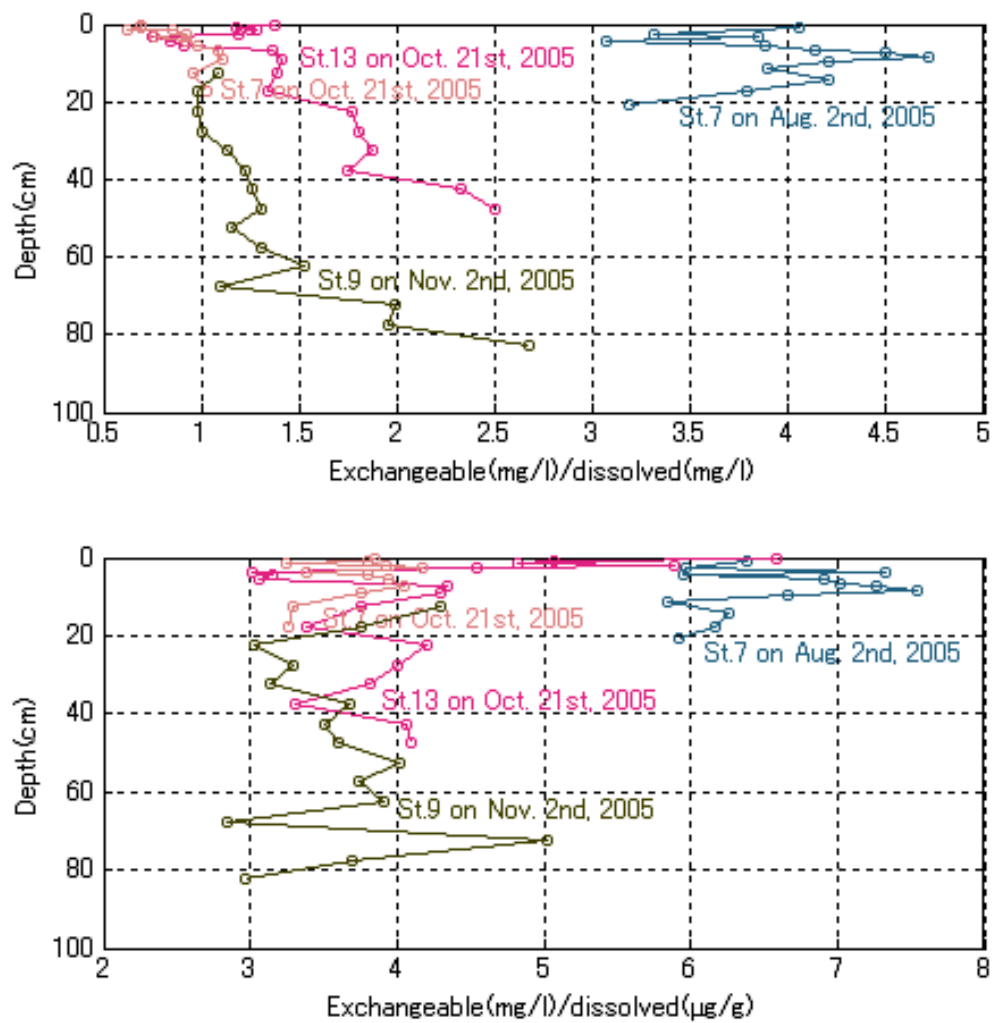


図 3.24: St.13, St.9, St.7 の交換態・溶存態比

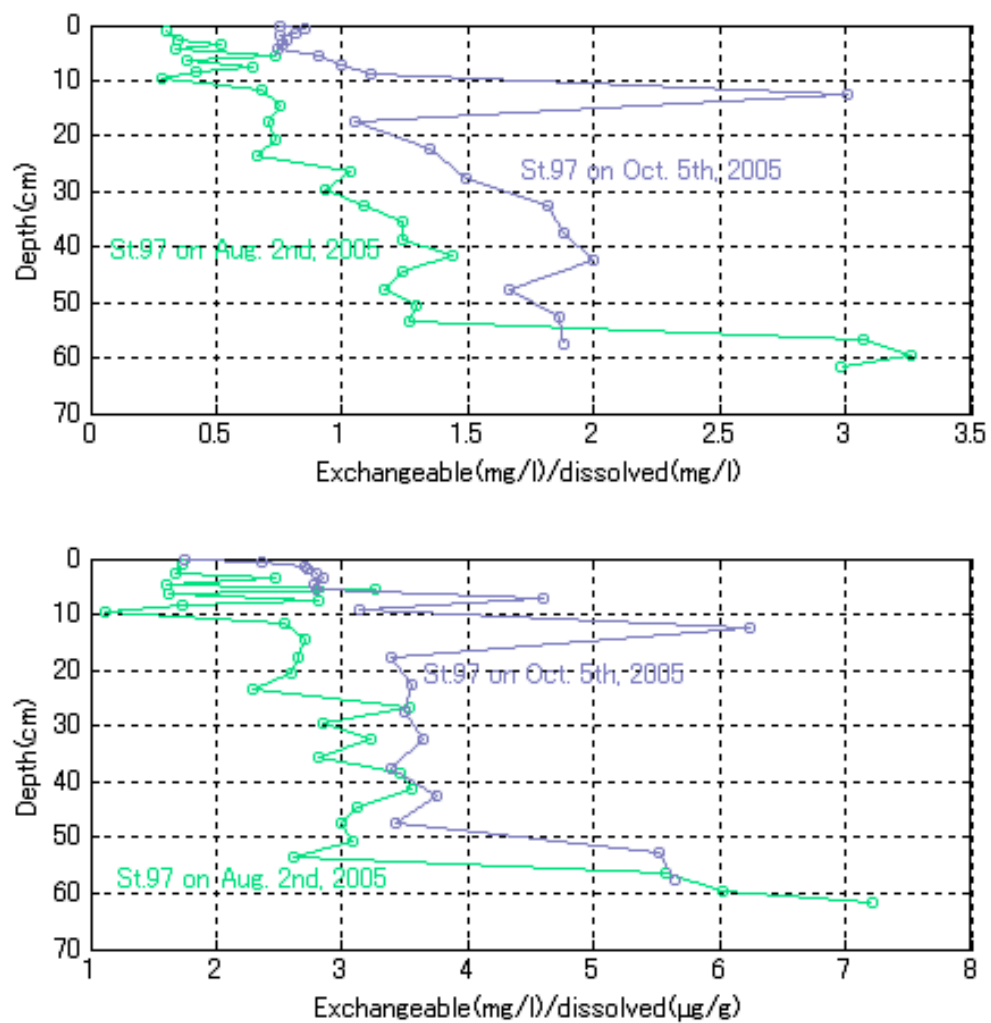


図 3.25: St.97 の交換態・溶存態比

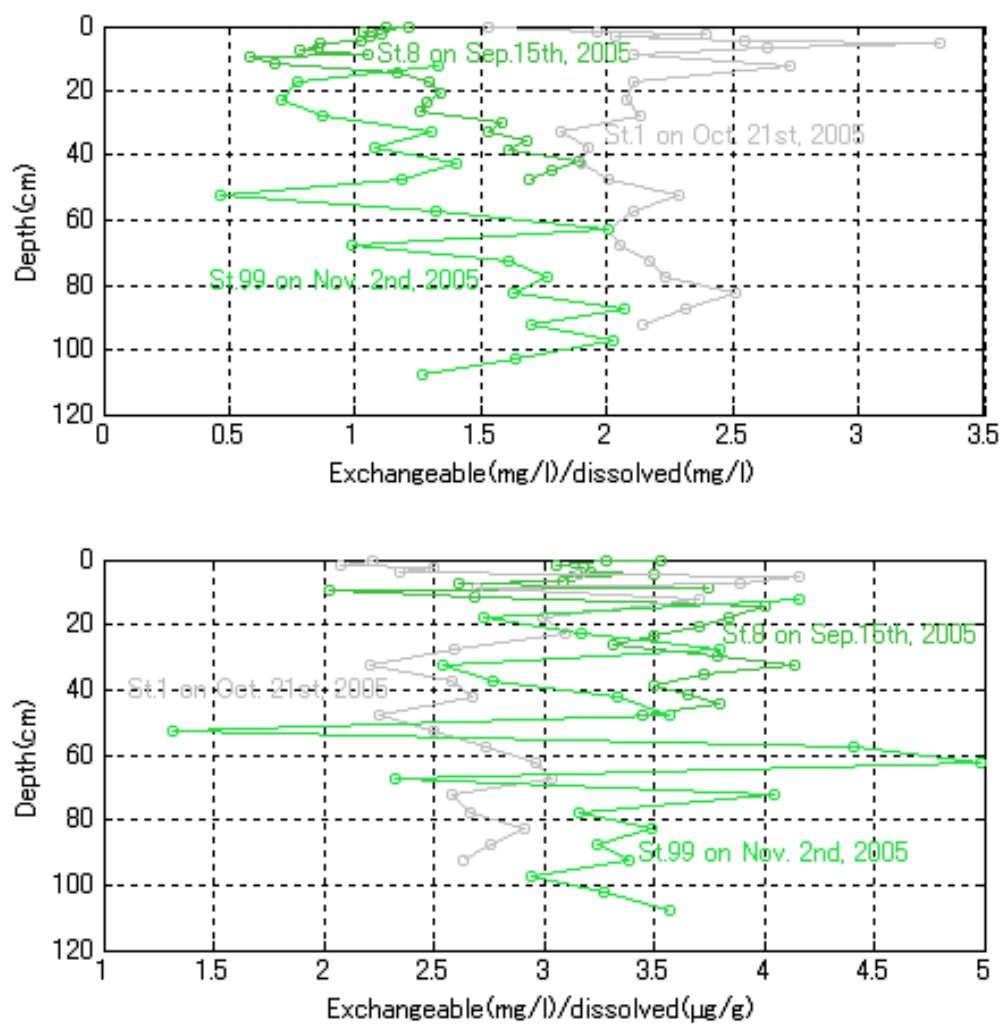


図 3.26: St.99, St.1, St.8 の交換態・溶存態比

### 3.4 粒径

粒径はしばしば底泥に棲息する生物相と関係し、生態系に大きな影響を与えるが、間隙率を決定するファクターの一つでもあり、粒径が小さいと負に帯電し、また形状が球形ではないため粒子がまとまりにくく、そのため間隙率が大きくなるとされる [DiToro(2001)]。粒度分析器での分析結果は図 3.28-図 3.31 のとおりである。東京灯標のほうがやや細かいとみられるが、統計的に有意ではない。



図 3.27: 粒度分析器

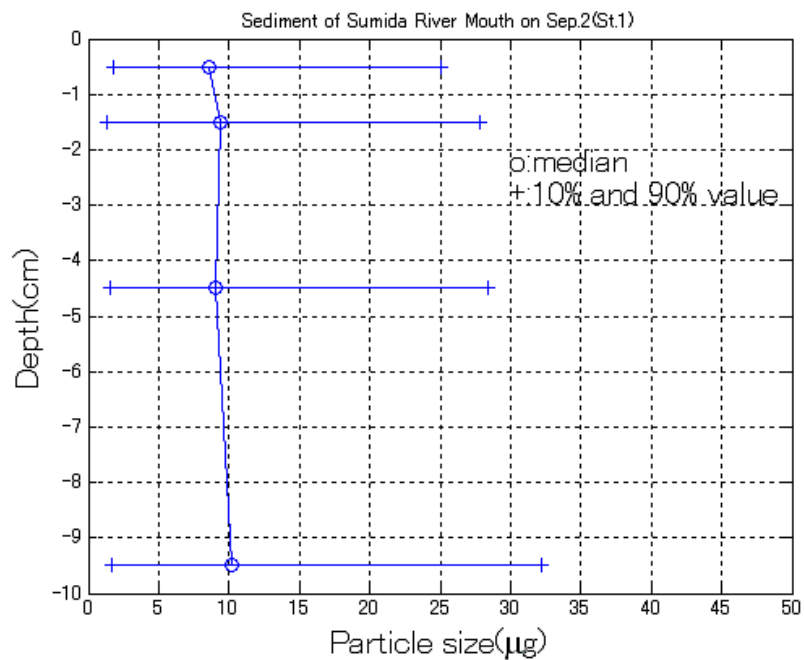


図 3.28: 2004 年 9 月 2 日 St.98 の粒径

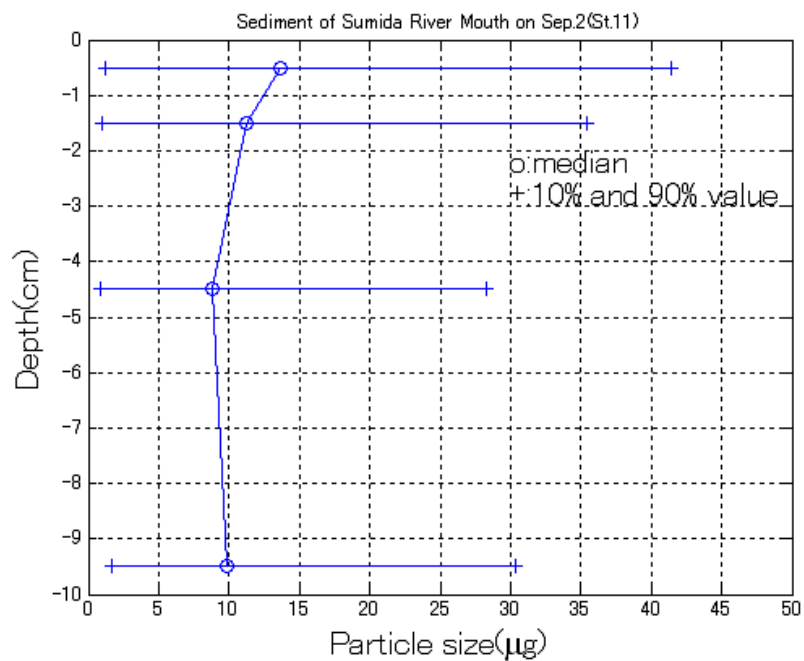


図 3.29: 2004 年 9 月 2 日 St.11 の粒径

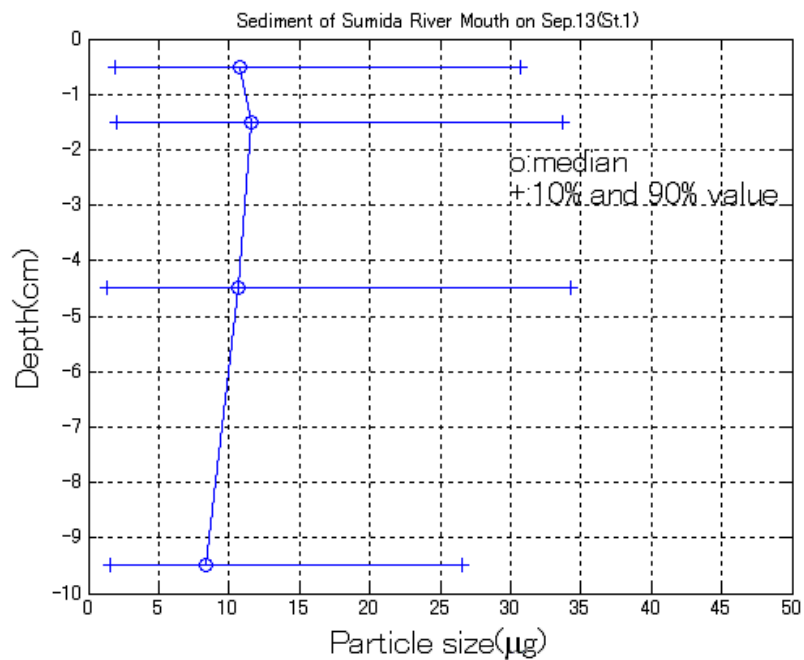


図 3.30: 2004 年 9 月 13 日 St.98 の粒径

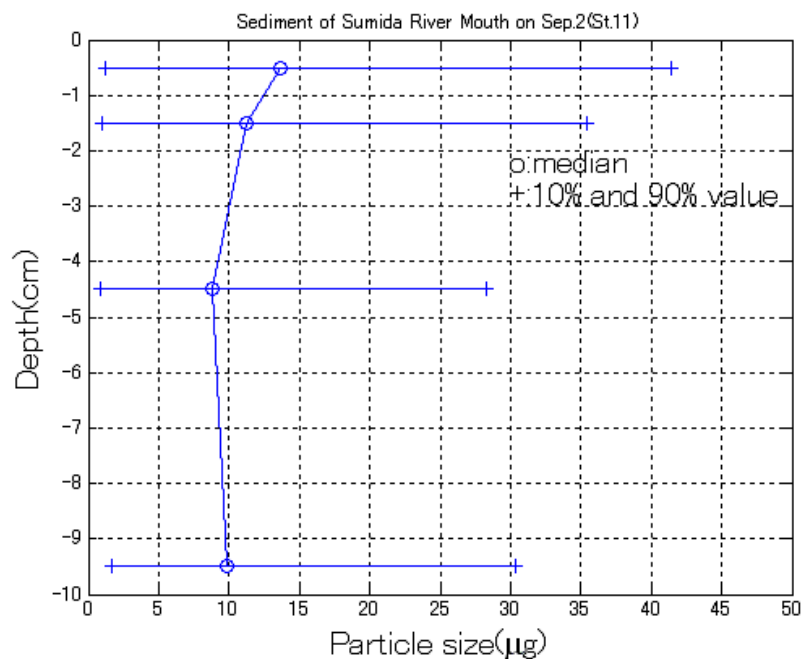


図 3.31: 2004 年 9 月 13 日 St.11 の粒径



## 第4章 数値モデルの構成

### 4.1 物理モデル

#### 4.1.1 はじめに

死滅した植物プランクトンや動物プランクトンなどに由来する有機物を含んだ固形物(デトリタス)が海底に堆積する。それらの堆積物は時間の経過とともに底泥の深い部分に沈降してゆくが、その過程はさまざまなファクターに依存する。なお、底泥の質量、堆積に占める有機物の割合は小さいため、モデルでは有機物が分解し、溶存態となることによる底泥部分の質量および体積の減少は考慮していない。

#### 4.1.2 モデルの対象、座標軸

沿岸域全体に対してシミュレーションを行う上では3次元モデルが必要である。しかし、少なくとも底泥については、海底面付近での流れの影響を受けて再懸濁する表層のごく一部を除いて水平方向への物質移動は無視することができる。また表層についても、理論的にも底泥中の物質濃度やフラックスを正確に予測できる状況ではなく、実験も水平方向の影響を考慮しないコアサンプラーを用いて行っていることから、第一段階として鉛直1次元モデルを用いることにした。

入力ファイルのパラメータを変えることによって層の数、厚さは任意に設定できるが本研究では海底面から60cmまでの部分を22層に分けた。海底面から3mmまでの部分は各物質の濃度が急激に変化するので1層の厚さを0.5mmと細かくした。海水部分との境界付近を細かくしたのは境界付近で酸素濃度や間隙率などの変化が激しく、そのことが硝化や脱窒、底泥への無機態リンの吸着など栄養塩フラックスに大きく左右する生物化学反応に影響を与えるためである。

1次元座標の基準面は海底面とした。実際には堆積によって海底面の高さは変わっているはずであるが、常に海水と底泥の境界部分の反応に着目するためには海底面を基準とする必要がある。

### 4.1.3 間隙率、底泥間隙水比

間隙率については2章で挙げた東京灯標および隅田川河口のデータがある。これをもとに以下の関数を想定し、間隙率を設定した。

$$\phi(x) = (\phi_0 - \phi_\infty) \exp(-ax) + \phi_0 \quad (4.1)$$

ここで、 $\phi_0$  は海水と底泥の境界面での間隙率(=0)、 $\phi_\infty$  は無限の深さで収束すると仮定した間隙率である。泥分の密度は4章での間隙率の計算の場合と同様に一定の密度(=2.50)を与え、これをもとに底泥間隙水比を計算した。

### 4.1.4 堆積保存方程式

ここでは固相埋没液相移流、生物攪拌、間隙率を扱う。分子拡散は液相のみにかわることなので後述する。

堆積物中の液相および固相の質量移動方程式はそれぞれ次のように表される。

$$\frac{\partial(\rho_l \phi)}{\partial t} + \frac{\partial(v \cdot \rho_l \phi)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_B \frac{\partial(\rho_l \phi)}{\partial x} \right] \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial(\rho_s(1-\phi))}{\partial t} + \frac{\partial(w \cdot \rho_s(1-\phi))}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_B \frac{\partial(\rho_s(1-\phi))}{\partial x} \right] \quad (4.3)$$

モデル化に際し、上の方程式に以下の仮定を課すことにする。

- ・液相の密度は時間場所によらず一定である。
- ・固相の密度は時間場所によらず一定である。

これらの仮定より、液相および固相の体積移動方程式

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \frac{\partial(v \phi)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_B \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial(1-\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(w(1-\phi))}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_B \frac{\partial(1-\phi)}{\partial x} \right] \quad (4.5)$$

は質量移動方程式と等しくなることがわかる。これらの仮定は、液相および固相の物質が膨張あるいは収縮しないこと、またフラックス中の水分および固形分の密度が一定であることを表す。実際にはある程度の密度変化が存在することもある[田多(2004)]が、固相の場合その原因は明らかでないし、液相でも密度が異なることによる影響は分子拡散と比較して小さいと考えられるので、単純化のため密度変化は含めなかった。

さらに、

- ・間隙率は時間的に変化しない。
- ・底性生物による攪拌は固相内部でのみ行われる(攪乱による間隙率の変化はない)と仮定した。このように仮定することの長所は体積移動方程式に簡単な解析解を与えられることである。

結果として次のような方程式が得られる。

$$\frac{\partial(v \phi)}{\partial x} = 0 \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial(w(1-\phi))}{\partial x} = 0 \quad (4.7)$$

変数は  $v, w, \phi$  の3つであるから、変数のうち2つを決めれば(定数を別にすれば)残り2つは一意に決まる。モデルで移流として扱われているのは実際には埋没であるから、含水率が変化しない無限の深さでの液相と固相の移流の速度は等しいはずであり、この条件を加えれば定数は一意に決まる。

#### 4.1.5 続成方程式

堆積物中の溶存物質および粒状物質の続成方程式は次のように表せる。

$$\frac{\partial(\phi C)}{\partial t} + \frac{\partial(v \cdot \phi C)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_B \frac{\partial(\phi C)}{\partial x} + \phi D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{1}{1 + \frac{1}{\phi'_{\alpha}}} \cdot \frac{1}{\phi'} \cdot R \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial((1-\phi)\bar{C})}{\partial t} + \frac{\partial(w \cdot (1-\phi)\bar{C})}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D_B \frac{\partial((1-\phi)\bar{C})}{\partial x} + \frac{\frac{1}{\phi'_{\alpha}}}{1 + \frac{1}{\phi'_{\alpha}}} \cdot R \right] \quad (4.9)$$

このうち、両式右辺の第1項は液相および固相の体積移動質量移動に伴うものである。ただし、体積移動では考慮する必要がなかった液相内部での分子拡散の影響が式4.8には含まれている。式4.8の第3項と式4.9の第2項、式4.8の第4項と式4.9の第3項はそれぞれ有機物の分解による生成と吸着反応による液相固相間の移動を表している。吸着係数は定数として与えた。

## 4.2 化学・生物モデル

### 4.2.1 有機物

植物プランクトン起源の有機物は一般に一定の分子量的関係に支配される。この関係はレッドフィールド比と呼ばれ、 $C:N:P=106:16:1$  である。酸素や水素も含めると、植物プランクトンの組成は  $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$  あるいは  $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}(H_3PO_4)$  と表される。今回モデルでは有機物中に含まれる炭素、窒素、リンなどの比はレッドフィールド比にしたがうことを前提として入力を与えている。モデルで明示的に扱っているのは窒素とリンのみであるが、炭素などを考慮することで有機物の分解に伴う酸素や硝酸、硫酸などの消費を分子量論的に扱っている。

本研究では有機物の分解無機化過程での分解と無機化は分けて扱っている。

初期のモデルでは反応速度は単に有機物量に比例する形で与えられていたが、その後の研究で有機物は堆積直後には速く分解し、その後反応速度が遅くなることが確認されている。反応速度の変化を考慮に入れる方法はさまざまあるが、ここでは比較的単純で一貫したものとして、有機物を反応速度別のグループに分ける方法 [DiToro(2001)] をとった。

ここでは最も反応速度の速い G1 は半減期が約 20 日、それより反応速度が遅い

G2 は半減期が約 1 年で、G3 は全く分解しない。また分解は生物学的に行われるので、温度に強く依存する。ここでは液相も固相も海底面での海水の水温に等しいと仮定、海底面での水温を与えて計算している。生物的過程を含む反応はすべて温度に依存して指数関数的に増加する形の関数を与えているが、温度依存性の強さは反応の種類によって、また場所によって異なる理由はない。本研究では基本的には等しい値を与え、データと異なる場合(それが の値を変えることによって改善できる場合)に限り異なる値を与えることにした。現実には物質ごとに反応速度が異なり、特に有機体窒素およびリンの分解速度が炭素のそれより速いこと、また炭素、窒素、リンの比が必ずしもレッドフィールド比に従わないことが指摘されている。モデルでは後者はインプットを変えることで、前者は G1、G2 を G3 と比較して大きくすることなどによって表せる。

#### 4.2.2 リン酸態リンとその脱吸着

分解されて無機化したリンは  $\text{PO}_4\text{-P}$  として間隙水中に溶存しているか、堆積物中に付着している。分子拡散および生物攪拌のプロセスは他の物質と同様に続成方程式で表される。モデル化にあたって特に考慮すべき点としては、平衡状態での吸着係数、平衡状態にない場合の平衡に向かう吸脱着速度、また吸脱着速度が十分に速い場合それほど重要ではないが、無機化したリンの間隙水と堆積物への配分である。リンは好氣的条件下では堆積物中に吸着されやすく、嫌氣的条件下では吸着されにくい。これは好氣的条件下では堆積物中の鉄分が  $\text{FeOOH}$  の形で存在し、 $\text{PO}_4\text{-P}$  をよく吸着するためである。このメカニズムは場所にかかわらず同じであるが、無機態リンが間隙水と堆積物へ分配される割合は場所によってかなり異なるとされる [DiToro(2001)]。そのため吸着係数はフラックスの大きさや間隙水中の  $\text{PO}_4\text{-P}$  の濃度などをもとに現地に合ったものに合わせしていくこととする。有機物が無機化して  $\text{PO}_4\text{-P}$  が生成した際の間隙水と堆積物への分配については吸着定数に依存するものとした。

#### 4.2.3 アンモニア態窒素とその脱吸着

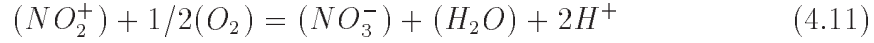
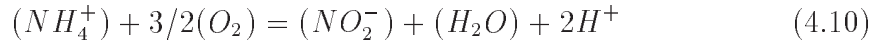
脱吸着を考慮するにあたって考慮すべき点は基本的にはリン酸態リンの場合と同様である。またリン酸態リンと異なり好氣的か、嫌氣的かを考慮する必要はない。一方  $\text{NH}_4\text{-N}$  の場合好氣的条件下での硝化を考慮する必要がある。

#### 4.2.4 硝酸態窒素と亜硝酸態窒素

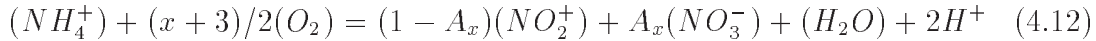
$\text{NO}_2\text{-N}$  と  $\text{NO}_3\text{-N}$  については吸着は考慮しない。 $\text{NO}_3\text{-N}$  については硝化によって生成し、硝酸還元によって消滅する。 $\text{NO}_2\text{-N}$  については亜硝酸還元および硝化によって消滅する。

### 4.2.5 硝化と硝酸還元

$\text{NH}_4\text{-N}$  から  $\text{NO}_2\text{-N}$  へ、また  $\text{NO}_2\text{-N}$  から  $\text{NO}_3\text{-N}$  への硝化反応はそれぞれ次のように表せる。



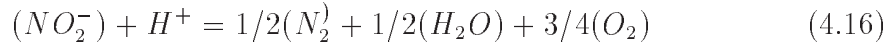
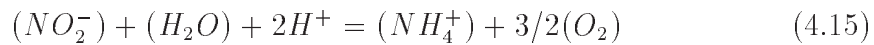
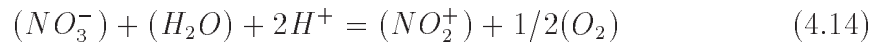
$\text{NH}_4\text{-N}$  から  $\text{NO}_3\text{-N}$  へ直接移行することも想定できる。それは  $\text{NH}_4\text{-N}$  から  $\text{NO}_2\text{-N}$  への反応と  $\text{NO}_2\text{-N}$  から  $\text{NO}_3\text{-N}$  への反応が同時に起こったものと考えることができる。それも含めて  $\text{NH}_4\text{-N}$  からの硝化反応を化学量論式で表すと、



となる。式中の  $A_x$  はパラメータであり、 $\text{NH}_4\text{-N}$  が  $\text{NO}_3\text{-N}$  になる割合を表す(残りは亜硝酸となる)。硝化は硝化細菌の活動によって起こるが、反応速度は  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度のほか溶存酸素濃度に依存する。反応速度は  $\text{NH}_4\text{-N}$  に対しては比例するものとして与える。間隙水中の酸素濃度が0のときまったく反応は起こらないが、酸素が多くても一定以上の反応速度にはならない。その条件を満たす式として、次のようなモノー型の関数を与える。

$$k_{\text{NH}_4, \text{NO}_x} = k_{\text{NH}_4, \text{NO}_x, \text{max}} \frac{C_{\text{NH}_4}}{K_{\text{NH}_4} + C_{\text{NH}_4}} \quad (4.13)$$

一方、有機物の分解に伴う  $\text{NO}_3\text{-N}$  から  $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_4\text{-N}$  から  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  から  $\text{N}_2$  への還元は次のように表される。便宜上  $\text{O}_2$  が生成される形で表すが、常に有機物の分解に伴って生じる反応であり、ここで仮想的に生成された  $\text{O}_2$  は同時に消費される。有機物との関係については酸素消費の項で扱う。



硝化の場合と反対に、ここでも  $\text{NO}_3\text{-N}$  が  $\text{NH}_4\text{-N}$  あるいは  $\text{N}_2$  に直接還元されることを想定できる。

エネルギー効率の観点からは、好氣的(酸素による)無機化と比較して硝酸還元、亜硝酸還元は効率が低い(さらに効率の低い反応として鉄還元、マンガン還元、硫酸還元、メタン生成などがある)。そのため酸素が十分にある好氣的条件下では硝酸還元などは阻害される。

また当然ながら硝酸還元、亜硝酸還元も  $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$  の濃度に依存する。硝化反応での酸素の場合と同様、 $\text{NO}_3\text{-N}$  あるいは  $\text{NO}_2\text{-N}$  が無限に存在しても一定以上の反応速度にはならない。関数の具体的な形については後述する。



#### 4.2.6 酸素およびその他の電子受容体

有機物が分解無機化する際には最終電子受容体を消費する。最終電子受容体としては酸素、硝酸イオン、亜硝酸イオン、マンガンイオン、鉄(II)イオン、硫酸イオン、有機物(結果としてメタンが生成される)がある。酸素による分解は微生物にとって最も効率よくエネルギーを得ることができる反応であるため、酸素が十分に存在するときは酸素による分解、無機化が卓越する。次にエネルギー効率が良いのは硝酸、亜硝酸であり、酸素が十分でないとき硝酸、亜硝酸が多く存在すれば優先的に消費される。以下マンガン還元、鉄還元、硫酸還元、メタン生成と続くが当モデルではそれらと酸素との反応は省略している。酸素およびその他の電子受容体相互の関係式は次のような条件を満たすと考ええる。

1. 各物質の存在量が0であるとき、消費量も0である。
2. よりエネルギー効率の高い反応の速度はそれよりエネルギー効率が低い反応に用いられる物質の存在量には影響されない。例えば、酸素を用いる好氣的無機化の反応速度は硝酸態窒素濃度には影響されない。
3. 同じ量の有機物を分解無機化するだけの電子受容体が存在するとき、その中でよりエネルギー効率の高い反応を媒介する物質が多い場合のほうがそうでない場合と比較して反応速度が大きい。例えば、有機物2molを分解できる酸素が存在している場合と有機物1molを分解できる酸素および硝酸態窒素が存在する場合、前者のほうが反応速度が大きくなるかあるいは両者の反応速度が等しくなければならない。これは双方の反応を担う微生物が同じであるときには成り立つと考えられる。脱窒菌は好氣的環境下では酸素呼吸を行い、酸素が不足しているときに脱窒などを行うとされるのでよく当てはまる。一方、硫酸還元菌などは好氣的条件下では活動しないので当てはまらないが、最後の仮定で嫌氣的無機化で最終電子受容体となる物質が事実上無限に存在するものとするので今回は問題とはならない。

最後に今回のモデル化では次のことも仮定した。

4. 有機物の分解無機化過程自体の速度は各電子受容体の存在量には依存しない。モノー型の式を仮定した場合、いずれかの物質(最終電子受容体)が無限に存在するとみなせるときこれが成り立つ。
- これらの条件を満たす関係式を考える。まず、好氣的過程にはモノー型の関数を与える。

$$k_{O_2} = k_{O_2, max} \frac{C_{DO}}{K_{DO} + C_{DO}} \quad (4.17)$$

次に、硝酸および亜硝酸による準好氣的過程では、条件3を考慮して好氣的過程での反応との和が次の式を上回らないようにする。

$$k_{O_2, max} \frac{C_{DO} + C_N}{K_{DO} + C_{DO} + C_N} \quad (4.18)$$

式 4.17、4.18 より、準好氣的過程での反応速度を次のようにとる。

$$k_N = k_{O_2, max} \left( \frac{C_{DO} + C_N}{K_{DO} + C_{DO} + C_N} - \frac{C_{DO}}{K_{DO} + C_{DO}} \right) * \beta \quad (4.19)$$

ただし、N と書いたのは酸素 1 単位と同等の分解能力を持つ硝酸態窒素、亜硝酸態窒素の (重み付けをした) 合計である。好氣的反応の速度との和が上の式の値より小さくなくても問題はないが、後述の嫌氣的無機化の式は条件 4 を満たすことからそれにかかわる電子受容体が無限に存在することを実質的に仮定しており、 $\beta$  が 1 より小さいと条件 3 を満たさないことになるので  $\beta = 1$  とする。嫌氣的無機化は酸素、硝酸、亜硝酸による反応の残りの部分である。

$$k_{ODU} = k_{O_2, max} \left( \frac{K_{DO}}{K_{DO} + C_{DO} + C_N} \right) \quad (4.20)$$

と表される。

## 第5章 考察

### 5.1 鉛直プロファイルの再現

CN 比は3章で示したような結果が得られたが、これについて St.98、St.97 に対して前章のモデルを用いて再現を試みた。窒素について計算した結果を図 5.1、図 5.5 に示す。また計算条件は表 5.1 のとおりである。堆積フラックスは松本 (1983) を参考にした。

各物質の鉛直プロファイルおよび関する計算結果を St.98 については図 5.1- 図 5.4 に、St.97 については図 5.5- 図 5.8 に示す。

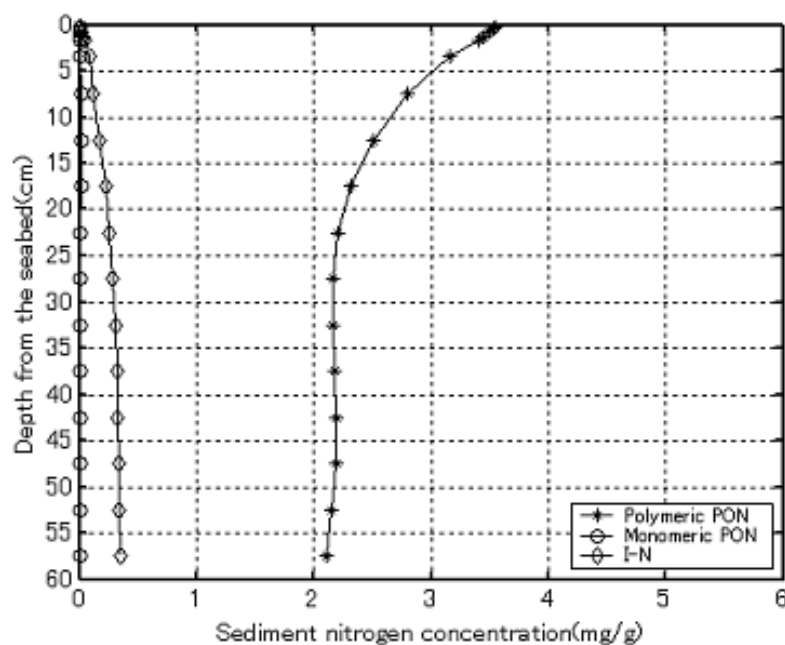


図 5.1: St.98 の鉛直プロファイル (粒子状窒素)

有機態窒素 (CN コーダの実験結果にほぼ相当<sup>1)</sup>) はかなりの程度再現できている。St.98 の実験結果を見てもサンプルによりかなり異なるので問題はない。St.97

<sup>1</sup>炭素は無機化すると二酸化炭素になるので乾燥するとほとんど残らない。無機態窒素 (アンモニア態がほとんど) も底泥と強く結合しているものを除けば昇華して水分とともに抜ける



表 5.1: 計算条件

	St.98	St.97
生物攪拌拡散係数 $D_B(m^2/day)$	1.00E-07	3.00E-06
溶存物質の拡散係数 ( $25C^\circ$ )( $m^2/day$ )	1.30E-04	1.30E-04
低分子有機態リンの分配係数 (ml/g)	100	100
低分子有機態窒素の分配係数 (ml/g)	10	10
リン酸態リンの分配係数 (表層を除く、ml/g)	55.6	55.6
アンモニア態窒素の分配係数 (ml/g)	7.41	10
堆積フラックス中の有機リン濃度 (初期値、mg/g)	0.4932	0.5114
上記のうち易分解性部分の割合	0	0
難分解性部分の割合	0.45	0.375
非分解性部分の割合	0.55	0.625
堆積フラックス中の有機窒素濃度 (初期値、mg/g)	2.52	3.36
上記のうち易分解性部分の割合	0	0
難分解性部分の割合	0.45	0.375
非分解性部分の割合	0.45	0.625
堆積フラックス (g/year)	0.5	0.25
水 堆積物境界での間隙率 $\phi_0$	0.96	0.94
無限遠方の深さでの間隙率 $\phi_{inf ty}$	0.87	0.82
間隙率の減少係数	12	37
易分解性リンの分解率 (1/day)	0.015	0.015
難分解性リンの分解率 (1/day)	0.001	0.001
易分解性窒素の分解率 (1/day)	0.015	0.015
難分解性リンの分解率 (1/day)	0.001	0.001
温度依存係数	0.0693	0.0693
低分子有機態リンの無機化率 (1/day)	0.02	0.02
低分子有機態窒素の無機化率 (1/day)	0.02	0.02

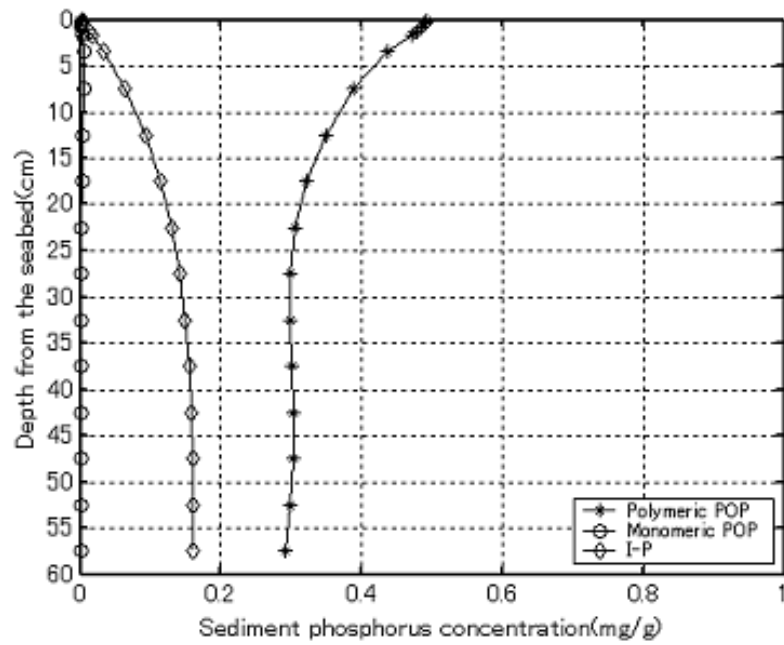


図 5.2: St.98 の鉛直プロファイル (粒子状リン)

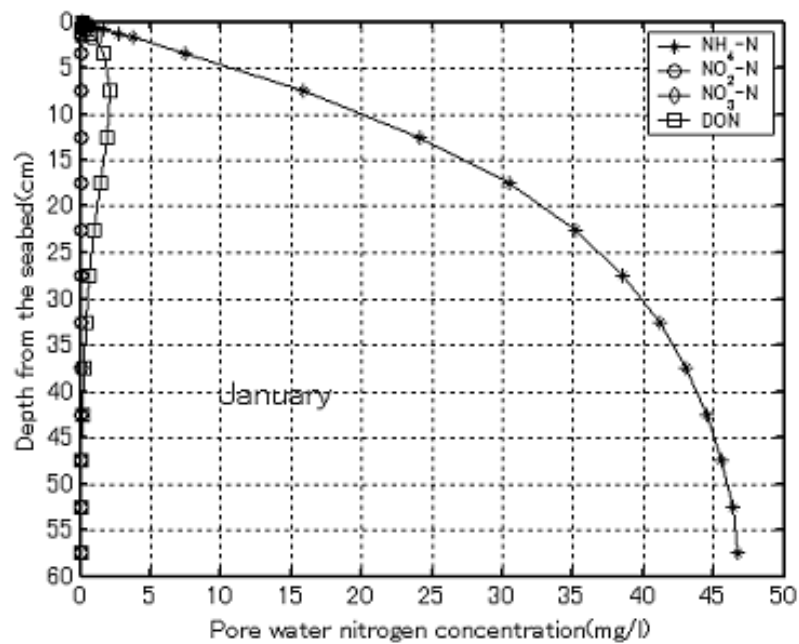


図 5.3: St.98 の鉛直プロファイル (溶存態窒素)

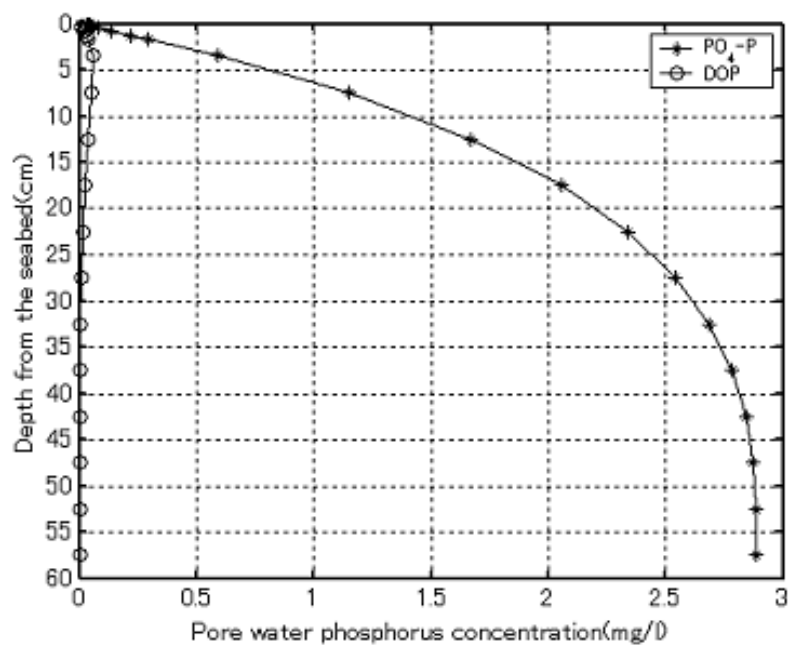


図 5.4: St.98 の鉛直プロファイル (溶存態リン)

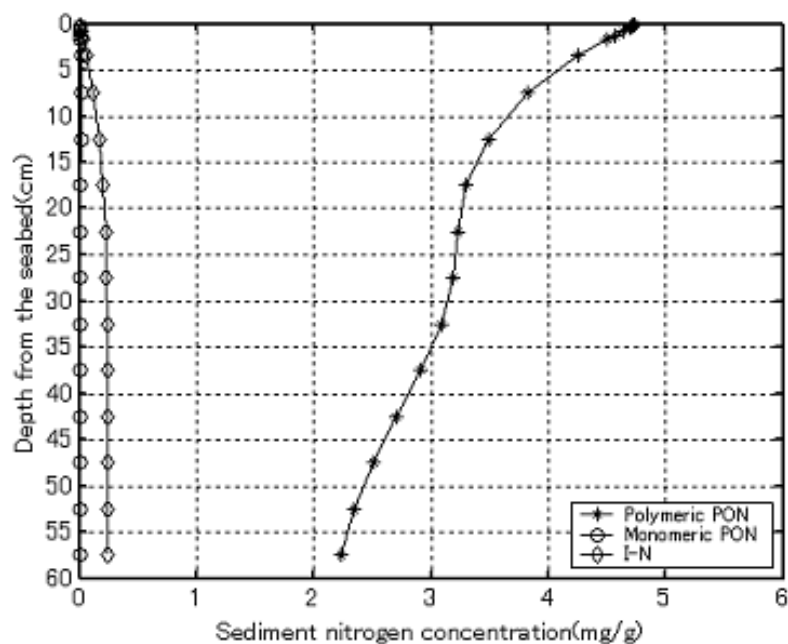


図 5.5: St.97 の鉛直プロファイル (粒子状窒素)

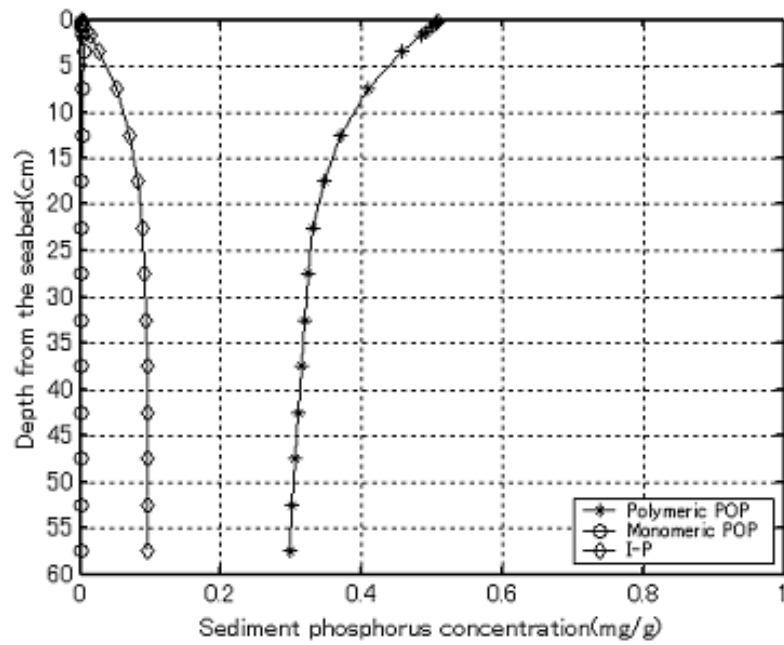


図 5.6: St.97 の鉛直プロファイル (粒子状リン)

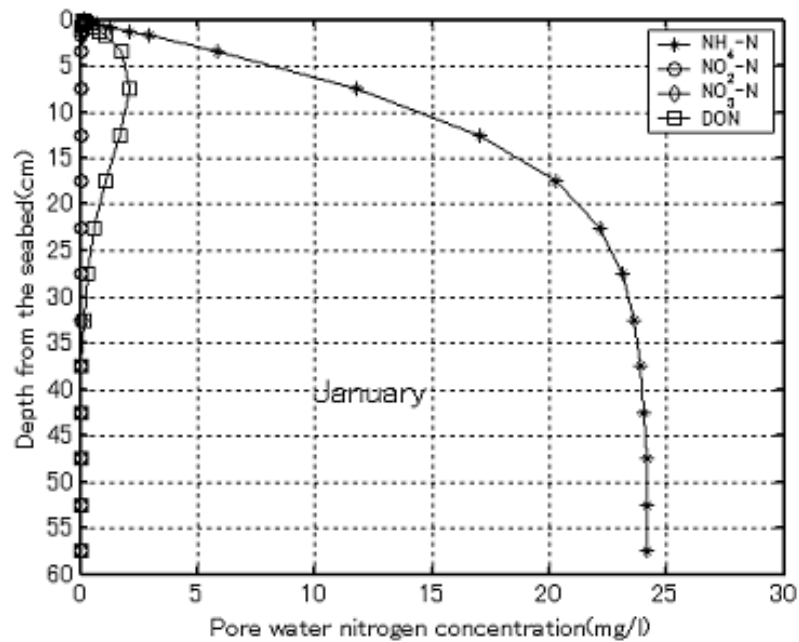


図 5.7: St.97 の鉛直プロファイル (溶存態窒素)

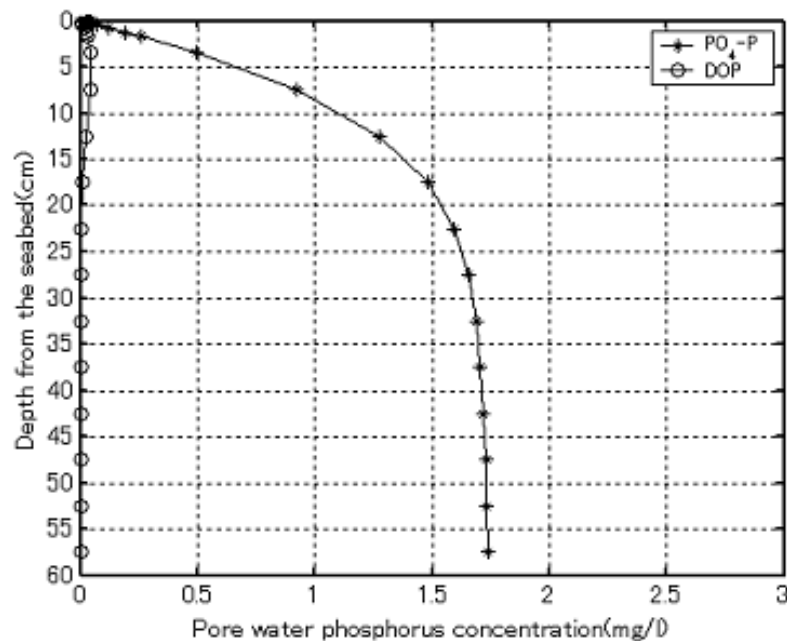


図 5.8: St.97 の鉛直プロファイル (溶存態リン)

については、泥深 20-30cm で窒素含有率が高くなることは再現できていないが誤差の範囲内と見ることもできる。一方間隙水中のアンモニア態窒素の濃度は St.98 で表層の濃度勾配が分析結果と比較して緩やかになっている。また St.97 でリン酸態リンの値がやや大きく出ている。

今回の計算ではアンモニア態窒素の吸着率を実験結果より高く (交換態が多くなるように) 与えており、その結果としてある程度分析結果との整合性が得られている。このことは実験で使用した手順によっては交換態窒素の一部だけを抽出していたことを示唆していると考えられる。

## 5.2 溶出フラックス

次に各地点について計算された溶出フラックスを図 5.9 および図 5.10 に示す。各地点とも溶出実験の結果と比較してかなり小さい値を示している。これは溶出実験の手順によって実際の溶出量より大きな値が出たことにもよるが、計算を易分解性の有機物は分解して海底には到達しないと仮定して行ったことによる。

計算条件では St.98 は St.97 の 1.5 倍の窒素が沈降しているが、計算結果では確かにフラックスは St.98 の方が大きいものの差は有機物のフラックスと比較すると少なくなっている。また計算結果では分解した窒素やリンのうち溶存態の無機物として溶出する以外の分もかなり含まれていた。それには無機態での埋没分や

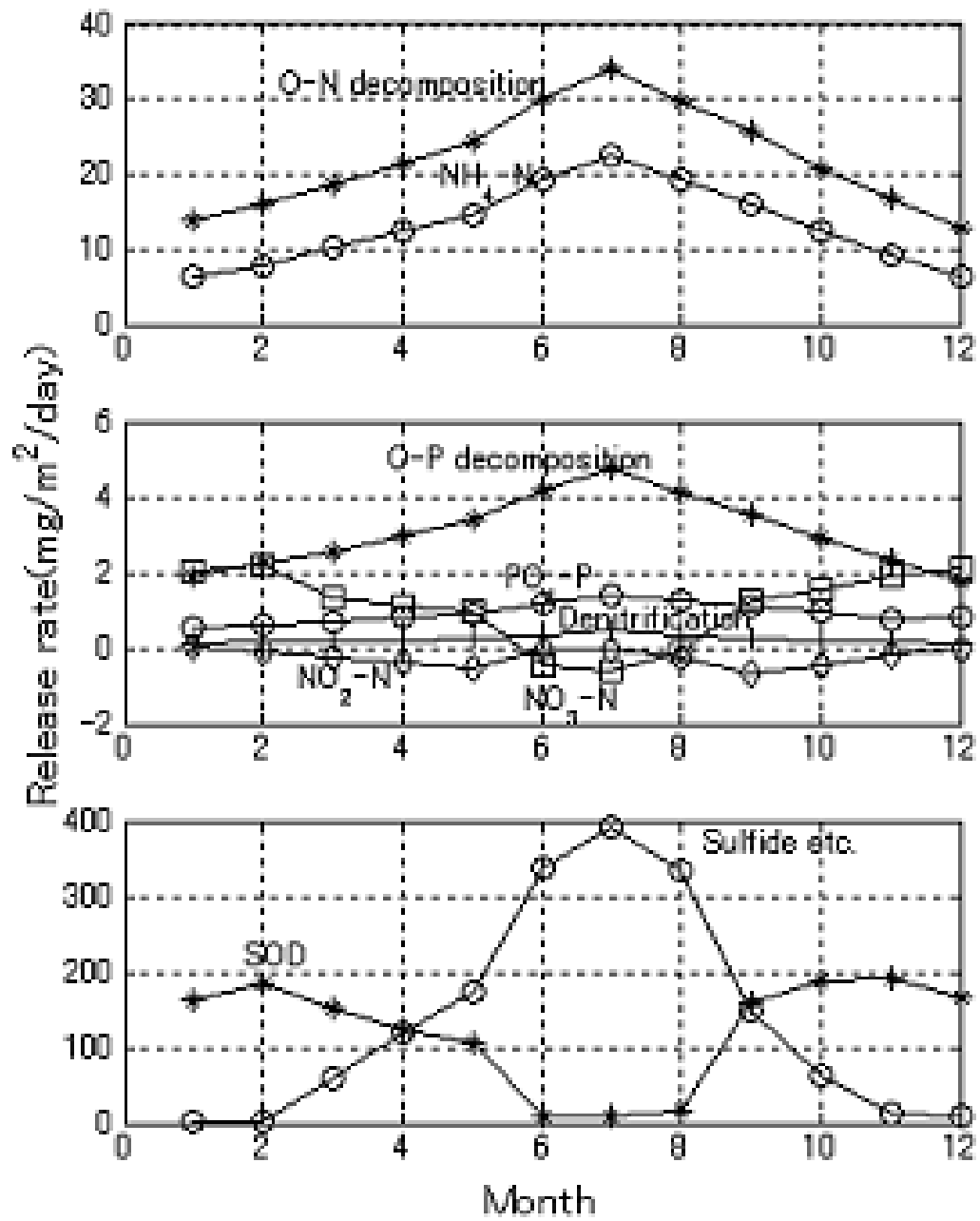


図 5.9: St.98 におけるフラックスの計算結果

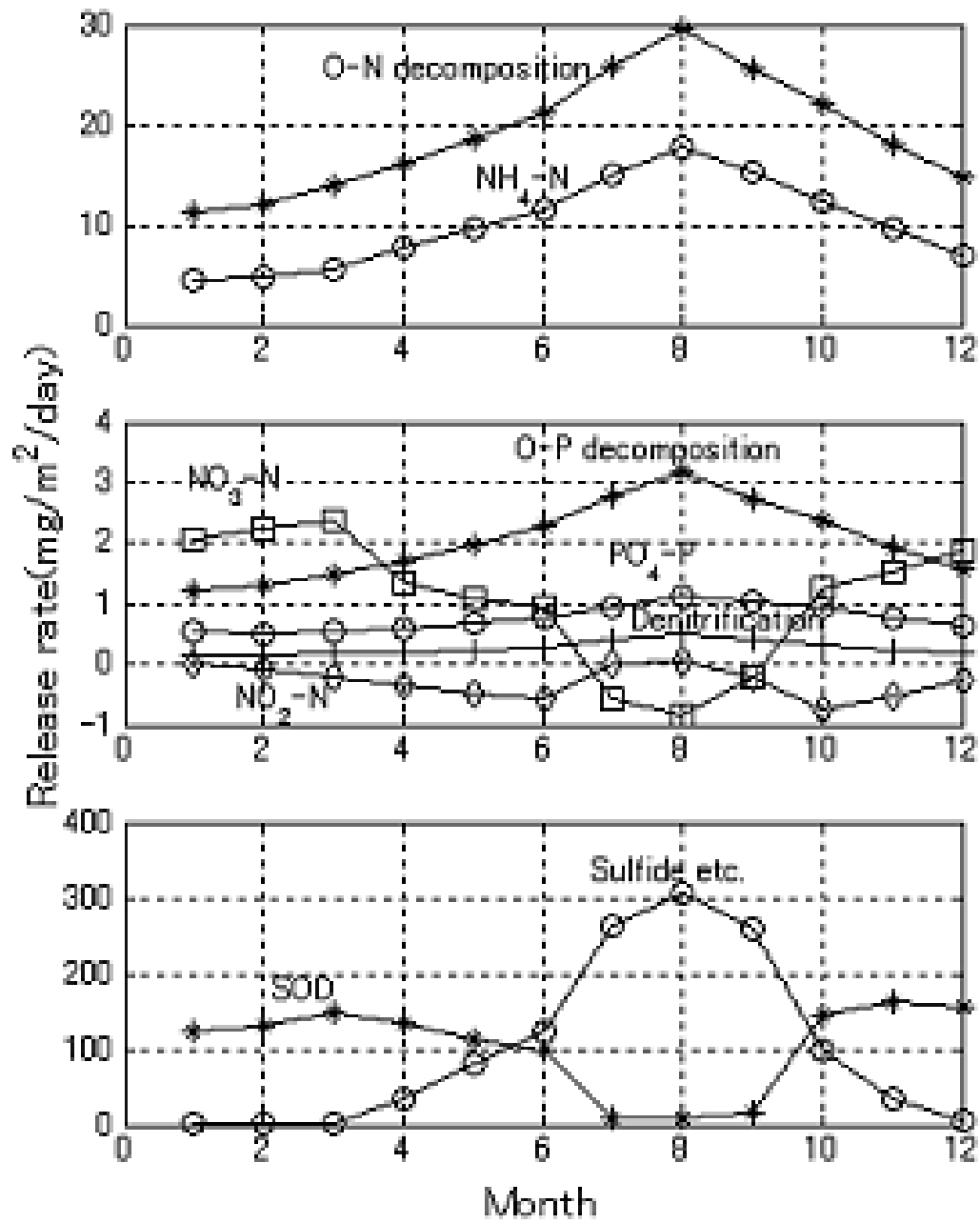


図 5.10: St.97 におけるフラックスの計算結果

有機態での溶出などが挙げられる。

またここでの計算結果では溶出量が現地と比較して明らかに少ないが、これは主に易分解性の有機物を全く含めていないためである。易分解性の有機物が海底に到達するまでにどれだけ分解するかは場合により異なり、海水部分について考慮する必要がある。

### 5.3 水質改善効果の検討

水質改善の効果を検討するため、St.98 で今後 20 年間 (計算で設定した) 現在と比較して堆積フラックスに占める窒素とリンの含有量が 3 割減少した場合について計算した。10 年後および 20 年後のフラックスを図 5.11 および図 5.12 に示す。

最も溶出量が多い時期でアンモニアの溶出量は 20 年間で約 3 割、リン酸態リンは約  $1/3$  減少、硫化物イオンなど嫌氣的無機化での生成物も 3 割以上減少している。ただし、これは直上水の水質が一定であることや過去からの水質の改善傾向にもよっており、そのまま効果があるとは断定できない。



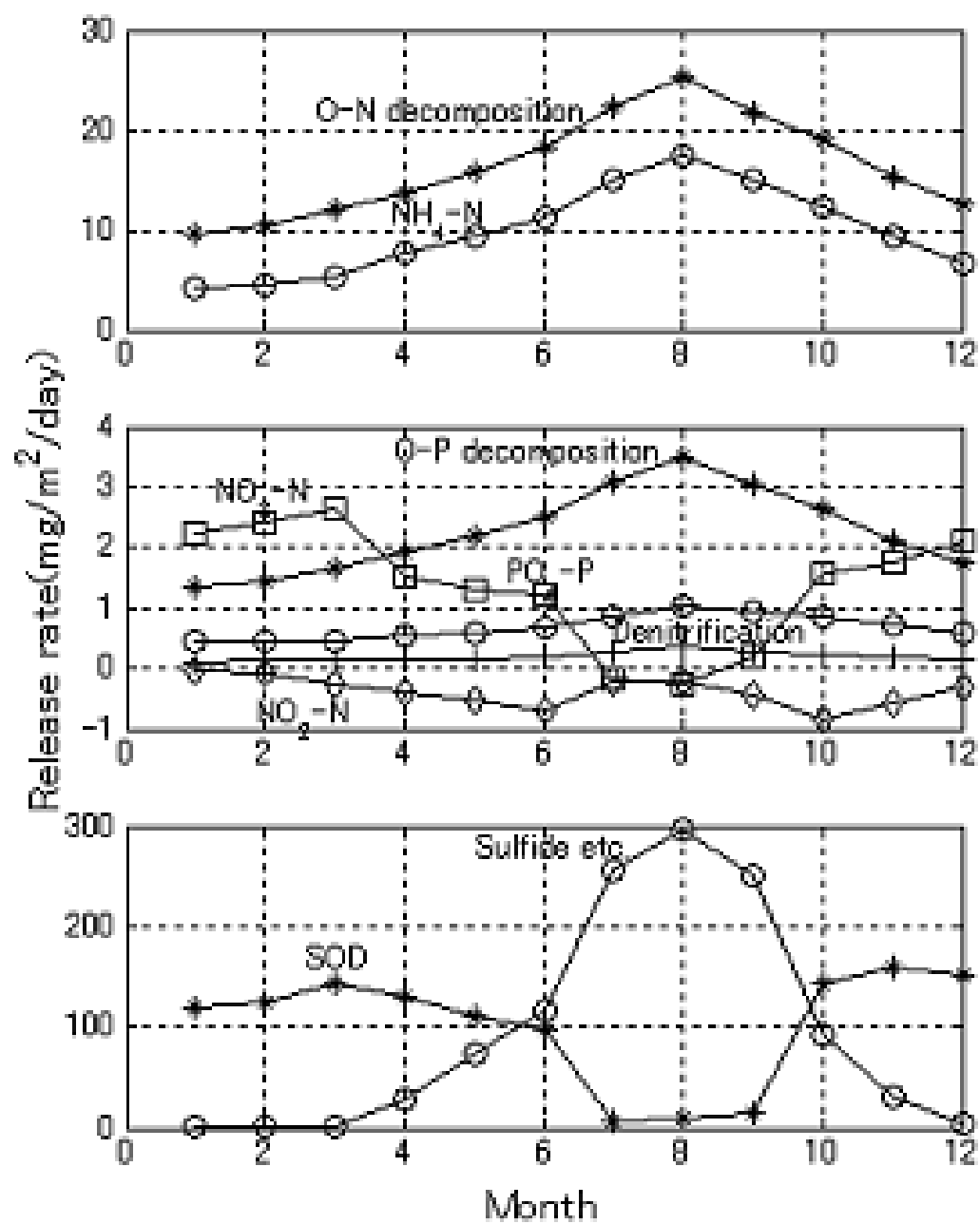


図 5.11: St.98 におけるフラックスの計算結果

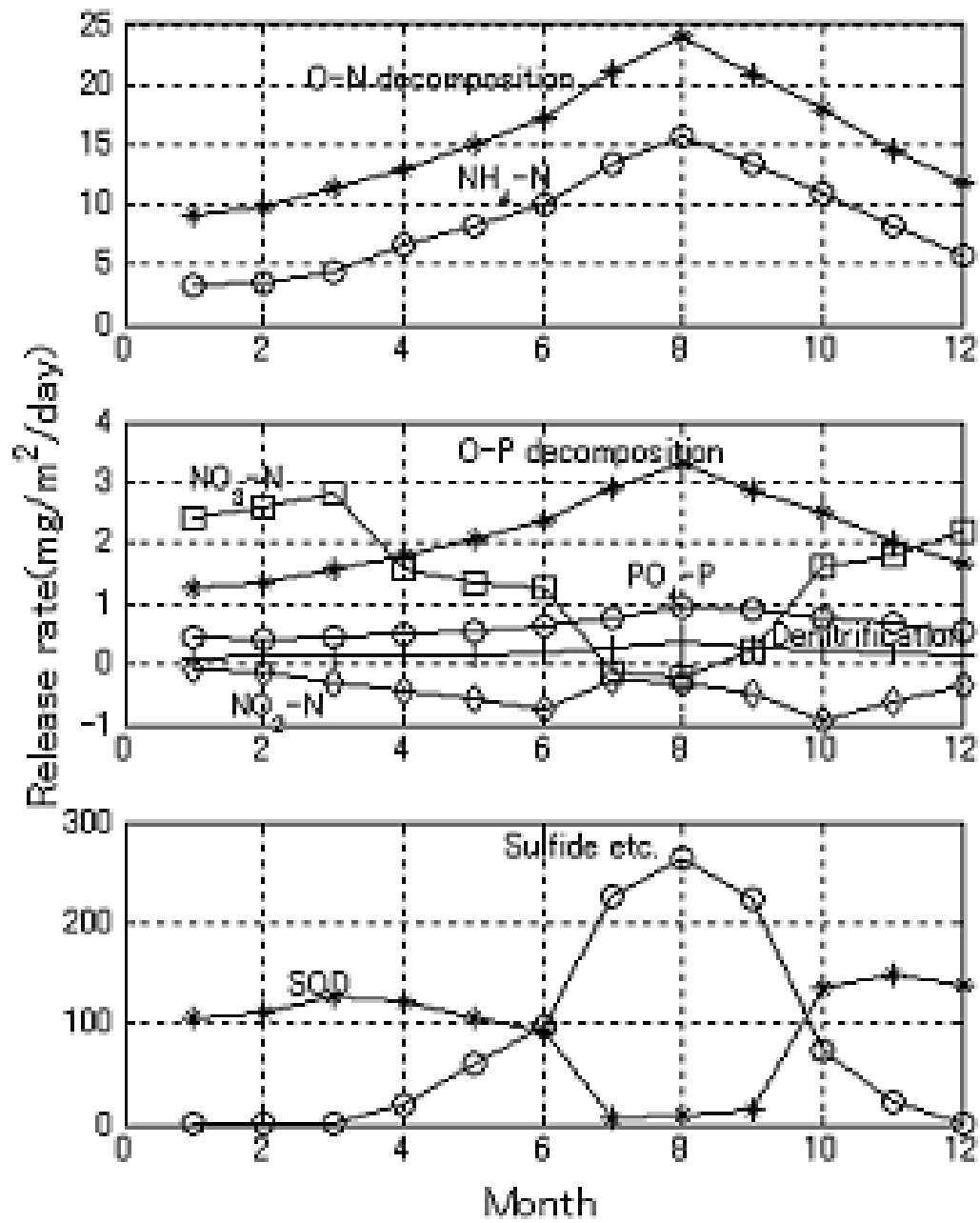


図 5.12: St.98 におけるフラックスの計算結果

## 第6章 結論と課題

今回の研究から以下のことが明らかになった、または確認された。

- 1．実験対象とした東京湾湾奥部でも  $\text{PO}_4\text{-P}$  や  $\text{NH}_4\text{-N}$  の溶出フラックスが水温と溶存酸素濃度に依存し、また酸素消費速度とも正の相関を持つこと。
- 2．底泥中の炭素、窒素含有量だけでなく溶出フラックスも海水中からの堆積フラックスの影響を受けること。ただし、難分解性の窒素、リンだけでは実験結果で示された溶出フラックスを発生させるには十分ではなく、易分解性の有機物もかなりの部分が海底に堆積し、それから分解することが推測される。

また残された課題は以下のとおりである。

- 1．溶出フラックスは今回実験の対象とした無機態の栄養塩だけでなく、溶存態の有機物に対しても存在する。有機態のまま溶出すれば無機態の栄養塩の溶出フラックスは小さくなるので、今後更なる検討が必要である。
- 2．今回は着底前から堆積する粒子に吸着している無機態の栄養塩については検討しなかったが、実際には無視できない重要性を持っていると考えられる。特にリンについては鉄と結合したリン酸態リンが嫌気条件下で溶存態になることがあるので、有機物以外の起源についても考慮する必要がある。

## 付録

本研究に使用した実験結果、分析結果には以下のようなものがある。・溶出実験結果(硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素、リン酸態リン)

- ・酸素消費実験結果
- ・脱窒実験結果
- ・鉛直プロファイル分析結果(含水比間隙率、CN 比、間隙水中の栄養塩類濃度、交換態窒素濃度、粒径、年代測定結果)

まず最初に、観測日時、地点とその際の環境条件を表 6.1 に示す。<sup>1</sup>。

直上水の水質は採泥とほぼ同時刻に測定したが、海底付近では環境条件の変化が激しい場合があり、データ中の急激な変化がある地点から着底時点を推定し、その直前のデータを用いるようにしているもののあいまいな部分は残る。

次に、溶出実験の結果を示す。溶出実験は現地と環境条件が異なるものもあり、また実験結果が異常な値を示している、あるいは回帰直線を引いて溶出量を出すことはできるものの一貫した濃度の上昇あるいは下降傾向が見られないなどデータとしての信頼性に問題があるものも存在する。本文中では一貫した傾向が見られないものは使用しておらず、そのほかは目的に応じて使用するデータを選択している。時系列変化を示す部分では現地の条件に近いものだけを選んで表示しており、地点間で窒素とリンの溶出量を比較する部分ではさらに異常値は除いてある。一方好気条件と嫌気条件を比較する部分では実験条件が現地に近いかどうかは問わず、異常値だけを除いている。

次に、酸素消費実験についてであるが、本文でも述べたとおり信頼性の高い結果は多くない。異常に高い値を示しているものもある。

---

<sup>1</sup>実験内容中の記号はそれぞれ a:SOD、b:溶出、c:脱窒、d:鉛直プロファイルを表す。n.d. は欠測(no data)、以下同じ

表 6.1: 採泥日時、地点と環境条件

日付	場所	実験内容	水深 (m)	水温 (C°)	DO(mg/l)	塩分濃度 (%)
2004 年 6 月 17 日	St.98	a,b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2004 年 6 月 17 日	St.11	a,b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2004 年 8 月 6 日	St.98	a	15.4	21.9	0.04	32.5
2004 年 8 月 6 日	St.11	a	5.0	25.6	0.4	27.5
2004 年 9 月 2 日	St.98	a,b,c,d	15.1	23.9	4.3	32.0
2004 年 9 月 2 日	St.11	a,b,c,d	4.4	24.2	2.0	29.5
2004 年 9 月 13 日	St.98	b,c,d	14.6	21.8	0.8	27.9
2004 年 9 月 13 日	St.2	c	11.4	23.0	1.2	32.0
2004 年 9 月 13 日	St.11	b,c,d	4.6	25.4	3.5	27.0
2004 年 9 月 16 日	St.7	e	9.5	23.0	1.4	32.8
2004 年 10 月 7 日	St.98	b	15.9	22.5	1.7	33.6
2004 年 11 月 8 日	St.98	b	15.8	20.9	4.9	33.6
2004 年 11 月 8 日	St.7	b	9.5	21.0	2.9	33.0
2005 年 1 月 13 日	St.98	a,b,d	16.8	11.8	8.7	32.2
2005 年 1 月 13 日	St.7	a,b,d	9.7	10.5	9.5	31.6
2005 年 7 月 13 日	St.99	a,b	20.0	16.3	0.1	33.5
2005 年 7 月 13 日	St.98	a,b,d	16.5	17.5	0.0	33.5
2005 年 8 月 2 日	St.99	a,b	22.1	16.5	0.0	33.5
2005 年 8 月 2 日	St.98	a,b	15.1	19.1	0.0	32.8
2005 年 8 月 2 日	St.8	a,b	17.1	18.4	0.1	33.3
2005 年 8 月 2 日	St.97	d	27.9	17.1	0.2	30.6
2005 年 8 月 2 日	St.7	d	9.1	22.1	0.1	30.7
2005 年 9 月 15 日	St.99	a,b	15.9	17.9	0.0	33.2
2005 年 9 月 15 日	St.8	d	9.7	16.0	9.5	31.6
2005 年 10 月 5 日	St.98	a,b,d	15.6	21.0	1.3	32.4
2005 年 10 月 5 日	St.97	a,b,d	27.7	21.1	1.2	33.6
2005 年 10 月 21 日	St.99	a,b	19.8	20.0	4.5	31.3
2005 年 10 月 21 日	St.8	b	17.4	20.0	4.5	31.3
2005 年 10 月 21 日	St.98	a,b	15.3	20.0	4.5	31.3
2005 年 10 月 21 日	St.1	d	7.1	20.0	4.5	31.3
2005 年 10 月 21 日	St.13	d	19.7	20.1	3.8	33.0
2005 年 10 月 21 日	St.7	b,d	8.1	20.5	2.6	33.0
2005 年 11 月 2 日	St.99	d	18.8	19.4	0.8	29.5
2005 年 11 月 2 日	St.9	d	15.8	19.9	0.9	33.0
2005 年 11 月 22 日	St.98	d	16.2	17.9	4.3	32.9
2005 年 11 月 22 日	St.97	d	9.7	18.3	4.2	29.9
2005 年 12 月 8 日	St.98	b	17.1	16.0	5.0	32.6

表 6.2: 溶出実験の実験条件と結果

日付	場所	実験時水温	実験時 DO	溶出速度 (mg/m <sup>2</sup> /day)					備考 <sup>2</sup>
				NO <sub>3</sub> -N	NO <sub>2</sub> -N	NH <sub>4</sub> -N	DIN	PO <sub>4</sub> -P	
2004/6/17	St.98	n.d.		-7.9	-0.3	8.3	0.1	-1.2	
2004/9/2	St.98	n.d.	an.	-77.8	-17.8	504.5	408.9	46.4	
2004/9/2	St.11	n.d.	an.	-236.7	-20.9	135.0	-122.6	-13.8	
2004/9/13	St.98	n.d.	an.	-73.1	-10.4	270.3	186.8	49.3	
2004/9/13	St.11	n.d.	an.	-289.9	-54.7	375.0	30.4	8.0	
2004/10/7	St.98	23.0	ae.	-69.2	-2.4	246.9	175.3	8.7	
2004/10/7	St.98	23.0	ae.	-16.8	-2.9	169.8	150.2	14.0	
2004/10/7	St.98	23.0	an.	-43.6	-7.2	178.0	127.3	35.7	
2004/10/7	St.98	15.0	an.	10.8	-0.2	67.7	78.3	23.8	
2004/10/7	St.98	15.0	ae.	-12.7	-2.8	85.7	70.2	-17.9	
2004/10/7	St.98	15.0	ae.	-1.5	-0.3	31.4	29.6	-7.7	
2004/11/8	St.98	16.0	ae.	-15.1	-1.7	86.1	69.3	-2.1	
2004/11/8	St.7	16.0	ae.	-11.7	-7.6	6.9	-12.4	-6.4	
2005/1/13	St.98	11.7	ae.	-17.2	8.1	32.7	23.6	2.1	
2005/1/13	St.7	11.7	ae.	-164.6	-0.8	-100.7	-266.1	-7.7	a
2005/7/13	St.98	23.0	an.	-10.5	-3.0	436.2	422.7	70.7	
2005/7/13	St.98	23.0	an.	-6.4	-1.6	109.3	101.2	20.4	
2005/7/13	St.98	23.0	an.	-8.2	-2.1	83.0	72.8	22.0	
2005/7/13	St.98	23.0	an.	-22.6	-2.8	152.5	127.0	16.2	
2005/7/13	St.98	23.0	an.	-23.9	-3.5	116.7	89.4	10.4	
2005/7/13	St.98	23.0	an.	-21.9	-1.6	123.3	99.9	24.9	
2005/7/13	St.99	23.0	an.	-0.6	0.1	84.7	84.2	10.2	
2005/8/2	St.99	25.0	ae.	-8.5	-0.2	508.4	499.6	11.3	
2005/8/2	St.99	25.0	ae.	-12.4	-0.9	546.0	532.7	14.4	
2005/8/2	St.99	25.0		-10.8	-1.0	241.0	229.2	-8.2	a
2005/8/2	St.99	25.0	an.	1.2	-20.5	276.1	256.8	15.5	a
2005/8/2	St.99	25.0		-18.3	-2.0	288.9	268.6	-20.9	a
2005/8/2	St.99	25.0	an.	-7.0	-8.6	252.3	236.7	1.7	a
2005/8/2	St.8	25.0	ae.	-3.9	0.6	170.7	167.4	-0.9	a
2005/8/2	St.8	25.0		-14.1	-2.6	59.5	42.8	16.5	a
2005/8/2	St.98	25.0	an.	-85.2	3.5	207.2	125.5	15.2	
2005/8/2	St.98	25.0	ae.	-21.7	-1.8	68.6	45.1	-1.7	
2005/9/15	St.99	18.0		5.0	84.6	-86.9	2.6	-54.8	a
2005/9/15	St.99	18.0	an.	198.3	314.7	739.9	1252.9	58.5	a
2005/9/15	St.99	18.0		-194.0	-48.7	306.8	64.1	-14.6	a
2005/9/15	St.99	18.0	an.	-1.7	-56.5	1609.1	1550.8	132.9	a
2005/10/5	St.98	21.0	ae.	-318.6	15.9	550.2	247.6	87.5	
2005/10/5	St.98	21.0	ae.	14.1	15.3	735.8	765.2	4.1	b
2005/10/5	St.98	21.0	ae.	-16.5	-0.5	230.3	213.3	29.9	
2005/10/5	St.98	21.0		18.5	0.5	437.8	456.7	59.4	
2005/10/5	St.98	21.0	an.	-2.9	-5.2	269.4	261.4	1.7	
2005/10/5	St.97	21.0	ae.	-83.3	8.7	97.4	22.8	-51.2	
2005/10/5	St.97	21.0	ae.	61.5	75.0	207.9	344.4	-5.7	
2005/10/5	St.97	21.0	ae.	-13.4	-31.1	138.4	93.9	22.5	
2005/10/5	St.97	21.0		-3.5	6.3	455.6	458.4	53.8	
2005/10/5	St.97	21.0	an.	2.7	-8.7	322.1	316.1	36.0	
2005/10/21	St.99	19.5	ae.	-1.3	-11.1	495.0	482.7	32.1	
2005/10/21	St.8	19.5	ae.	-3.0	1.1	101.8	99.9	-8.7	

表 6.3: 酸素消費実験の実験結果

日付	観測地点	実験時水温 (C <sup>0</sup> )	SOD(g/m <sup>2</sup> )	実験時 DO(mg/l)	本文での使用 <sup>3</sup>
2004/6/17	St.98	n.d.	1.94	3.90	Y
2004/6/17	St.11	n.d.	2.25	3.60	Y
2004/8/6	St.98	n.d.	38.91	1.48	N
2004/8/6	St.98	n.d.	26.79	1.11	N
2004/8/6	St.98	n.d.	0.56	0.31	N
2004/8/6	St.11	n.d.	18.57	2.23	N
2004/8/6	St.11	n.d.	14.53	1.86	N
2004/8/6	St.11	n.d.	1.20	0.62	N
2004/9/2	St.98	25.0	31.43	1.95	N
2004/9/2	St.98	25.0	27.03	1.55	N
2004/9/2	St.98	25.0	9.41	0.09	N
2004/9/2	St.11	25.0	4.08	1.95	N
2004/9/2	St.11	25.0	3.72	1.90	N
2004/9/2	St.11	25.0	1.00	1.50	N
2005/1/13	St.98	11.7	2.17	8.00	Y
2005/1/13	St.7	11.7	3.76	8.90	Y
2005/7/13	St.98	17.5	0.57	1.17	N
2005/7/13	St.98	17.5	0.46	1.03	N
2005/7/13	St.98	17.5	0.36	0.97	N
2005/7/13	St.98	17.5	0.12	0.78	N
2005/8/2	St.8	16.5	2.04	1.40	N
2005/8/2	St.8	16.5	1.99	0.57	N
2005/8/2	St.8	16.5	1.38	0.38	N
2005/8/2	St.98	16.5	0.30	2.40	N
2005/8/2	St.99	16.5	0.23	0.60	N
2005/9/15	St.99	18.0	9.08	0.96	Y
2005/9/15	St.99	18.0	1.24	0.11	Y
2005/10/5	St.97	21.0	1.06	3.70	Y
2005/10/5	St.98	21.0	3.66	5.54	Y
2005/10/5	St.98	21.0	1.80	2.45	Y
2005/10/5	St.98	21.0	2.36	1.30	Y
2005/10/21	St.7	20.0	0.42	5.70	Y
2005/10/21	St.7	20.0	0.65	5.14	Y
2005/10/21	St.7	20.0	0.48	3.80	Y
2005/10/21	St.8	20.0	0.73	6.00	Y
2005/10/21	St.98	20.0	0.47	6.80	Y
2005/10/21	St.98	20.0	0.53	4.92	Y
2005/10/21	St.98	20.0	0.39	4.09	Y
2005/10/21	St.99	20.0	1.53	6.04	Y
2005/10/21	St.99	20.0	1.50	5.95	Y
2005/10/21	St.99	20.0	1.27	5.10	Y

## 関連図書

- [1] 石渡良志 (1988):東京湾への陸源有機物の流入と堆積, 沿岸海洋研究ノート, 第25巻, 第2号,pp.127-133.
- [2] 井上徹教, 中村由行 (2000):流速の変化に伴う堆積物からのリン溶出速度の応答, 海岸工学論文集, 第47巻,pp.1081-1085.
- [3] 井上徹教, 中村由行 (2002):流速が堆積物からの栄養塩溶出速度に及ぼす影響, 海岸工学論文集, 第49巻,pp.1001-1005.
- [4] 今村正裕, 松梨史郎 (1997):湾奥部における水 底泥間の窒素リンのフラックス, 海岸工学論文集, 第44巻,pp.1081-1085.
- [5] 北澤大輔, 多部田茂, 藤野正隆 (2003):陸域からの物質負荷量に対する東京湾の水質の応答, 沿岸海洋研究, 第40巻, 第2号,pp.159-169.
- [6] 木村賢史、川井利雄、三好康彦、嶋津 之、曾根京三 (1994):東京都内湾全域の底生生物の現状と浄化量の検討, 東京都環境科学研究所年報,pp.173-181.
- [7] 鯉淵幸生, 小倉久子, 安藤晴夫, 五明美智男, 佐々木淳, 磯部雅彦 (2000): 東京湾湾奥部における栄養塩の周年変動に関する現地観測, 海岸工学論文集, 第47巻,pp.1066-1070.
- [8] 鯉淵幸生, 佐々木淳, 磯部雅彦 (2001): 東京湾における窒素・リンに着目した物質循環機構, 海岸工学論文集, 第48巻,pp.1066-1070.
- [9] 佐々木淳, 今井誠, 磯部雅彦 (1997):内湾における溶存酸素予測モデル, 海岸工学論文集, 第44巻,pp.1091-1095.
- [10] 左山幹雄, 栗原康 (1989):底泥の微生物の物質代謝, 栗原康編著 (1989),pp.32-42.
- [11] 相馬明郎, 佐山幹雄 (2002):酸素・窒素・炭素動態の鉛直微細構造を表現する沿岸域堆積物表層物質循環モデルの開発, 海岸工学論文集, 第49巻,pp.1231-1235.
- [12] 曾田京三, 安藤晴夫 (1988):東京湾の不栄養に関する研究 (その5) 底質からの栄養塩類などの溶出実験の結果について, 東京都環境科学研究所年報,pp.81-83.



- [13] 田多一史, 日比野忠史, 松本英雄, 村上和男 (2004): 間隙水の流動に伴う底質の性状変化, 海岸工学論文集, 第 51 巻, pp.991-995.
- [14] 永尾謙太郎, 日比野忠史, 松本英雄 (2005): 広島湾における有機物の変動解析と栄養塩生成形態の把握, 海岸工学論文集, 第 52 巻, pp.916-920.
- [15] 中村由行, 御子神学, 朴崎 (1994): 底層水の流動がリンの溶出フラックスに及ぼす影響, 海岸工学論文集, 第 41 巻, pp.1081-1085.
- [16] 韓銅珍, 丸谷尊彦, 中辻啓二 (2000): 閉鎖性内湾における水質底質モデルの構築とその検証, 海岸工学論文集, 第 47 巻, pp.1091-1095.
- [17] 細川恭史, 三好英一, 堀江毅 (1982): 沿岸底泥からの栄養塩の溶出過程のモデル化, 第 29 回海岸工学講演会論文集, pp.570-574.
- [18] 堀江毅, 細川恭史 (1984): 海域底泥中の栄養塩の長期変動予測について, 第 31 回海岸工学講演会論文集, pp.705-709.
- [19] 堀江毅 (1989): 内湾における物質循環モデルと浄化工法, 栗原康編著 (1989), pp.212-232.
- [20] 松村剛, 石丸隆, 今村正裕 (2004): 東京湾におけるリンの溶出と海洋構造の季節変動, 沿岸海洋研究, 第 41 巻, 第 2 号, pp.143-151.
- [21] 松本英二 (1983): 東京湾の底質環境, 地球科学, 第 17 巻, pp.27-32.
- [22] 水野光一, 原田晃, 左山幹雄, 堀口文男 (2001): 海域攪乱が内湾生物環境に与える影響評価技術に関する研究, pp.1-77.
- [23] 和田英太郎 (1989): 化学環境, 栗原康編著 (1989), pp.26-31. Boatman, C.D. and J.W.Murray (1982): Modeling exchangeable  $\text{NH}_4^+$  adsorption in marine sediments: Process and controls of adsorption, Limnol. Oceanogr., Vol.27(1), pp.99-110.
- [24] Horie, T. and Y.Hosokawa (1985): Mathematical model for the prediction of phosphorus release, Rep. Port and Harbour Res. Inst., Vol.24(1), pp.43-67.
- [25] Ishikawa, M. and H.Nishimura (1989): Mathematical model of phosphate release rate from sediments considering the effect of dissolved oxygen in overlying water, Wat. Res., Vol.23(3), pp.351-359.
- [26] Laima, M.J.C. (1992): Extraction and seasonal variation of  $\text{NH}_4^+$  pools in different types of coastal marine sediments, Mar. Ecol. Prog. Ser., Vol.82, pp.73-84.

- [27] Nakamura, Y. and H.G. Stefan (1994): Effect of flow velocity on sediment oxygen demand: theory, Jour. Env. Eng., Vol.120(5), pp.996-1016.  
また以下の文献を全般的に参照した。
- [28] 小倉紀雄編 (1993): 東京湾 100 年の環境変遷, 恒星社厚生閣, 193p.
- [29] 河村武編 (1996): 東京湾の汚染と災害, 築地書館, 208p.
- [30] 栗原康編 (1989): 河口沿岸域の生態学とエコテクノロジー, 東海大学出版会, 335p.
- [31] 小池勲夫編 (2000): 海底境界層における窒素循環の解析手法とその実際, 社団法人産業環境管理協会, 195p.
- [32] 須藤隆一監修, 環境庁水環境研究会 (編) (1996): 内湾・内海の水環境, ぎょうせい, 365p.
- [33] DiToro, D.M. (2001): Sediment flux modeling, John Wiley & Sons, Inc., New York, 624p.

## 謝辞

本論分の執筆に当たっては多くの方々のご指導とご協力をいただきました。

まず、指導教官としていつもぐずぐずとしていて先に進まない私を的確なアドバイスを与えながら後押ししてくださった鯉渕先生、お忙しい中私の拙い質問に対応してくださった磯部先生に感謝申し上げます。佐藤(弘泰)先生には副査として専門の異なる視点からご指導いただき大変助けになりました。また研究分野が異なるため直接ご指導いただくことはあまりありませんでしたが、ゼミなどで至らない点に気づかせてくださった佐藤(慎司)先生や都司先生、黄先生また退官された渡辺先生にも感謝申し上げます。ありがとうございました。

また論文を書くに当たって研究室の仲間の励ましは大変大きな力になりました。一緒に研究室に泊まることもありました。観測を手伝ってもくれ、また中村君と阿部君、加藤君からはデータも利用させてもらいました。他にも名前は挙げませんが多くの方に助けていただきました。ありがとう。

観測に当たっては、千葉県の水質調査船「きよすみ」と東京海洋大学の実習艇「ひよどり」に乗せていただきました。千葉県環境生活部水質保全課の皆様および東京海洋大学岡安研究室の皆様にもこの場でお礼申し上げます。

研究とは直接関係ないことですが…。研究の内容から特に最後の1年余りは地下の実験室にいたことが多かったのですが、あまり気持ちの良い環境とは感じられませんでした。途中でアスベスト使用も疑われ、不安に思っていたころもあり、結局問題ないとわかり研究室の仲間と共にほっとしました。

その実験室でCDプレーヤーがあることを知り、長時間の単純作業を行うときによくCDを聞くようになりました。モーツァルトなども良かったのですが、実験室の雰囲気合っていた(?)こともありショスタコーヴィチをすっかり好きになってしまいました。その他多くの音楽を聴いて元気になったような気がします。

また以前からコンピュータを使っているとしばしば目が疲れて困っていたのですが、眼鏡をかけることでかなり楽になりました。

これらのことに付き、関係者に感謝申し上げます。音楽については不快に思われた方がいればこの場を借りておわび申し上げます。

個人的な事情から1年間余分に大学院にとどまることになった上、帰りが遅くなるなどして自分ですべき家事もほとんど任せてしまうことになり、家族には大変迷惑をかけました。おわびとともに、見守ってくれたことに感謝します。