

TUMSAT-OACIS Repository - Tokyo

University of Marine Science and Technology

(東京海洋大学)

間隙水中の溶存有機物と栄養塩類に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-02-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田村, 沙織 メールアドレス: 所属:
URL	https://oacis.repo.nii.ac.jp/records/1368

博士学位論文

間隙水中の溶存有機物と栄養塩類に関する研究

平成 27 年度
(2015 年 9 月)

東京海洋大学大学院
海洋科学技術研究科
応用環境システム学専攻

田村沙織

目次

1. 緒言	1
1. 1. 沿岸泥質堆積物における物質循環過程	2
1. 2. 間隙水中の溶存有機物	3
1. 3. 間隙水中の栄養塩類	5
1. 4. 本研究の目的	6
2. 方法	8
2. 1. 採泥・間隙水抽出	9
2. 2. 溶存有機態炭素の測定	9
2. 3. 溶存有機態窒素, リンの測定	10
2. 3. 1. 溶存有機態窒素	11
2. 3. 2. 溶存有機態リン	12
2. 4. 栄養塩類の測定	13
2. 4. 1. 硝酸態窒素	13
2. 4. 2. 亜硝酸態窒素	15
2. 4. 3. アンモニア態窒素	15
2. 4. 4. リン酸態リン	16
2. 4. 5. ケイ酸態ケイ素	17
3. 溶存全窒素および溶存全リンの分析に関する検討	19
3. 1. ブランク	20
3. 1. 1. 人工海水の作成	20
3. 1. 2. 溶存全窒素およびリン濃度	21
3. 1. 3. 栄養塩類濃度	22
3. 2. 発色率	22
3. 3. 回収率	22
4. 東京湾の間隙水中の溶存有機物と栄養塩類	30
4. 1. 緒言	31
4. 2. 方法	33
4. 2. 1. 観測	33
4. 2. 2. フラックス	34
4. 3. 結果	36
4. 3. 1. 水質および底質の環境	36
4. 3. 2. 間隙水中の溶存有機物	37

4. 3. 3.	間隙水中の栄養塩類	38
4. 3. 4.	直上水中の溶存有機物と栄養塩類	40
4. 3. 5.	溶存有機物と栄養塩のフラックス	41
4. 3. 6.	貧酸素水塊調査	41
4. 3. 7.	栈橋下調査	42
4. 4.	考察	43
4. 4. 1.	鉛直分布	43
4. 4. 2.	季節変化	45
4. 4. 3.	空間分布	47
5.	相模湾における間隙水中の溶存有機物と栄養塩類	97
5. 1.	緒言	98
5. 2.	方法	99
5. 3.	結果と考察	100
5. 3. 1.	水質・底質環境特性	100
5. 3. 2.	鉛直分布	100
5. 3. 3.	季節変化	102
6.	室内実験による間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の変動メカニズム	119
6. 1.	緒言	120
6. 2.	方法	120
6. 3.	結果	122
6. 4.	考察	124
7.	総括	136
	謝辞	139

1. 緒言

1. 1. 沿岸泥質堆積物における物質循環過程

海洋の沿岸域において、内部生産による植物プランクトンおよび動物プランクトン由来の有機物や、陸域由来の有機物は、堆積物表層へと沈降、堆積する。堆積物表層に沈降・堆積した粒状有機物の一部は、微生物群集により分解され、溶存有機物に変換される (Azam et al. 1983)。分解された溶存有機物の一部は、さらに微生物群集の作用により溶存無機態窒素およびリンにまで無機化される。粒状有機物の一部は、多様な代謝機能を持つ生物群集の分解により栄養塩類にまで直接分解されている。また、底生生物群衆の粒状有機物の消化、吸収と溶存有機物および栄養塩類の排泄も、粒状有機物の重要な分解、無機化過程である (Copping and Lorenzen 1980)。

堆積物は粒子の集合体であるが、粒子の隙間には、間隙水と呼ばれる水が存在している。堆積物中で分解により生成した溶存有機物や栄養塩類は間隙水中に濃縮される。間隙水中の溶存有機物および栄養塩類は、直上水に比べ高濃度であり、直上水との濃度勾配にしたがって直上水へ拡散する。このように、堆積物と水柱間の溶存有機物と栄養塩類の交換は間隙水を通して行われている。そのため、堆積物中の溶存成分の挙動や底層水への回帰を把握し予測するには、間隙水の観測が極めて有効である。

直上水中に溶出した溶存有機物の一部はバクテリアにより分解され、窒素やリンは栄養塩類となる。また、一部はバクテリアにより取り込まれている。バクテリアは溶存有機物を利用できる数少ない従属栄養生物であり、バクテリアを原生生物が捕食して、高次の栄養段階へつなぐ、いわゆる微生物ループにより溶存有機物を食物連鎖に回帰させる。溶存有機物には、分解されずに溶存有機物のまま堆積物中に存在しているものや粒状有機物にふたたび吸着するものもある (Druffel et al.1996)。

堆積物から溶出した栄養塩類の一部は、有光層へと回帰し、再び植物プランクトンによる光合成に用いられる。堆積物から溶出する窒素とリンは沿岸域の富栄養化に影響を及ぼ

すことが指摘されている (Nixon et al.1996). チェサピーク湾では、堆積物から溶出した窒素とリンが、水圏における一次生産に必要な窒素の 14~39%, リンの 6~74%を占めると推定されている (Cowan and Boynton 1996). また、堆積物から溶出する溶存有機態窒素は、全溶存窒素溶出量に対して、ナラガンセット湾では 13% (Nixon and Pilson 1983), ジョージア湾では 12% (Hopkinson 1987), チェサピーク湾では~4% (Burdige and Zheng 1998) であることが報告されており、溶存有機態窒素の溶出は、溶存無機態窒素の溶出に対して小さいが、決して無視できるものではない. 栄養塩類に加えて、堆積物からの溶存有機物の溶出も富栄養化や貧酸素水塊形成に影響を及ぼす可能性があると考えられる.

1. 2. 間隙水中の溶存有機物

間隙水中の溶存有機物は、フミン酸やタンパク質などの比較的難分解な高分子化合物からアミノ酸のような低分子化合物まで、様々な有機化合物の集まりである (Burdige 2002). 間隙水中の溶存有機態炭素および溶存有機態窒素の多くは、比較的low分子化合物で、難分解性のものであることが報告されている (Burdige 2006). 堆積物における間隙水中の溶存有機物濃度は、直上水中の濃度より高く (Burdige and Gardner 1998), このことは、溶存有機物が堆積物から直上水へと溶出していることを意味する. 沿岸域および大陸棚における、堆積物からの溶存有機態炭素の溶出は、~180 Tg C y⁻¹と見積もられており、河川からの溶存有機態炭素の流入 (200 Tg C y⁻¹; Hedge and Kiel 1995) と同等であると報告されている (Burdige et al. 1999). さらに、溶存有機態窒素においても、堆積物からの溶出量 (~22 Tg N y⁻¹; Burdige and Zheng 1998) は河川からの流入量 (50 Tg N y⁻¹; Walsh 1991) に匹敵することが報告されている. 故に、溶存有機態炭素および窒素の堆積物からの溶出は、海洋への溶存有機態炭素および窒素の重要なソースであり、炭素および窒素循環において大きな影

響を与えうる物質であると考えられる。

これまでの研究で、富栄養化が進んだ沿岸域では、間隙水中の溶存有機態炭素および窒素濃度は直上水中に比べ高く、堆積物表層から下方にかけて濃度が上昇する傾向にあることが報告されている (Burdige and Zheng 1998; Alperin et al. 1999; Komada et al. 2004)。堆積物-直上水間のフラックスを測定し、堆積物表層の溶存有機態炭素の収支を見積もる研究も行われている (Burdige and Homstead 1994; Burdige and Zheng 1998; Holcombe et al. 2001)。また、ノースカロライナのケープ ルックバイト湾においては、間隙水中の溶存有機態炭素濃度は、夏季に高い傾向にあり、間隙水中の溶存有機態炭素濃度と直上水の水温および粒状有機物の分解速度がよい相関にあったことが報告されている (Alperin et al. 1994)。堆積物中に蓄積した溶存有機物は難分解性のものが多いが (Burdige 2001)、堆積物から水柱へと溶出する溶存有機物は難分解性のものは少ないことが報告されている (Burdige and Zheng 1998)。もし堆積物から溶出した溶存有機物が比較的分解されやすいならば、溶出した溶存有機物に含まれている窒素とリンは直上水中で分解されて、栄養塩類が生成する。また、このとき分解に伴い、底層水中の酸素も消費される。この様に堆積物からの溶存有機物溶出により、底層水中の栄養塩類が増加し、溶存酸素は減少することになる。そのため、堆積物からの溶存有機物の溶出も栄養塩類と同様に底層水の物質循環に影響を及ぼす可能性があると考えられ、間隙水中の溶存有機物の動態の把握は、海洋の物質循環を理解するうえで重要である。

堆積物間隙水中の溶存有機物の挙動について、上記の通りチェサピーク湾やノースカロライナ沿岸などのアメリカ東海岸では、比較的多くの研究がなされているが、東京湾を含む日本ではまだ研究例がない。また、アメリカ東海岸での研究でも季節変化とその環境要因についての情報は乏しい。間隙水中の溶存有機物は直上水の水温と粒状有機物の分解速度に関係しているという報告はあるが (Alperin et al. 1999)、どの環境要因が間隙水中の溶

存有機物に最も影響を及ぼすかは明らかではない。また、これらの研究は間隙水中の溶存有機態リン濃度は測定対象とされていない。溶存有機態リンは主にリン酸モノエステルで構成されており、比較的すぐに、なおかつ簡単に形成され、分解されるとされている (Karl and Björkman 2002)。このように溶存有機態リンのダイナミクスは、溶存有機態炭素および窒素とは異なると考えられ、海洋のリン循環だけでなく、炭素および窒素循環にも影響を与える可能性が考えられる。

1. 3. 間隙水中の栄養塩類

海洋の表層では植物プランクトンが光合成によって有機物を生成している。このとき必要な無機塩類の中で、海洋環境中で比較的不足しがちなものを栄養塩類と呼んでいる。海洋では一般に硝酸態窒素 (NO_3^-)、亜硝酸態窒素 (NO_2^-)、アンモニウム態窒素 (NH_4^+)、リン酸態リン (PO_4^{3-})、ケイ酸態ケイ素 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) の 5 種を栄養塩と呼ぶことが多い。本論文でも、これらを栄養塩とする。堆積物における栄養塩類の生成過程は、水柱とは大きく異なっている。一般に、堆積物内部では無酸素状態になりやすいが、無酸素状態の下では酸素の代わりに酸化剤として硝酸塩や亜硝酸塩が還元され、窒素ガスやアンモニウム塩が生成する。また、有機物分解に伴って生成するアンモニウム塩は、嫌気的条件下では硝化されない。そのため、嫌気的な堆積物では、間隙水中の硝酸態窒素と亜硝酸態窒素濃度は非常に低く、アンモニア態窒素濃度は非常に高い (Liu et al.2003)。また、間隙水中のリン酸態リン濃度は堆積物表層の酸化還元状態に大きく影響されている。堆積物表層が好気条件下では、鉄イオンの酸化が起こり不溶性の三価の鉄が生成される。その際にリン酸態リンは三価の鉄と不溶性の化合物となっている (Krom 1980)。一方、間隙水が無酸素化すると、三価の鉄の還元が起こり、可溶性の二価の鉄が生成され、吸着していたリン酸態リンの一部が溶出する。さらに、硫酸還元菌の作用によって、直上水中の硫酸イオンが硫化物イオン

にまで還元が進むと、硫化物イオンは二価の鉄と結合し、硫化鉄として沈殿する。硫化鉄の形成により二価の鉄と切り離されたリン酸態リンは遊離し、可溶化する。そのため、直上水や堆積物の最表層が嫌氣的な状態になると、間隙水中のリン酸態リン濃度は増加する (Viktorsson 2013; Lehtoranta et al. 2015)。

これまでに多くの沿岸域で、堆積物-直上水の栄養塩類のフラックスの測定が行われ、堆積物からは栄養塩類が溶出していることが報告されている (例えば, Cowan et al.1996; Friedl et al.1998; Liu et al.2003)。黒海では、リン酸態リンの堆積物からの溶出量は、河川からの供給量に匹敵すると報告されている (Friedl 1998)。また、渤海では、ケイ酸態ケイ素の堆積物からの溶出量が河川からの供給量や大気からの沈着量より上回っていたと報告されている (Liu et al.2003)。底泥からの溶出した栄養塩は、有機物の分解・無機化、土粒子との吸脱着、堆積などの過程を得て海水と堆積物間を循環し、湾内の富栄養化現状を維持している (McManus et al.1997)。そのため、仮に人為的富栄養化の対策として、陸域からの直接的な栄養塩類供給を削減することができたとしても、それまでに堆積物中に蓄積した有機物の分解によって生成した栄養塩類が堆積物から溶出し、水柱に回帰することで持続的な水質悪化が懸念されている。このように、沿岸域では、堆積物からの窒素やリンなどの栄養塩類の溶出が富栄養化を進行させる要因になりうることが指摘されている。

1. 4. 本研究の目的

本研究では東京湾および相模湾において、間隙水中の溶存有機物 (溶存有機態炭素, 溶存有機態窒素, 溶存有機態リン) と栄養塩類 (アンモニア態窒素, 硝酸態窒素, 亜硝酸態窒素, リン酸態リン, ケイ酸態ケイ素) の時空間変動を、堆積物や水柱の環境要因の変動も併せ、詳細に観測した。さらに、それらの溶存成分の変動要因を制御した実験を行った。その上で、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類の時空間変動とその変動要因になりうる環境

要因との関係を調べた。それらの結果を基に、沿岸域における間隙水中の溶存有機物および栄養塩類濃度の変動要因を明らかにすることを目的とした。さらに、堆積物中の窒素およびリン循環における溶存有機態炭素およびリンの堆積物からの溶出が及ぼす影響を検討した。

本論文は 7 章からなっている。第 2 章では、間隙水の抽出方法と間隙水中の溶存成分の測定方法の概要について記述し、第 3 章では、間隙水中の溶存有機態窒素とリンの測定方法の検討実験の結果を記述した。本研究では、塩効果の影響を最小限にするため、キャリアとスタンダードに人工海水を用いた測定を行う必要があった。そこで、人工海水を用いた測定でのブランク、発色率、回収率などを確認し、測定方法を確立した。第 4 章では、東京湾における間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の鉛直分布、季節変化、空間分布を調べた。第 5 章では、相模湾における間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の鉛直分布とその季節変化を調べた。観測点である相模湾湾奥は、東京湾とは異なり、

水深 1400m であり、年間を通して直上水の水温と溶存酸素濃度に変化がない海域である。これらを踏まえて、第 6 章では、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類の変動要因を調べるために、それらの変動要因を制御した実験を行った。間隙水中の溶存有機物濃度の変動には、直上水の水温や溶存酸素濃度、堆積物表層への有機物供給量、堆積物中の全硫化物濃度や有機物含量など、多くの環境要因が影響を与えている。本研究では、これらの環境要因のうち、夏季の間隙水中の溶存成分濃度の増加に大きく影響していると考えられる、堆積物表層への有機物供給量、直上水の水温、溶存酸素濃度に着目し、制御項目として実験を行った。以上の結果を基に第 7 章では、総合考察として、本研究で明らかになった間隙水中の溶存有機物と栄養塩類の時空間変動とその変動要因についてまとめた。

2. 方法

2. 1. 採泥・間隙水抽出

採泥試料はダイバーまたはマルチプルコアラーにより採取された。コアのパイプは内径 10cm, 長さ 50cm のものを用いた。採泥後, 堆積物コアを層分割した。分取した堆積物は, 3000rpm で 10 分間, 遠心分離し, 間隙水を抽出した。砂質で間隙水抽出が困難な試料は, 重量比 1 に対し超純水 5 の割合で混合して, 遠心分離し, その上澄み液を間隙水の代わりとした。得られた間隙水は, グラスファイバーフィルター (GE Healthcare UK Ltd. , Buckinghamshire, 英国) を用いて濾過した。ケイ酸態ケイ素分析用試料のみ, 0. 45 μ m のセルロースアセテート製のメンブレンフィルター(Advantec Toyo Kaisha Ltd. , 東京, 日本) を用いて濾過した。測定までの間, 溶存有機態窒素, アンモニア態窒素, 硝酸態窒素, 亜硝酸態窒素測定用の間隙水は, 冷凍保存した。溶存有機態リン, リン酸態リン, ケイ酸態ケイ素の測定用の間隙水は, 間隙水 5mL に対し 6M 塩酸 (塩酸 25mL を超純水で 50mL に希釈したもの) を 50 μ L 添加し, 冷蔵保存した。溶存有機態炭素測定用の間隙水は, 間隙水 15mL に対し 6M 塩酸を 150 μ L 添加し, 冷蔵保存した。

2. 2. 溶存有機態炭素の測定

溶存有機態炭素の測定には, 全有機体炭素計 TOC-V_{CSH} (島津製作所, 京都) を用いて, 高温接触酸化法により測定した。TOC-V_{CSH} では, まず酸性条件化で通気処理を行い, 試料中の溶存無機態炭素を除去する。溶存無機態炭素を除去した試料を, 酸化剤として白金触媒を充填した燃焼管を用いて 680 $^{\circ}$ C で加熱し, 二酸化炭素に変換する。変換された二酸化炭素は冷却, 除湿され, 赤外線ガス分析部で検出される。

スタンダードの調製は, 約 3 g のフタル酸水素カリウム(和光純薬, 試薬特級)をビーカーに取り, 110 $^{\circ}$ C で 1 時間乾燥し, その後デシケーター内で放冷したものを 2. 125g 量り取り, ミリ Q 水で全量を 1L とした。これを 1000mgC/L の溶存有機態炭素一次標準液とし, 褐色

ガラス瓶に入れて密栓し、冷暗所に保存した。分析時にこの一次標準液を希釈して 0, 0.5, 1, 2mg C/L のスタンダード列を作成した。試料中の溶存有機態炭素濃度が 2mgC/L を超えた場合は、超純水で希釈した。検出限界は、0.03 mg C/L であった。

2.3. 溶存有機態窒素，リンの測定

試料中の溶存有機態窒素およびリン濃度は、加熱分解槽付き空気分節型連続フロー分析装置 QuAAtro TN-TP analyzer (SEAL analytical Inc., Mequon, W. I., アメリカ合衆国) を用いて、湿式酸化分解を伴う吸光光度法により測定した。湿式酸化はまず 120°C、ペルオキシ二硫酸カリウムを用いて、溶存全窒素、リンをそれぞれ硝酸態窒素、リン酸態リンに分解した。その後、分解した試料と試薬を一定速度でガラス管製のラインを通過させながら混合して発色させ、フローセルを通して特定の波長における吸光度を測定して濃度を算出する。また、発色、測定の過程で前後の試料水が拡散しないように空気を入れて分節させている。

溶存全窒素の分解試薬のアルカリペルオキシ試薬は、約 400mL の超純水に 5.0g のペルオキシ二硫酸カリウム (和光純薬、窒素・りん測定用)、4.0g のほう酸 (和光純薬、アミノ酸自動分析用) を溶解させた。その後、5N 水酸化ナトリウム (20g の水酸化ナトリウム [和光純薬、試薬特級] を超純水で溶かし、100 mL に定容した) を 3.5mL 加えて pH8 に調整し、超純水で 500mL に定容した。溶存全リンの分解試薬のペルオキシ試薬は、約 400mL の超純水に 6.0g のペルオキシ二硫酸カリウム (和光純薬、窒素・りん測定用) を溶解させ、超純水で 500mL に定容した。

アルカリペルオキシ試薬とペルオキシ試薬は、それぞれ流速 0.43 mL/min で流し、スタンダードおよび試料を流速 0.32 mL/min で加える。加熱分解層通過後の溶液は、発色・定量を行なうユニットへ起こられる。

以下に溶存有機態窒素およびリンの測定方法について示す。

2.3.1. 溶存有機態窒素

溶存有機態窒素濃度は、溶存全窒素濃度からアンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素濃度を差し引いて求めた。間隙水中のアンモニア態窒素濃度は非常に高く、差し引きによって溶存有機態窒素の正確な濃度を求めることが難しいため、溶存全窒素濃度測定前にアンモニア態窒素を取り除いた。まず、サンプル 2mL に対し 0.8M ホウ酸緩衝液（ホウ酸 [和光純薬, アミノ酸自動分析用] 4g を超純水に溶かし, 80mL に定容した後, 12N NaOH を加えて pH12.5 に調整した）を 20mL 加え, アルカリ性にした。その後, 40°C において窒素ガスを吹き付け, 試料を乾固させた。乾固後, 超純水を 6ml 加え溶解させた（小川浩史博士, 私信）。

約 1.3g の硝酸カリウム（和光純薬, 試薬特級）をビーカーに取り, 110°C で 3 時間乾燥し, その後デシケーター内で放冷したものを 1.011g 量り取り, 超純水に溶かしてメスフラスコで全量を 1L とした。これを 10mM 硝酸態窒素一次標準液とし, 褐色ガラス瓶に入れ, 密栓して冷暗所に保存した。分析時にこの一次標準液を希釈して 0, 10, 20, 40 μ M のスタンダードを作成した。全溶存窒素濃度が 40 μ M を超えた試料については, 超純水で希釈して測定した。イミダゾール試薬は, 超純水に 30g のイミダゾール（和光純薬, 試薬特級）と 4mL の硫酸を加え, 超純水で 1L に定容した後, 50% Triton-X-100 を 2mL 加えた。亜硝酸態窒素発色試薬は, 超純水に 5g のスルファニルアミド（和光純薬, 試薬特級）と 0.25g の N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩（和光純薬, 試薬特級）と 50mL の塩酸を加え, 超純水で 500mL に定容した。

分解層通過後の溶液を流速 0.05mL/min で流し, イミダゾール試薬を流速 0.635mL/min で加えて 5 回転のガラスコイルを通過させて混合させた後, 銅-カドミウム還元カラムを通

過させて試料中の硝酸態窒素を亜硝酸態窒素に還元した。次に、亜硝酸態窒素発色試薬を流速 0.192mL/min で加え、25 回転のガラスコイルを通過させて混合して発色させた。その後、10mm のフローセルを通過させ、波長 550nm における吸光度を測定し、試料中の全窒素濃度を算出した。溶存全窒素濃度の検出限界は、0.20 μ M であった。

2.3.2. 溶存有機態リン

溶存有機態リン濃度は、溶存全リン濃度からリン酸態リン濃度を差し引いて求めた。

約 2g のリン酸二水素カリウム（和光純薬，試薬特級）をビーカーに取り、110 $^{\circ}$ C で 3 時間乾燥し、その後デシケーター内で放冷したものを 1.3609g 量り取り、超純水で全量を 1L とした。これを 10mM リン酸態リン一次標準液とし、褐色ガラス瓶に入れて密栓し、冷暗所に保存した。分析時にこの一次標準液を希釈して 0, 2, 4, 8 μ M のスタンダードを作成した。試料中の溶存態全リン濃度が 8 μ M を超えた場合は、超純水で希釈した。アスコルビン酸試薬は、25 g のアスコルビン酸（和光純薬，試薬特級）を超純水で 500 mL に定容し、15% SDS 溶液を 4mL 加えた。モリブデン酸混合試薬は、超純水に 3.0g のモリブデン酸ナトリウム（和光純薬，試薬特級）と 35mL の硫酸を加え、超純水で 500mL に定容し、15%SDS を 10mL 加えた。

アスコルビン酸試薬を流速 0.192mL/min で流し、モリブデン酸混合試薬を流速 0.323 mL/min で加え、5 回転のガラスコイルを通して混合させた。次に、分解槽通過後の溶液スタンダードおよび試料を流速 0.381mL/min で加え、5 回転のガラスコイルを通して混合させた後、約 80 $^{\circ}$ C のヒーティングユニットを通過させて、20 回転のガラスコイルを通して混合させた。その後、30 mm のフローセルを通過させて波長 800 nm における吸光度を測定し、試料中のリン酸態リン濃度を算出した。溶存全リン濃度の検出限界は、0.10 μ M であった。

2. 4. 栄養塩類の測定

試料中の栄養塩類濃度の測定には吸光度法による空気分節型連続フロー分析装置 Quattro-Marine 5ch autoanalyzer (SEAL analytical Inc. , Mequon, W. I., 米国) を用いた。この方法は一定速度で試料と試薬をガラス管製のラインを通過させながら混合して発色させ、フローセルを通して特定の波長における吸光度を測定して濃度を算出するものである。また、発色測定の過程で前後の試料水が拡散しないように空気を入れて分節させている。以下にそれぞれの栄養塩の測定方法について示す。

2. 4. 1. 硝酸態窒素

硝酸態窒素濃度の測定は、Strickland and Parsons (1972) の銅-カドミウム還元・ナフチルエチレンジアミン法を一部改変して行った。原法では銅-カドミウムカラムの緩衝液として塩化アンモニウム溶液を用いていたが、本研究ではシール社のマニュアルに従いイミダゾールを用いた。

約 1.3g の硝酸カリウム(和光純薬, 試薬特級)をビーカーに取り, 110°Cで 3 時間乾燥し, その後デシケーター内で放冷したものを 1.011g 量り取り, 超純水に溶かしてメスフラスコで全量を 1L とした。これを 10mM 硝酸態窒素一次標準液とし, 褐色ガラス瓶に入れ, 密栓して冷暗所に保存した。分析時にこの一次標準液を希釈して 0, 10, 20, 40 μ M のスタンダードを作成した。硝酸態窒素+亜硝酸態窒素濃度が 40 μ Mを超えた試料については, 超純水で希釈して測定した。イミダゾール試薬は, 超純水約 900mL に 6g のイミダゾール(和光純薬, 試薬特級)と 1mLの硫酸(和光純試薬, 試薬特級)と 3gの塩化ナトリウム(和光純薬, 試薬特級)を加え, 超純水で 1L に定容した後, 50%Triton-X-100 溶液(50mL のポリオキシエチレン(10) オクチルフェニルエーテル [和光純薬, 化学用] をエタノール [和光純薬, 試薬特級] で 100mL に定容した)を 2mL加えた。スルファニルアミド試薬は,

超純水約 400mL に 3g のスルファニルアミド（和光純薬，試薬特級）と 30mL の塩酸を加え，超純水で 500mL に定容した後，50%Triton-X-100 を 1mL 加えた．N-1-ナフチルエチレンジアミン試薬は，超純水約 150mL に 0.12g の N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩（和光純薬，試薬特級）と 2mL の塩酸を加え，超純水で 200mL に定容した．

イミダゾール試薬を流速 0.66mL/min で流し，スタンダードおよび試料を流速 0.11mL/min で加えて 5 回転のガラスコイルを通過させて混合させた後，銅-カドミウム還元カラムを通過させて試料中の硝酸態窒素を亜硝酸態窒素に還元した．次に，スルファニルアミド試薬を流速 0.21mL/min で加え，5 回転のガラスコイルを通過させて混合し，N-1-ナフチルエチレンジアミン試薬を流速 0.11mL/min で加えて 35 回転のガラスコイルを通過させて混合して発色させた．その後，10mm のフローセルを通過させ，波長 550nm における吸光度を測定し，試料中の硝酸態窒素+亜硝酸態窒素濃度を算出した．

硝酸態窒素の濃度は，還元率および亜硝酸態窒素測定システムで測定した亜硝酸態窒素濃度を用いて次式により算出した．

硝酸態窒素濃度 = (硝酸態窒素 + 亜硝酸態窒素濃度)

$$- \text{亜硝酸態窒素濃度} \times 100 / \text{還元率}$$

銅-カドミウム還元カラムの還元率は次のようにして求めた（奥 2000）．

$$\text{還元率(\%)} = \frac{\text{還元操作後の硝酸態窒素 } 10\mu\text{M の吸光度}}{\text{亜硝酸態窒素 } 10\mu\text{M の吸光度}} \times 100$$

検出限界は，0.10 μ M であった．

2.4.2. 亜硝酸態窒素

亜硝酸態窒素濃度の測定は Strickland and Parsons (1972) の方法に準じて行った。約 1g の亜硝酸ナトリウム（和光純薬，試薬特級）をビーカーに取り，110°C で 3 時間乾燥し，その後デシケーター内で放冷したものを 0.7005g 量り取り，超純水に溶かしてメスフラスコで全量を 1L とした。これを 10mM 亜硝酸態窒素一次標準液とし，褐色ガラス瓶に入れて密栓し，冷暗所に保存した。分析時にこの一次標準液を希釈して 0, 2, 4, 8 μ M のスタンダード列を作成した。また，還元率測定用に 10 μ M のスタンダードも調製した。スルファニルアミド試薬および N-1-ナフチルエチレンジアミン試薬は硝酸態窒素測定用と同様に調製したものをを用いた。

スタンダードおよび試料を流速 0.55mL/min で流し，スルファニルアミド試薬を流速 0.27 mL/min で加え，5 回転のガラスコイルを通して混合させた。次に N-1-ナフチルエチレンジアミン試薬を流速 0.16 mL/min で加えて 35 回転のガラスコイルを通過させ，混合して発色させた。その後，10mm のフローセルに通過させて波長 550nm における吸光度を測定し，試料中の亜硝酸態窒素濃度を算出した。検出限界は，0.02 μ M であった。

2.4.3. アンモニア態窒素

アンモニア態窒素濃度の測定はオルトフェニルフェノール法 (Kanda 1995) を用いた。約 1g の硫酸アンモニウム（和光純薬，試薬特級）をビーカーに取り，110°C で 3 時間乾燥し，その後デシケーター内で放冷したものを 0.6607g 量り取り，超純水に溶かして全量を 1L とした。これを 10mM アンモニア態窒素一次標準液とし，褐色ガラス瓶に入れて密栓し，冷暗所に保存した。分析時にこの一次標準液を希釈して 0, 10, 20, 40 μ M のスタンダード列を作成した。試料中のアンモニア態窒素濃度が 40 μ M を超えた場合は，超純水で希釈した。クエン酸/OPP 試薬は，超純水約 150mL に 1.5g の水酸化ナトリウム（和光純薬，試

薬特級), 2g のオルトフェニルフェノール (和光純薬, 試薬特級), 1g のクエン酸三ナトリウム (和光純薬, 試薬特級) を溶解後, 超純水で 200mL に定容した. 次亜塩素酸ナトリウム試薬は, 2 mL の次亜塩素酸ナトリウム溶液 (和光純薬, 化学用) を超純水に溶かし 100 mL にした. ニトロプルシド試薬は, 超純水約 400mL に 4mL の 1M 硫酸 (超純水に硫酸 [和光純薬, 試薬特級] 5.6mL を加え, 100mL に定容した) と 4mL のニトロプルシド溶液 (超純水に 0.5g のニトロプルシドナトリウム二水和物 [和光純薬, 試薬特級] と 1M 硫酸 [和光純薬, 試薬特級] 4mL を溶解して, 超純水で 100mL に定容した) を加え, 超純水で 500mL に定容した後, 50%Triton-X-100 を 1mL 加えた. EDTA 試薬は, 超純水約 300mL に 35 g の EDTA 四ナトリウム (和光純薬, 試験研究用) と 9 g のほう酸 (和光純薬, アミノ酸自動分析用) と 6g の水酸化ナトリウム (和光純薬, 試薬特級) を溶解し, 超純水で 400mL に定容した後, 50%Triton-X-100 を 2mL 加えた.

流速 0.43 mL/min で流した EDTA 試薬にスタンダードおよび試料を流速 0.38 mL/min で加えて 5 回転のガラスコイルに通過させ混合し, 試料中のアンモニア態窒素をアルカリ性条件下で気体のアンモニアに変換した. ガス透過性メンブレンによって気体のアンモニアだけ透過させた. メンブレンの反対側には, ニトロプルシド試薬を流速 0.55 mL/min で加え, 透過した気体のアンモニアを酸性条件化で吸収した. これにクエン酸/OPP 試薬を流速 0.111 mL/min で加えて 5 回転のガラスコイルに通過させ, さらに次亜塩素酸ナトリウム溶液を流速 0.08mL/min で加えて 75 回転のガラスコイルに通過させ, 混合させて発色させた. 10mm のフローセルに通過させて波長 670 nm における吸光度を測定し, 試料中のアンモニア態窒素濃度を算出した. 検出限界は, 0.15 μ M であった.

2.4.4. リン酸態リン

リン酸態リン濃度の測定は, モリブデンブルー法 (Murphy and Riley 1962) を改変し

た Hansen and Koroleff (1999) の方法を用いた。

約 2g のリン酸二水素カリウム (和光純薬, 試薬特級) をビーカーに取り, 110°C で 3 時間乾燥し, その後デシケーター内で放冷したものを 1.3609g 量り取り, 超純水で全量を 1L とした。これを 10mM リン酸態リン一次標準液とし, 褐色ガラス瓶に入れて密栓し, 冷暗所に保存した。分析時にこの一次標準液を希釈して 0, 2, 4, 8 μ M のスタンダード列を作成した。試料中のリン酸態リン濃度が 8 μ M を超えた場合は, 超純水で希釈した。アスコルビン酸試薬は, 4g のアスコルビン酸 (和光純薬, 試薬特級) を超純水で 200 mL に定容した。モリブデン酸混合試薬は, 超純水約 400mL に 2.4g のモリブデン酸アンモニウム四水和物 (和光純薬, 試薬特級) と 0.05g の酒石酸アンチモニルカリウム (和光純薬, 試薬特級) を加え溶解した後, 21mL の硫酸を加え, 超純水で 500mL に定容し, 15%SDS 溶液 (15g のドデシル硫酸ナトリウム [和光純薬, 試薬特級] に 87mL の超純水を加えた) 5mL を加えた。

スタンダードおよび試料を流速 0.55mL/min で流し, モリブデン酸混合試薬を流速 0.27mL/min で加え, 5 回転のガラスコイルを通して混合させた。次に, アスコルビン酸試薬を流速 0.11 mL/min で加え, 約 40°C のヒーティングユニットを通過させて反応を促し, 65 回転のガラスコイルを通して混合させた。その後, 30mm のフローセルを通過させて波長 880 nm における吸光度を測定し, 試料中のリン酸態リン濃度を算出した。検出限界は, 0.05 μ M であった。

2.4.5. ケイ酸態ケイ素

ケイ酸態ケイ素濃度の測定にはモリブデンブルー法を用いた (Hansen and Koroleff 1999)。

スタンダードの調製は, 約 4g のケイフッ化ナトリウム (和光純薬, 試薬特級) をテフロンビーカーに取り, 110°C で 24 時間乾燥し, その後デシケーター内で放冷したものを

3.761g 量り取り，超純水で全量を 1L とした．これを 20mM ケイ酸態ケイ素の一次標準液とし，ポリエチレン容器に入れて密栓し，冷暗所に保存した．分析時にこの一次標準液を希釈して 0, 40, 80, 160 μ M のスタンダード列を作成した．試料中のケイ酸態ケイ素濃度が 160mM を超えた場合は，超純水で希釈した．モリブデン酸試薬は，超純水約 400mL に，6g のモリブデン酸 (VI) 二ナトリウム二水和物（和光純薬，試薬特級）と 2.5mL の硫酸を加え，超純水で 500mL に定容した後，15%SDS 溶液を 5 mL 加えた．シュウ酸試薬は，8g のシュウ酸二水和物（和光純薬，試薬特級）を超純水で 200 mL に定容した．アスコルビン酸試薬は，4g のアスコルビン酸（和光純薬，試薬特級）を超純水で 200 mL に定容した．モリブデン酸試薬を流速 0.43 mL/min で流し，スタンダードおよび試料を流速 0.16 mL/min で加えて 10 回転のガラスコイルを通して混合させ，流速 0.16 mL/min でシュウ酸試薬を加えて 15 回転のガラスコイルを通過させて混合させた．次に，アスコルビン酸試薬を流速 0.21 mL/min で加えて 15 回転のガラスコイルを通して混合し，40 $^{\circ}$ C のヒーティングユニットと 35 回転のガラスコイルを通過させて混合した．その後 10 mm のフローセルを通過させ，波長 660 nm における吸光度を測定し，試料中のケイ酸態ケイ素濃度を算出した．検出限界は，0.37 μ M であった．

3. 溶存全窒素および溶存全リンの分析に関する検討

3. 1. ブランク

これまで溶存有機態窒素および溶存有機態リンの定量は、分解法を用いて試料中のすべての有機物を分解し、全溶存態窒素および全溶存態リン濃度として定量し、それぞれの濃度から無機態の窒素およびリン濃度を差し引くことにより算出してきた。溶存有機態窒素および溶存有機態リンの定量に用いられてきた分解法としては、湿式酸化法、高温酸化法、紫外線照射分解法などがある。これらのうち、ペルオキシ二過硫酸カリウムを用いた湿式分解法は、最も高い酸化効率を示し、高分子化合物も効率よく酸化分解できる (Bronk et al. 2000)。一方で、ペルオキシ二過硫酸カリウムを用いた湿式分解法で、海水試料を測定する場合、共存する塩化物イオンによる妨害が大きいことが知られている (Aiken 1992; Mckenna and Doering 1995)。これを解決するために、キャリアー水とスタンダードの調製には、人工海水を使用するのが一般的である。したがって本研究では、人工海水をブランクとして用いることの妥当性を検討した。

3. 1. 1. 人工海水の作成

簡易的な人工海水の調製方法として、塩化ナトリウム、臭化カリウム、炭酸水素ナトリウムを使用し、下記のような成分の異なる 6 種類の人工海水を用いた。人工海水の成分の組成は、kester (1967) の人工海水組成を基にした。塩化カリウム (和光純薬, 水質試験用)、臭化カリウム (和光純薬, 試薬特級) は事前に 500℃で 3 時間加熱したものをを用いた。炭酸水素ナトリウム (和光純薬, pH 標準溶液) は加熱せずにそのまま用いた。

人工海水 1 : 塩化ナトリウム 31. 897g を超純水に溶解させ、1000ml に定容した。

人工海水 2 : 臭化カリウム 0. 098g を超純水に溶解させ、1000ml に定容した。

人工海水 3 : 炭酸水素ナトリウム 0. 196g を超純水に溶かして定容した。

人工海水 4 : 塩化ナトリウム 31. 897g, 臭化カリウム 0. 098g を超純水に溶かして定容し

た.

人工海水 5：塩化ナトリウム 31.897g, 炭酸水素ナトリウム 0.196g を超純水に溶かして定容した.

人工海水 6：塩化ナトリウム 31.897g, 臭化カリウム 0.098g, 炭酸水素ナトリウム 0.196g を超純水に溶かして定容した.

3.1.2. 溶存全窒素およびリン濃度

人工海水 (3.1. 参照) の溶存全窒素およびリンの濃度を測定し、キャリアー水とスタンダードのマトリックスに用いる人工海水の検討を行った. それぞれの人工海水の溶存全窒素およびリンの濃度を Table 3-1, 3-2 に示した. 溶存全窒素およびリンにおいて、超純水に対して、人工海水 1, 4, 5, 6 は有意に高かった (t 検定, $P < 0.05$, $n = 4$). 一方、人工海水 2, 3 は、超純水との間に有意な差はなかった (t 検定, $P < 0.05$, $n = 4$). また、人工海水 1 と人工海水 4, 5, 6 との間に、それぞれ有意な差はなかった (t 検定, $P < 0.05$, $n = 4$). このことから、溶存全窒素の濃度が増加するのは、塩化ナトリウムを加えた場合であり、その要因として、塩素の発生が考えられる. 湿式酸化法では、塩化物イオンの一部が酸化され、単体の塩素が発生することが報告されている (McKenna 1995). これらの結果から、キャリアー水とスタンダードのマトリックスには、塩化ナトリウムのみを加えた人工海水 1 (塩化ナトリウム水溶液) を用いることとした.

また、塩分の違いによって、全溶存態窒素および全溶存態リンのブランクへの影響に違いがでるかを確認した. 塩分 7.974, 15.949, 30.037, 31.897 の 4 種の塩分の塩化ナトリウム水溶液について、全溶存態窒素および全溶存態リン濃度を測定した. その結果、塩分の増加に伴って、全溶存態窒素および全溶存態リン濃度のブランクは上昇した (Fig. 3-1). そのため、測定する海水試料の塩分に応じた、塩化ナトリウム水溶液を用いる必要があるこ

とが示唆された。海水試料が塩分 0 ~ 12, 12 ~ 24, 24 ~ 36 のとき、それぞれ塩化ナトリウム水溶液は塩分 6, 18, 30 で作成することとした。

3. 1. 3. 栄養塩類濃度

キャリアー水、スタンダードのマトリックスに用いる塩化ナトリウム水溶液に栄養塩類が含まれていないかを確認した。塩分 7.974, 15.949, 30.037, 31.897 の 4 種の塩分の塩化ナトリウム水溶液を作成し、それぞれの栄養塩濃度を調べた。

すべての塩分の人工海水において、硝酸態窒素濃度、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素、リン酸態リン濃度は、検出限界（硝酸態窒素 0.10 μ M, 亜硝酸態窒素 0.02 μ M, アンモニア態窒素 0.15 μ M, リン酸態リン 0.05 μ M）以下の濃度であった（Table 3-3）。この結果から、キャリアー水、スタンダードのマトリックスに塩化ナトリウム水溶液を用いることによる、栄養塩類のコンタミの影響はないことが確認できた。

3. 2. 発色率

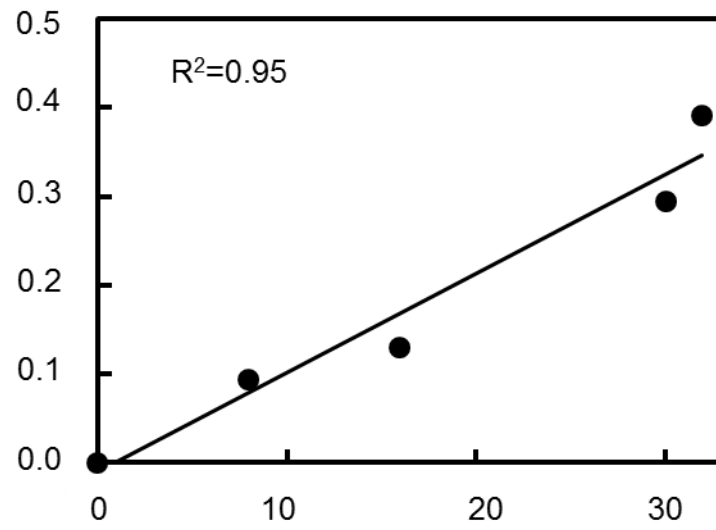
全溶存窒素と全溶存リンの発色率を確認した。40 μ M, 20 μ M, 0 μ M の硝酸態窒素の検量線と 4 μ M, 2 μ M, 0 μ M のリン酸態リンの検量線について、塩化ナトリウム水溶液を用いて作成したものと、超純水を用いて作成したものの発色率を比較した。その結果、塩化ナトリウム水溶液での発色率と、超純水での発色率との間に有意な違いは見られなかった ($P > 0.05$)。塩化ナトリウム水溶液を用いた測定した試料の全有機態窒素の発色率は 105 \pm 2.0%, リン酸態リンの発色率は 100 \pm 1.5% であった。すなわち、全溶存窒素と全溶存リンにおいて、塩化ナトリウム水溶液をキャリアー水、スタンダードのマトリックスに用いることによる発色率への影響はないことが確認できた。

3. 3. 回収率

有機窒素化合物および有機リン化合物の分解効率を調べた。窒素化合物には、硫酸アンモニウム、尿素、アラニン、EDTA の 4 種を用いた。キャリアー水とスタンダードのマトリックスには、塩化ナトリウム水溶液を用いた。これらの化合物の 10mM の一次標準液を純水を用いて作成し、褐色ガラス瓶に入れ、密栓して冷暗所に保存した。分析時にこの一次標準液を塩化ナトリウム水溶液で希釈し、40 μ M のスタンダードを調製した。また、リン化合物には、グリセロリン酸、ATP、ホスホン酸、ピロリン酸、トリピロリン酸の 5 種を用いた。窒素化合物と同様に、それぞれの 10mM の一次標準液は純水を用いて作成し、褐色ガラス瓶に入れ、密栓して冷暗所に保存した。分析時にこの一次標準液を塩化ナトリウム水溶液を用いて希釈し、4 μ M のスタンダードを調製した。

窒素化合物については、硫酸アンモニウム、尿素、アラニン、EDTA の回収率はほぼ 100% で、高い回収率を示した (Table 3-4)。また、リン化合物においても、グリセロリン酸、ATP、ホスホン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸のすべてが、98%以上の高い回収率を示した (Table 3-5)。このことから、湿式酸化法により窒素化合物およびリン化合物が十分に分解されることがわかった。すなわち、窒素化合物とリン化合物において、塩化ナトリウム水溶液をキャリアー水、スタンダードのマトリックスに用いることによる回収率への影響はないことが確認できた。

(a)



(b)

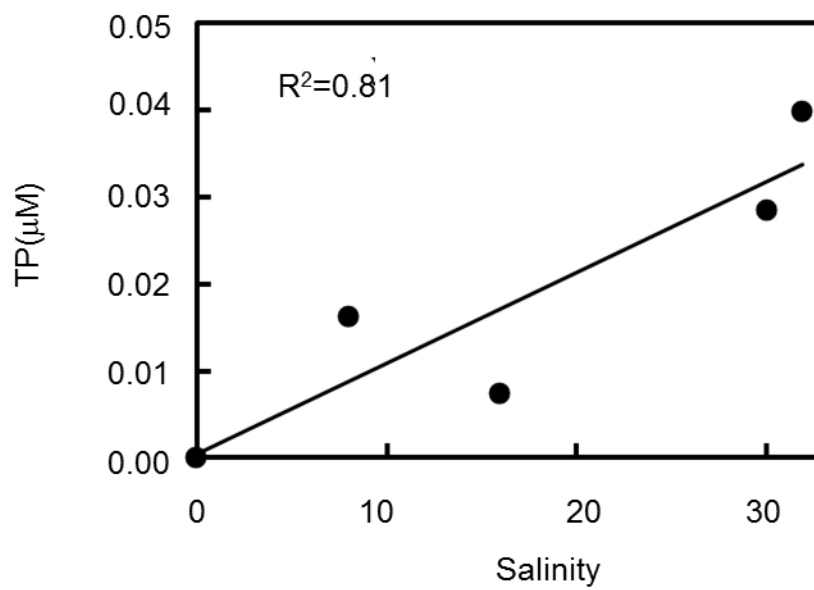


Fig. 3-1 Effect to salinity of reagent on the concentration of total nitrogen and phosphate

Table 3-1 Mean total nitrogen concentration of milliQ, NaCl solution, KBr solution, NaCl+NaHCO₃ solution, and NaCl+KBr+NaHCO₃ solution. There were significant difference between milliQ and NaCl. SD=standard deviation

Sample	Mean total nitrogen concentration \pm SD (μ M)
MilliQ	0.04 \pm 0.02
NaCl	0.35 \pm 0.05
KBr	0.16 \pm 0.07
NaHCO ₃	0.06 \pm 0.02
NaCl+KBr	0.33 \pm 0.03
NaCl+NaHCO ₃	0.41 \pm 0.04
NaCl+KBr+NaHCO ₃	0.32 \pm 0.04

Table 3-2 Mean total phosphorus concentration of milliQ, NaCl solution, KBr solution, NaCl+NaHCO₃ solution, and NaCl+KBr+NaHCO₃ solution. There were significant difference between milliQ and NaCl. SD=standard deviation

Sample	Mean total phosphorus concentration \pm SD (μ M)
MilliQ	0.01 \pm 0.01
NaCl	0.05 \pm 0.01
KBr	0.02 \pm 0.02
NaHCO ₃	0.02 \pm 0.01
NaCl+KBr	0.08 \pm 0.01
NaCl+NaHCO ₃	0.11 \pm 0.01
NaCl+KBr+NaHCO ₃	0.08 \pm 0.01

Table 3-3 Nutrient concentrations in NaCl solutions

Salinity	NO ₃ ⁻ (μM)	NO ₂ ⁻ (μM)	NH ₃ ⁺ (μM)	PO ₄ ³⁻ (μM)
7.974	0.00	0.00	0.06	0.00
15.949	0.00	0.00	0.05	0.02
30.037	0.00	0.00	0.07	0.03
31.897	0.00	0.02	0.02	0.03

Table 3-4 Recovery of nitrogen compounds determined by chemical wet-oxidation method. SD=standard deviation.

N compounds	Recovery \pm SD (%) (n=4)
Urea	100 \pm 0.9
Alanine	103 \pm 1.3
Ethylenediaminetetraacetic acid	100 \pm 1.5

Table 3-5 Recovery of phosphorus compounds determined by chemical wet-oxidation method. SD=standard deviation.

P compounds	Recovery \pm SD (%) (n=4)
Glycerophosphate	99 \pm 1.4
Adenosine 5' -triphosphate	98 \pm 1.0
Phosphorus (V) oxide	99 \pm 0.6
Pyrophosphate	98 \pm 0.6
Tripolyphosphate	98 \pm 0.7

4. 東京湾の間隙水中の溶存有機物と栄養塩類

4.1. 緒言

都市に隣接する沿岸海域では、土地利用の変化や人口の増加に伴い、人間活動に起因する窒素、リンの供給が極めて大きくなっている。特に閉鎖的な沿岸域では、外洋との海水の交換が行われにくく、過剰に供給された窒素、リンは除去されずに蓄積していく。この現象は人為的富栄養化と呼ばれる。海洋の栄養塩類は植物プランクトンの成長速度に影響を及ぼす。一般に富栄養化が進んだ海域では、表層における植物プランクトンの生物量が大きい。この際に、ある種のプランクトンのみが大増殖し、赤潮になることがある (Richardson 1997)。底層では、表層での植物プランクトンの増殖により、沈降してくる粒状有機物量が増加する。粒状有機物が分解される際に酸素が消費されるため、底層では貧酸素状態となることがある。夏季には成層が発達し、表層と底層との間で混合が少なくなる。そのため、酸素を含んだ表層の水が深層へ運ばれず、さらに貧酸素状態が進行し、無酸素状態になることもある。貧酸素状態・無酸素状態になると、底層に生息する生物は死滅することもあり (Winn and Knott 1992)、人為的富栄養化は沿岸海域の環境にとって望ましい現象とはいえない。

人為的富栄養化の問題を考える上で、栄養塩類の供給過程の解析は不可欠である。表層への栄養塩類の供給過程には陸域からの流入以外に、有機物の分解による再生、鉛直混合による深層からの供給、大気からの沈着がある。海洋の表層では、栄養塩類は植物プランクトンなどによって同化される。プランクトンの死骸や糞粒は粒状有機物として底層へ沈降し、堆積物中に蓄積していく。堆積物中では、有機物が底生生物やバクテリアなどの従属栄養生物によって分解されて、栄養塩類が再生する。再生された栄養塩類は、間隙水を通して水柱へと溶出する。底泥からの溶出した栄養塩は、有機物の分解・無機化、土粒子との吸脱着、堆積などの過程を得て海水と堆積物間を循環し、湾内の富栄養化現状を維持して

いる (McManus et al.1997). そのため、仮に人為的富栄養化の対策として、陸域からの直接的な栄養塩類供給を削減することができたとしても、それまでに堆積物中に蓄積した有機物の分解によって生成した栄養塩類が堆積物から溶出し、水柱に回帰することで持続的な水質悪化が懸念されている。このように、水深の浅い沿岸域では、堆積物からの窒素やリンなどの栄養塩類の溶出が富栄養化を進行させる要因になりうることが指摘されている。

本研究では、東京湾内湾部に位置している多摩川河口域において、堆積物表層の溶存有機物と栄養塩類の収支が東京湾の物質循環に与える影響について明らかにしようと考えた。多摩川は東京湾に流入する主要河川の一つで、全長 138km、流域面積は 1240km² の河川である。千葉県富津岬と神奈川県観音崎を結んだ線以北の東京湾内湾部の面積は 960km² であるが、湾口が約 7km と狭く、閉鎖的な形状となっている (鎌谷 1993)。東京湾内湾部には多摩川をはじめとする様々な河川が流入存在している。河川からは栄養塩類や窒素、リンを含んだ有機物が流入しているが、流域の人口が多く都市化が進んでいるため、その流入量は極めて大きい (鎌谷 1989)。このように、東京湾は閉鎖的で、陸域からの栄養塩類負荷が大きいため、世界でも有数の富栄養化した内湾となっている (Selman et al. 2008)。

現在、東京湾内湾では赤潮が夏季だけでなく、冬季にも発生している (山口, 有賀 1998)。堆積物中の有機物含有量は高く、夏季には、水柱底層に貧酸素水塊が発生している (風呂田 1998; Kodama et al. 2010)。さらに、無酸素状態で有機物の分解が進むと、酸素の代わりに硝酸塩、酸化鉄、硫酸塩などを酸化剤として用いるため、アンモニウム塩、窒素ガス、硫化水素などが生成される (Canfield 1993)。この水塊が表層へ湧き上がると、硫化水素が表層の酸素によって酸化されて硫黄となり、青潮となることがある (風呂田 1997)。

東京湾では、間隙水中の栄養塩類に関する研究はいくつか行われてきた。佐山 (1996) は未攪乱堆積物コアの培養により、窒素化合物のフラックスの季節変化を調べた。夏季は

貧酸素化に伴い直上水中の硝酸態窒素濃度が低くなるため、硝酸態窒素の堆積物への取り込み速度が低くなり、それに対応して脱窒活性もほとんど検出されないことが明らかにされた。今村, 松本 (1997) は直上水の水温が高く、溶存酸素濃度が低くなる夏季に、間隙水中のアンモニア態窒素とリン酸態リン濃度が高くなることを報告した。鈴木ら (2003) は堆積物表層と直上水の混合培養により、堆積物からのリンの溶出速度を測定した。その結果、堆積物からのリンの溶出速度は水柱底層が貧酸素状態の場合に大きくなることが示唆された。藤原 (2007) は、未攪乱堆積物コアを用いた培養実験により、堆積物-直上水間の栄養塩類のフラックスを年間を通じて測定した。アンモニア態窒素、ケイ酸態ケイ素の堆積物からの溶出は直上水の温度に依存していること、リン酸態リンの堆積物からの溶出は直上水の溶存酸素濃度に依存していることが明らかにされた。しかしながら、東京湾において間隙水の研究のほとんどは栄養塩類濃度に着眼しており、溶存有機物濃度に関する研究は全く行われていない。

そこで本研究では、東京湾の観測点において、間隙水中の溶存有機態炭素、溶存有機態窒素、溶存有機態リンと栄養塩類の時空間変動を詳細に調査し、様々な環境要因と間隙水中の溶存有機物および栄養塩類の関係を明らかにした。また、東京湾で夏季に現れる貧酸素水塊での間隙水中の溶存有機物と栄養塩類の変動とその変動要因についても調査した。これらの結果をもとに、東京湾において、間隙水中の溶存成分に影響を及ぼしうる変動要因を明らかにすること、また、窒素およびリン循環における、堆積物からの溶存有機物と栄養塩類の溶出の役割を定量的に明らかにすることを目的とした。

4.2. 方法

4.2.1. 観測

間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の季節変化を明らかにするための調査は、2007年

5月から2013年8月の間、計26回行われた。観測日および観測点はTable 4-1に示し、観測点はFig. 4-1に示した。観測点M1およびM4は水深10~15m、M2およびM3は水深20~25mであった。観測点M2とM3は、観測点M1とM4に比べ、堆積物中の有機物含有量が高い傾向にあった。観測点はすべて泥質であり、底生生物は生息していなかった。

空間的な分布を明らかにするための広域調査は2006年度に行われた。観測は、春季(5月30,31,6月1,3,5,6,7日)、夏季(8月3,4,5日)、出水後(10月15,16,17日)に行われた。観測点はそれぞれFig. 4-2, 4-3に示した。

貧酸素水塊における調査は、観測点H1, H2, H3, H4, H5の5測点(Fig. 4-4)において行われた。観測は2010年6月28日,7月2,6,10,14,18,22,26,31日,8月3,7,11,15,19,24日の計15回行われた。

栈橋下での底質調査は、2012年5月,8月,11月,2月に行われた。滑走路栈橋下の観測点D1~D3において、それぞれの観測点から1m,3m,5m離れた位置で調査された。

採泥はダイバーによって行われた。採泥後すぐに、直上水中の水温と溶存酸素濃度の測定をClorotec ACL1183-PDK potable sensors (JFE Advantech Co. Ltd., 兵庫, 日本)を用いて行った。間隙水の抽出方法、間隙水および直上水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の測定方法は[2. 方法]に示した方法で行った。間隙水抽出のため分割した層の厚さについてはTable 4-2に示した。なお、コアの層分割と間隙水抽出は、株式会社いであ、東京久栄株式会社、三洋テクノマリン株式会社によって行われた。

4.2.2. フラックス

間隙水中の溶存有機物、アンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素の濃度は、直上水に比べ高くなっていた。これらの成分は、間隙水中と直上水中との濃度勾配により堆積物から水柱に溶出していることが予想される。栄養塩類の堆積物からの溶出量推定には、チャンバー現場法やコア室内法などの溶出量を実験的に直接測定する方法と、間隙水

中と直上水中の濃度勾配と拡散係数から溶出量を計算によって推定する間接的な方法がある。間接的方法によって推定される溶出量は、底生生物による堆積物の攪乱(バイオターベーション)が大きい場合には、直接的方法によって得られる溶出量に比べ、小さくなることがある(Calender and Hammond 1982)。今回の観測点では、底生生物はあまり存在しておらず、生物活動による誤差は小さいと考えられた。溶存有機物についても、底生生物のバイオターベーションの少ない貧酸素状態の沿岸域では、拡散から推定した溶出フラックスと実測の溶出フラックスはよく一致していることが報告されている(Burdige and Homstead 1994; Burdige and Zheng 1998; Burdige 1999; Holcombe et al. 2001)。

そこで、観測点 M1, M2, M3, M4 について、間隙水中の濃度と直上水中の濃度を測定し、その濃度勾配と拡散係数を用いて、次式よりフラックスを求めた(Bernner 1980)。

$$J = - \phi D_{\text{sed}} dC/dX$$

ここで、 J は溶出フラックス ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$)、 ϕ は堆積物表層 0-1cm の空隙率、 D_{sed} は堆積物における拡散係数 ($\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$)、 dC/dX は間隙水-直上水間の濃度勾配を示す。 ϕ は含水率と密度から求めた。堆積物における拡散係数は、 $D_{\text{sed}} = D_0^t \cdot \phi^{m-1}$ (Ullman and Aller 1982) によって求められた。 ϕ は空隙率、 m は経験的パラメーターであり、海洋堆積物では $m=2\sim4$ で、泥質の場合 2.5~3.5 程度と見られる(増沢 1985)。また、 D_0^t は、温度 $t^\circ\text{C}$ における溶質の分子拡散係数で、一般に溶存有機物の分子拡散係数は、分子量に依存して変化する (Burdige et al. 1992)。溶存有機物は分子量の異なる様々な有機物の混合物である。今回の観測では、溶存有機物の分子量分布の測定は行っていない。しかし、溶存有機物については分子量の値が異なっても、溶出フラックスの計算値に与える影響は極めて小さいとされている (Cornel et al. 1986)。Alperin (1999) はノースカロライナ沿岸で、溶存有機物の分子量は 5kDa ($\pm 50\%$) と推測して拡散係数を求めていた。Burdige and

Gardner (1998) はチェサピーク湾では、間隙水中の溶存有機物の分子量は 3kDa より小さいと報告している。チェサピーク湾は富栄養化の進んだ沿岸域で、東京湾と類似しているため、今回は分子量を 3kDa として拡散係数を求めた。栄養塩類における D_0^t は、 $D_0^t = D_0^0 (1+\alpha t)$ (Lerman 1979) により求めた。ここで、 D_0^0 は 0°C における分子拡散係数であり、Li and Gregory (1974) から値を引用した。 α については、陽イオン、陰イオンのそれぞれについて $\alpha=0.048$, $\alpha=0.040$ が報告されている(Lerman 1979)。

4. 3. 結果

図表において、アンモニア態窒素について NH_4^+ 、硝酸態窒素について NO_3^- 、亜硝酸態窒素について NO_2^- 、リン酸態リンについて PO_4^{3-} 、ケイ酸態ケイ素について $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、溶存有機態炭素について DOC、溶存有機態窒素について DON、溶存有機態リンについて DOP と略記する場合がある。

4. 3. 1. 水質および底質の環境

観測点 M1~M4 において、直上水の水温は 9.5 から 27.1°C の間で変動しており、夏季から秋季にかけて最も高い値を示した (Fig. 4-5-a)。直上水の溶存酸素濃度は、0.1~11.8 mg l^{-1} の間で変動していた。夏季には、直上水の酸素濃度は低下し、貧酸素状態または無酸素状態であった (Fig. 4-5-b)。堆積物表層 0-1cm の間隙率は 0.74 to 0.94 の間で変動していた (Fig. 4-5-c)。すべての観測点において、堆積物表層の間隙率は明瞭な季節変化は見られなかった。2007 年 9 月には大型の台風 9 号が上陸し、大出水となった。台風と出水の影響により、堆積物が流失した可能性や、一時的に大量の堆積があった可能性がある。そのため、2007 年 11 月の調査では、それまでの堆積環境と大きく変わってしまっている可能性がある。また、貧酸素水塊調査における、直上水の溶存酸素濃度、堆積物表層 0~1cm の全硫化物濃度、強熱減量、含水率の時空間分布を Fig 4-20~4-24 に示した。

4.3.2. 間隙水中の溶存有機物

堆積物表層 0-1cm の間隙水中の溶存有機態炭素濃度は、直上水の濃度に比べ、 4 ± 2 倍 (平均 \pm 標準偏差) 高い値であった (Fig 4-6~4-9). 間隙水中の溶存有機態炭素濃度は、堆積物表層からの深さに伴い増加する傾向にあった。間隙水中の溶存有機態炭素の深さに伴う増加傾向は、栄養塩類に比べ緩やかであった。堆積物表層 0-1cm の間隙水中の溶存有機態炭素濃度は、 $218\mu\text{M}$ (観測点 M1, 2008 年 2 月) \sim $888\mu\text{M}$ (観測点 M2, 2011 年 8 月) の間で変動した (Fig. 4-10). 観測点 M1, M2, M3 において、間隙水中の溶存有機態炭素は冬季に低く、夏季に高い傾向にあった (Tukey test, $P < 0.05$; M1 と M2, $n = 6$; M3, $n = 4$). 一方、観測点 M4 においては、明瞭な季節変化は見られなかった (ANOVA, $P > 0.05$, $n = 4$). 観測点 M4 は多摩川の河口域に位置しており、河川からの影響を受けて可能性が考えられる。また、間隙水中の溶存有機炭素濃度は、多摩川河道内に位置する観測点で高い傾向にあった (Fig. 4-11~4-13).

溶存有機態炭素と同様に、間隙水中の溶存有機態窒素濃度も堆積物表層からの深さに伴い増加する傾向にあった (Fig 4-6~4-9). 堆積物表層 0-1cm の間隙水中の溶存有機態窒素濃度は直上水に比べ、 3 ± 3 倍 (平均 \pm 標準偏差) 高い濃度であった (Fig. 4-6~4-9). 堆積物表層 0-1cm の間隙水中の溶存有機態窒素濃度は $14.6\mu\text{M}$ (観測点 M2, 2010 年 5 月) \sim $75.9\mu\text{M}$ (観測点 M4, 2009 年 2 月) の間で変動した (Fig. 4-10). 観測点 M1, M2, M4 において溶存有機態窒素濃度の季節変化はほとんど見られなかった (ANOVA, $P > 0.05$; M1, $n = 6$; M3 と M4, $n = 4$). しかし、観測点 M2 においては、間隙水中の溶存有機態窒素濃度は夏季に高濃度になる傾向が見られた (Tukey test, $P < 0.05$, $n = 6$). 間隙水中の溶存有機態窒素においては、明瞭な空間変動は見られなかった (ANOVA, $P > 0.05$; $n = 16$) (Fig. 4-11~4-13).

間隙水中の溶存有機態リン濃度は、直上水中の溶存有機態リン濃度に比べて、 13 ± 18 倍(平均 \pm 標準偏差) 高い傾向にあった。間隙水中の溶存有機態リンにおいては、堆積物表層からの深さに伴う増加は見られなかった(Fig 4-6~4-9)。堆積物表層 0-1cm の間隙水中の溶存有機態リンは $0.02 \mu\text{M}$ (観測点 M1, 2013 年 2 月) \sim $9.83 \mu\text{M}$ (観測点 M4, 2009 年 8 月)の間で変動していた(Fig.4-10)。観測点 M1, M2, M4 において、間隙水中の溶存有機態リン濃度の季節的な変化があった (ANOVA, $P < 0.05$; M1 と M2, $n = 6$; M4, $n = 4$)。一方で、明瞭な空間変動は見られなかった (ANOVA, $P > 0.05$; $n = 16$) (Fig. 4-11~4-13)

堆積物表層の 0-1cm の間隙水中の溶存有機物の C/N, C/P, N/P はそれぞれ 7.0 (観測点 M1, 2008 年 2 月) \sim 21.5 (観測点 M3, 2007 年 11 月), 48.6 (観測点 M2, 2007 年 5 月) \sim 759 (観測点 M4, 2011 年 1 月), 3.8 (観測点 M2, 2007 年 5 月) \sim 67.8 (観測点 M2, 2010 年 1 月)の間で変動していた (Fig. 4-14)。間隙水中の溶存有機物の C/N は春季は 12.6 ± 2.4 (平均 \pm 標準偏差), 夏季は 13.7 ± 2.1 (平均 \pm 標準偏差), 秋季は 14.0 ± 3.5 (平均 \pm 標準偏差) and 冬季は 10.6 ± 2.4 (平均 \pm 標準偏差) であり、夏季から秋季の期間のほうが、冬季から春季の期間より高い値であった。すべての期間において、C/N はレッドフィールドの比である 6.6 (Redfield et al., 1963)より高い値であった。

4.3.3. 間隙水中の栄養塩類

間隙水中のアンモニア態窒素, リン酸態リン, ケイ酸ケイ素の濃度は、一般に直上水中の濃度に比べ非常に高く, 間隙水中の濃度と直上水中の濃度の勾配は大きかった。また, これらの成分は堆積物表層では濃度が低く, 堆積物表層からの深さに伴って濃度が高くなる傾向を示す観測例が多かった (Fig.4-6~4-9)。

間隙水中のアンモニア態窒素濃度は直上水に比べ 32 ± 29 倍 (平均 \pm 標準偏差) 高かった(Fig.4-6~4-9)。間隙水中の溶存無機態窒素はアンモニア態窒素がほとんどを占めら

れていた。間隙水中のアンモニア態窒素濃度は、堆積物表層からの深さに伴って濃度が高くなる傾向を示し、2cm以深の堆積物では1000 μ Mを超えることがあった。堆積物表層0-1cmの間隙水中のアンモニア態窒素濃度は、52.9 μ M（観測点 M3, 2010年1月）～661.5 μ M（観測点 M2, 2011年8月）の間で変動し、夏季に高く、冬季に低かった（ANOVA, Tukey test, $P < 0.05$; M1とM2, $n = 6$; M3とM4, $n = 4$ ）（Fig. 4-15）。対照的に、間隙水中の硝酸態窒素、亜硝酸態窒素の濃度は極めて低く、硝酸態窒素濃度は検出限界（0.10 μ M）以下～3.52 μ Mの間で変動し、亜硝酸態窒素濃度は0.05～3.5 μ Mの間で変動した。硝酸態窒素、亜硝酸態窒素濃度は年間を通じて低濃度であった。季節的な変動傾向は、全層において明瞭ではなかった（ANOVA, $P > 0.05$; M1とM2, $n = 6$; M3とM4, $n = 4$ ）。このように硝酸態窒素、亜硝酸態窒素においては、直上水中の濃度の方が間隙水中の濃度より高かった（ t test, $P < 0.01$, $n = 80$ ）。

間隙水中のリン酸態リン濃度は、直上水中の濃度に比べ 19 ± 27 倍（平均 \pm 標準偏差）高い濃度であった（Fig. 4-6～4-9）。堆積物表層0-1cmの間隙水中のリン酸態リン濃度は、0.48 μ M（観測点 M4, 2010年1月）～154.1 μ M（観測点 M2, 2012年8月）の間で変動しており、すべての観測点において夏季に高い傾向を示した（ANOVA, Tukey test, $P < 0.05$; M1とM2, $n = 6$; M3とM4, $n = 4$ ）（Fig. 4-15）。間隙水中のリン酸態リン濃度は、間隙水中でも極めて低い場合があり、冬季においてリン酸態リンの濃度が5 μ M以下になることがあった（Fig. 4-16）。間隙水中のリン酸態リンは季節によって異なる空間分布を示した。春季および夏季においては、間隙水中のリン酸態リン濃度は、海側の観測点のほうが多摩川河道内に位置する観測点よりも高い傾向にあった（Fig. 4-11～4-13）。しかし、秋季から冬季にかけては、海側の観測点と多摩川河道内に位置する観測点との間で、間隙水中のリン酸態リン濃度の差は小さかった。これは、春季から夏季にかけては、海側の観測点では、底層が貧酸素化し、堆積物からのリン酸態リンの溶出が増加し、間隙水中の

リン酸態リン濃度が著しく増加するためであると考えられる。

堆積物表層 0-1cm の間隙水中のケイ酸態ケイ素の濃度は、直上水中の濃度に比べ、 14 ± 14 倍（平均 \pm 標準偏差）高い値であった（Fig. 4-6~4-9）。堆積物表層の間隙水中のケイ酸態ケイ素濃度は $121.8 \mu\text{M}$ （観測点 M4, 2008 年 2 月）~ $840.8 \mu\text{M}$ （観測点 M2, 2007 年 8 月）の間で変動しており、夏季に高い傾向にあった（ANOVA, Tukey test, $P < 0.05$; M1 と M2, $n = 6$; M3 と M4, $n = 4$ ）（Fig. 4-16）。間隙水中のケイ酸態ケイ素濃度は、年間を通して、海側の観測点で高い傾向にあった。海側の観測点は泥質で、粒状有機物含量、強熱減量が高い。粒状有機物の供給量が多いことで、粒状有機物の無機化および栄養塩類の生成が増加したと考えられる。

4. 3. 4. 直上水中の溶存有機物と栄養塩類

すべての観測点における、直上水中の溶存有機物濃度とそれらの比の季節変化を Fig. 4-17 に示した。直上水中の溶存有機物濃度とそれらの比は、明瞭な季節変化を示さなかった。また、溶存有機態炭素、溶存有機態窒素、溶存有機態リン濃度において、直上水の濃度と間隙水中の濃度との間には、有意な相関関係は見られなかった（Spearman's rank-order correlation, $r^2 = 0.009, 0.014, -0.007$; $P > 0.05, n = 80$ ）。すべての観測点における、直上水中の栄養塩類濃度の季節変化を Fig. 4-18 に示した。直上水中の硝酸態窒素と亜硝酸態窒素濃度は冬季に最も低くなる傾向を示した。直上水中のリン酸態リンとケイ酸態ケイ素は夏季の間、最も高くなる傾向を示した。直上水中のリン酸態リン濃度と間隙水中のリン酸態リン濃度との間には、有意な相関が見られた（ $r^2 = 0.492, P < 0.01, n = 80$ ）。一方で、アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、ケイ酸態ケイ素においては、直上水中の濃度と間隙水中の濃度との間には有意な相関は見られなかった（ $r^2 = 0.189, 0.148, 0.122, 0.270$; $P > 0.01, n = 80$ ）。

4.3.5. 溶存有機物と栄養塩のフラックス

溶存有機物と栄養塩のフラックスを Fig. 4-19 に示した。溶存有機態炭素のフラックスは $11.3 \sim 104.5 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ の間で変動し、夏季に高い傾向であった (ANOVA, Tukey test, $P < 0.05$; M1 と M2, $n = 6$; M3 と M4, $n = 4$)。溶存有機態窒素のフラックスは $0.26 \sim 6.24 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ の間で変動しており、明瞭な季節変化は見られなかった (ANOVA, $P > 0.05$; M1 と M2, $n = 6$; M3 と M4, $n = 4$)。溶存有機態リンのフラックスは、年間を通して低く、 $-0.05 \sim 1.08 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ の間で変動し、夏季に最も高くなる傾向にあった (ANOVA, Tukey test, $P < 0.05$; M1 と M2, $n = 6$; M3 と M4, $n = 4$)。

アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素のフラックスは、それぞれ $32.1 \sim 721.9$, $-34.8 \sim -0.06$, $-4.59 \sim -0.01 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ の間で変動していた。すべての観測点において、硝酸態窒素と亜硝酸態窒素のフラックスは直上水から堆積物へと吸収されていた。リン酸態リンとケイ酸態ケイ素のフラックスは、それぞれ $-0.78 \sim 91.8$, $20.6 \sim 345.2 \mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ の間で変動していた。観測点 M1, M2, M3 において、アンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素のフラックスは夏季に高い傾向にあった (ANOVA, Tukey test, $P < 0.05$; M1 と M2, $n = 6$; M3, $n = 4$)。溶存無機態窒素および溶存無機態リンのフラックスは、溶存有機態窒素および溶存有機態リンのフラックスに比べて、大きい割合を示していた。

4.3.6. 貧酸素水塊調査

貧酸素水塊調査における、堆積物表層 $0 \sim 1\text{cm}$ の間隙水中の栄養塩類濃度の時空間分布は Fig 4-20~4-29 に示した。貧酸素水塊調査での堆積物表層 $0 \sim 1\text{cm}$ における間隙水中の、溶存有機物、アンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素濃度は、全観測点において高濃度であった。貧酸素水塊調査における、間隙水中のアンモニウム塩、リン酸塩、ケイ酸、溶存有機態窒素、溶存有機態炭素濃度において、堆積物の全硫化物濃度と正の相

関関係がみられた (Fig. 4-30). 特に、アンモニア態窒素とリン酸態リンにおいては、堆積物中の全硫化物濃度と強い相関関係を示した。底層の貧酸素化は堆積物中の硫酸還元細菌の活性化をもたらす。そこで発生した硫化水素により硫化物が生成される。そのため、底層の貧酸素化が進むと、堆積物の全硫化物濃度も高くなる。堆積物がより還元状態のとき、これらの溶存成分濃度は高くなることが示唆される。

貧酸素水塊調査では、間隙水中の溶存有機物、アンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素濃度は数日の時間スケールにおいて、複雑に変化していた。貧酸素水塊の調査では、水質の調査と同日に併せて行われた。間隙水中の溶存有機物、アンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素濃度は数日の時間スケールにおいて、複雑に変化していた。しかし、堆積物表層間隙水と直上水とのあいだで、溶存有機物および栄養塩類濃度の変動は、必ずしも一致していなかった。直上水の貧酸素化により、特にアンモニア態窒素、リン酸態リンの堆積物からの溶出は増加すると考えられる。しかし、溶出した栄養塩類および溶存有機物は、水柱で短い時間スケールで変動しており、間隙水中濃度の変動とは異なる変動になったと考えられる。

4.3.7. 棧橋下調査

観測点 D1, D2, D3 における、堆積物表層 0~1cm の間隙水中の溶存有機物および栄養塩類濃度の季節変化を Fig. 4-31~4-33 に示した。堆積物表層 0~1cm の間隙水中の溶存有機物濃度の季節変化は明瞭ではなかったが、5 月に高濃度になることが多かった (Fig. 4-31~4-33)。間隙水中のアンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素濃度の季節変化も明瞭ではなく、一年を通して高濃度であった。特に、リン酸態リンにおいては、秋季から冬季にかけても、間隙水中の濃度が減少することなく、高濃度であった。東京湾での季節的な変動傾向は、夏期における水温上昇と上層からの粒状有機物供給量の増加により、栄

養塩類および溶存有機物の生成が増加したためと考えられている。一方、本研究での栈橋下調査における観測点では、水温などの季節的な環境要因よりも、橋脚に生息する付着生物の海底への落下による、過剰な有機物供給の影響を受けている可能性が考えられる。

堆積物表層 0~1cm の間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の空間分布を Fig. 3-34~3-41 に示した。5月、8月、10月の観測結果においては、新滑走路建設前の2006年度における観測点のうち、栈橋下の観測点と近い位置にある観測点（5月の観測では観測点29、8月および10月の観測では観測点L1h）と比較した。間隙水中の溶存成分濃度は、狭い空間スケールの中で複雑に変化しており、橋脚に近い観測点で高濃度であるというわけではなかった。また、2006年度の観測点と比較すると、5月の間隙水中の溶存有機態炭素、溶存有機態窒素、溶存有機態リン、アンモニア態窒素濃度は、2006年度の観測で得られたデータより数倍から数十倍高い傾向にあった。しかし、8月および10月においては、間隙水中の溶存成分濃度の変化は小さかった。

4. 4. 考察

4. 4. 1. 鉛直分布

間隙水中の溶存有機態炭素、溶存有機態窒素、溶存有機態リン濃度は堆積物表層からの深さに伴い高くなる傾向にあった（Fig. 4-6~4-9）。堆積物表層では、粒状有機物の分解、底生生物の排泄、微生物の溶出作用、生物の捕食活動に伴う溶出などにより、溶存有機物が生成している。しかし、堆積物表層は水柱と接しているため、溶存有機物濃度の高い間隙水から低い水柱へと、溶存有機物が溶出するため、堆積物表層での濃度は低くなっていると考えられる。

間隙水中の溶存有機態炭素は、チェサピーク湾（Burdige and Homstead 1994; Burdige and Zheng 1998）、セントローレンス湾（Alkhatib et al.2013）のような河口域や、

北カロリーナ大陸棚 (Alperin et al.1999), カリフォルニア大陸棚 (Burdige et al.1999), メキシコ大陸棚 (Holcombe et al.2001) のような大陸棚において観測された濃度範囲と同程度であった。一方, ケープ ルックアウト湾 (Alperin et al.1994), ラリタン—ニューヨーク湾 (Komada et al.2004) で観測された間隙水中の溶存有機態炭素濃度に比べ, 東京湾で観測された間隙水中の溶存有機炭素濃度は低い傾向にあった。ケープ ルックアウト湾とラリタン—ニューヨーク湾における観測点は, 水深が浅く, 堆積物表層への有機物の供給量が大きいためであると考えられる。東京湾で観測された間隙水中の溶存有機態窒素濃度は, ほかの沿岸域で観測された濃度範囲 (Burdige and Zheng 1998; Landén and Hall 2000; Brunnegård et al.2004; Alkhatib et al.2013) と同程度であった。東京湾のような富栄養化が進む沿岸域での, 間隙水中の溶存有機態リン濃度の観測例はこれまでない。干潟 (Monbet et al.2009) やマングローブ (Lee et al.2008) での観測は行われており, これらの観測により得られた濃度範囲は, 東京湾での濃度範囲と同程度であった。

観測点 M1~M4 において, 間隙水中の硝酸態窒素および亜硝酸態窒素濃度は, 非常に低かった。一方, アンモニア態窒素濃度は年間を通じて高く, 堆積物表層からの深さに伴い高くなる傾向があった (Fig. 4-6~4-9)。堆積物中に酸素が存在せず, 酸素の代わりに酸化剤として硝酸塩や亜硝酸塩が還元され, 窒素ガスやアンモニウム塩が生成する。また, 有機物分解に伴って生成したアンモニウム塩は, 嫌気的条件下では硝化されない。このため間隙水中の硝酸態窒素, 亜硝酸態窒素濃度は低く, アンモニア態窒素は高かったと考えられる。間隙水中のリン酸態リン濃度は堆積物表層では低く, 堆積物表層からの深さに伴い高くなっていた (Fig. 4-6~4-9)。好気的条件下ではリン酸塩は三価の鉄と不溶性の化合物となっているが, 嫌気的条件下では三価の鉄が二価に還元され, その際にリン酸塩が放出されるためである (小林ら 1991)。堆積物表層から深いほど還元的な条件であり, リン酸態リンの濃度が高くなっていたと考えられる。間隙水中のケイ酸態ケイ素の濃度も堆積

物表層からの深さに伴って高くなっていた (Fig. 4-6~4-9). ケイ酸は生物の殻やケイ酸塩鉱物の溶解によって生成する. そのため, 堆積物の酸化還元状態にはほとんど影響されないが, 堆積してから経過時間の長い堆積物の下層ほど間隙水中の濃度が高くなったと考えられる (Kamatani 1982). 酸化還元状態に影響されるアンモニア態窒素, リン酸態リンにおいても, 堆積してから経過時間の長い堆積物ほど間隙水中の濃度は高くなると考えられる. また, 堆積物表層は水柱と接しているため, アンモニア態窒素, リン酸態リン, ケイ酸態ケイ素は濃度の高い間隙水から水柱へと溶出しているため, 堆積物表層では濃度が低くなっていると考えられる.

4. 4. 2. 季節変化

富栄養化が進む沿岸域において, 間隙水中の溶存有機物濃度の研究はいくつか行われているが, その季節変化についての研究はほとんど行われていない (Alperin et al. 1994; Burdige and Homstead 1994; Burdige and Zheng 1998). 本研究では, 間隙水中の溶存有機物濃度は夏季に高く, 冬に低い明瞭な季節変化を示した. この結果は, 先行研究 (Alperin et al. 1994; Burdige and Zheng 1998) と同様の結果であった. Alperin et al. (1994) は有機物含量が高く, 無酸素状態である堆積物において, 間隙水中の溶存有機態炭素濃度の季節変化をモデル化した. そして, 夏季に堆積物近傍の水温が上昇することで, 微生物の代謝活性も上がり, 有機物の分解速度が増し, それに伴い溶存有機態炭素の生成が増加したと報告した. 本研究においても, 間隙水中の溶存有機物濃度は直上水中の水温に依存した季節変化を示していた. 直上水の水温と間隙水中の溶存有機態炭素濃度 ($r^2=0.378$, $P<0.01$), 溶存有機態リン濃度 ($r^2=0.377$, $P<0.01$) との間には, それぞれ有意な相関が見られた. しかし, 直上水の水温と間隙水中の溶存有機態窒素濃度との間には有意な相関は見られなかった ($P>0.05$) (Table 4-3). 直上水の水温の上昇は堆積物中の有機物分解を促進

し、その結果、間隙水中の溶存有機物濃度が上昇したと考えられる。また、ケイ酸態ケイ素については、温度が高いと粒子態ケイ素が溶解する速度が速くなることが知られている (Kamatani 1982)。夏季は水温の上昇によって堆積物内でのケイ酸態ケイ素の溶解速度が速くなったと考えられる。東京湾においても、直上水の水温は間隙水中の溶存有機物濃度に影響を与える重要な環境要因であることが示唆された。

室内実験において、堆積物表層に有機物の添加をしたことにより、間隙水中の溶存有機態窒素濃度が増加したことが報告されている (Enoksson 1993; Sloth et al. 1995)。東京湾の観測においても、間隙水中の溶存有機物濃度が最も高かった夏季において、堆積物中の有機物含有量が最も高い傾向にあった (Usui et al. in preparation)。東京湾の堆積物表層に供給される粒状有機物は主に、内部生産によるものである (Ogawa et al. 1994; Kubo 2015)。実際、堆積物中の有機物含有量と間隙水中の溶存有機物は夏季に最も高く、水柱での内部生産により生成した粒状有機物の影響を受けているようであった。しかしながら間隙水中の溶存有機物と堆積物表層の有機物含有量との間には有意な相関はみられなかった ($P > 0.05$) (Table 4-3)。沈降・堆積したばかりの粒状有機物の分解によって生成した溶存有機物の大部分は、すぐに栄養塩類にまで分解される (Sloth et al. 1995; Blackburn et al. 1996)。しかし、たとえそうであったとしても、堆積物中の粒状有機態窒素 (粒状有機態リン) と間隙水中の溶存有機態窒素 + 溶存無機態窒素 (溶存有機態リン + 溶存無機態リン) との間にも有意な相関はなかった ($P > 0.05$)。

東京湾では毎年、夏季に直上水が貧酸素・無酸素化状態になる。直上水の溶存酸素濃度は、間隙水中の溶存有機態炭素と溶存有機態リンとの間に、有意水準 0.01 で有意な相関があった (DOC; $r^2 = -0.388$, DOP; $r^2 = -0.458$)。Skoog and Arias-Eaquivel (2009) は、溶存有機態炭素と鉄イオンフラックスが、直上水の無酸素化に伴い増加したことを報告している。彼らは、無酸素化に伴う溶存有機態炭素フラックスの増加は、オキシ水酸化物に吸着

していた溶存有機物の脱着によるものであると示唆している。また、湖水を対象とした研究報告では、直上水の無酸素化に伴う溶存有機物の脱着は、堆積物表層の間隙水中の溶存有機物濃度の増加にもつながることが報告されている(Chin et al. 1998)。間隙水中の溶存有機物と Fe(II)との間に強い相関があり、オキシ水酸化鉄に吸着した有機物の還元溶解により、間隙水中の溶存有機物と Fe(II)が増加したとされている。

間隙水中の溶存有機物濃度とそれらに影響を与えうる可能性のある環境要因との間の相関関係の結果を Table 4-3 に示した。上記で述べた通り、直上水中の水温と溶存酸素濃度は、間隙水中の溶存有機物濃度と有意な相関があった。そこで、重回帰分析、主成分分析、分散分析を用いて、間隙水中の溶存有機物濃度をコントロールする主な要因を明確にすることを試みた。しかしながら、直上水の水温と溶存酸素濃度との間に強い相関があるため、これらの統計分析を用いても、直上水の水温と溶存酸素濃度が間隙水中の溶存成分濃度に及ぼす影響を定量的に評価することができなかった。

間隙水中のアンモニア態窒素とリン酸態リン濃度は夏季に最も高く、直上水の水温上昇と堆積物への有機物供給量の増加によるものと考えられる (Enoksson 1993; Banta et al. 1995; Cowan and Boynton 1996; Landen and Hall 1998; Hopkinson et al. 2001)。また、直上水の無酸素化により、オキシ水酸化鉄に吸着していたリン酸態リンが還元溶解し (Viktorsson 2013; Lehtoranta et al. 2015)、その結果、間隙水中のリン酸態リン濃度が増加したと考えられる。間隙水中のケイ酸態ケイ素の季節変化は、直上水の水温の季節変化と一致した動きであった。ケイ酸態ケイ素については、温度が高いと粒子態ケイ素が溶解する速度が速くなることが知られている。夏季は水温の上昇によって堆積物内でのケイ酸態ケイ素の溶解速度が速くなったと考えられる (Kamatani 1982; Yamada and D'Elia 1984)。

4. 4. 3. 空間分布

2006年度の春季、夏季および秋季(出水後)に行われた広域調査での観測点における、堆積物表層0~1cmまでの間隙水中の栄養塩類と溶存有機物濃度の空間分布をFig 4-5~4-7に示した。間隙水中の溶存有機物濃度は、多摩川河道内に位置する観測点で高い傾向にあった。観測点は砂質で、アサリなどの底生生物が生息している。これらの底生生物起源の溶存有機物が影響した可能性が考えられる。間隙水中のアンモニウム態窒素濃度は年間を通して、海側の観測点で高い傾向にあった。海側の観測点は泥質で、粒状有機物含量、強熱減量が高い。粒状有機物の供給量が多いことで、粒状有機物の無機化および栄養塩類の生成が増加したと考えられる。一方、間隙水の硝酸態窒素は、観測点 33d, 11b, L4d, L4e のみ存在した。これらの観測点の堆積物は砂質で粒状有機物含量(粒状有機態炭素, 全粒状窒素, 粒状有機態リン), 強熱減量が他の観測点に比べ非常に低く、夏季においても貧酸素状態になることはなかった。そのため、硝酸態窒素は還元されず、間隙水中にも存在していたと考えられる。間隙水中のリン酸態リン濃度は季節によって異なる空間分布を示した。春季および夏季においては、間隙水中のリン酸態リン濃度は、海側の観測点のほうが多摩川河道内に位置する観測点よりも高い傾向にあった。しかし、秋季から冬季にかけては、海側の観測点と多摩川河道内に位置する観測点との間で、間隙水中のリン酸態リン濃度の差は小さかった。これは、春季から夏季にかけては、海側の観測点では、底層が貧酸素化し、堆積物からのリン酸態リンの溶出が増加し、間隙水中のリン酸態リン濃度が著しく増加するためであると考えられる。

4.4.4. 溶存有機物と栄養塩フラックス

溶存有機態炭素, 溶存有機態窒素, 溶存有機態リン, アンモニア態窒素, ケイ酸態ケイ素は、年間を通して堆積物から水柱へと溶出していた(Fig 4-19)。また、堆積物からの溶出フラックスは概ね夏季に大きく、冬季に小さい傾向があった。硝酸態窒素, 亜硝酸態窒素

はほぼ年間を通して、直上水から堆積物に取り込まれていた(Fig. 4-19).

溶存有機物、栄養塩類の年平均フラックスは、それぞれ、溶存有機態炭素は $0.300 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、溶存有機態窒素は $0.017 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、溶存有機態リンは $0.002 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、アンモニア態窒素は $1.837 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、リン酸態リンは $0.141 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ 、ケイ酸は $1.144 \text{ mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ であった。これらの結果から、溶存有機態窒素は溶存無機態窒素の 1.0%、溶存有機態リンは溶存無機態リンの 1.5% であった。それゆえ、堆積物から溶出する窒素、リンは、ほぼ全てが溶存態無機窒素、リン酸態リンとみなしてよいことがわかる。堆積物からの窒素の溶出量のうち、溶存有機態窒素は 1% で、溶存無機態窒素が 99% を占めていた。リンの溶出量では溶存有機態リンは 2%、リン酸態リンは 98% を占めていた。

しかしながら、Maher and Eyre (2010) は、沿岸域のデータから見積もった溶存有機態炭素の堆積物からの溶出フラックスは、全球規模での河川からの流入によるフラックスと同じ濃度範囲であったと報告している。Burdge and Zheng (1998) は、堆積物からの溶存有機態窒素のフラックスと河川からの流入による溶存有機態窒素のフラックスがおおよそ同等のオーダーであったと報告している。栄養塩においても、アンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素の堆積物からの溶出量は河川からの供給量や大気からの沈着量に匹敵することが報告されている(Friedl 1998; Liu et al. 2003).

そこで、東京湾の溶存有機物と栄養塩類循環における堆積物の役割を定量的に評価するため、東京湾への溶存有機物と栄養塩類の流入量に対して堆積物から溶出してくる溶存有機物と栄養塩類の量がどの程度の割合を占めているのかを見積もった。観測点 M1, M2, M3, M4 についての平均値を求め、この平均溶出速度が東京湾内湾部全体に当てはまると仮定し、これらの年平均に東京湾内湾部の面積 960 km^2 を乗じて 1 日あたりに堆積物から溶出する炭素、窒素およびリンの量を算出した。その結果、本研究における堆積物から溶出する溶存有機態炭素、溶存有機態窒素、溶存有機態リンは年平均でそれぞれ 3.3 Gg yr^{-1} ,

0.22 Gg yr⁻¹, 0.059 Gg yr⁻¹であり、溶存無機態窒素、リン酸態リンの年平均でそれぞれ 22 Gg yr⁻¹, 4.0 Gg yr⁻¹であった (Table 4-4). 本研究で得られた観測点 M1, M2, M3, M4 についての平均の溶存有機態窒素の溶出フラックスと溶存無機態窒素 (硝酸態窒素, 亜硝酸態窒素, アンモニア態窒素の合計, DIN と略記) の溶出フラックスの合計を堆積物からの窒素の溶出量 (TDN) とし、溶存有機態リン (DIP と略記) の溶出フラックスとリン酸態リンの溶出フラックスの合計をリンの溶出量 (TDP) とした. 東京湾への栄養塩類の流入負荷量には松村ら (2004) のデータを用いた. 松村ら (2004) によると, 1997 年, 1998 年の東京湾内湾部への窒素およびリンの流入負荷量はそれぞれ 225 t・d⁻¹, 12.9 t・d⁻¹である. 窒素に関しては, 東京湾内湾部の流入負荷量に対して堆積物からの溶出は約 35%に相当する量であった. リンに関しては, 東京湾内湾部の流入負荷量に対して堆積物からの溶出は約 164%に相当する量であった. 松村ら(2002) はボックスモデルによる推定により, 1998 年 3 月から 1999 年 3 月にかけての東京湾の底層および堆積物表層における無機態窒素およびリン酸態リンの生成は, 陸上からの流入負荷量に対して, 無機態窒素では周年平均で 48%, リン酸態リンでは 146%とした. 本研究で推定した溶出量は, 松村ら(2002) のデータとよく一致している.

溶存有機物においては, kubo (2014) が東京湾内湾部へ炭素の流入負荷量はそれぞれ 74 t・d⁻¹であったと報告している. また, 鈴木と小川 (2001) によると, 河口域における全窒素に占める溶存無機態窒素, 溶存有機態窒素, 粒状有機態窒素の割合は, それぞれ約 85%, 8%, 7%であり, 全リンに占める溶存無機態リン, 溶存有機態リン, 粒状態リンの割合は, それぞれ約 65%, 12%, 23%であった. この割合が, 松村ら (2004) による東京湾内湾部への窒素, リンの流入負荷量についても適用できるとすると, 溶存有機態窒素の流入負荷量は 18.0 t・d⁻¹, 溶存有機態リンの流入負荷量は 1.55 t・d⁻¹となる. これら値を用いると, 東京湾に流入する溶存有機炭素の負荷量の約 12%, 溶存有機態窒素の負荷量では約 3%, 溶

存有機態リンの負荷量では約 10%に相当する量が堆積物から溶出していたことがわかる。従って、東京湾では溶存有機物の収支に及ぼす堆積物の割合は無視できるものではないといえる。ただし栄養塩類の溶出と比較すると、栄養塩類の方が圧倒的に大きいという結果となった。

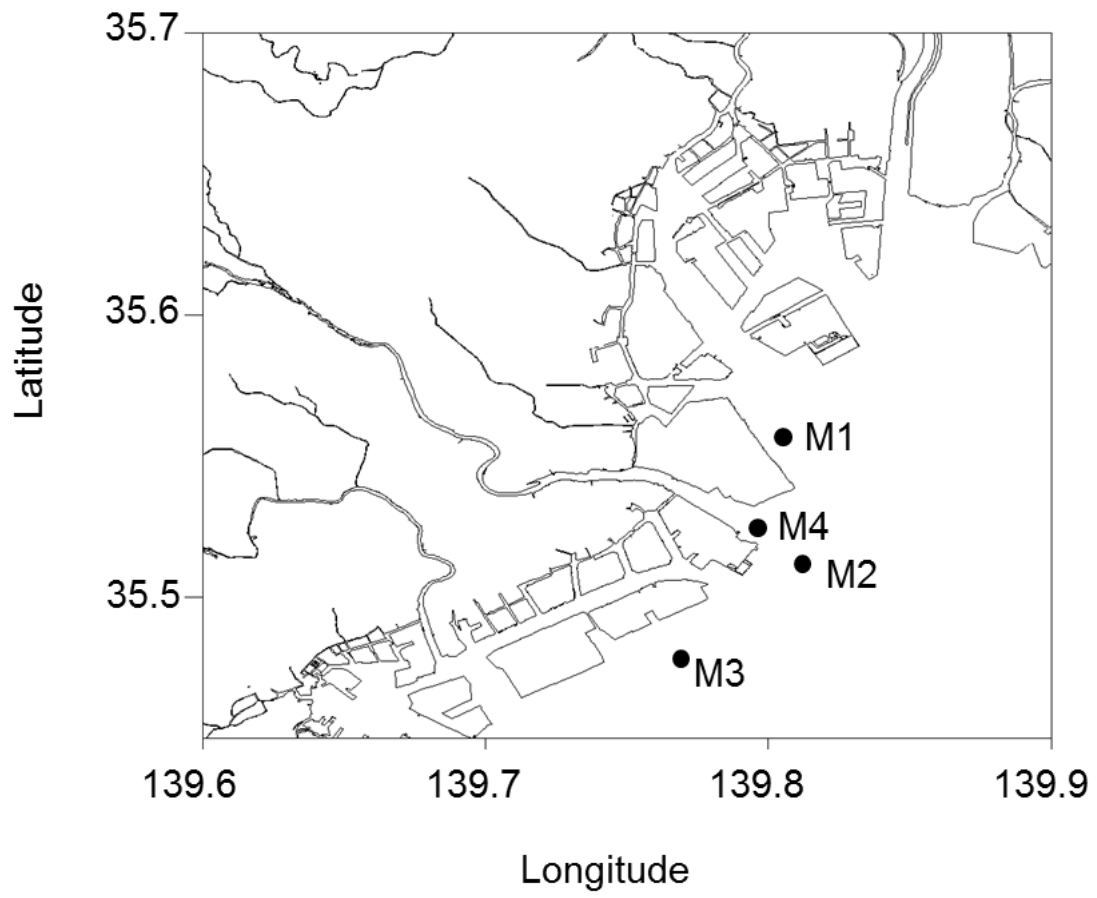


Fig. 4-1 Map of stations observed seasonal variations in Tokyo Bay

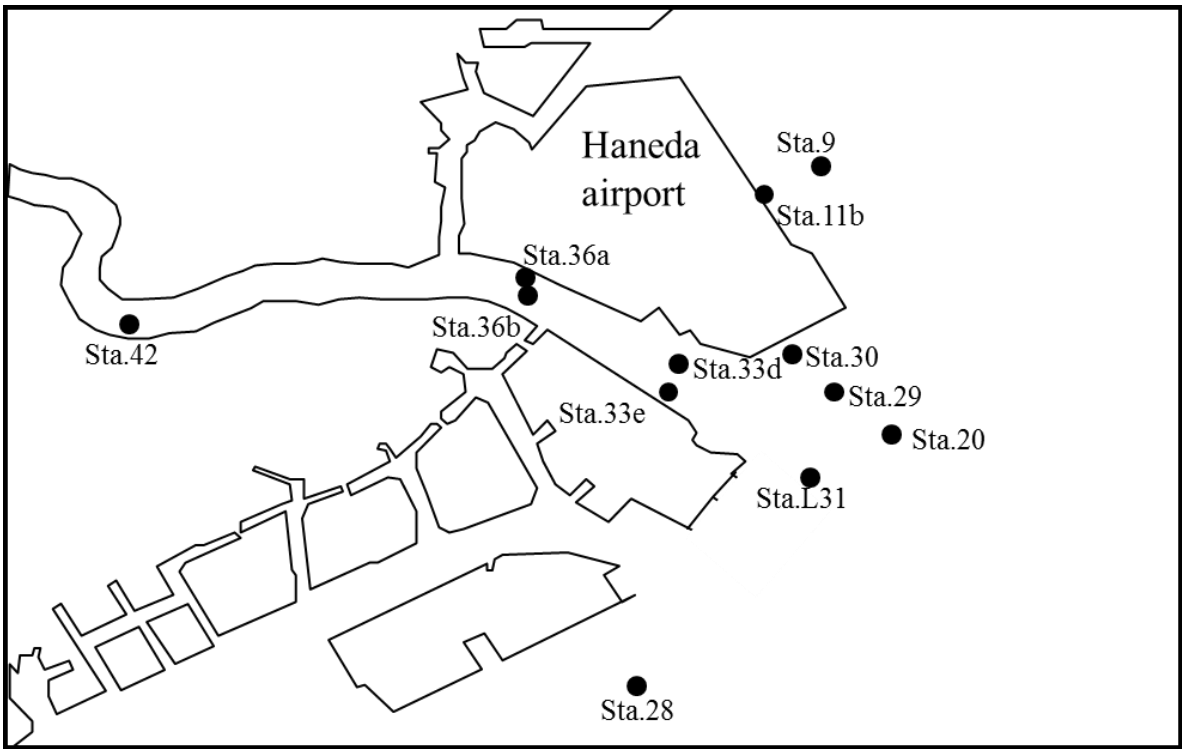


Fig. 4-2 Map of stations observed spatial variation in May 2006 in Tokyo Bay

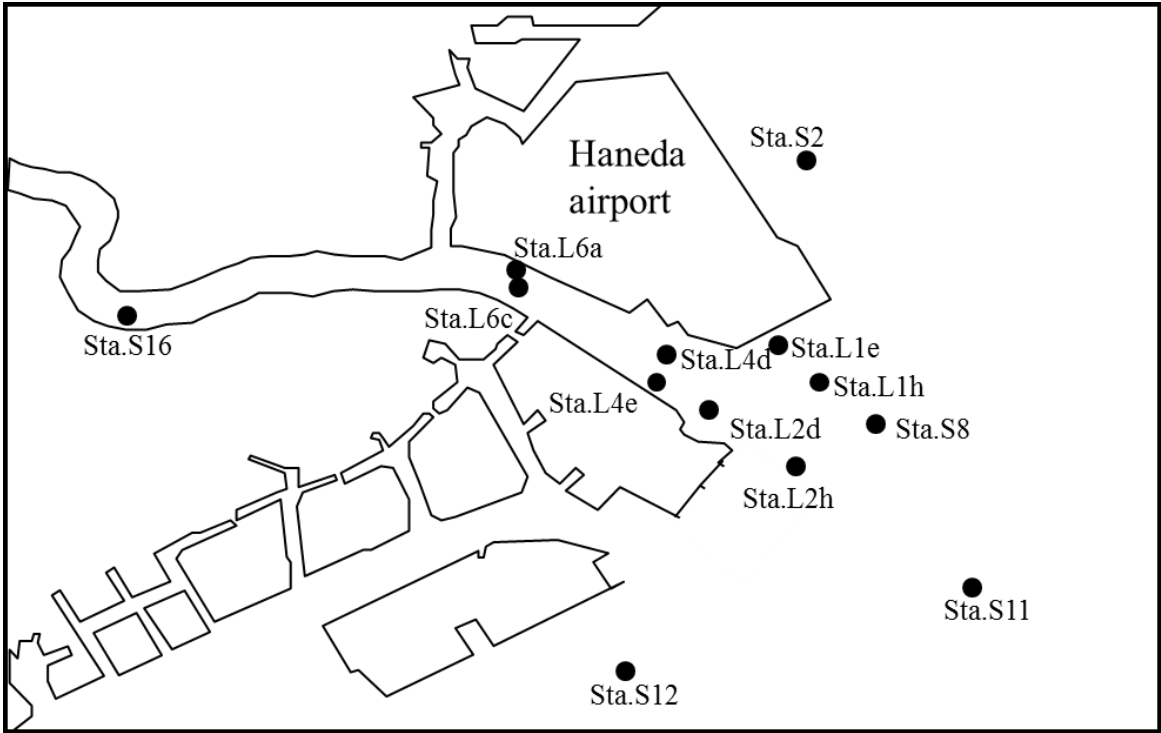


Fig 4.3 Map of stations observed temporal variation in August and October in Tokyo Bay

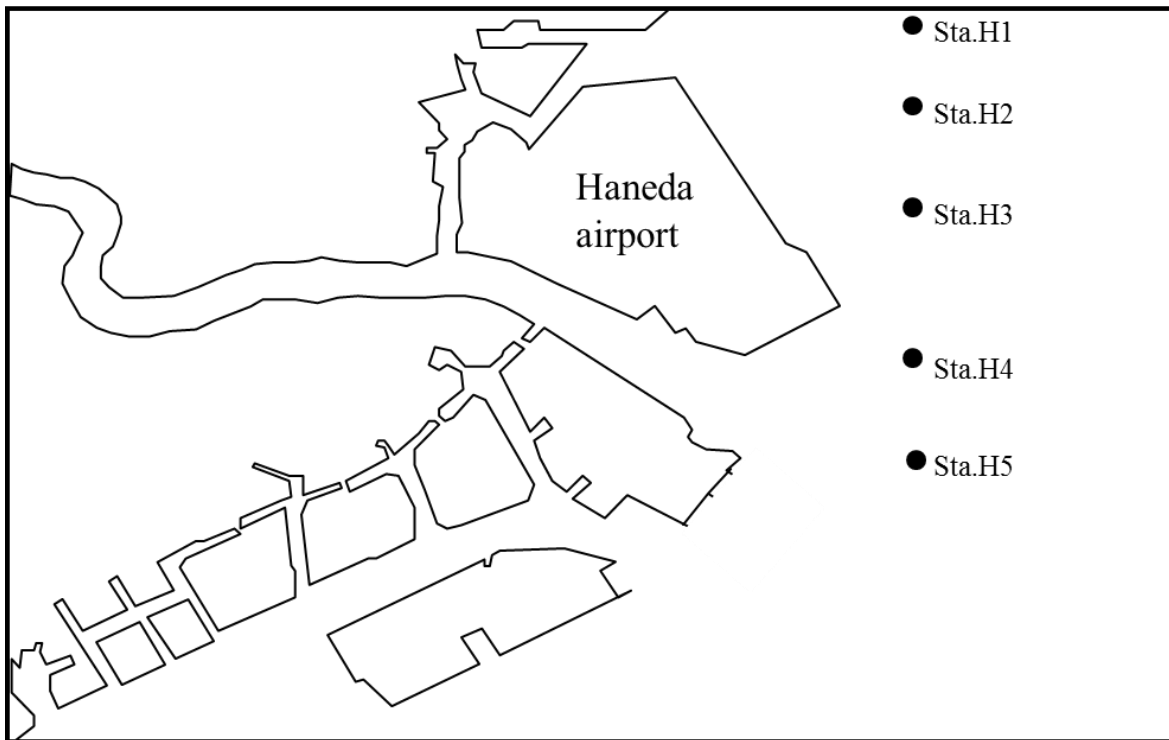


Fig4-4 Map of stations observed during summer in 2010 in Tokyo Bay

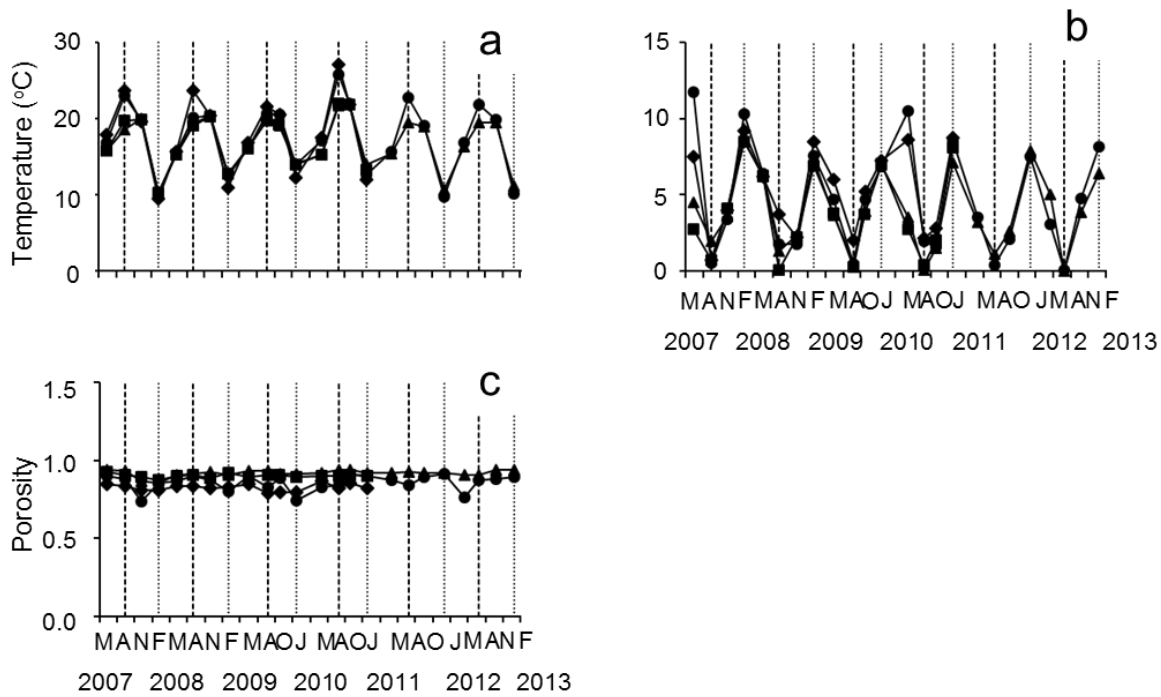


Fig. 4-5 Seasonal variations in (a) temperature and (b) dissolved oxygen (DO) in overlying water, and (c) porosity of sediment at stations M1 (●), M2 (▲), M3 (■) and M4 (◆). The dashed lines indicate August, and the fine dashed lines indicate January/February.

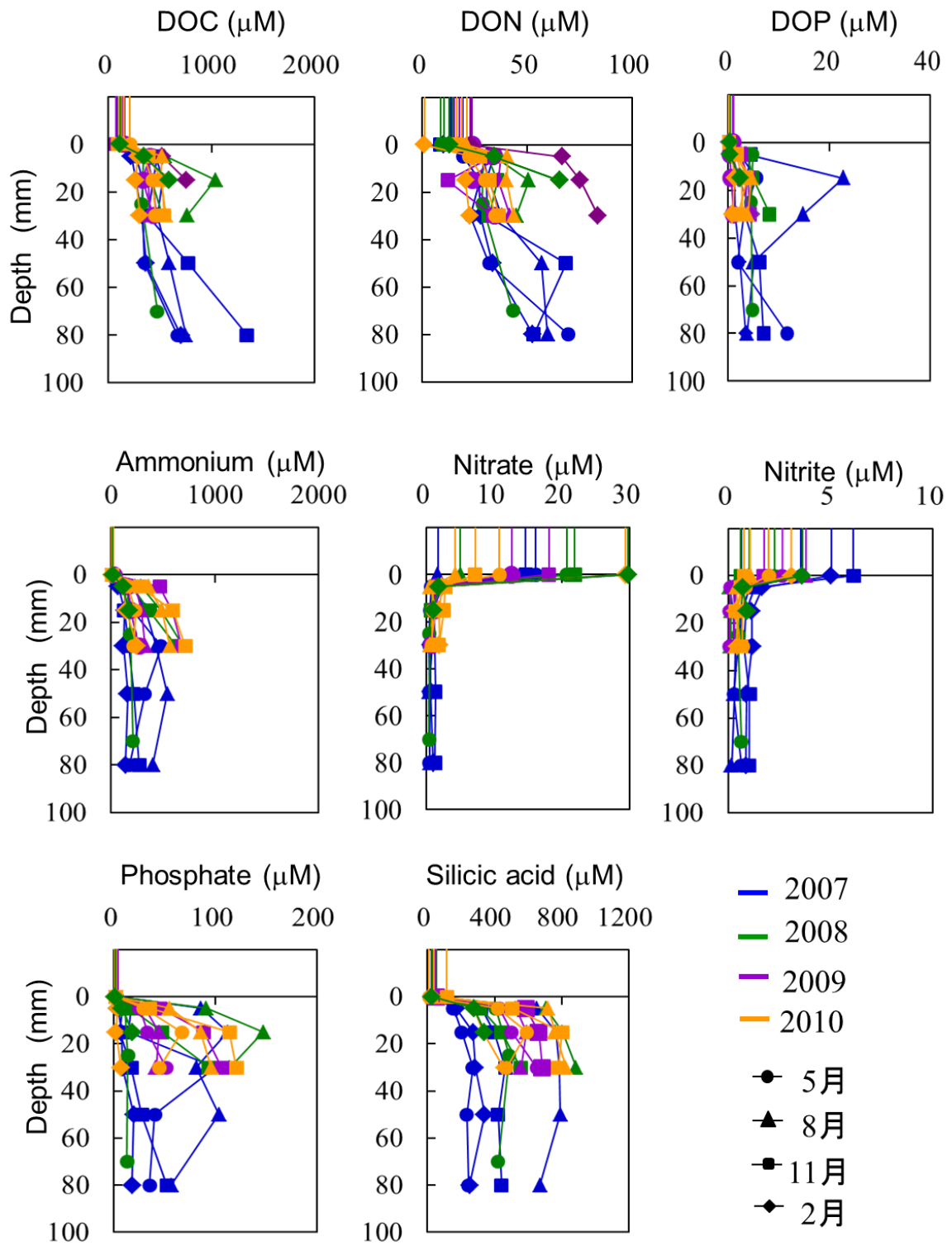


Fig. 4-6 Vertical profiles of DOM and nutrients concentrations in sediment pore water and overlying water at station M1

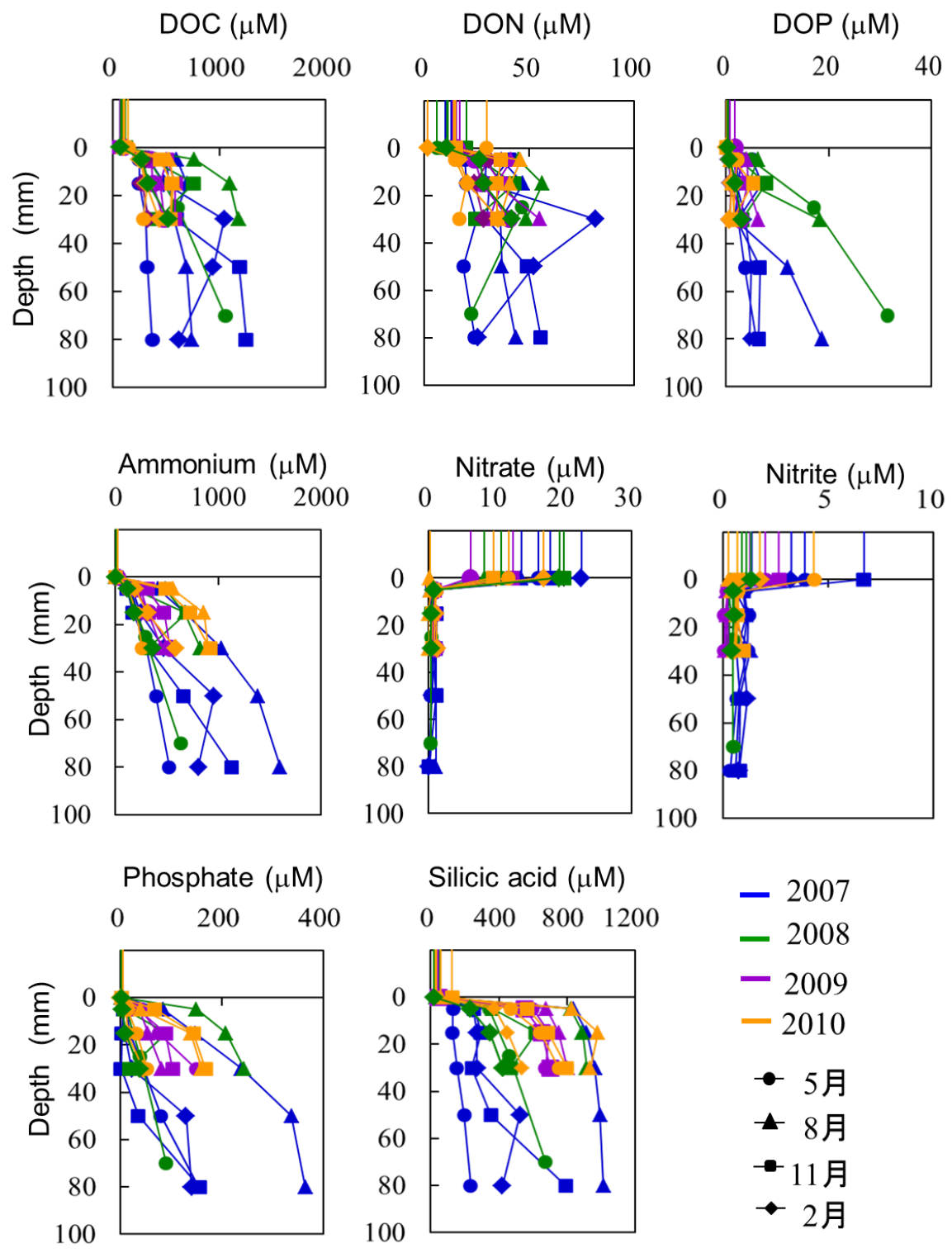


Fig. 4-7 Vertical profiles of DOM and nutrients concentrations in sediment pore water and overlying water at station M2

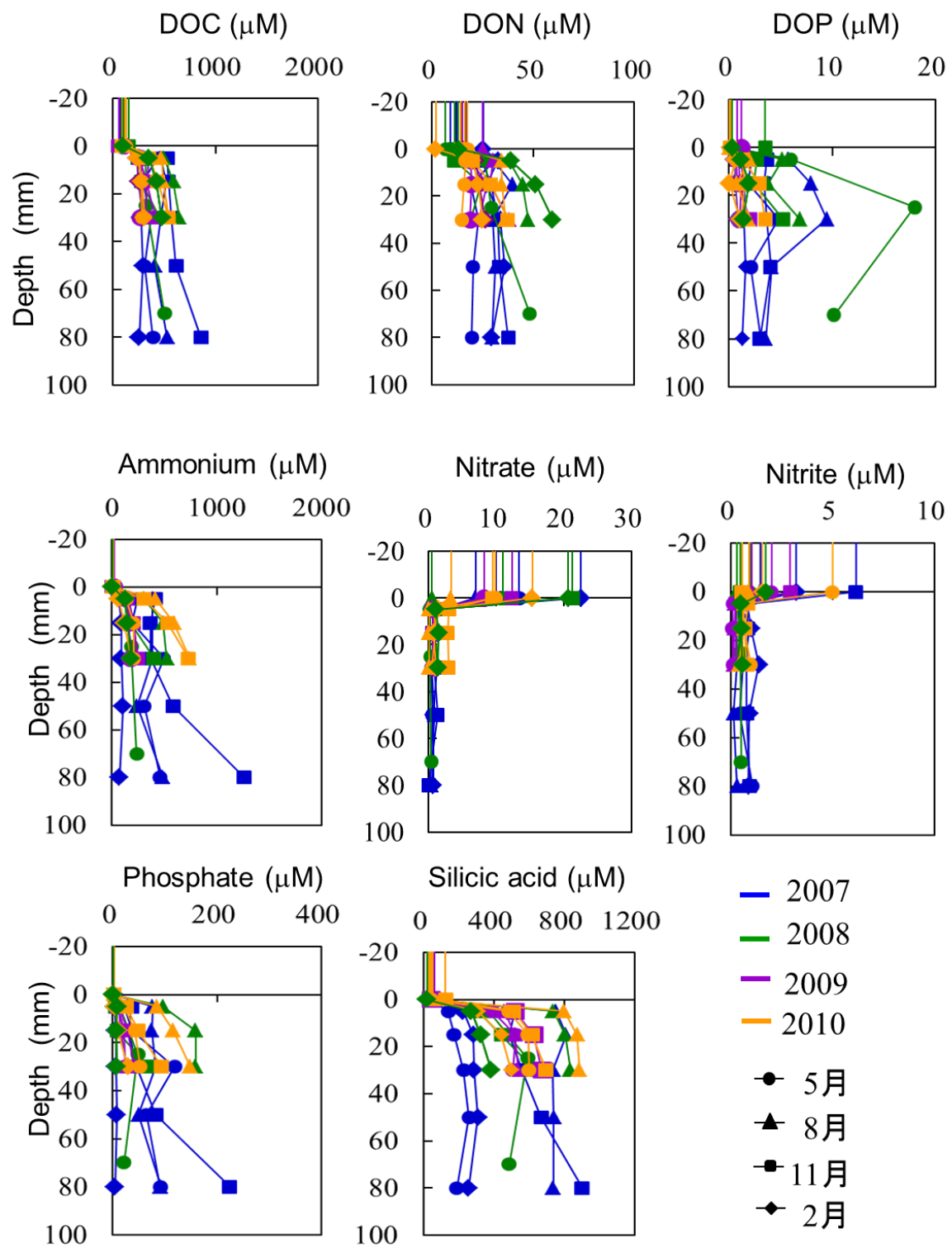


Fig. 4-8 Vertical profiles of DOM and nutrients concentrations in sediment pore water and overlying water at station M3

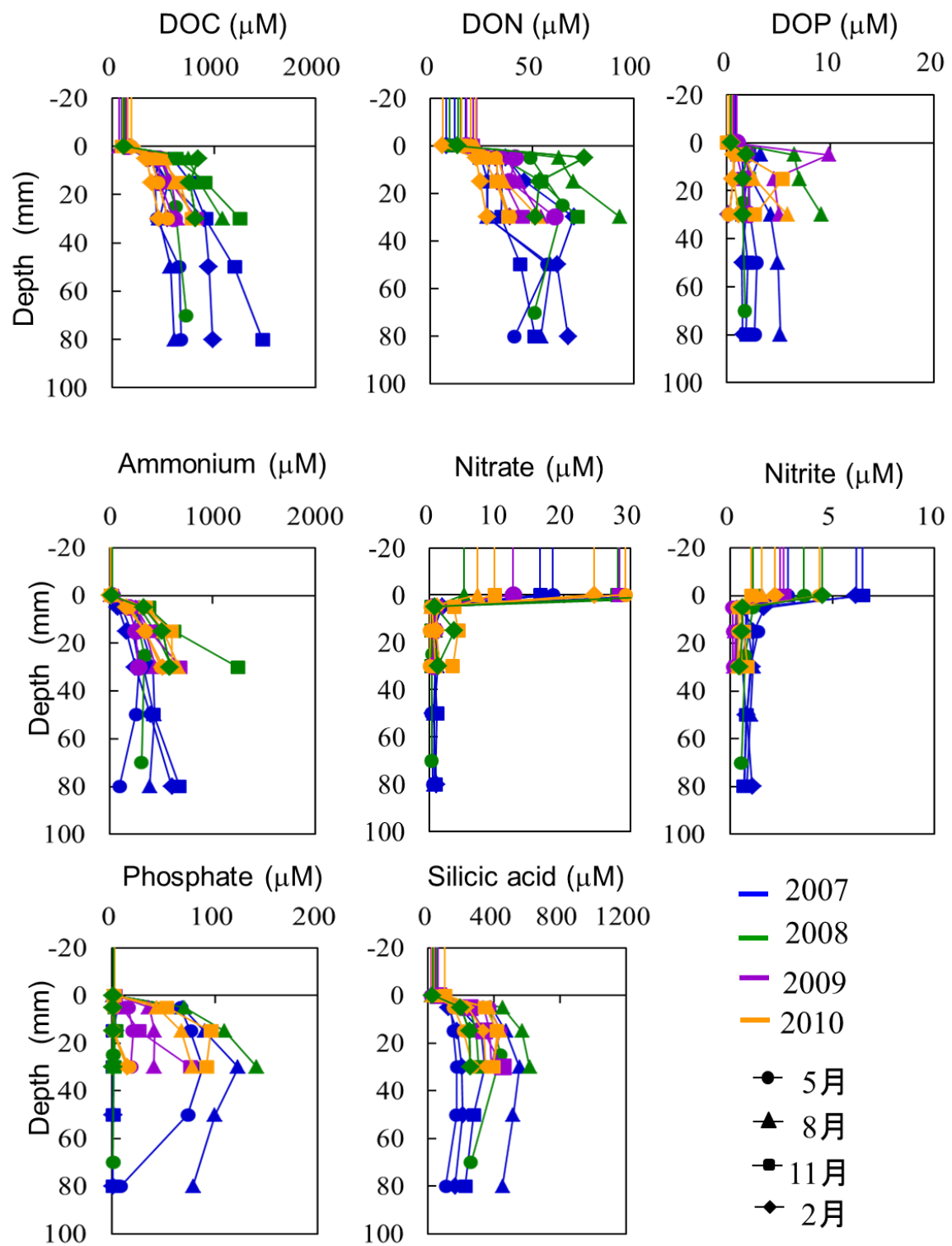


Fig. 4-9 Vertical profiles of DOM and nutrients concentrations in sediment pore water and overlying water at station M4

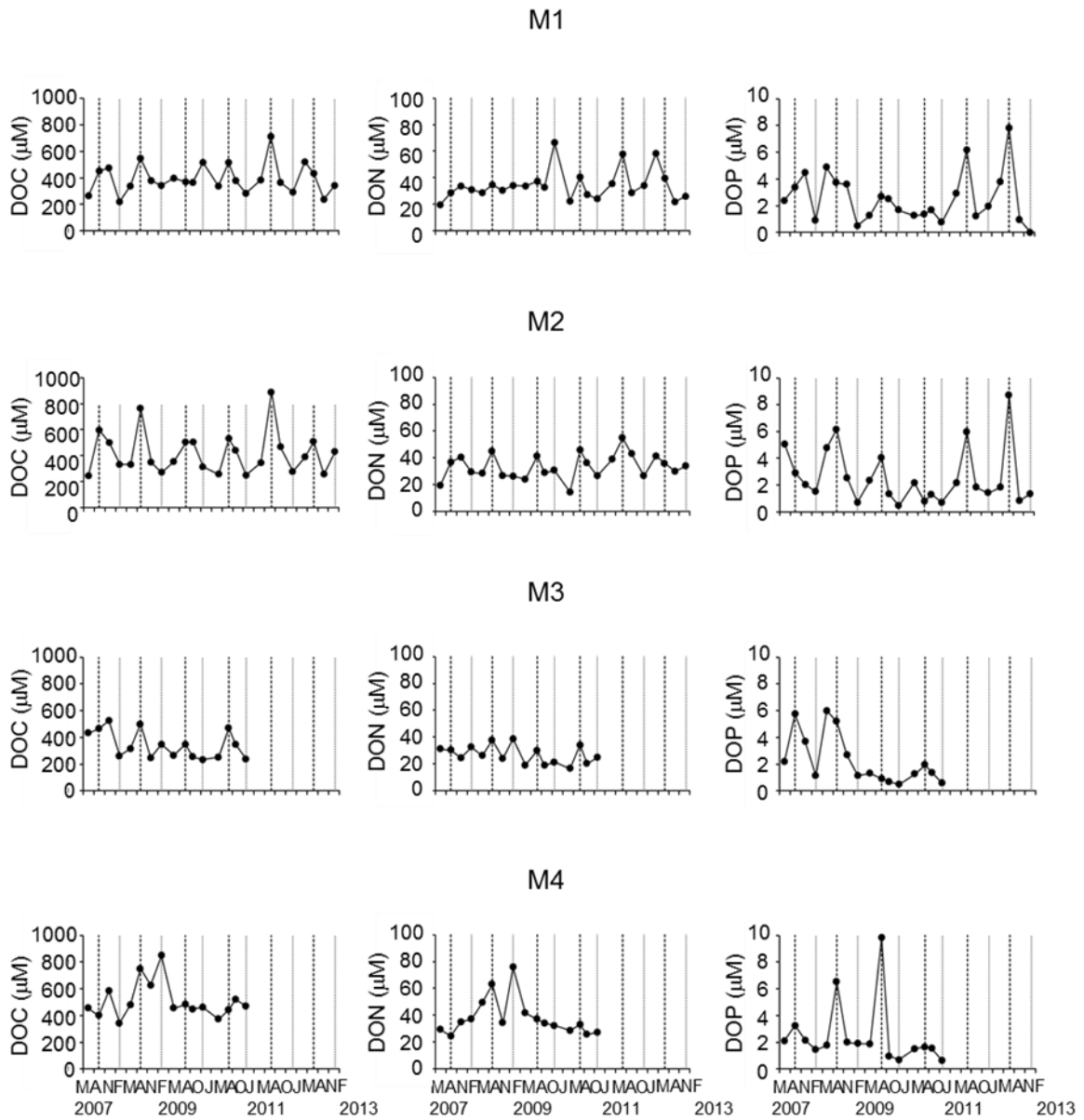


Fig. 4-10 Seasonal variations in pore water DOC, DON, and DOP concentrations in the uppermost layer of sediment cores at stations M1, M2, M3, and M4. The dashed lines indicate August, and the fine dashed lines indicate January/February.

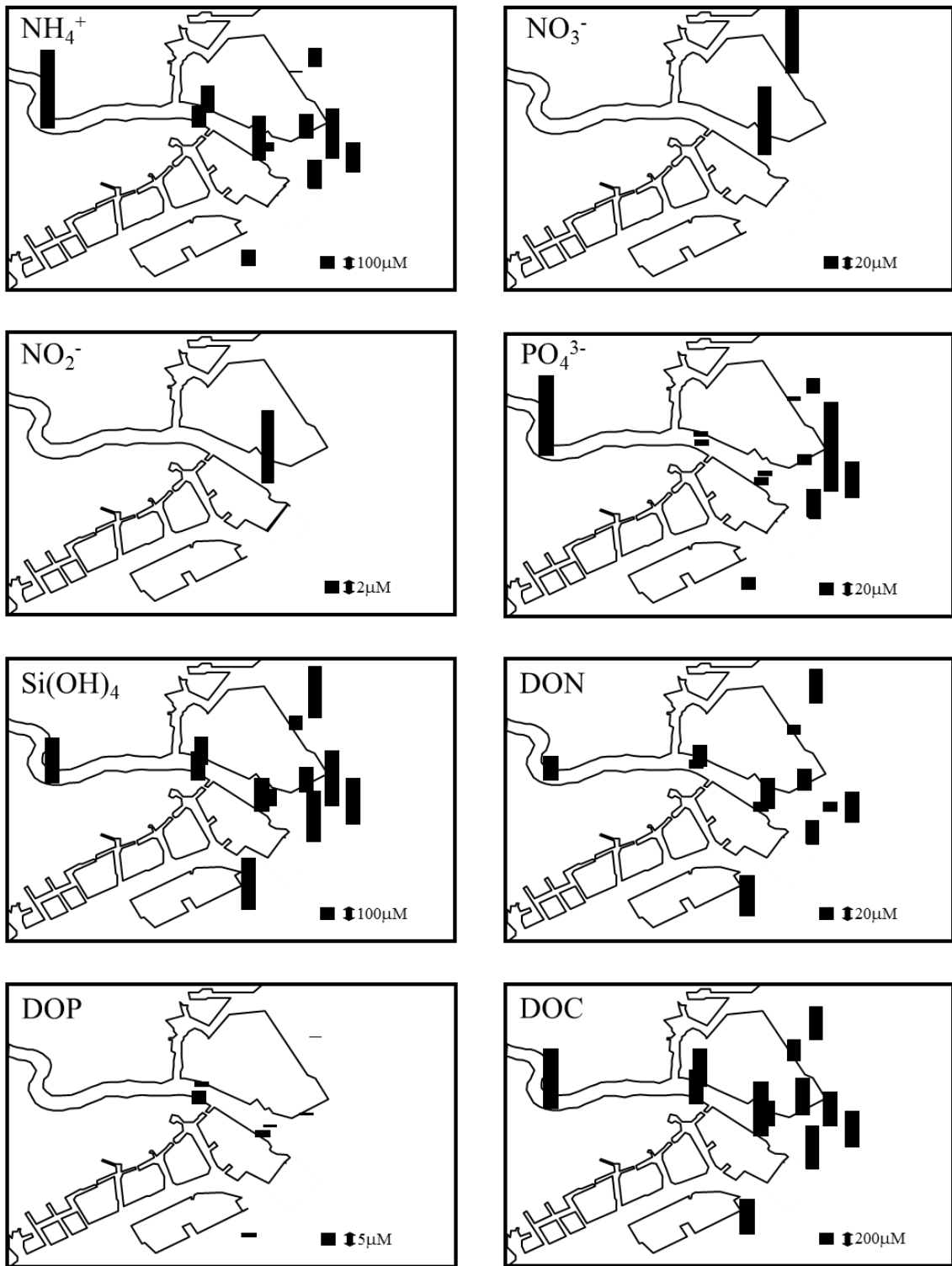


Fig. 4-11 Spatial variations in pore water DOM and nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment core in May 2006.

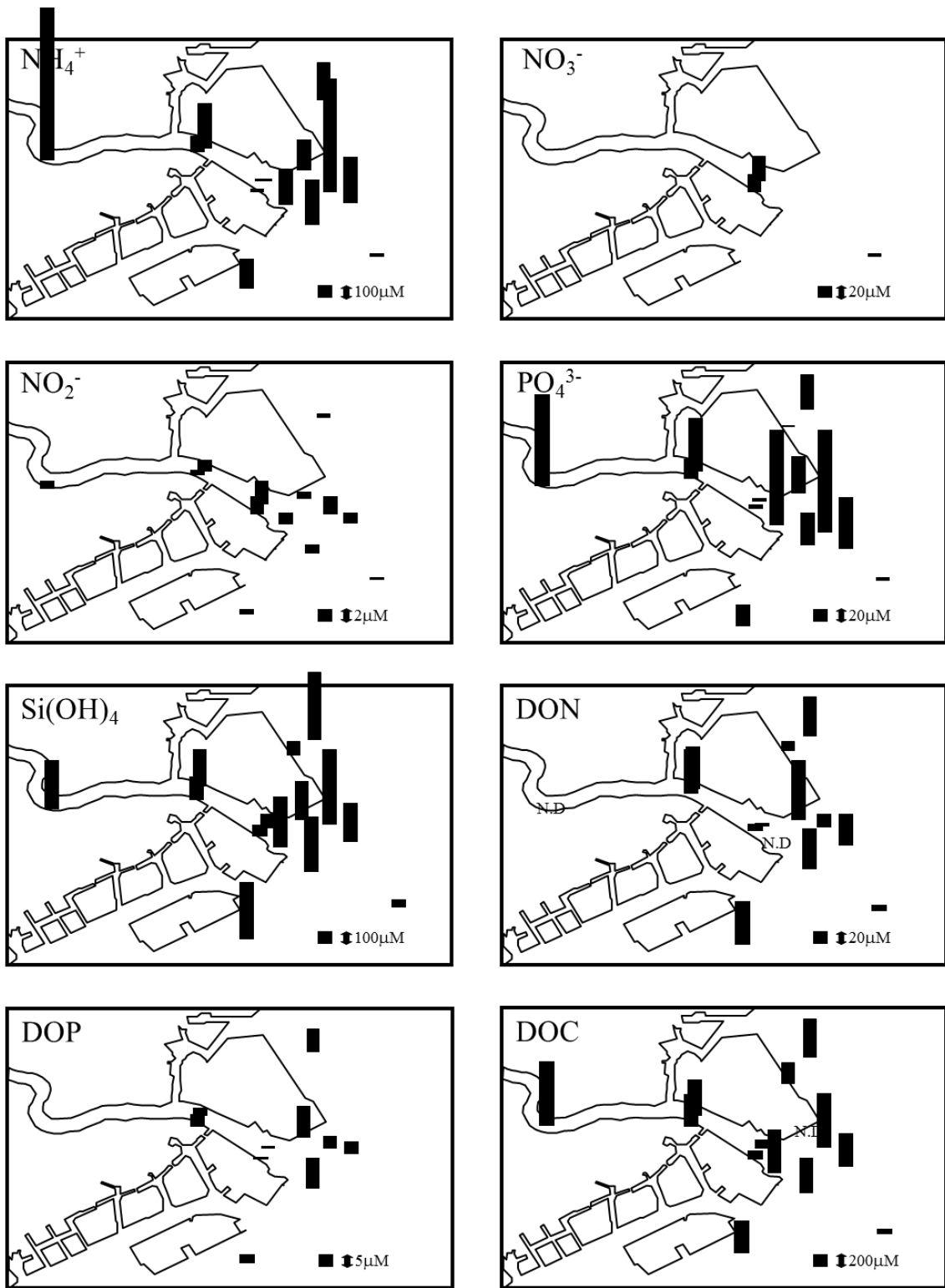


Fig. 4-12 Spatial variations in pore water DOM and nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment core in August 2006.

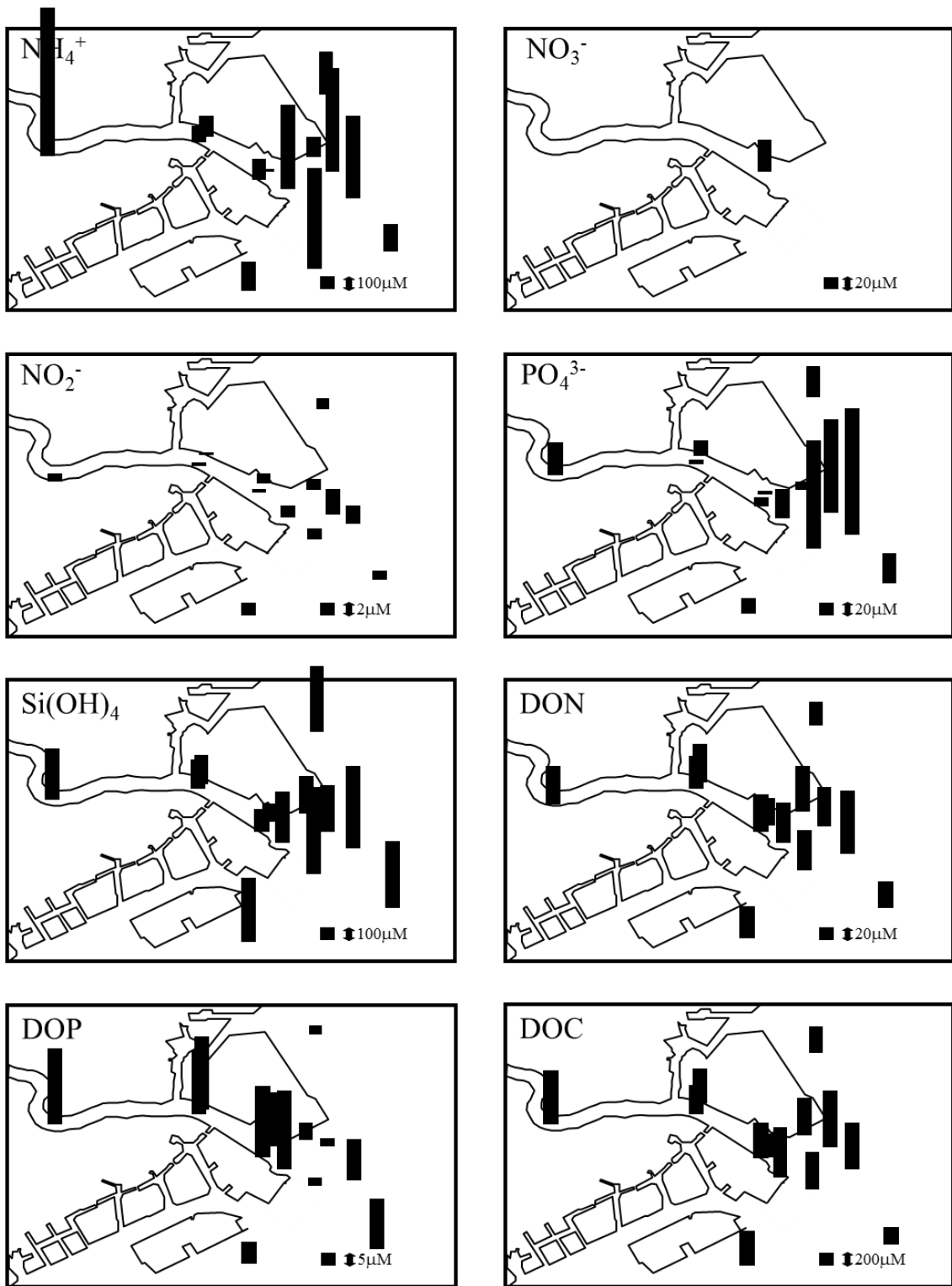


Fig. 4-13 Spatial variations in pore water DOM and nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment core in October 2006 (Flood).

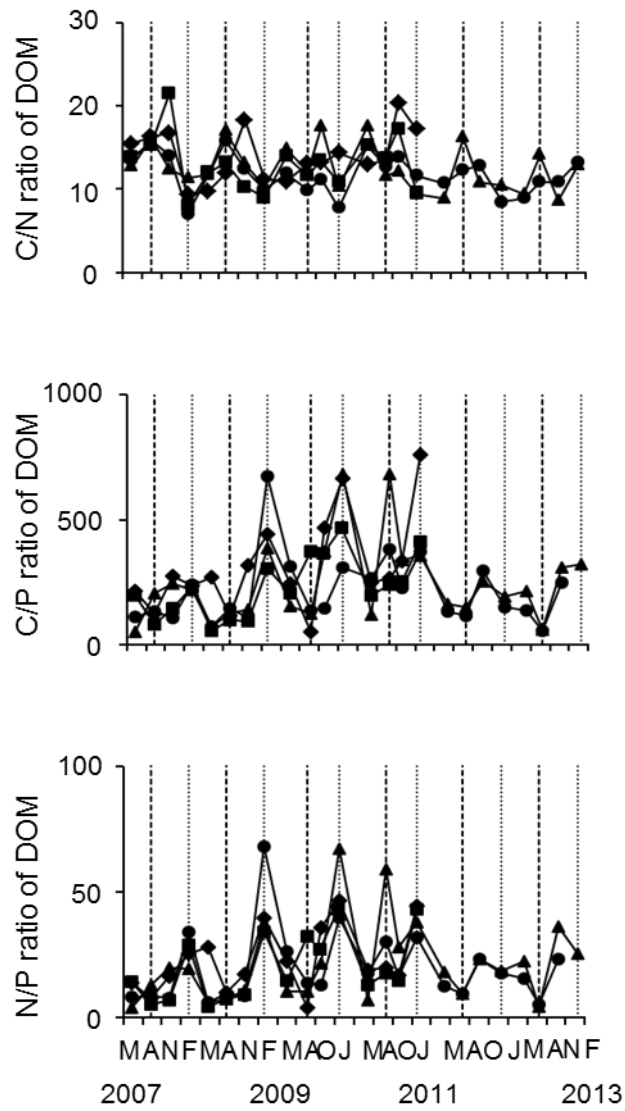


Fig. 4-14 Seasonal variations in the C/N, C/P, and N/P ratios of pore water DOM in the uppermost layer of sediment cores at stations M1, M2, M3, and M4. The dashed lines indicate August, and the fine dashed lines indicate January/February.

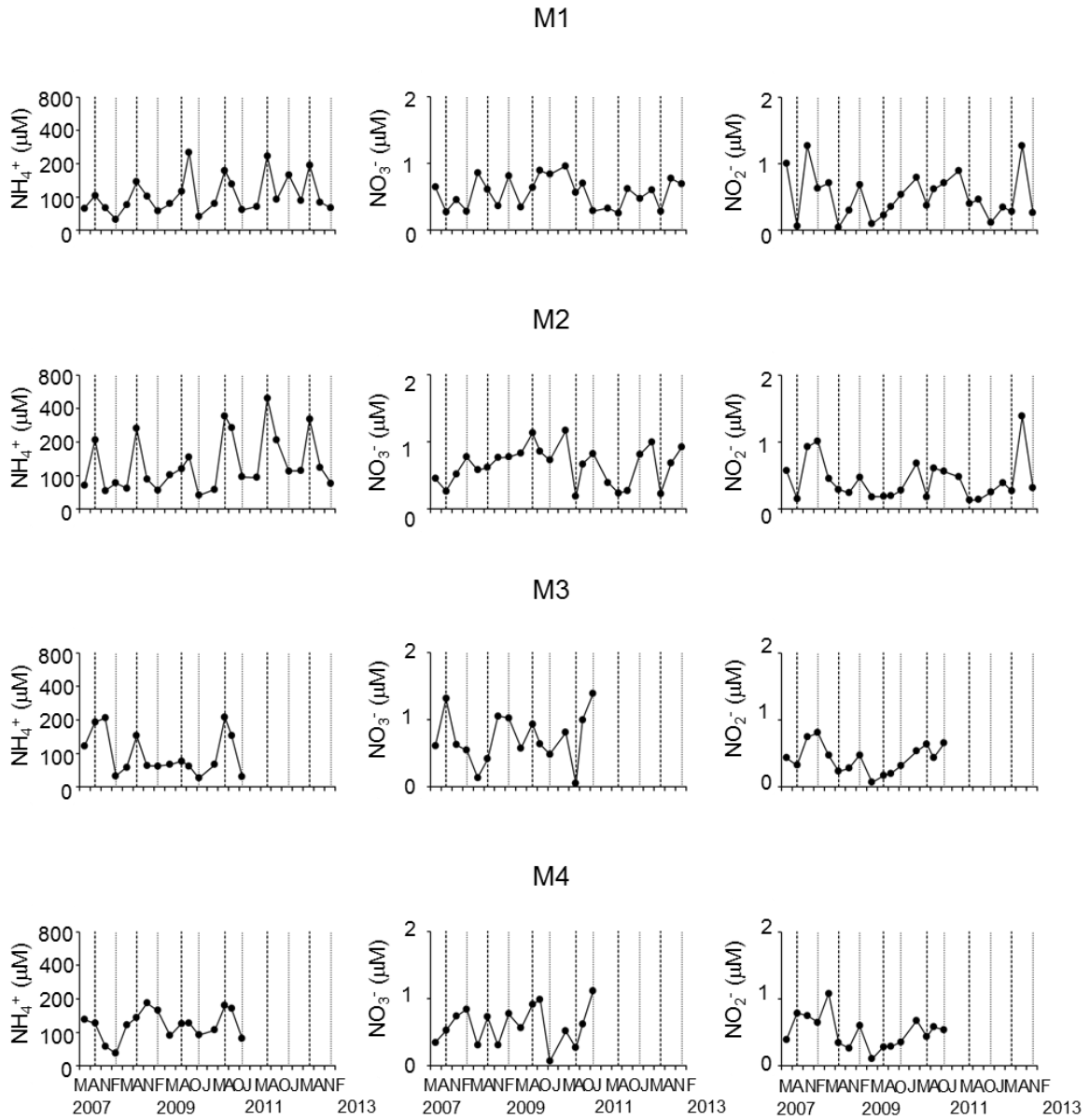


Fig. 4-15 Seasonal variations in pore water ammonium, nitrate and nitrite concentrations in the uppermost layer of sediment cores at stations M1, M2, M3, and M4. The dashed lines indicate August, and the fine dashed lines indicate January/February.

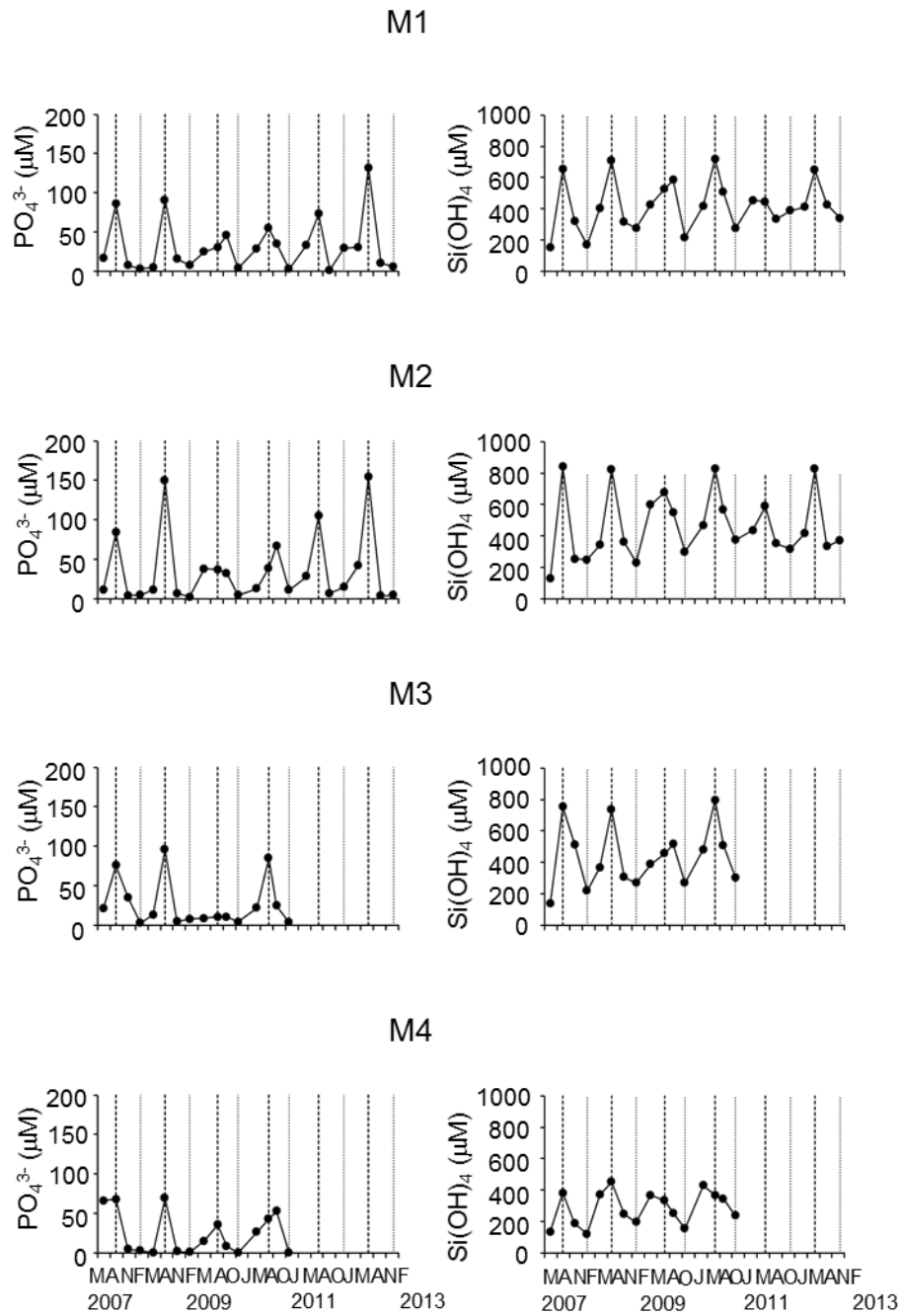


Fig. 4-16 Seasonal variations in pore water phosphate and silicic acid concentrations in the uppermost layer of sediment cores at stations M1, M2, M3, and M4. The dashed lines indicate August, and the fine dashed lines indicate January/February.

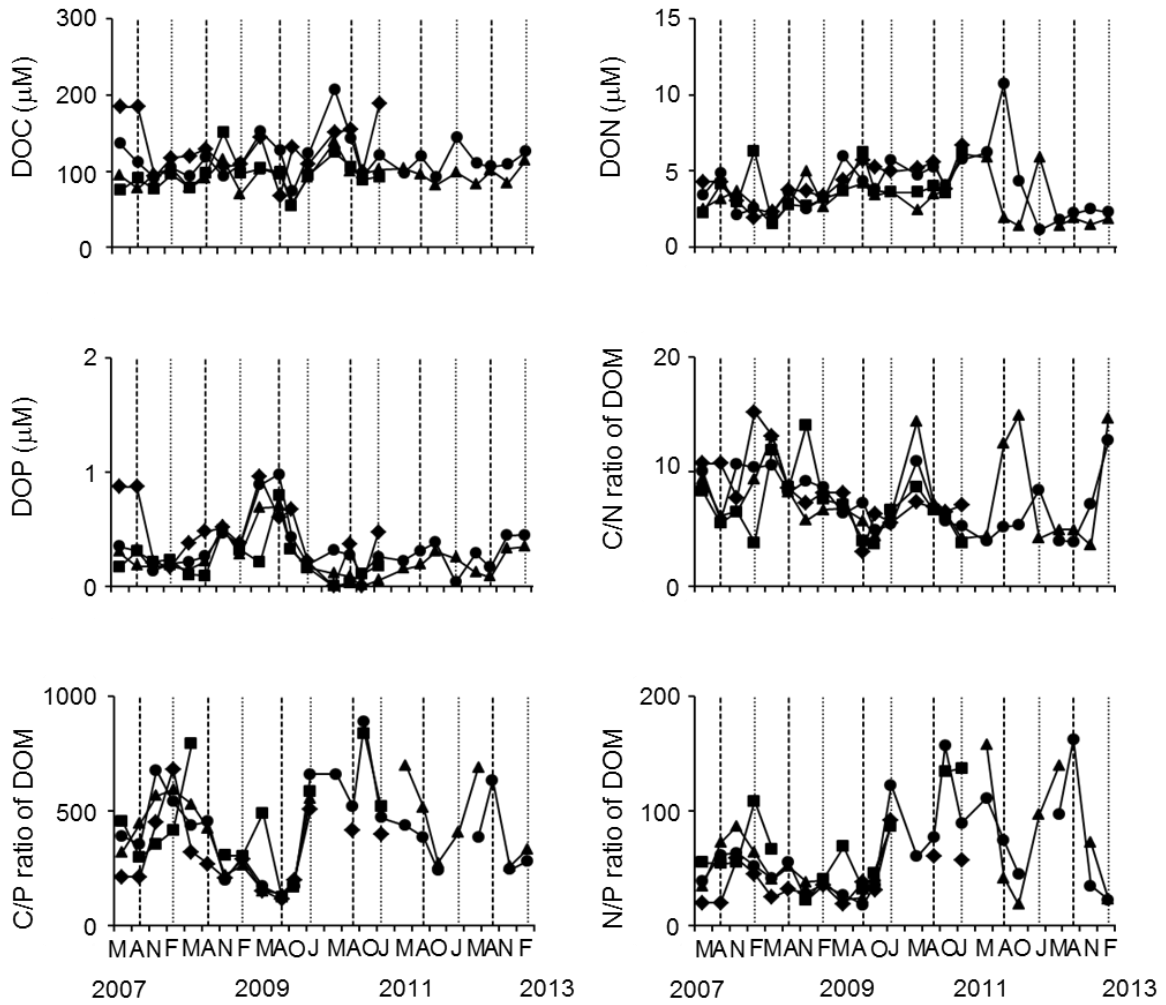


Fig. 4-17 Seasonal variations in DOC, DON, and DOP concentrations, and C/N, C/P, and N/P ratios of DOM in overlying water at stations M1 (●), M2 (▲), M3 (■) and M4 (◆). The dashed lines indicate August, and the fine dashed lines indicate January/February.

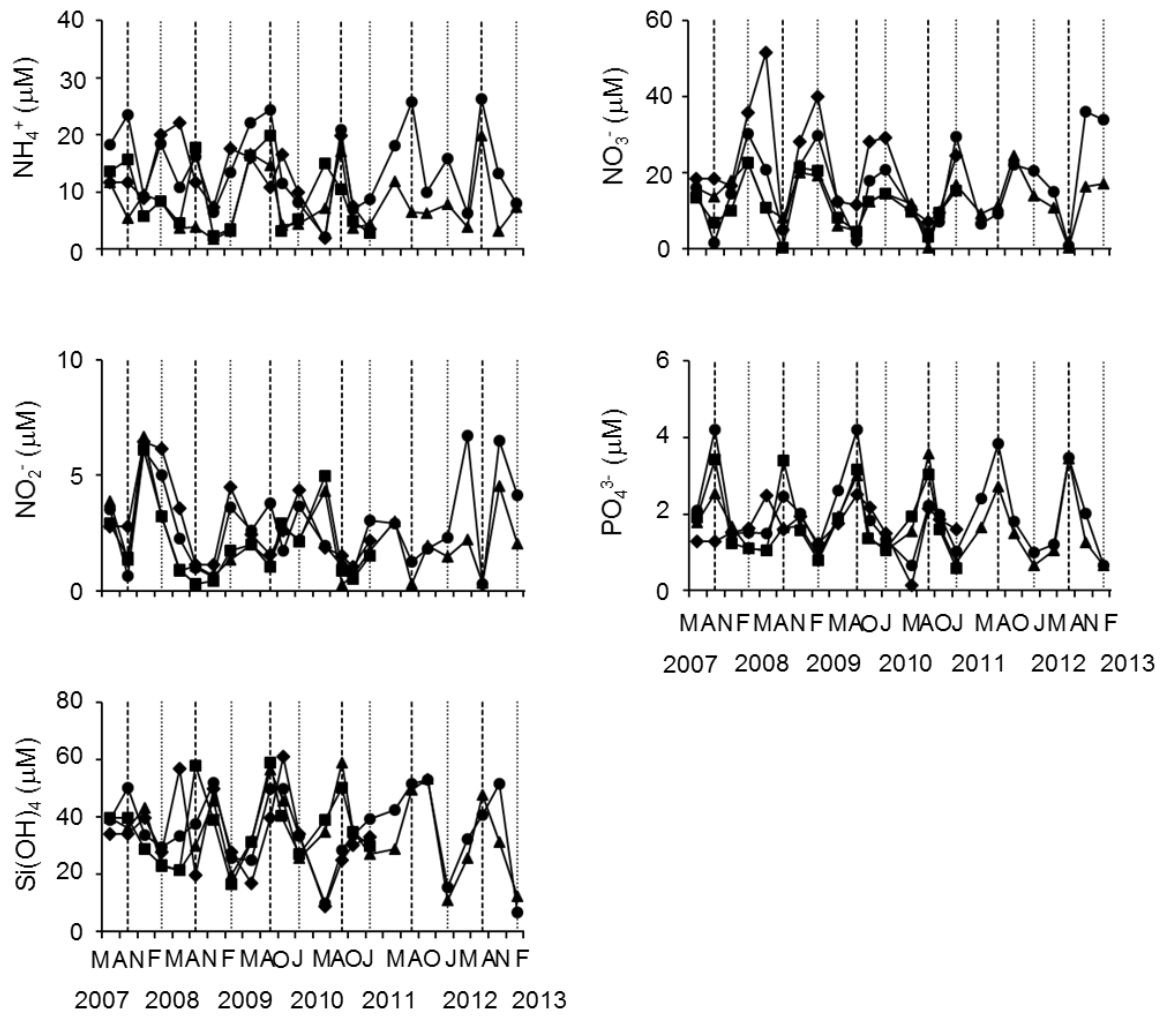


Fig. 4-18 Seasonal variations in ammonium, nitrate, nitrite, phosphate and silicic acid concentrations in overlying water at stations M1 (●), M2 (▲), M3 (■) and M4 (◆). The dashed lines indicate August, and the fine dashed lines indicate January/February.

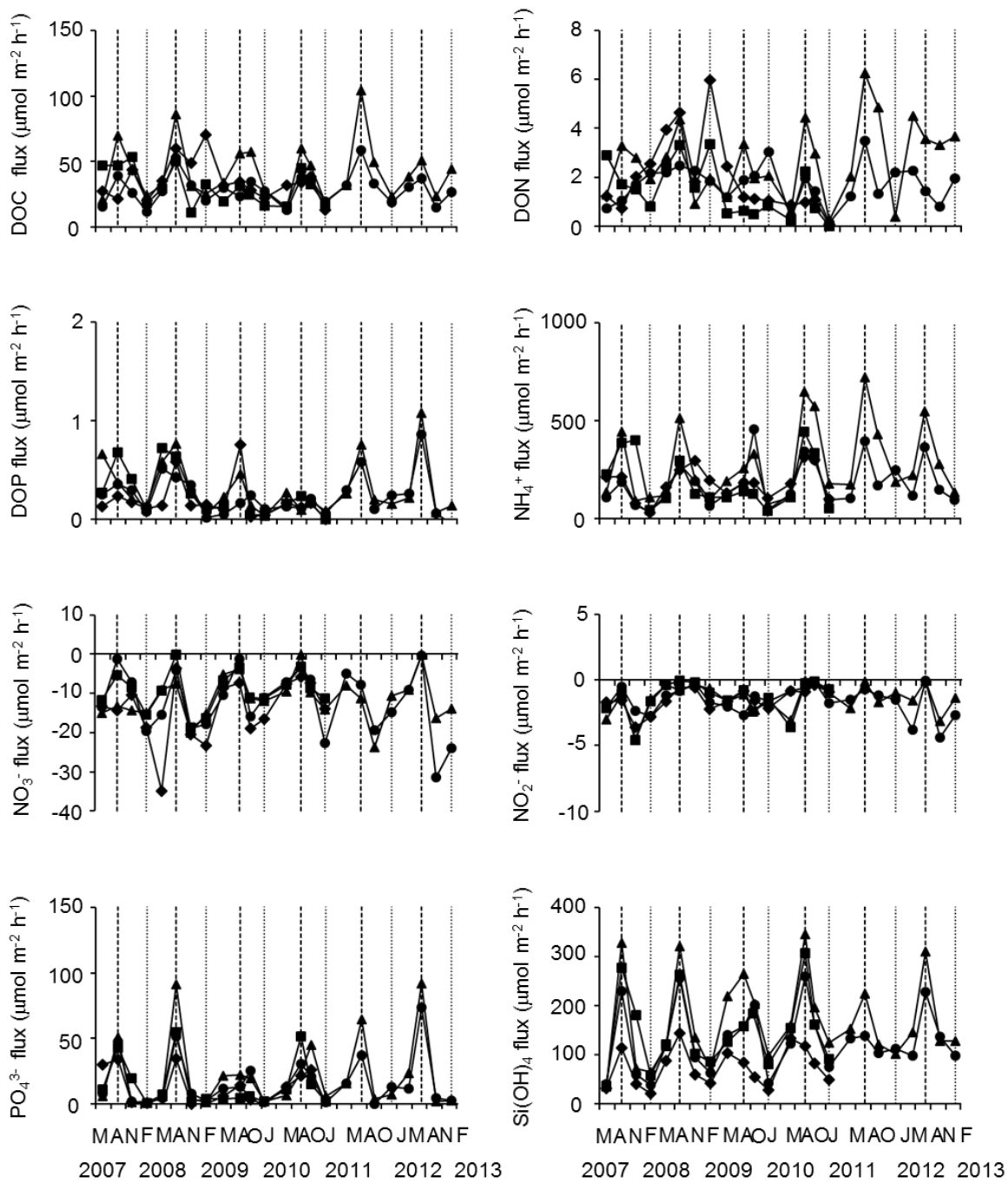


Fig. 4-19 Seasonal variations in DOM and nutrient fluxes at stations M1 (●), M2 (▲), M3 (■) and M4 (◆). The dashed lines indicate August, and the fine dashed lines indicate January/February.

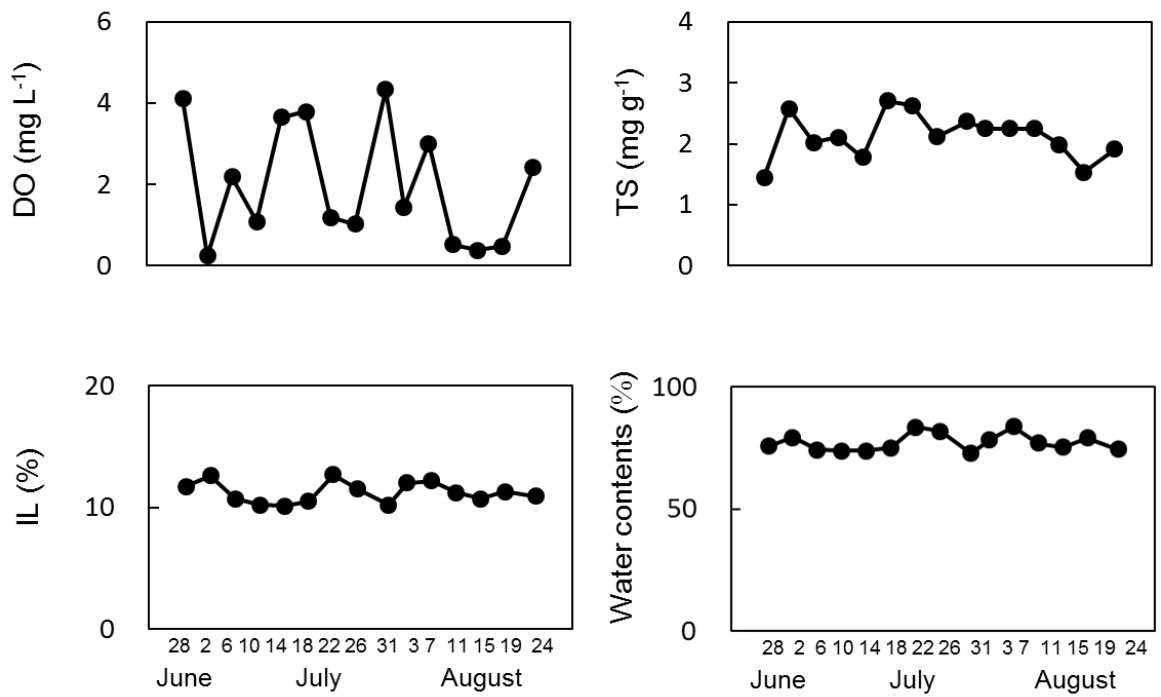


Fig. 4-20 Temporal variations of dissolved oxygen (DO) concentration in overlying water, total sulfide (TS), ignition loss (IL), and water contents in sediments at station H1 during 28 June 2010 and 24 August 2010.

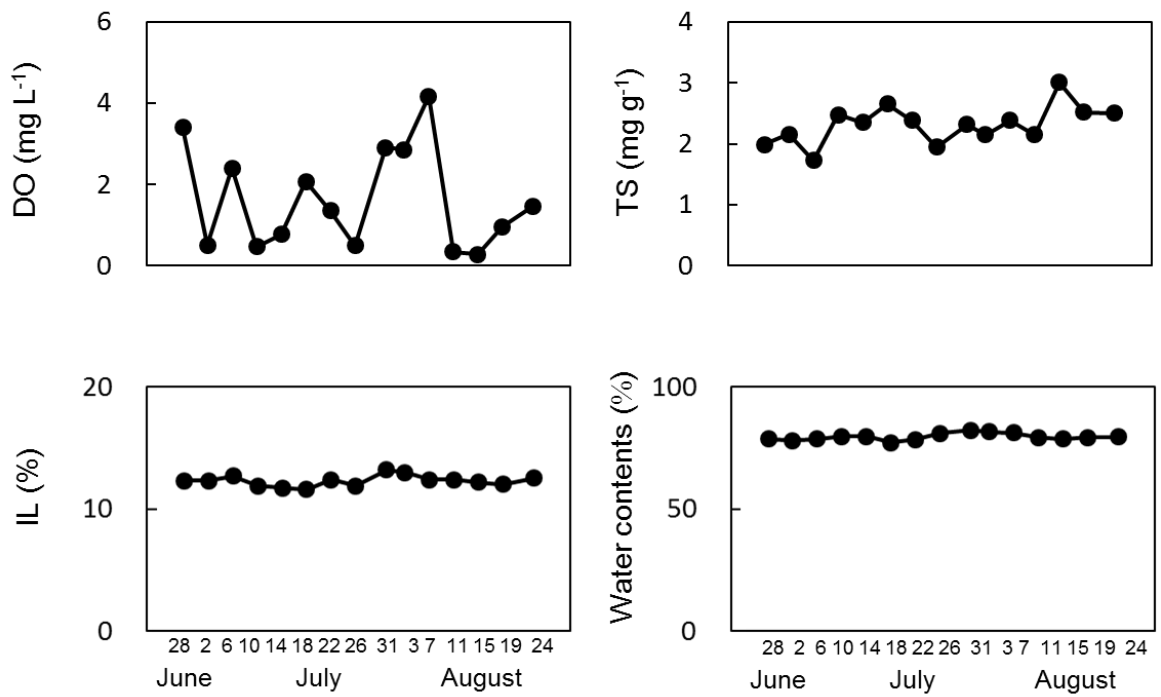


Fig. 4-21 Temporal variations of dissolved oxygen (DO) concentration in overlying water, total sulfide (TS), ignition loss (IL), and water contents in sediments at station H2 during 28 June 2010 and 24 August 2010.

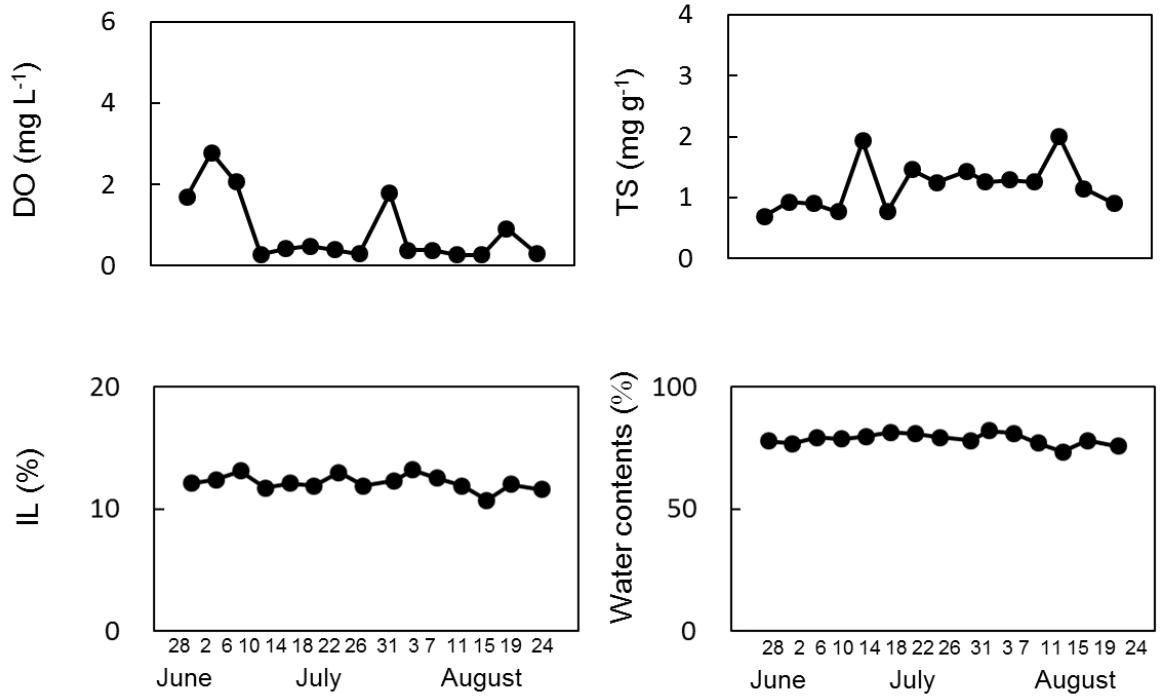


Fig. 4-22 Temporal variations of dissolved oxygen (DO) concentration in overlying water, total sulfide (TS), ignition loss (IL), and water contents in sediments at station H3 during 28 June 2010 and 24 August 2010.

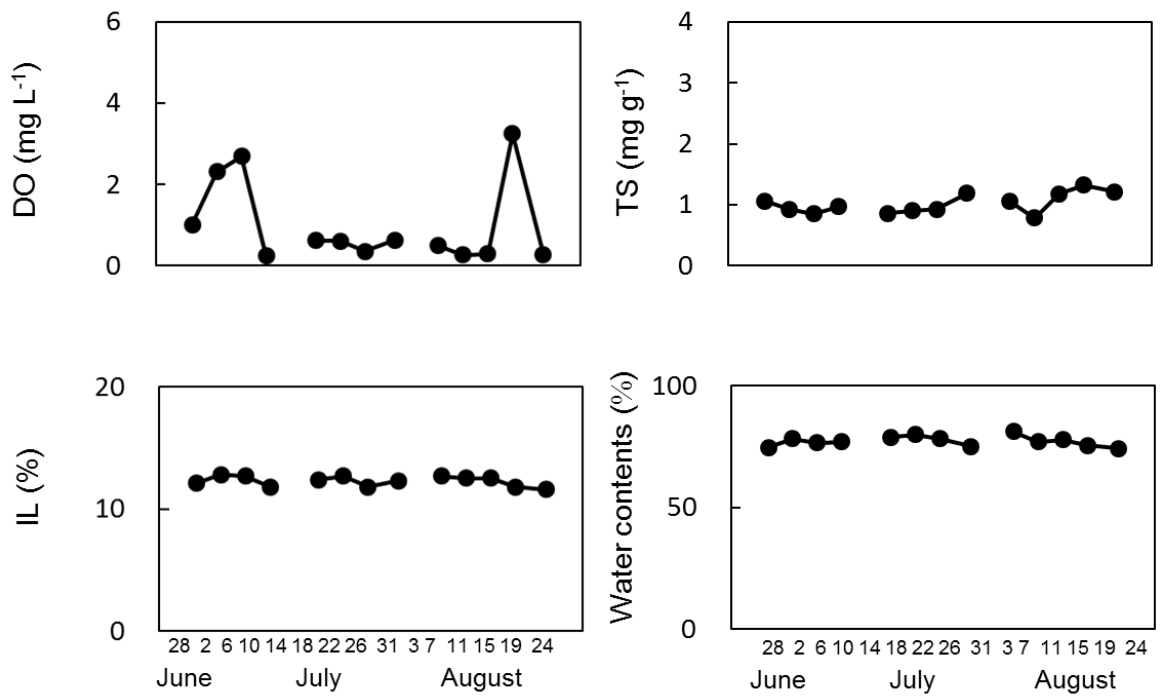


Fig. 4-23 Temporal variations of dissolved oxygen (DO) concentration in overlying water, total sulfide (TS), ignition loss (IL), and water contents in sediments at station H4 during 28 June 2010 and 24 August 2010.

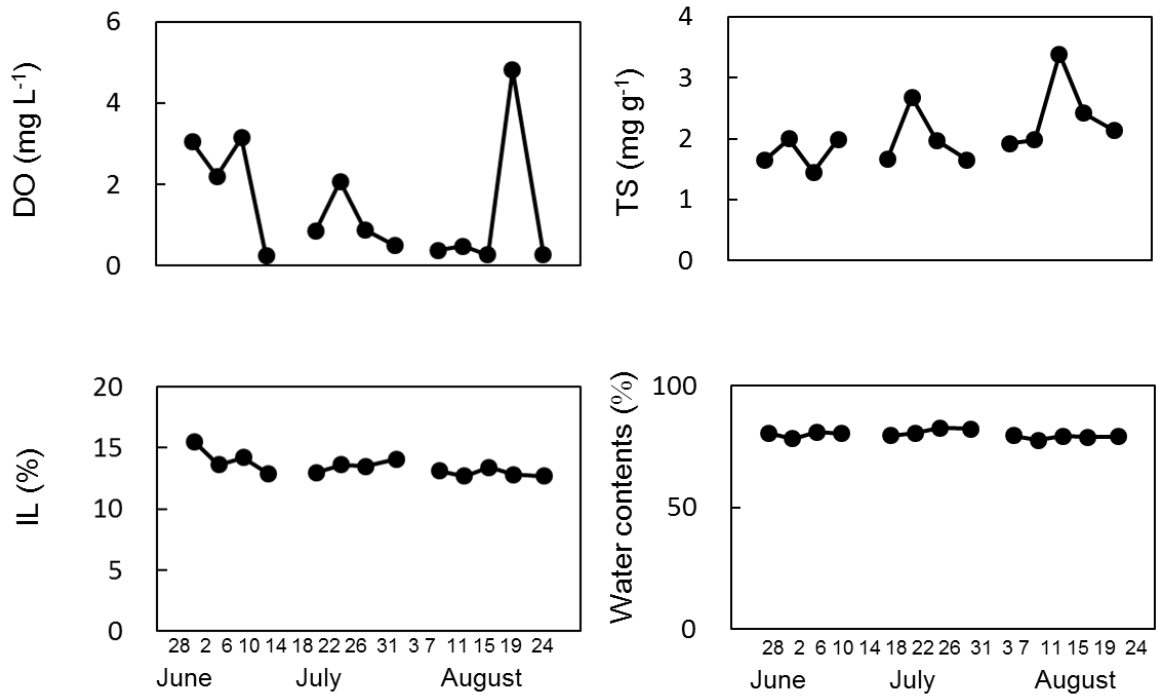


Fig. 4-24 Temporal variations of dissolved oxygen (DO) concentration in overlying water, total sulfide (TS), ignition loss (IL), and water contents in sediments at station H5 during 28 June 2010 and 24 August 2010.

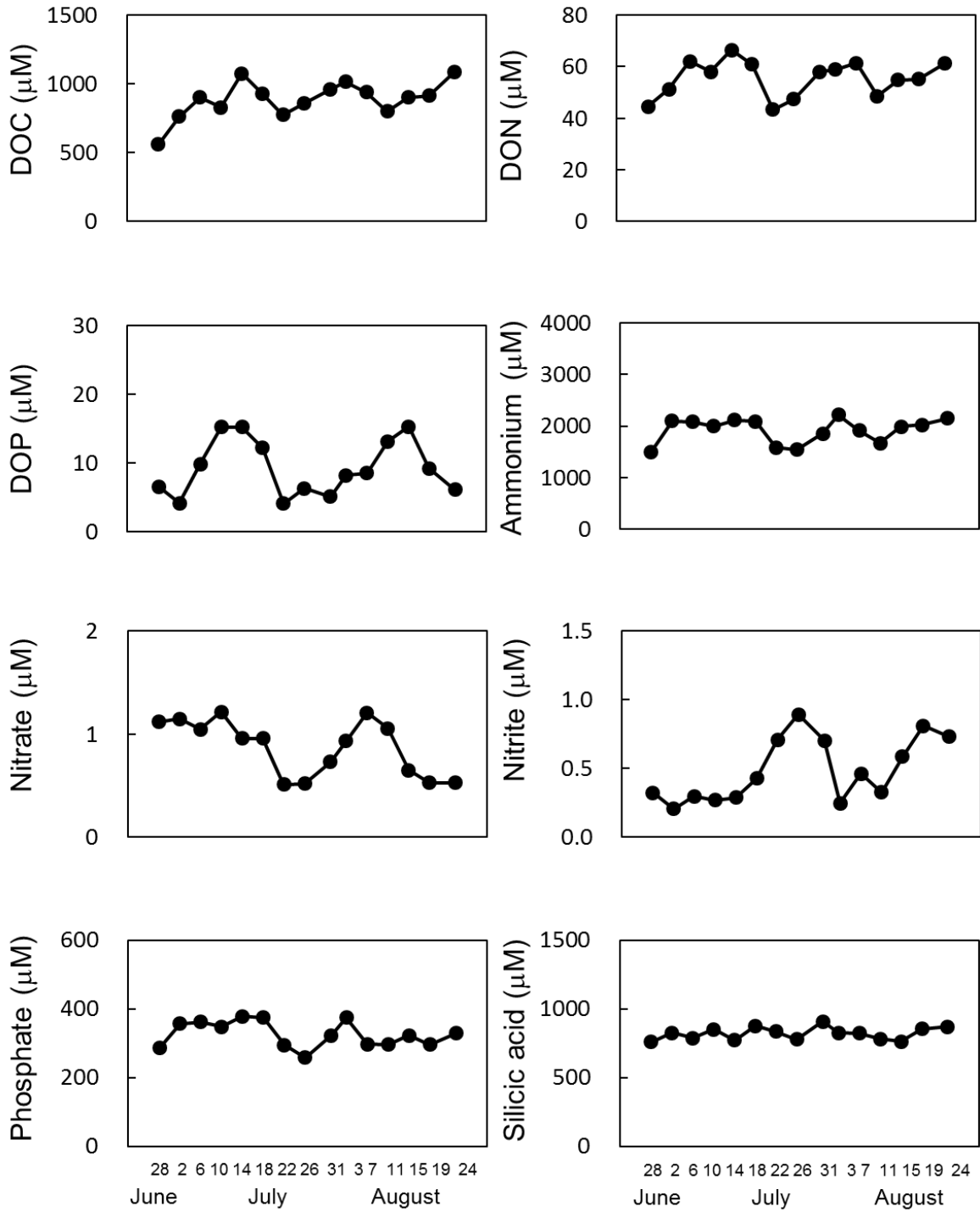


Fig. 4-25 Temporal variations of DOM and nutrient concentrations at station H1

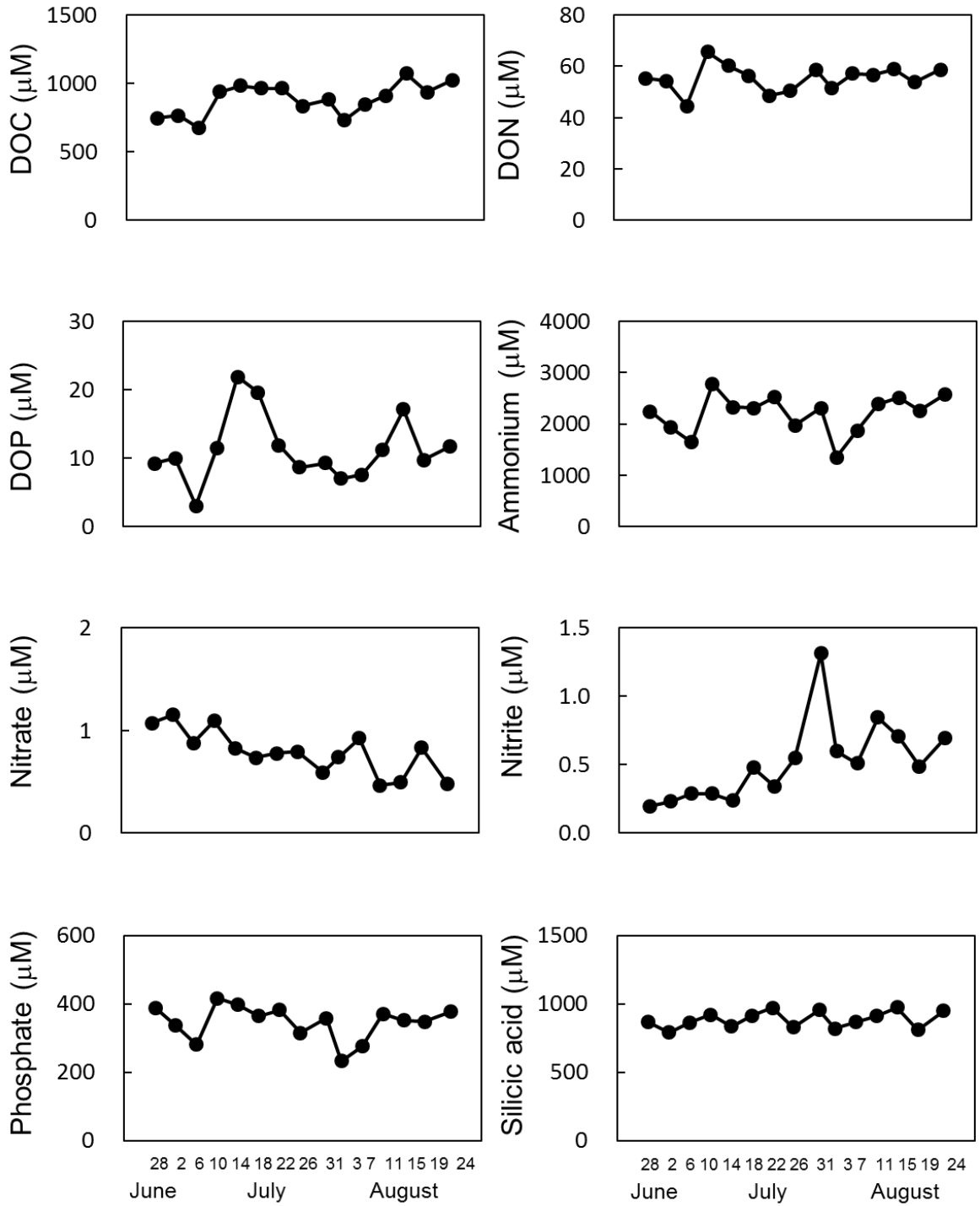


Fig. 4-26 Temporal variations of DOM and nutrient concentrations at station H2

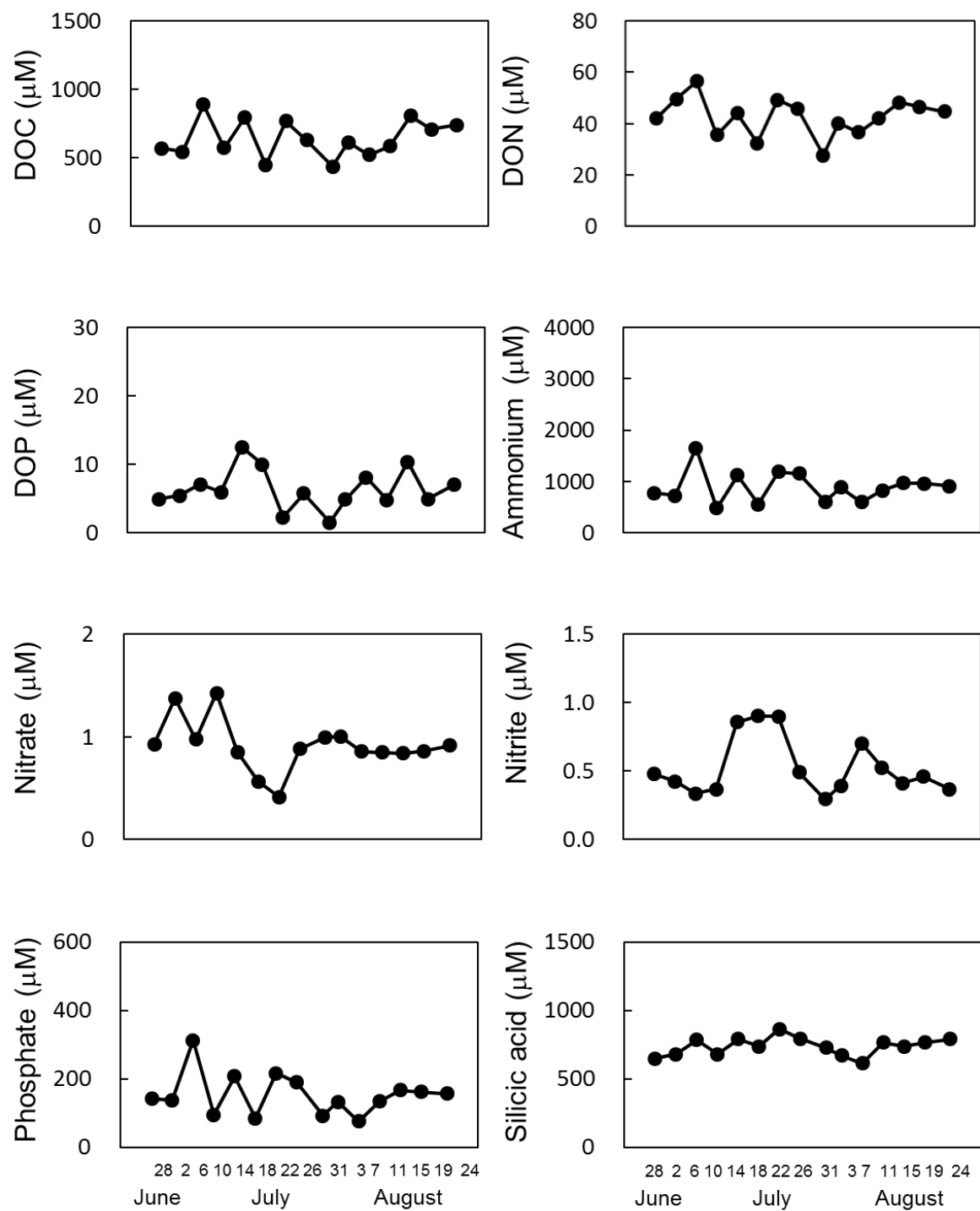


Fig. 4-27 Temporal variations of DOM and nutrient concentrations at station H3

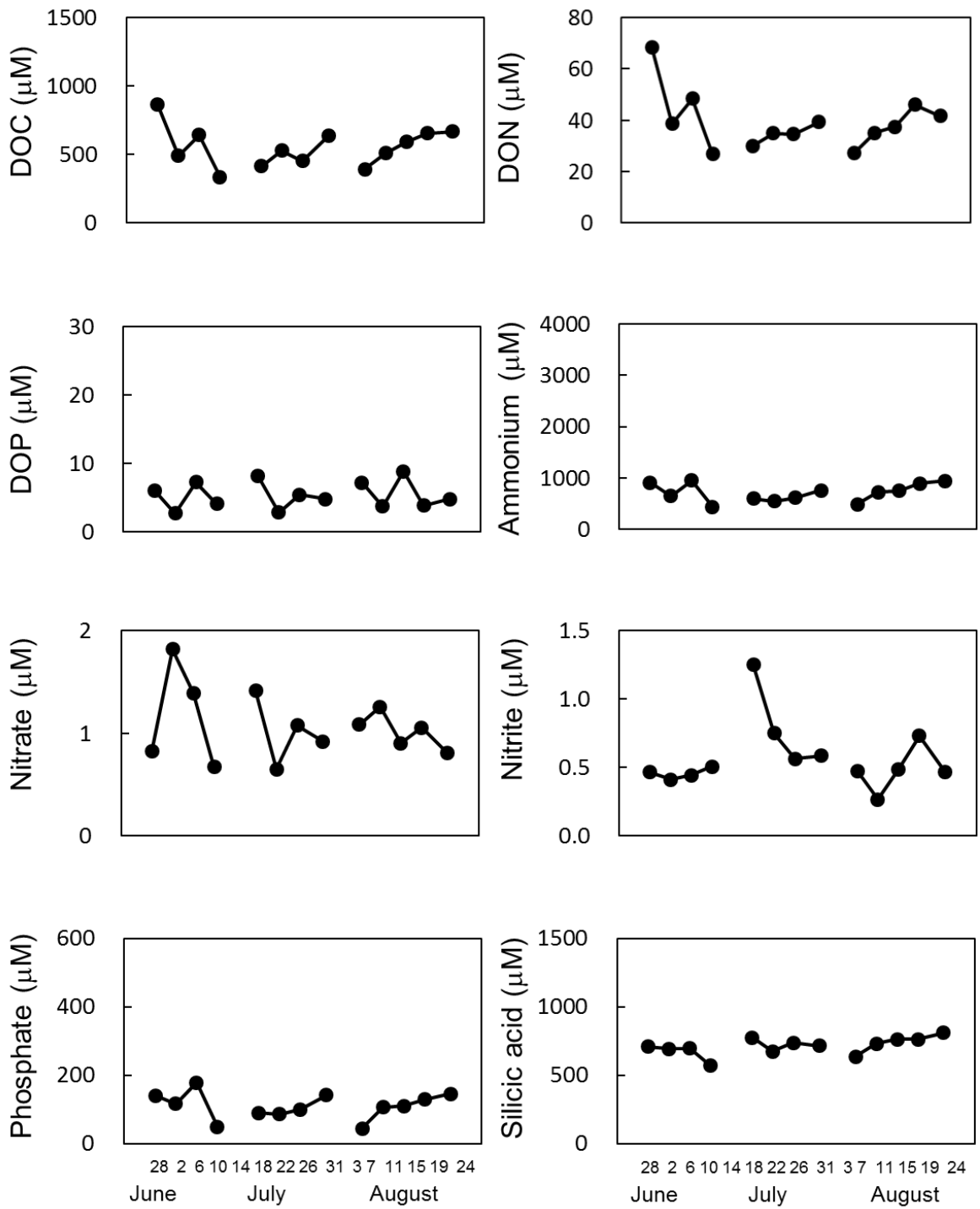


Fig. 4-28 Temporal variations of DOM and nutrient concentrations at station H4

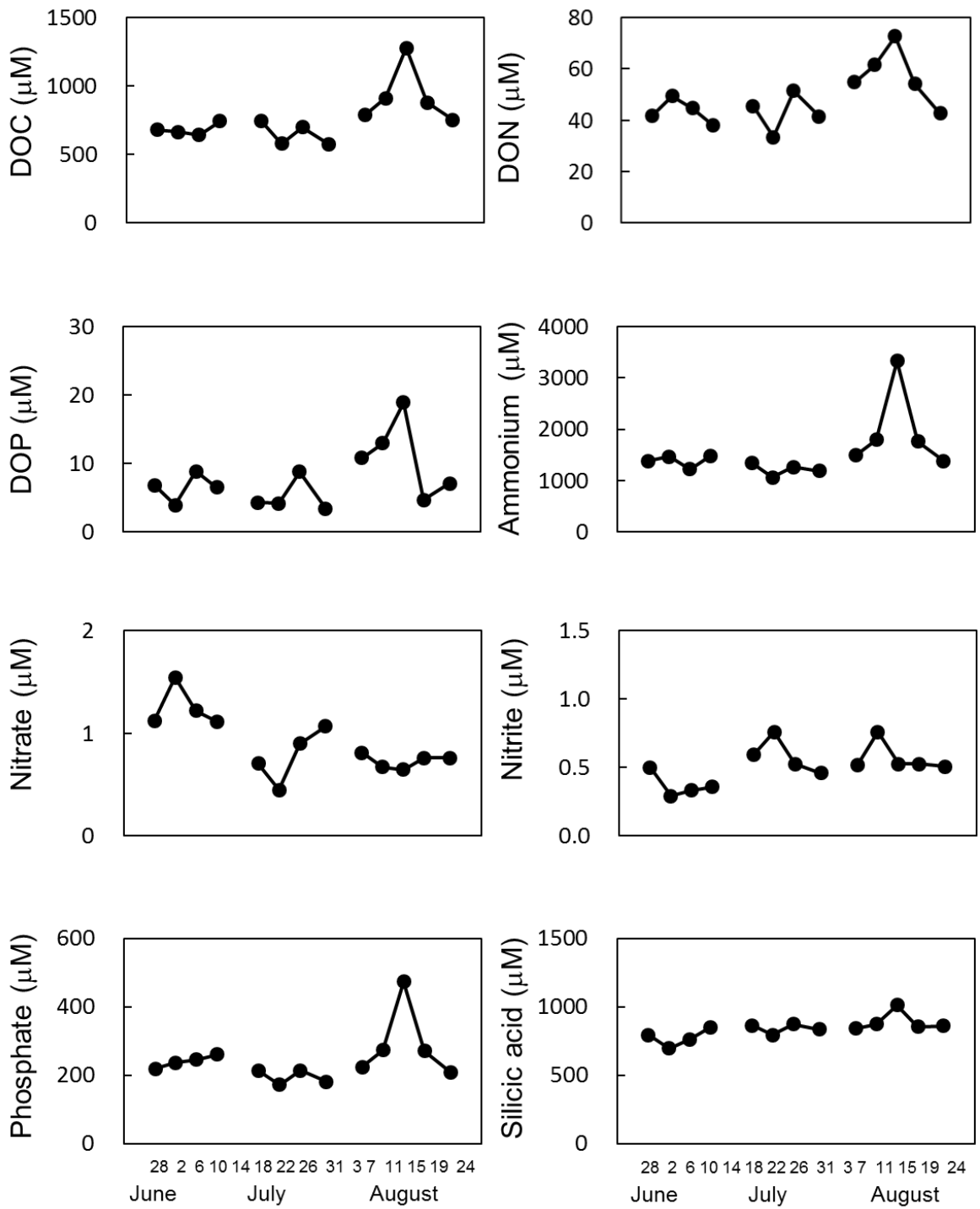


Fig. 4-29 Temporal variations of DOM and nutrient concentrations at station H5

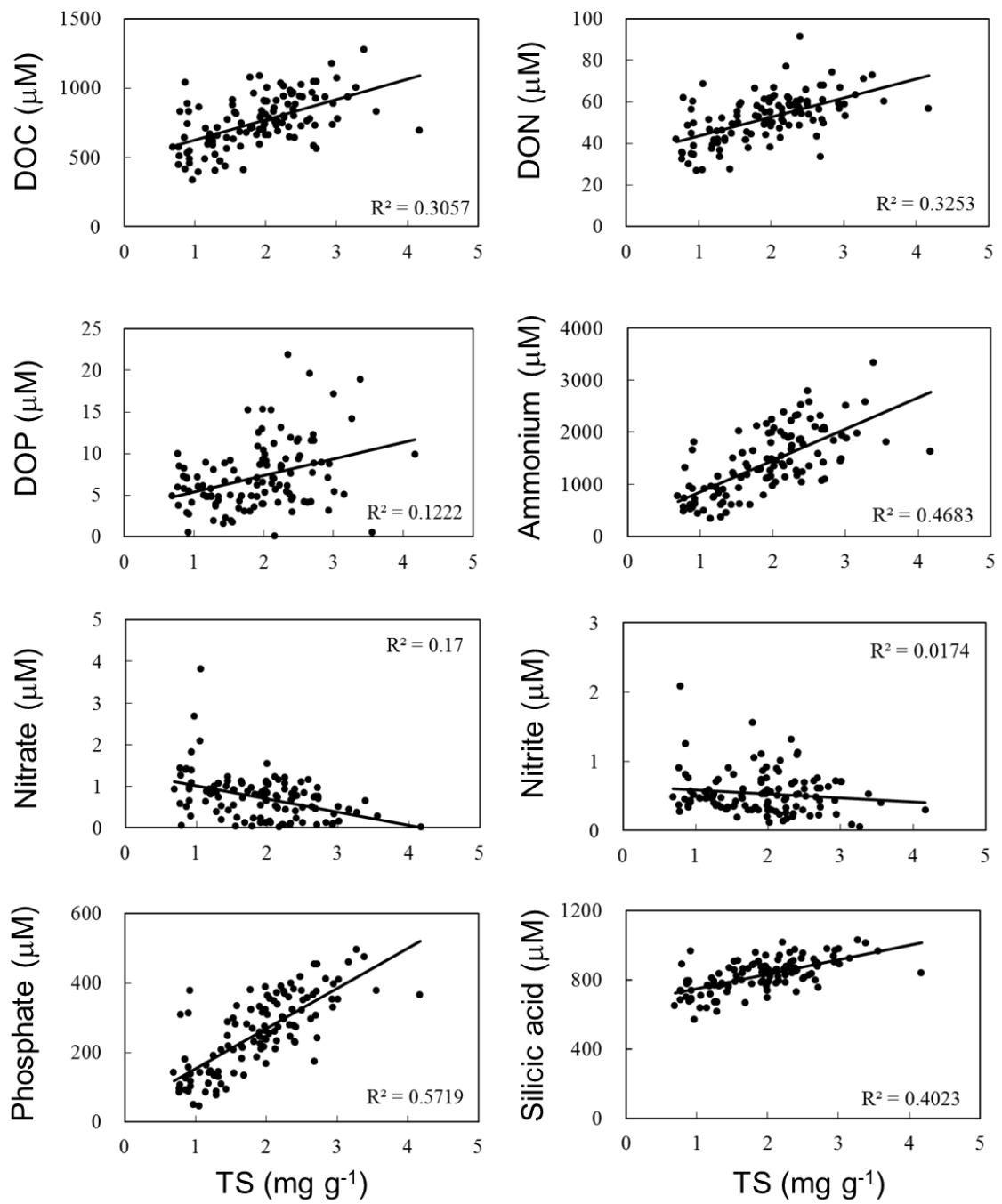


Fig. 4-30 Relationship between total sulfide (TS) of sediment and, DOM and nutrients in pore water

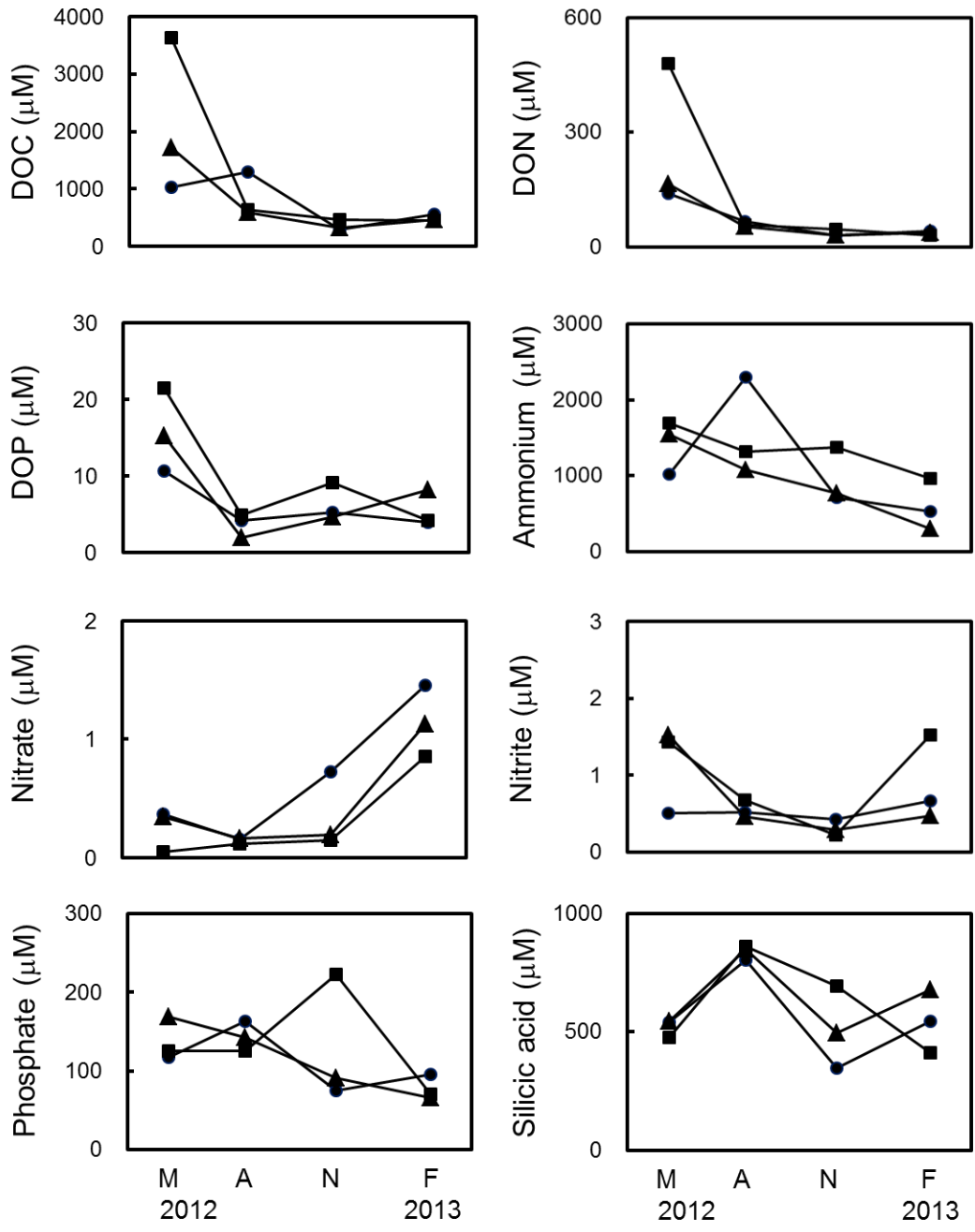


Fig. 4-31 Temporal variations of DOM and nutrient concentrations at station D1-1m (●), D1-3m (▲), and D1-5m (■).

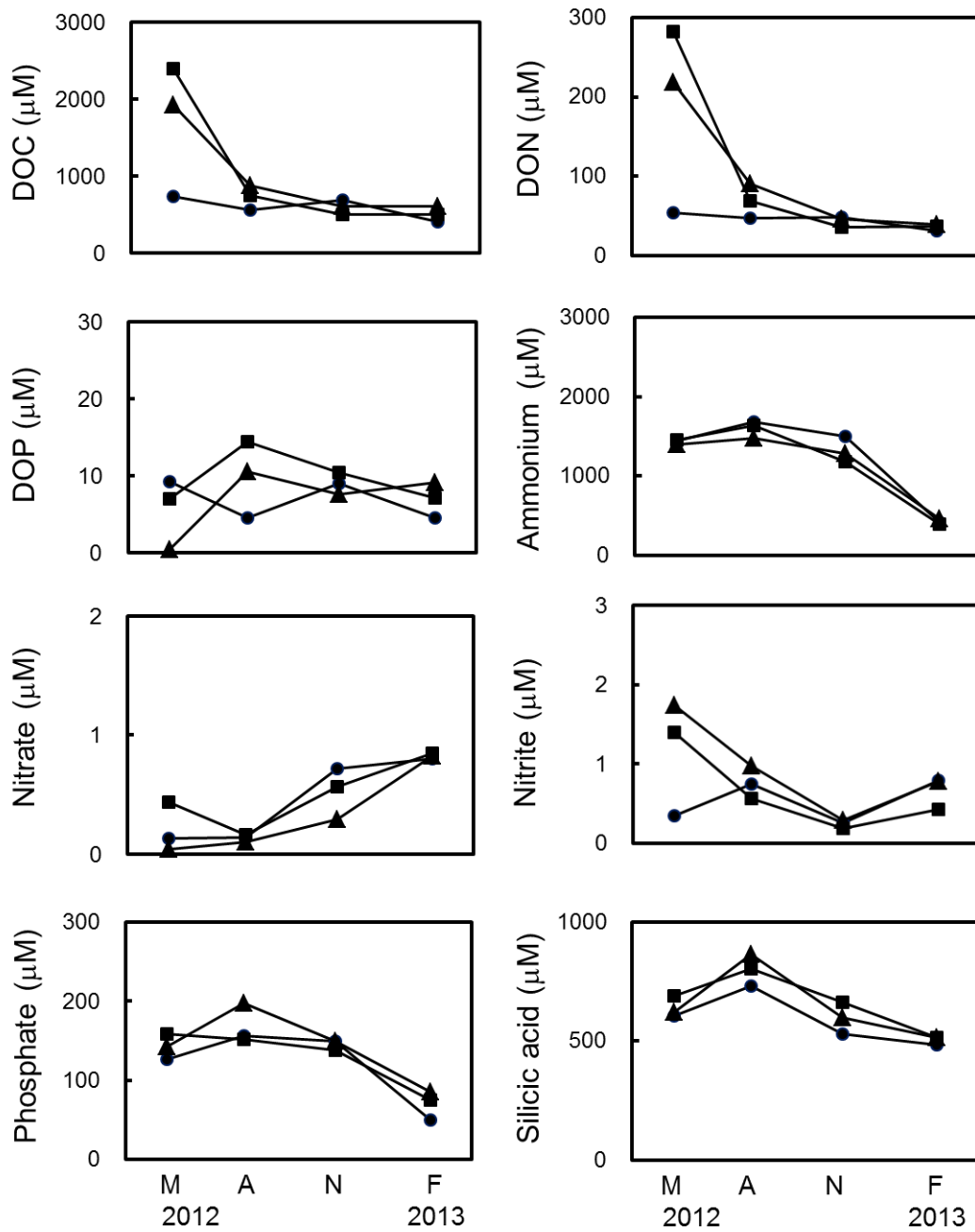


Fig. 4-32 Temporal variations of DOM and nutrient concentrations at station D2-1m (●), D2-3m (▲), and D2-5m (■).

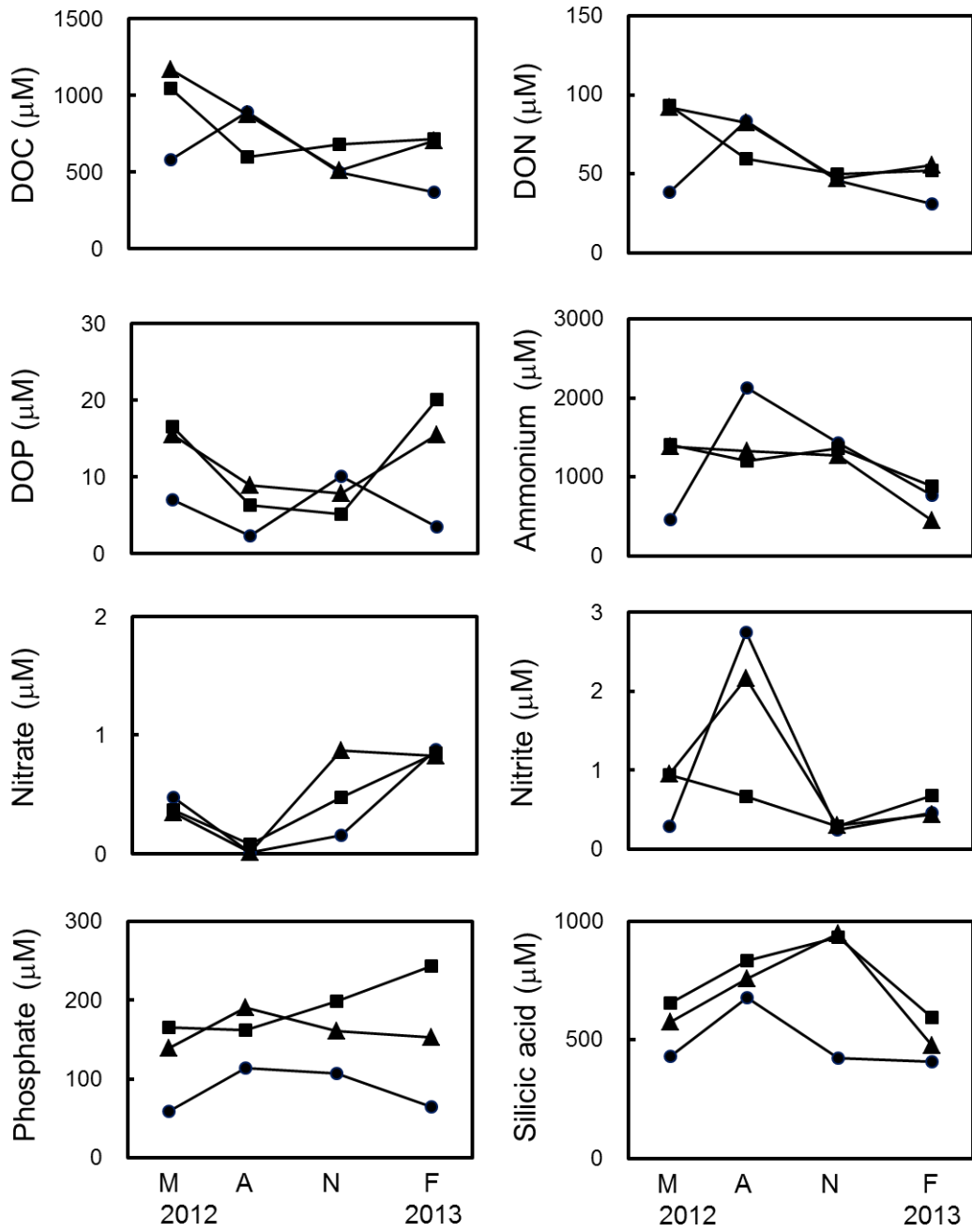


Fig. 4-33 Temporal variations of DOM and nutrient concentrations at station D3-1m

(●), D3-3m (▲), and D3-5m (■).

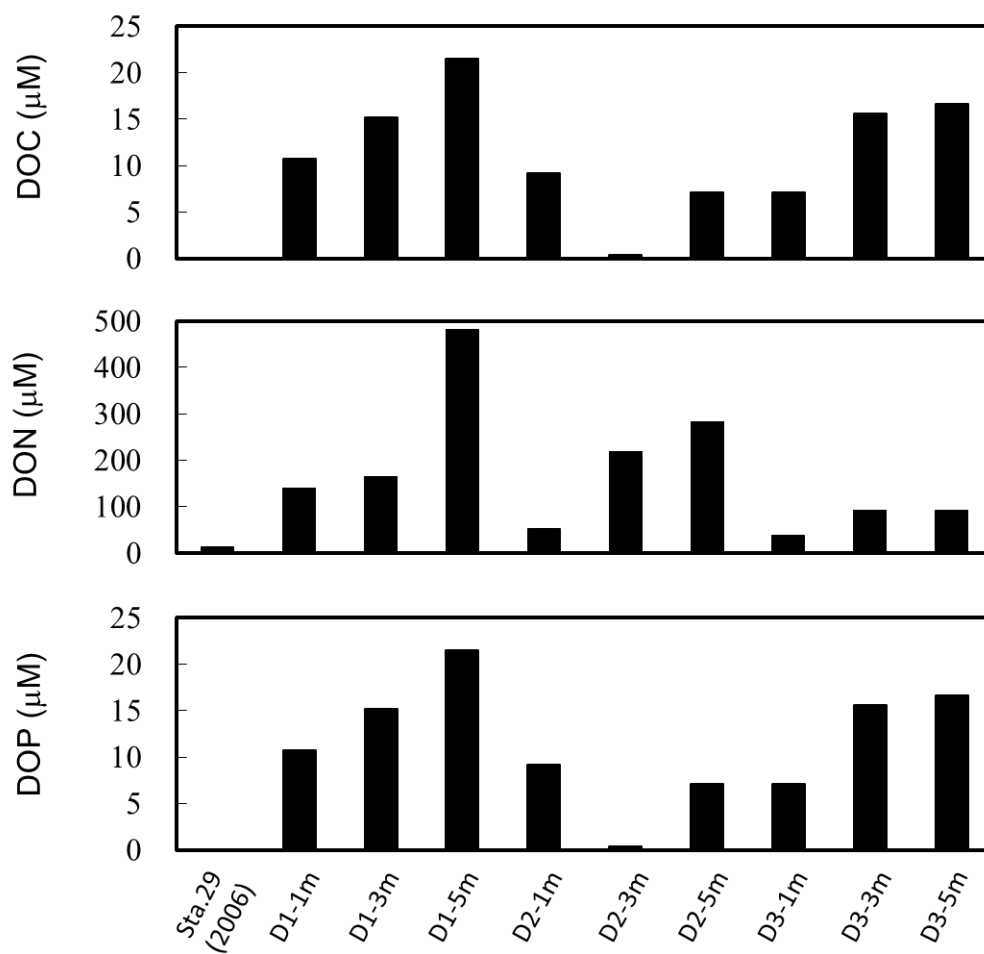


Fig. 4-34 Spatial variations of DOM concentrations in the uppermost layer of sediment cores in spring

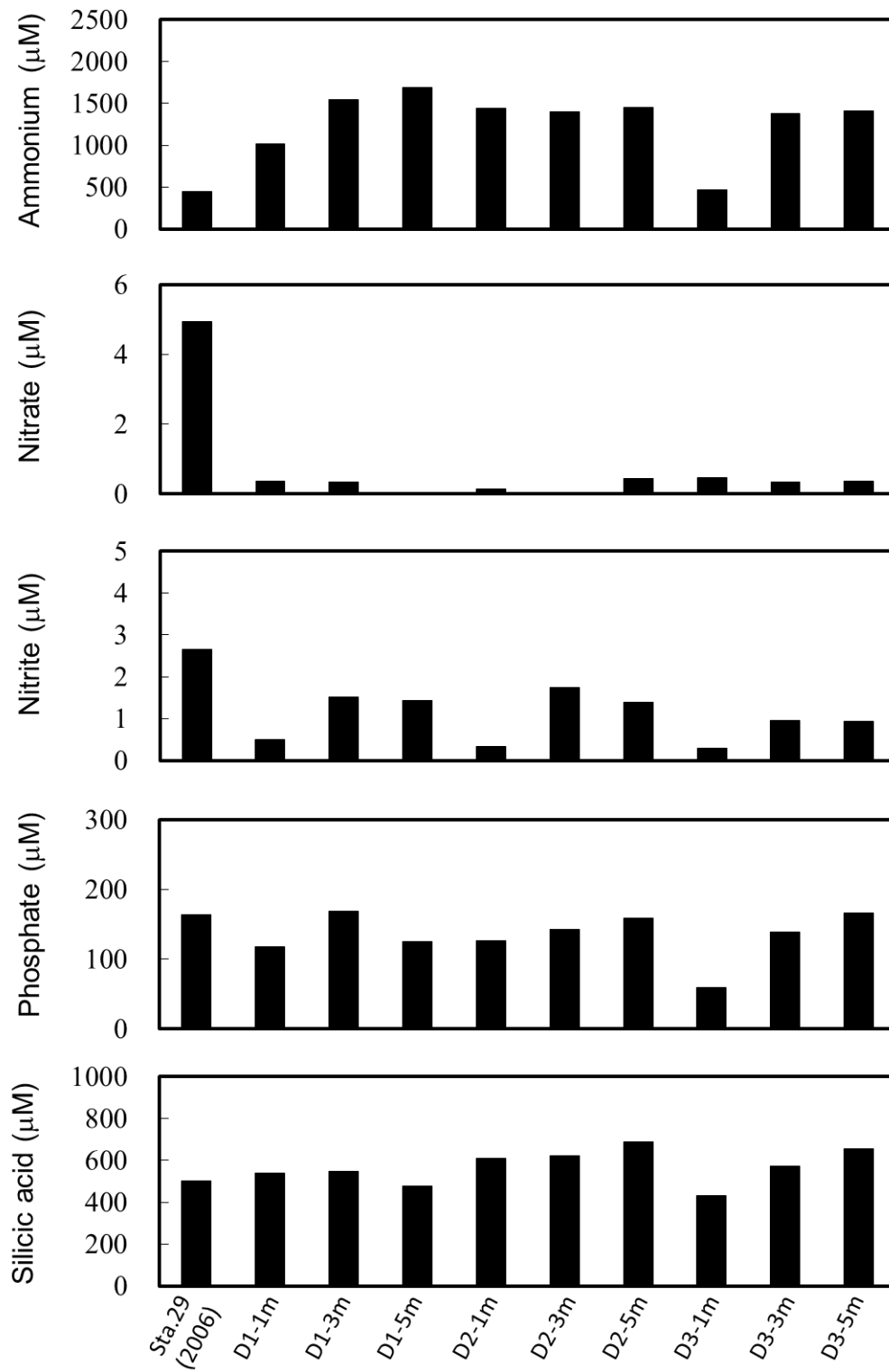


Fig. 4-35 Spatial variations of nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment cores in spring

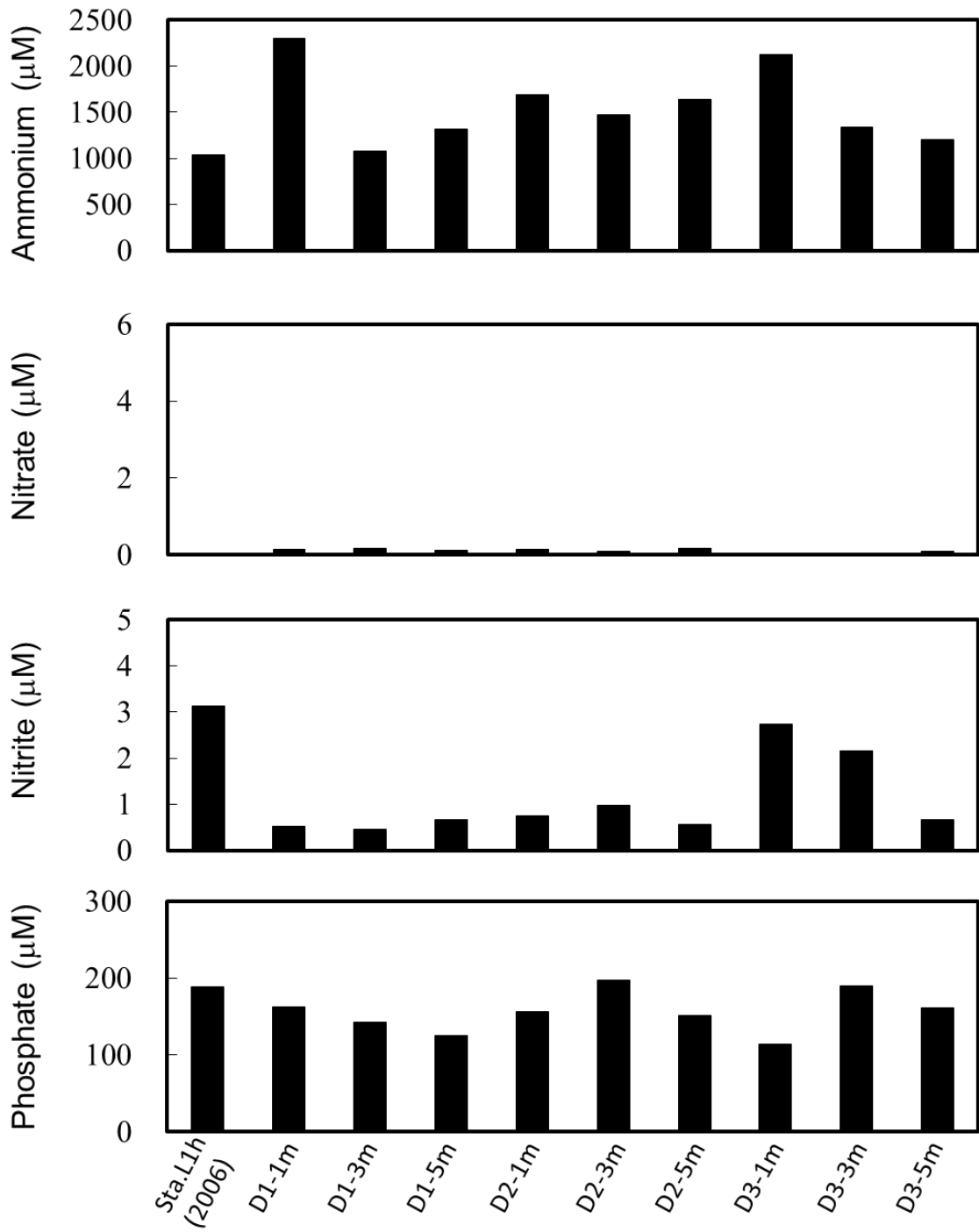


Fig. 4-36 Spatial variations of nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment cores in summer

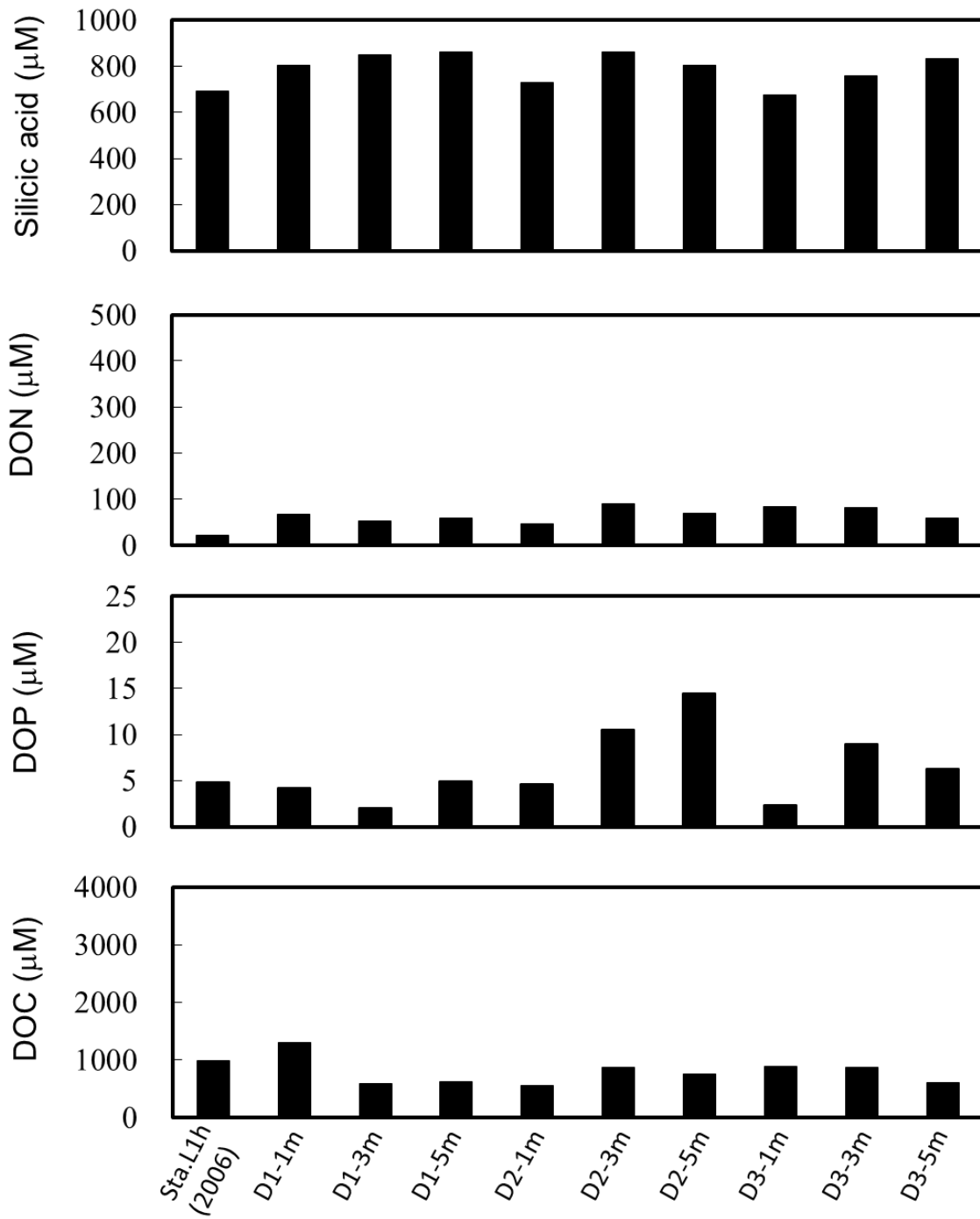


Fig. 4-37 Spatial variations of nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment cores in summer

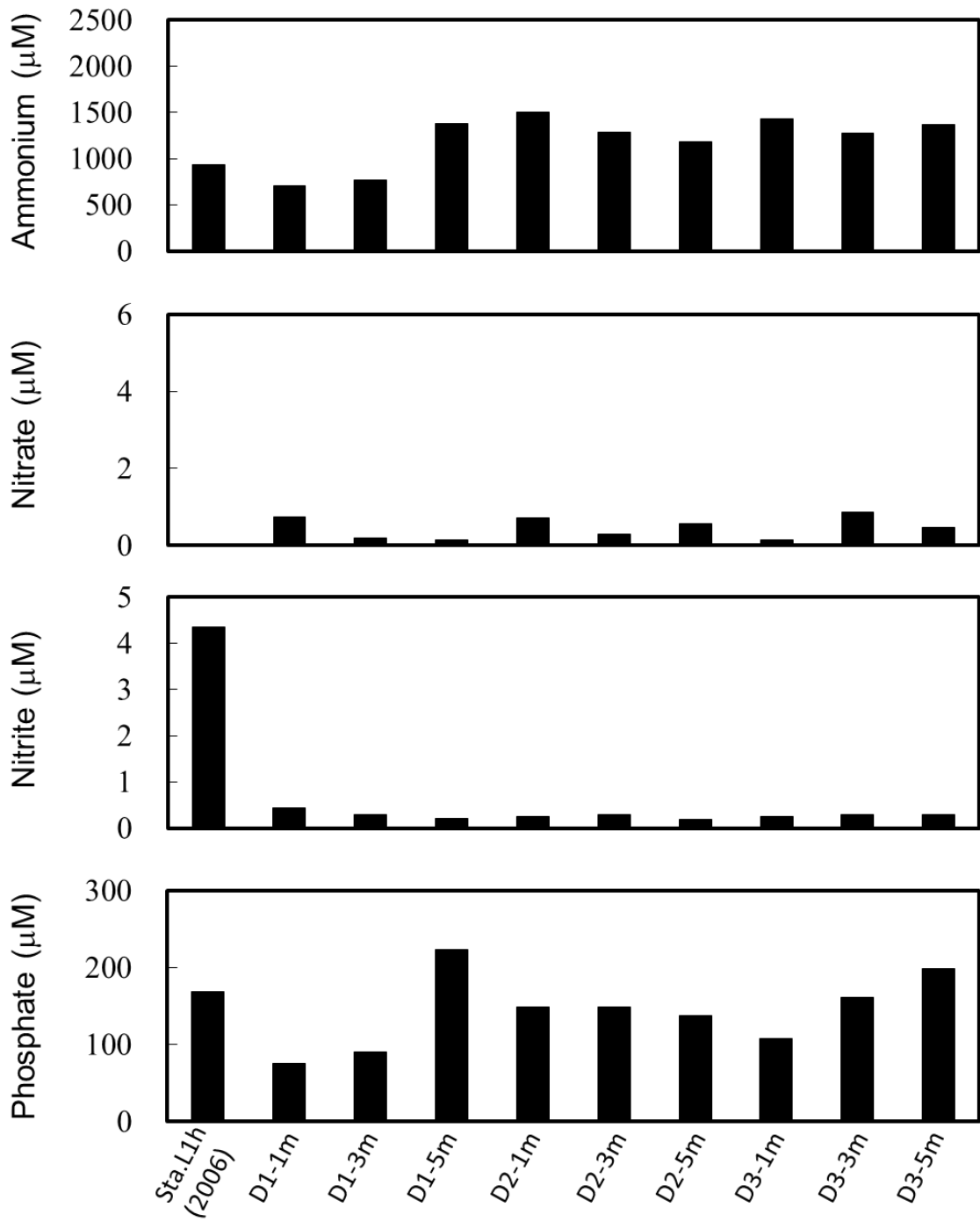


Fig. 4-38 Spatial variations of nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment cores in autumn.

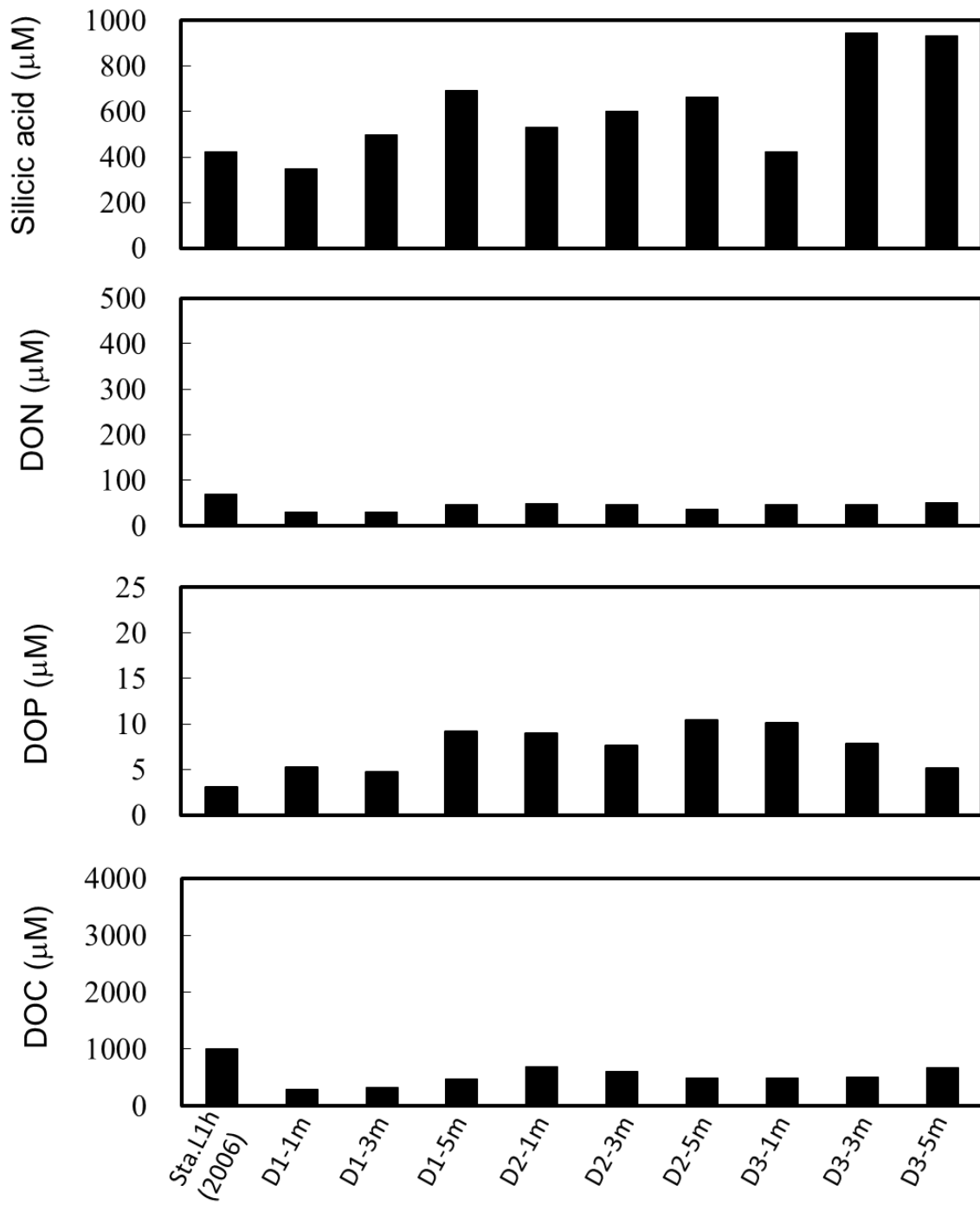


Fig. 4-39 Spatial variations of nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment cores .

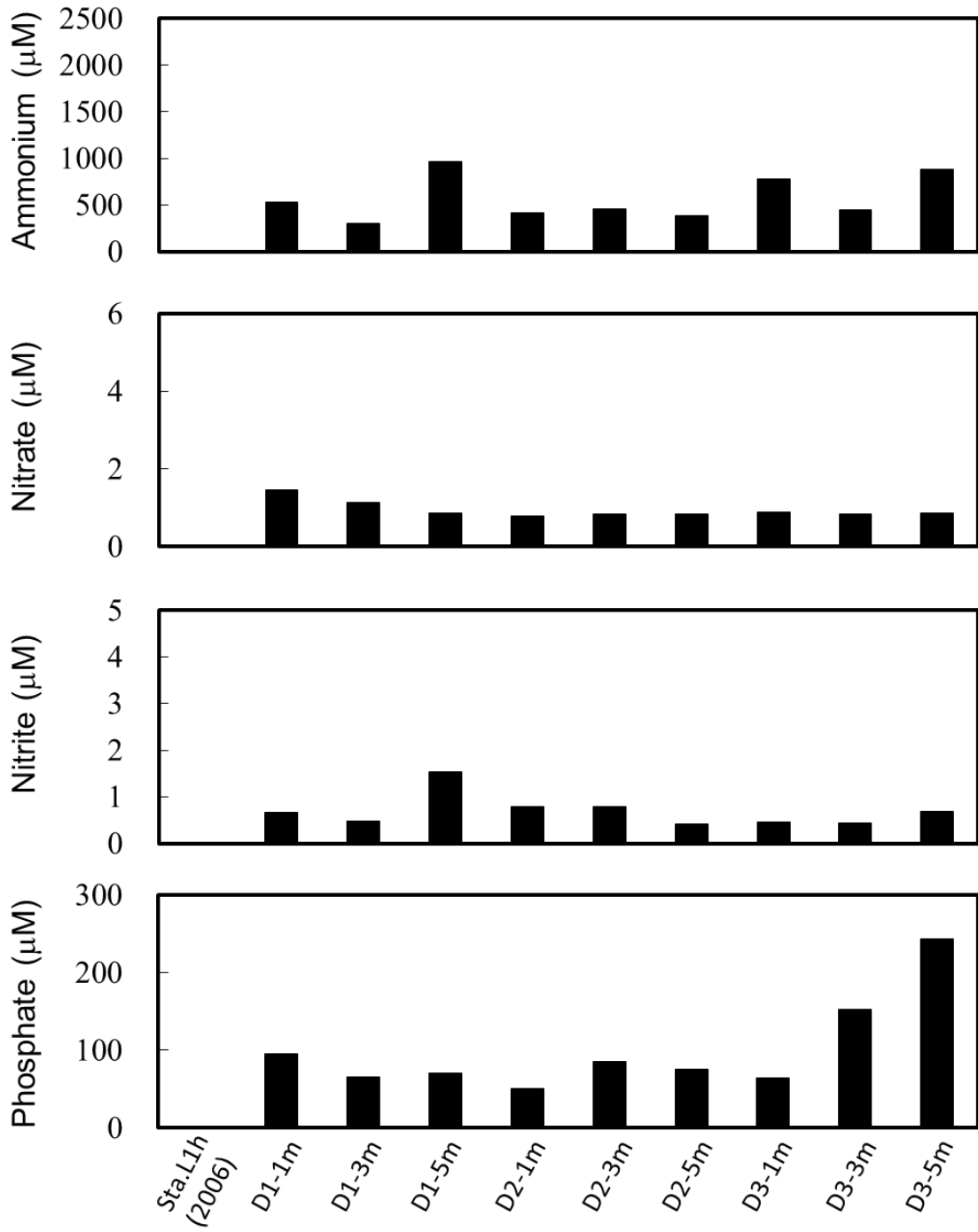


Fig. 4-40 Spatial variations of nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment cores

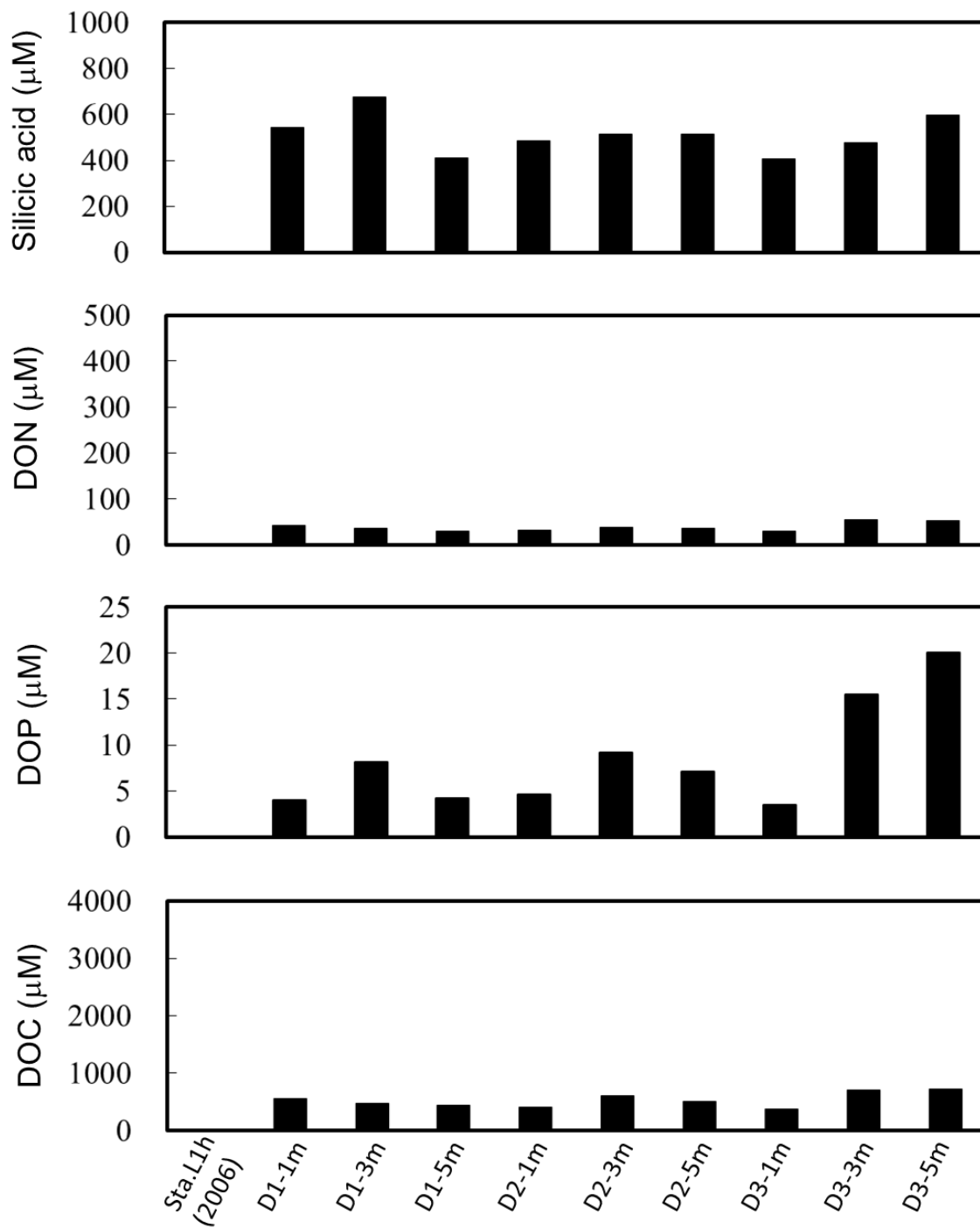


Fig. 4-41 Spatial variations of nutrient concentrations in the uppermost layer of sediment cores

Table 4-1 The sampling days and the station in Tokyo Bay

Sampling day			Station			
Year	Month	Day				
2007	5	22	M1	M2	M3	M4
	8	21	M1	M2	M3	M4
	11	15	M1	M2	M3	M4
2008	2	12	M1	M2	M3	M4
	5	15	M1	M2	M3	M4
	8	7	M1	M2	M3	M4
	11	14	M1	M2	M3	M4
2009	2	2	M1	M2	M3	M4
	5	16	M1	M2	M3	M4
	8	14	M1	M2	M3	M4
	10	10		M2		M4
	10	16	M1	M2	M3	M4
2010	1	7	M1	M2	M3	M4
	5	21	M1	M2	M3	M4
	8	16	M1	M2	M3	M4
	10	14	M1	M2	M3	M4
	11	3		M2		M4
2011	1	11	M1	M2	M3	M4
	5	26	M1	M2		
	8	8	M1	M2		
	11	2	M1	M2		
2012	2	14	M1	M2		
	5	27	M1	M2		
	8	9	M1	M2		
	11	5	M1	M2		
2013	2	4	M1	M2		

Table 4-2 Sampling lists

Year	Sampling day		The depth of segmented core (cm)				
	Month	Day					
2006	5	30, 31					
	6	1, 3, 5, 6, 7	0~1	1~3	3~5	5~9	9~15
	8	3, 4, 5	0~1	1~3	3~5	5~9	9~15
	10	15, 16, 17	0~1	1~3	3~5		
2007	5	22	0~1	1~2	2~4	4~6	6~10
	8	21	0~1	1~2	2~4	4~6	6~10
	11	15	0~1	1~2	2~4	4~6	6~10
2008	2	12	0~1	1~2	2~4	4~6	6~10
	5	15	0~1	1~4	4~10		
	8	7	0~1	1~2	2~4		
	11	14	0~1	1~2	2~4		
2009	2	2	0~1	1~2	2~4		
	5	16	0~1	1~2	2~4		
	8	14	0~1	1~2	2~4		
	10	10	0~1	1~2	2~4		
	10	16	0~1	1~2	2~4		
2010	1	7	0~1	1~2	2~4		
	5	21	0~1	1~2	2~4		
	8	16	0~1	1~2	2~4		
	10	14	0~1	1~2	2~4		
	11	3	0~1	1~2	2~4		
2011	1	11	0~1				
	5	26	0~1				
	8	8	0~1				
	11	2	0~1				
2012	2	14	0~1				
	5	27	0~1				
	8	9	0~1				
	11	5	0~1				
2013	2	4	0~1				

Tale 4-3 Spearman's rank-order correlations coefficients of correlation analysis on pore water DOM and nutrients in the uppermost layer of the sediment, and environmental parameters (n =80)

	Pore water DOM and nutrients concentrations (μM)							
	DOC	DON	DOP	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	Si(OH)_4
Pore water								
DOC (μM)	1.000							
DON (μM)	0.687 **	1.000						
DOP (μM)	0.419 **	0.272 *	1.000					
NH_4^+ (μM)	0.638 **	0.385 **	0.421 **	1.000				
NO_3^- (μM)	-0.259 *	-0.245 *	-0.222 *	-0.270 *	1.000			
NO_2^- (μM)	-0.249 *	-0.193	-0.130	-0.333 **	0.125	1.000		
PO_4^{3-} (μM)	0.419 **	0.215	0.578 **	0.678 **	-0.223 *	-0.355 **	1.000	
Si(OH)_4 (μM)	0.320 *	0.159	0.354 **	0.589 **	-0.102	-0.391 **	0.755 **	1.000
Overlying water								
Temperature ($^\circ\text{C}$)	0.467 **	0.155	0.429 **	0.606 **	-0.167	-0.178	0.592 **	0.504 **
Dissolved oxygen (mg l^{-1})	-0.473 **	-0.281 *	-0.521 **	-0.595 **	0.255 *	0.406 **	-0.636 **	-0.672 **
Sediment (organic matter content of the uppermost layer; Usui et al., in preparation)								
%C (dry weight sediment)	-0.101	-0.179	-0.011	0.183	0.117	-0.278 *	0.181	0.297 **
%N (dry weight sediment)	-0.154	-0.159	0.019	0.200	0.078	-0.330 **	0.278 *	0.427 **
%P (dry weight sediment)	-0.130	-0.066	0.087	0.118	0.092	-0.077	0.146	0.269 *

Table 4-4 DOM and nutrients input into Tokyo Bay (Gg yr⁻¹)

Input	DOC	DON	DOP	DIN	DIP
Riverine input	50 ^a	6.6 ^b	0.57 ^b	76 ^b	4.1 ^b
Benthic flux	3.3 ± 0.6	0.22 ± 0.07	0.059 ± 0.005	22.3 ± 4.9	4.0 ± 0.4

^a From Kubo (2014)

^b The flux is calculated with data from Suzumura and Ogawa (2001) and Matsumura (2004).

5. 相模湾における間隙水中の溶存有機物と栄養塩類

5.1. 緒言

相模湾は、本州中央部太平洋側に位置する湾であり、伊豆半島と房総半島に挟まれた面積は約 2450 km²となる。幅は東西方向に約 55 km,南北方向に約 60 km となる。湾口は大島を境にして東西に区分され、湾口東側には最大水深 1900m に達する相模トラフがある。相模湾は、東京湾や河川からの影響を受けている可能性があるが、湾央部では水深が 1000m を超えており、底層では年間を通して水温は変化しない。このような深度では、沿岸域とは異なり、堆積物において、季節的な変動は存在していないとする見方が一般的である。しかし最近になって、相模湾において、堆積物への粒状有機物の供給量が春季に高くなる季節変化が示され、それに依存した生物群集の変化も存在することが報告されている。相模湾の湾奥では、2月から5月の間、ブルームがおこること (Kanda et al. 2003) やセジメントトラップによって得た値が高い値 (200~500mgC m⁻² d⁻¹) であることが報告されている (Nakatsuka et al. 2003)。また、春のブルーミング直後に海底のクロロフィルの量は増加するが、秋にはクロロフィルの分解が進んでいることが確認されており、堆積物表層におけるクロロフィルは 1 か月以内に分解されることが報告されている (Kitazato et al. 2000)。これらのことから、堆積物における間隙水中の溶存有機物および栄養塩類についても季節的な変化が見られる可能性が考えられる。水深 1000m を超える海域での間隙水中の栄養塩類濃度の鉛直分布に関する研究は多少行われている。間隙水中の栄養塩類濃度は堆積物表層からの深さに伴い増加することが報告されている。セルティック海の水深約 1425m の観測点では、間隙水中のアンモニウム態窒素濃度は 0-20μM, ケイ酸態ケイ素は 25-150μM で変動していることが報告されている (Lohse et al. 1998)。アラビア海の水深約 1200m の観測点においては、間隙水中のアンモニア態窒素は 0-100μM, リン酸態リンは <10μM, ケイ酸態ケイ素は 50~150mM で変動していると報告されている (Woulds et al. 2009)。また、間隙水中の溶存有機態炭素においては、ニューヨーク湾で

200-600 μ M (Martin and McCorkle 1993), 南カルフォルニア沖で 200~400 μ M (Burdige et al. 1999), スコットランド沖で 100~600 μ M (Papadimitriou et al. 2002) が報告されている。一方で、間隙水中の溶存有機態窒素における報告は、ポーキュパイン深海平原における観測のみであり (Brunnegård et al. 2004), 溶存有機態リンにおいては全く報告例がないのが現状である。さらに、水深 1000m を超える観測点において、毎月観測を行うことは困難であるため、間隙水中の溶存有機物および栄養塩類濃度の季節変化の研究報告は今のところない。そこで、相模湾湾央における間隙水中の溶存有機物と栄養塩類の季節変化とその環境要因を明らかにすることを目的とした。

5.2. 方法

観測は、相模湾湾央の観測点 SB (34° 59.9' N, 139° 22.5' E) (Fig. 5-1) において、2009 年 7 月 12 日, 9 月 9 日, 10 月 15 日, 11 月 23 日, 12 月 16 日, 2010 年 1 月 18 日, 2 月 4 日, 4 月 7 日, 5 月 13 日, 6 月 18 日の計 10 回実施した。観測点 SB の平均水深 1400m であった。堆積物の採取はマルチプルコアラー (離合社, 埼玉, 日本) によりアクリル製パイプ (内径 8cm) を用いて行った。採取した 4 本のうち 2 本は、堆積物は表層から 1cm ごとにスライスし、これを遠心分離 (3000 回転 / 秒, 10 分間) して、上澄み液を間隙水として採取した。採取した間隙水は、溶存有機物 (溶存有機態炭素, 溶存有機態窒素, 溶存有機態リン), 栄養塩類 (アンモニア態窒素, 硝酸態窒素, 亜硝酸態窒素, リン酸態リン, ケイ酸態ケイ素) を測定した。他の 1 本は 1cm ごとにスライスした後、凍結乾燥し、堆積物中の炭素含有量と窒素含有量の分析に用いた。また、他の 1 本からは直上水の水温, 溶存有機物濃度, 栄養塩類濃度を測定した。

間隙水中の溶存有機物および栄養塩類濃度の分析方法は、【2. 方法】で示した。堆積物の炭素含有量および窒素含有量の分析方法については以下に示す。堆積物試料を凍結乾燥

機で乾燥後、約 0.5g を遠沈管に精秤して入れ、炭酸塩除去のため 1N-HCl 10ml を加えて攪拌し、遠心分離して、その上澄み液を捨てた。続いて、脱塩のため、ミリ Q 水を 10ml 加えて攪拌し、遠心分離して、その上澄み液を捨てた。この作業を 3 回繰り返し行い、その後、60℃で乾燥した。これを炭素含有量・窒素含有量の分析用の試料とし、質量分析計 (SerCon, Hydra20-20) を用いて分析した。

5. 3. 結果と考察

図表において、溶存有機態炭素について DOC、溶存有機態窒素について DON、溶存有機態リンについて DOP、アンモニア態窒素について NH_4^+ 、硝酸態窒素について NO_3^- 、亜硝酸態窒素について NO_2^- 、リン酸態リンについて PO_4^{3-} 、ケイ酸態ケイ素について Si(OH)_4 と略記する場合がある。

5. 3. 1. 水質・底質環境特性

相模湾湾央の観測点 SB における直上水の水温は 2.7～2.9℃の間で変動し、年間を通してほとんど変化はなかった (Fig. 5-2)。堆積物表層 0～1cm の炭素含有量は 2.11～2.41%の間で変動し、2009 年 9 月に最も高い値を示した (Fig. 5-2)。堆積物表層 0-1cm の窒素含有量は 0.235～0.282%の間で変動し、炭素含有量と同様に 2009 年 9 月に最も高い値を示した (Fig. 5-2)。

5. 3. 2. 鉛直分布

間隙水中の溶存有機物および栄養塩類の鉛直分布を Fig. 5-3 に示した。間隙水中の溶存有機態炭素、溶存有機態窒素、溶存有機態リン濃度は、直上水の濃度と比較して高い傾向にあった。

間隙水中の溶存有機態炭素濃度は、堆積物表層で最も濃度が低く、堆積物の深さととも

に増加する傾向にあった。間隙水中の溶存有機態炭素濃度は 231~1400mM の間で変動していた。Burdige et al. (1999) は水深 910m~3595m の南カリフォルニア沖において、間隙水の溶存有機態炭素濃度は 200~900 μ M の濃度範囲で変動したことを報告しており、本研究の相模湾での観測結果と同程度の濃度範囲であった。

間隙水中の溶存無機態窒素は、東京湾での観測とは異なる傾向を示した。相模湾の堆積物表層の間隙水中では、アンモニウム態窒素に加え、硝酸態窒素および亜硝酸態窒素も存在した。堆積物表層の間隙水中のアンモニア態窒素と硝酸態窒素は同等の濃度レンジであった。これは、相模湾の観測点での堆積物表層には酸素が存在していたためだと考えられる。堆積物表層に酸素が存在すると、酸化剤として酸素の代わりに硝酸塩や亜硝酸塩が還元されることはない。また、有機物分解に伴って生成したアンモニウム態窒素は、好気的条件下では、硝化細菌によって硝化される場合もあるため、試料中の硝酸態窒素や亜硝酸態窒素の濃度が高くなったと考えられる。間隙水中のアンモニア態窒素濃度は、直上水の濃度に比べ高い傾向にあった。一方、硝酸態窒素と亜硝酸態窒素濃度は直上水とは同等の濃度で、堆積物表層からの深さに伴い低くなる傾向にあった。

間隙水中のリン酸態リン濃度は堆積物表層では低く、堆積物 1~3cm の層で、最も高濃度になっていた。好気的条件下ではリン酸態リンは三価の鉄と不溶性の化合物となっているが、嫌気的条件下では三価の鉄が二価に還元され、その際にリン酸態リンが放出されるためである(小林ら 1991)。堆積物表層では好気的条件下であったが、1~3cm 層では嫌気的条件下となり、吸着していたリン酸態リンが放出したために、リン酸態リン濃度が高くなっていたと考えられる。

間隙水中のケイ酸態ケイ素は堆積物表層 0~1cm において最も濃度が低いが、堆積物表層からの深さに伴う濃度増加はみられなかった。堆積物表層は直上水と接しているため、ケイ酸態ケイ素は濃度の高い間隙水から水柱へと溶出するため、堆積物表層では濃度が低く

なっていると考えられる。

5.3.3. 季節変化

堆積物表層0~10cmまでにおいて、1cm層ごとの間隙水中の溶存有機物および栄養塩類濃度の季節変化を Fig. 5-4~5-13 に示した。

堆積物表層0~1cm層において、間隙水中の溶存有機態炭素濃度は231 μ M~825 μ M、溶存有機態窒素濃度は24.8~115 μ M、溶存有機態リンは1.05 μ M~9.65 μ Mの間で変動していた(Fig. 5-4)。これらの溶存有機物濃度は、2009年9月に最も高く、2010年5月に最も低い値を示した。硝酸態窒素濃度は4.22 μ M(2009年9月)~33.2 μ M(2010年1月)、亜硝酸態窒素濃度は0.48 μ M(2010年5月)~1.37 μ M(2010年4月)、アンモニア態窒素濃度は7.35 μ M(2010年5月)~34.0 μ M(2009年10月)、リン酸態リン濃度は5.91 μ M(2009年10月)~10.5 μ M(2009年9月)、ケイ酸態ケイ素濃度は485 μ M(2010年2月)~755 μ M(2009年9月)の間で変動した(Fig. 5-4~5-13)。

相模湾の観測点は、水深1000mを超えるため、直上水の水温と溶存酸素濃度には季節的な変化が見られなかった。一方で、堆積物表層0~1cmの間隙水中の溶存有機態炭素は2009年9月に最も高く、2010年5月に最も低くなる傾向にあった。観測結果をもとに、堆積物表層間隙水中の溶存有機物と堆積物中の有機物含量の関係をみると、堆積物表層0~1cmの間隙水中の溶存有機態炭素と溶存有機態窒素は、堆積物表層0~1cmの有機炭素含量と有機窒素含量の季節変化とそれぞれ一致した季節変化を示した。また、間隙水中の溶存有機態炭素濃度と堆積物中の炭素含有量との間には有意な相関がみられ($r^2 = 0.31$, $P < 0.05$, $n = 10$)、間隙水中の溶存有機態窒素濃度と堆積物中の窒素含有量との間においても有意な相関が見られた($r^2 = 0.32$, $P < 0.05$, $n = 10$)。このことから、間隙水中の溶存有機物濃度は堆積物中の有機物含有量に依存して変動している可能性が考えらる。

また、2009年9月の観測における、間隙水中の溶存有機物と堆積物中の有機物含有量が高濃度であった要因について検討した。相模湾ではスプリングブルーム後、およそ10日間で、堆積物表層に変化があらわれると報告されている (Kitazato et al. 2000)。そこで、観測日の10日前の前後5日間の水柱表層のクロロフィル濃度を平均した値を調べた。各観測月における水柱表層のクロロフィル濃度の平均値を Fig. 5-14 に示す。その結果、相模湾の沿岸部において、2009年9月、4月、6月に水柱表層でクロロフィル濃度が高い傾向がみられた。この結果のみでは、2009年9月の観測において、間隙水中の溶存成分濃度が高濃度であった要因を説明できないが、少なくとも2009年9月のクロロフィル濃度は2009年10月および11月に比べると高い傾向にあった。また2009年9月の観測期間の10日前には、大雨による出水が観察されており、河川からの影響を受けている可能性が考えられる。しかしながら、これらのデータからは、間隙水中の溶存成分濃度の変動要因を明らかにすることはできなかった。

本研究での間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の結果を先行研究と比較した。相模湾で観測された間隙水中の溶存有機態炭素濃度は、南カリフォルニア沖やスコットランド沖で観測された濃度範囲 (Burdige et al. 1999; Papadimitriou et al. 2002) と同程度であった。間隙水中の溶存有機窒素濃度においても、他の先行研究 (Henrik et al. 2004) と比較してわずかに高い傾向にあるが、同程度の濃度範囲であった。水深1000mを超える海域における間隙水中の溶存有機態リン濃度は、本研究においてはじめて観測された。相模湾における間隙水中の栄養塩類濃度は、セルティック海 (Lohse et al. 1998) やアラビア海 (Woulds et al. 2009) における栄養塩類濃度と同程度であった。

また、間隙水中の溶存有機物および栄養塩類の季節変化は、これまでの先行研究で示された鉛直分布や空間分布の変動に匹敵した大きさの変動を示していた。そのため、今後、水深1000mを超える海域においても、間隙水中の溶存成分の季節的な変化に考慮する必要

があることが示唆された.

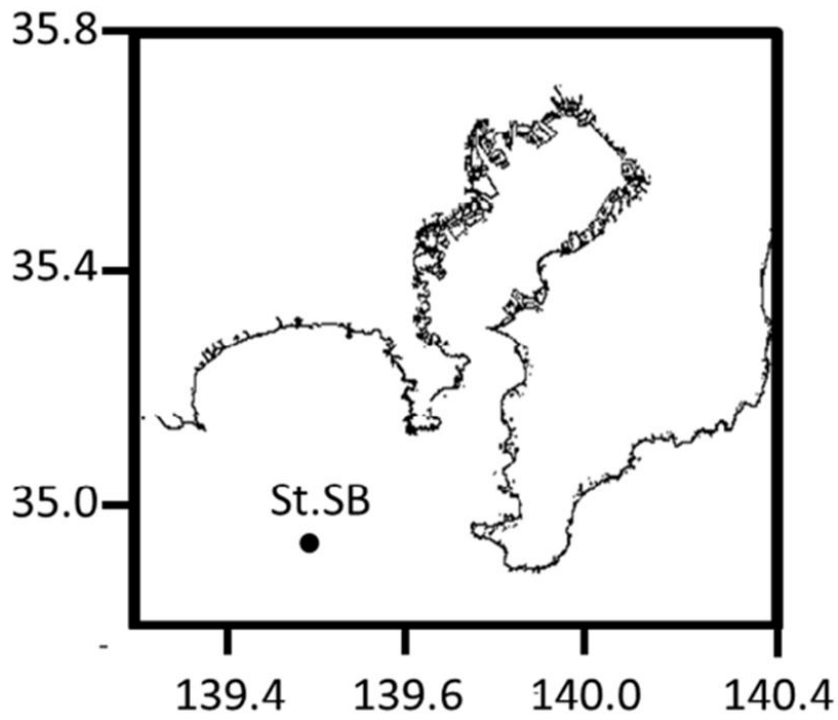


Fig. 5-1 Map showing the location of Sagami Bay field site

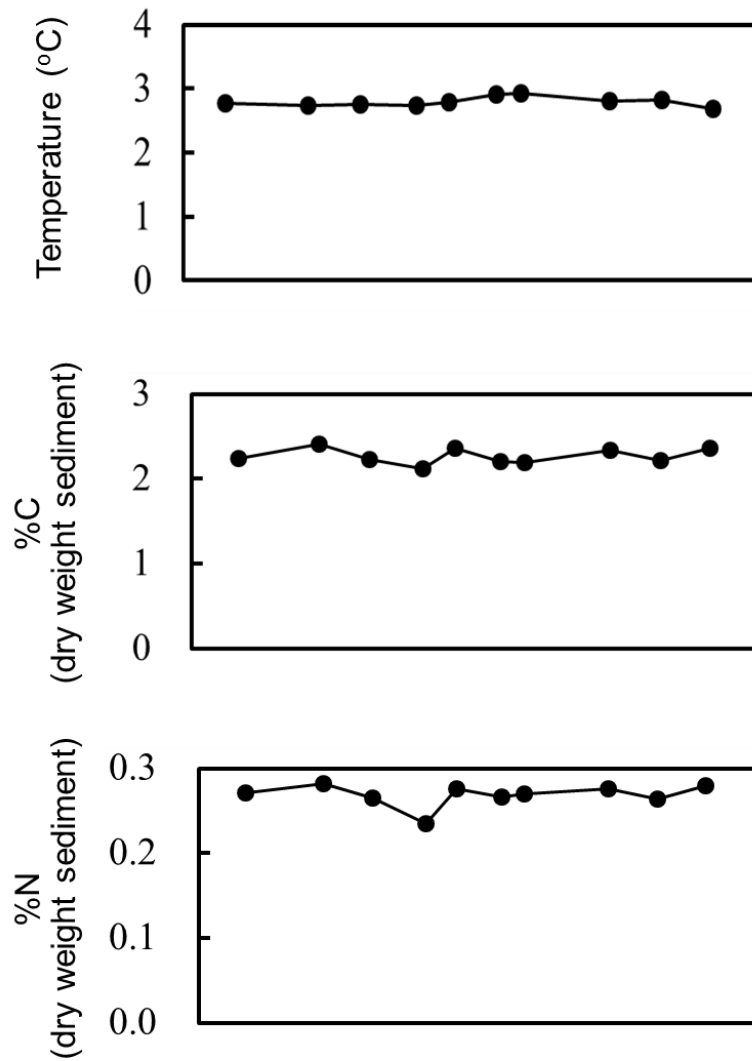


Fig. 5-2 Seasonal variations of temperature in pore water, and organic matter contents in the uppermost layer of sediment cores in Station SB

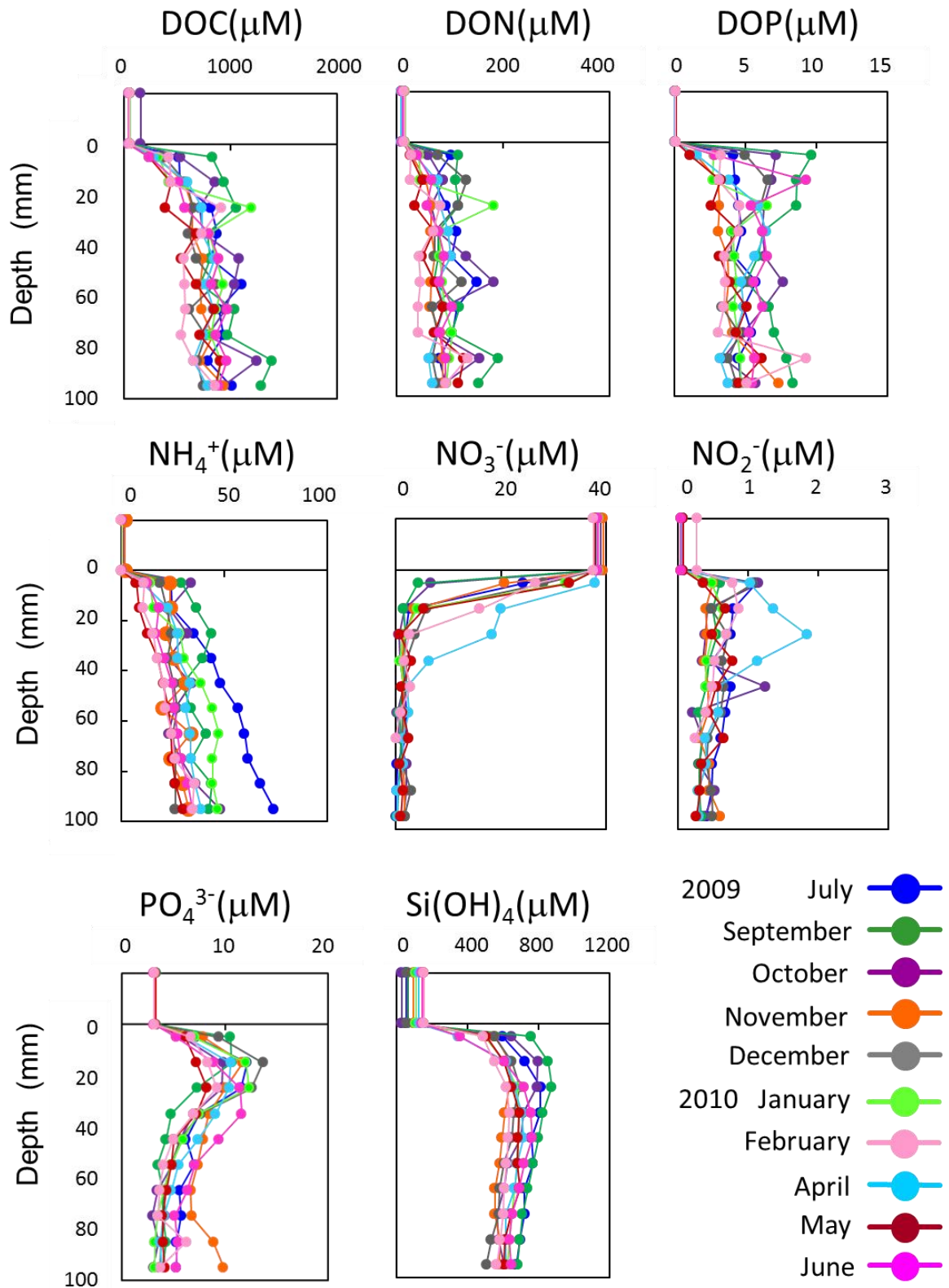


Fig. 5-3 Vertical profiles of DOM and nutrient concentrations in sediment pore water and overlying water at Station SB in Sagami Bay

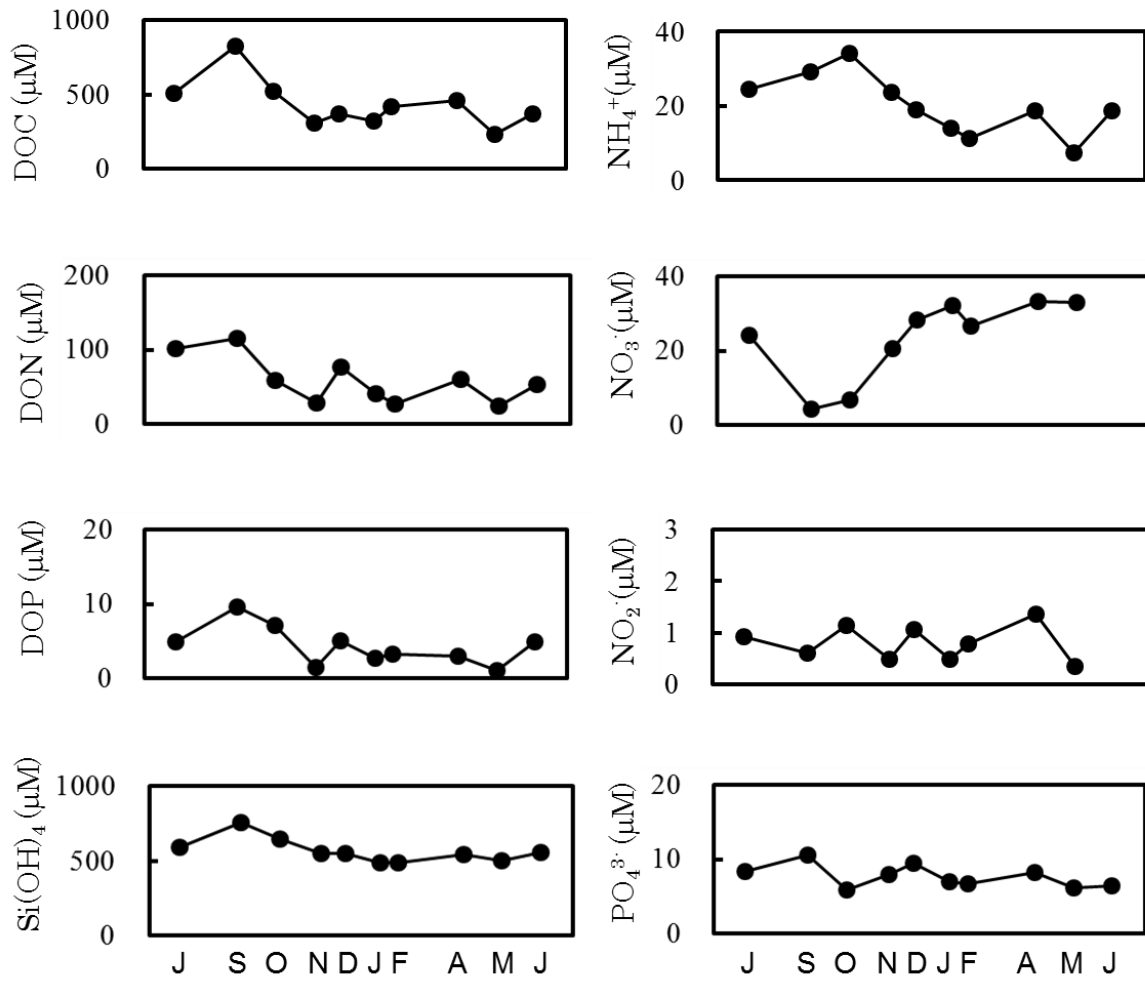


Fig. 5-4 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 0-1 cm sediment at Station SB

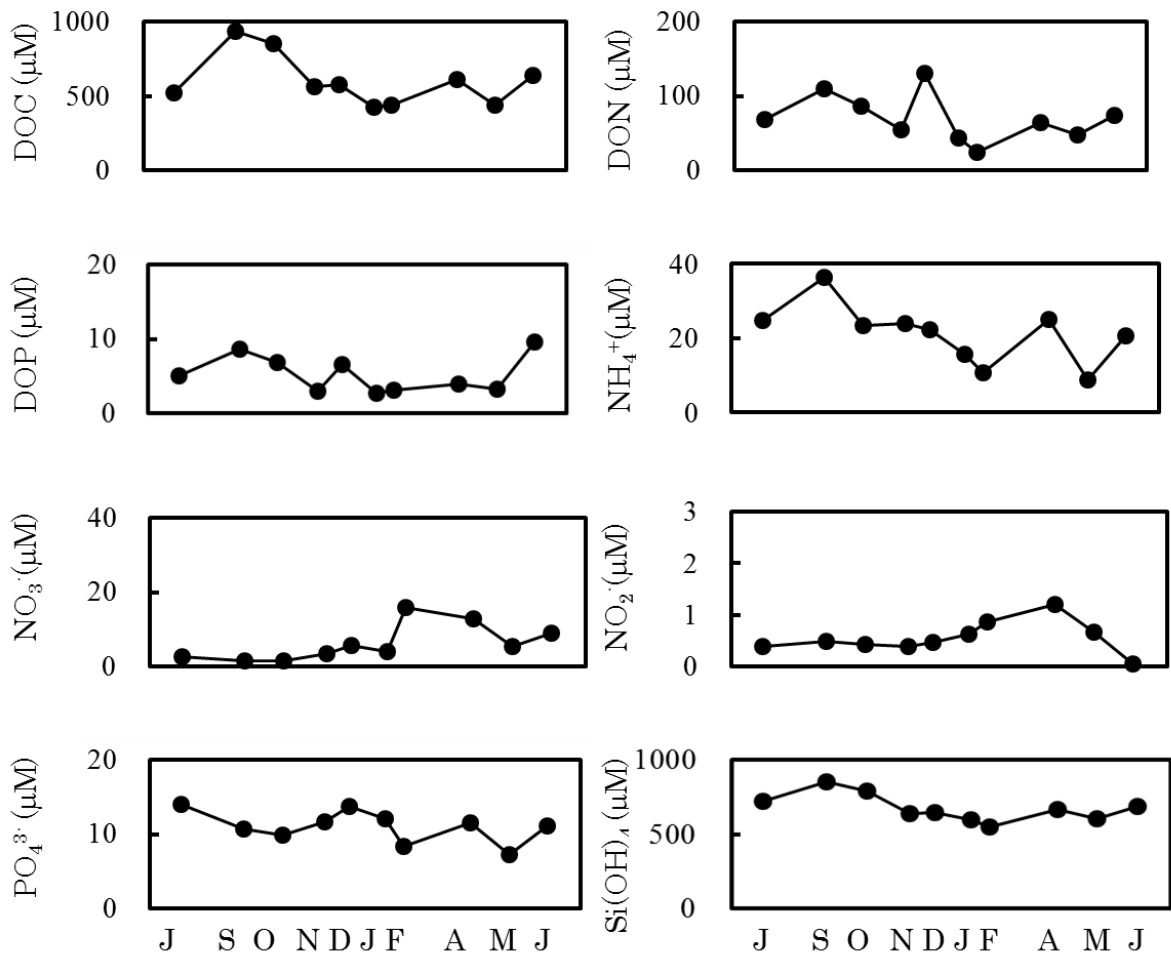


Fig. 5-5 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 1-2 cm sediment at Station SB

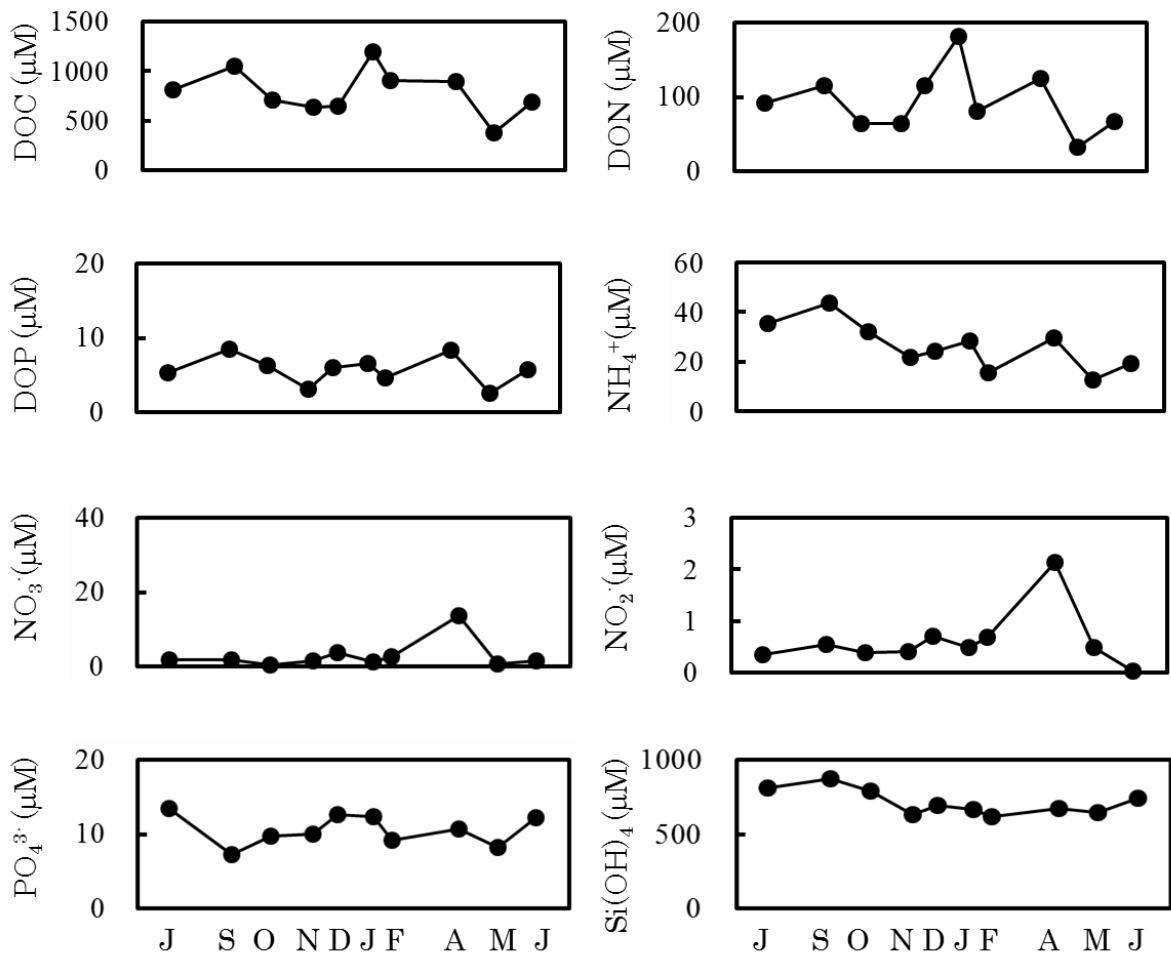


Fig. 5-6 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 2-3 cm sediment at Station SB

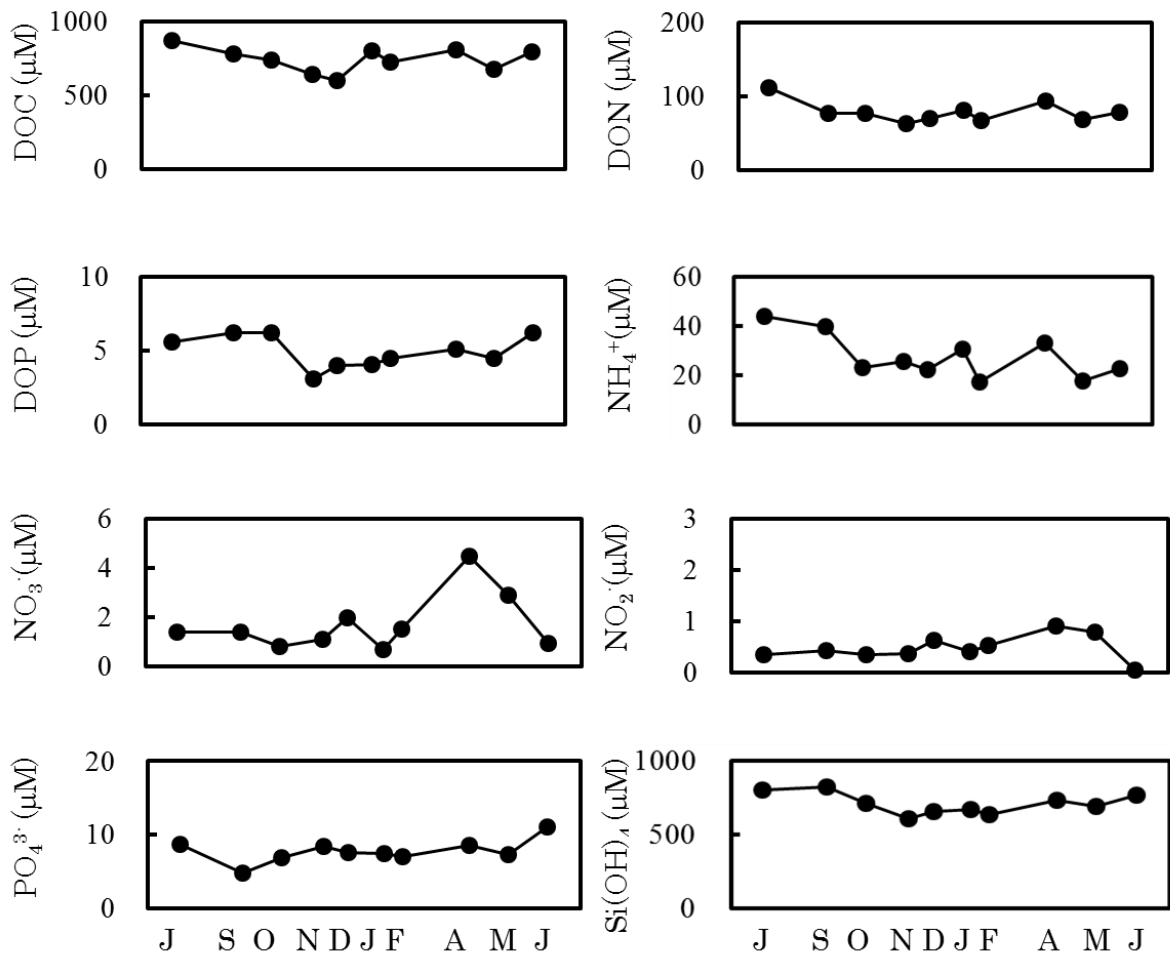


Fig. 5-7 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 3-4 cm sediment at Station SB

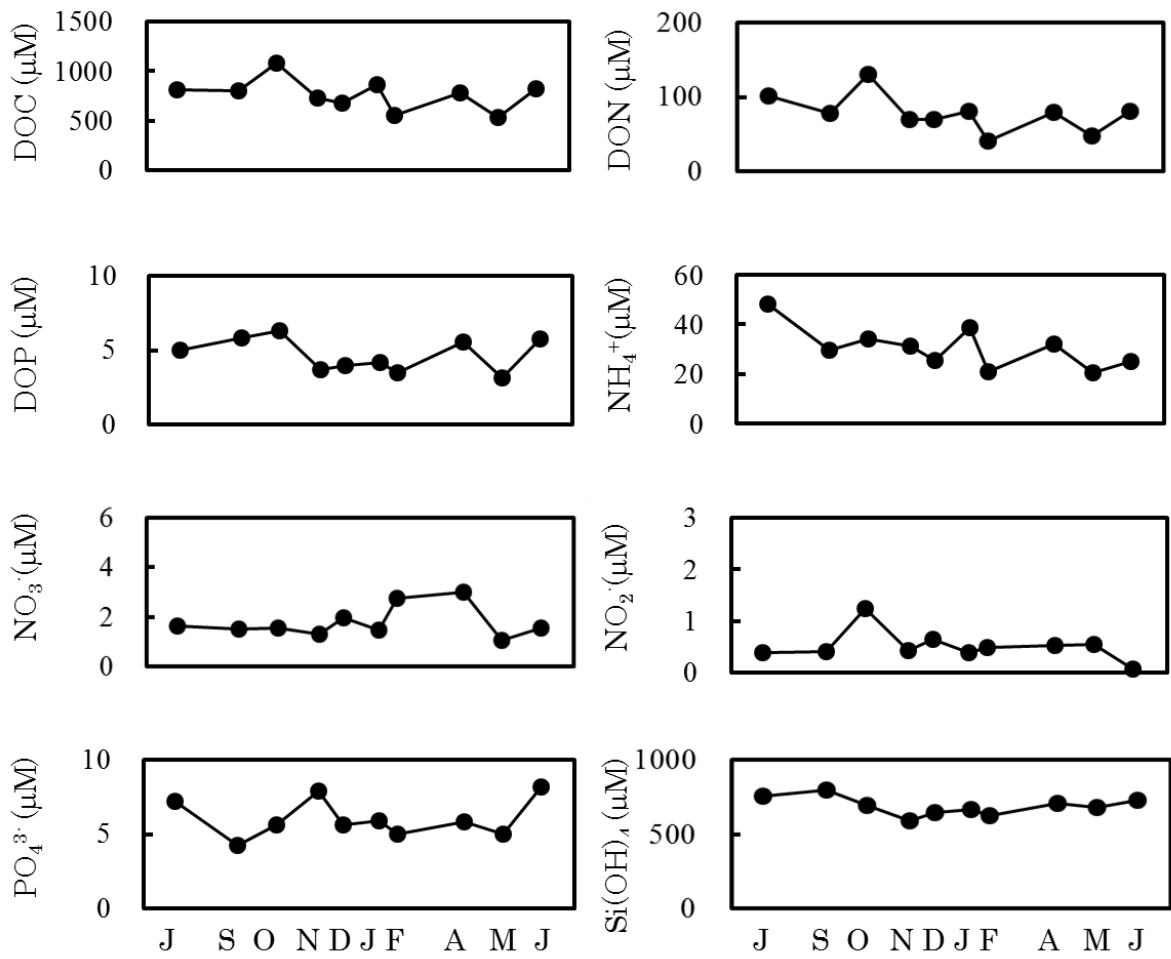


Fig. 5-8 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 4-5 cm sediment at Station SB

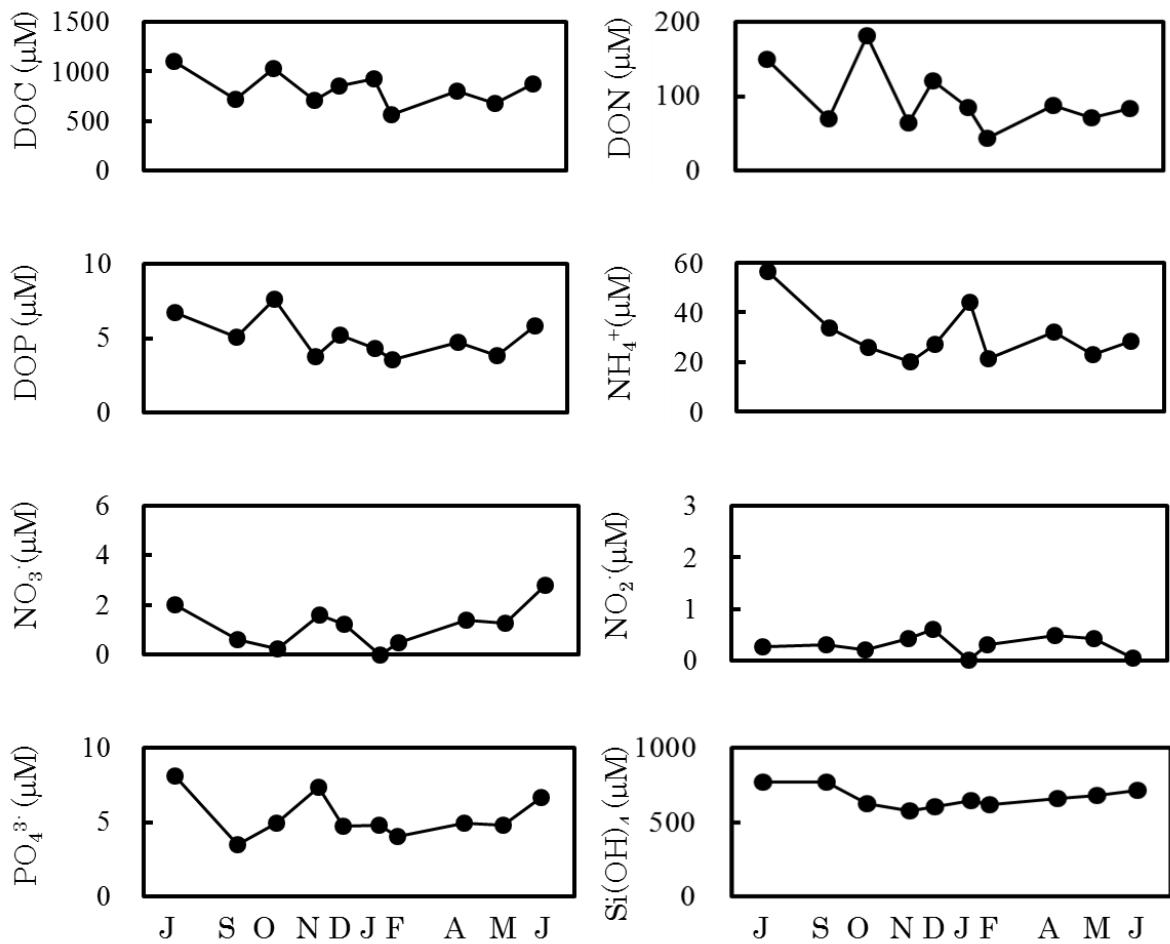


Fig. 5-9 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 5-6 cm sediment at Station SB

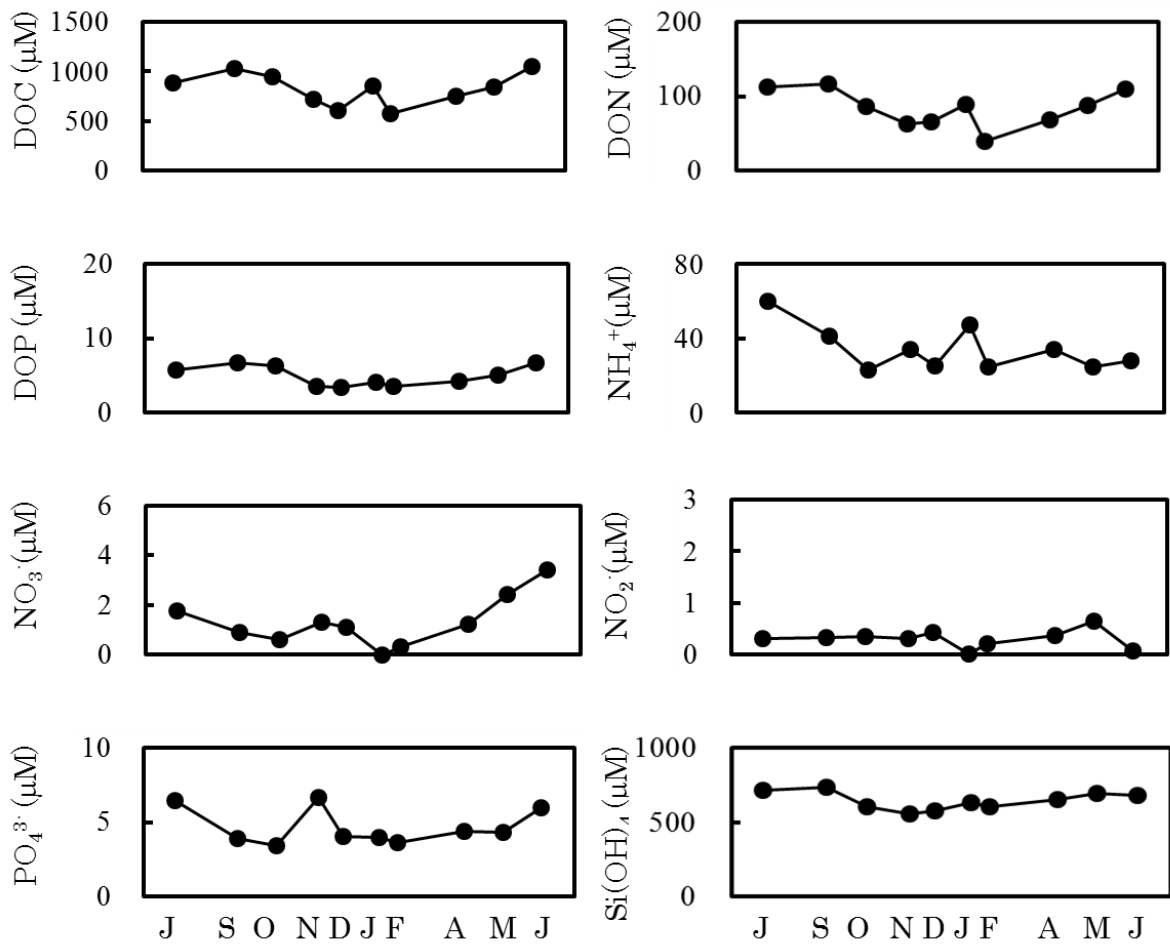


Fig. 5-10 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 6-7cm sediment at Station SB

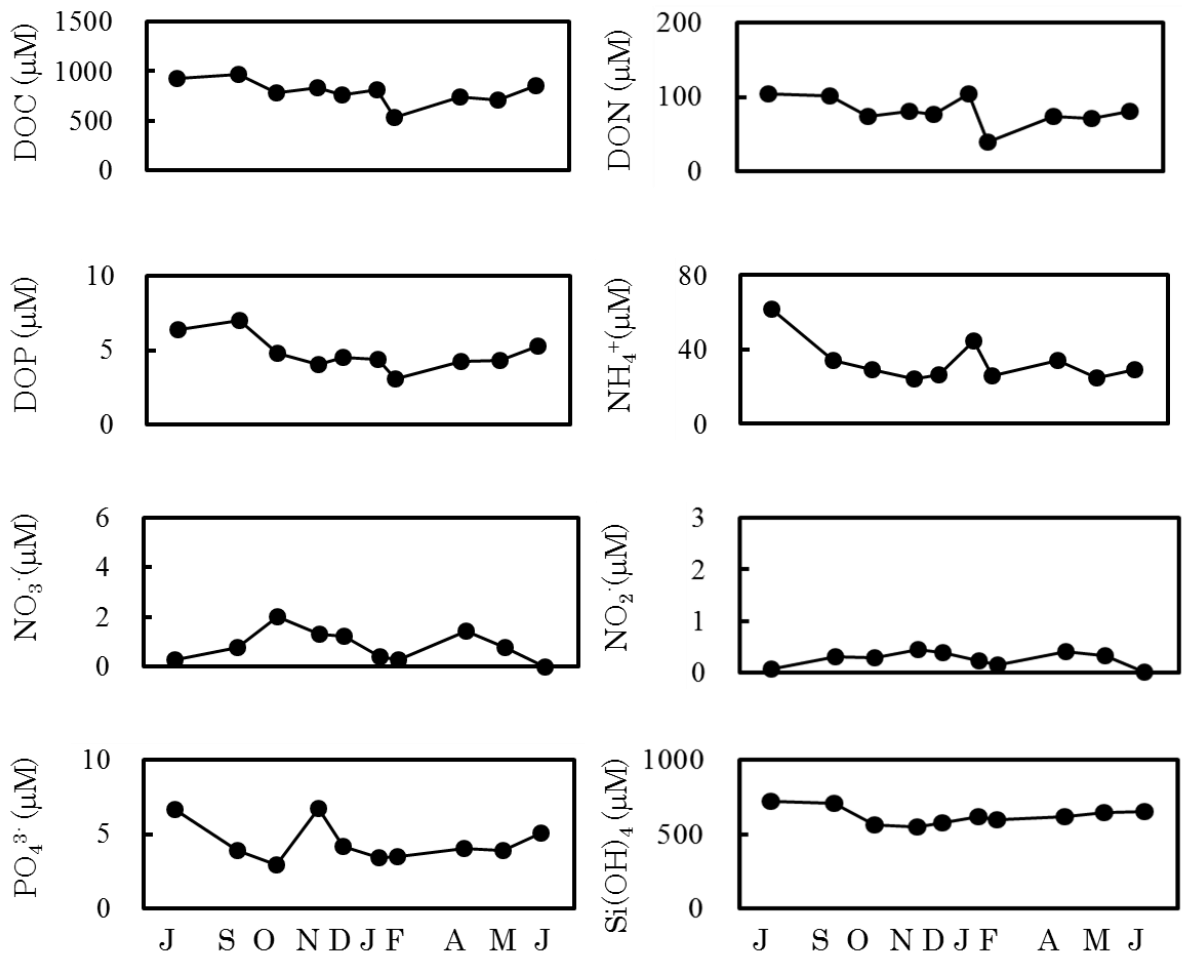


Fig. 5-11 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 7-8cm sediment at Station SB

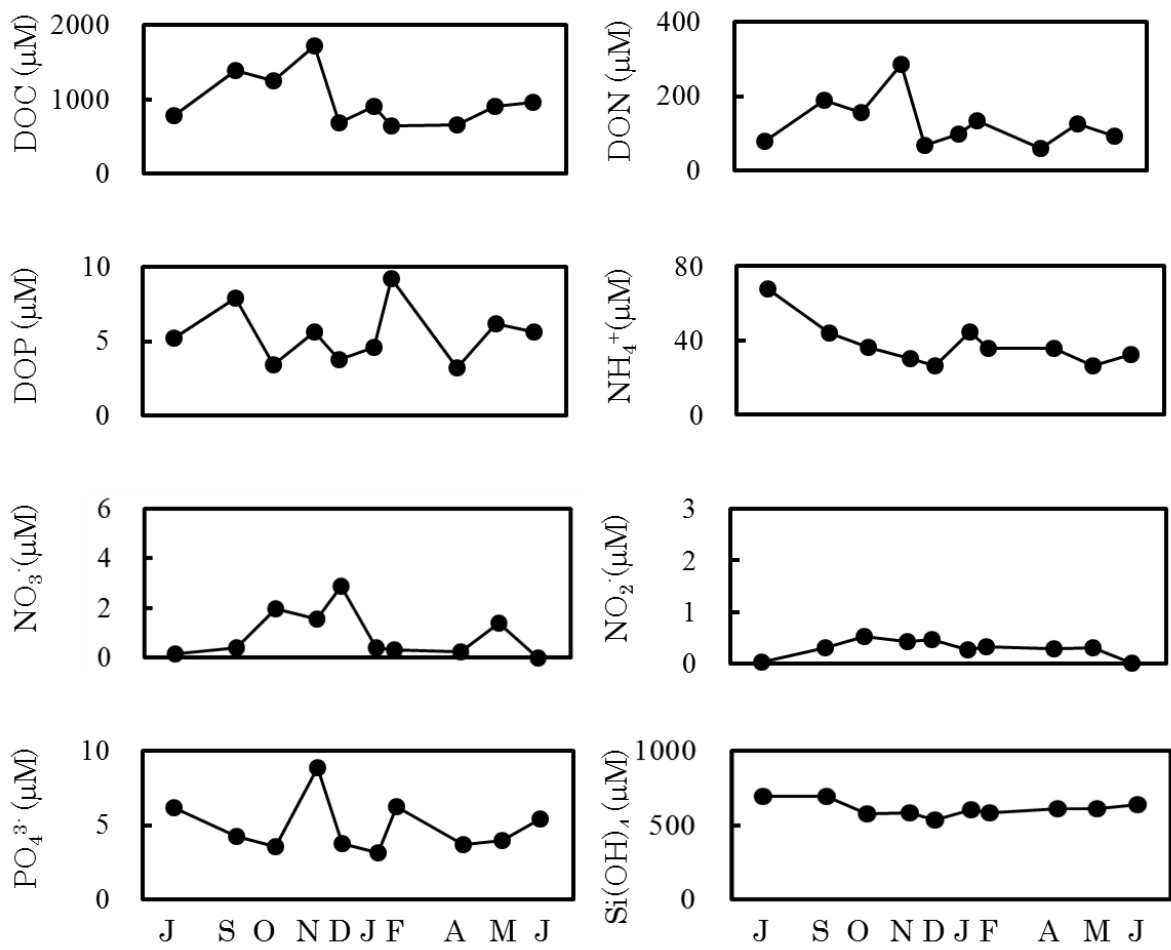


Fig. 5-12 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 8-9cm sediment at Station SB

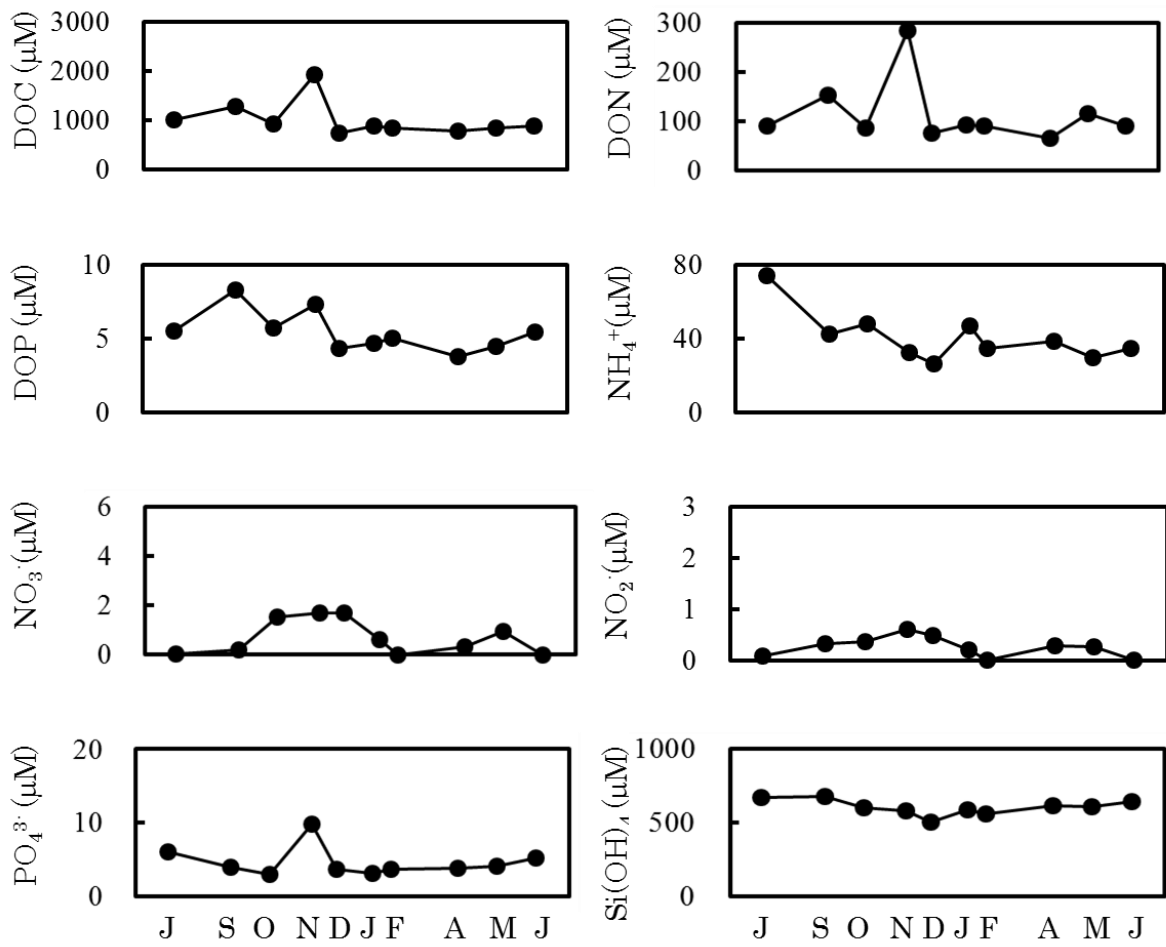


Fig. 5-13 Seasonal variations of pore water DOM and nutrients concentrations in 9-10cm sediment at Station SB

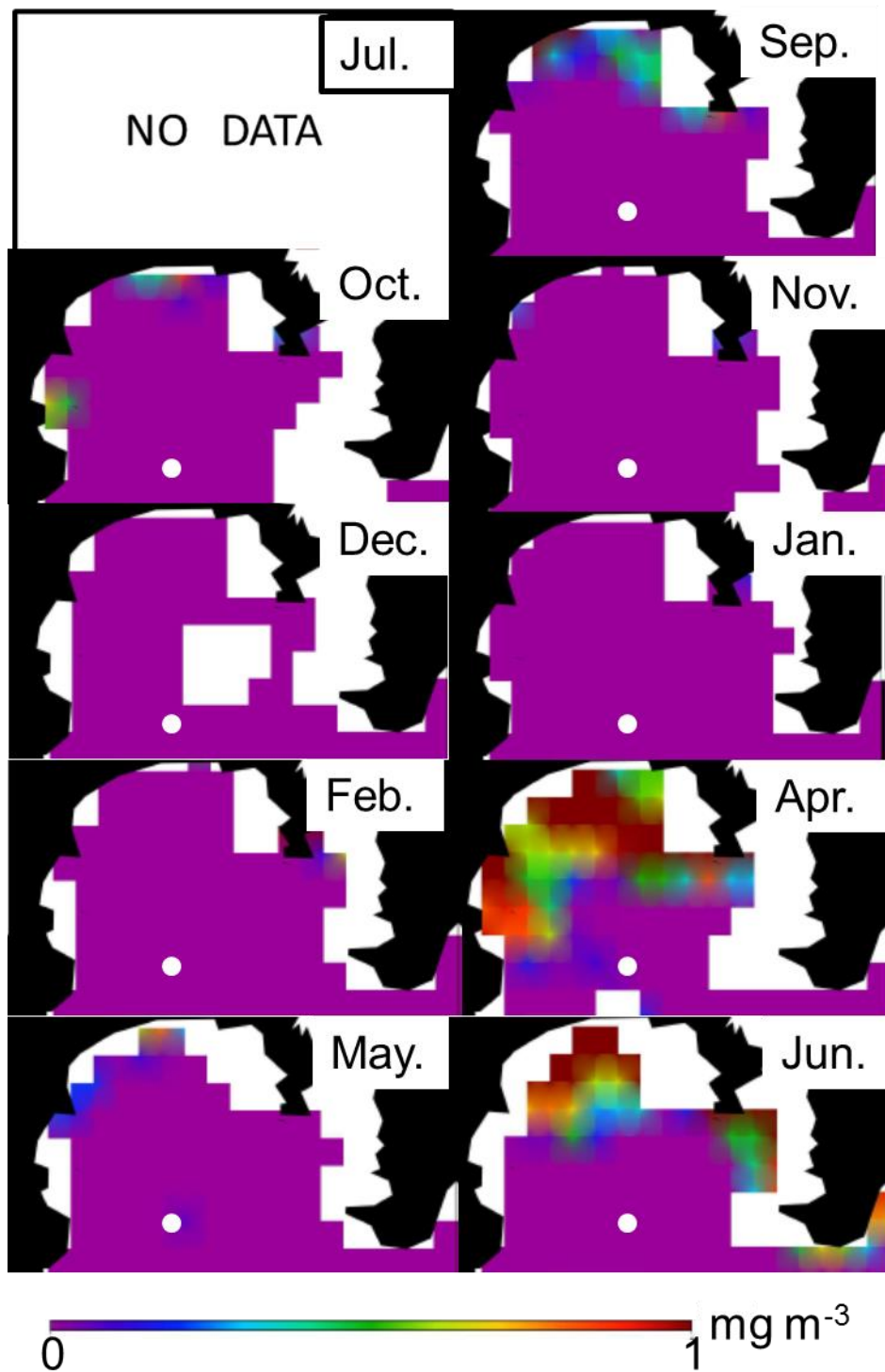


Fig. 5-14 Satellite observed images of ocean color by the CCAR Global MODIS Color Viewer in Sagami Bay from July 2009 to June 2010. The white circle indicates the location of Station SB.

6. 室内実験による間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の変動メカニズム

6.1. 緒言

間隙水中の溶存有機物および栄養塩類濃度は、直上水の水溫、溶存酸素濃度、堆積物の酸化還元電位、堆積物表層への有機物供給量などの多くの環境要因の影響を受けている。

本研究での東京湾の観測において、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度は直上水なかの水溫、溶存酸素濃度との間に有意な相関が見られた。しかしながら、堆積物表層の有機物含有量との間には有意な相関がみられなかった。このことから、東京湾においては、堆積物中の有機物含有量は、堆積物表層への有機物供給量を代表できるものではないことが示唆された。一方で、相模湾での観測では、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度は、堆積物表層のゆうきぶつ含有量と有意な相関がみられた。そこで、これらの結果を踏まえ、東京湾の同一観測点より採取した堆積物を用いて、堆積物表層に供給される有機物量を制御した実験を行い、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の変化を調べた。

これまで堆積物への有機物添加実験はいくつか行われてきている。Hansen and Blackburn (1991) は直上水が有酸素条件と無酸素条件において、有機物を添加する室内実験を行った。その結果、無酸素条件で有機物を添加したコアの方が、有酸素条件で有機物を添加したコアよりも、間隙水中の溶存有機態窒素とアンモニア態窒素濃度が増加したことを報告している。一方、Enoksson (1993) は、直上水が無酸素条件で有機物を添加したコアの方が、有酸素条件で有機物を添加したコアよりも間隙水中の溶存有機態窒素濃度が減少したと報告している。また、Enoksson (1993) や Sloth et al. (1995) は直上水が有酸素状態のコアを用いて、易分解性の有機物を堆積物表層に加える実験を行い、間隙水中の溶存有機態窒素濃度が増加したと報告している。

6.2. 方法

同一観測点から採取した堆積物を用いて、直上水中の溶存酸素濃度を変化させたときの、

間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度を調べた。実験に用いる堆積物は、東京湾の観測点 F3 (Fig. 6-1) から採取した。観測点の水深はおよそ 20m であった。堆積物採取はマルチプルコアラー (離合社, 埼玉) によりアクリル製パイプ (内径 8cm) を用いて行った。採取した 10~12 本のうち 1 本は、堆積物は表層から 1cm ごとにスライスし、これを遠心分離 (3000 回転 / 秒, 10 分間) して、上澄み液を間隙水として採取した。また、1 本は 1cm ごとにスライスした後、凍結乾燥し、堆積物中の炭素含有量と窒素含有量の分析に用いた。

実験では恒温室を利用し、現場の水温を維持した。直上水中の溶存酸素濃度は、窒素と酸素の混合ガスを吹き込むことにより設定濃度に近づけた。堆積物表層に添加した粒状有機物は、東京湾において 20 μ M のプランクトンネットを用いて集めた粒状物を用いた。添加した粒状有機物量は 10g C m⁻³に相当し、東京湾の夏季において 1 日に堆積物表層に供給される粒状有機物量のおよそ 10 倍の量である。実験は 50 日間行った。

実験には、現場コア (In situ), 現場酸素条件・有機物無添加コア (Control), 現場酸素条件・有機物添加コア (Added), 無酸素条件・有機物無添加コア (Anoxic), 無酸素条件・有機物添加コア (Anoxic・Added) の異なる 5 種の条件のコアを用意した。現場コア (In situ) は、採泥後すぐに間隙水を抽出し、間隙水中の溶存成分を測定したコアである。現場酸素条件・有機物無添加コア (Control) は、採泥時の直上水の水温と溶存酸素濃度に維持した状態で 50 日間実験を行い、その後間隙水を抽出し、間隙水中の溶存成分を測定したコアである。現場酸素条件・有機物添加コア (Added) は、堆積物表層に粒状有機物を添加し、採泥時の直上水の水温と溶存酸素濃度に維持した状態で実験を 50 日間行い、その後間隙水を抽出し、間隙水中の溶存成分を測定したコアである。無酸素条件・有機物無添加コア (Anoxic) は、直上水中の水温は採泥時の水温を維持したまま、直上水中の溶存酸素濃度を無酸素状態にして、50 日間実験を行い、その後間隙水を抽出し、間隙水中の溶存成分を測

定したコアである。無酸素条件・有機物添加コア(Anoxic・Added)は、堆積物表層に粒状有機物を添加し、直上水中の水温は採泥時の水温を維持したまま、直上水中の溶存酸素濃度を無酸素状態にして50日間実験を行い、その後間隙水を抽出し、間隙水中の溶存成分を測定したコアである。

間隙水中の溶存有機物および栄養塩類濃度の分析方法は、【2. 方法】で示した通りである。また、堆積物の炭素含有量および窒素含有量の分析方法は【5. 2. 方法】に示した通りである。

6. 3. 結果

現場コア (In situ) に対し、実験に用いたコアの間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度が増加していた。これは、現場コア (In situ) は採泥後すぐに間隙水を採取し、間隙水中の溶存成分の測定を行ったのに対し、実験に用いたコアは50日間実験を行った後に間隙水を抽出し、間隙水中の溶存成分を測定した。その結果、実験期間中に有機物分解が進み、間隙水中の溶存有機物および栄養塩類が生成したと考えられる。そのため、堆積物表層への粒状有機物添加による間隙水中の溶存成分の変化をみるためには、有機物無添加コアと有機物添加コアの違いをみる必要がある。

堆積物表層に粒状有機物を添加して、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度変動を観測した。現場酸素条件・有機物無添加コア (Control) 2本の層ごとの平均値と現場酸素条件・有機物添加コア (Added) 2本の層ごとの平均値を鉛直分布に示した (Fig. 6-5)。現場酸素条件・有機物添加コア (Added) の間隙水中の溶存成分濃度は、現場酸素条件・有機物無添加コア (Control) に比べ、増加していた。そこで、それぞれのコアにおいて、層ごとに有意な差があるか、対応のある t -検定によって検討した。その結果、間隙水中の溶存有機態炭素、アンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素において、有意水準 0.05 で、有意

な差が認められた。

直上水が無酸素環境下において、堆積物表層に粒状有機物を添加して、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度変動を観測した。無酸素条件・有機物添加コア(Anoxic・Added)の間隙水中の溶存成分濃度は、無酸素条件・有機物無添加コア(Anoxic)と比較して、増加している傾向にあった(Fig. 6-6)。そこで、それぞれのコアにおいて、層ごとに有意な差があるか、対応のある t -検定によって検討した。その結果、間隙水中の溶存有機態炭素、溶存有機態リン、アンモニア態窒素、リン酸態リンにおいて、有意水準 0.05 で、有意な差が認められた。

また、無酸素条件・有機物添加コア(Anoxic・Added)は、現場酸素条件・有機物添加コア(Added)に比べ、間隙水中の溶存成分濃度は、増加している傾向にあった(Fig. 6-7)。対応のある t -検定によって検討した結果、間隙水中の溶存有機態炭素、溶存有機態リン、アンモニア態窒素、リン酸態リンにおいて、有意水準 0.05 で、有意な差が認められた。

現場酸素条件・有機物無添加コア(Control)と無酸素条件・有機物無添加コア(Anoxic)との比較においては、間隙水中のアンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素の濃度が、増加している傾向にあった(Fig. 6-8)。対応のある t -検定によって検討した結果、間隙水中のアンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素において、有意水準 0.05 で、有意な差が認められた。

堆積物中の炭素含有量および窒素含有量の鉛直分布を図 6-8 に示した。現場酸素条件・有機物無添加コア(Control)に対し、有機物添加コアの堆積物中の炭素含有量と窒素含有量は、現場酸素条件・有機物無添加コア(Control)に対し、現場酸素条件・有機物添加コア(Added)、無酸素条件・有機物無添加コア(Anoxic)、無酸素条件・有機物添加コア(Anoxic・Added)すべてのコアにおいて、有意な差はみられなかった($P > 0.05$)。

6. 4. 考察

有酸素条件下では堆積物表層に粒状有機物を添加することにより、間隙水中の溶存有機態炭素とアンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素濃度は増加した。無酸素条件下においても、堆積物表層に粒状有機物を添加することにより、間隙水中の溶存有機態炭素、溶存有機態リン、アンモニア態窒素、リン酸態リン濃度が増加することが明らかになった。有酸素条件下と無酸素環境下ともに、有機物供給量の増加により、堆積物表層での粒状有機物の分解が促進され、間隙水中の溶存有機物および栄養塩類濃度は増加したと考えられる。また、無酸素環境下で有機物添加コアによって増加した溶存有機物と栄養塩類濃度の増加は、東京湾の多摩川河口域において夏に観測された濃度増加と同程度であったことから、無酸素で粒状有機物の供給量を増加させたこの実験で、ある程度再現できたと考えられる。

直上水が無酸素条件下で堆積物表層に粒状有機物を添加したコアの方が、直上水が有酸素条件下で堆積物表層に粒状有機物を添加したコアよりも、さらに間隙水中の溶存有機態炭素、溶存有機態リン、アンモニア態窒素、リン酸態リン濃度が増加することが明らかになった (Fig. 6-7)。直上水の無酸素化は、堆積物中の溶存有機物の生成と分解のバランスに影響を与えることが考えられる。堆積物表層では、沈降したばかりの粒状有機物と易分解性の高分子の溶存有機物の分解は、酸素の有無に依存しないことが報告されている (Hansen and Blackburn 1991; Emerson and Hedges 2003)。そして高分子の溶存有機物の大半はすぐに堆積物中で分解され、単量体の低分子の溶存有機物を經由し、栄養塩類まで分解される。分解されずに残った高分子の溶存有機物は、重合体の低分子の溶存有機物に変わる。堆積物間隙水中に蓄積した溶存有機物の大部分は、この比較的難分解性の重合体の低分子の溶存有機物であることが知られている (Burdige 2002)。この重合体の低分子溶存有機物の分解は、酸素がある環境と比較して、無酸素状態であるほうが遅くなるこ

とが報告されている (Burdige 2001; Komada et al. 2004). 本研究においても、間隙水中に蓄積した溶存有機物の多くは、比較的難分解性の低分子溶存有機物であることが示唆される。つまり、無酸素条件下では、間隙水中の溶存有機物の生成を制限することはないが、一方で、間隙水中の溶存有機物の分解を制限している可能性がある。そのため、無酸素条件下では、有酸素条件下と比べ、間隙水中の溶存成分濃度の増加がみられたと考えられる。

また、無酸素条件下では、水酸化第二鉄に吸着していた溶存有機物が脱着することにより、間隙水中の溶存有機物濃度が増加した可能性が考えられる。Skoog and Arias-Esquivel (2009) は室内実験において、直上水が無酸素条件時に、溶存有機態炭素と鉄イオンの堆積物からの溶出が増加したと報告している。そして、無酸素環境下における堆積物からの溶存有機物の溶出の増加は、水酸化第二鉄に吸着していた溶存有機物の脱着が要因であることを示唆した。このことは、堆積物表層の間隙水中の溶存有機物濃度の増加にもつながると考えられる。堆積物粒子への溶存有機物の吸着は、間隙水中の溶存有機物に影響を与えている (Hedge and Kiel 1995; Henrichs 1995)。Chin et al. (1998) は、間隙水中の溶存有機態炭素と水酸化第二鉄との間に強い相関があったことを報告している。Komada et al. (2004) は、堆積速度が速く、バイオイリゲーションが少ない環境では、溶存有機物の吸着が間隙水中の溶存有機態炭素濃度に影響を与えると報告している。本研究の観測点においても、夏季に直上水は無酸素状態になり、バイオイリゲーションはほとんど存在しない。つまり、無酸素化により吸着していた溶存有機物の放出が起こり、その結果、間隙水中の溶存有機物濃度が増加した可能性が考えられる。

無酸素条件下での間隙水中では、アンモニア態窒素が溶存無機態窒素の大部分を占めている。無酸素状況下では、硝化が進まないため、間隙水中のアンモニア態窒素の増加が進むと考えられる。また、間隙水中のリン酸態リン濃度については、底層の無酸素化による溶出増加も寄与する可能性がある。間隙水中のリン酸態リンは、無酸素環境下では、オキ

ン水酸化鉄から脱着することが報告されている (Ingall and Jahnke 1994; De Vittor et al. 2012). 反対に, 間隙水中のリン酸態リン濃度の減少は, オキシ水酸化鉄への吸着や炭酸塩への吸着によるものである. 間隙水中のアンモニア態窒素とリン酸態リンの正の相関関係の結果は, 両者が嫌気状態での無機化過程であるためと考えられる.

堆積物中の有機物含有量は, 直上水が無酸素条件下の場合と有酸素条件下の場合とでは, 有意な差はみられなかった ($P > 0.05$). このことから, 堆積物表層へ供給された粒状有機物は, 堆積物表層において溶存有機物や栄養塩類にまで分解されたことが示唆される. これまでの報告で易分解性の有機物は, 有酸素環境下でも無酸素環境下でも, 分解速度は変わらないことが報告されており, 本研究結果と一致する. 東京湾において, 間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度は堆積物表層の有機物含有量と有意な相関がみられなかった. このことから, 東京湾においては, 堆積物中の有機物含有量は, 堆積物表層への有機物供給量を代表できるものではないことが示唆される.

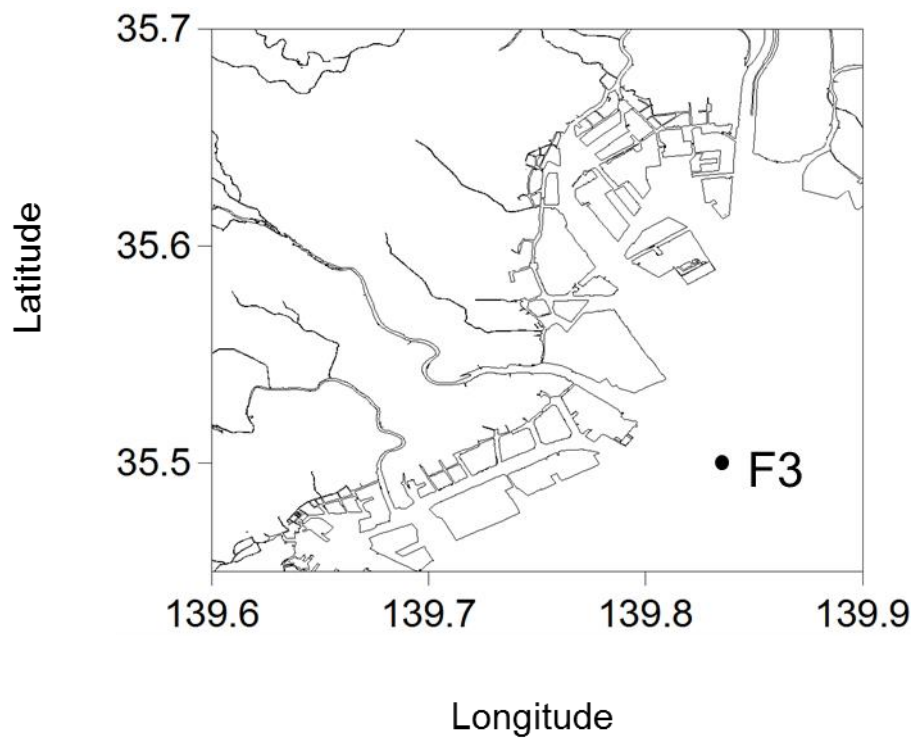


Fig. 6-1 Map showing the location of Tokyo Bay field station.

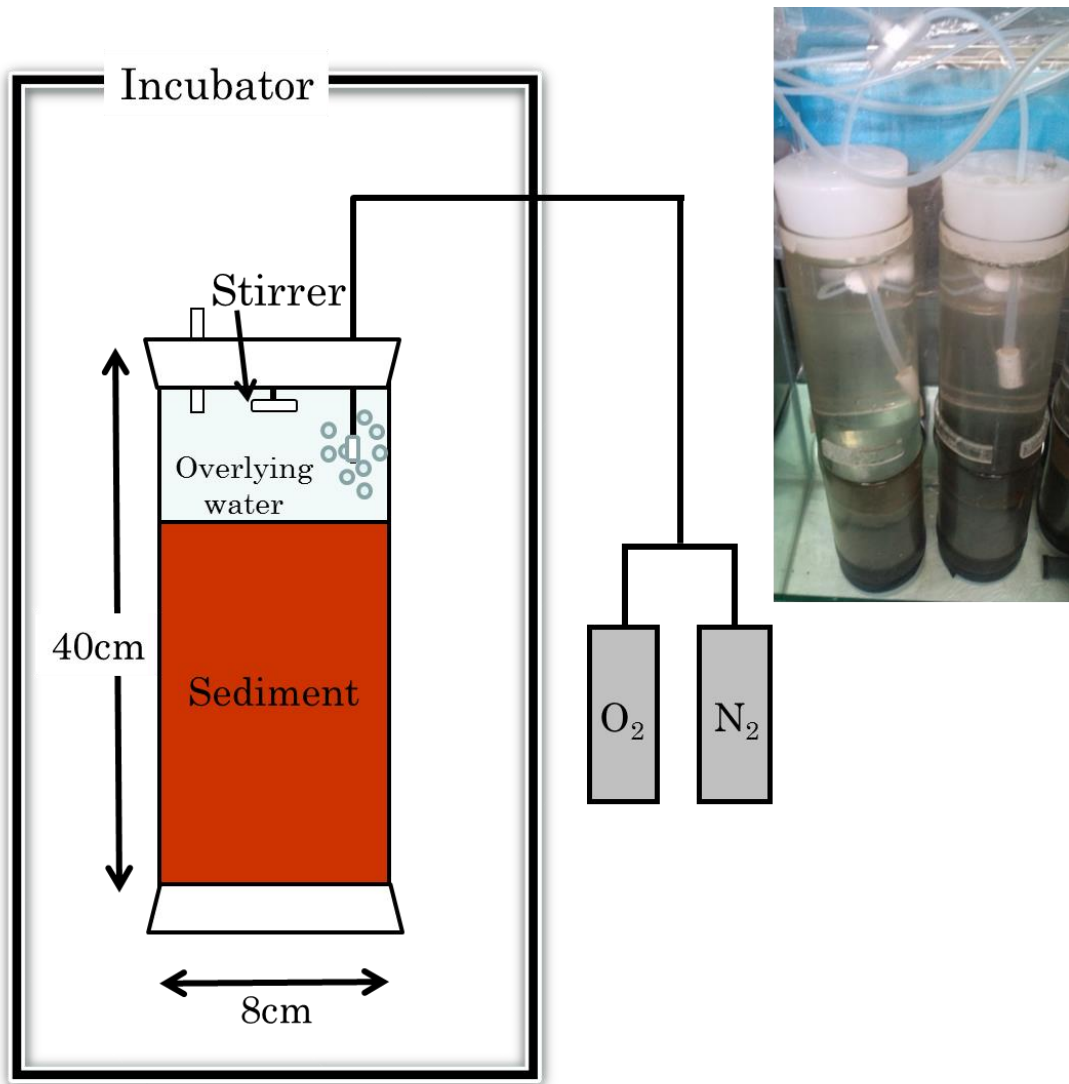


Fig. 6-2 Method in the laboratory

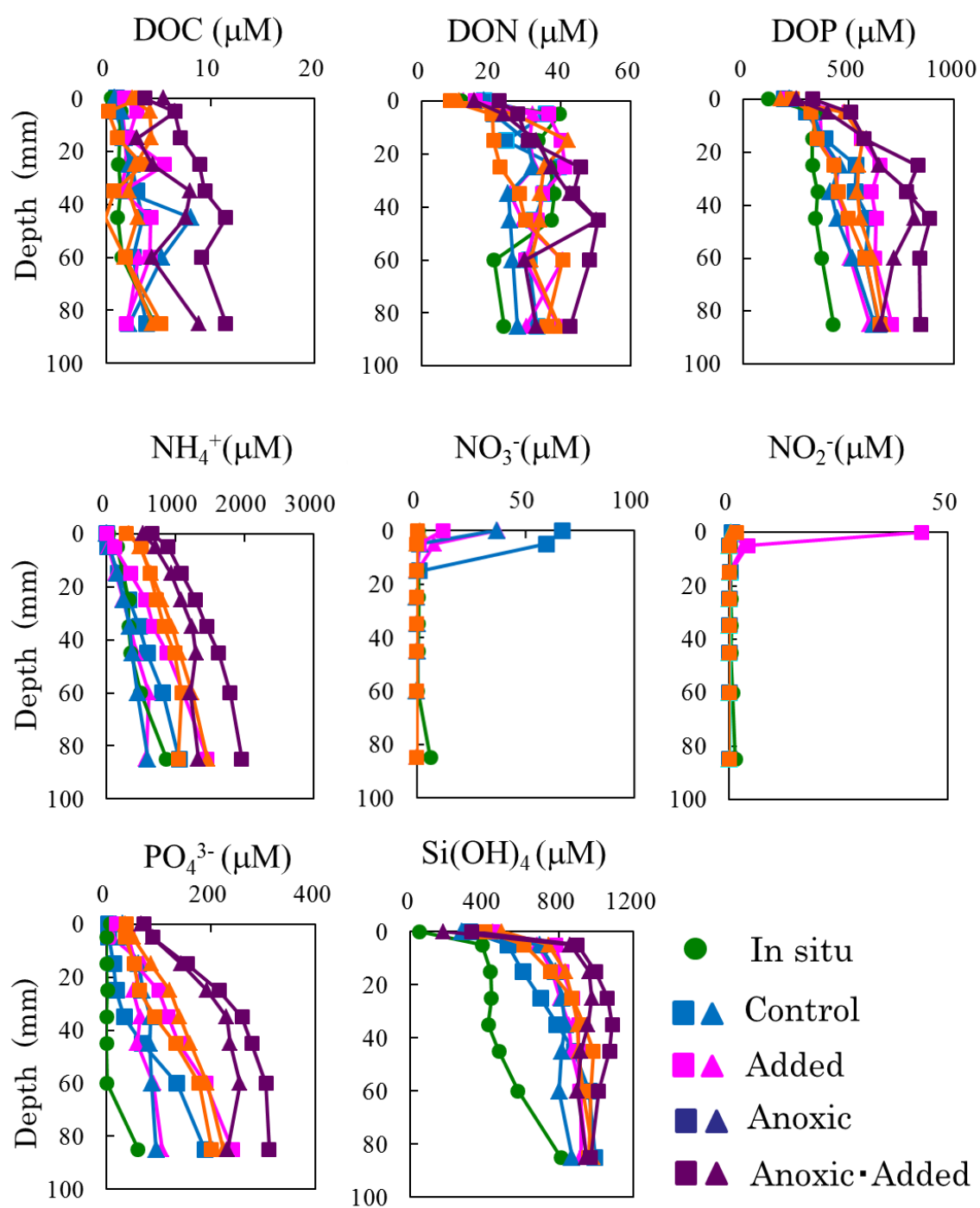


Fig. 6-3 Pore water profiles of DOM and nutrients. Circles on the upper x-axes represent overlying water DOM and nutrient concentrations.

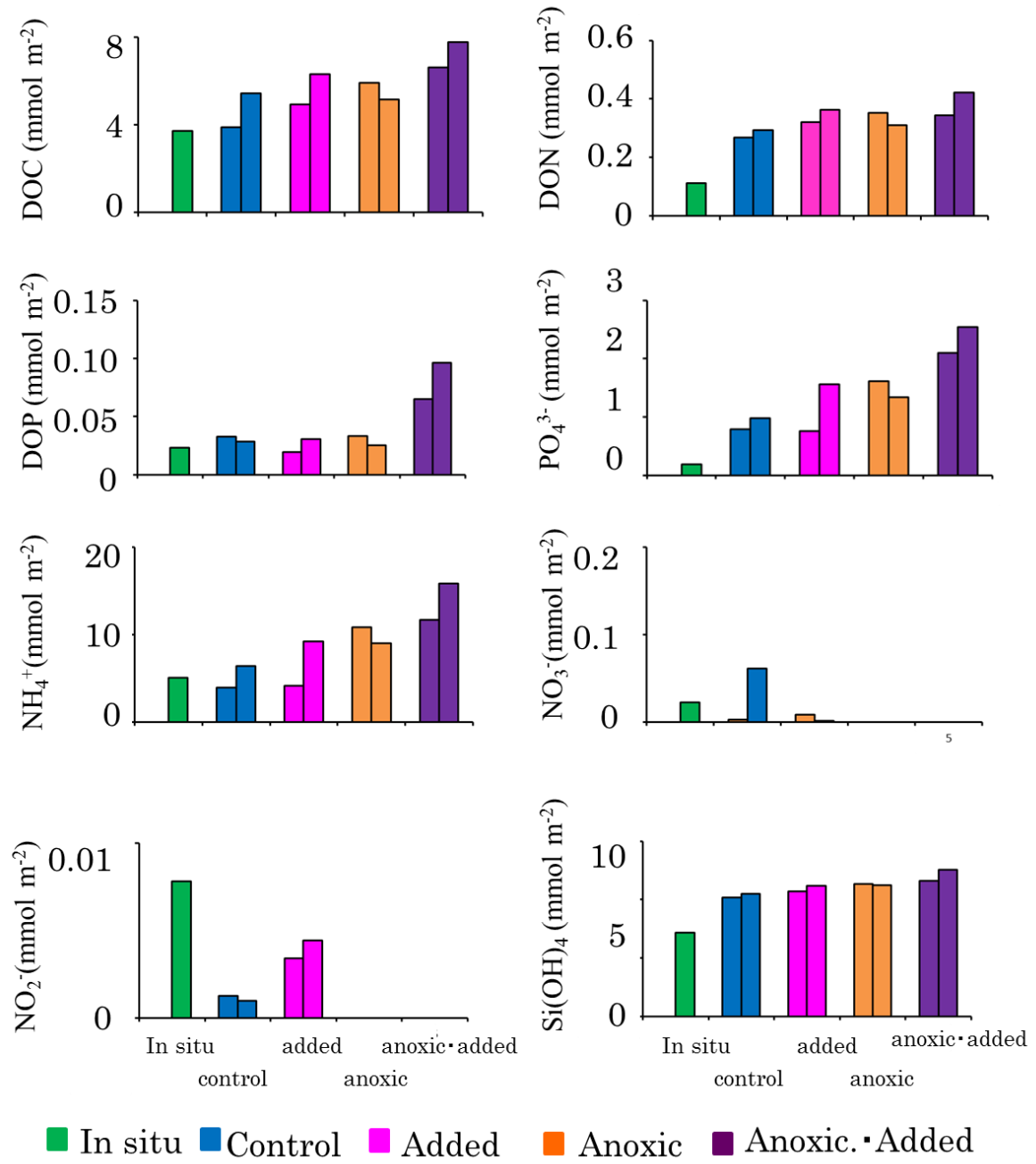


Fig. 6-4 DOM and nutrient inventory (0-10cm) in sediment pore water.

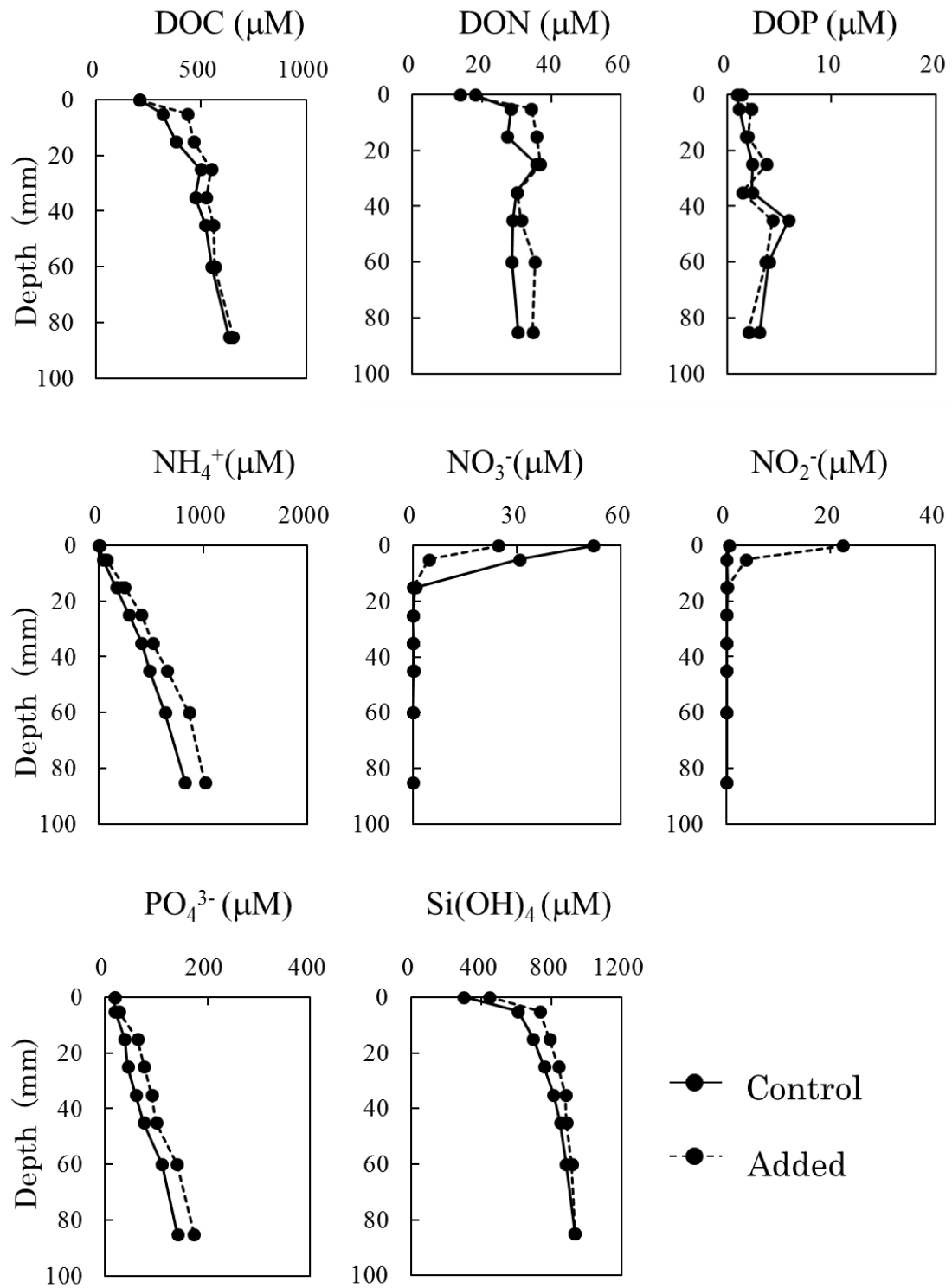


Fig 6-5 Pore water profiles of DOM and nutrients. Circles on the upper x-axes represent overlying water DOM and nutrient concentrations. Mean of 2 cores analysed upon collection

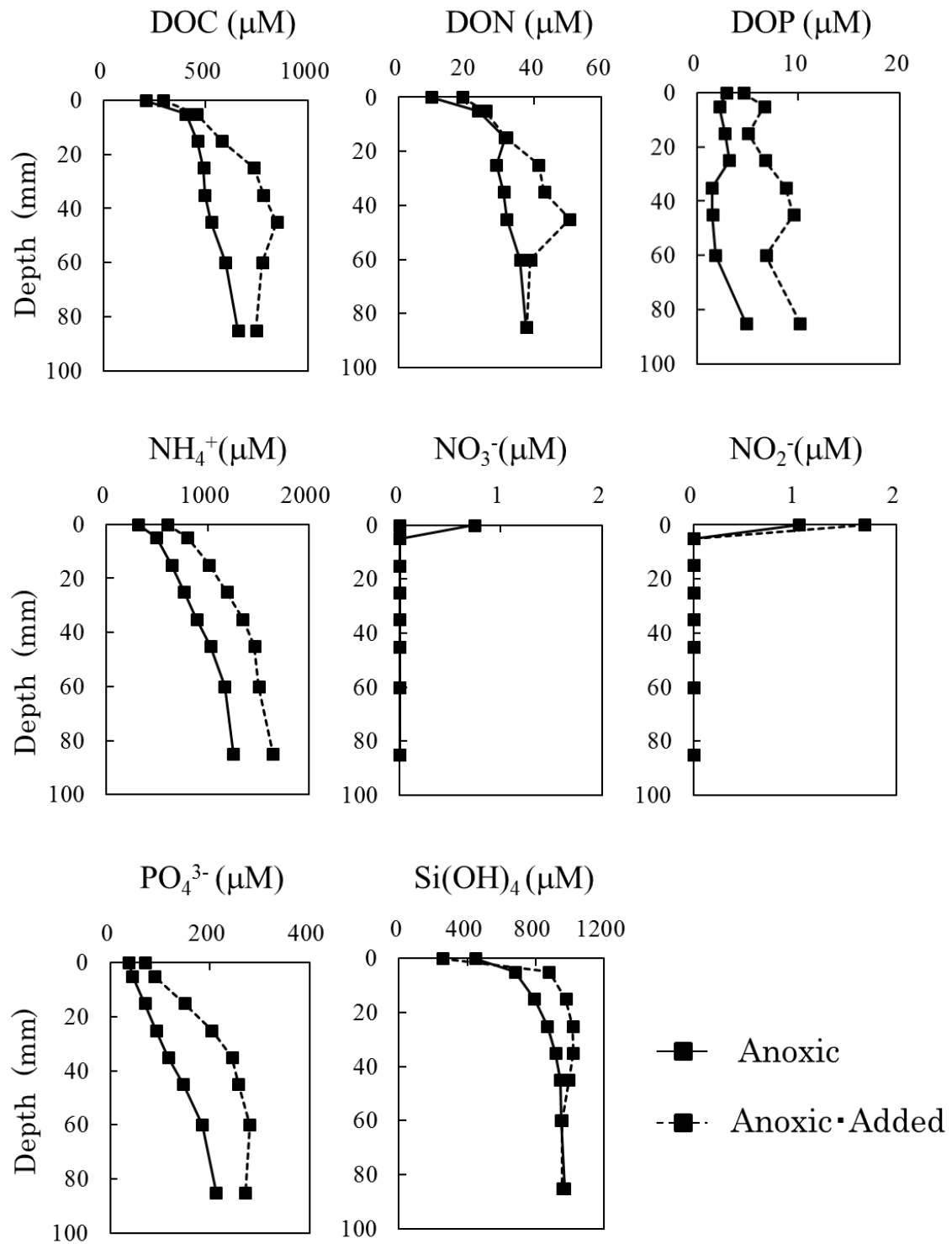


Fig. 6-6 Pore water profiles of DOM and nutrients. Squares on the upper x-axes represent overlying water DOM and nutrient concentrations. Mean of 2 cores analysed upon collection

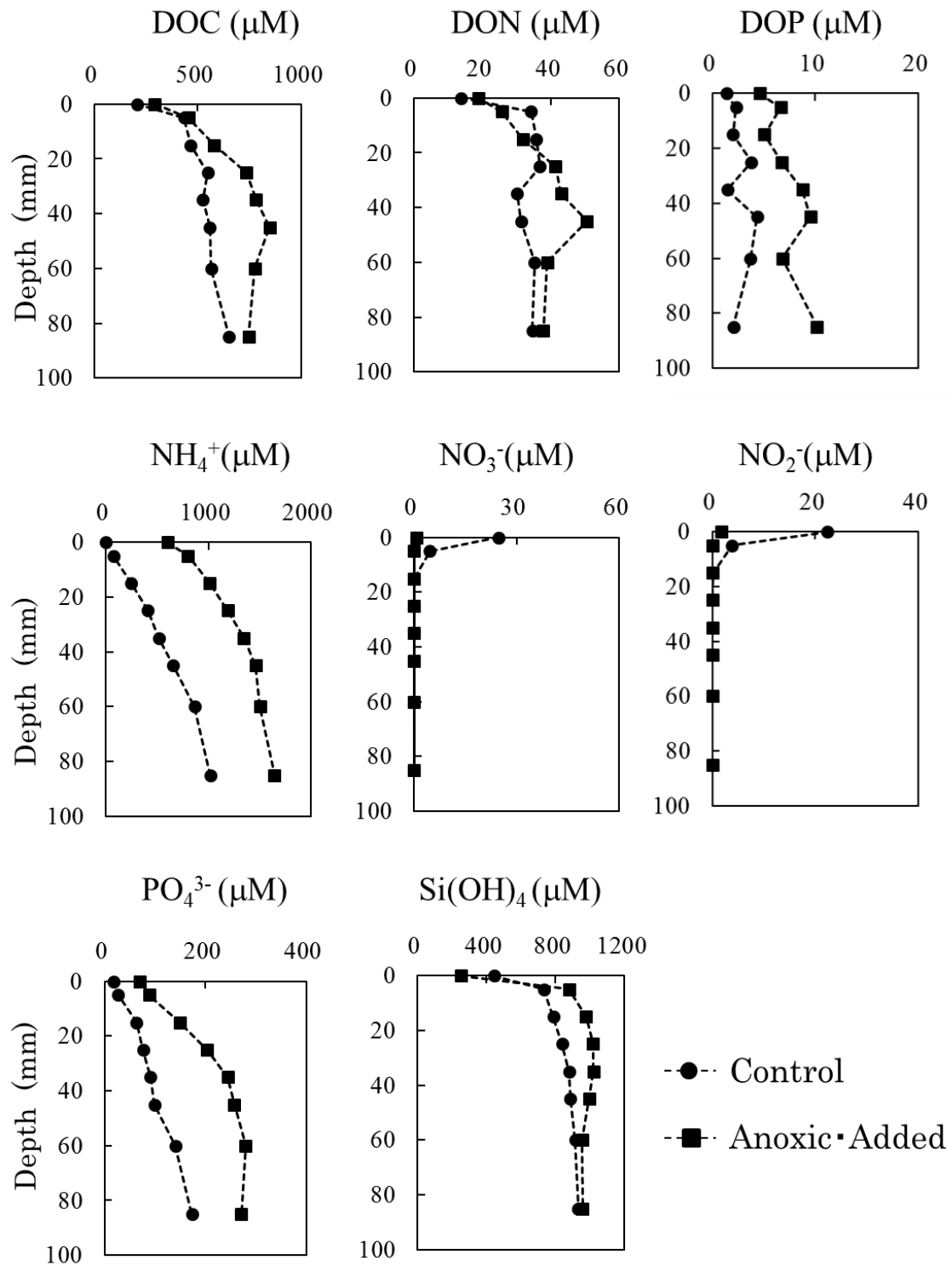


Fig.6-7 Pore water profiles of DOM and nutrients. Circles and Squares on the upper x-axes represent overlying water DOM and nutrient concentrations. Mean of 2 cores analysed upon collection

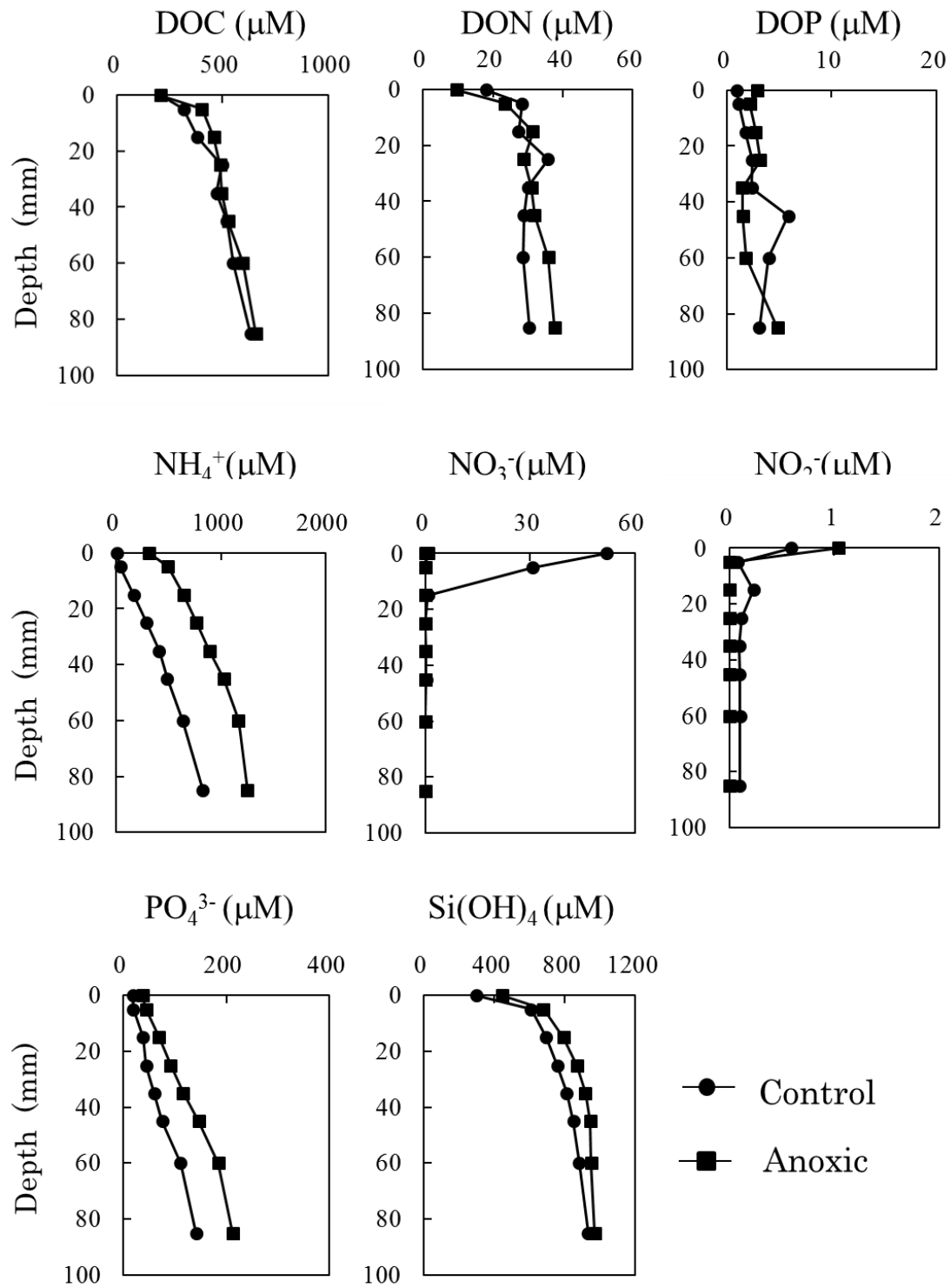


Fig. 6-8 Pore water profiles of DOM and nutrients. Circles and Squares on the upper x-axes represent overlying water DOM and nutrient concentrations. Mean of 2 cores analysed upon collection

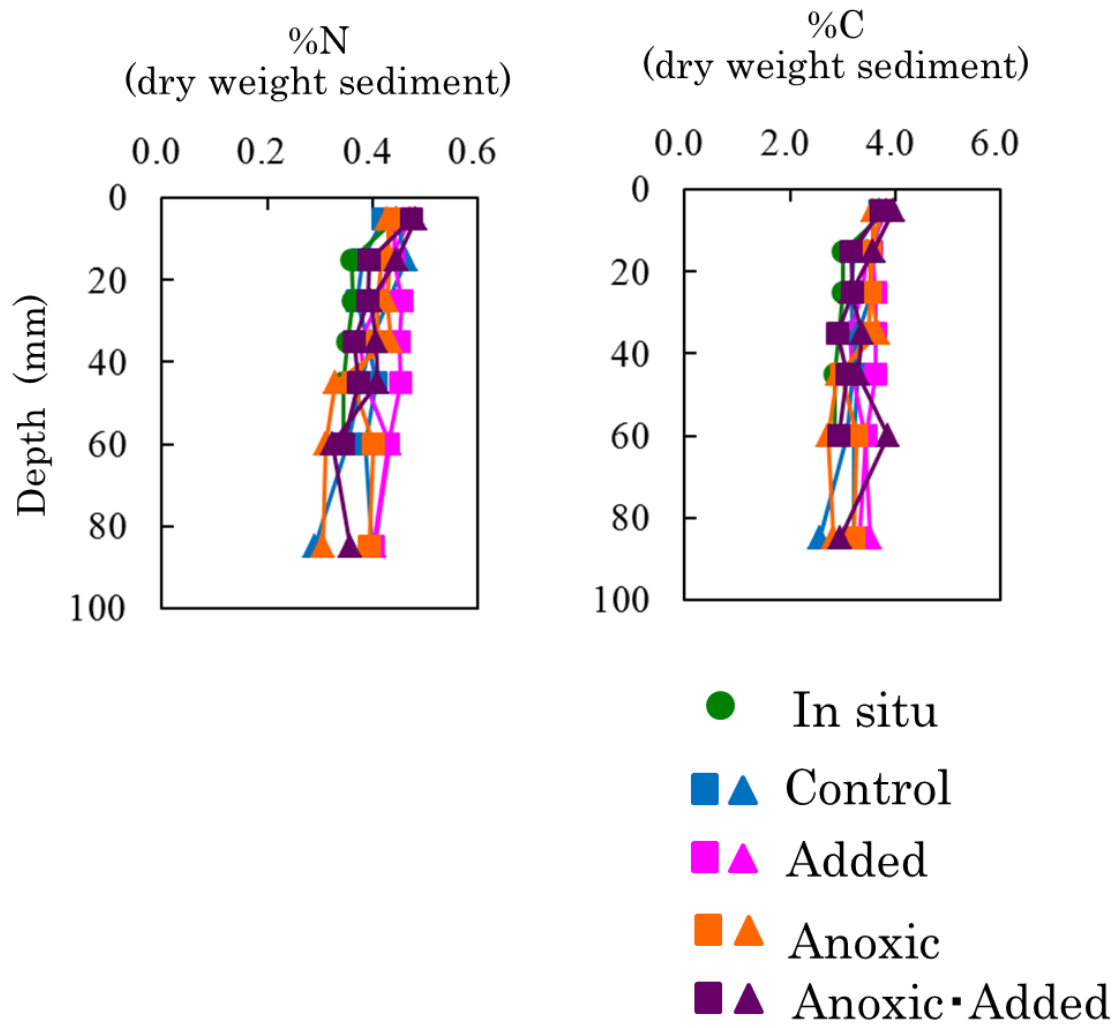


Fig. 6-9 Vertical profiles of organic matter contents in sediment

7. 総括

本研究では、6年間におよぶ東京湾での観測と室内実験の併用により、直上水の水温、直上水の溶存酸素濃度、堆積物への有機物供給量の3つの要因が間隙水の溶存有機物と栄養塩類濃度を変動させる機構を明らかにした。東京湾では、間隙水中の溶存有機物、アンモニア態窒素、リン酸態リン、ケイ酸態ケイ素の濃度は夏季に高く、冬季に低い傾向にあった。これらの溶存成分濃度の季節変化は、直上水の水温の季節変化と一致しており、間隙水中のそれらの溶存成分濃度と直上水の水温の間には有意な相関があった。堆積物近傍の水温が上昇することで、従属栄養生物の代謝活性も上がるために有機物の分解速度が増し、それに伴い溶存有機物と栄養塩類の生成速度が増加したためと考えられた。また、間隙水中の溶存有機物および栄養塩類濃度は、直上水中の溶存酸素濃度との間にも有意な相関があった。直上水が無酸素状態になることで、水酸化第二鉄に吸着していた溶存有機物が還元溶解することにより、溶存有機物濃度の増加につながった可能性が考えられた。

さらに、現場での観測結果を踏まえ、東京湾堆積物を用いた室内実験を行い、現場観測では必ずしも明瞭に示せなかった有機物供給量の変動による間隙水中の溶存成分への効果を検討した。実験では、堆積物表層に粒状有機物を実験的に添加し、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の変化を調査した。その結果、堆積物表層へ粒状有機物を添加したコアにおいて、間隙水中の溶存有機炭素、アンモニア態窒素、リン酸態リン濃度は有意な増加を示した。堆積物表層への粒状有機物の供給により、有機物分解が促進され、間隙水中の溶存成分濃度が増加した可能性が示唆された。さらに、直上水が無酸素環境下において、堆積物表層に粒状有機物を添加したコアは、有酸素環境下において粒状有機物を添加したコアよりも、間隙水中の溶存有機態炭素、溶存有機態リン、アンモニア態窒素、リン酸態リンの濃度が増加した。有酸素環境下において、間隙水中の溶存有機物とリン酸態リンは、水酸化第二鉄への吸着により濃度が減少する可能性があり、アンモニア態窒素は硝化により濃度が減少する可能性があると考えられた。一方で、無酸素環境下においては、溶存有

機物とリン酸態リンは、水酸化第二鉄からの脱着により、間隙水中の濃度が増加した可能性が示唆された。

水深が深く、年間を通して直上水の水温と溶存酸素濃度に変化がない海域においても、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類に季節的な変化があるか調査した。水深 1000m を超える海域での間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度の季節変化の観測は本研究で初めて行われた。本研究では、間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度は 9 月および 10 月に高濃度であった。堆積物表層の間隙水中の溶存有機物と栄養塩類濃度は、堆積物中の有機物含有量の影響を受けて変動をしていると考えられた。相模湾のような年間を通して直上水の水温と溶存酸素に変化がない海域においても、間隙水中の溶存有機物濃度は堆積物の粒状有機物量の変動を反映した変動をしている可能性が示唆され、間隙水中の溶存成分の鉛直的な変化や空間的な変化と同様に、季節的な変化も考慮する必要があることが示唆された。

謝辭

本研究を遂行するにあたり、日々、丁寧なご指導ご鞭撻を賜りました東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科応用環境システム専攻 化学海洋学研究室の神田穰太教授に深く感謝の意を表します。また、同研究室の川合美千代准教授、橋濱史典助教には日頃から研究発表のまとめ方や方向性について様々なご助言を頂きましたことを、心から感謝いたします。

東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科応用環境システム専攻 水圏生態化学研究室の永井宏史教授には、本研究に対する様々なご助言を頂きました。この場を借りて御礼申し上げます。

東京海洋大学海洋システム観測研究センターの石丸隆特任教授には、本研究を遂行するにあたり助言と励ましを頂きましたことを御礼申し上げます。

東京大学大学院新領域創成科学研究科の小川浩史准教授には、本研究に関してご助言、ご指導頂きました。また、同研究科の碓井敏宏博士には、東京湾の堆積物の有機物含有量のデータを提供して頂きましたことを深く感謝致します。

東京湾および相模湾の海洋観測を行うにあたり、東京海洋大学練習船「青鷹丸」の船長をはじめ、乗組員、乗船研究者および技術者の皆様には多大なご指導、ご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

東京湾の海洋観測の実施にあたってご協力頂いた、いであ株式会社、株式会社東京久栄、三洋テクノマリン株式会社、国土交通省横浜技調の皆様には深く感謝いたします。

東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科の久保篤史博士には、堆積物の有機物含有量の測定法に関してご助言、ご指導頂きました。心より御礼申し上げます。

最後に、東京海洋大学大学院海洋科学技術研究科応用環境システム専攻化学海洋学研究室の研究員、学生の皆様には多大な御協力と励ましを頂きました。心より御礼申し上げます。

引用文献

- Alkhatib M, del Giorgio PA, Gelin Y, Lehmann MF (2013) Benthic fluxes of dissolved organic nitrogen in the lower St. Lawrence estuary and implications for selective organic matter degradation. *Biogeoscience* 10:7609-7622
- Alperin MJ, Martens CS, Albert DB, Suayah IB, Benninger LK, Blair NE, Jahnke RA (1999) Benthic fluxes and porewater concentration profiles of dissolved organic carbon in sediments from the North Carolina continental slope. *Geochim Cosmochim Acta* 63:427-448
- Alperin MJ, Albert DB, Martens CS (1994) Seasonal variations in production and consumption rates of dissolved organic carbon in an organic-rich coastal sediment. *Geochim Cosmochim Acta* 58:4909-4930
- Aspila KI, Agemian H, Chau ASY (1976) A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst* 101:187-197
- Azam F, Fenchel T, Field JG, Gray JS, Meyer-Reil LA, Thingstad F (1983) The ecological role of water-column microbes in the sea. *Mar Ecol Prog Ser* 10: 257-263
- Baldwin DS, Beattie JK, Coleman LM, Jones DR (2001) Hydrolysis of an Organophosphate ester by Manganese Dioxide. *Environ Sci Technol* 35:713-716
- Banta GT, Glibin AE, Hobbie JE, Tucker J (1995) Benthic respiration and nitrogen release in Buzzards Bay, Massachusetts. *Journal Marine Research* 53:107-135
- Blackburn TH, Hall POJ, Hulth S, Landén A (1996) Organic-N loss by efflux and burial associated with a low efflux of inorganic N and with nitrate assimilation in Arctic sediments (Svalbard, Norway). *Mar Ecol Prog Ser* 141:283-293
- Berner RA (1980) *Early Diagenesis : A Theoretical Approach*. Princeton University Press, Princeton, pp. 241
- Bronk DA, Glibert PM (1993) Contrasting patterns of dissolved organic nitrogen release by two size fractions of estuarine plankton during a period of rapid NH_4^+ consumption and NO_2^- production. *Mar Ecol Prog Ser* 96:291-299
- Brunnegård J, Grandel S, Stahl H, Tengberg A, Hall POJ (2004) Nitrogen cycling in deep-sea

- sediments of the Porcupine Abyssal Plain, NE Atlantic. *Prog Oceanogr* 63:159-181
- Burdige DJ (2001) Dissolved organic matter in Chesapeake Bay sediment pore water. *Org Geochem* 32:487-55
- Burdige DJ (2002) Sediment pore waters. In: Hansell DA, Carlson CD (eds) *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, San Diego, pp. 612-664
- Burdige DJ (2006) *Geochemistry of marine sediments*. Princeton Univ. Press, Princeton, pp. 609
- Burdige DJ, Alperin MJ, Homstead J, Martens CS (1992) The role of benthic fluxes of dissolved organic carbon in oceanic and sedimentary carbon cycling. *Geophys. Res. Lett* 19:1851-1854
- Burdige DJ, Berelson WM, Coale KH, McManus J, Johnson KS (1999) Fluxes of dissolved organic carbon from California continental margin sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 63:1507-1515
- Burdige DJ, Gardner KG (1992) Molecular weight distribution of dissolved organic carbon in marine sediment pore waters. *Mar Chem* 62:45-64
- Burdige DJ, Homstead J (1994) Flux of dissolved organic carbon from Chesapeake Bay sediment. *Geochim Cosmochim Acta* 58:3407-3424
- Burdige DJ, Zheng S (1998) The biogeochemical cycling of dissolved organic nitrogen in estuarine sediments. *Limnol Oceanogr* 43:1796-1813
- Callender E, Hammond DE (1982) Nutrient exchange across the sediment-water interface in the Potomac river estuary. *Estuar Coast Shelf Sci* 15:395-413
- Canfield DE (1993) Organic matter oxidation in marine sediments. In: Wollast R, Mackenzie FT, Chou L (eds) *Interactions of C, N, P, and S Biogeochemical Cycles and Global Change*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 333-363
- Chin YP, Traina SJ, Swank CR (1998) Abundance and properties of dissolved organic matter in pore waters of a freshwater wetland. *Limnol Oceanogr* 43:1287-1296
- Conley DJ, Stockenberg A, Carman R, Johnstone RW, Rahm L, Wulff F (1997) Sediment-water nutrient fluxes in the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Estuar Coast Shelf Sci* 45:591-598

- Copping AE, Lorenzen CJ (1980) Carbon budget of marine phytoplankton-herbivore system with carbon-14 as tracer. *Limnol Oceanogr* 25:873-882.
- Cornel PK, Summers RS, Roberts PV (1986) Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 110:149-164.
- Cowan JLW, Boynton WR (1996) Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along the longitudinal axis of Chesapeake Bay: Seasonal patterns, controlling factors and ecological significance. *Estuaries* 19:562-580
- Denis L, Grenz C (2003) Spatial variability in oxygen and nutrient fluxes at the sediment-water interface on the continental shelf in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Oceanol Acta* 26:373-389
- De Vittor C, Faganeli J, Emili A, Covelli S, Predozani S, Acquavita A (2012) Benthic fluxes of oxygen, carbon and nutrients in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea, Italy). *Estuar Coast Shelf Sci* 113:57-70
- Emerson S, Hedge JI (2003) Sediment Diagenesis and Benthic Flux. In: Elderfield H (eds) *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, New York, pp. 293-319
- Enoksson V (1993) Nutrient recycling by coastal sediment: Effects of added algal material. *Mar Ecol Prog Ser* 92:245-254
- Friedl G, Dinkel C, Wehrli B (1998) Benthic fluxes of nutrients in the northwestern Black Sea. *Mar Chem* 62:77-88.
- Hansen HP, Koroleff F (1999) Determination of nutrients. In: Grasshoff K, Kremling K, Erhardt M (eds) *Methods of Seawater Analysis*. Wiley, New York, pp. 159-228
- Hansen LS, Blackburn TH (1991) Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosm. *Mar Ecol Prog Ser* 75:283-291
- Hansen LS, Blackburn TH (1992) Effect of algal bloom on sediment respiration and fluxes. *Mar Biol* 112:147-152
- Hedges JI, Keil RG (1995) Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative

- synthesis. *Mar Chem* 49:81-115
- Henrichs SM (1995) Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis - a comment. *Mar Chem* 49:127-136
- Holcombe BL, Keil RG, Devol AH (2001) Determination of porewater dissolved organic carbon fluxes from Mexican margin sediments. *Limnol Oceanogr* 33:483-487
- Hopkinson Jr CS (1987) Nutrient regeneration in shallow-water sediments of the estuarine plume region of the nearshore Georgia Bight, USA. *Mar Biol* 94:127-142
- Hopkinson Jr CS, Giblin AE, Tucker J (2001) Benthic metabolism and nutrient regenerations on the continental shelf of Eastern Massachusetts, USA. *Mar Ecol Prog Ser* 224:1-19
- Ingall E, Jahnke R (1994) Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygens depleted waters. *Geochim Cosmochim Acta* 58:2571-2575
- Jahmke RA, Alexander CR, Kostka JE (2003) Advective pore water input of nutrients to the Satilla River Estuary, Georgia, USA. *Estuar Coast Shelf Sci* 56:641-653
- Jensen HS, McGlathery KJ, Marino R, Howarth RW (1998) Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds. *Limnol Oceanogr* 43:799-810
- Kamatani A (1982) Dissolution rates of silica from diatom decomposing at various temperatures. *Mar Biol* 68:91-96
- Kanda J (1995) Determination of ammonium in sea water based on the indophenol reaction with o-phenyl phenol (OPP). *Wat Res* 29:2746-2750.
- Kanda J, Fujiwara S, Kitazato H, Okada Y (2003) Seasonal and annual variation in the primary production regime in the central part of Sagami Bay. *Prog Oceanogr* 57:17-29
- Karl DM, Björkman KM (2002) Dynamics of DOP. In: Hansell DA, Carlson CD (eds) *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, San Diego, pp. 612-664
- Kelly JR, Nixon SW (1984) Experimental studies of the effect of organic deposition on the metabolism of a coastal marine bottom community. *Mar Ecol Prog Ser* 17:157-169

- Kitazato H, Shirayama Y, Nakatsuka T, Fujiwara S, Shimanaga M, Kato Y, Okada Y, Kanda J, Yamaoka A, Masuzawa T, Suzuki K (2000) Seasonal phytodetritus deposition and responses of bathyal benthic foraminiferal populations in Sagami Bay, Japan: preliminary results from "Project Sagami 1996-1999". *Mar Micropaleontol* 40:135-149
- Kodama K, Oyama M, Kume G, Serizawa S, Shiraishi H, Shibata Y, Shimizu M, Horiguchi T (2010a) Impaired megabenthic community structure caused by summer hypoxia in a eutrophic coastal bay. *Ecotoxicology* 19:479-492
- Komada T, Reimers CE, Luther III GW, Burdige DJ (2004) Factor affecting dissolved organic matter dynamics in mixed-redox to anoxic coastal sediments. *Geochim Cosmochim Acta* 68:4099-4111
- Koretsky CM, Moore CM, Lowe KL, Meile C, Dichristina TJ, Van Cappellen P (2003) Seasonal oscillation of microbial iron and sulfate reduction in saltmarsh sediments (Sapelo Island, GA, USA). *Biogeochem* 64:179-203
- Krom MD, Berner RA (1981) The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. *Geochim Cosmochim Acta* 45:207-216
- Kubo A (2015) Carbon cycling in Tokyo Bay. Dissertation, Tokyo University of Marine Science and Technology
- Kubo A, Yamamoto-Kawai M, Kanda J (2015) Seasonal variations in concentration and lability of dissolved organic carbon in Tokyo Bay. *Biogeosciences* 12:269-279
- Landén A, Hall POJ (1998) Seasonal variation of dissolved and absorbed amino acids and ammonium in near shore marine sediment. *Mar Ecol Prog Ser* 170:67-84
- Landén A, Hall POJ (2000) Benthic fluxes and pore water distributions of dissolved free amino acids in the open Skagerrak. *Mar. Chem* 71:53-68
- Lee RY, Porubsky WP, Feller IC, McKee KL, Joye SB (2008) Porewater biogeochemistry and soil metabolism in dwarf red mangrove habitats (Twin Cays, Belize). *Biogeochem* 87:181-198
- Lehtoranta J, Ekholm P, Wahlström S, Tallberg P, Unsitalo R (2015) Labile organic carbon

regulates phosphorus release from eroded soil transported into anaerobic coastal systems.

AMBIO 44:263-273

Lerman A (1979) Geochemical Process. In: Water and Sediment Environments, John Wiley & Sons, pp. 481.

Liu SM, Zhang J, Jiang WS (2003) Pore Water Regeneration in Shallow Coastal Bohai Sea, China. J Oceanogr 59:377-385

Li YH, Gregory S (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. Geochim Cosmochim Ac 38:703-714

Lohse L, Helder W, Epping EHG, Balzer W (1998) Recycling of organic matter along a shelf-slope transect across the N.W. European Continental Margin. Prog Oceanogr 42:77-110

Magni P, Montani S (2006) Seasonal patterns of pore-water nutrients, benthic chlorophyll a and sedimentary AVS in a macrobenthos-rich tidal flat. Hydrobiologia 571:297-311

Maher D. T, Eyre B.D (2010) Benthic fluxes of dissolved organic matter carbon in three temperature Australian estuaries: Implications for global estimate of benthic DOC fluxes. J Geophys Res 115 G04039. doi: 10. 1029/2010JG001433

Monbet P, McKelvie ID, Worsfold PJ (2009) Dissolved organic phosphorus speciation in the waters of the Tamar estuary (SW England). Geochim Cosmochim Ac 73:1027-1038

Montlçon DB, Lee C (2001) Factor affecting lysine sorption in coastal sediments. Org Geochem 32:933-942

Murphy J, Riley JP (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta 27:31-36.

Nakatsuka T, Masuzawa T, Kanda J, Kitazato H, Shirayama Y, Shimanaga M, Yamaoka A (2003) Particle dynamics in the deep water column of Sagami Bay, Japan. I: Origins of apparent flux of sinking particles. Prog Oceanogr 57:31-46

Nixon SW, Ammerman JW, Atkinson LP, Berounsky VM, Billen G, Boicourt WC, Boynton WR, Church TM, Ditoro DM, Elmgren R, Garber JH, Giblin AE, Jahnke RA, Owens NJP, Pilson

- MEQ, Sizinger SP (1996) The fate of nitrogen and phosphorus at the land-sea margin of the North Atlantic Ocean. *Biogeochem* 35:141-180
- Papadimitriou S, Kennedy H, Bentaleb H, Thomas DN (2002) Dissolved organic carbon in sediments from the eastern North Atlantic. *Mar. Chem* 79:37-47
- Redfield AC, Ketchum BH, Richards FA (1963) The influence of organisms on the composition of sea-water. In: Hill MN (eds) *The Sea*. Interscience, New York, pp. 26-77
- Richardson K (1997) Harmful phytoplankton blooms in the marine ecosystem. *Advances in Mar Biol* 31:302-385.
- Rysgaard S, Christensen PB, Nielsen LP (1995) Seasonal variation in nitrification and denitrification in estuarine sediment colonized by benthic microalgae and bioturbating infauna. *Mar Ecol Prog Ser* 126:111-121
- Selman M, Greenhalgh S, Diaz R, Sugg Z (2008) Eutrophication and hypoxia in coastal areas: a global assessment of the state of knowledge. *WRI Policy Note: Water Quality* 1:1-6.
- Skoog AC, Arias-Esquivel VA (2009) The effect of induced anoxia and reoxygenation on benthic fluxes of organic carbon, phosphate, iron, and manganese. *Sci Tot Environ* 407:6085-6092
- Skoog A, Hall POJ, Hulth S, Paxéus N, Rutgers van der Loeff M, Westerlund S (1996) Early diagenetic production and sediment-water exchange of fluorescent dissolved organic matter in the coastal environment. *Geochim Cosmochim Acta* 60:3619-3629
- Sloth NP, Blackburn H, Hansen LS, Risgaard-Petersen N, Lomstein BA (1995) Nitrogen cycling in sediments with different organic loading. *Mar Ecol Prog Ser* 116:163-170
- Strickland JDH, Parsons TR (1972) *A Practical Handbook of Seawater Analysis*. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, pp. 311
- Sundby B, Gobeil C, Silverberg N, Mucci A (1992) The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol Oceanogr* 37(6):1129-1145
- Suzumura M, Kamatani A (1995) Mineralization of inositol hexaphosphate in aerobic and anaerobic marine sediments: Implications for the phosphorus cycle. *Geochim Cosmochim*

Ac 59:1021-1026

- Takayanagi K, Yamada H (1999) Effects of benthic flux on short term variations of nutrients in Aburatsubo Bay. *J Oceanogr* 55:463-469
- Thibodeau B, Lehmann MF, Kowarzyk J, Mucci A, Gélinas Y, Gilbert D, Maranger R, Alkhatib M (2010) Benthic nutrient fluxes along the Laurentian Channel: Impacts on the N budget of the St. Lawrence marine system. *Estuar Coast Shelf Sci* 90:195-205
- Viktorsson L, Ekeröth N, Nilsson M, Kononets M, Hall POJ (2013) Phosphorus recycling in sediments of the central Baltic Sea. *Biogeosciences* 10:3901-3916
- Vittor CD, Faganeli J, Emili A, Covelli S, Predonzani S, Acquavita A (2012) Benthic fluxes of oxygen, carbon and nutrients in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea, Italy). *Estuar Coast Shelf Sci* 113:57-70
- Ullman WJ, Aller RC (1982) Diffusion coefficients in nearshore marine sediment. *Limnol Oceanogr* 27:552-556
- Walsh JJ (1991) Importance of continental margins in the marine biogeochemical cycling of carbon and nitrogen. *Nature* 350:53-55
- Williams J, Syers K, Shukla SS, Harris RF, Armstrong DF (1971) Levels of inorganic and total phosphorus in lake sediments as related to other sediment parameters. *Environ Sci Technol* 5:1113-1120
- Winn R, Knott D (1992) An Evaluation of the survival of experimental populations exposed to hypoxia in the Savannah River Estuary. *Mar Ecol Prog Ser* 88:161-179.
- Wollast R, Garrels RM (1971) Diffusion coefficient of silica in seawater. *Nature Phys. Sci* 229:94
- Woulds C, Schwartz MC, Brand T, Cowie GL, Law G, Mowbray R (2009) Porewater nutrient concentrations and benthic nutrient fluxes across the Pakistan margin OMZ. *Deep-Sea Research II* 56:333-346
- Yamada SS, D'Elia CF (1984) Silicic acid regeneration from estuarine sediment core. *Mar Ecol Prog Ser* 18:113-118

- Zhang L, Wang L, Yin K, Lü Y, Zhang D, Yang Y, Huang X (2013) Pore water nutrient characteristics and the fluxes across the sediment in the Pearl River estuary and adjacent waters, China. *Estuar Coast Shelf Sci* 133:182-192
- 藤原 啓太 (2007) 東京湾における堆積物－海水間の栄養塩類フラックスの研究. 東京海洋大学, 東京
- 風呂田 利夫 (1997) 東京湾の生態系と環境の現状, 東京湾の生物誌. 沼田 眞, 風呂田 利夫編, 築地書館, 2-23.
- 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* 44:1081-1085
- 鎌谷 明善 (1993) 過去と現在, 東京湾－100年の環境変遷－. 小倉 紀雄編, 恒星社厚生閣, 11-27.
- 鎌谷 明善, 前田 勝 (1989) 東京湾における燐の分布と収支. *地球化学* 23:85-95.
- 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(4):253-260.
- 増沢 敏行 (1985) 堆積物の初期続成過程と物質の回帰, 海洋の動態. 梶浦 欣二郎編, 恒星社厚生閣 295-307.
- 松村 剛, 石丸 隆 (2004) 東京湾への淡水流入量と窒素・リンの流入負荷量 (1997, 98年度). *海の研究* 13:25-36
- 松村 剛, 石丸 隆, 柳 哲雄 (2002) 東京湾における窒素とリンの収支. *海の研究* 11:613-630
- 小川 浩史, 青木延浩, 近 磯晴, 小倉 紀雄 (1994) 夏季の東京湾における懸濁態および堆積有機物の炭素安定同位体比. *地球化学* 28:21-36
- 小川 浩史, 小倉 紀雄 (1990) 東京湾における水質変動 (1980-1988). *地球化学* 24:43-54
- 奥 修 (2000) 吸光光度法ノウハウ. 技報堂出版

- 左山 幹雄, 嶋村 茂, 中根 徹 (2001) 小網代湾湾央部における酸素及び窒素化合物の水-堆積物界面での濃度プロファイルと水-堆積物のフラックス. 海の研究 10: 509-529.
- 鈴木 昌弘, 國分 治代, 伊藤 学 (2003) 東京湾における堆積物-海水間のリンの挙動. 海の研究 12:501-516.
- 鈴木 昌弘, 小川 浩史 (2001) 東京湾における夏季表層中の有機態炭素・窒素・リンの分布. 沿岸海洋研究 38:119-129.
- 山口 征矢, 有賀 祐勝 (1988) 東京湾における基礎生産の変遷. 沿岸海洋研究ノート 25:87-95.