

短 報

有明海の海水・海底泥間隙水中の有機酸測定

長崎慶三^{*1}・虫明敬一^{*1}・生田和正^{*2}

Organic acid of the seawater and sediment in the Ariake Sea

Keizo NAGASAKI, Keiichi MUSHIAKE and Kazumasa IKUTA

To obtain baseline data to detect and estimate the behavior of acid treatment agents in nori farms in the Ariake Sea, sea water and pore water in the bottom sediment were collected before and during acid treatment and organic acids contained in them were analyzed. High-performance liquid chromatography measurement (lower limit of quantification: 10 mg/L) was performed in primary screening, and samples exceeding the lower limit of quantification were reanalyzed by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (lower limit of quantification: 1.0 mg/L). Out of 52 samples collected (47 sea-water samples and 5 pore water samples), lactic acid was detected from one sample of pore water in the sediment collected before acid treatment (measured values were 8.1 mg/L and 1.1 mg/L). The amounts of organic acids contained in the other 51 samples at all observation points were below the lower limit of quantification of the high-performance liquid chromatography. Further detailed investigation is required to identify the origin of lactic acid detected in the sample collected before acid treatment.

キーワード：有明海ノリ養殖場，酸処理，有機酸，pH
2015年7月3日受付 2015年7月21日受理

有明海は九州西方に位置し、大きな潮汐や広大な干潟、多種多様な生物の生息等が特徴となっている。有明海の水産業にとってノリ養殖は重要である。例えば、平成26年度の全国のノリ生産量8,147百万枚（853億円）のうち、有明4県（福岡県、佐賀県、長崎県、熊本県）の生産量は4,263百万枚（494億円）を占める（全国漁連のり事業推進協議会2015）。一方、有明海における水産資源の減少が社会的に注目を浴び、「有明海及び八代海等を再生するための特別措置法」施行のきっかけのひとつとなったのが、2000～2001年の冬季に発生した大規模なノリの色落ちであった。

ノリ養殖では、付着藻類や緑藻類の除去やアカグサレ菌、スミノリ病の原因となる付着細菌の除去のために酸処理が行われている。酸処理剤はクエン酸、リンゴ酸、乳酸等の有機酸が主成分となっている。酸処理剤の使用

による生態系や生物への影響については検討が行われており（水産庁1995）、酸処理剤はアオノリ駆除に適正な浸透液pH及び浸透時間を守った使用が図られれば、特に生態系や生物への影響はないと報告されている。また、ノリ養殖技術評価検討委員会でも検討がなされ、環境への負荷は陸域からの負荷などを考えれば大きなものとは考えられないと報告されている（水産庁2003）。一方で、酸処理剤による環境への影響に対する不安が根強いことから、佐賀県（佐賀県有明水産振興センター2015）等一部の海域では有機酸の挙動を把握するための調査が行われてきたが、有明海沿岸4県による一斉調査は行われていないのが現状である。

本調査は、平成27年度から実施されるノリ色落ち関連調査の予備調査として実施された。具体的には、有明海全域のノリ養殖漁場を対象として、酸処理剤の挙動を

*1 国立研究開発法人水産総合研究センター西海区水産研究所

*2 国立研究開発法人水産総合研究センター本部研究推進部

〒220-6115 神奈川県横浜市西区みなとみらい2-3-3 クイーンズタワーB棟15階

Research Management Department, Headquarters, Fisheries Research Agency

Queen's Tower B 15F, 2-3-3 Minatomirai, Nishi-ku, Yokohama, Kanagawa 220-6115, JAPAN

ikutak@fra.affrc.go.jp

追跡・推定するための基礎データを得るため、4県のノリ養殖漁場に設定した定点において酸処理の実施前及び実施期間中に海水と底泥間隙水を統一的方法で採集し、それらに含まれる有機酸を分析した。

材料と方法

現地調査は、福岡県水産技術センター有明海研究所、佐賀県有明水産振興センター、長崎県総合水産試験場、及び熊本県水産研究センターが第1回調査（酸処理実施前：平成26年10月15～18日）と第2回調査（酸処理実施期間中：平成27年1月26～29日）を海水の移動の少ない小潮期に実施した。調査は図1及び表1に示した全12定点（各県3定点）で行った。各定点では表層水及び底層水の水温、塩分、及びpHを測定した。また、

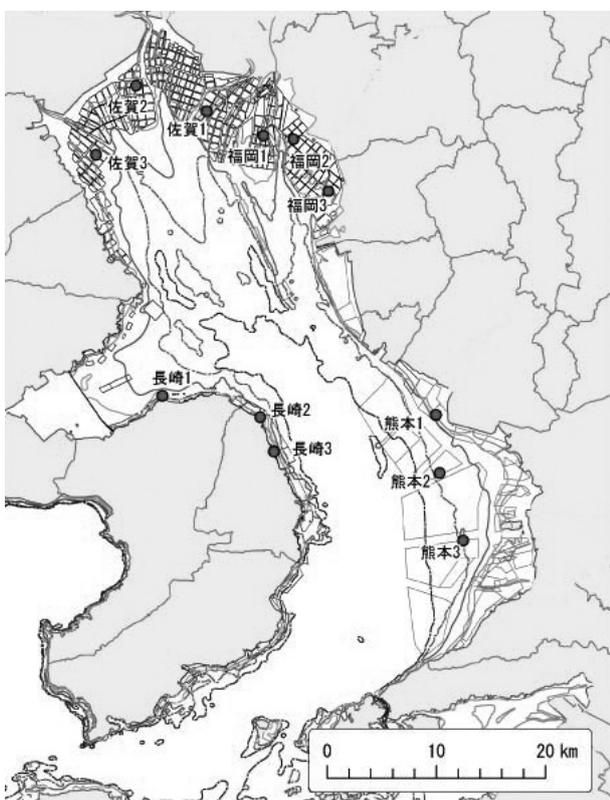


図1. 有明海における調査定点（●）。薄線はノリ漁場を示し、調査定点はすべてノリ漁場内に設定。

表1. 調査定点の座標

定点	北緯	東経
福岡1	33° 5′ 34″	130° 20′ 46″
福岡2	33° 5′ 22″	130° 22′ 32″
福岡3	33° 2′ 45″	130° 24′ 33″
佐賀1	33° 6′ 50″	130° 17′ 25″
佐賀2	33° 8′ 43″	130° 13′ 18″
佐賀3	33° 4′ 43″	130° 10′ 53″
長崎1	32° 52′ 38″	130° 14′ 38″
長崎2	32° 51′ 31″	130° 20′ 22″
長崎3	32° 49′ 47″	130° 21′ 06″
熊本1	32° 51′ 30″	130° 30′ 40″
熊本2	32° 48′ 36″	130° 30′ 52″
熊本3	32° 45′ 12″	130° 32′ 10″

採水器を用いて、表層水を海面下0m、底層水を海底上0.5mあるいは1m高で採取した。採水した海水試料は、孔径0.45μmのシリンジフィルターで濾過後、密閉容器で冷凍保存した。底泥試料は各県1定点ずつで採集した。採泥にはKK式コア採泥器を使用した。コアサンプラーの内径はそれぞれ、4cm（福岡県）、7.4cm（佐賀県）、5.0cm（熊本県）であり、表層5cmをスライスして採集した。採集した底泥試料は密閉容器でそれぞれ冷凍保存した。なお、底質が砂や礫であるなどの理由でサンプルから間隙水を抽出すること、もしくは底泥試料の採集が困難な場合は、協議の上、採泥を見合わせた。その結果、第1回調査では佐賀3及び熊本1の2定点、第2回調査ではこれに福岡2を含む計3定点で底泥試料がそれぞれ採集された。

冷凍された海水サンプルを室温にて解凍し、よく攪拌して均一にした後、超純水（Milli-Q, Merck Millipore Corporation）で5倍希釈し有機酸分析に供した。また、冷凍された底泥サンプルを室温にて解凍し、よく攪拌して均一にした後、10mL程度分取し、遠心分離器（839×g×10分）にかけた。得られた上清を超純水で5倍希釈し、0.45μmのメンブランフィルターで濾過後、有機酸分析に供した。表層水、底層水、及び底泥間隙水に含まれるクエン酸、リンゴ酸、及び乳酸の濃度を高速液体クロマトグラフ分析装置（以下HPLC）（Prominence, 株式会社島津製作所）により測定し（表2）、これを1次スクリーニングとした。各成分の同定は、標品との保持時間の比較により行った。各項目の定量下限は10mg/

表2. 高速液体クロマトグラフによる有機酸分析測定

測定機器	高速液体クロマトグラフ装置 (Shimadzu prominence)
測定条件	カラム：YMC製 Hydrosphere C18 (4.6mm×150mm) 移動相：20mM リン酸二水素ナトリウムりん酸緩衝液 (pH2.8) 流量：1.0mL/min. カラム温度：35°C 検出器：フォトダイオードアレイ紫外可視吸光検出器 (220nm)

Lとした。1次スクリーニングで下限値を上回る値が得られた場合は、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析装置（Nexera，株式会社島津製作所/AB Sciex API4000，株式会社エービー・サイエックス）による再分析（定量下限1.0mg/L）を行い、検出された物質が本研究で対象とする有機酸であるか否かを確定するとともに、対象とする有機酸であった場合にはその濃度を正確に測定した（表3）。なお、冷凍サンプルの処理及び有機酸分析は、一般財団法人東海技術センター（名古屋市）に依頼した。

表3. 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析装置による有機酸分析測定

測定機器	高速液体クロマトグラフタンデム質量分析装置 (Shimadzu Nexera/AB Sciex API4000)
	カラム：CERI製 L-column2 ODS (2µm 2.1mm×75mm)
測定条件	移動相：A液 0.1%ギ酸水溶液 B液 アセトニトリル 流量：0.4mL/min カラム温度：30°C 検出器：タンデム質量分析計 (MS/MS)

結果

第1回（酸処理実施前）調査 実施概要を表4に示す。福岡県及び長崎県ではいずれの定点においても底泥試料は得られなかった。第1回調査による表層水及び底層水の水質と有機酸濃度、間隙水の有機酸濃度を表5に示す。表層水温は19.8～23.0°C、底層水温は20.3～22.9°Cの範囲であった。表層塩分は20.6～32.2、底層塩分は29.3～32.3であった。全体的に水温及び塩分による成層が形成されていた。表層pHは7.99～8.31、底層pHは7.96～8.36であった。

1次スクリーニングの結果、表層水及び底層水の有機酸（クエン酸、リンゴ酸及び乳酸）濃度は全定点において定量下限とした10mg/L未満であった。第1回調査で採取された佐賀3及び熊本1の底泥試料の間隙水のクエン酸及びリンゴ酸濃度は両定点とも定量下限10mg/L未満であったが、乳酸はいずれの定点においても定量下限を上回る濃度が検出され、それぞれ10mg/L及び20mg/Lであった。

佐賀3及び熊本1の間隙水について各2回の再分析を

表4. 第1回調査（酸処理実施前）の概要

定点	調査実施日時	水深 (m)	採水	採泥※
福岡1	2014/10/17 15:20	4.1	表層水 (0m), 底層水 (海底から1m)	—
福岡2	2014/10/17 15:59	3.7	表層水 (0m), 底層水 (海底から1m)	—
福岡3	2014/10/17 15:44	4.0	表層水 (0m), 底層水 (海底から1m)	—
佐賀1	2014/10/15 11:58	3.6	表層水 (0m), 底層水 (海底から0.5m)	—
佐賀2	2014/10/15 14:02	3.4	表層水 (0m), 底層水 (海底から0.5m)	—
佐賀3	2014/10/15 13:28	4.9	表層水 (0m), 底層水 (海底から0.5m)	○
長崎1	2014/10/16 9:58	1.8	表層水 (0m), 底層水 (海底から0.5m)	—
長崎2	2014/10/16 10:46	1.6	表層水 (0m), 底層水 (海底から0.5m)	×
長崎3	2014/10/16 11:13	1.6	表層水 (0m), 底層水 (海底から0.5m)	—
熊本1	2014/10/16 10:52	9.5	表層水 (0m), 底層水 (海底から0.5m)	○
熊本2	2014/10/16 11:21	11.1	表層水 (0m), 底層水 (海底から0.5m)	—
熊本3	2014/10/16 11:36	12.3	表層水 (0m), 底層水 (海底から0.5m)	—

※○：採取，×：採取を試みたが不可能，—：採泥点に設定されていない

表5. 第1回調査（酸処理実施前）の一次スクリーニング結果

定点	海水温度		塩分		pH		海水クエン酸 (mg/L)		海水リンゴ酸 (mg/L)		海水乳酸 (mg/L)		間隙水クエン酸 (mg/L)	間隙水リンゴ酸 (mg/L)	間隙水乳酸 (mg/L)
	表層	底層	表層	底層	表層	底層	表層	底層	表層	底層	表層	底層			
福岡1	21.9	22.5	20.6	30.3	8.18	8.24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
福岡2	22.0	22.1	26.4	29.9	8.28	8.24	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
福岡3	21.5	22.0	27.9	30.6	8.22	8.31	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
佐賀1	20.2	21.6	24.5	30.0	8.30	8.30	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
佐賀2	20.9	20.8	26.5	29.6	8.28	8.32	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
佐賀3	20.3	21.4	27.9	30.3	8.31	8.36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	10 (*nd)
長崎1	19.8	20.3	28.3	29.3	7.99	7.96	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
長崎2	21.1	21.1	30.5	30.7	8.12	8.10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
長崎3	21.4	21.4	31.0	31.0	8.13	8.13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
熊本1	23.0	22.9	32.2	32.3	8.12	8.11	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	20 (8.1, 1.1)
熊本2	21.4	22.7	30.6	32.3	8.18	8.12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
熊本3	22.2	22.6	31.2	32.3	8.15	8.12	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—

nd：定量限界未満 (< 10 mg/L)

*nd：再分析における定量限界未満 (< 1.0 mg/L)
括弧内の数値は、再分析結果を表す。

行った結果、佐賀3についてはいずれも1.0mg/L未満であった。また、熊本1の間隙水乳酸濃度は、それぞれ8.1mg/L及び1.1mg/Lであった。

かった。

考察

第2回(酸処理実施期間中)調査 実施概要を表6に示す。また、第2回調査による表層水及び底層水の水質と有機酸濃度、間隙水の有機酸濃度を表7に示す。表層水温は9.3~11.7°C、底層水温は9.5~11.9°Cの範囲であり、全体的に第1回調査より低い値を示した。表層塩分は28.2~31.9、底層塩分は28.6~32.3であり、全体的に第1回調査より高い値を示した。表層pHは8.22~8.72、底層pHは8.21~8.57であり、全体的に第1回調査より高い値を示した。

水産庁(1995)は、酸処理剤の残液100Lを直接海域に投入した場合、投入場所で直後に海水の水素イオン指数はpH3程度に低下後、30秒でpH6まで回復し、2分後にはpH7以上に、5分後にはpH8以上になったことを報告している。さらに、生物に対する作用(効果及び生物影響)は主に低pHによること、生物試験での24時間半数致死pHは概ねpH5であること、致死的影响のないpHはpH7であることがそれぞれ報告されており(水産庁1995)、今回の調査で得られた結果からは、既報の通り、生態系や生物へのpHによる影響はなかったと推察される。

1次スクリーニングの結果、表層水及び底層水の有機酸(クエン酸、リンゴ酸及び乳酸)は全定点において定量下限10mg/L未満、また底泥間隙水の有機酸(クエン酸、リンゴ酸及び乳酸)も全定点において定量下限10mg/L未満であった。よって第2回調査では再分析は実施しな

有機酸のうち、クエン酸及びリンゴ酸については、酸処理実施前、酸処理実施中ともに海水及び底泥間隙水で定量下限未満であった。水産庁(1995)によれば、有機

表6. 第2回調査(酸処理実施期間中)の概要

定点	調査実施日時	水深(m)	採水	採泥※
福岡1	2015/1/27 14:47	4.5	表層水(0m), 底層水(海底から1m)	—
福岡2	2015/1/27 15:59	4.3	表層水(0m), 底層水(海底から1m)	○
福岡3	2015/1/27 15:44	4.6	表層水(0m), 底層水(海底から1m)	—
佐賀1	2015/1/28 13:05	3.5	表層水(0m), 底層水(海底から0.5m)	—
佐賀2	2015/1/28 14:28	3.4	表層水(0m), 底層水(海底から0.5m)	—
佐賀3	2015/1/28 14:28	4.8	表層水(0m), 底層水(海底から0.5m)	○
長崎1	2015/1/28 10:06	1.7	表層水(0m), 底層水(海底から0.5m)	—
長崎2	2015/1/28 10:49	2.0	表層水(0m), 底層水(海底から0.5m)	×
長崎3	2015/1/28 11:11	2.0	表層水(0m), 底層水(海底から0.5m)	—
熊本1	2015/1/26 10:17	11.1	表層水(0m), 底層水(海底から0.5m)	○
熊本2	2015/1/26 10:03	7.2	表層水(0m), 底層水(海底から0.5m)	—
熊本3	2015/1/26 9:45	8.5	表層水(0m), 底層水(海底から0.5m)	—

※○:採取, ×:採取を試みたが不可, —:採泥点に設定されていない

表7. 第2回調査(酸処理実施期間中)の一次スクリーニング結果

定点	海水温度		塩分		pH		海水クエン酸(mg/L)		海水リンゴ酸(mg/L)		海水乳酸(mg/L)		間隙水クエン酸(mg/L)	間隙水リンゴ酸(mg/L)	間隙水乳酸(mg/L)
	表層	底層	表層	底層	表層	底層	表層	底層	表層	底層	表層	底層			
福岡1	11.0	11.8	29.2	29.7	8.35	8.33	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
福岡2	11.8	11.2	30.0	30.6	8.48	9.36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
福岡3	11.6	11.3	30.9	31.0	8.39	8.35	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
佐賀1	10.4	10.4	29.9	30.3	8.49	8.50	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
佐賀2	9.9	9.9	28.7	28.9	8.56	8.55	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
佐賀3	10.0	10.2	29.4	30.4	8.72	8.57	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
長崎1	9.3	9.5	28.2	28.6	8.48	8.48	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
長崎2	10.0	10.0	30.8	30.8	8.32	8.36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
長崎3	10.7	10.7	31.6	31.6	8.32	8.36	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
熊本1	11.2	11.6	30.6	32.2	8.35	8.23	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
熊本2	11.3	11.5	30.1	31.9	8.32	8.27	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—
熊本3	11.7	11.9	31.9	32.3	8.22	8.21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	—	—	—

nd: 定量限界未満 (< 10 mg/L)

酸の分解速度は 0.4~1.2mg/L/day であり、有機酸成分は、海水中の微生物により 2~10 日で分解されることが報告されている。酸処理剤の成分や投入量などの詳細については今後検討する必要があるものの、いずれも低分子化合物であり微生物により好氣的に分解された可能性も考えられる。

間隙水の乳酸については、HPLC による 1 次スクリーニングの結果、第 2 回調査（酸処理実施中）では 3 地点全てで定量下限未満であった（表 7）が、第 1 回調査（酸処理実施前）においては、佐賀 3 及び熊本 1 の 2 地点ともに定量下限をわずかに上回る濃度が検出された（表 5）。これら 2 試料について再分析（定量下限 = 1mg/L）したところ、佐賀 3 については未検出であったことから、1 次スクリーニングでは乳酸以外の物質を検出した可能性が高いと考えられた。一方、熊本 1 では酸処理実施以前に 8.1mg/L 及び 1.1mg/L の極微量の乳酸が確認された。有機酸は海水中の微生物により 2~10 日で分解されると報告されていることから（水産庁 1995）、その残留物が、最後の酸処理から 6 ヶ月以上が経過した今回の調査時点で検出したとは考えにくい。底泥内では有機物の嫌気分解時（栗原 1988）やビタミン類添加（奥畑ら 2011）によって乳酸が 10mg/L 程度生成することが報告されており、底層水温が 20℃以上と高かった第 1 回調査における熊本 1 の間隙水では、微生物代謝により生じた乳酸が検出された可能性がある。今回実施した予備調査では酸処理実施前の時季に間隙水の一部から極めて微量な乳酸が検出されたものの、その由来は特定できなかった。今後の

調査では、ノリ漁場以外の対照区試料や夏季試料の分析を含め、海域における有機酸の生成・消滅過程に目的を絞った詳細な調査を行う必要がある。

謝 辞

本調査を実施するにあたり、福岡県水産海洋技術センター有明海研究所、佐賀県有明水産振興センター、長崎県総合水産試験場、及び熊本県水産研究センターより現場試料及び現場データを供与いただきました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 栗原康（1988）河口・沿岸域の生態学とエコテクノロジー，東海大学出版会，神奈川，30-42 pp.
- 奥畑博史，杉野伸義，宮坂均，森川博代，竹野健次，佐々木健（2011）ビタミン類添加による底泥の有機質の浄化，環境技術，Vol. 40, No. 12, 737-743.
- 佐賀県有明水産振興センター（2015）平成26年度水産研究成果情報，有明海佐賀県海域における環境中の有機酸モニタリング．<https://www.pref.saga.lg.jp/web/var/rev0/0183/7514/11.pdf>．平成27年7月8日（閲覧日）．
- 水産庁（1995）のり酸処理試験研究成果の概要，水産庁，東京，52p.
- 水産庁（2003）ノリ養殖技術評価検討委員会報告書，水産庁．
- 全国漁連のり事業推進協議会（2015）週報・海苔ジャーナル，26 巻第 4 号．