

発表番号 37 (0521)

干潟や河口域の沿岸環境の評価を表層堆積有機物中の腐植物質を用いて 解析する新しい方法の開発と展開

山内 敬明 (九州大学大学院理学研究院)

干潟や河口域における環境を示す指標としてこれまで行われている環境分析である金属元素やトータル有機物(BOD や COD)の分析や生態系の調査とは異なる視点で、現在その地域に残存する物質について何らかの分析資料を提示し、近い将来の環境問題に解決策を示せる研究として、河口域や干潟域の表層堆積物中に残存する有機物の主成分である腐植物質の分析、中でも抽出が比較的容易なフミン酸の構造と成分の変化が、現地での微生物活動、海水の流入の程度の指標などとして有用であるか解析し、部分構造や特徴的な成分を環境指標として利用できるか検討した。

北部九州の特徴的な生態系のある干潟として、1)有明海沿岸の大河川河口近傍と 2)北九州空港近傍の中規模河川河口干潟(曾根干潟)を設定し、これら干潟の堆積有機物中のフミン酸の特徴を継続的に観測し、季節変動と地域性を比較し構造解析を行った。各地干潟河口域表層土を採取し、この試料よりフミン酸を抽出し、NMR(核磁気共鳴)と、熱分解ガスクロマトグラフィーのピークプロファイルの解析を軸に、元素分析などの基礎的物性も評価し、環境との関係を指摘することとした。

有明海北岸河口域では 2002 年夏期から秋期に北部

九州は異常渇水にみまわれ、河川流量が大きく減少し陸生有機物の供給が低下した。それに呼応し、2002 年秋期から 2003 年春期にかけて表層堆積物に陸生有機物由来成分が減少し、現地の藻類が生産する有機物(細胞壁不溶性炭水化物等)に由来する化合物の蓄積が見られた。これは元素分析の原子数比や ^1H NMR で観測でき、2004 年から 2005 年で観測した季節変化の度合いに比べ明らかに大きな変化だった。

曾根干潟においては 2005 年 5 月と 10 月に同地点にて試料を採取し、その地域としての特徴と、2つの時期での変化について観察した。異なる三地点での試料採取と分析から、河川水の供給が、現地の腐植物質の成分変化にも、また現地性微生物の活動や海成有機物の蓄積にも影響を及ぼしており、腐植物質の成分変化は、現地の環境-河川水の影響を示す一つの指標となりうることを示唆する結果を得た。

上記の結果より干潟地域の表層腐植物質の分析は、例えば有明海と博多湾などといった大きな場所の違いだけでなく、より局所的(例えば曾根干潟の三地点など)な地域の環境評価を行うパラメータの一つとしても利用できると考えられる。

助成番号 0521

干潟や河口域の沿岸環境の評価を表層堆積有機物中の腐植物質を用いて 解析する新しい方法の開発と展開

山内 敬明 (九州大学大学院理学研究院)

1. 研究目的

干潟や河口域には河川沿岸と沿岸の海域の物質、そして生物が集まってくる。そこで干潟や河口域における環境評価を示す指標を作り、継続的に観測を行うことで、干潟や河口域とその近傍の地域の環境変化が沿岸域の水質に及ぼす影響と、その地域が持つ環境変化に対する自己修復能力を見積もることができるようになると期待される。しかし干潟の環境評価に関し人間の理解は未だ進んでいない。一例として有明海の干潟では環境変化による漁業被害が問題になっているが、原因については諫早湾水門の影響の有無があるとされるが別の要素もあり実態は不明である¹。現在河口域や干潟域の環境分析では、1) まずは工場排水等を理由とする公害病に対する解決策を見つけるために、金属元素やトータルの有機物の分析(BOD や COD—生物的/化学的酸素要求量は水中の有機物の全体量に直接関わる)による環境評価が展開され、2) 漁業資源の減少や枯渇化といった干潟域の生物多様性の減少に対する解決策として生態系の調査と解析による環境評価が提案され、近年になって広く解析が行われるようになった。ここでこの方法では見えない問題が別の視点で見えないかと考え、また現在その地域に残存し近い将来に禍根を残すかもしれない物質について何らかの分析資料を提示し、さらに近い将来の環境問題に解決策の一つでも示せるような研究として、本研究では河口域や干潟域の表層堆積物中に残存する有機物の主成分である腐植物質の分析で環境問題解決策について一案を提示したいと考えた。

腐植物質のなかでも、フミン酸は土壌中の有機物の主成分であり、陸上の土壌環境を評価する際に重要な物質である^{3,4}。また、フミン酸が金属と錯体を形成し高分子化することで沈殿し水圏から重金属を取り除き、河川水や海水の環境維持に寄与している。陸上の土壌におけるフミン物質は陸上植物のリグニンを主成分として微生物変化や自然酸化で変化した高分子であるとされている一方、海底堆積物の腐植物質は、海洋性微生物の生産する脂肪酸とアミノ酸を由来とし、脂肪族化合物を多く含む傾向にあるとされている^{5,6}。さらに藻類の細胞壁成分である、水に難溶性の炭水化物に由来する成分の寄与

も多いとされる。有機物の質としては異なる物質の混合物を全体として分析すれば、河口域や干潟では河川(陸上)堆積物と海洋性堆積物との混合の状況が見られるはずである。そこで、干潟域のフミン酸を抽出し詳細な構造解析を行い、陸生の土壌フミン酸や、近隣域海底で採取された堆積物の海洋性フミン酸と比較し、さらに地域や季節に関する構造の相違を比較する。またフミン酸の構造と成分の変化が、現地での微生物活動、海水の流入の程度の指標として有用であるか解析する。分析を行う間で見えてくる部分構造や特徴的な成分を環境指標として利用できるか検討した。

2. 研究方法

本研究に際し、私はこれまで有明海の筑後川河口付近、仙台(蒲生干潟)、東京(多摩川羽田周辺)、福岡市内や有明海沿岸の他の地域などで土壌採取を行い⁷⁻⁹、フミン酸を抽出し、構造解析と構造上の特徴について各種機器分析を行い、このフミン酸の評価法と環境指標への適用の可能性を探ってきた。本研究では北部九州の特徴的な生態系のある干潟として、有明海沿岸の大河川河口近傍と北九州空港近傍の中規模河川河口干潟を設定し、これら干潟の堆積有機物中のフミン酸の特徴を継続的に観測し、季節変動と地域性を比較し詳細な構造解析を行った。各地干潟、河口域表層土を採取し、この試料よりフミン酸を抽出し、NMR(核磁気共鳴)と、熱分解ガスクロマトグラフィーのピークプロファイルの解析を軸に、元素分析などの基礎的物性も評価し、環境との関係を指摘することとした。

2.1 地域と試料の採取について

本研究では上記の計画にしたがい、二つの地域で分析を行った。まず観察を行った地域の一つは、有明海沿岸の大河川河口近傍である、筑後川下流の早津江川流域である。有明海は、湾軸延長 96 km, 面積 17 万 ha におよぶ、東京湾や大阪湾に匹敵する大きさの、典型的閉鎖系水域である。しかもその平均水深は約 20 m ときわめて浅く、河川からの大量の流入土砂と、4~5 m におよぶ大きな干満の差の相互作用から約 30,000 ha におよぶ広大な干潟が形成される。大半が微細粒の泥からなる泥質

干潟であり、有明海の西北側から東部にかけてほぼ 3/4 周分程度の沿岸を覆っている。また有明海には特徴的な生態系が存在し、ムツゴロウや、エツ(川をのぼるイワシの一種)など漁業上の特産種や準特産種の生物の宝庫である。しかしながら近年これらの大半が減少傾向にあり、通常の干潟の水産資源であるアサリなども激減している。有明海の水質悪化に関しては、海底炭田の掘削後に閉山した坑道の崩落による地形の変化、有明海に流れ込む河川の水質の悪化、各地で行われた人工海浜や堤防への工事の影響、筑後川水系の利用に際しての河川流

量の減少や筑後大堰の影響、などさまざまな問題が絡み合い、どれも決定的な答えを出すに至らない^{1, 10)}。

これまで私たちは本地域で継続的な干潟表層土の腐植物質の抽出と分析を行ってきた。本地域では2001年より2003年にかけてはほぼ3か月に1回、2004年から2005年においてはほぼ1か月に1回に採取した試料の分析による季節変化の過程を追跡し、またその他流域での濁水による環境変化と季節変化についてどちらがどこまで現れ、どこまでが季節変化の範疇にあり、どこからが大きな環境変化であるかを追跡した。

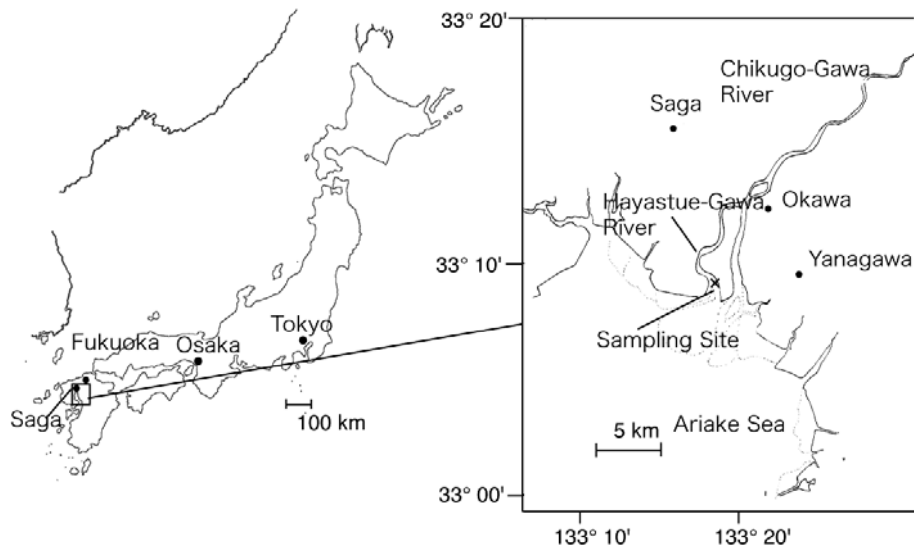


Fig. 1 Sampling Site at Hayatsue (Chikugo-Gawa) Site

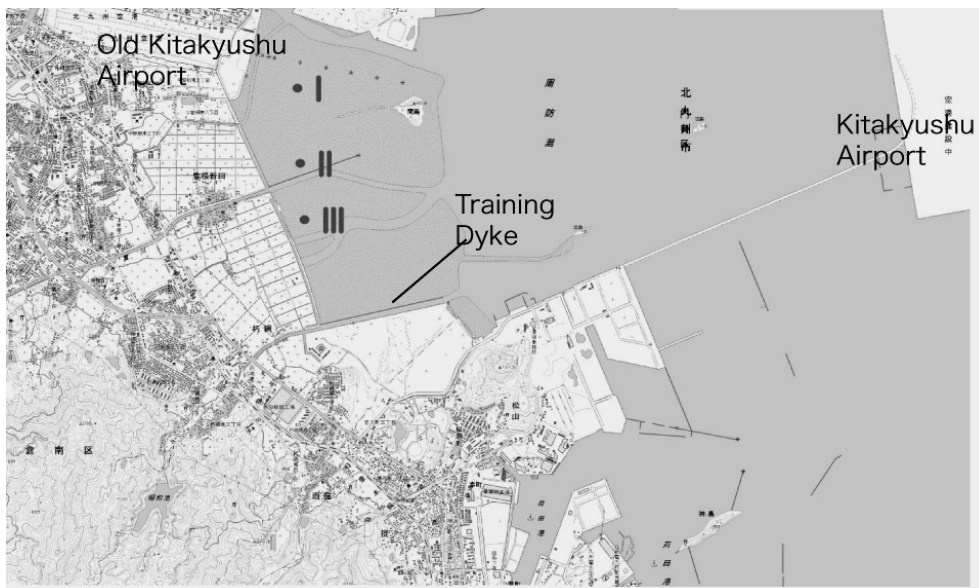


Fig. 2 The Three Sampling Sites at Sone Tideland

次いで、これまで得られてきた結果や上記の季節変化に関する情報を、規模や状況が大きく異なり、河川河口域干潟であるということが共通であるような場所に適用できるのか、小規模河川河口干潟における観測として北九州空港近傍の曾根干潟の異なる地点で試料を採取し、これまでの観察による構造上の特徴と、この地域における環境、特に異なる地点での異なる環境との比較を行った。曾根干潟は日本最大のカブトガニ生息地として有名であると同時に、近年の工業化に伴い、干潟南部で埋め立て地の建設などが進み、干潟南部の環境は大きく変化した¹¹。それらの環境変化がフミン酸にどのような影響を及ぼしているかに注目した。試料は2005年5月に曾根干潟の河川水の影響が大きい最北部、カブトガニ産卵地域とされ、貝類やカニなどの生物資源の豊かな中間地域、そして、南部の泥質化した地域の北部2ヶ所、南部1ヶ所の3ヶ所で表層0~10 cmまでの堆積物を採取し、上と同様にフミン酸成分を抽出し分析した。

2.2 腐植物質の抽出と分析方法

表層土(0~10 cm)を採取し、日陰にて風乾後、試料は国際腐植物質学会の土壌フミン酸抽出方法に従い、フミン酸の抽出を行った¹²。概略を示すと、1)試料 50 g に対し、500 ml の0.1 M HClを加え、1時間振とう後静置し、上清をデカンテーション、2)残さを1 M NaOHで中和後、0.1 M NaOH 500 mlを加え、4時間振とう後一晩静置、3)上清を遠心分離(1,000 rpm, 10 min)し、これに6M HClを加え、pHを1にして一晩静置、4)沈殿を遠心分離後、最少量の0.1M KOHに溶解後、0.3 MとなるようKClを加え、沈殿を遠心分離し、上清に6M HClを加え、一晩静置、5)沈殿を遠心分離して集め、0.1 M HCl-0.1M HF溶液に分散させ、一晩攪拌、6)沈殿を遠心分離して集め、セルロースチューブに入れ、一晩透析、7)凍結乾燥後、秤量、という順で実験を行った。

元素分析は九州大学中央元素分析室に依頼して行っていただいた。¹H NMRは試料5 mg/0.6 ml NaOD-D₂O (5%)溶液とし、JEOL EX-90にて測定した。(3700 Hz, 16384 point, PD 2.45 sec, Pw 17 ms)赤外吸収スペクトルは2%試料-KBrでセルを作成しPerkin Elmer 1200 spectrometerにて測定した。Py-GCは日本分析科学のキューリーポイント熱分解装置JHP-3をHitachi GC-6000ガスクロマトグラフに結合したシステムにておこない、直接熱分解では590度、5秒、590度、5秒で行った。直接熱分解では1 mg試料をパイロフォルムに包みそのまま分解を行った。GC側の検出はFIDにておこなった。また詳細の条件は以下の通りであった。(Column OV-1 (30 m), injection temp 280°C, oven temp 50°C(start)から5°C/min

昇温し 300°C まで)。紫外可視スペクトルは日本分光 V-570 スペクトロメータ、1 cm 石英セルを用い、腐植物質 1 mg を 20 ml の 5% Na₂CO₃ 溶液に溶解し、溶解しづらい場合は超音波洗浄機中に溶液の入った容器を入れて溶解し、測定を行った。

3. 研究結果

3.1 有明海北岸河口表層腐植物質について

これまでの研究で、当地域での表層土中の腐植物質は、河口域産のフミン物質としては陸生のフミン酸による芳香族化合物が比較的多く存在し、各種機器分析から、“土壌腐植物質+現地性もしくは海洋性微生物の脂肪酸、アミノ酸等”という性質を示すことを報告している⁷。しかし、2002年夏期から秋期に北部九州は異常渇水にみまわれ、河川流量が大きく減少し陸生有機物の供給が低下した。それに呼応し、2002年秋期から2003年春期にかけて表層堆積物に陸生有機物由来成分が減少し、¹H NMRでは、現地の藻類が生産する有機物(細胞壁成分などの不溶性炭水化物等)に由来すると思われるH-C-O由来化合物のピーク面積が著しく増大した¹³。この状況を図3に示す。またこの期間のフミン酸は、元素分析なども季節変化以上の大きな変化の様相を示した。

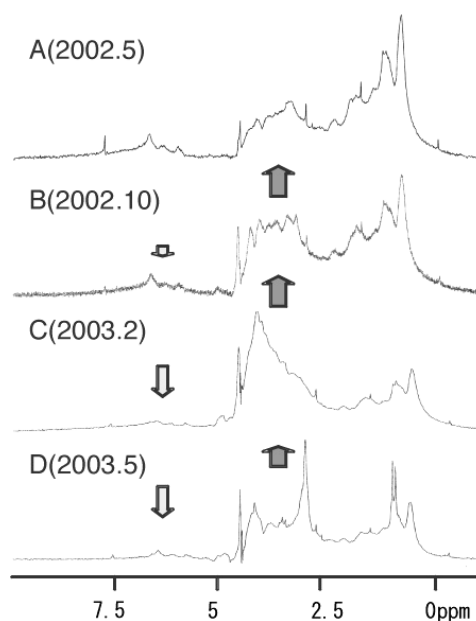


Fig. 3 ¹H NMR of Hayatsue Humic Acid
A: May '02; B: Nov. '02; C: Feb. '03; D: May '03 (5 mg HA in 5% NaOD-D₂O)

図4に元素分析でのC/H, C/N比を示す。渇水期間中はC/Hは小さく、芳香族化合物の減少が見られ、また

C/N が小さく陸起源物質の供給が成分を変化させていることの証拠の一つとなっている^{14, 15}。一方直接熱分解GCでは、特徴的な変化を示さなかった。一方2004年から2005年での毎月採取—測定では春から夏にかけて細胞壁成分などの不溶性炭水化物等に由来すると思われる成分がやや増大するものの明白な季節変化は見られなかった。

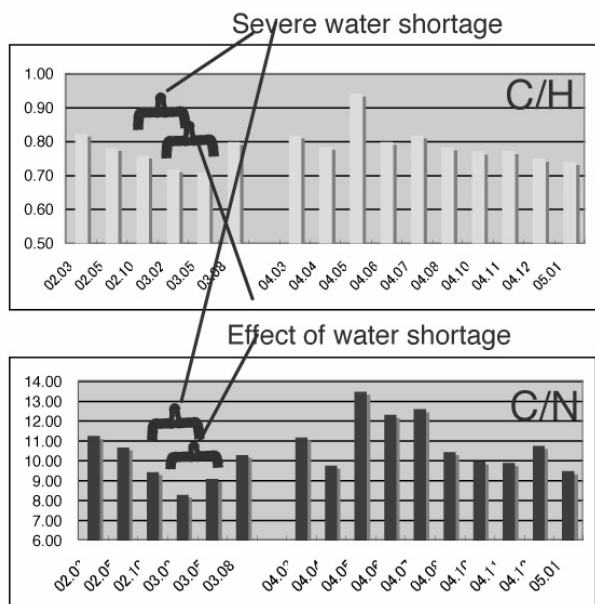


Fig. 4 Atomic Ratio of HA in Hayatsue Site at Mar. '02 to Jan. '05, calculated from elemental analysis (ash content < 0.2 %)

3. 2 曾根干潟表層土の腐植物質の分析

曾根干潟においては2005年5月と10月に同地点にて試料を採取し、その地域としての特徴と、季節での変化について観察した。現状では定期的な採取と観察には至っていないので、中間報告的な部分も多々あるが、いくつかの重要な知見が得られた。

3. 2. 1 地域 I について

地域 I は大野川ならびにそれより北側の竹馬川の水の影響が及ぶ地域である点から、若干の芳香族化合物—陸生フミン酸の影響のある現地性+海成フミン酸構造の物質が採取されるものと思われた。結果としては予想通りであった。また5月と10月(図5のAとD)の¹H NMRの吸収パターンはよく似通っており、川の影響が常に及んで、比較的恒常性のある土壌環境にあるものと推察される。

3. 2. 2 地域 II について

地域 II は貫川と満潮に近い時点では水没する海床路を隔てて川の影響が部分的に寄与する地域と思われる。また生物種の豊かな地域で、カブトガニ産卵地域として知られる地域の近傍である。5月の時点(図5B)では¹H NMRからは有明海河口域の腐植物質と同様(やや芳香族成分が少ないが)の脂肪酸に富む構造が見て取れる。10月の試料(同じくE)の¹H NMRからその組成は変化し、藻類由来の炭水化物類やアミノ酸類のO-C-H、N-C-H(δ 2.5~4.7 ppm 付近)に相当するHや微生物の生産する枝分かれ脂肪酸の末端CH₃に由来すると思われる脂肪

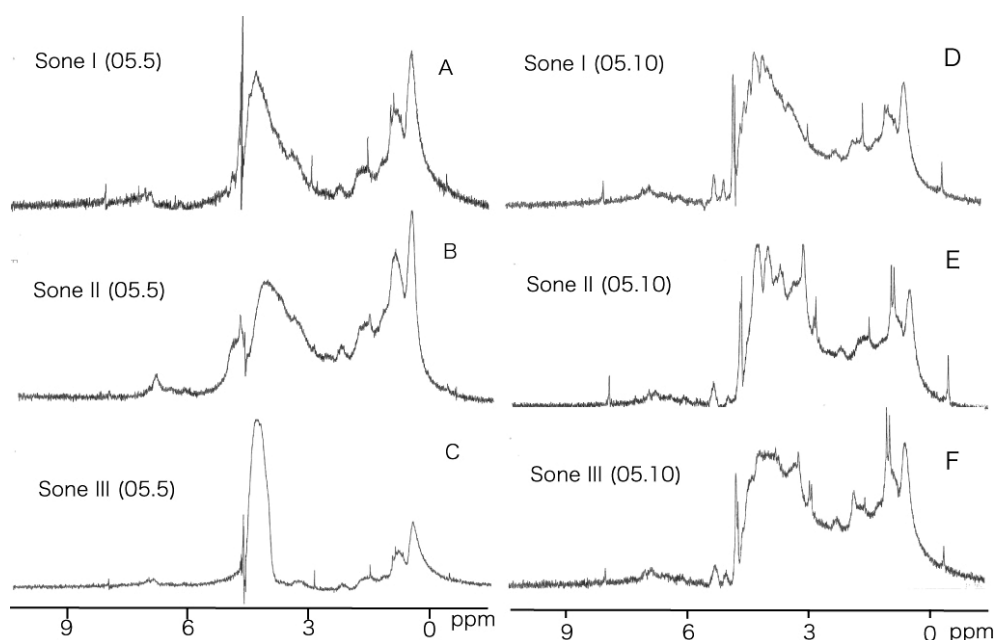


Fig. 5 ¹H NMR of Sone HA from three Sampling Site
A to C: Site I, II, III at May '05; D to F: Site I, II, III at Nov. '05

族 C-H (δ 1.3 ppm 付近) の H のシグナルの強度が大きくなっている。この変化は春から夏における現地ないしごく近傍の沿岸での藻類や微生物の活性を示すものであると思われる。

3. 2. 3 地域 III について

地域 III は干潟南部地域等埋め立てにより泥質化した干潟の環境にある。5 月時点 (図 5 C) では藻類由来の炭水化物類やアミノ酸類の O-C-H、N-C-H に相当する H のピークが際立って高く、しかも δ 4.0 ppm 付近に強く吸収が出ていることより、特に藻類 (細胞壁) 由来の多糖質が表層に蓄積し、分解されていない状況が示されていると思われる。また 10 月 (同じく F) では微生物の生産する脂肪酸に由来すると思われる脂肪族 C-H のピーク強度が増大し、これは 10 月時点では微生物活動で藻類由来物質がある程度分解されていることを示すものと思われる。

3. 2. 4 熱分解 GC の結果

熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) は固体を高温で熱分解し、その揮発成分を GC にて分析するもので、繊維や塗料などの合成高分子や木材のリグニン成分の構造解析で広範に利用されている。溶解度の問題のある腐植物質にとっても有効であり、多くの研究例が報告されている^{16, 17}。当方でもこれまで早津江川フミン酸の特徴の記述の一つとして Py-GC により検出される成分があげられることを示している。曾根干潟においても測定を行ったが、各地域 (I~III) においてあまり変化はなく、これまで当方で測定した中では、早津江川河口付近の腐植物質の熱分解成分プロファイルによく似ており、これらよりやや芳香族成分の少ないものが生成しているものと思われる結果を得た。しかしながら、地域 III において 10 月に採取した試料の熱分解成分、特に脂肪族成分はやや異なったパターンを示し、この地域での春から夏での土壌中の生物活動に関しては他の地域と何か異なるものがあることが示唆された。

3. 2. 5 紫外分光法と曾根干潟腐植物質

フミン酸の紫外分光での特徴について、Fooker and Liebeseit (2000) は、広範なフミン酸 (海洋底、沿岸域、陸地) の紫外吸収を測定し、A2/A4 値 (270 nm の吸収 / 407 nm の吸収) が上記 3 地域でそれぞれ特徴的な値をとること、過去腐植化度として測定されてきた E4/E6 値 (465 nm の吸収 / 665 nm の吸収) は地域によらず種々の値をとることを示した¹⁸。当方の試料についても 6 点紫外吸収を測定し、A2/A4 値をとると、比較的狭い範囲の値をとること、地域 I が常に値が若干高いことがわかった。これは地域 I では河川水の影響があり、270 nm の吸収が

比較的強い (リグニン由来の芳香族化合物の存在による) ことが示された。

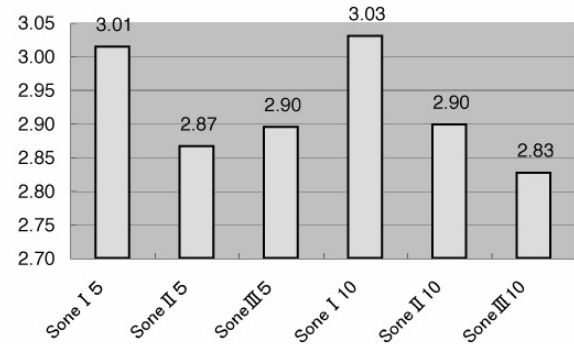


Fig. 6 A2(λ 270 nm)/A4(λ 407 nm) value for Sone HA

4. 考察と今後の課題

まず有明海北岸河口域での観察について述べる。2002 年秋から 2003 年の春までの潟水は、平年時雨量の 50% 以下という降水量が原因であり、筑後川を水源とする地域では断水寸前の状況に至った。この時の表層土腐植物質の記録と、その後の“回復”の記録は偶然の産物であるが、重要な知見であると考えている。すなわち、大規模な潟水などで干潟への河川水の供給が激減すると、数ヶ月程度で季節変化を超える成分変化 (特に藻類の細胞壁多糖質由来物質の割合が増え、つまり藻類の分解が進まない状況になる) が現れること、そしてこれは水の供給が改善されれば、半年程度で回復することがこの結果から示された。

一方曾根干潟の地域 I と III の比較も、河川水の供給が、現地の腐植物質の成分変化にも、また現地性微生物の活動や海成有機物の蓄積にも影響を及ぼしており、腐植物質の成分変化は、現地の環境を示す一つの指標として考えて良さそうである。地域 I、II においては生物種が豊かであり、また I は河川水の影響の大きい箇所、II は河川水の影響がやや少ない箇所であり、またそれによって生物種や生物生産量が若干異なると思われる。地域 III は (おそらく護岸工事、南部埋め立て、空港建設等の影響で) 泥質化しているため、表層の水循環がよくないので、春にブルームを迎える藻類を食する生物が少ないため藻類の分解が進まず細胞壁由来の物質が分解されないということ、夏から秋にかけては何らかの形で北部の干潟環境と異なる微生物 (微生物の活性は基本的には温度依存と考えられる) —おそらく嫌気性微生物が物質代謝、分解を行っているのではと推測される。

さて曾根干潟の地域 III では朽網川がその南岸を流れている。しかし朽網川の流れは導流堤により完全に干潟

より遮られており、また河口すぐ上からしばらくは空港建設での空港アクセス道路と隣接する部分もあるため、コンクリート堤防で覆われた河川となっている。この導流堤を除き、ある程度河川水が流れ込む(しみ込んで伝わる)ようにすれば、曾根干潟南側でも環境改善が可能なのではないと思われる。

上記の考察の鍵となる分析手法は¹H NMRによるものである。河口域腐植物質の¹H NMRによる系統的(季節、地域)変化を記述した論文は必ずしも多くない。一つには溶解性の問題を回避すること、芳香族化合物の評価をより厳密に行うこと(高度に酸化された芳香環は水素が少なく、¹H NMRで芳香族化合物の割合を正確に論じられないおそれがある)を目的とし、分析方法が固体¹³C NMRを利用する方向へシフトしたことがあげられる。一方¹H NMRでは少ない試料(当方の90 MHz FT-NMRで5 mg程度あれば可能、おそらくFT-NMRでさえあればできると思われる。)で、これだけの成分の違いが記述できるようである。もちろん、当方でも試料によっては固体¹³C NMRを利用して、さらに河口域腐植物質の構造上の特徴を抜き出すことができればと思う。

試料の季節変化は今後河口域(干潟)の環境を、腐植物質を用いて評価する方法を展開する際に重要な問題である。必ずしも大きくはないものの、試料の季節変化があるということは、試料採取に関しては季節的に同時期(例えば春4~5月である)であることが重要だと思われる。また可能であるなら同じ地域で3ヶ月に1回程度、1年を通して分析できれば、地域の特性も論じられるのではと思う。

潟水時(早津江川)と川の水供給の少ない状況にある泥質干潟(曾根干潟 地域 III)の試料の特徴は、よく似通ったところがあり、これは地域の水循環と関連する変化であると考えてもよいのではと思われる。そして、曾根干潟での結果は、まだ不確定要素があり、今後継続観察を続ける必要があるものの、干潟地域の表層腐植物質の分析は、例えば有明海北岸地域と福岡近郊の干潟といった違いだけでなく、より局所的(例えば曾根干潟の三地点など)な地域の環境評価の1パラメーターとしても加える価値のあるものと考えられる結果が得られたと思われる。特に河川水が干潟に及ぼす影響、特に干潟環境の“恒常性”に重要であると思われる結果は注視してゆきたい。

今回、計画では博多湾沿岸等の都市部小干潟においてもいくつか試料採取と分析を計画していたができなかった。今後の課題にしたいと考えている。

文献等

- 1) 月刊海洋 海洋出版 35, 213 – 286 (2003).
- 2) 福島 ぶんせき 655-661 (1998).
- 3) 宮島 ぶんせき 928-930 (1997).
- 4) N. Senesi, and E. Loffred, “Soil humic substances.” Ed. M. Hofrichter, and A. Steinbuchel, Biopolymers volume 1 Lignin, humic substances and coal. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 247~300 (2001).
- 5) Schlten, H.-R., Pluge, B., Schnitzer, *Naturewissenschaften*, 78, 3111 ~ 312 (1991).
- 6) Gagosian, R. B., Sturmer, D. H. *Marine Chem.* 5, 605~632 (1977).
- 7) Yamauchi, N., Toyodome, W., Umeda, K., Nishida, N., Murae, T. *Anal. Sci.*, 20, 1453–1457 (2004).
- 8) 山内, 豊留, 原田, 村江 第19回日本腐植物質学会 (2003).
- 9) 山内, 原田, 豊留, 村江 日本化学会第 85 春期年会 (2005).
- 10) 佐藤, 田北 有明海の生き物たち 海游舎 (2000).
- 11) 特集 北部九州の干潟 *Birder* 12 – 39 (2001).
- 12) <http://www.ihss.gatech.edu/ssoilhafa.html> に示されている。
- 13) Preston, C. M., “Review of solution NMR of humic substances” In Wershaw, R. L., and Mikita, M. A Ed. *NMR of Humic Substances and Coal* Lewis Publishers, Michigan, 3–32.
- 14) Meyers, P. A., Ishiwatari, R. *Organic Geochemistry* 20, 867~900 (1993).
- 15) Lu, X. Q. Hanna, J. V., Johnson, W. D. *Applied Geochemistry* 15, 1019~1033 (2000).
- 16) P. G. Hatcher, R. Rowan, and M. A. Mattigly, *Organic Geochemistry* 2, 77~85 (1980).
- 17) Ishiwatari, R., Yamamoto, S., Handa, N. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 32, 75~80 (1995).
- 18) Fookan, U., Liebezeit, G. *Marin Geol.*, 164, 173~181 (2000).

0521

Development of a new method for evaluation of the coastal environment
(tidelands and river mouth area)
with the humic substance of surface sediment

Noriaki Yamauchi

Department of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Sciences, Kyushu University

Summary

Humic substances are heterogeneous mixtures of naturally occurring large molecules in soils, waters and sediments. Among these, humic acid (HA) is extractable from alkaline aqueous solution and precipitate in acidic pH. The HA in coastal sediments is thought to share most of its major characteristics with terrigenous HA and share some characteristics with the HA in the seawater. Thus, the structural characteristics of humic acid provide general information about the environment of the river basin and the coastal region; these characteristics can, therefore, be used as a general environmental indicator. We have intended to specify the relationship of environmental elements of tideland and coastal region and structural features of HA in these areas. We had reported the structural features of HA in the surface sediment of the river mouse Chikugo-gawa River, the large river poured into Ariake-Sea, a lot of unique living systems dominated in this area. Expanding the methods of the evaluation of tideland HA related to the environmental condition of the area, this report presents the correlation of environmental condition and the HA more precisely.

At first, the seasonal differences of the structural features of HA in the surface sediment of the river mouse Chikugo-gawa River was observed from 2002 to 2005. From the summer at 2002 to winter at 2003, severe water shortage was occurred at the area. Accordingly, drastic change of the content of HA at the area which was caused probably from the reduction of terrigenous (aromatic) compound and accumulation of carbohydrate from algal cell wall was observed at the winter to spring of 2003. The change was remarkable from the seasonal changes of contents of HA by the continuous observation of the seasonal changes at 2004 to 2005 with 1-month interval.

Expanding the methods of the evaluation of tideland HA, humic acid was extracted from the estuary of a river mouse at Sone Tideland at the Kitakyushu City (This area was well-known as an egg-laying site of horseshoe crab). From the structural feature of humic acid extracted from surface of the three different site, the supply of terrigenous humic substances and river water influence the content of HA environmental condition, and it keep the constancy of the constituent of sedimental organics beyond the seasonal changes. These effects of terrigenous humics at the local riverine and coastal environment can be observed from the change of ^1H NMR, UV spectra of the humic acid extracted from the area.