

瀬戸内海東部沿岸域における硝酸塩センサー測定値と比色分析による硝酸態窒素濃度測定値の比較

原田和弘¹⁾・宮原一隆¹⁾

¹⁾兵庫県立農林水産技術総合センター水産技術センター

兵庫県の瀬戸内海沿岸域において、水中紫外線硝酸塩アナライザー（硝酸塩センサー）と比色分析による硝酸態窒素濃度測定値を比較した結果、両者には有意な正の相関が認められた ($y = 0.568x + 0.011$, $n = 46$, $r = 0.77$, $p < 0.001$)。硝酸塩センサーは、同海域における硝酸態窒素濃度の動態把握に活用できると考えられた。

キーワード: 硝酸塩センサー, 硝酸態窒素, 連続観測

結 言

従来の海洋観測における海水中の栄養塩濃度の測定は、採水した試料を実験室に持ち帰り、濾過したうえで、自動分析装置（眞鍋・反田, 1986）等を用いて比色分析するのが主流であり、現場での高頻度な連続観測や濃度変化をリアルタイムに把握することは困難であった。近年、紫外線吸光度方式の栄養塩自動観測機器が開発され、それを使用した海洋観測や観測値の迅速な情報提供が可能となってきた（高木ら, 2013, 2015; 池脇, 2015a, b; 小松ら, 2016; 澁谷・日下, 2016; 山下ら, 2016; 柏, 2016）。連続観測が可能になったことで、河口域のノリ漁場では河川水や潮汐に伴う間欠的な硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) の供給を確認した事例も報告されている（山下ら, 2016）。沿岸域では、有色溶存有機物 (CDOM: Colored Dissolved Organic Matter) による紫外線の吸収や、光を消散させる懸濁物質が多いことから、栄養塩自動観測機器による測定値は、現場海水を比色分析した値と比較し、補正する必要がある（高木ら, 2013, 2015; 柏, 2016）。

本研究は、兵庫県の瀬戸内海沿岸域において、硝酸塩自動観測機器を用いた連続観測を進めるにあたり、沿岸域で自動観測機器による測定値と現場海水の比色分析値を比較することによって、その妥当性を検証するとともに、補正式算出のためのデータ収集を目的とした。

材料および方法

硝酸塩自動観測機器には、水中紫外線硝酸塩ア

ナライザー (Sea-Bird Coastal 社製 SUNA V2, 以後、硝酸塩センサーとする) を用いた。硝酸塩センサーの精度は $\pm 2 \mu\text{M}$ 、検出限界は $2.0 \mu\text{M}$ (海水) である。硝酸塩センサーを用いた観測は、播磨灘沿岸域表層の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度に、ある程度の濃度変化が期待できる成層期から鉛直混合期への移行期（小林ら, 2007）に実施した。2015年8月19日–9月15日および2016年9月6日–9月21日に、兵庫県漁業・環境調査船用浮棧橋 (Fig. 1) の海面下 50–100 cm の間に硝酸塩センサーを垂下して、30分 (2016年) または1時間 (2015年) 毎に自動観測した。なお、硝酸塩センサーの測定値は、定時から2分間を計測した値 (異常値を除く) の平均値を算出するように設定した。硝酸塩センサーの測定部位には、付着生物の着生防止のため、メッシュ状の銅カバーを装着した。兩年とも、観測期間中に硝酸塩センサーを取り上げて、測定部位周辺の清掃作業はしなかった。また、硝酸塩センサーの観測定時に、表層から採水した試料を実験室に持ち帰り、ガラス濾紙 (アドバンテック東洋社製, GA-200) を用いて濾過した後、比色分析に供した。比色分析は、眞鍋・反田 (1986) に準じ、栄養塩自動分析装置 (BLTEC 社製, QuAAtro2-HR) を用いて、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を計測、算出した。硝酸塩センサー値と比色分析値 (以後、実測値とする) は、Pearson の相関係数を用いて比較検討した。

結 果

2015年の観測では、観測終了時、銅カバー内の測定部位周辺に付着生物が若干着生していた。9

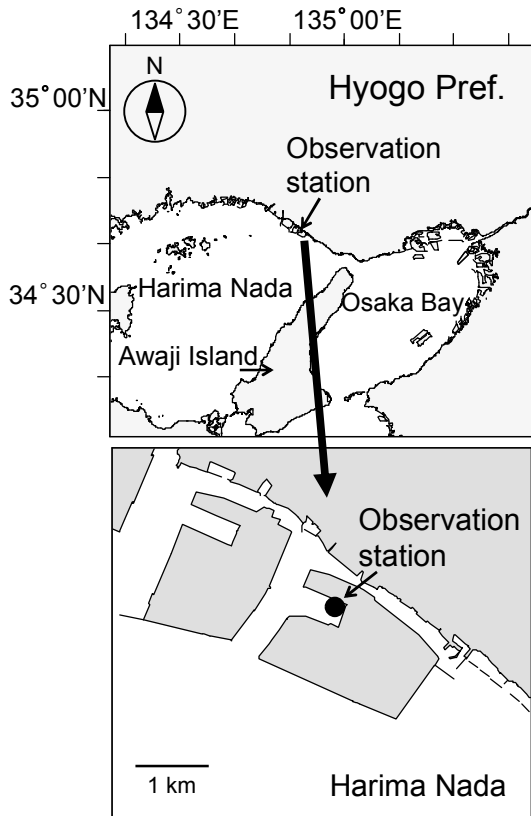


Fig. 1 Location of the observation station in Harima Nada, eastern part of the Seto Inland Sea

月 9–15 日のデータは、欠測が生じていたため、解析から除外した。それ以外の期間の硝酸塩センサー値と実測値には、有意な正の相関が認められた ($n = 13, r = 0.88, p < 0.001$, Fig. 2a)。

2016年の観測では台風通過による波浪により、機器周辺に若干浮泥性起源と考えられる沈積物が認められたが、付着生物の着生は少なかった。取得した硝酸塩センサー値に異常はなく、センサー値と実測値には有意な正の相関が認められた ($n = 33, r = 0.79, p < 0.001$, Fig. 2b)。また、2015年と2016年の硝酸塩センサー値と実測値の回帰直線における回帰係数およびy切片の差を比較した結果、両年に有意な差は認められなかったことから ($p > 0.05$)、それらの結果を合わせると、硝酸塩センサー値と実測値には、 $y = 0.568x + 0.011$ という補正式が成立し、有意な正の相関が認められた ($n = 46, r = 0.77, p < 0.001$, Fig. 2c)。

考 察

今回の観測では、硝酸塩センサー値と実測値に乖

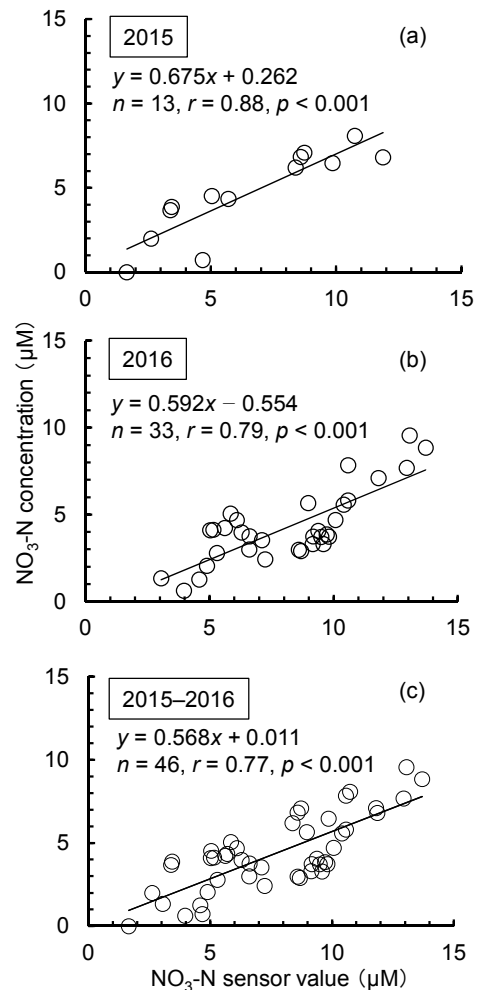


Fig. 2 The relationship between $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations measured by $\text{NO}_3\text{-N}$ sensor and by colorimetric analysis in 2015 (a), 2016 (b) and 2015–2016 (c)

離は認められたものの、両者には有意な正の相関があることから、硝酸塩センサーは補正式を用いることで $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の動態把握に十分活用できると考えられた。硝酸塩センサー値と実測値の乖離は、岡山県(高木ら, 2013, 2015)や徳島県(池脇, 2015a, b)の観測でも確認されており、CDOM による影響と考えられている。CDOM の分布や季節的な変動は明らかでないものの、硝酸塩センサーを用いた観測にその影響が及ぶとすれば、CDOM の濃度を別途測定するか、観測現場の実測値を同時に把握することによって、硝酸塩センサー値を補正する必要がある。しかし、陸路で到達できない沖合に自動観測機器を設置する場合等は、頻度高く実測値を測定することは作業的に困難である。また、海況によっては $\text{NO}_3\text{-N}$ の濃度変化が小さく、十分な補正式が作成できない可能性もある。今回の2か年の観測におい

て、硝酸塩センサー値と実測値には相関があり、兩年の回帰直線の傾き等に、有意な差は認められなかったことから、本器は比較的安定した測定が可能であると判断された。したがって、現場の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の測定精度よりも、変動傾向の把握を重視する観測の場合、自然海水等を用いて頻度高く硝酸塩センサー値と実測値を比較した予備観測データを蓄積し、保有するセンサーの補正式を作成しておく等、目的に応じた補正の方法を検討するのが有用である。

現在、硝酸塩センサーは沿岸域の海況やノリ漁場における $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の動態把握に用いられている(高木ら, 2013, 2015; 池脇, 2015a, b; 小松ら, 2016; 澁谷・日下, 2016; 山下ら, 2016)。瀬戸内海では、貧栄養化に伴う養殖ノリの色落ちが課題となっており、漁場の溶存態無機窒素(DIN: Dissolved Inorganic Nitrogen)濃度が重要視されている(村山ら, 2015)。また、永田ら(2001)は播磨灘北東部では DIN 濃度が $3 \mu\text{M}$ 以下になると色落ちが発生し易くなると報告している。瀬戸内海や有明海のノリ漁期には、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度がほぼ DIN 濃度を反映するとされる(高木, 2013)。今回使用した硝酸塩センサーの検出限界は $2 \mu\text{M}$ であることから、瀬戸内海や有明海のノリ漁期において本器を用いた $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の動態把握は、有用と考えられる。ただし、硝酸塩センサーを用いた観測では、季節(小林ら, 2007)や、閉鎖的な海域等では流入する陸域負荷の特性によって、DIN 濃度に占める $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の割合が異なる場合もあり、データの使用目的に応じた計画が必要である。また、観測現場には硝酸塩センサーと同時に水温、塩分、流向流速、蛍光強度等の連続観測機器を設置して、硝酸塩センサー値の変動要因を確認、検証できる項目を測定しておくことも重要である。さらに、本器に限らず自動観測機器全般の懸案事項として、長期間連続観測する場合、特に夏季の付着生物の着生(柏, 2016)や懸濁物等による測定への障害には注意が必要である。

謝 辞

本研究は平成 25–29 年度水産庁補助事業「漁場生産力向上のための漁場改善実証試験」の一部と

して取り組んだ。

引用文献

- 池脇義弘(2015a):硝酸塩センサーの導入について. 徳島水研だより 93.
- 池脇義弘(2015b):硝酸塩センサーによって観測された小鳴門海峡の硝酸塩濃度の変動と潮汐の関係. 徳島水研だより 96.
- 柏 俊行(2016):株式会社 CT&C が有する連続観測機器とその活用事例. 月刊海洋 547, 262–266.
- 小林志保・藤原建紀・原島 省(2007):瀬戸内海における溶存態無機窒素の季節・経年変動とその要因. 沿岸海洋研究 44, 165–175.
- 小松幸生・松村俊吾・田中 潔(2016):大槌湾の表層・底層水質リアルタイムモニタリングの現状と課題. 月刊海洋 547, 242–248.
- 眞鍋武彦・反田 實(1986):海水中に含まれる微量の反応性珪酸, 反応性磷酸, アンモニア, 亜硝酸および硝酸の同時自動分析法について. 海と空 62, 25–37.
- 村山史康・清水泰子・高木秀蔵(2015):岡山県ノリ漁場における栄養塩濃度とノリの色調および乾海苔単価との関係. 日本水産学会誌 81, 107–114.
- 永田誠一・名角辰郎・中谷明泰・鷲尾圭司・眞鍋武彦(2001):近年の播磨灘主要ノリ漁場の環境調査結果. 兵庫県立水産試験場研究報告 36, 59–73.
- 澁谷和明・日下啓作(2016):気仙沼湾における連続観測システムの精度及び活用法について. 宮城県水産研究報告 16, 11–17.
- 高木秀蔵・清水泰子・阿保勝之・柏 俊行(2013):硝酸塩センサーを用いたノリ漁場栄養塩モニタリング. 水産技術 5, 159–163.
- 高木秀蔵・清水泰子・阿保勝之・柏 俊行(2015):硝酸塩センサーを用いたノリ漁場栄養塩テレメトリーシステムの開発. 水産技術 7, 97–103.
- 山下泰司・高木秀蔵・渡辺 新(2016):備讃瀬戸のノリ漁場における栄養塩のテレメトリー技術の開発. 月刊海洋 547, 236–241.

Comparison of Nitrate (NO₃-N) Concentrations Measured by an Automatic NO₃-N Sensor with Colorimetric Analysis in Harima Nada, Eastern Seto Inland Sea.

Kazuhiro HARADA¹⁾ and Kazutaka MIYAHARA¹⁾

1) Fisheries Technology Institute, Hyogo Prefectural Technology Center for Agriculture, Forestry and Fisheries
Akashi, Hyogo 674-0093, Japan

Corresponding: Kazuhiro HARADA

TEL: +81-78-941-8601, FAX: +81-78-941-8604, e-mail: kazuhiro_harada@pref.hyogo.lg.jp

We compared nitrate (NO₃-N) concentrations measured by an automatic NO₃-N sensor with values by colorimetric analysis in Harima Nada, eastern part of the Seto Inland Sea. There was a significant correlation between the NO₃-N concentrations measured by the NO₃-N sensor and colorimetric analysis ($y = 0.568x + 0.011$, $n = 46$, $r = 0.77$, $p < 0.001$). The result indicates that the NO₃-N sensor is useful for monitoring of the trend and fluctuations of NO₃-N concentration in this area.

Key Words : automatic nitrate sensor, nitrate, continuous observation