

硝酸塩センサーの導入について

環境増養殖担当 池脇義弘

Key word: 紫外線吸光度方式, 硝酸塩, 硝酸塩センサー, 栄養塩, DIN

今回紹介するのは、今年度、水産研究課の鳴門庁舎に導入された「紫外線吸光度方式の硝酸塩センサー」（以下、硝酸塩センサー、写真1）という、ちょっと聞き慣れない名前の測器です。硝酸塩とは硝酸イオン（ NO_3^- ）のことで、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素、硝酸態窒素からなる海水中のDIN（溶存無機態窒素）の主要な部分を占めます。近年、このDIN濃度が不足して、養殖ノリや養殖ワカメが「色落ち」を起こして商品価値が低下するという被害が発生しています（斎浦 2013）。硝酸塩センサーは、水に溶けた硝酸塩が特定の波長の紫外線を吸収するという性質を利用して水中の硝酸塩濃度を測定することができます。これまで、硝酸塩濃度を測定するためには、汲んできた水を、栄養塩連続流れ分析装置にかけなければなりません。この装置を稼働させるには、装置の洗浄、試料の濾過、様々な試薬の調製などが必要で、非常に手間のかかる作業です。

先に述べたように、硝酸塩は通常、DINの主要な部分を占めるので、この濃度変化を、硝酸塩センサーを用いて自動で連続して測定できれば、養殖ノリ・ワカメの「色落ち」のメカニズムを解明したり、「色落ち」防止対策を講じたりする上で有効と考えられます。

現在、硝酸塩センサーは、周囲にワカメなどの藻類養殖漁場がある水産研究課鳴門庁舎の汲み上げ海水の硝酸塩濃度を測定しています。

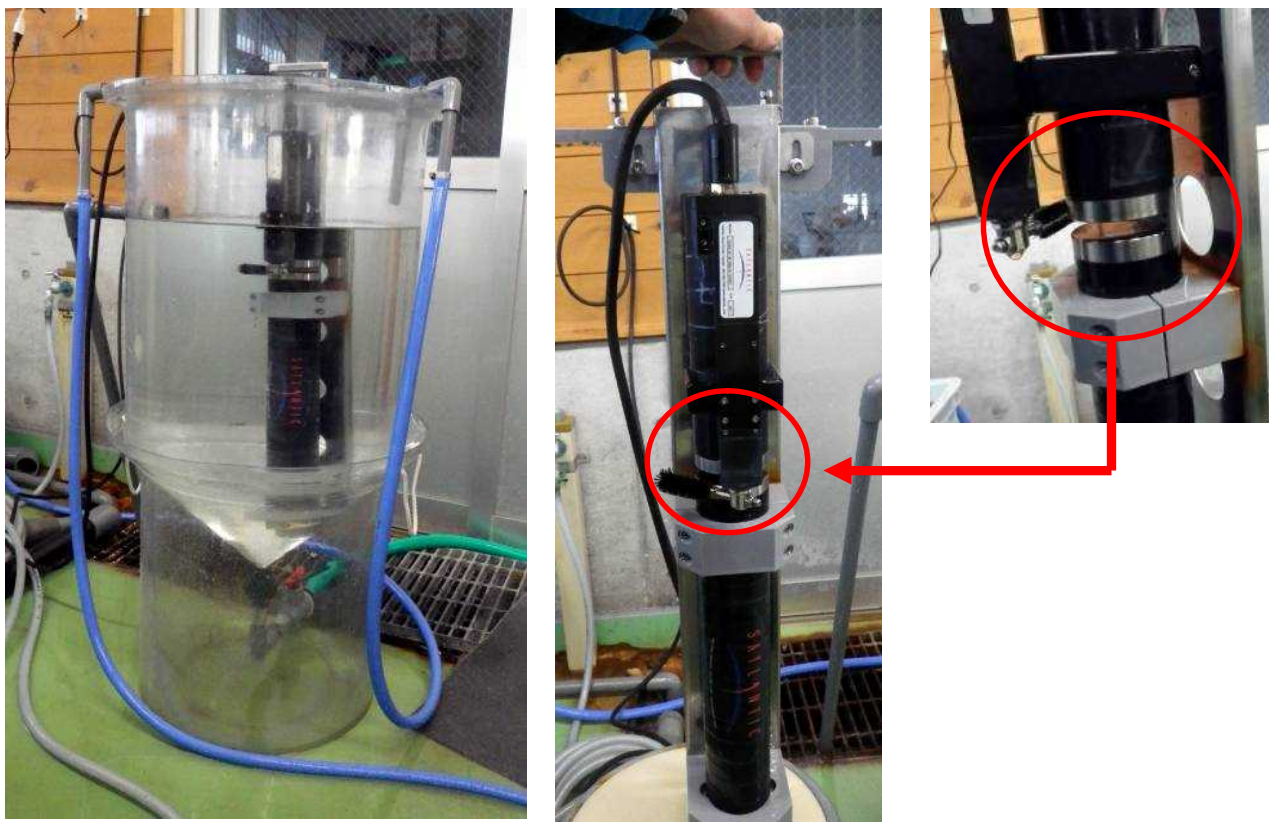


写真 1. 徳島県水産研究課鳴門庁舎に設置した硝酸塩センサー。(左):施設への汲み上げ海水を測定中。(中央):機器全体像。(右):測定部位(赤丸)。この隙間を通過する紫外線の吸収率で硝酸塩濃度を測定する。

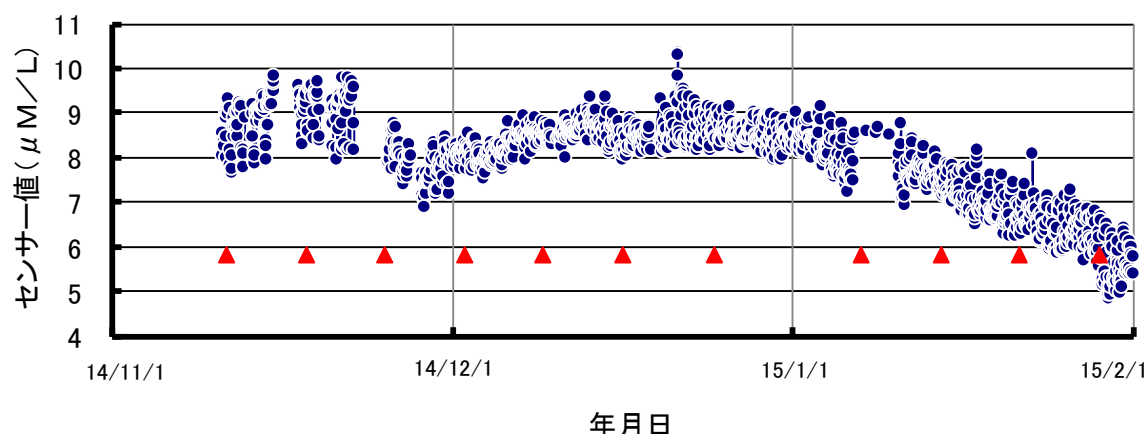


図 1. 硝酸塩センサーの測定値の変動(青丸印)。赤の三角は、連続流れ分析装置で栄養塩濃度を分析した日を示す。

図 1 は、2014 年 11 月 10 日の運用開始後、翌年 1 月 31 日までの硝酸塩センサーの測定値（以下、センサー値といいます。）の変化です。機器の不調や他の実験に使用したため、ところどころ値が抜けていますが、測定は 20 分ないし 30 分間隔で行いました。図 1 をみると、全体的には、11 月から 12 月は $8\sim 9\mu\text{M/L}$ を示していた値が 1 月になって次第に下がってゆく傾向が見られます。このセンサー値はどのくらい正確なのでしょうか。この観測期間中、原則毎週火曜日（図 1 に▲印で示した日）には、水産研究課のホームページにも掲載されている「藻類養殖漁場栄養塩調査」が行われており、そのときに、硝酸塩センサーが測定している水も採水して、栄養塩連続流れ分析装置で硝酸塩濃度を測定しています（この測定値を以下では「栄養塩分析値」と呼びます）。

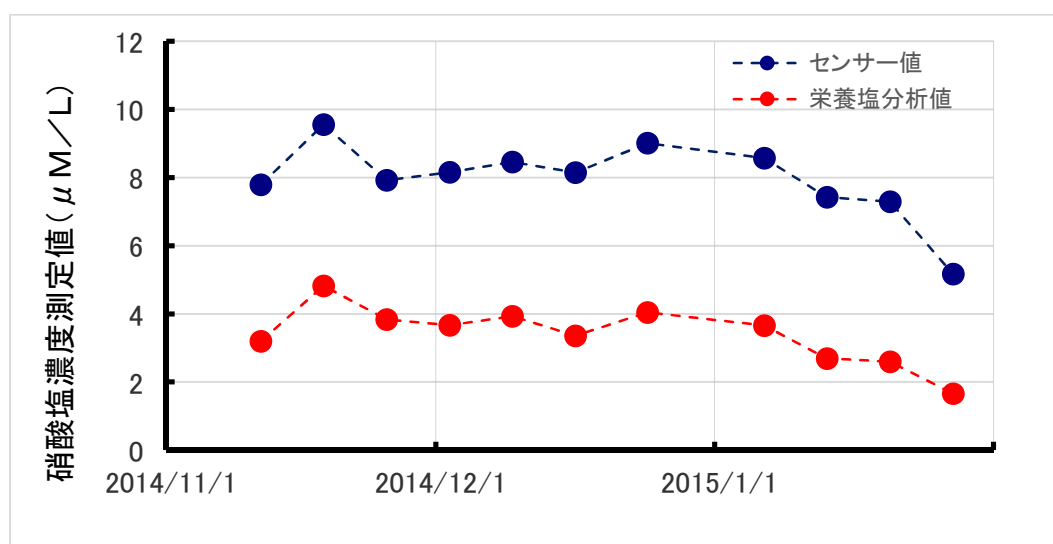


図2. 硝酸塩センサーの測定値(センサー値)と連続流れ分析装置での硝酸塩濃度測定値(栄養塩分析値)の比較。

図 2 はこの栄養塩分析値と分析に用いた試料の採水時間に対応したセンサー値の関係を時系列に示したものです。値こそ $3\sim 4\mu\text{M/L}$ ほど差がありますが、この両者の変動パターンは極めて類似しており、有意な相関関係 ($p<0.01$) が見られます（図 3）。

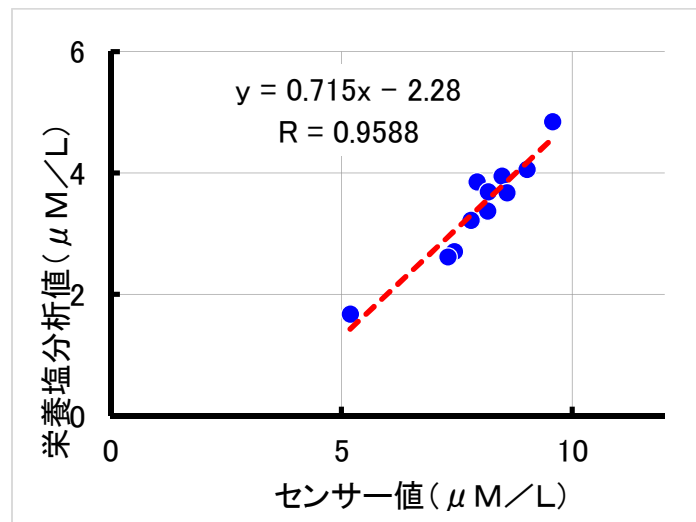


図3. 硝酸塩センサーの測定値(センサー値)と連続流れ分析装置での硝酸塩濃度測定値(栄養塩分析値)の関係。図中の式は、相関関係式。

このことから、センサー値を図3に示した相関式を用いて補正した値（以下、センサー補正值といいます。）は実際の硝酸塩濃度に近い値と考えられます。なぜ、センサー値が栄養塩分析値よりも $4 \mu\text{M/L}$ 前後高い値を示すのかについては、計測するための紫外線が海水中に存在する有色溶存有機物（CDOM）^{※注1}によって吸収され、過大に評価したためと推察されています（高木他 2013）。

以下では、このセンサー補正值を用いることにします。

ところで、図1を細かく見てみると、非常に短い周期で $1 \mu\text{M/L}$ 程度の変動を繰り返していることがわかります。この変動の様子をもう少しわかりやすく見るために、典型的な2つの例を図4に示しました。

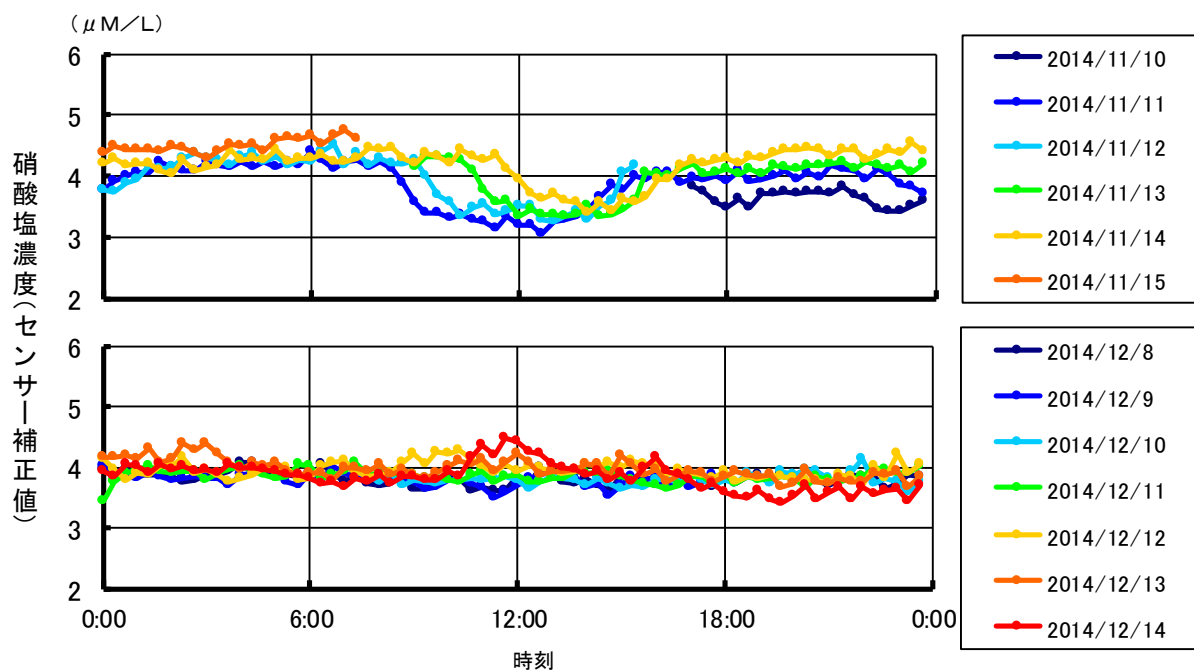


図4. 硝酸塩センサーによる測定値の日変動例。

注1: 溶存有機物の中で紫外～可視領域の光を吸収する性質をもつ有機物の総称。

図4の上段は、2014年11月10日から数日間の毎日のセンサー値変化です。各日とも12:00前後の数時間にセンサー値が $1\mu\text{M/L}$ 程度低下し、再び上昇するという現象が見られます。値が低下する時間は、干潮・満潮の時間が1日に1時間ほど遅れてゆく現象とあたかも一致しているかのように1日約1時間ずつ遅れている一方で、上昇する時間はほとんど変化しません。しかし、図4の下段は2014年12月8日から1週間の日変化ですが、上段の図に見られたような傾向は見られません。このような短期的変動が起こる要因は、まだ観測を開始して2、3ヶ月しか経過しておらず不明です。ただし、1回だけですが、気象現象が硝酸塩濃度に影響を与えたと思われる事例が観測されました。

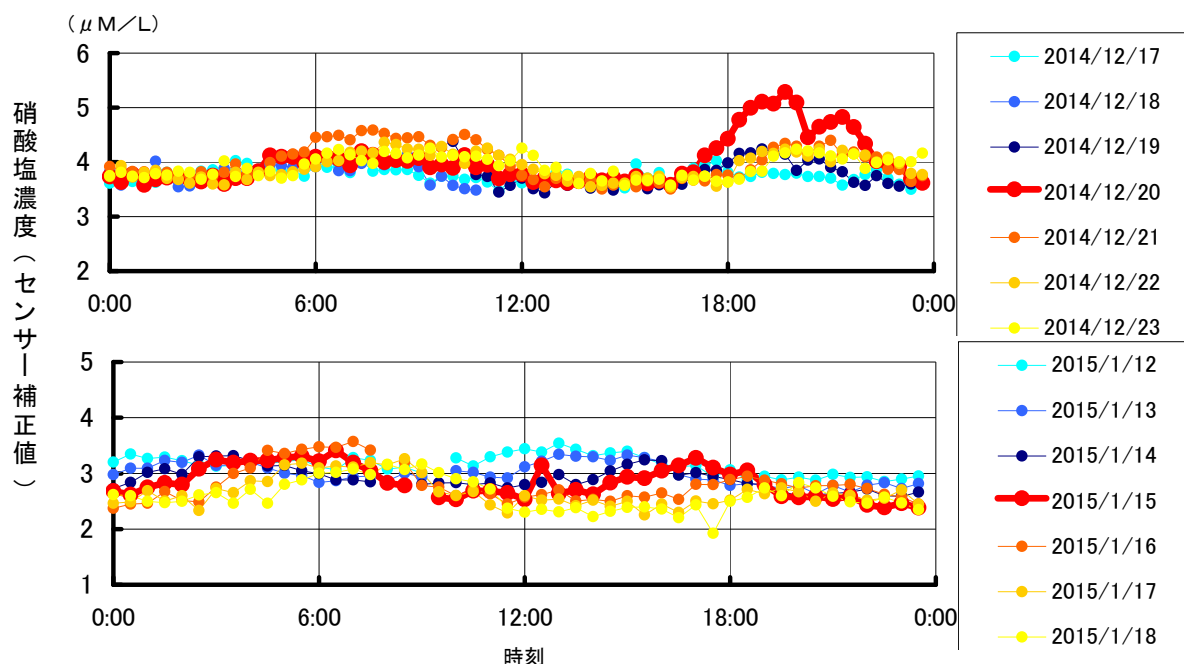


図5. まとまった量の降雨があった日(2014/12/20 および 2015/1/15)とその前後数日間の硝酸塩濃度の日変動。

図5の上段は2014年12月20日前後数日のセンサー補正值の変化です。12月20日だけ18:00頃から $1\sim 2\mu\text{M/L}$ 値が上昇しています。この日は、鳴門庁舎周辺でまとまった量の降雨がありました。鳴門庁舎の近隣のアメダスの観測地点としては、徳島市の徳島、兵庫県南あわじ市の南淡、香川県東かがわ市の引田があります。図6は、これら3つのアメダス観測地点の2014年11月～2015年1月の日降水量の合計値を示しています。図6によれば観測期間中12月20日にもっともまとまった雨量が観測されています。降雨が見られた時間帯は6:00～12:00頃で、11:00～12:00に南淡で時間あたり20ミリの雨が

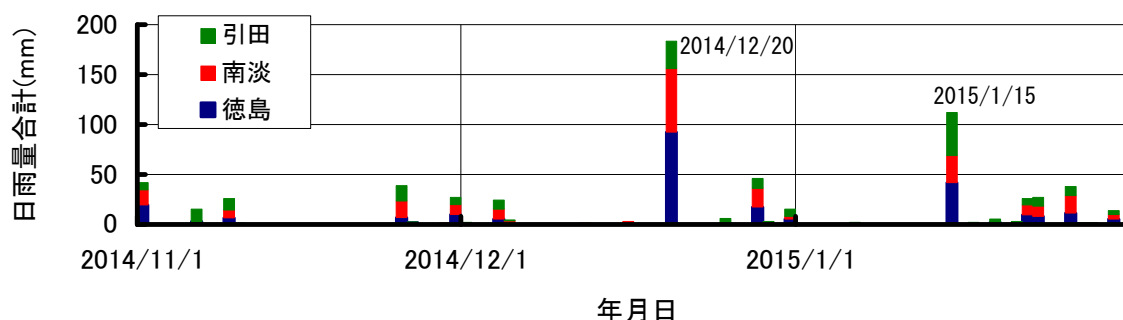


図6. 徳島県水産研究課鳴門庁舎近隣のアメダス観測地点(徳島, 南淡, 引田)の降雨量(日雨量合計値)の変動。

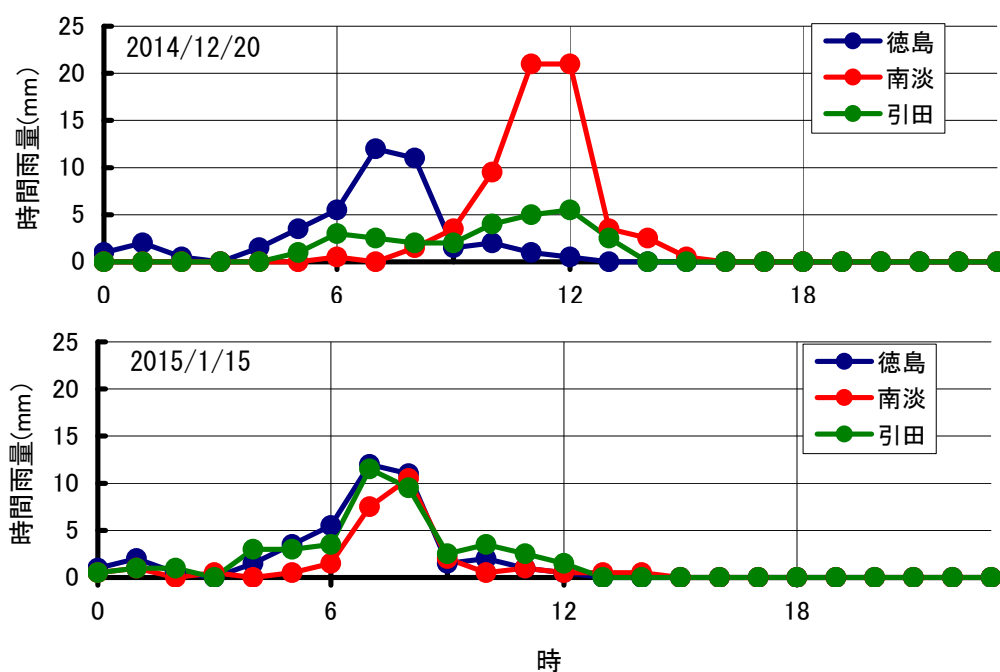


図7. 徳島県水産研究課鳴門庁舎近隣のアメダス観測地点における時間雨量。
上段:2014/12/20, 下段:2015/1/15

観測されました（図7上段）。硝酸塩濃度はこの降雨の数時間後に上昇したと考えられます。図6をみると、2015年1月15日も3地点合計で100ミリ以上の雨が降っており、7:00~8:00に1時間あたり10ミリ程度の降雨がありました（図7下段）。しかしながら、このときの硝酸塩濃度には、降雨に関連したと思われる値の上昇は見られませんでした（図5下段）。

以上のように、硝酸塩濃度はどのような要因で変動するのか現時点ではまだ謎だらけです。今後さらにデータを蓄積して、潮汐や気象、海象のデータとつきあわせて分析したいと思います。

文 献

斎浦耕二(2013)コンター図から見た藻類養殖漁場の栄養塩. 徳島水研だより, 84号.

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(2), 159-163.