

マングローブ水域と林内堆積物における 微量温暖化ガス(N_2O)の挙動

今村正裕*・立田 穰**・杉戸俊一***

大気中の N_2O は CO_2 より存在時間が長く、高い赤外線吸収能力を持つ微量地球温暖化ガスである。栄養塩等の負荷を受ける水域、干潟やマングローブを有するような有機物供給量の大きい場では、二次的な N_2O の発生が十分考えられる。本研究では、生産性の高いマングローブ域（沖縄県石垣島吹通川流域）を対象に、林内河川・沿岸域における N_2O の挙動、河川縁から林内方向への堆積物中 N_2O 含有量を調査した。その結果、マングローブ域からの N_2O 生成の可能性が示唆され、チャンパーによる林内堆積物からの N_2O ガス放出量が他の観測例と比較しても低くない値であることがわかった。

1. はじめに

水域環境における窒素循環過程を考える上で、地球温暖化ガスの 1 つである N_2O ガス（窒素循環中間生成物）の生成は無視できない問題となっている（Bouwma ら, 1995；Houghton ら, 1992；Khalil・Rasmussen, 1992）。無機態窒素が大量に負荷される汽水・沿岸域は、処理場同様の浄化能力を有する生化学的反応が活発であり、さまざまな物質や反応過程の有機的な関わりが存在している場である。特にマングローブを有するような河口水域は、落葉や底生生物の死骸・糞によるデトリタスが豊富で、 N_2O 生成過程の一部である脱窒に必要な有機物も十分存在すると推測される。

N_2O 生成要因は、下水処理場内における生化学的な研究で、溶存酸素・硝酸態窒素 (NO_3^- -N)・有機物量の相互的な関係が重要な役割を果たしていることが明らかになってきた（花木ら, 1993；水落ら, 1999；稲盛ら, 1999）。マングローブ林内は水深が浅く底生生物も多いことから海底堆積物干出の有無に関わらず、堆積物表層への溶存酸素供給も大きいと予測される。このような環境下では N_2O 生成に関わる堆積物表層の有機物分解・硝化反応の促進による硝酸態窒素 (NO_3^- -N) の蓄積、酸素消費速度の増加から N_2O が最も生成・蓄積しやすい無酸素境界領域（今村・楠田, 1998；Binnerup ら, 1992；Rysgaard ら, 1994）が広がると考えられる。

しかしながら、マングローブを代表する沿岸・汽水域における N_2O は発生量や自然由来からの発生経路は不明な点が残っている。そのため、マングローブ水域を対象に N_2O 発生に関わる環境因子を包括的に評価した N_2O 収支評価手法、 N_2O 制御・抑制技術を考えることが重要な課題である。

本研究では、マングローブ流域の林内河川・沿岸海水の N_2O 挙動、淵から林内方向への堆積物中 N_2O 含有量を分析し、マングローブ有する領域からの N_2O 発生量・

生成過程について検討する。さらに、ボックスチャンパーによる N_2O Flux 測定を実施し、林内堆積物から実際にどの程度 N_2O ガスが大気へ放出されているかを検討した。

2. 調査方法

2.1 調査地点の概要

本研究の対象領域は、沖縄県石垣島吹通川のマングローブ流域である。その規模は 12.3 ha (0.123 km²) であり、日本に現存するマングローブ自生地でも大規模なレベルにある。自生するマングローブは、河口部分ではヤエヤマヒルギ (*Rhizophora stylosa*) が大半でその中にオヒルギ (*Bruguiera gymnorrhiza*) が点在する構成である。2 種のマングローブは呼吸根の形状、堆積物の硬さや落葉の様子が異なり、堆積物中有機物量の面からも両者の堆積物環境は異なっていると予想される。海域・林内の調査は、夏季 2000 年 9 月 12～15 日、冬季 2001 年 11 月 24～12 月 2 日に実施した（図-1）。

2.2 沖合海域・河川水中の N_2O 測定

沖合海域の N_2O 空間分布を把握するため、上・下げ潮時に表層海水を採水した。河川では流域内の N_2O 挙動を把握するため、林内河川上流・下流（河口）の 2 地点で 24 時間（3 時間隔）採水した。

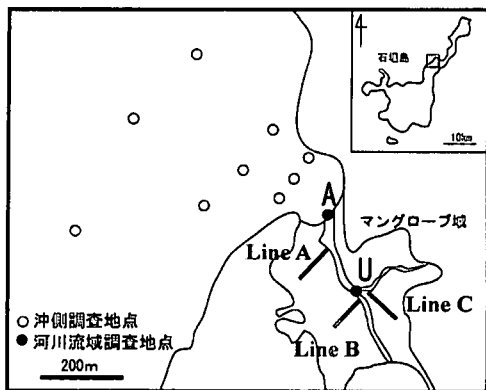


図-1 観測地点概要図

* 正会員 工博 (財)電力中央研究所我孫子研究所 環境科学部
** 農博 (財)電力中央研究所我孫子研究所 応用生物部
*** (社)日本海洋開発産業協会

N₂Oの分析はヘッドスペース法により、島津ECDガスクロマトグラフを使用した。海水サンプルは、100 mlのバイアル瓶に採取し、微生物によるN₂Oガスの変化を防ぐために採水後直ちにHgCl(50%Sat.)を50 μ l添加した。泥試料も同様の作業をした。海水サンプルだけは約10 mlを純窒素ガスで置換し、40°Cの恒温水槽で約4時間振とうさせた。その後、気体をシリンジで採取し分析装置 (⁶³Ni-ECD-GC, carrier gas; pure N₂ gas 40-50 mL/min, column: Molecular Sieve 5 A 60/80 2 m)へ導入した。瓶内の気相中N₂Oガスは溶液中のN₂Oガスと熱力学的平衡状態であると仮定し、溶液中のガス量を気相中ガス分析結果から溶液中濃度を算出し海水・堆積物中のN₂O濃度とした。さらにN₂Oの飽和度 (Sat N₂O) は、N₂O濃度分析結果から以下の式で算出した。

$$\text{Sat N}_2\text{O}(\%) = 100 \times \{C_w/C_a\} \dots\dots\dots (1)$$

$C_w = \beta X_{\text{equil}}$, $C_a = \beta X_{\text{atms}}$, β はN₂Oの溶解度係数, X_{equil} は試水中のN₂O濃度, X_{atms} は大気中のN₂O濃度である。尚, N₂Oの溶解度係数は現場採水地点の塩分と温度によって変化するため, Weiss and Price (1980)の式から溶解度を算出し計算に用いた。また, 大気中のN₂O濃度測定には, 観測中に河川上の大気を不定期に採取したものを用いた。

2.3 堆積物中のN₂O含有量とフラックス測定

河川淵から林内方向への堆積物を対象に, チャンバーによるN₂Oフラックス測定(11月のみ)と堆積物中の間隙水に含まれるN₂Oを分析した。堆積物中のN₂O分析には, チャンバーで覆った地点で採取した堆積物を用いた。測線は河川淵からマングローブ林内へ直行するように4地点設けた。チャンバー(直径20 cmの円筒形チャンバー)は堆積物に5 cm埋め込み, 上部空間が堆積物表面から約19 cm空くように設置した。チャンバー内の空気は予め採取し, 外気をポンプによって取り込み攪拌した。次にチャンバー内と外気を遮断し, 一定時間経過後再びチャンバー内の空気を取り出し, チャンバー中のN₂Oガス濃度変化を算出した。測線は, 河口に近いマングローブ群落を横切る測線(Line A), 上流観測点U地点の付近から林内へ2測線 (Line B, C), 計3測線設けた(図-1参照)。

3. 結果および考察

3.1 沖合・河川流域におけるN₂O分布特性

沖合海域でのN₂O空間分布の結果を図-2~4に示す。

9月は台風通過後の観測で, 強風により海面が乱れ, 夏季で水温が高かった(図-2)。そのためN₂O濃度は34.0~49.3 nMと低く, 空間的な変化も小さかった。観測地点の水温・塩分から算出したSat N₂Oは沖合いで高

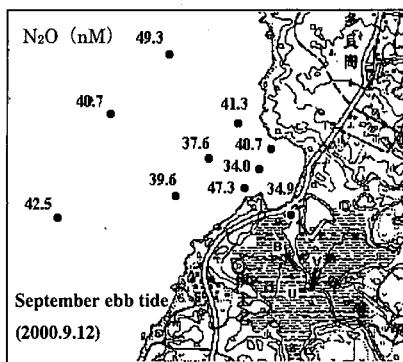


図-2 N₂O空間分布(9月:上潮)

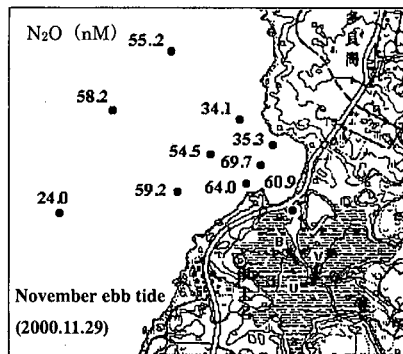


図-3 N₂O空間分布(11月:上潮)

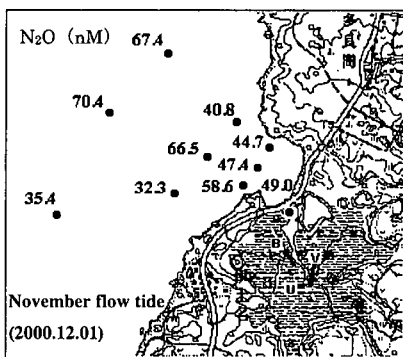


図-4 N₂O空間分布(11月:下げ潮)

くなる傾向を示したが, 風の強い状況では, 大気への放出変動が大きくソースの限定が困難であった。

一方, 冬季として観測した11月は, 下げ潮時(図-4)に河口付近で低く(44.7~58.6 nM), 沖合では高濃度(32.3~70.4 nM)であった。下げ潮観測時は, 風もなく河川から供給されたものが希釈されながら沖合に到達している傾向が見られた。また, 上潮時(図-3)には干潮時に沖合で見られた高濃度水(69.7 nM)が河口付近で見られた。上潮観測時は外側の側線で風速が7 m/sであっ

表-1 海域からの N_2O フラックス算出

	平均水温 (°C)	平均塩分 (‰)	N_2O (ave. (nM))	sat. N_2O (ave. (‰))	ave. $Flux^*$ (nmol/m ² /day)
September <ebb tide>	27.0	34.2	34.0~49.3 (ave.40.8)	645	0.023
November <ebb tide>	25.6	33.9	24.10~69.7 (ave.50.5)	725	0.030
November <flow tide>	24.2	34.5	32.30~70.4 (ave.51.5)	769	0.031

* $F = D(C_w - W_a) / Z$: N_2O 拡散係数 $D = 2.36 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 大気中濃度 $Ca' = 320 \text{ ppbV}$ ($C_a = \text{溶解度係数} \cdot C_a'$), $Z = 0.30 \text{ m}$ (表層採水位置)

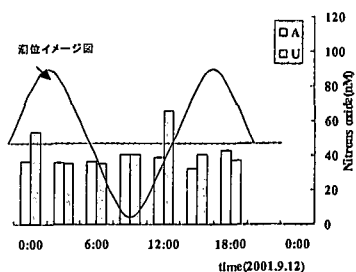
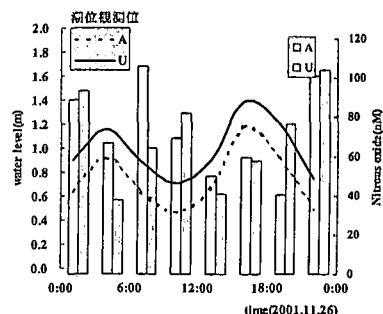
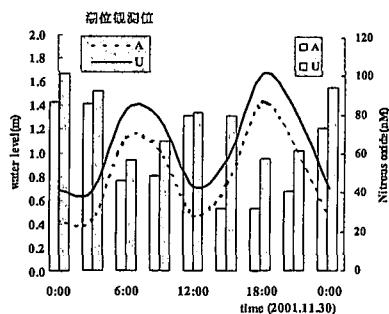
たが、極端な濃度低下は見られず、河川からの供給がそのまま維持されたものと考えられる。

実際に海面からの N_2O フラックス評価には、海上における波・水温・風の情報さらには実際に大気境界層内でのフラックス測定が必要と考えられる。しかし、今回実測した結果から海域の平均値を用い、海面からの N_2O フラックスを算出した(表-1)。その結果、両月ともに海水中の N_2O 濃度は飽和状態であり、風による海面の影響を考慮すれば、11月 は上潮・下げ潮関係なく約 $0.03 \text{ nmol/m}^2/\text{day}$ であった。また、Liss・Merlivat (1986) の関係式から11月当日の平均海上風速(約 5 m/s)を用いフラックスを算出すると下げ潮時に $63 \mu\text{mol/m}^2/\text{day}$ となった。この値は、Hashimoto ら (1999) の東京湾での観測結果($1.51 \sim 153 \mu\text{mol/m}^2/\text{day}$)や、Law ら (1992) の Tamar 湾での観測結果($9.8 \mu\text{mol/m}^2/\text{day}$)と同程度かやや大きな値となった。

次に、これら沖合海域における高 N_2O 濃度のソースとして考えられるマングローブ流域河川水中(吹通川)の N_2O 挙動把握のため実施した、上流地点 U と下流地点 A における24時間観測結果を図-5~7に示す。

台風通過後の9月は、外海での風とうねり・高水温の影響で河口部の N_2O 濃度が低く、濃度の時間変化も冬季(11月)と比べ小さかった。しかし、上流地点では上げ潮時また下げ潮時に大きくなる傾向が見られた。

一方、11月は調査を2回実施し(11/26-27日, 11/30-12/1日)、同時に観測された潮位データも記載した。両観測日ともに、上流側・下流側で満潮から干潮時にかけて N_2O 濃度が徐々に高くなる傾向にあった。風の強かった11/26日は、河口部で満潮時に N_2O 濃度が 40 nM より下がることはなかった。同地点の水温・塩分から計算した飽和度からも上潮時のほうが約20%高かった。上流部で干潮時に N_2O 濃度が最も高くなる理由として、林内や海底堆積物からの供給が大きいことが挙げられるが、水塊そのものを時系列的に追跡しているわけではないので、本観測結果では不確定である。上流側と下流側における最高濃度の差は、9月で 20 nM 、11月で 40 nM

図-5 河川流域における N_2O の挙動 (9月)図-6 河川流域における N_2O の挙動 (11月)図-7 河川流域における N_2O の挙動 (11月2回目)

と差が大きく、マングローブ域からの N_2O 発生の可能性が考えられる。

本観測結果と東京湾の観測結果 (Hashimoto ら, 1999) における塩分と N_2O 濃度の関係を図-8に示す。東京湾

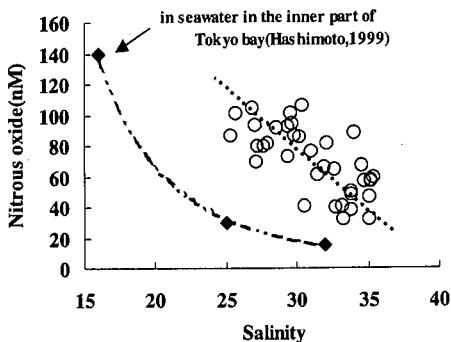


図-8 河川水中 N₂O 濃度と塩分の関係

では N₂O のソースが人為的負荷 (下水処理場) によるもので、負荷の影響により低塩分ほど高 N₂O で、塩分増加に伴い急激に低下する傾向を示した。一方、本観測結果では全体的に N₂O 濃度が高く、塩分増加に伴い N₂O 濃度も減少する傾向にあるが、その減少は線形に近かった。本河川では人為的ソースは少なく、満潮から干潮にかけての N₂O 増加は、林内堆積物からの供給・河川内での生成が考えられる。また、満潮時河口部の N₂O 増加は海風による海面の乱れやそれに伴う堆積物表層の乱れが N₂O 溶出へ影響を与えていることも考えられる。

4. N₂O フラックスと周辺の物理環境

河川水の観測結果より N₂O ソースとして考えられるマングロープ林内堆積物中の N₂O 濃度、さらにチャンバーを用いた N₂O flux の測定結果を図-9 に示す。全ての調査測線において堆積物表層 (5 cm まで) 中 N₂O 濃度は 20 nmol/g wet 以上であった。河川淵から林内への濃度変化は、淵よりもマングロープ林内で高い傾向であった。例えば、B 測線の淵では 80 nmol/g wet であるのに対し、マングロープ林に入ると 110 nmol/g wet 近い値になり、林内方向へ徐々に低くなる傾向を見せた。また、A 測線でも林内の方が高い傾向を見せた。さらに、C 測線では淵の方が高くなる傾向を見せた。C 測線の林内は林の種類が他の測線と異なり堆積物の様子も一変していた。堆積物内の N₂O 生成は、微生物反応によるもので、本マングロープ領域でも地盤高や微生物活性の変化がマングロープ堆積物中の微生物へ影響を与え、N₂O 生成が変化していると考えられる。林内からの N₂O 量を評価する上ではこれらの微生物活性等も検討する必要があると考える。

一方、堆積物からの N₂O フラックスは堆積物表層の N₂O 含有量に比例し増減する傾向を示し、最大で 105 μ mol/m²/day の放出が観測された。しかし、A 測線の河川に近い場所では堆積物へのフラックスが見られた。A 付近の淵では底生生物による堆積物の攪乱が大きく、生物

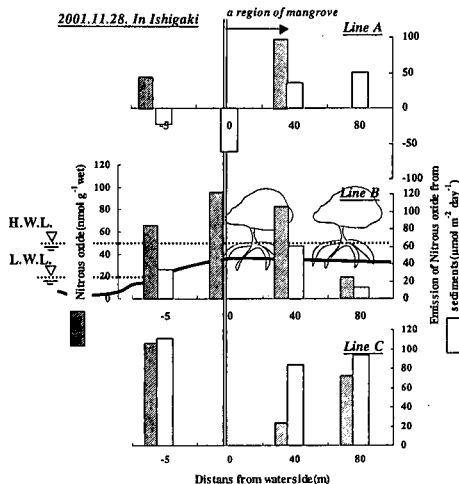


図-9 堆積物中の N₂O 含有量と N₂O フラックス

巢穴も多数存在する。生物攪乱や巢穴の存在がどのように N₂O 消費に影響しているかは、本観測では不明であるが少なからず N₂O 放出には影響があると推測される。

このようなマングロープ流域を対象とした N₂O フラックス測定例は少なく、これまでの研究結果と比較すると、本対象領域での測定結果は低くない値であった。Robertson (1991) はスウェーデンで大気に露出した湿地帯を対象に観測を行い、N₂O の平均フラックスが 19.1 μ mol/m²/day という結果を得ている。本観測は干潮時のマングロープ林内での結果であり、林内堆積物中の微生物活性や堆積物内での N₂O 生成・蓄積が高いことが示されたと考えられる。さらに、Frankenら (1992) は水が浸っている湿地帯観測で 1.0~100 μ mol/m²/day とかなり幅持った値を示し、この要因として表面水への人為的な負荷による影響であることを指摘している。吹通川には、人為的な負荷流入は少なく、直接的な N₂O 流入による河川水 N₂O 濃度増加は考えにくい。林内では、落葉・生物死骸・糞等による有機物供給、それを分解する微生物活性が高いことが予測され、これらの過程も含めた経路評価が今後の課題と考えられる。

5. ま と め

環境因子を包括的に評価し N₂O 収支評価手法さらに N₂O 制御・抑制技術を考えるために、河川・沿岸域における N₂O の挙動、淵から林内方向への堆積物中 N₂O 蓄積量について観測した。さらに、ボックスチャンバーによる N₂O Flux 測定を実施し、実際にどの程度 N₂O ガスが大気へ放出されているかを検討し、以下の結果を得た。

1) 沖合での N₂O 空間分布

9 月は台風通過後ということもあり、N₂O 濃度は 34.0~49.3 nM と低く、空間的な変化も小さかった。11

月は、下げ潮に河口付近で低く (44.7~58.6 nM)、沖合では高濃度 (32.3~70.4 nM) であった。下げ潮観測時は、風もなく河川から供給されたものが希釈されながら沿岸に到達している傾向が見られた。また、上潮時には干潮時に沖合で見られた高濃度水が河口付近で見られた。上潮観測時は外側の側線で風速が 7 m/s であったが、極端な濃度低下は見られず、河川からの供給がそのまま維持されたものと考えられた。

今回実測した結果から海域の平均値を用い、海面からの N_2O フラックスを算出した。風による海面の影響を考慮しなければ、11 月は上げ下げ関係なく約 $0.03 \text{ nmol/m}^2/\text{day}$ であった。海上平均風速 (約 5 m/s) を用いフラックスを算出すると下げ潮時に $63 \mu\text{mol/m}^2/\text{day}$ となり、他地点の観測結果と比較しても、低くない値であった。

2) マングローブ流域での N_2O 挙動

9 月は、外海での風とうねり・高水温の影響で河口部の N_2O 濃度が低く、濃度の時間変化も冬季 (11 月) と比べ小さかった。しかし、上流地点では上げ潮時また下げ潮時に大きくなる傾向が見られた。11 月は上流側・下流側で満潮から干潮時にかけ N_2O 濃度が徐々に高くなる傾向にあった。同地点の水温・塩分から計算した飽和度からも上潮時のほうが約 20% 高かった。上流側と下流側における最高濃度の差は 9 月で 20 nM, 11 月で 40 nM と差が大きく、マングローブ域からの N_2O 発生の可能性が考えられた。

3) 堆積物中の N_2O 濃度と N_2O フラックス

吹通川地点では、堆積物中の N_2O 濃度が B 測線の淵で 80 nmol/g wet 、マングローブ林入口で 110 nmol/g wet で林内方向へ徐々に減少する傾向となった。しかし、C 測線では淵の方が高くなる傾向を見せた。

また、フラックス測定結果からは、堆積物中の N_2O フラックスがほぼ堆積物表層の N_2O 含有量に比例して増減していることがわかった (最大 $105 \mu\text{mol/m}^2/\text{day}$)。本観測結果は、これまでの干潟等における観測知見 ($1.0\sim100 \mu\text{mol/m}^2/\text{day}$) と比較しても低くない値であった。さらに、A 側線では負のフラックスが淵付近で観測された。このような地点では特にシルト分も高く含水率も高い堆積物が存在していること、底生物による堆積物攪乱が大きいことなどが林内とは異なる環境であり、これらが有機的に影響していると考えられる。移流中の微生物変化さらには浅くなった海底堆積物、マングローブ流域からの流出水中 N_2O 量把握が今後の課題である。

謝辞：本研究の一部は、NEDO/JOIA による「マング

ローブ等熱帯沿岸生態系の温暖化ガス吸収・放出抑制阻評価」研究費により実施された。

参考文献

- 稲盛悠平・呉 曉磊・木持 謙 (1999): *Alcaligenes faecalis* の従属栄養性硝化・脱窒特性と N_2O 抑制型高度窒素除去プロセスへの適用評価, 水環境学会誌, Vol. 22, pp. 904-909.
- 今村正裕・楠田徹也 (1998): 閉鎖性湾および沿岸における N_2O の挙動, 環境システム研究, Vol. 26, pp. 151-156.
- 花木啓祐・鄭 紅・松尾友矩 (1993): 脱窒における二酸化窒素の生成と操作因子の関係, 下水道協会論文集, Vol. 30, pp. 30-41.
- 水落元之・佐藤和明・稲盛悠平・松村正利 (1999): 地球温暖化ガス CH_4 , N_2O の標準活性汚泥法および嫌気・無酸素・好気法における放出量の比較解析, 日本水処理学会誌, Vol. 35, pp. 109-119.
- Binnerup, S. J., N. P. Revsbech, M. H. Jensen and J. Sorensen (1992): Denitrification, dissimilatory reduction of nitrate to ammonium, and nitrification in a bioturbated estuarine sediment as measured with 15 N and microsensor techniques, *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 58, No. 1, pp. 303-313.
- Bouwman, A. F., K. W. Van der Hoke and J. G. J. Oliver (1995): Uncertainties in the global source distribution of nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, Vol. 100, pp. 2785-2800.
- Franken, R. O. G., W. Vierrszen and H. Lubberding (1992): Emission of some greenhouse gas from aquatic and semi-aquatic ecosystem in the Netherlands and options to control them, *The science of total environment*, Vol. 126, pp. 277-293.
- Hashimoto, S., K. Gojo, S. Hikota, N. Sendai and A. Otsuki (1999): Nitrous oxide emissions from coastal waters in Tokyo bay, *Marine Environ. Research*, Vol. 47, pp. 213-223.
- Houghton, J. T., B. A. Callander and S. K. Varney (1992): Climate Change 1992, The supplementary report of the IPCC scientific assessment, Publish for intergovernmental panel on climate change, Cambridge University press, pp. 1-200.
- Khalil, M. A. K. and R. A. Rasmussen (1992): The global sources of nitrous oxide, *J. Geophys. Res.*, Vol. 97, pp. 14651-14660.
- Law, C. S., R. S. A. P. and Owens, N. J. P. (1992): Nitrous oxide emission sources and atmospheric flux, *Estuarine and Coastal Shelf Science*, Vol. 35, pp. 301-314.
- Liss, P. S. and L. Merlivant (1986): Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis, In the role of air-sea exchange in Geochemical cycling, pp. 293-302.
- Robertson, K. (1991): Emission of N_2O in Sweden natural and anthropogenic sources, *Ambio*, Vol. 20, No. 3-4, pp. 151-155.
- Rysgaard, S., N. Risgaard-Petersen, N. P. Sloth, K. Jensen and L. P. Nielsen (1994): Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 39, No. 7, pp. 1643-1652.
- Weiss, R. F. and B. A. Price (1980): Nitrous oxide solubility in water and seawater, *Marine Chemistry*, Vol. 8, pp. 347-359.