

技術報告

一台の硝酸塩センサーによる 複数系統水の交互観測システムの開発

池脇義弘^{*1}・柏 俊行^{*2}

Development of the monitoring system for nitrate concentration in waters from multiple sources using a nitrate sensor

Yoshihiro IKEWAKI and Toshiyuki KASHIWA

We developed a system to sequentially observe nitrate concentrations in seawater from different origins using a nitrate sensor installed in a tank at a research facility. The system was able to repeatedly fill the observation tank, monitor nitrate concentration, and drain water every 15 min using a programmable timer, making it possible to observe the four types of seawater at hourly intervals. The nitrate sensor body was hardly soiled by sessile organisms and was extremely easy to clean. In addition, we observed seawater containing high concentrations of nitrate generated during Elution test for fertilizer for algae cultivation that elute nitrate, in addition to coastal seawater with low nitrate concentrations.

キーワード：硝酸塩センサー，複数系統水，連続観測，プログラムタイマー

2024年8月15日受付 2025年2月26日受理

近年，各地で海水中の栄養塩濃度が減少し（川口ら 2004，石井ら 2008，反田ら 2014，阿保ら 2018），養殖ノリやワカメの色調の低下いわゆる「色落ち」によって品質が低下する漁業被害が発生している（松岡ら 2005，多田ら 2010，牧野ら 2015，村山ら 2015）。そこで，藻類養殖が盛んな海域では，水産試験研究機関が中心となり藻類養殖時期に海域の栄養塩分析調査を行い養殖業者に漁場の栄養塩濃度の情報を提供している。海域の栄養塩は通常，連続流れ分析装置（以下，「オートアナライザー」と記す。）によって分析されているが，この方法は養殖漁場各地で採水した多数の試料を一度に処理することができるものの，試料の採水から分析までに多大な労力と時間がかかるため調査頻度を高くするには限界がある。

一方，水中紫外線硝酸塩アナライザー（以下，「硝酸塩センサー」と記す。）は，水中に含まれる硝酸態窒素（以下，「硝酸塩」と記す。）濃度を自動的に観測することが可能である。近年，硝酸塩センサーを導入し藻類養殖漁場の硝酸塩の濃度をモニタリングする事例が増え（高木ら 2013，2015，柏 2016，小松ら 2016，澁谷・日下 2016，原田・宮原 2017），その一部については観測値がインターネット等でリアルタイム配信されている。有明海や瀬戸内海においては，色落ちの発生と関係している栄養塩が溶存無機態窒素（DIN）といわれている（川口ら 2004，松岡ら 2005，牧野ら 2015）が，藻類養殖時期には海域のDINの多くの部分を硝酸態窒素が占めている（小林ら 2007，高木ら 2013）ため，硝酸塩の濃度はDIN

^{*1} 徳島県立農林水産総合技術支援センター水産研究課

〒771-0361 徳島県鳴門市瀬戸町堂浦地廻り 96-10-2

Fisheries Research Division, Tokushima Agriculture, Forestry and Fisheries Technology Support Center, 96-10-2, Jimawariichi, Dounoura, Setocho, Naruto, Tokushima 771-0361, Japan

E-mail: ikewaki_yoshihiro_2@pref.tokushima.lg.jp

^{*2} 株式会社CT & C

の動態を現す指標として有効と考えられる。硝酸塩センサーによる観測は、オートアナライザーによる分析のような煩雑な手順を必要とせず自動的に現場の硝酸塩の濃度を測定できるため、観測の間隔を短くし、かつ、リアルタイムで情報提供できるという利点がある。しかしながら、通常は観測機器を海中に垂下して使用するので、1台の硝酸塩センサーは1箇所の硝酸塩の濃度しか観測できない。また、高価な硝酸塩センサーを複数台購入することは購入費と維持費を考慮すると難しい。

そこで、1台の硝酸塩センサーを陸上施設に設置しプログラムタイマーを用いて複数の由来が異なる海水を自動的に順次観測するシステムを開発したところ、複数系統の海水が観測できる以外にも、観測機器を海中に垂下するシステムよりも優れた点がみられた。また、水産試験研究機関は硝酸塩センサーを、海域の硝酸塩の濃度を観測することを目的に導入しているが、今回開発したシステムを用いることにより、藻類養殖用施肥具から溶出する高濃度の硝酸塩もリアルタイムで測定することができたので報告する。

材料および方法

今回開発した硝酸塩観測システム（以下、「システム」と記す。）は、徳島県鳴門市瀬戸町にある徳島県立農林水産総合技術支援センター水産研究課鳴門庁舎（以下、「鳴門庁舎」と記す。図1）において、2014年11月から行っていた庁舎の汲み上げ海水の硝酸塩の濃度の観測を複数系統の水を分析することを目的に改良したものである。

システムは、まず、鳴門庁舎が面している小鳴門海峡地先の2箇所の海水（以下、「地先海水」と記す。）に含まれる硝酸塩の濃度を1時間毎に観測できるように構成したが、後にさらに2系統の水に含まれる硝酸塩の濃

度を同じく1時間毎に観測できるように改良した。この改良は、硝酸アンモニウム水溶液を寒天で固めたものを施肥具（表1）として用いた藻類養殖用施肥具（以下、「施肥具」と記す）から溶出する無機態窒素の量を調べる試験（以下、「溶出試験」と記す）において、試験水槽中の硝酸塩の濃度を観測することを目的とした。システムの概略図を図2に、システムを構成する各機器の外観等を図3に示した。システム構成の詳細は次のとおりである。

観測部 観測部は、鳴門庁舎において2014年11月から行っていた鳴門庁舎の汲み上げ海水の硝酸塩の濃度の観測に使用していた機器類に一部改良を加えたものである。硝酸塩の濃度は、Sea-Bird Scientific社製の硝酸塩センサーSUNA V2（ワイパー付き）で観測した。観測用の水槽は、容量100Lのアルテミアふ化槽（田中三次郎商店社製SBF-100）を用い（以下、「観測水槽」と記す、図3(a)）鳴門庁舎内の屋内施設である生物飼育棟に設置した（図2）。硝酸塩センサーは専用金具類で観測水槽内に固定した。観測する海水は、次に説明する給水部から観測水槽に供給され、観測水槽の容量以上に給水された水は、観測水槽横に設けたオーバーフロー用の穴から排水した。また、複数系統の水を観測するため水槽最下部の排水用パイプには、貯水・排水の制御のため電動ボールバルブ（20Aねじタイプ、旭有機材工業社製）を取り付けた。

硝酸塩センサーの観測データは内部メモリーではなく、RS-232Cインターフェースにより有線で外部機器にリアルタイムで送信・保存されるようにした。データは、シリアル-USBコンバータを介して、パーソナルコンピュータ（ASUS社製X751L、OS：Microsoft社製Windows8.1）に送られ、パソコンの内部記録装置に自動保存した。なお、観測のための硝酸塩センサーの起動、観測時間および回数の設定、データ転送および保存命令などは、本機の輸入代理店であるCT&C社が作成した専用ソフトウェアSUNACtrlによって制御し、1回の観測につき1秒間隔で10回硝酸塩の濃度の測定を行いその平均値を観測値とした。

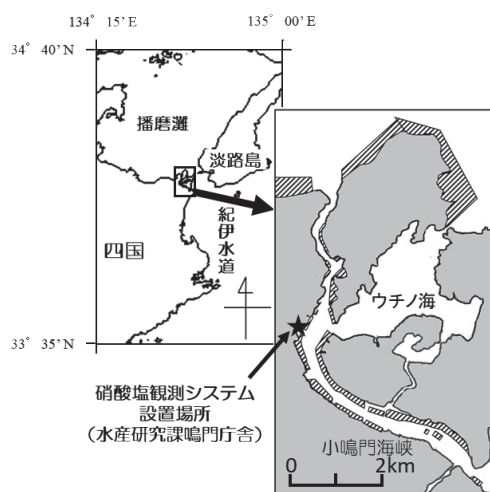


図1. 硝酸塩観測システムの設置場所
網掛け部分は藻類養殖漁場

表1. 供試した施肥具の構造と成分等

使用した 試験水槽	施肥具名	ゼラチン蓋 の厚み	施肥剤の成分 (各施肥具共通)	作製して 試験に供する までの日数
溶出試験 1 回目				
Tank1	蓋7mm	7mm	イオン交換水 250ml 硝酸アンモニウム 75g 寒天 12.5g	1日
Tank2	蓋20mm	20mm		1日
溶出試験 2 回目				
Tank1	蓋10mmA	10mm		1日
Tank2	蓋10mmB	10mm		7日

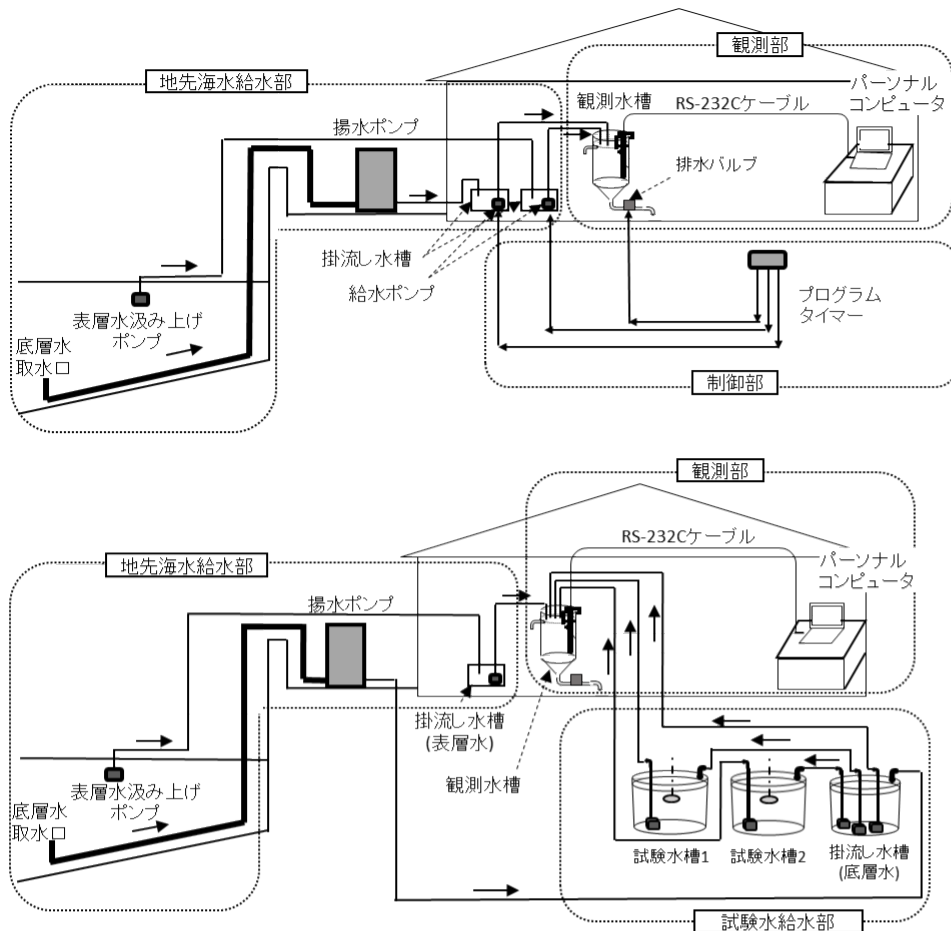


図 2. 硝酸塩観測システム構成概略図

上図：2 系統観測時，下図：4 系統観測時（制御部は省略した）

給水部 開発当初は、「地先海水給水部」のみであったが、後のシステムの改良で、「試験水給水部」を追加した。

1. 地先海水給水部 以下に説明する 2 系統の鳴門庁舎の地先海水（「底層水」および「表層水」）を観測部に給水できるよう設計した（図 2）。底層水は、鳴門庁舎の生物飼育実験用汲み上げ海水で、鳴門庁舎地先の底層付近（水深約 11m、海底直上約 1m）から常時汲み上げられている。また、表層水は、鳴門庁舎地先の表層、水深約 0.5m、護岸からの距離約 17m に設置した小型水中ポンプ（レイシー社製 RSD-40、最大流量:40L/min.、最高揚程:3.5m）によって汲み上げたが、1 台の RSD-40 の能力では、海面から庁舎敷地への揚程が不足していたので、揚水管の途中にさらに 2 台の小型ポンプ（エーハイム社製コンパクト 2000、最大流量:2,000L/h、最高揚程:2.3m）を取り付け揚水した。底層水の一部および表層水のすべては、生物飼育棟に内径 13mm のポリ塩化ビニル製パイプ（VP13）および内径 15mm のビニールホースで送水され、観測部近くに設置したそれぞれ容量 100L および 70L の角形コンテナ水槽に掛け流した（以下、この水槽を「掛流し水槽」と記す。図 3(b), (c)）。なお、底層水、表層水ともに、ろ過せずに掛流し水槽に送水した。掛流し水槽には、観測水槽に観測用海水を送水するため、小

型水中ポンプ（エーハイム社製コンパクト 1000、最大流量:850L/h、最高揚程:1.75m）を設置した。給水部では、このポンプを始めとする小型水中ポンプからの送水は、内径 15mm のビニールホースにより行った。

2. 試験水給水部 試験水給水部は、前述のとおり無機態窒素が溶出する施肥具の溶出試験を行っている試験水槽中の硝酸塩の濃度の観測のために増設した（図 2 下図）。試験水槽は Tank1 と Tank2 の 2 台設置し、この 2 系統の試験水を 1 時間毎に観測できるように設計した。試験水槽は容量 500L のポリカーボネート水槽（田中三次郎商店社製 SPS-500）を用いた。試験水槽の構造の概略を図 3(f), (g) に示した。試験水槽には海水が 500L 貯水され、500L 以上の水は水槽底面中央の排水口から排水されるようにした。溶出試験に供した施肥具は、容量 1L のアズワン社製 T 型広口瓶に施肥剤として硝酸アンモニウム水溶液を寒天で固めたものを充填し、さらに無機態窒素の溶出量を調整するため厚さの異なるゼラチン（質量パーセント濃度 20%）で覆ったもので、その成分および構造を表 1 および図 4 に示した。なお、溶出した成分が水槽全体に速やかに拡散するよう、広口瓶はゼラチンの上面より 15mm のところで切り取って供試した。溶出試験では、Tank1 および Tank2 の中央部にそれぞれ

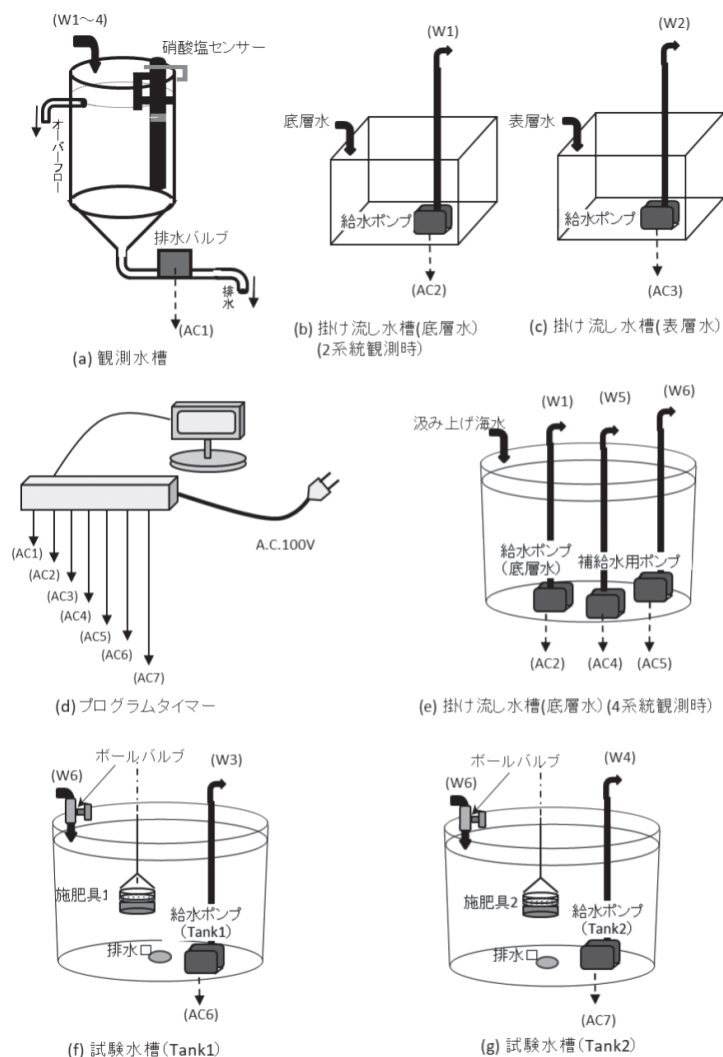


図 3. 観測システムの各構成機器類

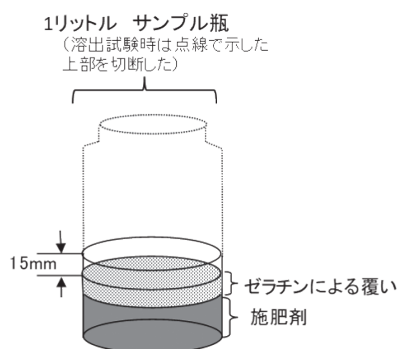


図 4. 藻類養殖用施肥具の構造

施肥具を1個ずつ吊り下げ、1時間毎に試験水槽内の水（以下、「試験水」と記す）70Lを観測水槽へ送水した。送水によって試験水が減少した分は、送水終了後直ちに底層水を給水することで補給し（以下、この海水を「補給水」と記す。）、補給完了後に試験水槽の水量が500Lになるよう補給水の送水量を調節した。試験水の観測水槽への送水には小型水中ポンプ（エーハイム社製コンパクト1000）を用い、補給水は小型水中ポンプ（エーハイム社製コンパクト2000）を用いて底層水を供給した。これらのポンプの送水量は、次節で説明するプログラムタイマーによる稼働時間の設定とポンプ本体にある流量調整つまみにより調整した。また、試験水槽内で溶出した成分が均一な濃度となるようにエアレーションを行った。なお、試験水給水部を追加したことに伴い、観測部と制御部の一部を改変した。

観測部の改変では、試験水槽に補給水を送るため、システムへの底層水の供給量が増加したことに伴い、底層水の掛け流し水槽を角形コンテナ水槽から500Lポリカーボネート製水槽に変更した（図3(e)）。また、地先海水

2系統、試験水2系統の合計4系統の海水を1時間毎に観測するため観測間隔を15分としたので、観測水槽の水の交換を短時間で行えるよう観測水槽の中央付近をアクリル板で半分に仕切り、水槽の容積をほぼ半分（約50L）にした。制御部の改変は次節で述べる。

制御部 制御部は、観測用海水の観測水槽への給水および観測後の排水、さらには、試験水給水部を追加後は試験水槽への給水の時間制御を行えるよう設計した。制御するのは、観測用海水の給水ポンプ計4台（底層水用、表層水用、Tank1用およびTank2用）と、補給水用ポンプ計2台（Tank1用およびTank2用）、さらに、観測水槽の排水時間を制御する電動ボールバルブの合計7個の電源で、これらの電源の制御にはアクアトロニカ社製アクアリウムコントローラー（タイマー部ACQ110、パワーユニット部ACQ013J、以下、「プログラムタイマー」と記す）を用いた。このプログラムタイマーにより、各機器の電源を、1分単位で制御した。各機器の給排水能力をもとに、2系統水の観測時には底層水および表層水の観測を毎時0分および30分に行えるように、プログラムタイマーの設定を、観測水槽への給水は観測時刻の5分前に完了し、排水は次の観測のための給水が始まるまでに完了できるようにした。なお、給水用ホース内に残ったままの前の観測水が次の観測時に混じることがないように、排水弁の閉鎖は観測水槽への給水が開始されてから2分後に行うようにした。

4系統水観測システムで追加した制御は、試験水槽から観測水槽への給水と、試験水槽への補給水の供給で、Tank1は毎時15分、Tank2は毎時45分に試験水の観測を行うことにした。4系統の水を1時間で順次観測できるよう、プログラムタイマーにより各機器の制御時間を調整した。調整に際しては、観測水槽への給水は観測時刻の1分以上前に完了し、排水は次の観測のための給水が始まるまでに完了できるように開始し、排水弁の閉鎖は観測水槽への給水が開始されてから1分以上後に行うようにした。また、補給水は硝酸塩の観測直後から供給を開始したが、各ポンプの流量がわずかに変動するため、補給完了時に試験水槽の水量を正確に500Lに保つことが困難であった。そこで、試験水槽の水量を常に500Lに保つため、補給水の供給時に1L前後の海水が試験水槽からオーバーフローするように補給水用のホースの先にボールバルブを取り付けて（図3(f), (g)）補給水量を調整した。これらの、2系統水観測から4系統水観測への切り替えに伴う機器の追加や改変、プログラムタイマーの再設定は、地先海水の観測を継続しながら、その観測に影響を与えないように順次行った。

硝酸塩センサーによる観測値の補正 硝酸塩センサーによる観測値を補正するために、観測水槽に給水された海水を1～2週間に1回の間隔で採取し、オートアナライザー

（ビーエルテック社製swAAt）を用いて、含まれている無機態窒素濃度を定法により分析した。また、溶出試験時には、この分析を1日1、2回の頻度で行った。そのとき、施肥具の溶出試験時の無機態窒素濃度が高い試験水槽内の海水については、無機態窒素濃度がオートアナライザーの分析可能範囲になるよう蒸留水で10倍に希釈して分析に供した。これらオートアナライザーによる分析で得られた硝酸塩の濃度（以下、「分析値」という）と硝酸塩センサーによる観測値（以下、「観測値」という）との関係から、観測値を補正した（詳細は後述）。

藻類養殖用施肥剤溶出量の計算方法 溶出試験における観測では、1回の観測のために70Lの海水が試験水槽から観測水槽に送られ観測後は直ちに底層水が70L補給されたので、1回の観測における試験水槽内の海水交換率は $70/500=0.14$ となる。なお、試験水槽の水量を500Lに保つため補給水の量を調整して少量オーバーフローさせたことによる計算結果への影響を今回は考慮せずに以下の計算を行なった。 n 回目に観測された試験水槽内の硝酸塩の濃度を X_n （硝酸塩の濃度の単位は μM 、以下同様）とし、観測直後に補給された底層水の硝酸塩の濃度を K_n とすると、海水を補給した直後の試験水槽内の硝酸塩の濃度は計算上、 $\{X_n \times (1-0.14) + K_n \times 0.14\}$ となる。したがって、 n から $n+1$ 回目の観測の間に施肥具から溶出した無機態窒素によって試験水の硝酸塩の濃度が Y_n 上昇したとすると Y_n は次式で近似される。

$$Y_n = X_{n+1} - (0.86X_n + 0.14K_n)$$

施肥剤から溶出する硝酸態窒素とアンモニア態窒素のモル数については、池脇ら（2016）が硝酸アンモニウム水溶液をゼラチンで固めた施肥剤の溶出特性を調べたところ同モル数溶出したので、ゼラチンの代わりに寒天を使用した場合でも両者は同モル数溶出すると仮定し、以下の計算を行った。なお、実際に同モル数溶出したかどうかについては、溶出試験時の試験水に含まれる無機態窒素の比率を調べて確認した。

まず、 n から $n+1$ 回目の観測の間に溶出した無機態窒素のモル数 $M_n \text{ m mol}$ （ミリモル）は、次の式で計算される

$$M_n = 2Y_n \times 500 / 10^3 = Y_n$$

さらに、施肥具から溶出した無機態窒素の割合を累積溶出率 Elu （%）とすると、溶出前の施肥具に含まれる無機態窒素の総モル数 $M_{total} \text{ m mol}$ と、溶出試験中の無機態窒素の累積溶出モル数 ΣM_n を用いて、 Elu は次式で計算される。

$$Elu = \Sigma M_n / M_{total} \times 100$$

結 果

2系統測定結果 底層水を毎時0分、表層水を毎時30分に観測できるよう、プログラムタイマーの設定を調整したところ、図5に示したように、毎時13分および43分に給水を開始し、観測の5分後に排水を始めることにより、方法で述べたタイミングで観測水槽の給排水が可能となり、2016年11月11日から2系統の観測値が正常に取得された。表2に2017年10月から2017年2月末まで実施した地先海水のオートアナライザーによる分析結果と分析用の水を採取した時の観測値を示した。これらの観測値と分析値の関係を図6に示したが、両者を用いて当てはまりのよい一次回帰式 ($Y=0.80X-4.98$ $R^2=0.89$, X : 観測値, Y : 分析値) が得られたので、この式を用いて観測値の補正を行なった。得られた補正值（以下、「補正観測値」という）の変動を分析値と併せて図7に示した。2016年11月上中旬は底層水で分析値よりも補正観測値が低く、また、2016年12月は表層水で分析値よりも補正観測値が高くなる傾向が見られたが、それ以外の期間は補正観測値と分析値の間に乖離は見られなかった。また、図7には、短い周期の変動がわかりやすいように2016年12月1日～同月16日の補正観測値も併せて示したが、補正観測値には、一日より短い周期で1～2 μ M程度の変動が見られた。

4系統測定結果 次に、施肥具の溶出試験のためにシステムで4系統の水を観測できるよう、2系統水の測定を継続しながら試験水給水部の構築とシステムの改変を行った。方法で述べたタイミングで給排水や観測が行えるよう、プログラムタイマーの設定や補給水量の調整を行ったところ、プログラムタイマーを図8に示した設定にすることで2017年1月19日から4系統の水の観測が安定して行えるようになった。なお、試験水の給水ポンプの稼働時間が8分と地先海水の給水ポンプよりも長いのは、ポンプの流量調整つまみを絞ることで送水量を70Lに調整したためである。また、補給水用ポンプの稼働時間が水槽によって違うのも、ボールバルブによる送水量の調整の結果である。溶出試験は2017年1月

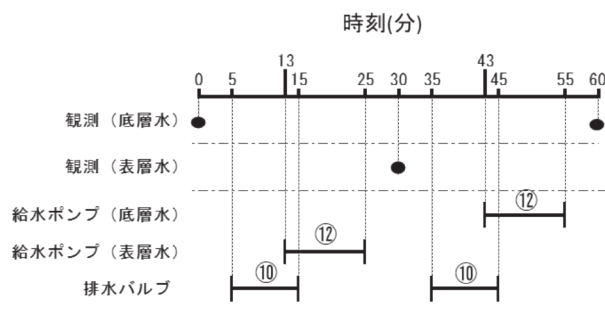


図5. 2系統観測時のシステムのタイムスケジュール

各機器の電源を入れる時間帯を横棒で、観測時刻を黒丸で示した。また、丸数字は、ポンプや排水バルブの稼働時間を示す

表2. 観測値の補正に用いた地先海水の無機態窒素分析結果と観測値

年月日	水の由来	分析値 (μ M)			観測値
		硝酸態窒素	亜硝酸態窒素	アンモニア態窒素	
2016/10/18	底層水	4.08	0.39	0.26	10.69
2016/10/25	底層水	3.40	0.41	0.38	9.74
2016/11/01	底層水	3.52	0.46	2.45	10.07
2016/11/08	底層水	3.36	0.52	0.64	9.35
2016/11/15	底層水	3.24	0.60	1.57	9.20
2016/11/15	表層水	2.05	1.13	2.18	8.02
2016/11/22	底層水	4.38	0.78	1.06	11.70
2016/11/22	表層水	1.61	1.64	1.44	7.64
2016/11/29	底層水	4.13	0.67	0.42	10.57
2016/11/29	表層水	1.53	2.07	1.30	7.81
2016/12/06	底層水	3.68	1.26	1.41	10.68
2016/12/06	表層水	1.32	3.44	3.22	8.96
2016/12/13	底層水	3.72	0.50	1.08	10.48
2016/12/13	表層水	2.23	1.85	0.39	9.49
2016/12/20	底層水	3.79	1.02	0.39	11.23
2016/12/20	表層水	2.37	2.56	0.86	10.32
2016/12/27	底層水	3.53	0.76	2.78	11.45
2016/12/27	表層水	2.30	1.99	0.72	10.10
2017/01/10	表層水	3.15	0.87	0.79	9.54
2017/01/17	底層水	2.43	0.79	1.47	9.97
2017/01/24	底層水	1.60	0.30	1.02	8.86
2017/01/24	表層水	1.19	0.28	1.18	8.20
2017/01/31	底層水	0.86	0.15	1.01	7.36
2017/01/31	表層水	0.47	0.12	1.15	6.87
2017/02/07	底層水	0.47	0.08	0.86	6.70
2017/02/07	表層水	0.27	0.05	1.04	6.58
2017/02/14	底層水	0.35	0.07	0.75	6.97
2017/02/14	表層水	0.23	0.04	0.73	6.49
2017/02/21	底層水	0.22	0.12	0.84	6.74
2017/02/21	表層水	0.25	0.07	0.93	6.87
2017/02/28	底層水	0.56	0.24	1.46	7.44
2017/02/28	表層水	0.43	0.19	1.45	7.41

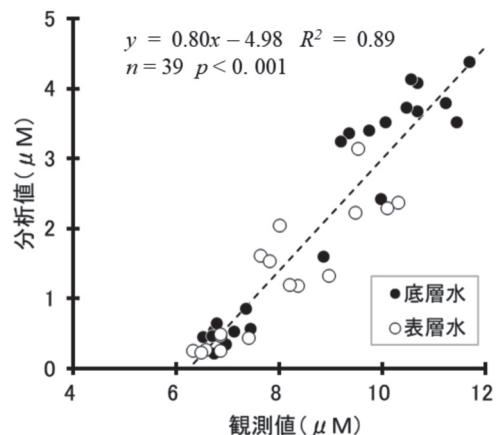


図6. 地先海水の観測値の補正に用いた観測値と分析値の関係
底層水と表層水を区別してプロットした

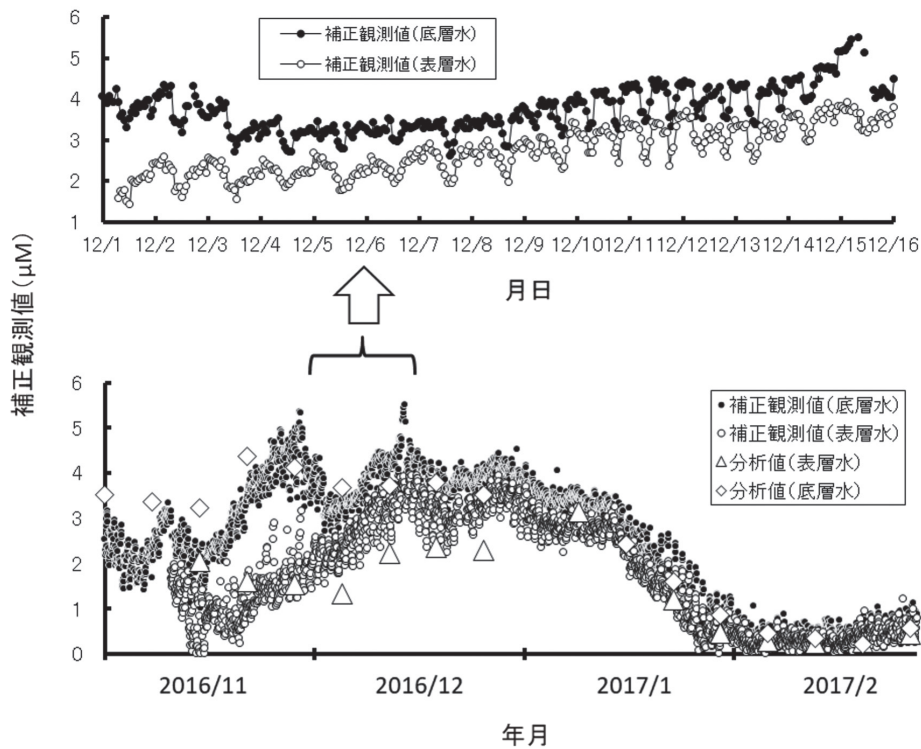


図 7. 2 系統観測時のシステムの観測結果例（2016 年 11 月 1 日～2017 年 2 月 28 日）

観測値は図 6 の関係式で補正済みオートアナライザーによる分析値も合わせて示した。上図に 2016 年 12 月 1 日～同月 15 日の期間を拡大して表示した

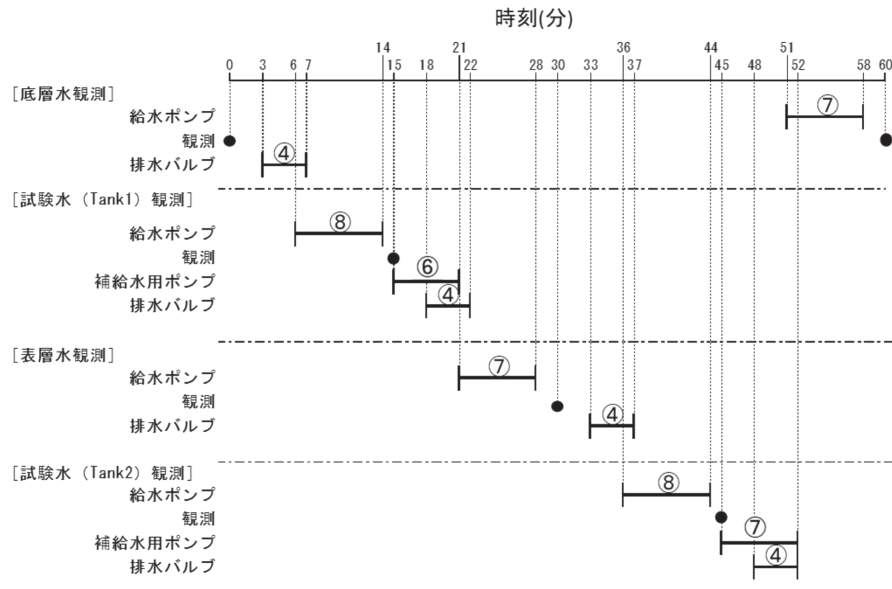


図 8. 4 系統観測時のシステムのタイムスケジュール（表示方法は図 5 に同じ）

23日から2回行った。試験は14日間行うこととしたが、2017年2月7日から行った2回目の試験は、システムの不調により7日目で終了した。溶出試験時の観測値の変動を図9に示した。観測値で $10\mu\text{M}$ 未満の2系統の地先海水と $20\sim 90\mu\text{M}$ の間で変動した2系統の試験水の硝酸塩の濃度を1時間に1回の頻度で観測することができた。表3に試験期間中の試験水の分析結果と分析用の水を採取した時の観測値を示した。オートアナライザーの

分析によって得た試験水に含まれる硝酸塩の濃度とアンモニア態窒素の濃度の関係を図10に示したが、両者の一次回帰式は、 $Y=1.04X+0.39$ ($R^2=0.98$, X : 硝酸塩の濃度, Y : アンモニア態窒素の濃度)と、傾きがほぼ1, Y 切片がほぼ0であり、このとき亜硝酸態窒素は最大で $0.15\mu\text{M}$ とほとんど検出されず(表3), また、地先海水中のアンモニア態窒素の濃度が施肥具から溶出するアンモニア態窒素濃度と比べて極めて小さかった(表2)こ

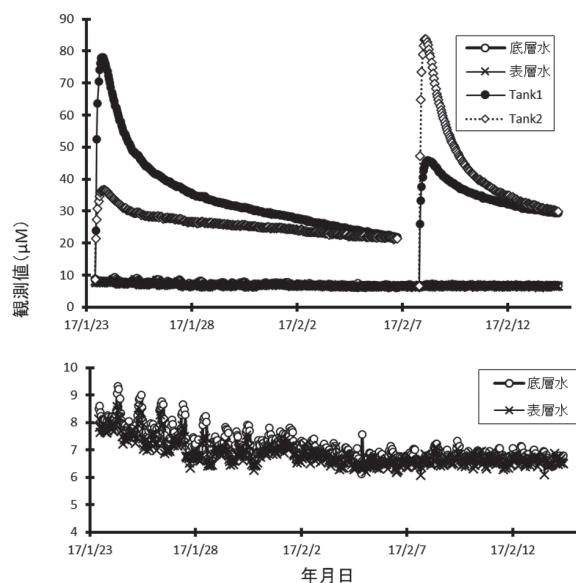


図 9. 藻類養殖用施肥具の溶出試験時の 4 系統の観測値の変動
上図：4 系統すべて、下図：底層水と表層水のみ表示

表 3. 溶出試験時の試験水の無機態窒素分析結果と分析した試験水の観測値

年月日	採水時刻	水の由来	分析値 (μM)			観測値
			硝酸態窒素	亜硝酸態窒素	アンモニア態窒素	
2017/01/24	9:45	Tank2	23.16	N.D.	27.99	33.29
2017/01/24	10:15	Tank1	58.50	0.06	63.89	62.39
2017/01/25	10:45	Tank2	20.07	0.15	21.11	29.59
2017/01/25	13:15	Tank1	40.30	N.D.	39.95	46.52
2017/02/06	10:15	Tank1	16.66	N.D.	18.51	22.37
2017/02/06	10:45	Tank2	16.27	N.D.	19.60	21.80
2017/02/07	20:45	Tank2	34.51	N.D.	34.85	47.34
2017/02/07	21:15	Tank1	25.43	N.D.	26.48	33.32
2017/02/08	9:15	Tank1	38.53	0.09	44.27	45.34
2017/02/08	9:45	Tank2	63.96	N.D.	65.40	76.42
2017/02/09	10:45	Tank2	38.26	N.D.	41.56	50.61
2017/02/10	10:15	Tank1	26.05	N.D.	26.25	35.39
2017/02/10	10:45	Tank2	35.47	N.D.	37.31	41.06
2017/02/11	9:45	Tank2	29.80	N.D.	28.87	36.52
2017/02/11	10:15	Tank1	25.62	N.D.	26.07	33.29
2017/02/13	9:45	Tank2	23.08	N.D.	23.51	31.41
2017/02/13	10:15	Tank1	22.34	N.D.	23.54	30.38
2017/02/14	9:45	Tank2	24.03	N.D.	23.82	29.89
2017/02/14	10:15	Tank1	22.65	N.D.	23.32	29.48

亜硝酸態窒素の N.D. は、分析値が負の値（10 倍に希釈した時点の値で -0.002 ～ -0.05）となったため検出限界以下の濃度であったとみなしたものの

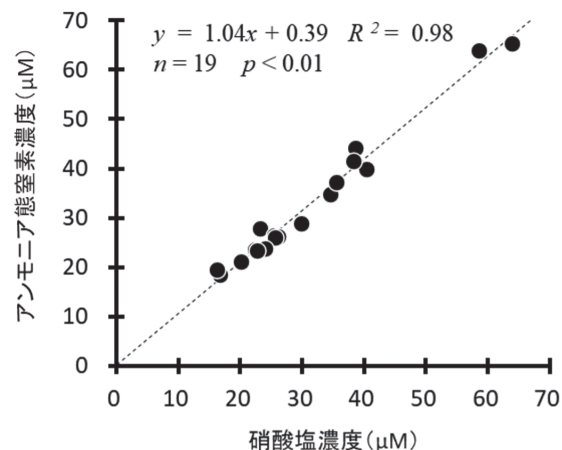


図 10. 溶出試験において試験水に含まれていた硝酸塩の濃度とアンモニア態窒素の濃度との関係

とから、硝酸アンモニウム水溶液を寒天で固めた施肥剤からは硝酸態窒素とアンモニア態窒素が同モル数溶出することが裏付けられた。施肥具からの無機態窒素の溶出量の計算に際しては、溶出試験期間中の地先海水および試験水の観測値と分析値との関係 ($Y=0.94X-6.06$, $R^2=0.99$, X : 観測値 Y : 分析値, 図 11) により観測値を補正した。補正した観測値により各施肥具からの無機態窒素の溶出状況（1 時間あたりの溶出モル数）と累積溶出率を求めた（図 12）。

1 時間あたりの無機態窒素の溶出モル数は、試験開始直後は 10m mol/h 以上みられたが、その後速やかに減少し試験を開始してから 2 日目には、蓋 20mm タイプの施肥具で 2.9m mol/h、蓋 10mmA タイプの施肥具で 4.2m mol/h、蓋 7mm タイプおよび蓋 10mmB タイプの施肥具で約 5m mol/h の溶出がみられた（図 12）。その後、溶出量の減少は緩やかになり、試験開始後 14 日目には蓋 20mm タイプ、蓋 7mm タイプともに 2m mol/h の溶出量となった。試験開始後 7 日目の累積溶出率は、蓋 7mm、10mmA および 20mm タイプでそれぞれおよそ 46%、

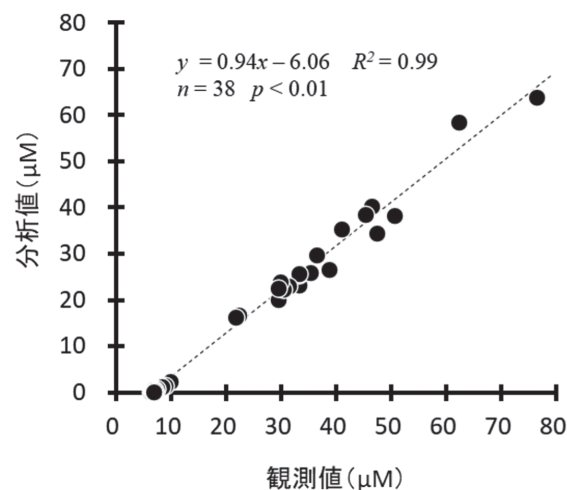


図 11. 溶出試験実施時の地先海水と試験水の観測値と分析値との関係

37%および26%, 蓋10mmBタイプは蓋7mmタイプとほぼ同じ約44%で, 最も溶出量の多かった蓋7mmタイプの累積溶出率は試験開始後14日目にはおよそ69%であった(図12)。

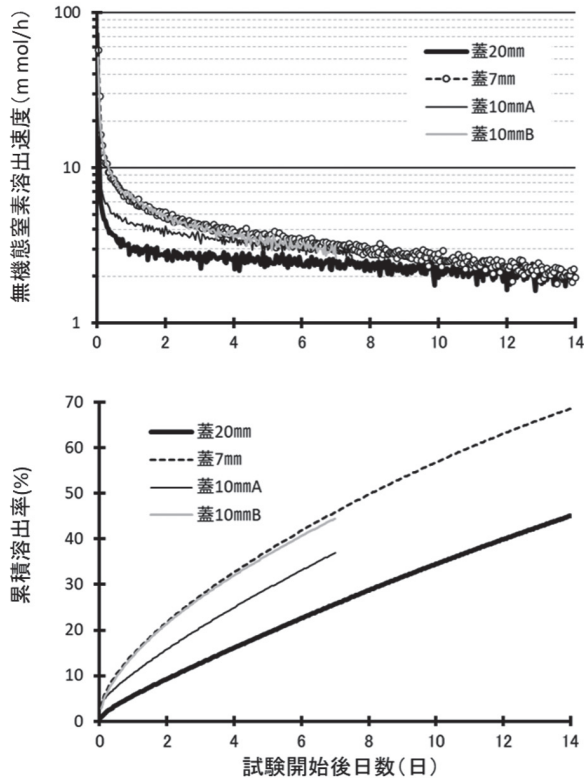


図12. 各施肥具の1時間当たりの無機態窒素溶出モル数の変化(上图)と累積溶出率(下图)

考 察

鳴門庁舎が面している小鳴門海峡は播磨灘と紀伊水道をつなぐ総延長約8km, 最大幅は500m程度の細長い海峡で, 海峡内にはワカメなどの藻類養殖漁場が並んでいる(図1)。そのため, 今回開発したシステムが地先海水を観測することにより, 近隣の藻類養殖を営む漁業者に向けて硝酸塩の濃度の情報を迅速に提供することができた。

他の海域の事例(高木ら2013, 2015, 小松ら2016, 澁谷・日下2016, 原田・宮原2017)のように, 海上に観測システムを設置して硝酸塩センサーによる観測を行う方法に比べると, 今回開発した陸上施設にシステムを設置する方法には複数の箇所や水深の硝酸塩の濃度の自動観測が可能となったこと以外にもいくつかの利点が見られた。まず, 地先海水はろ過していないにもかかわらず, 観測水槽内では絶えず給水と排水が繰り返されることにより, 付着生物等による硝酸塩センサー本体の汚れがほとんど見られず, 清掃も極めて容

易であった。また, 海水中存在する有色溶存有機物(CDOM)などの影響で硝酸塩センサーによる観測値は実際の濃度よりも高くなるため, 定期的に現場海水を採取し, その硝酸塩の濃度をオートアナライザーなどで測定し補正する必要がある(Bricaud *et al.* 1981, Højerslev and Aas 2001, 高木ら2015)が, 本システムでは硝酸塩センサーが観測した海水を観測水槽から簡単に採取できるため, オートアナライザーによる分析値を用いた観測値の補正も容易であった。

数 μM の地先海水の硝酸塩センサーによる観測値とオートアナライザーによる分析値には, 強い相関関係がみられ(図6), 硝酸塩センサーは, 2および3 μM 未満とされている養殖ワカメおよび養殖ノリが色落ちする危険性のあるDIN濃度(湯浅ら1998, 永田ら2001, 牧野ら2015, 村山ら2015)付近の硝酸塩の濃度を高精度で観測する能力は有している(高木ら2015)と判断された。しかしながら, 図7に示した補正観測値と分析値との関係を見ると, 底層水の2016年11月上旬や表層水の2016年12月のように両者の値が乖離する期間が見られた。硝酸塩センサーによる観測は硝酸態窒素が紫外線を吸収するという特性を利用しているが, 亜硝酸態窒素も紫外線を吸収し, その吸収波長には硝酸態窒素との重なりがみられる(日色ら1978)。瀬戸内海において冬季のDINはほとんどが硝酸態となっており亜硝酸態窒素濃度は低いとされている(小林ら2007)が, 亜硝酸態窒素濃度が高い場合は硝酸塩センサーの観測値の誤差要因になると考えられる。そこで, 観測値の補正のため分析した地先海水の硝酸態窒素および亜硝酸態窒素濃度の変化をみたところ, 2016年11月下旬から12月末にかけて表層水の亜硝酸態窒素濃度が高く推移していた(図13)。亜硝酸態窒素濃度が最も高かったのは2016年12月6日で硝酸態窒素の2倍以上の3.44 μM であったが,

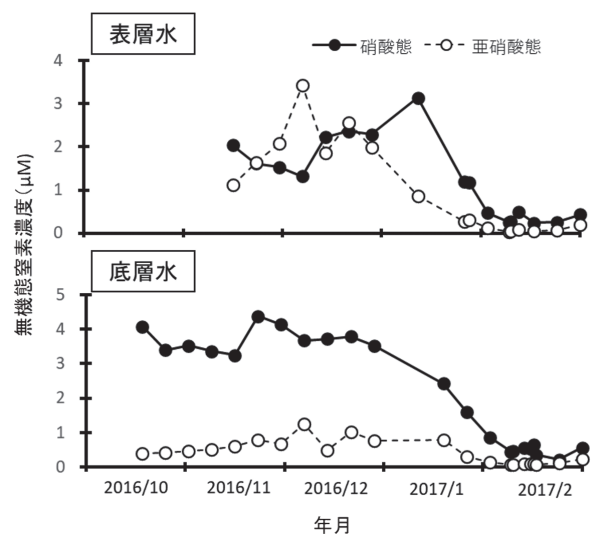


図13. 地先海水に含まれていた硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の濃度変化

上图: 表層水, 下图: 底層水

この日は分析値に比べて補正観測値は明らかに高かった(図7) ことなどから、2016年12月の表層水の補正観測値と分析値が乖離したのは、亜硝酸態窒素濃度が高く推移した影響の可能性が考えられた。一方、底層水において2016年11月に分析値が補正観測値よりも高く推移したことについては、亜硝酸態窒素の影響を考慮せずに補正を行った影響のほかCDOMなど他の要因の影響も考えられ、このような不一致に対応するためには、硝酸塩センサーの観測値に影響を与える様々な水質に係るデータを分析し検討する必要がある。

今回使用した硝酸塩センサーの測定レンジは海水で2~3,000 μM で、本システムはこの測定レンジの広さを活用して環境水中の硝酸塩の濃度だけでなく施肥具からの溶出によって人為的に生成された高濃度の硝酸塩の濃度も、1台の硝酸塩センサーで自動的に観測することをめざして開発した。溶出試験時における観測値と分析値の回帰式の決定係数も高く(図11)、高濃度の硝酸塩の観測精度にも問題は見られなかった。また、4系統観測システムでは、15分毎に硝酸塩の濃度が高い試験水槽の水と低い地先海水を同じ観測水槽で交互に観測したが、その場合観測水槽や硝酸塩センサーの表面などに残留した高濃度の試験水の影響で、直後の地先海水の観測値が高くなる、いわゆるキャリーオーバーが発生する可能性も考えられた。しかしながら、そのような現象も見られず(図9)、これは、観測水槽の容積を満水にするのに時間がかかるものの約50L確保したことや、給水ホース内に残った前回の観測時の水が次の観測時に混じらないようにするため排水バルブの閉鎖を次の給水が始まってから1分後にしたことによって観測水槽の排水口周辺に残った水も排出できたことによるものと考えられた。しかしながら、施肥具の溶出試験で試験水槽の水を500Lに保つために、補給水を多めになるよう調整して試験水をオーバーフローさせたことは、施肥具からの無機態窒素の溶出量の計算において誤差を生じさせる要因となる。試験水槽から観測水槽への給水量よりも補給水量が1L前後多くなる状態で試験を行ったが、観測水槽への給水量70Lと比較してオーバーフローさせた水量は数十分の1と少ないため、大きな誤差は生じなかったと推察されるが、給水ポンプと補給水ポンプの両方に流量の変動があったと考えられるため、誤差の程度は正確には見積れず、溶出量の計算をより正確に行うためには、今回用いた海水魚の飼育用のポンプではなく、定量ポンプの使用が必要である。

また、施肥具の溶出試験などに活用するには、オートアナライザーの硝酸塩の測定レンジは、0~数十 μM と硝酸塩センサーと比較して非常に狭く、試料の自動希釈機能を有する機種もあるものの、非常に高濃度の栄養塩を含む試料水を分析用の配管に流すことは、コンソールの配管等の寿命を縮め、故障の原因になると考えられる。施肥具からの硝酸塩の溶出量は、初めて試験する時に予

測することは難しいが、今回で開発したシステムを用いれば予測よりも施肥具からの溶出量が多かった場合であっても正確に溶出量を把握することが期待でき、また、オートアナライザーによる分析で試験水の無機態窒素濃度をより正確に把握しようとする場合でも分析の前に試水の適切な希釈倍率を知ることが可能となる。

筆者らは、かつてゼラチンを用いた藻類養殖用施肥剤の溶出特性を、硝酸塩センサーを用いて分析した(池脇ら2016)が、そのときの試験水槽は止水式で、試験水槽内に硝酸塩センサーを入れて硝酸塩の濃度を測定したのち施肥剤を取り上げ、水槽内を全換水して再度施肥剤を水槽内に入れて溶出させるということを繰り返して溶出量を推定した。この方法は、施肥剤の取り上げなどによるハンドリングの影響、測定間隔が1日以上と長いことにより測定誤差が大きいと考えられ、詳細な溶出特性は把握できなかった。一方、今回開発したシステムによる溶出試験は、施肥具を試験水槽内から全く動かす必要がなく、1時間毎と短い間隔で溶出量を計算できた。推定された溶出量の値はなめらかに推移しており、より詳細で正確な溶出特性が把握でき、今回供試した施肥具からの無機態窒素の溶出量はゼラチンの蓋が厚いほど抑制されると考えられた(図12)。また、蓋10mmAタイプと蓋10mmBタイプとの比較から、作製してしばらく放置すると最初の数日の溶出量が多くなる傾向が見られたが、これは、放置している間に、寒天から蓋となるゼラチンの部分に硝酸アンモニウムの一部が拡散した結果と考えられた。

今回、施肥具の溶出量を推定する必要があったため、それぞれの系統水の観測間隔は1時間と養殖藻類の色落ち対策のための環境観測としては短く設定したが、その結果1~2 μM 程度の短期的な観測値の変動が見られた(図7)。この変動は、システムの不備に起因するものではなく、図7の上図の2017年12月8日以降に顕著に表れているように、およそ1日2回繰り返す周期を示したことから、潮汐との関係をもつ可能性が考えられた。観測場所の小鳴門海峡は播磨灘と紀伊水道を結ぶ細長い海峡で、この両灘の潮汐の位相が大きく異なることから、海峡の両端の潮位差に起因する潮汐流が存在する。もし、小鳴門海峡の播磨灘側出口と紀伊水道側出口の硝酸塩の濃度が異なっていれば、この潮汐流の影響で、硝酸塩センサーの観測値は周期的な変動をすると考えられる。今後、小鳴門海峡の潮汐流と硝酸塩の濃度を詳細に調べることで、海峡内の硝酸塩の濃度だけでなく、海峡の両端周辺海域の硝酸塩の濃度など、一台の硝酸塩センサーでより広い範囲の硝酸塩の濃度を類推できる可能性が示唆された。

謝 辞

本研究は、平成 27, 28 年度水産庁補助事業、漁場環境・生物多様性保全総合対策事業のうち赤潮・貧酸素水塊対策推進事業「漁場生産力向上のための漁場改善実証試験」の成果の一部を示した。本研究を行うにあたり、栄養塩の分析などご協力いただいた徳島県水産研究課の職員に厚くお礼申し上げます。また、データの分析や論文の構成に关していろいろとご助言いただいた、当時の徳島県水産研究課長の上田幸男博士に心より感謝申し上げます。

文 献

- 阿保勝之・秋山 諭・原田和弘・中地良樹・林 浩志・村田憲一・和西昭仁・石川陽子・益井敏光・西川 智・山田京平・野田 誠・徳光俊二（2018）瀬戸内海における栄養塩濃度等の水質変化とその要因。沿岸海洋研究, **55**, 101-111.
- Bricaud A, Morel A, Prieur L (1981) Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains. *Limnol. Oceanogr*, **26**, 43-53.
- 原田和弘・宮原一隆（2017）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。兵庫水技セ研報, **1**, 22-25.
- 日色和夫・川原昭宣・田中 孝（1978）紫外吸収法による水中の硝酸態窒素と亜硝酸態窒素の含量の簡易測定法。分析化学, **27**, 283-287.
- Højerslev K N, Aas E (2001) Spectral light absorption by yellow substance in the Kattegat-Skagerrak area. *Oceanologia*, **43**, 39-60.
- 池脇義弘・牧野賢治・西岡智哉・平野 匠・上田幸男（2016）ゼラチンを用いた藻類養殖用施肥剤の開発。日水誌, **82**, 917-922.
- 石井光廣・長谷川健一・松山幸彦（2008）東京湾のノリ生産に影響を及ぼす環境要因：栄養塩の長期変動および最近の珪藻赤潮発生。水産海洋研究, **72**, 22-29.
- 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.

- 川口 修・山本民次・松田 治・橋本俊也（2004）水質の長期変動に基づく有明海におけるノリおよび珪藻プランクトンの増殖制限元素の解明。海の研究, **13**, 173-183.
- 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.
- 牧野賢治, 住友寿明, 中西達也, 加藤慎治, 平野 匠, 上田幸男（2015）養殖ワカメの色落ちのメカニズムと対策。海洋と生物, **37**, 254-260.
- 松岡 聡・吉松定昭・小野 哲・一見和彦・藤原宗弘・本田恵二・多田邦尚（2005）備讃瀬戸東部（香川県沿岸）におけるノリ色落ちと水質環境。沿岸海洋研究, **43**, 77-84.
- 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。日水誌, **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。兵庫水試研究, **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について。宮城水産研報, **16**, 11-17.
- 多田邦尚・藤原宗弘・本城凡夫（2010）瀬戸内海の水質環境とノリ養殖。分析化学, **59**, 945-955.
- 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.
- 反田 實, 赤繁 悟, 有山啓之, 山野井英夫, 木村 博, 團 昭紀, 坂本 久, 佐伯康明, 石田祐幸, 壽 久文, 山田卓郎（2014）瀬戸内海の栄養塩環境と漁業。水産技術, **7**, 37-46.
- 湯浅明彦・酒井基介・宮田 匠（1998）海域藻類養殖漁場環境調査。平成 8 年度徳島水試事報, 141-145.