SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

石垣島マングローブ域堆積物における窒素化合物の動態

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 羽川, 貴弘, 鈴木, 款, 宮坂, 均, 松井, 直弘 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00000393

静岡大学地球科学研究報告 30 (2003年7月) 17頁～25頁
Geosci. Repts. Shizuoka Univ., 30 (July, 2003), 17-25

石垣島マングローブ域堆積物における窒素化合物の動態

羽川貴弘[1]・鈴木　款[2]・宮坂　均[3]・松井直弘[4]

Dynamics of the nitrogen compounds in sediments of mangrove esutuary in Ishigaki Island

Takahiro HAGAWA[1], Yoshimi SUZUKI[2], Hitoshi MIYASAKA[3] and Naohiro MATSUI[4]

Abstract Nitrogen dynamics within mangrove sediments was investigated in Ishigaki Island in December, 2002 . More than 95% of dissolved inorganic nitrogen (DIN) was composed of NH_4^+, but its contribution to total dissolved nitrogen (TDN) was only 10%, whereas that of dissolved organic nitrogen (DON) was achieved to 90%. We conducted a laboratory experiment to examine decomposition of DON and total organic nitrogen (TON) in the sediments. DON decreased 89 μmol N ℓ^{-1} and NH_4^+ increased 212 μmol N ℓ^{-1} during 14 days, though no significant change was detected as for TON. As a result, contribution of NH_4^+ to TDN was achieved to 90%, whereas that of DON was only 10%. It clearly contradicts to the field observation and suggests the process of NH_4^+ to remove most of NH_4^+ from the sediments. N_2O flux from the sediment to the atmosphere was estimated as 13.2 nmol m^{-2} d^{-1} using the data of the decomposition experiment, which is consistent with the values reported as for other mangrove areas.

Key words: mangrove, nitrogen cycle, remineralization of organic nitrogen, N_2O flux.

緒　言

近年，大気中の CO_2 濃度の上昇による地球の温暖化が問題になっている．そのため，大気中の CO_2 濃度の増加を抑制するための手段が研究されているが，最近その有力な候補としてマングローブ域の CO_2 固定能力が注目されている．マングローブは熱帯および亜熱帯の入り江や河口域に群落を形成する塩生植物の総称であり，極めて高い一次生産能力を持つ (Alongi, 2000)．一次生産によりマングローブのバイオマスとして固定された粒子態有機物 (particulate organic matter; POM) は，リターとして堆積物中に蓄積し，また潮汐によって外洋へと輸送されて更に長期間保持される．また，POM の一部は堆積物中で分解されて溶存態有機物 (dissolved organic matter ; DOM) や栄養塩となり，間隙水中へ放出される．これらは再びマングローブ，およびその他の生物によって利用されると同時に，外洋にも輸送され，外洋の一次生産にも貢献している．

マングローブの成長には，CO_2 だけでなく NO_3^- などの無機窒素，つまり栄養塩を必要とする．しかし，マングローブ域堆積物中での有機物の分解速度，栄養塩の再生速度，有機物および栄養塩の現存量などについての知見は極めて少ない．有機物の分解が堆積物中においてどのような速度で進行し，栄養塩が再生されているかを把握することがマングローブ域の CO_2 固定能力を評価するうえで重要である．

[1]静岡大学大学院理工学研究科，〒422-8529　静岡市大谷836
[1]Graduate School of Science and Technology, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka 422-8529, Japan
E-mail:r0335020@ipc.shizuoka.ac.jp(T.H.)
[2]静岡大学理学部地球科学教室，〒422-8529　静岡市大谷836
[2]Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka 422-8529, Japan
E-mail:seysuzu@ipc.shizuoka.ac.jp
[3]関西電力株式会社総合技術研究所環境技術研究センター，〒661-0974　尼崎市若王寺３丁目11番20号
[3]Environmental Research Center, Technical Research Center, The Kansai Electric Power Company, Inc., 11-20 Nakaoji 3-chome, Amagasaki 661-0974, Japan
E-mail:K448482@kepco.co.jp
[4]株式会社関西総合研究センター，〒541-0052　大阪市中央区安土町１丁目３番５号
[4]Kansai Environmental Engineering Center Co., Inc., Azuchimachi 1-3-5, Chuo-ku, Osaka 541-0052, Japan
E-mail:matsui_naohiro@kanso.co.jp

堆積物中では，脱窒反応，硝化反応にともないN_2Oが生成される．N_2OはCO_2よりも温室効果に対する寄与率が大きく，また大気中のN_2O濃度は年々増加する傾向にある（気象庁，1994）．脱窒反応は微生物が嫌気的条件下でNO_2^-やNO_3^-を用いて有機物を分解し，最終的にN_2を大気中に放出する反応である．マングローブ域では，落葉や底生生物の遺骸，排泄物などによるデトリタスが豊富であるため，脱窒に必要な有機物は十分存在すると推定される．さらに堆積物の深層では酸素の供給が少ないため嫌気的な状況であり，脱窒は促進されるものと考えられる．また，硝化反応は，NH_4^+が微生物によりNO_2^-やNO_3^-へと好気的に酸化される反応である．堆積物表層は大気からの酸素供給量が大きいため，硝化反応が進みやすい環境であると考えられる．このように，マングローブ域はN_2Oの生成に必要な条件を満たしており，N_2Oの生成，放出過程を明らかにすることは，当域による温室効果への寄与を評価するうえで重要となる．

そこで本研究は，マングローブ域の窒素循環を理解するために，堆積物における栄養塩と有機物の分布を調べるとともに、室内実験を実施して堆積物中の有機物の分解とそれに伴う栄養塩とN_2Oの生成を定量化し，堆積物における窒素動態における有機物分解の寄与を考察することを目的とした．

方　法

観測地点と試料採取時期

観測および試料の採取は沖縄県石垣島吹通川流域のマングローブ林のSt.4で，2002年12月4日から10日にかけて行った．図1にSt.4の位置を示す．吹通川の川岸から，林の奥方向に向かって直線的に180 m離れた地点にSt.4を設置した．吹通川はマングローブ林の中央を流れ，マングローブ林はその両側に18.7 haに渡って広がっている．St.4付近の大半はヤエヤマヒルギ（*Rhizophora stylosa*）であるが，一部オヒルギ（*Bruguiera gymnorrhiza*）が点在した．St.4は満潮時には完全に冠水し，干潮時には堆積物の表面が完全に露出する環境にあった．

サンプリングは全て日中の干潮時に行い，内径6 cm，長さ25 cmのアクリルパイプを用いて，4本の堆積物コアを採取した．コアは直ちに現地の実験室に持ち帰り，アルゴンガスを満たして酸素を除去したグローブバッグ中で，表層から10 cmまでを1 cmごとに切り分けた．切り分けたサンプルはそれぞれガラス容器に入れて冷凍して大学へ持ち帰った．

大学へ持ち帰ったサンプルは解凍後，50 mℓのポリプロピレン製の遠沈管に約20 mℓずつ分注し，3000 rpmで10分間遠心分離を行った後，沈殿部以外の全ての上清を採取した．この時採取できた上清は，5 mℓ～10 mℓであった．採取した上清は，事前に500℃で4時間高温処理しておいたGF/Fフィルター（Whatman社製）でろ過して，溶存態有機炭素（DOC），溶存態有機窒素（DON），NH_4^+，NO_3^-，NO_2^-，PO_4^{3-}濃度分析用のサンプルとした．上清を分離後，残った堆積物は60℃で24時間乾燥させた後，全有機炭素（TOC），全有機窒素（TON）濃度分析用のサンプルとした．また，遠沈管に詰めなかった堆積物を用いて，乾燥前後の堆積物の重量を比較し，小池（2000）に従い，次式により単位湿泥当たりの含水量（間隙率）を求めた．

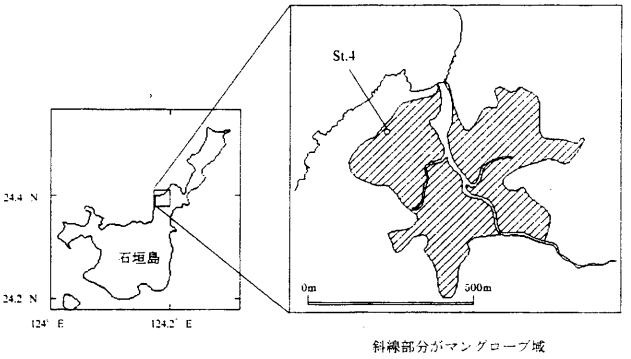

図1　石垣島吹通川河口域における試料採取地(St.4).
Fig. 1　Sampling point (St.4) in the Fukido River, Ishigaki Island.

$$\Phi = (W_2 - W_1) / V$$

ここで，Φは間隙率，W_1は乾燥後の堆積物の重量（g），W_2は乾燥前の堆積物の重量（g），Vは乾燥前の堆積物の体積（cm^3）である．間隙率は0.73 g cm^{-3}であった．

マングローブ堆積物の分解実験

現場では有機物や栄養塩の流出，流入が起こるため，有機物や栄養塩の現存量の変化から直接有機物の分解，栄養塩の生成を把握することは困難である．そこで，流出，流入の無い環境下における有機物，栄養塩濃度の系時変化を把握するために，分解実験を行った．実験のサンプルは2002年12月5日にSt.4において内径6 cm，長さ25 cmのアクリルパイプを用いて，12本採取した．コアサンプルは直ちに現地の実験室に持ち帰った．実験室で，アルゴンガスを満たして酸素を除去したグローブバッグ中で，コアを表層から10 cmまで切り取り，10 ℓのポリカーボネートボトルに移し換えて，十分に攪拌した後，冷蔵で保存したまま大学に持ち帰った．

St.4における表層から深さ10 cmまでの溶存酸素濃度は0.13～0.84mg ℓ^{-1}の範囲にある（羽川，2003MS）ことから，今回の分解実験は嫌気的条件下で行った．持ち帰ったサンプルは，酸素を除去したグローブバッグ中で50 mℓのポリプロピレン製の遠沈管100本に約20 mℓずつ小分けした．この際，各遠沈管ごとの誤差を少なくするために，小分け前に2 mm孔のメッシュに通し，マングローブの葉や根，礫などの大きな粒子を除去した．小分けしたサンプルは25℃に設定したインキュベーター内に暗条件で静置して分解実験を開始し，定期的にサンプリングを行った．間隙水サンプルは，インキュベーターから遠沈管を10本ずつ取り出し，3000 rpmで10分間遠心分離を行った後，それぞれの遠沈管から上清を採取し，10本分の上清を混ぜて測定に必要な量を確保した．上清は事前に500℃で4時間高温処理し

ておいたGF/Fフィルターでろ過して，DOC, DON, NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}濃度分析用のサンプルとした．上清を分離後，残った堆積物は60℃で24時間乾燥させた後，TOC，TON濃度分析用のサンプルとした．

持ち帰ったサンプルの一部は，100 mℓの褐色バイアルビン3本に約10 mℓずつ小分けした．これを用いて上記と同様の条件で分解実験を行った．分解実験開始時と14日目にバイアルビンのテフロンキャップにガスタイトシリンジの針を刺し入れ，バイアルビン中の気相から空気を採取して N_2O 測定用のサンプルとした．

分析方法

栄養塩濃度はオートアナライザー，TRAACS-2000 (BLAN+LUEBBE 社製) を用い，NO_3^-濃度はカドミウム還元法，NO_2^-はエチレンジアミン法，NH_4^+はインドフェノール法，PO_4^{3-}はモリブデンブルー法で測定した (Strickland & Parsons, 1972)．標準試料を5回ずつ測定した結果，それぞれの測定の繰り返し誤差は0.5%以下であった．

TOC，TON濃度はSUMIGRAPH NC-90A (住化分析センター社製) を用い，高温酸化法によって測定した (山田・日高，1997)．堆積物試料を3回ずつ繰り返して測定した結果，繰り返し誤差は10%以下であった．TOC，TON濃度は，間隙率を0.73g cm^{-3}として，堆積物の単位体積あたりの量として算出した．

DOC，溶存態全窒素 (TDN) 濃度は4 N塩酸をサンプル体積に対して約1%入れ，純空気でバブリングして無機態炭素を除去してから，SUMIGRAPH TOC-90 (住化分析センター社製) を用い，高温触媒酸化法によって測定した．TDN濃度から，溶存態無機窒素 (DIN) 濃度を差し引くことにより，DON濃度を求めた．DIN濃度はNH_4^+, NO_3^-, NO_2^-の濃度の和として算出した．サンプルを繰り返し3回ずつ測定した結果，DOCの測定誤差は2%以下，DONの測定誤差は3.5%以下であった．

N_2O量はElectron capture detecter を装備したガスクロマトグラフィー (GC-14B，島津製作所製) で測定した．試料注入は120℃で行い，SHINCARBON STカラムを用いて115℃で分離した後，340℃で検出した．同一試料を3回測定した結果，繰り返し誤差は8%だった．N_2Oのフラックスは以下のように計算した．

$$F = C / (S \cdot T)$$

ここで，FはN_2Oのフラックス (nmol m^{-2} d^{-1})，Cは14日間における気相のN_2Oの増加量 (nmol)，Sはバイアルビンの底面積 (m^{-2})，Tは堆積物の分解日数である．

結　果

現場堆積物の有機物および栄養塩濃度

2002年12月に石垣島マングローブ域のSt.4で採取した堆積物試料における，TOC，TON濃度，TOC/TON比の鉛直分布を図2に，DOC，DON濃度，DOC/DON比の鉛直分布を図3に，NH_4^+, NO_2^-, PO_4^{3-}濃度の鉛直分布を図4に示す．なお，NO_3^-濃度は堆積物表層から深さ7 cmまで測定限界値以下だったため，図に示していない．TOC，TON濃度は堆積物の上部3～4 cmで深度に対して減少傾向が見られたが，TOC/TON比は深度に対して変動せずほぼ一定の値を示し，その平均値は22であった (図2)．これに対してDOC，DON濃度は上部2 cmで深度に対して減少したが，2 cm以深ではDOC濃度は深度に対して増加傾向，DON濃度は減少傾向が見られ，その結果，DOC/DON比は深度に対して増加する傾向が見られた (図3)．また，NH_4^+濃度は深度に対して減少傾向，NO_2^-濃度は増加傾向，PO_4^{3-}濃度は増加傾向がそれぞれ見られた (図4)．間隙水中のNH_4^+濃度がDIN濃度に対して占める割合は，どの深度においても96.8%以上であった．このように，St.4においてはDINのうちではNH_4^+が最も卓越していた．

分解実験における有機物，栄養塩およびN_2O濃度

2002年12月の石垣島マングローブ域の堆積物試料を用いて行った，分解実験におけるTOC，TON濃度，TOC/TON比の経時変化を図5に，また同実験におけるDOC，DON濃度，DOC/DON比の経時変化を図6に，栄養塩濃度の経時変化を図7に示す．NO_3^-濃度は実験開始時より常に測定限界値以下だったため，図には示していない．21日間においてTOC濃度は3825～4252 μmol C cm^{-3}，TON濃度は150～172 μmol N cm^{-3}，TOC/TON比は20～23の範囲で変動したが，その変化量は測定誤差範囲内であった (図5)．一方，DOC濃度は実験開始時から2日間で81%が減少し，その後は21日目までほぼ一定の値であった (図6)．またDON濃度は実験開始時から2日間で78%が減少し，5日目には測定限界値以下の値になった (図6)．DOC/DON比は，0日目から1日目までで増加した後，その後は減少傾向にあり，DONが測定限界値以下となった5日目を除くと，18～51の間で変動した (図6)．一方，14日目までの栄養塩濃度の変化は，NH_4^+とPO_4^{3-}では全体的に増加の傾向にあったが，NO_2^-濃度は5日目まで比較的高い値 (0.11～0.17) を保ったのち，7日目で0.07 μmol $ℓ^{-1}$に減少した (図7)．NH_4^+濃度がDIN濃度に対して占める割合は，全期間を通じて99.9%以上であり，現場での観測と同様に分解実験においても間隙水中のDINのうちではNH_4^+が最も卓越していた．

分解実験開始時と14日目に気相におけるN_2O量を測定し，14日間でのN_2Oの増加量を求めた．N_2O量は，実験開始時には測定限界値以下であったが，14日目には2.1 nmolであった．そこでN_2Oの増加量を2.1 nmolとし，これよりN_2Oのフラックスを13.2 nmol m^{-2} d^{-1}と算出した．

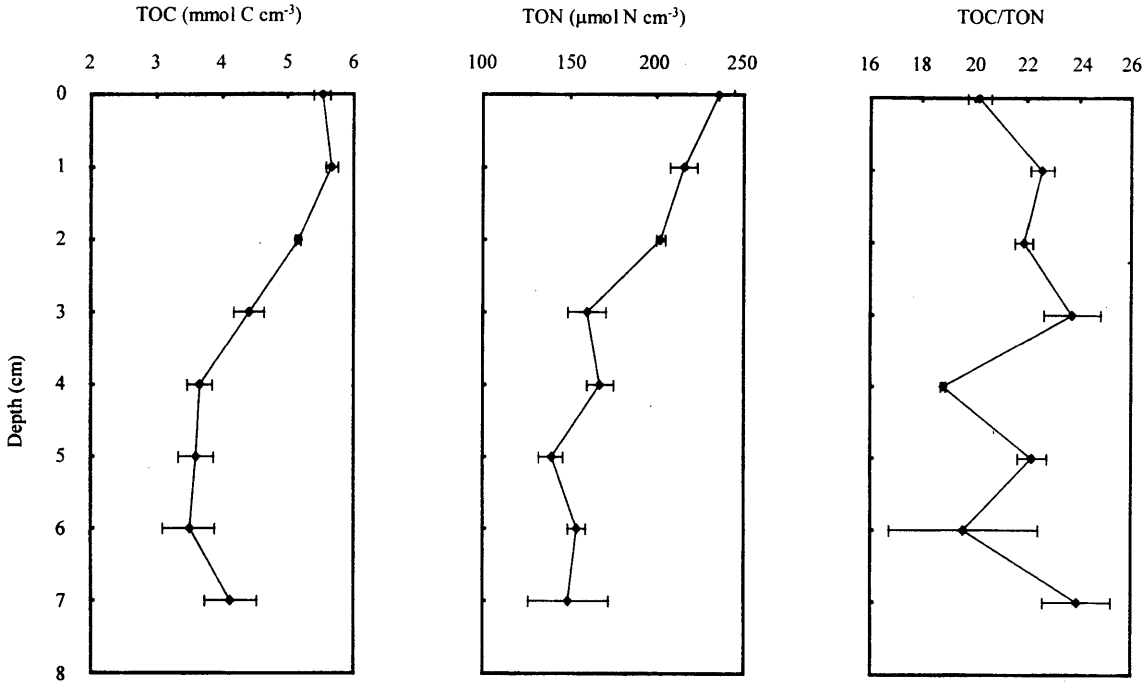

図 2 堆積物中における TOC 濃度，TON 濃度，TOC/TON 比の鉛直分布．エラーバーは試料を 3 回測定した時の標準偏差．

Fig. 2 Vertical profiles of concentrations of TOC and TON, and TOC/TON ratio in the mangrove sediments. Error bar means standard deviation of analyses (n = 3).

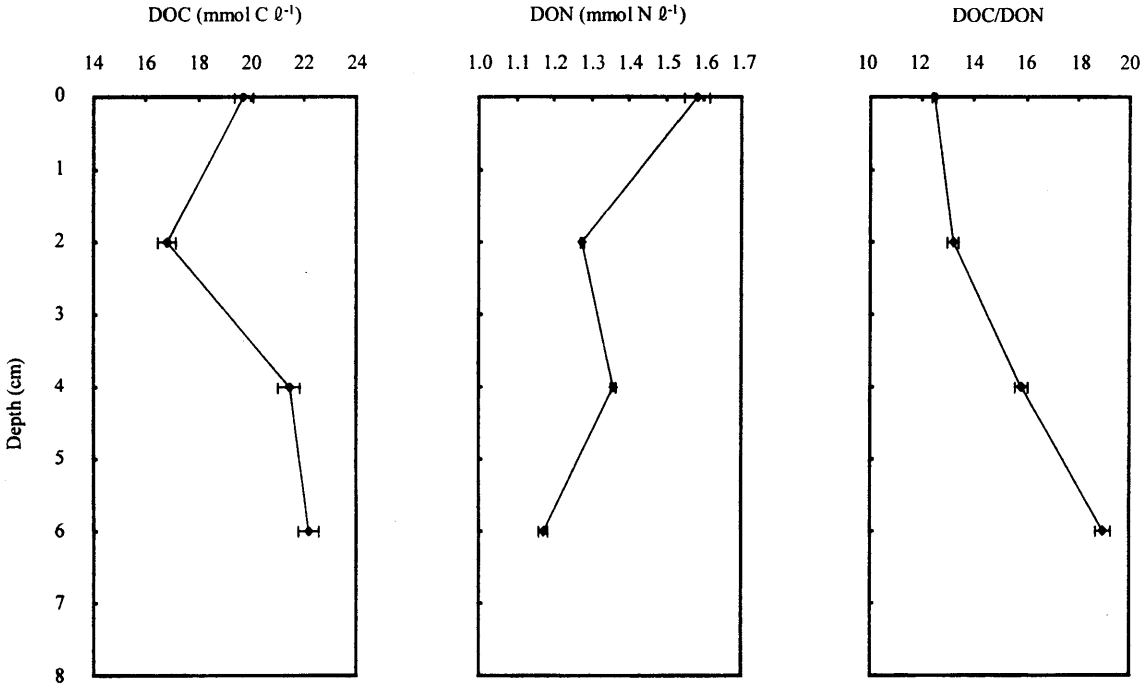

図 3 間隙水中における DOC 濃度，DON 濃度，DOC/DON 比の鉛直分布．エラーバーは同一試料を 3 回測定した時の標準偏差，DOC/DON 比の点線部は DON が測定限界以下となった期間を示す．

Fig. 3 Vertical profiles of concentrations of DOC and DON, and DOC/DON ratio in the porewater. Error bar means standard deviation of analyses (n = 3). Note that dashed segment in DOC/DON ratio shows the period while DON was not detected.

考 察

現場堆積物における窒素と炭素の挙動

石垣島吹通川流域のマングローブ林の St. 4 で 2002 年 12 月に採取した堆積物試料において，DIN のうち 96.8%以上が NH_4^+であり，NO_3^-はほとんど存在しなかった．また羽川（2003MS）より，St. 4 における深さ 10 cm までの溶存酸素濃度は 0.13～ 0.84 mg ℓ^{-1}であった．これらのことから，堆積物はこのとき硝化反応が起こりにくい微嫌気的な状態にあったと

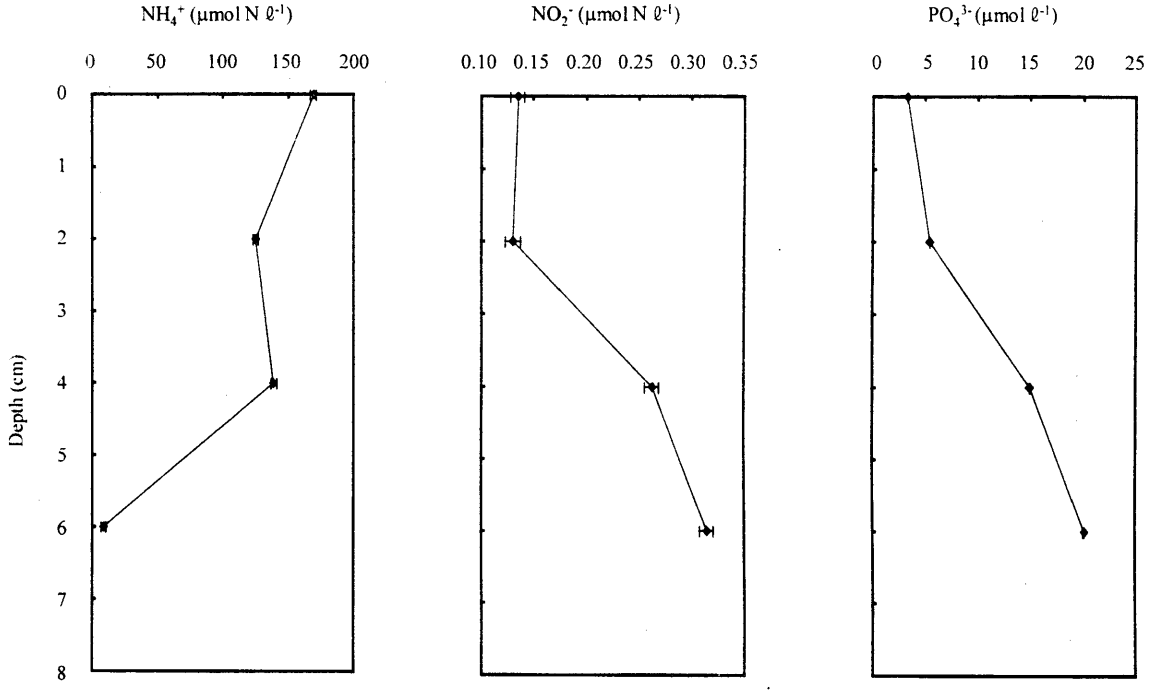

図 4 間隙水中における NH_4^+, NO_2^-, PO_4^{3-}の鉛直分布．エラーバーは同一試料を 3 回測定した時の標準偏差．
Fig. 4 Vertical profiles of NH_4^+, NO_2^-, and PO_4^{3-} in the porewater. Error bar means standard deviation of analyses (n = 3).

推測される．Cartaxana *et al.* (1999) は，植物が利用しやすい無機窒素は，堆積物中の全窒素の 0.2～0.3% にしか満たないと報告している．また，Buresh *et al.* (1980) は，堆積物中の全窒素のうちの 99%以上は鉱物粒子などに吸着しているため，植物にとって利用が難しい状態であると報告している．これらのことから，石垣島マングローブ域においても堆積物中の窒素のうちの大部分は鉱物粒子に吸着しており，マングローブ植物にとって利用しにくい状態にあるのではないかと考えられる．堆積物中の有機および無機窒素の割合を把握するために，St. 4 における間隙率 (0.73 g cm^{-3}) を用いて，DIN と DON の濃度を，間隙水当たりの値から堆積物（固相+液相）当たりの値に換算した．その結果，堆積物中の全窒素のうち，DON は 0.5～0.6%，DIN は 0～0.1 % を占めた．また同様に DOC が堆積物中の全炭素に占める割合を計算した結果，0.2～0.5%と小さい値を示した．従って，堆積物中の全炭素，全窒素の 99%以上はそれぞれ粒状有機炭素 (particulate organic carbon, POC) と同有機窒素 (particle organic nitrogen, PON) であったと考えられる．従って，TOC 濃度と TON 濃度が堆積物の上部 3～4 cm で深度に対して減少した（図 2）という今回の観測結果は，堆積物が深くなるほど粒子状有機物の無機化が進行していたことを示唆している．また，TOC/TON 比が深さとは関係なくほぼ一定なこと（図 2）から，POC と PON はほぼ一定の割合で分解されていたと考えられる．一般的にマングローブ域堆積物の C/N 比は 25 以下であるとされ（日本海洋開発産業協会，2002），本研究による値 (22) はこの範囲内にある．一方，DOC 濃度は深度に対して増加する傾向を示した（図 3）．これは POC の分解により生成した DOC が間隙水へ多量に供給されたためと考えられる．これに対して窒素では，DON 濃度は深度に対して減少傾向を示した（図 3）．このことから，PON の分解により生成した DON が堆積物中で速やかに無機化されていることが推測される．しかし，DIN のうちの 96.8 %以上を占める NH_4^+の濃度は深くなるほど減少した（図 4）．マングローブ域堆積物中では，NH_4^+濃度が深度に対して増加する報告例 (Bava & Seralathan, 1999) があるが，この現象は一般に堆積物の表層ほど酸素の供給が大きいため，硝化反応により NH_4^+が NO_3^-や NO_2^-へ酸化されてしまうためであると考えられている (Suess *et al.*, 1980; Jahnke *et al.*, 1982)．仮に今回は堆積物の表層ではなく深部で硝化反応が起こっていたと考えても，NH_4^+濃度の減少量の方が NO_3^-や NO_2^-の増加量に比べ大きいため（図 4），堆積物深部における間隙水中の硝化反応によって NH_4^+の大部分が消費されたとは考えにくい．一方，PO_4^{3-}濃度は深度とともに増加する傾向を示し（図 4），インド南西部のマングローブ域における報告例と一致した (Bava & Seralathan, 1999)．堆積物中の PO_4^{3-}濃度が深度とともに増加する要因として，地中深くなるほど有機物の分解が進行していることに加え，堆積物深部の還元的な環境下で鉱物などに吸着しているリンが PO_4^{3-}として間隙水中に溶出することが考えられている．

堆積物の分解実験における窒素および炭素の挙動

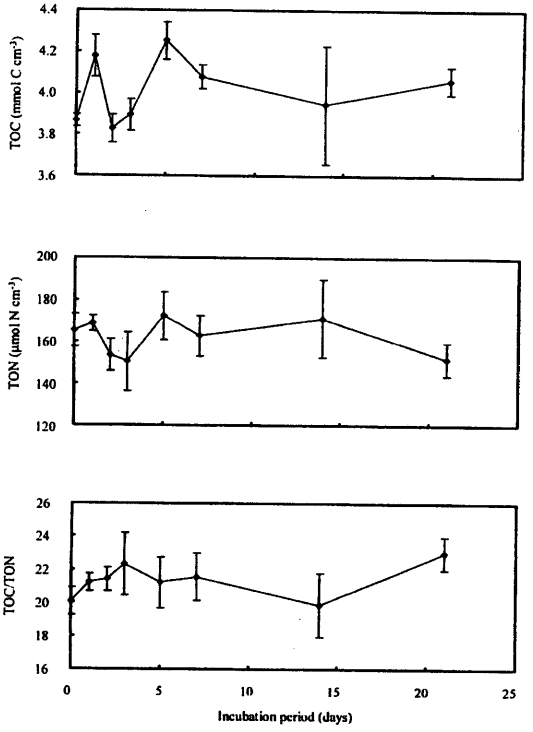

図5 堆積物の分解実験における，堆積物中の TOC, TON 濃度と TOC/TON 比の経時変化．エラーバーは試料を3回測定した時の標準偏差．

Fig. 5 Changes in concentrations of TOC and TON, and TOC/TON ratio during the decomposition experiments of the sediments. Error bar means standard deviation of analyses(n = 3).

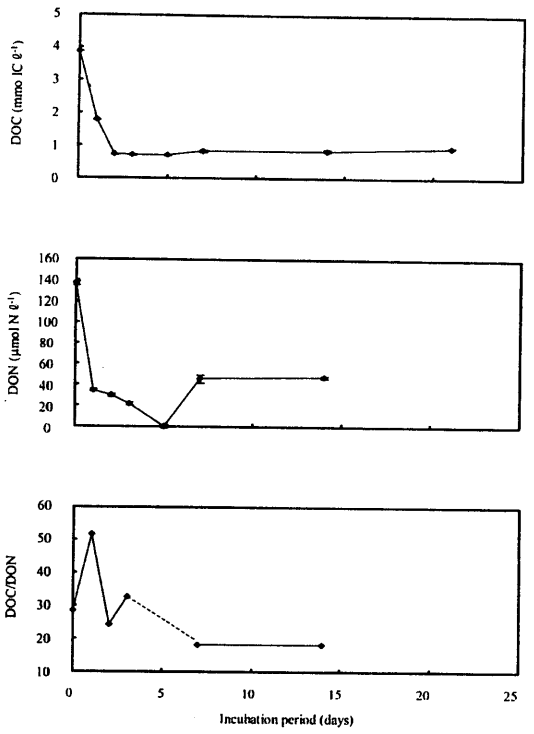

図6 堆積物の分解実験における，間隙水中の DOC, DON 濃度および DOC/DON 比の経時変化．エラーバーは同一試料を3回測定した時の標準偏差．

Fig. 6 Changes in concentrations of DOC and DON, and DOC/DON ratio in the porewater during the decomposition experiment of the sediments. Error bar means standard deviation of analyses (n = 3).

St. 4 で 2002 年 12 月に採取した堆積物試料を用いて分解実験を行った結果，TOC, TON 濃度は 21 日間ではほとんど変化が見られず，その変化量は測定誤差範囲内に含まれた（図5）．Benner & Hodoson (1985) は，好気的な状態でリグノセルロース由来の難分解性有機物を 15%～30% 分解するのに 25 日かかるのに対し，嫌気的な状態では 250 日かかると報告している．本研究の分解実験は，サンプリングから実験開始までの間にサンプルが酸素に触れないように作業を行い，実験中も遠沈管を使うことで酸素の出入りが極力無いようにしたため，嫌気的条件に近い状態で分解が進行したと考えられる．また，Alongi *et al.* (1998) は，マングローブ域堆積物の有機物は主にマングローブ由来であると報告しており，その有機物は比較的難分解なリグノセルロース由来の化合物に富んでいると考えられる．従って本研究の分解実験は，嫌気的な状態で比較的難分解な有機物を分解しているために，TOC, TON の濃度に 21 日間で変化が見られなかったと考えられる．一方，DOC, DON 濃度は実験開始時から 2 日間で大幅に減少した（図6）．これらのことから石垣島マングローブ域の堆積物中では，嫌気的条件下では POC, PON に比べて DOC, DON が速やかに分解されるものと考えられる．栄養塩は大部分が NH_4^+であり，その濃度は 14 日間で 212 μmol N ℓ^{-1} 増加した．その時 DON 濃度の減少量は 89 μμmol N ℓ^{-1} だったことから，有機物や栄養塩の流出や流入の無い環境下では，分解された DON のうちほとんどは NH_4^+として堆積物中に蓄積することが示唆された．この時，DON の減少量に比べて NH_4^+ 濃度の増加量が 123 μmol N ℓ^{-1} 多いことから，PON から DON を介した NH_4^+への供給が起こったと考えられる．PON が堆積物中の全窒素の 99 %を占めているとすると，堆積物中の NH_4^+濃度を 123 μmol N ℓ^{-1} 増加させるのに必要な PON 濃度は 1.2 μmol N ℓ^{-1} であるが，これは TON の測定誤差範囲内である．従って，実験中の NH_4^+の蓄積の 42%が DON，残りの 58%で PON または PON から DON を介した分解に起因している可能性も残されている．

窒素化合物の動態における現場堆積物と分解実験の比較

分解実験 14 日目における，間隙水中の TDN 濃度に対する DON, NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-の各成分の寄与を求めた結果，TDN 濃度の 90%が NH_4^+で，10%を DON が占めることがわかった．一方，現場間隙水中の TDN を構成する各成分の寄与を同様に求めたところ，TDN の 90%が DON で，10%が NH_4^+で占められていることがわかった．これらの結果は，嫌気的な閉鎖系空間では DON の迅速な無機化と，堆積物および間隙水中で NH_4^+ の蓄積が進行する可能性を示すとともに，非閉鎖訓間である現場環境下では何らかの要因により NH_4^+の

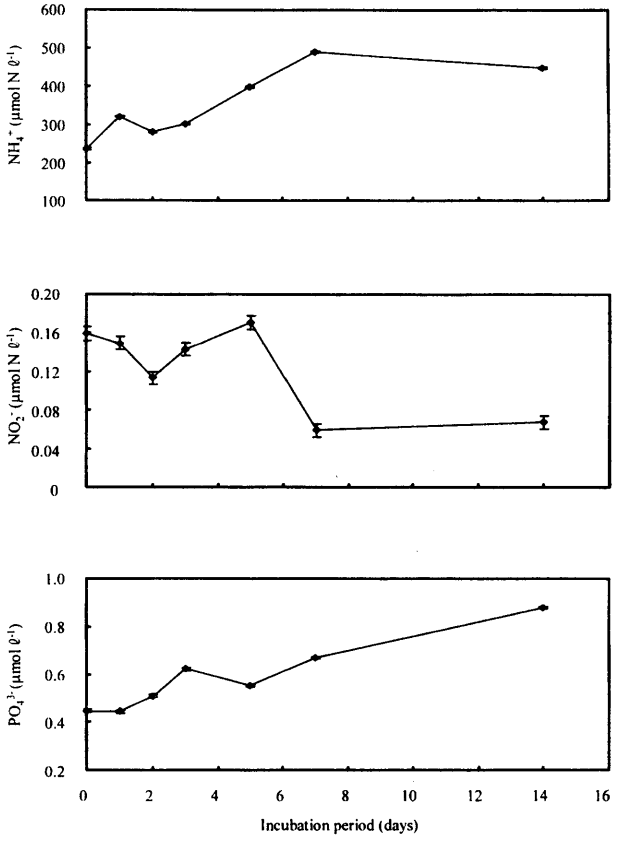

図 7 堆積物の分解実験における，間隙水中の NH_4^+, NO_2^-, PO_4^{3-}濃度の経時変化．エラーバーは同一試料を 3 回測定した時の標準偏差．

Fig. 7 Changes in concentrations of NH_4^+, NO_2^-, and PO_4^{3-} in the porewater during the decomposition experiment of the sediments. Error bar means standard deviation of analyses (n = 3).

表 1 堆積物から大気への N_2O フラックスに関する報告値．

Table 1 N_2O flux from various vegetations to the atmosphere reported in the literature.

Climatic zone	Vegetation	N_2O flux (μmol m^{-2} d^{-1})	References
Temperate	Grassland	4.4	Mummy et al. (2000)
	Forest	6.5-14.0	Schmidt *et al*. (1988)
	Forest	9.3-23.3	Bowden (1986)
Tropical	Forest	6	Riley & Vitousek (1995)
	Forest	7.8-25.4	Vitousek *et al*. (1989)
	Forest	131	Keller & Reiners (1994)
	Forest	470	Matson & Vitousek (1990)
	Mangrove forest	1.2-33.6	Bauza *et al*. (2002)
	Mangrove forest	2.9-187.2	Corredor *et al*. (1999)
Subtropical	Mangrove forest	13.2	this study

除去が生じていることを示唆している．堆積物における NH_4^+の除去過程には鉱物への吸着が知られており（Boucher *et al*., 1994），間隙水と鉱物との間の NH_4^+の吸着，脱着作用は比較的短い時間スケールで起こり，一般的に粒径が小さいほど吸着係数が増大する（Mackin & Aller, 1984）．石垣島マングローブ域の堆積物では，川に近いほど粒径 38 μm 以下の粒子が多く，また，St. 4 付近でも 38 μm 以下の粒子が 50%以上を占めている（日本海洋開発産業協会，2001）．このように石垣島マングローブ域は堆積物の粒径が比較的小さいことから，鉱物への NH_4^+の吸着が起こりやすい環境であると考えられる．また，他の NH_4^+の除去プロセスとして河川や直上水への放出が考えられる．溶存物質は堆積物中を移流や拡散で輸送されることにより河川や直上水へ放出されると考えられているが，Kurosawa *et al*. (2001) は，石垣島マングローブ域では拡散による直上水への NH_4^+の放出がほとんど無いことを報告している．一方移流については，ベントスの巣穴の影響により促進されるという報告もある（日本海洋開発産業協会，2001）．石垣島マングローブ域でもベントスの巣穴は多数確認されており，今後はベントスとその巣穴が堆積物中の NH_4^+濃度と DON 濃度に与える影響を定量的に評価することが重要である．また，マングローブおよびその他の生物による NH_4^+の取り込みが堆積物中の NH_4^+濃度を減少させている可能性も考えられる．

分解実験 14 日間の間に，バイアルビンの気相中における N_2O 濃度の増加量は 2.1 nmol であった．14 日間の DON 濃度の減少量に対して，NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, N_2O 濃度の増加量が占める割合は，それぞれ 237%, 0%, 0.1%, 0.002%となり，石垣島マングローブ域における窒素循環からの N_2O としての窒素の損失は非常に小さいと考えられる．また，堆積物から大気中への N_2O 放出フラックスは 13.2 μmol m^{-2} d^{-1} であった．土壌および堆積物からの大気中への N_2O 放出フラックスに関するこれまでの報告例を表 1 に示す．温帯域の森林からの N_2O 放出フラックスは 6.5-23.3 μmol m^{-2} d^{-1} であり、これに対して熱帯域の森林またはマングローブからの N_2O 放出フラックスは 6-470 μmol m^{-2} d^{-1} であり，大きく変動している．その理由として，第一に N_2O の基質である栄養塩の存在量が場所によって異なることが考えられる．Corredor *et al*. (1999) は，DIN の存在量が多いほど N_2O のフラックスが大きくなるという結果を報告している．第二に，場所による冠水の頻度とそれに伴う含水率の違いが考えられる．Bauza *et al*., (2002) は，海側から陸側に向けて 3 地点で観測を行い，その結果、含水率の高い海側の測点で N_2O フラックスが低い値を示したと報告している．これは，水中の方が大気中よりも気体が拡散しにくいため，N_2O の放出速度が制限されることに起因すると考えられる (Mosier, 1989)．本研究による石垣島マングローブ域からの N_2O 放出フラックスの見積もり (13.2 μmol m^{-2} d^{-1}) はマングローブ域 (1.2-187.2 μmol m^{-2} d^{-1}) としてはやや低い値となった．硝化細菌は生成した N_2O を消費しないのに対し，脱窒細菌は N_2O を消費するため，一般に脱窒に比べて硝化の方が N_2O を放出しやすいことが指摘されている (Corredor *et al*.,

1999). 本研究では嫌気的条件下で実験を行ったため硝化に比べて脱窒が進行しやすい状況にあり，そのために N_2O の放出が他のマングローブ域に比べて低かった可能性が考えられる.

まとめ

2002年12月における石垣島マングローブ域堆積物調査の結果，間隙水中では NH_4^+ が DIN の 96.8%以上を占めたが，NH_4^+ は TDN のうちの 10%であり，TDN の 90%は DON であることが示された．また，同地点における堆積物試料の分解実験の結果から，DON は速やかに無機化される一方，NH_4^+ が堆積物中に蓄積することがわかった．これより，現場堆積物中では NH_4^+ の大部分が堆積物中から失われていることが示唆された．この要因として，鉱物への NH_4^+ の吸着作用，直上水や河川水への NH_4^+ の流出，マングローブや他の生物による NH_4^+ の取り込みなどが考えられる．また，分解実験より求められた N_2O のフラックスは 13.2 nmol m^{-2} d^{-1} であり，嫌気的条件下では石垣島マングローブ域の N_2O フラックスは他のマングローブ域 (6-470 μmol m^{-2} d^{-1}) に比べてやや低い値をとることが示唆された.

謝 辞

黒沢勝彦氏，八巻美樹氏，石川義朗氏を始めとして，静岡大学理学部鈴木 款研究室の方々のご指導，ご助言に深く感謝致します．また，石垣島観測中は佐々木 眞氏にサンプリングに関して多大なご尽力を頂きました．ここに深くお礼を申し上げます.

引用文献

Alongi D. M. (2000), Benthic decomposition rates and pathways in plantations of the mangrove Rhizophora apiculata in the Mekong delta, Vietnam. *Marine Ecology Progress Series*, **194**, 87-101.

Alongi D. M., Sasekumar A., Tirendi F. & Dixon P. (1998), The influence of stand age on benthic decomposition and recycling of organic matter in managed mangrove forests of Malaysia. *Journal of Experimental Marine Biological Ecology*, **225**, 197-218.

Bauza J. F., Morell J. M. & Corredor J. E. (2002), Biogeochemistry of nitrous oxide production in the red mangrove (*Rhizophora mangle*) forest sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **55**, 697-704.

Bava K. A. & Seralathan P. (1999), Interstitial water and hydrochemistry of a mangrove forest and adjoining water system, south west coast of India. *Emvironmental Geology*, **38**, 47-52.

Benner R. & Hodoson R. E. (1985), Microbial degradation of the leachable and lignocellulosic components of leaves and wood from *Rhizophora mangle* in tropical mangrove swamp. *Marine Ecology Progress Series*, **23**, 221-230.

Boucher G., Clavier J. & Garrigue C. (1994), Estimation of bottom ammonium affinity in the New Caledonia lagoon. *Coral Reefs*, **13**, 13-19.

Bowden W. B. (1986), Gaseous nitrogen emissions from undisturbed terrestrial ecosystems: an assessment of their impacts on local and global nitrogen budgets. *Biogeochemistry*, **2**, 249-279.

Buresh R. J., DeLaune R. D. & Patrick W. H. (1980), Nitrogen and phosphorus distribution and utilization by Spartina alternifloa in Louisiana Gulf coast marsh. *Estuaries*, **3**, 837-842.

Cartaxana P., Cacador I., Vale C., Falcao M. & Catarino F. (1999), Seasonal variation of inorganic nitrogen and net mineralization in a salt marsh ecosystem. *Mangrove and Salt Marshes*, **3**, 127-134.

Corredor J. E., Morell J. M., & Bauza J. (1999), Atmospheric nitrous oxide fluxes from mangrove sediments. *Marine Pollution Bulletin*, **38**, 473-478.

羽川貴弘 (2003MS), 石垣島マングローブ堆積物における窒素化合物の動態，静岡大学理学部生物地球環境科学科卒業論文. 38p.

Jahnke R. A., Emerson S. R. & Murray J. W. (1982), A model of oxygen reduction, denitrification and organic matter mineralization in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, **27**, 610-623.

Keller M. & Reiners W. A. (1994), Soil-atmospheric exchange of nitrous oxide, nitric oxide and methane under secondary succession of pasture to forest in the Atlantic lowland of Costa Rica. *Global Biogeochemical Cycles*, **8**, 399-409.

気象庁 (1994), 異常気象レポート 94. 近年における世界の異常気象と気候変動，その実態と見通し (V), 大蔵省印刷局，東京，232-233.

小池勲夫 (2000), 海底境界層における有機物の分解・無機化と栄養塩のフラックス. 海底境界層における窒素循環の解析手法とその実際 (小池勲夫編) 産業環境管理協会，東京，51-103.

Kurosawa K., Suzuki Y., Tateda Y., Fukami K., Ikeda Y. & Sugito S. (2001), Fluxes of inorganic/organic matter in Fukido mangrove creek in Ishigaki Island. International Symposium on *Mangroves Abstract*, **32**.

Mackin J. E. & Aller R. C. (1984), Ammonium adsorption in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, **29**, 250-257.

Matson P. A. & Vitousek P. M. (1990), Ecosystem approach to a global nitrous oxide budget. *Bioscience*, **40**, 667-672.

Mosier A. R., (1989), Chamber and isotope techniques. In *Exchange of trace Trace gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere* (Andreae M. O. & Chimel D. S., eds). John Wiley & Sons, N. Y., pp. 175-187.

Mummy D. L., Smith J. L. & Bluhm G. (2000), Estimation of nitrous oxide emissions from US grassland. *Environmental Management*, **25**, 169-175.

日本海洋開発産業協会 (2001), マングローブ群落の CO_2 吸収量と炭素貯蔵量の長期・広域評価手法の検討，プログラム方式二酸化炭素固定化・有効利用技術開発マングローブ等熱帯沿岸生態系の修復・保全による地球温暖化ガス回収・放出抑制評価技術の開発，新エネルギー・産業技術総合開発機構，東京，220p.

日本海洋開発産業協会 (2002), マングローブ群落の CO_2 吸収量と炭素貯蔵量の長期・広域評価手法の検討，プログラム方式二酸化炭素固定化・有効利用技術開発マングローブ等熱帯沿岸生態系の修復・保全による地球温暖化ガス回収・放出抑制評価技術の開発，新エネルギー・産業技術総合開発機構，東京，215p.

Riley R. H. & Vitousek P. M. (1995), Nutrient dynamics and nitrogen trace gas flux during ecosystem development in montane rain forest. *Ecology*, **76**, 292-304.

Schmidt J., Seiler W. & Conrad R. (1988), Emission of nitrous oxide from temperate forest soils into the atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **6**, 95-115.

Strickland J. D. H. & Parsons T. R. (1972) A practical handbook of seawater analysis, 2nd edition. *Bulletin of Fishery Research Board. Canada*, **167**, 310pp.

Suess E., Muller P. J., Powel H. S. & Reimers C. E. (1980), A closer look at nitrification in pelagic sediments. *Geochemical Journal*, **14**, 129-137.

Vitousek P., Matson P., Volkmann C., Maass J. M. & Garcia G. (1989), Nitrous oxide flux from dry tropical forests. *Global Biogeochemical Cycles*, **3**, 375-382.

山田 裕・日高 伸 (1997), 土壌化学. 土壌環境分析法 (土壌環境分析法編集委員会編), 博友社, 東京, 195-385.