

B-2. メタン・亜酸化窒素の放出源及び放出量の解明に関する研究  
(6) 閉鎖性水域からの放出量の解明に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 野尻幸宏

環境庁国立環境研究所

地球環境研究グループ 温暖化現象解明研究チーム 野尻幸宏

平成2-6年度合計予算額 26,418千円  
(平成6年度予算額 5,263千円)

[要旨] 水中のメタンおよび亜酸化窒素を定量する自動分析装置を開発し、日本国内の多くの湖沼、内湾で水中のメタン、亜酸化窒素濃度の測定に応用した。

富栄養湖沼である霞ヶ浦では、メタンと亜酸化窒素の濃度を継続的に観測し、定量的解析を行った。霞ヶ浦のメタン濃度には明確な季節変化があり、12-3月と9月の高濃度期、4-7月の低濃度期、11月の濃度極小期がみられた。濃度変化を引き起こす原因は、底泥のメタン生成量変化、水中のメタン酸化速度変化、水面でのガス交換速度変化の複合であった。霞ヶ浦のメタン生成量年間平均値は $6.1\text{mgCH}_4/\text{m}^2/\text{day}$ で、うち $3.1\text{mgCH}_4/\text{m}^2/\text{day}$ が大気への拡散フラックス、 $3.0\text{mgCH}_4/\text{m}^2/\text{day}$ が水中の微生物による酸化分解量であった。亜酸化窒素の濃度変化は、水温の変化に対応して冬に高く夏に低かった。大気中の亜酸化窒素の飽和溶解量を差し引いた過飽和濃度には、季節性がみられなかった。深い中栄養湖である野尻湖の表層水中メタン濃度は、春から夏にかけて上昇し8月の極大と11月に至る減少が見られた。12月の湖水混合期には、底層に蓄積したメタンが一気に全層にもたらされ最高濃度となった。冬季混合期の測定では、底泥で生成するメタンが常時表層にもたらされ、高いメタン濃度が継続した。貧栄養湖から富栄養湖にいたる多数の国内湖沼の水中メタン濃度実測値から、メタンフラックスを推定した。水中メタン濃度と栄養度の指標であるリン濃度の関係を数式化し、国内全天然湖沼のメタン放出量 $1.6\text{GgCH}_4/\text{y}$ を得た。

富栄養化している内湾として、東京湾の水中メタン濃度の観測を行った。メタンの拡散フラックスの観測期間18カ月の平均は $4.1\text{mgCH}_4/\text{m}^2/\text{day}$ であり、富栄養湖沼の霞ヶ浦をやや上回る量であった。このことは、沿岸海域のフラックスの重要性を意味するものであり、他の海域の観測の必要性が明らかになった。

[キーワード] メタン、亜酸化窒素、湖沼、内湾、フラックス

1. はじめに

二酸化炭素に次ぐ主要な温室効果気体であるメタンの放出源として、自然の水域の寄与は全地球の放出量の2割を占める重要なものである。水域（沼地、湿地、氾濫原、ツンドラ、湖沼など）のタイプによって、面積当たりの放出量、その季節変化、放出の形態がまちまちであり、グローバルな総メタン放出量の推定における不確かさが大きい。放出量と水域の生物生産量を結びつけるいくつかのモデルも提唱されているが、必ずしも十分な実測値に基づくものではない。また、同じく温室効果気体として重要な亜酸化窒素では、水域での挙動の解析研究が、

メタンと比較してはるかに遅れた状況にあり、水域の違いによるその生成、消失量の違いを明らかにした研究例が未だない。この研究では、メタン、亜酸化窒素の水中濃度の、国内水域での実測を行い、得られた水中濃度実測値に基づく放出量の解明を行うこととした。

## 2. 水中のメタン濃度の測定

溶存メタンの分析に供する湖水・海水の採取は、Go-Flo採水器、Niskin採水器のような密閉性のよい採水器で行う。試料水で125mLまたは60mLのガラスバイアル瓶をオーバーフローして満たし、空気泡が入らないようにゴムセパタムとアルミシールで封じた。試料封入時にHgCl<sub>2</sub>溶液を100mgHg/L程度加えて冷蔵保存し、微生物活性を抑えた。

水中のメタン濃度を正確に定量する目的でメタン自動分析システムを開発した。装置の構成を図1に示す。装置を構成する電磁バルブ類、電子冷却装置、定量ポンプなどは、クロマトグラフデータ処理装置（島津、CR6A）で自動制御される、サンプル瓶を取り付けてキーインすると、所定の時間後に試料水中のメタン濃度が求められる。

5mLの試料水でパージ容器を洗浄した後、必要量（通常は10mL）の試料が送り込まれる。活性炭トラップ(Unibeads C 60/80 mesh 0.6g)は電子冷却装置で-30°C以下まで冷却される。パージ容器から追い出されたガスは、シリカゲル管で乾燥してから活性炭トラップに導かれる。メタンを捕集した後、捕集管を封じて120°Cまでヒーターで加熱する。脱離したメタンはFID（水素炎イオン化検出器）付きガスクロマトグラフヘインジェクトされる。ガスクロマトグラフ条件はカラム：Porapack Q 50/80 mesh 2.5m + 80/100 mesh 1m、カラム温度：45°Cの定温：キャリアガス流量：窒素35mL/minである。

標準化には、メタン標準ガスをループに満たし、手動バルブでパージ容器に注入し、試料水と同様の操作を行なう。定量下限は0.2nM（1nMはメタンガス22x10<sup>-9</sup>L/L）であって、大気平衡濃度の約1/10である。大気はメタンを約1.6ppm含んでいるので、25°Cにおける平衡濃度は約2nMである。その濃度での分析の繰り返し再現性として2%が得られた。1試料の分析に要する時間は約35分である。

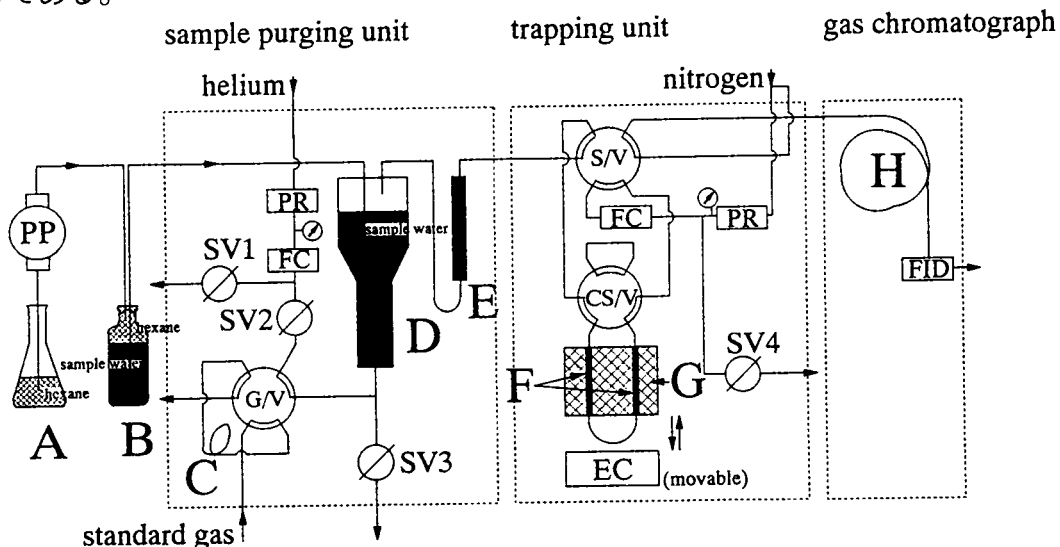


図1 溶存メタン自動分析計の構成

### 3. 富栄養湖沼、霞ヶ浦の湖水中メタン濃度とメタンの発生量

富栄養湖沼のメタン放出量の見積もりを行う目的で、霞ヶ浦の湖内物質循環とメタンの関係について詳細に測定を続け、その生成・消滅過程を解析し、定量的な把握を行った。

霞ヶ浦は表面積 $171\text{km}^2$ をもつ日本第2位の面積の湖である。平均水深4m、最大水深7mと全体的に浅い。湖の体積は $848 \times 10^6 \text{m}^3$ であり、平均滞留日数は約200日といわれる。霞ヶ浦の周辺には、土浦や石岡などの都市、畑（レンコン畑）、水田、養豚施設などがあり、複合的な物質の負荷による富栄養化が深刻な問題となっている。また霞ヶ浦は浅いうえに風の影響を受けやすく、常に混合状態にある。数日間風が吹かないなどの例外的な時をのぞけば、夏期でも明確な温度躍層は認められない。このため富栄養湖によく見られる夏期（成層期）の無酸素底層水の発達が見られない。

#### 3. 1 湖水濃度の変動

図2に霞ヶ浦の観測点を示す。図3に1990年4月から1994年3月までの4年間の霞ヶ浦湖水中の平均メタン濃度を示した。湖水中メタン濃度の年間平均値でみると、湾奥部であるsta.1で湖心の約3倍、sta.3で約2倍の高濃度である。sta.3,7,9,12では層別採水を行って鉛直分布を求めたが、メタン濃度は鉛直的に均一な分布を示すのが通例であった。ただし、湾部のsta.3では、湖水の弱い成層に対応する底層メタン濃度の高まりが、湖心部よりは高頻度に見られた。4年間の平均でみると、その他の測点（5カ所）での水中濃度の差はなかった。全観測期間の平均は $175\text{nM}$ であるが、1991年の夏が異常に高濃度であった。

霞ヶ浦のメタン濃度の季節変化は、12-3月と9月が高濃度期、4-7月と11月が低濃度期であり、特に11月に必ず最低濃度がみられる。全域平均濃度で、高濃度期は $200\text{nM}$ 程度、低濃度期は $100\text{nM}$ 程度、11月の極小期は $50\text{nM}$ 程度であった。大気メタンの平衡溶解度は水温に依存するが $2\text{-}5\text{nM}$ であるので、霞ヶ浦水面からは、常時正のフラックスが存在する。

#### 3. 2 湖水からのメタンフラックス

図3の折れ線がメタンの拡散フラックスで、溶存メタン濃度、風速、水温から算出した。算出にはSebacher et al.<sup>1)</sup>による実験式を用いた。詳細は別項に記した。拡散フラックスの最大期は、濃度が比較的高く水温の高い夏から初秋にかけてである。最小期は濃度が著しく低くなる11月であるが、高濃度期の冬季は拡散フラックスが小さい。春は低濃度期であることからやはり拡散フラックスが小さい。

#### 3. 3 湖水中のメタン酸化速度

湖水中のメタンは、底泥の嫌氣的条件下で生成し、底泥表面を通して湖水に拡散する。湖水は酸化するので、一部分のメタンは湖水中で微生物的に酸化消失する。残りの部分は湖面を通して大気は拡散消失する。従って、気泡による大気への消失がないとするならば、底泥でのメタン生成量は、湖水中の酸化分解量と大気への拡散フラックスの和として算定できる。現在までの観測では、霞ヶ浦湖心域での気泡としてのメタン消失は、8月下旬の短い時期に限られ、大きくないことがわかっている。

図4に湖水のインキュベート実験で得られたメタンの酸化分解速度を示す。これは、1991年の夏から継続的に測定した。インキュベートの過程で、湖水中のメタン濃度は指数関数的に減少し、濃度の対数と経過時間に直線関係がみられた。すなわち、湖水中のメタン分解反応速度がメタン濃度に比例する一次反応であることが明らかになった。図4から、反応速度の大きな

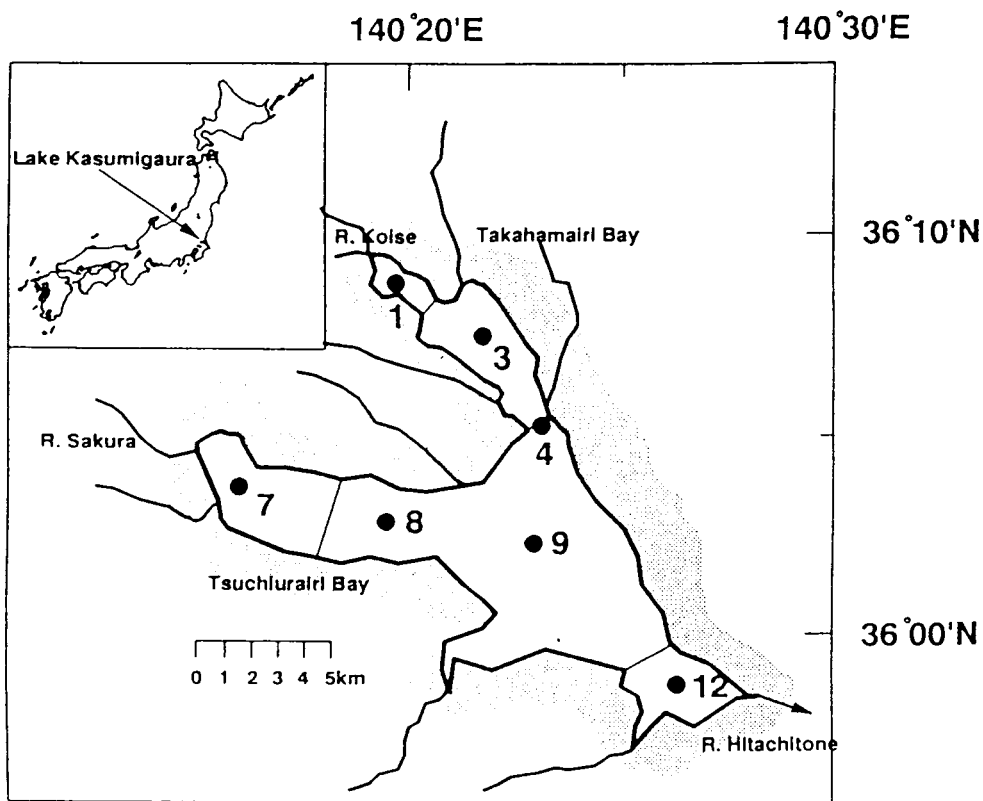


図2 霞ヶ浦の観測点

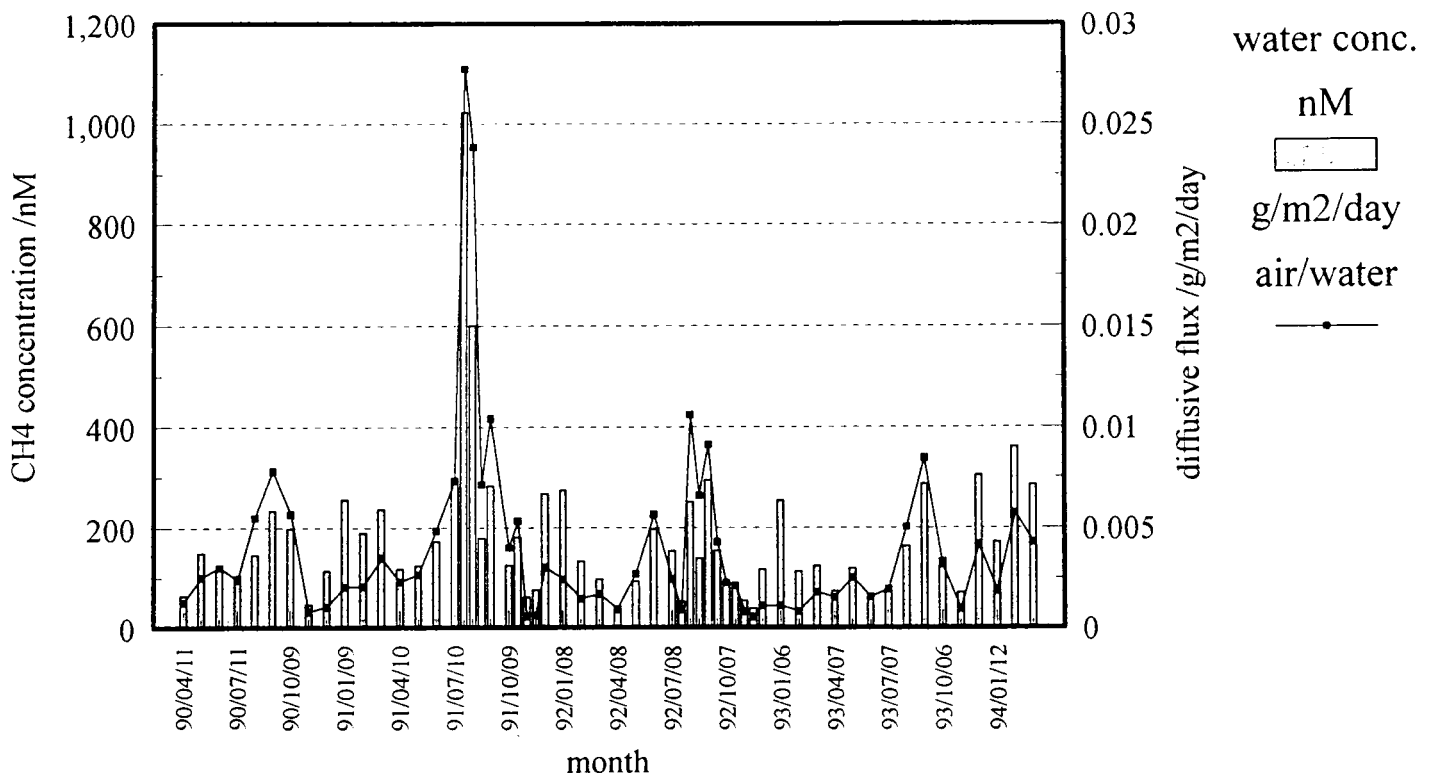


図3 霞ヶ浦湖水中のメタン濃度と拡散フラックスの変化

時期では、湖水中のメタンが半減時間6時間で消失することがわかる。反応速度が大きい時期は夏から秋にかけてであり、冬から春には著しく小さくなる。

### 3. 4 霞ヶ浦におけるメタン生成量

水中のメタン酸化反応速度と溶存濃度から、湖水中のメタン酸化分解量を計算した。その結果を拡散フラックスと併せて示したものが図5である。酸化速度の大きな時期では、湖水中のメタンの酸化消失量は拡散フラックスに匹敵する。年度毎（4月から3月）にまとめた結果をまとめると表1のようになる。1991年度は夏の著しい高濃度によって、拡散、酸化分解とも他の年度を大きく上回った。1992年度と1993年度を平常年としてその平均を求めると、拡散フラックス $3.1\text{mgCH}_4/\text{m}^2/\text{day}$ 、酸化分解量 $3.0\text{mgCH}_4/\text{m}^2/\text{day}$ 、両者の和としての生成量 $6.1\text{mgCH}_4/\text{m}^2/\text{day}$ が得られた。生成量に対する酸化分解量の比率は49%であった。

このように、霞ヶ浦の底泥で生成されたメタンのうち、およそ半分は湖水中で酸化分解され、残りが大気に拡散フラックスとして放出される。観測結果から、湖水濃度の季節変化が次のように解釈される。底泥におけるメタン生成は夏季が冬季より1桁大きい。しかしながら、大気への拡散、水中での酸化とも大きく、夏季の湖水中濃度上昇は大きくない。秋には酸化活性が高いまま生成量が低下するので11月の濃度極小は毎年必ず出現する。底泥での生成量が低下するにも関わらず、1月以降は酸化速度の著しい低下と拡散フラックスの低下で、夏季と同程度の湖水中濃度となる。春季は、水温の上昇で拡散フラックスが増大するにもかかわらず、底泥のメタン生成が冬季と同程度であることから、水中濃度は低下する。

これらの結果から、浅い富栄養湖沼では、湖水のメタン濃度が必ずしもその時期の生物生産量とあるいはメタンの生成量と比例関係にはならないことがわかった。平均的湖水濃度、拡散フラックス、生成量を求めるためにも、通年の観測の重要性が明らかになった。

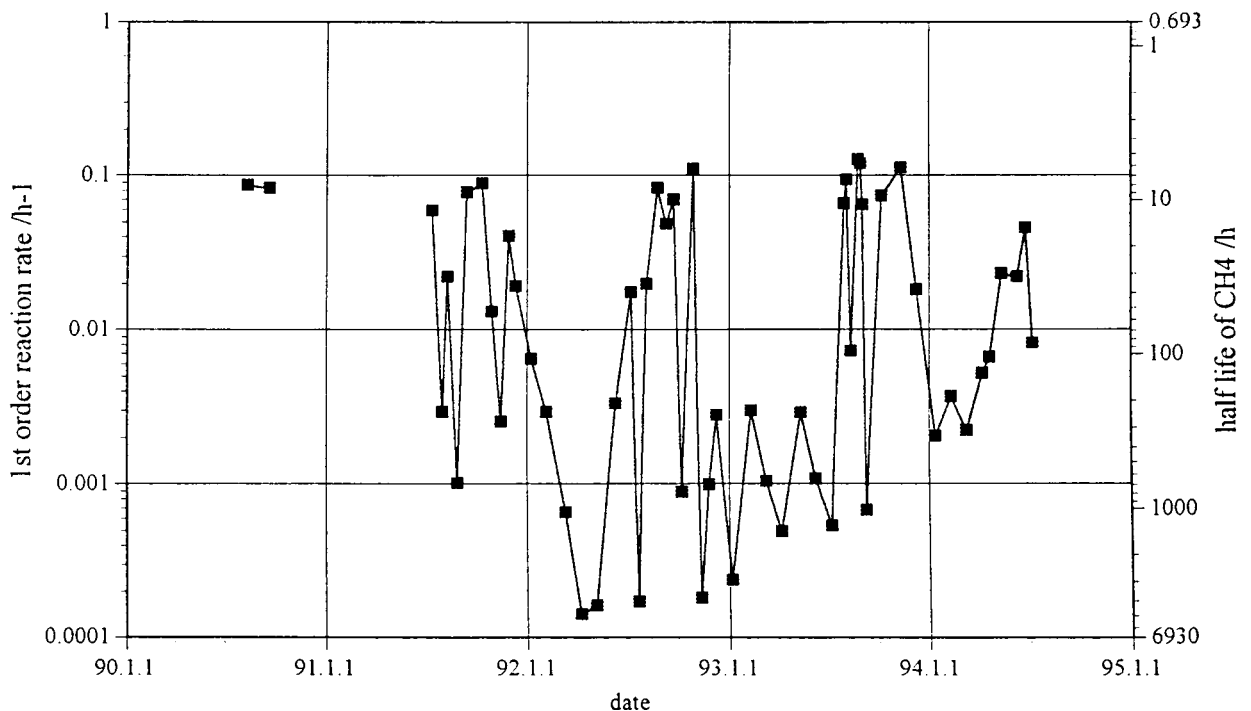


図4 霞ヶ浦湖水中の溶存メタンの酸化速度（湖心sta.9で観測）

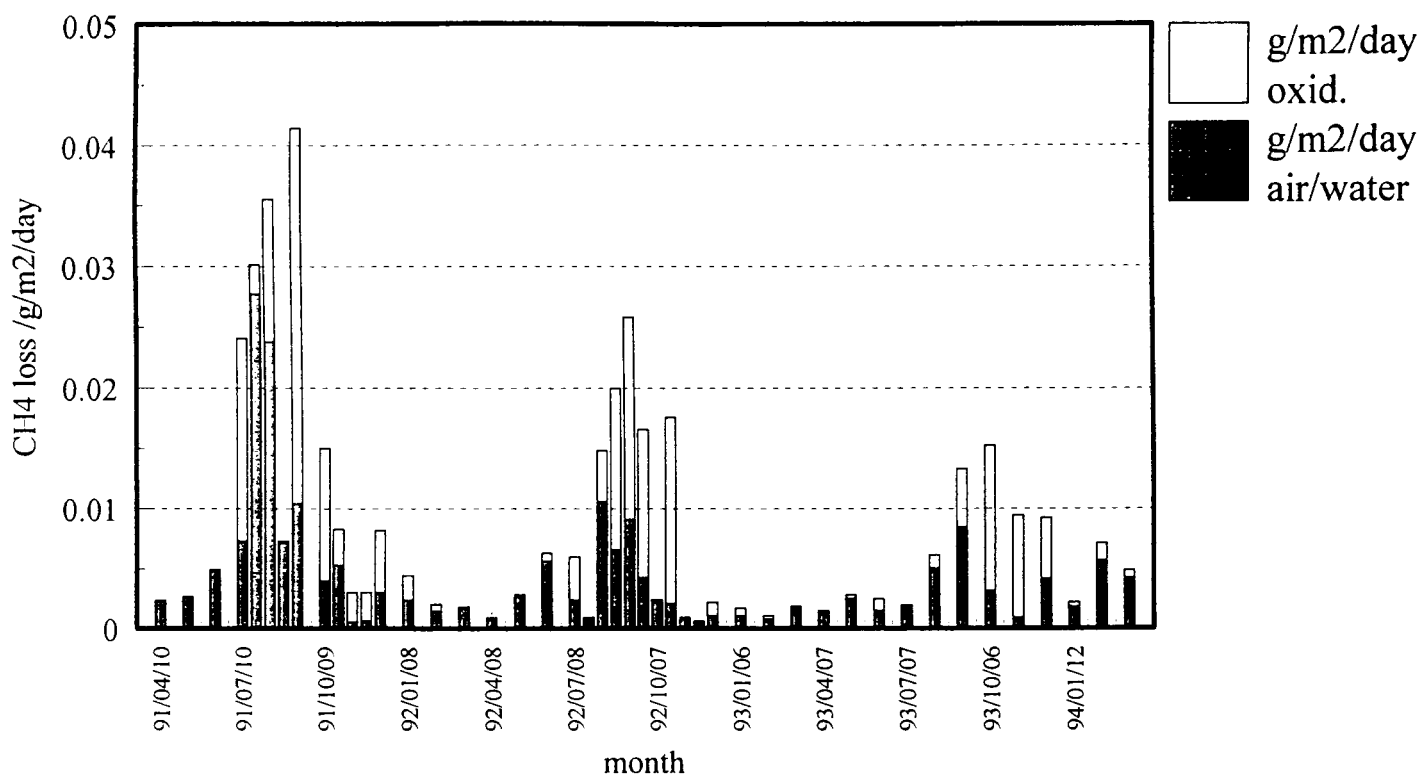


図5 霞ヶ浦におけるメタンの拡散フラックスと酸化分解消失量

霞ヶ浦のメタン濃度 /nM

	1990年度	1991年度	1992年度	1993年度	平均 Apr. 1990-Mar. 1994
湖内平均	161.3	229.9	133.0	176.4	175.1
湖内平均最大	312.5	1023.0	294.5	360.9	1023.0
湖内平均最小	46.5	61.7	36.9	68.0	36.9
最大	929.7	3500.3	1061.6	703.2	3500.3
最小	6.1	13.3	14.4	20.1	6.1

霞ヶ浦における溶存メタンの消失過程

	1990年度	1991年度	1992年度	1993年度	平均	
					1990-1993	1991-1993
拡散フラックス g/m2/day	0.00314	0.00547	0.00278	0.00343	0.00370	0.00389
酸化分解 g/m2/day		0.00514	0.00297	0.00297		0.00369
酸化/(酸化+拡散)		0.48	0.52	0.46		0.49

表1 霞ヶ浦のメタンの拡散フラックスと酸化消失量のまとめ

#### 4. 国内湖沼の湖水中メタン濃度の変動

国内湖沼で調査の機会を得たものにつき、その濃度分布と変化の概略を把握した。従来の研究例では、水中メタン濃度の実測例に基づくメタン放出量推定例がなかったが、実測値から国内湖沼の環境因子とメタン濃度の関係をはじめて明らかにし、その国内放出量を推測するための情報を得た。

##### 4. 1 深い湖沼でのメタン鉛直プロファイル

1989年以来の国内の湖沼の調査時に、メタン測定用の湖水試料を採取した。摩周湖、田沢湖、十和田湖などの深い貧-中栄養湖を中心に調査があった。さらに、1992年度は、中栄養湖沼である野尻湖の毎月調査の機会を得て、5月以来測定を行った。

摩周湖、田沢湖、十和田湖、中禅寺湖、屈斜路湖、奥日光切り込み湖、野尻湖でメタン鉛直分布を観測した。秋期の切り込み湖、冬の循環期直前の野尻湖を除くと、これらの湖沼は底層水が完全に嫌気化することはないが、いずれの湖沼でも水温躍層の直下に極大濃度が見られた。この原因は、躍層以浅では大気へのガスの逸脱で濃度が低下することによる。表層でのガスの逸脱は、水温の上昇で加速される。水温躍層では拡散係数が小さく、躍層以深のメタンの放出が抑制される。野尻湖の夏季のメタン濃度分布の詳細な解析によれば、亜表層極大部および表層のメタンの成因が、酸化的な湖水中でのメタン生成ではなく、湖沼の浅い部分からの水平移動であることが推定される結果を得た。火山性のカルデラ湖である摩周湖、十和田湖、屈斜路湖では、湖への火山性のメタン供給と考えられる濃度分布が確認された。深い湖沼は毎年完全混合するわけではなく、貧栄養湖沼深層水でのメタン酸化速度は極めて小さいので、底層水のメタン濃度変化は、循環期の湖水混合のインデックスとなる。田沢湖では湖水混合の程度を表わすと考えられる底層メタン濃度の変動現象が見られた。

##### 4. 2 野尻湖での湖水中メタン濃度の季節変化

図6に、野尻湖で1992年5月から11月までに観測されたメタン濃度プロファイルから表面混合層の平均濃度と亜表層極大濃度を求め、その両者の変化を示した。表層メタン濃度は8月に極大を持つ季節変化を示し、9月まではその亜表層極大値と表面湖水濃度の比率がほぼ一定であった。夏季の高温期では水面でのガス交換が活発なので、濃度増加以上にメタン生成・供給量増加があったはずである。湖底近傍では夏季からメタン蓄積が始まった。11月には混合の深さが大きくなって亜表層極大が消失するとともに、底層水は $10\mu\text{M}$ を越す濃度となった。12月の全層混合時には表層から底層まで約 $400\text{nM}$ のほぼ均一な濃度分布となり、底層に蓄積したメタンが放出されることが明らかになった。

全層混合期のメタン濃度変動を明らかにする目的で、1993年12月から1994年3月にかけて、調査を行った。1993/1994年の混合期における湖水混合の状況は次の通りである。12月上旬には底層無酸素水が存在していたが、12月下旬に全層 $6^\circ\text{C}$ の均一な水温となった。以降、水温の低下とともに混合が進み、1月上旬には $5^\circ\text{C}$ の均一な水温分布となり、底層まで酸素が供給される完全混合の状況を呈した。3月上旬には全層で $2^\circ\text{C}$ まで冷却が進み、それ以降は水温上昇に転じた。

図7にその間の溶存メタン濃度の鉛直分布を示す。12月上旬では中層まで $60\text{nM}$ の濃度であり、底層水には $10\mu\text{M}$ を越すメタン濃集が認められた。混合の進む12月下旬には、約 $350\text{nM}$ の表層メタン濃度まで上昇し、1992年の同時期とほぼ等しい濃度となり再現性のある現象であった。ただし、混合は不十分で底層のメタン濃集層は特に最深部で保持されていた。湖水混合が

完全となる1月上旬には表層濃度は約120nMと混合前より少し高い水準まで低下した。すなわち、この混合期に底層水から表層水へもたらされたメタンは、比較的速やかに消失した。消失の原因である大気への逸脱と水中の酸化の寄与を明らかにする解析を行っているが、通常時より水中のメタン酸化活性は著しく高かった。

1月上旬になっても表面水濃度にはほとんど変化がなく、夏季に匹敵する高い濃度が維持された。溶存メタンは底泥有機物の嫌気分解で生産されて湖水に拡散するものであり、水温成層が解消する冬季にはより効率的に底泥、特に湖心部から湖水にもたらされると考えられた。湖心部の底泥温度の季節変化は小さく年間を通じて泥中でメタンが生成するが、夏の成層期には底層での蓄積が起こり、混合期には湖内に効率よく拡散すると考えられた。次いで、逆列の水温成層が生じる1月下旬から、底層で緩やかなメタンの蓄積が開始された。3月には1月よりさらに高い表層濃度と、底層での緩やかなメタンの蓄積が観測された。この間は継続的に湖水混合が起こっていると考えられ、底泥からの効率的なメタンの輸送があるようである。また1月の2倍ほどにもなる高い濃度が維持される原因に、湖水中での酸化活性の低下、および、水温の低下による湖面でのガス交換の低下が考えられた。

また、正列の水温成層が成立した後の5月の観測では、1992年の同月に観測した濃度レベルに低下した。このことは、湖心部底泥からのメタン供給が絶たれたことを意味する。さらには、水深10mの亜表層極大が生じた。また、1993年9月の詳細な溶存メタン水平・鉛直分布観測の結果からは、亜表層極大が深度の浅い湖盆からのメタンの水平輸送を原因とすることを示唆するデータが得られた。以上から、野尻湖においては、湖水中の溶存メタン濃度は湖内の生物生産と直接には関連せず、底泥で生産されるメタンの湖水への輸送過程の効率に大きく支配されることが明らかとなった。

## 5. 国内湖沼のメタン放出量推定

これまでに得た国内のいくつかの湖沼の水中メタン濃度実測値を用いて、国内湖沼の環境因子とメタン濃度の関係を明らかにすることで、国内の天然湖沼のメタン放出量の推定を試みた。

酸化的な湖水中でのメタン生成能は極めて低いので、湖沼でのメタン生成は、生産された有機物の最終分解生産物として、主として嫌氣的な底泥中で起こる。ただし、底層水が嫌気化した場合は、水中での生成も有り得る。酸化的な湖水中では、溶存酸素により微生物酸化分解を受けて濃度が低下するので、浅い湖盆で濃度が高い。湖沼表層の混合層では濃度は均一化する。湖底にソースがある時には湖底付近に高い濃度勾配ができる。また、湖内の浅い湖盆から水平移動して表層に高濃度層ができる。メタン生成量は、基質である有機物生産量であるところの湖沼の生産量に依存する。生物生産が大きいと、底泥への分解性有機物供給が大きくなり、生成量が大きくなる。すなわち、栄養度とメタン生成量は相関があると考えられる。生成量の季節性については、有機物生産量とメタン生成菌の活性によるので、水温や栄養塩類などの環境因子の変動に依存する。一般的には水温・生物活性の高い夏に高くなることが考えられる。あるいは、嫌氣的な底層水を持つ湖沼では、蓄積されたメタンが混合期に一挙に放出される現象がみられる。

### 5. 1 湖沼栄養度とメタン濃度の関係



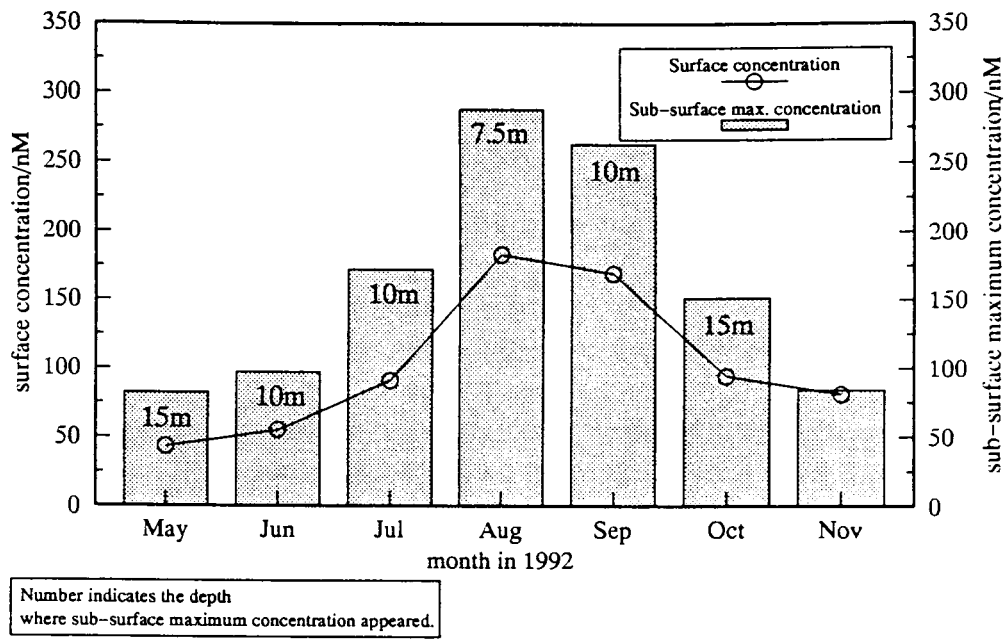


図6 野尻湖の成層期の溶存メタン濃度の変動

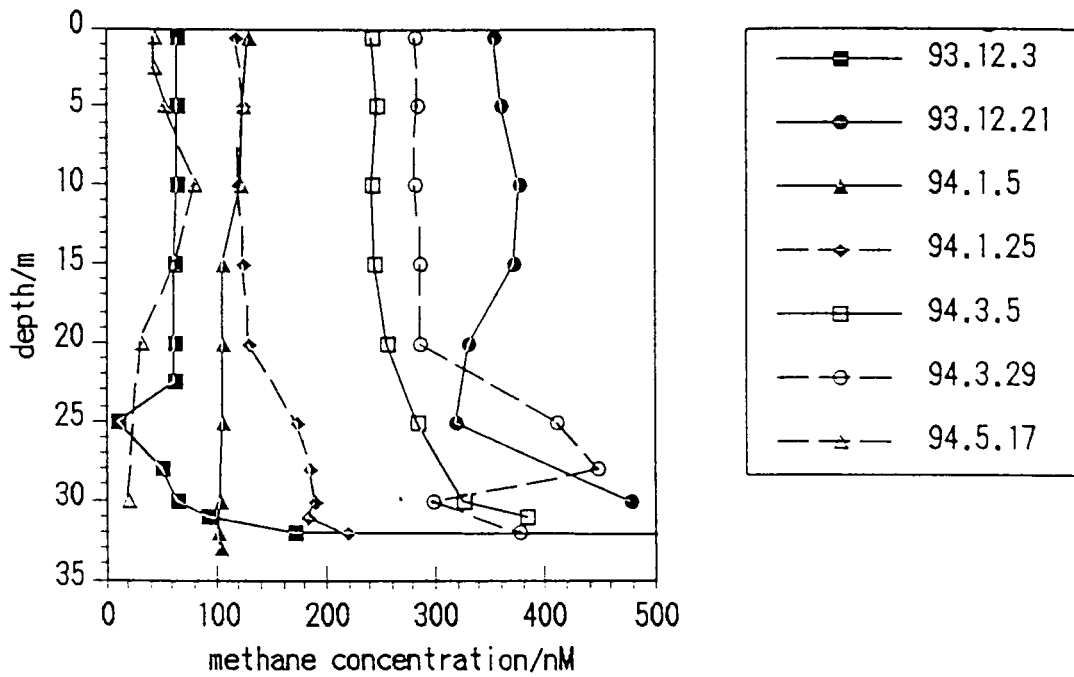


図7 野尻湖の循環期の溶存メタン濃度の変動

湖沼栄養度とメタン濃度の関係について図8に示した。表層水のメタン濃度を対数で表現する限りにおいて、栄養度との顕著な関係が見られた。メタン濃度の亜表層極大値も栄養度の反映と考えられたが、表層濃度と比較すると相関関係がやや悪くなる。これは、亜表層極大に湖盆形態などの因子の影響があるためであると考えている。湖水面から大気へのメタンの拡散性フラックス（ガス交換フラックス）は、濃度、水温、風速の関数である。したがって、今までの調査で得られた関係を一般的な栄養度の因子である透明度、リン濃度、クロロフィル量などについての関数で表現することにより、湖沼からのメタン放出量推定ができる。

栄養度の指標として、観測を行った湖沼の全リン濃度を用いることとして、水中のメタン濃度との相関を示したのが図9である。霞ヶ浦湖心（sta.9）および他の貧-中栄養湖沼の表層メタン濃度とリン濃度の関係を丸で示した。但し、水温によるメタンの濃度差が認められたので、水温15°Cを境に低水温期と高水温期に分けて相関関係を得た。霞ヶ浦以外の湖沼では全リン濃度を、霞ヶ浦では粒子態のリン濃度を用いた。これは、中-貧栄養湖では溶存態のリン濃度が極めて低いために全リンが生産量と強く相関するが、霞ヶ浦では主に夏季に窒素制限状態となることがあり過剰のリンが生じて生産量の指標とならないことがあるためである。霞ヶ浦については、3-5月を低水温期、8-10月上旬を高水温期として1990-92年のデータを分類した。関係はほぼリン濃度の対数とメタン濃度が直線の関係で表された。一方、さらに浅い湖沼では底泥の物理的な攪乱がより活発になり、底泥から水中へのメタンの移行効率が大きくなることが予想される。この効果は、図9の三角で示した霞ヶ浦の浅い湖盆であるstas.1,3のデータに示されている。やはり、3-5月と8-10月のデータを用いたが、時期による差は顕著でなかった。この結果から、浅い富栄養湖沼については両対数リニア-の関係であるとみなした。

次に、田中<sup>2)</sup>により作成された国内湖沼のデータ集をもとに、その面積、栄養度、結氷期間などをデータベース化した。栄養度のデータとしては、全リンがデータ化されている最近の環境庁水質保全局による公共用水域水質年鑑<sup>3)</sup>に求めた。湖面からの拡散フラックスの算定にはSebacher et al.<sup>1)</sup>による実験式を用いた。フラックスは風速と水温に依存するが、各湖沼の現場の風速値を得ることが難しいので、すべての湖沼に同程度の風速を与えた。湖沼の大きさが小さい場合、周囲の地形で囲まれることにより湖面での実効的な風速が小さくなるので、その効果を湖沼の大きさによって調整した。具体的には $>50\text{km}^2$ 、 $5-50\text{km}^2$ 、 $<5\text{km}^2$ の3段階の大きさに分け、湖面2cmの平均風速として2, 1.5, 1cm/sを与えた。これは、現在までに実測されている湖沼のガス交換速度文献値<sup>4)</sup>に近い速度が得られるように調節した風速である。水温は高水温期について25°Cを与え、低水温期に10°Cを与えた。気象データから各湖沼のある地域の月毎の水温を推定して、計算に用いた。結果として、代表的な湖沼に対して表2のようなメタンフラックスが推定された。国内の全天然湖沼を加算すると、1.6GgCH<sub>4</sub>/yの放出量である。この量は、国内の全ての発生源のメタン放出を合わせた推定量の0.1%程度に過ぎない。その中では、浅い富栄養湖である霞ヶ浦、中海、宍道湖、面積の大きな琵琶湖北湖などの寄与が大きいことが推定された。

ただし、次のような推定の問題点がある。1. 湖表面でのガス交換の推定は、実測の交換係数に基づいていないので風速の与え方で大きく推定値が変わる。2. 結氷期はガス放出が無いものとして算定したが、解氷期には大きな放出が有り得る。3. 非常に浅い湖沼および沿岸帯

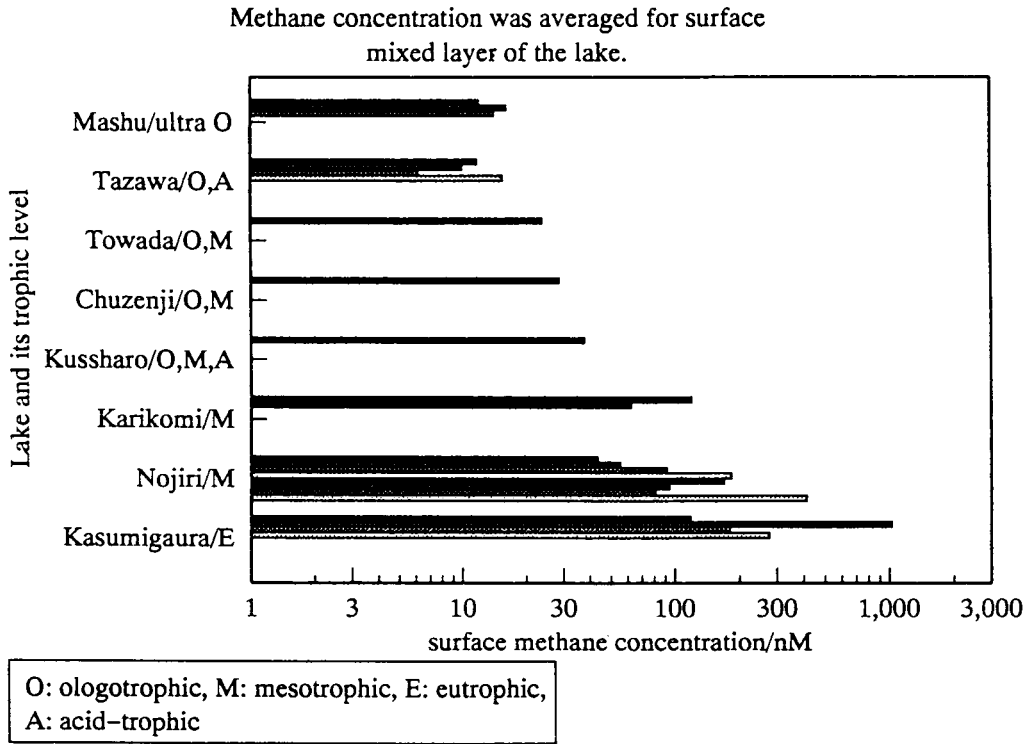


図8 国内湖沼のメタン濃度と栄養度

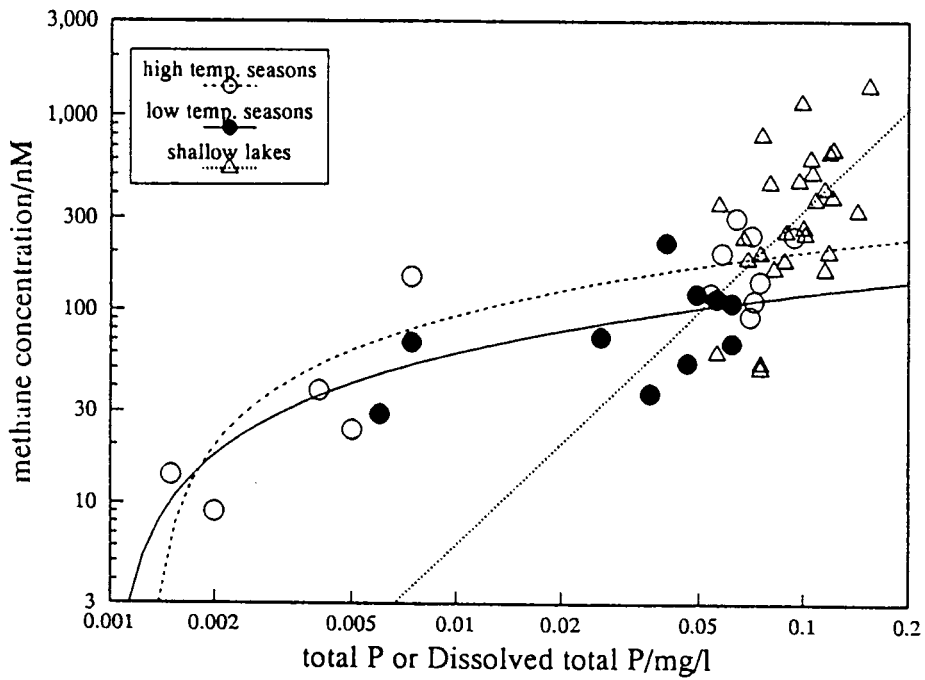


図9 湖沼のリン濃度とメタン濃度の相関

では、底泥から気泡の発生があり、直接的に大気に放出され得るが、その効果を考慮していない。4. 沿岸帯の水生植物の茎を通してのフラックスを考慮していない。5. 塩分の高い汽水湖では、メタン生成が硫酸イオンの存在で阻害されるが、その効果を考慮していない。など多くの問題点がある。今回の推定値は気泡発生が顕著でない（数メートル以上の水深がある）淡水湖沼からの放出を中心としたものと考えべきである。しかしながら、実測の濃度測定データを取り入れた推定は世界的にも例が少なく、同様な手法を湖沼および湿原などにあてはめ、世界の水域からのメタンフラックス推定を行うことは有用であると考えられる。

表2 国内湖沼からのメタン放出量の推定

	栄養度	面積 km <sup>2</sup>	全リン 測定値 mg/l	全リン 濃度 注1 mg/l	メタン 測定値 nM	メタン 濃度 注2 nM		メタン フラックス		
						mg/m <sup>2</sup> /d	g/m <sup>2</sup> /y	kg/y		
摩周湖	貧栄養	19.1	0.001-0.002	0.002	12- 16	17	0.10	0.036	680	
十和田湖	貧-中栄養	61.5	0.003-0.004	0.005	24	41- 61	0.86	0.315	19000	
野尻湖	中栄養	3.9	0.006-0.009	0.01	44- 410	59- 93	0.41	0.150	580	
琵琶湖北湖	中栄養	686	0.007-0.017	0.01		59- 93	1.55	0.564	360000	
琵琶湖南湖	中-富栄養	45	0.013-0.039	0.02		77-125	2.04	0.744	33000	
穴道湖	富栄養	80.9	0.031-0.056	0.05		101-166	2.73	0.996	81000	
霞ヶ浦	過栄養	171	0.064-0.19	0.1	21-2580	330	6.88	2.511	430000	
手賀沼	超過栄養	6.5	0.24 -0.54	0.2		1080	15.45	5.640	37000	
国内積算		2438					1.80	0.656	1600000	

注1：メタン濃度算出のための関係式に代入した数値  
注2：メタン濃度算出のための関係式から得た数値

## 6. 東京湾におけるメタンの動態

大気へのメタンの放出源として、海洋の寄与は小さいと考えられている。現在の見積もりにおいて、海洋から大気へのメタン放出量は、地球全体からの放出量(442-524Tg/y)のうち約2%(10Tg/y)を占めているとされる。ただし、海洋から大気へのメタンの放出量は、現在までに測定のおこなわれた外洋域の表層海水中の溶存メタン濃度をもとにして計算されている。一般に、外洋の表層水中のメタン濃度は非常に低く、大気中のメタン濃度に対してわずかに過飽和の状態であるにすぎない。海洋から大気への正確なメタン放出量を見積もるためには、外洋域だけではなく、底泥や河川から供給されるメタンの影響を強く受ける沿岸域についての研究が必要である。しかしながら、水中の溶存メタン濃度を継続的に測定して沿岸域におけるメタンの観測をした例はない。沿岸域は外洋と比較すると、陸域からの栄養塩類の流入や底泥からの栄養塩類の回帰のしやすさから生産性が高い。メタン生成の場である底泥に豊富な有機物が供給されるため、メタン生成の基質が多く、また、メタン生成に必要な無酸素状態になりやすいため、沿岸域の底泥におけるメタン発生のポテンシャルはかなり高い。また、水深の浅さゆえに、底泥から放出されたメタンが、水中で酸化細菌によって分解されずに大気へ放出される割合も、高くなると予想される。

しかしながら、海洋の底泥のように硫酸塩が豊富な場所では、メタン生成の基質になる水素、酢酸が硫酸還元細菌の基質として優先的に利用され、メタン生成は抑制されることが知られている。ここでは、有機物負荷の著しく大きな東京湾におけるメタンの動態について、海水中のメタン濃度の変動を中心に研究を行い、溶存メタンの水平、鉛直分布とそれらの季節変動を明らかにし、大気への拡散フラックスを推定した。

## 6. 1 方法

東京湾の採水地点を図10に示す。ほぼ2ヶ月に1回、図10の6地点で調査をおこなった。各採水地点では、鉛直に5-6層の海水試料を採水した。水中メタン濃度は、自動溶存メタン分析計により定量した。東京湾の代表的な海水中メタン濃度(100nM)での繰り返し精度は±0.6%であった。

## 6. 2 メタン濃度分布と季節変化

各採水地点の中で特徴的な季節変化がみられたA1,A3,B2地点の結果を図11のa~cに示す。表層海水中の溶存メタン濃度は27.8-1850nMであった。大気中のメタン濃度約1.8ppmvに対する水中のメタンの飽和濃度は水温と塩分に依存して変化し2-4nMである。したがって、この平衡濃度より高い水中濃度は、常時水面から大気へ向かうメタンのフラックスがあることを意味している。

溶存メタン濃度水平分布は、湾奥部のA1,A2,A3地点が、湾口に近いB2,B3,T4地点よりも高くなる傾向があった。A1,A2,A3地点では、最大メタン濃度がしばしば100nMを越すのに対して、B2,B3,T4地点では、ほとんどが100nM以下であった。全測定地点とも各層の濃度変動について明確な年変動のパターンは見られなかった。A1,A2,A3,T4地点では、1991年は、夏季に表層水と底層水中の溶存メタンが増大し、秋期から冬期にかけて全層のメタン濃度が低下し均一な分布になるという年変動があった。ただし1992年は、A3を除いてそのような変動パターンが再現しなかった。しかしながら、中層のメタン濃度が大きく変化しないにもかかわらず、表層および底層のメタン濃度が大きく変動するという特徴が認められた。B2,B3地点では、測定期間を通じて、各層のメタン濃度変動が小さかった。

東京湾における溶存メタンの鉛直分布の大きな特徴として、表層水中のメタン濃度が中層ないしは底層水中のメタン濃度よりも高くなる現象が頻繁にみられた。一般的な水域環境においては、メタンは嫌気化した底泥または底層水中で発生するので、メタン濃度は底層で最大値をとり、水面に向かって減少する鉛直分布が形成されることが多い。しかし東京湾では、表層にメタンの濃度極大がしばしば見いだされた。底層水中のメタンは、その地点の底泥に起源を持つが、極大値を示す表層の溶存メタンの発生源は、採水地点直下の底泥とは異なると考えられる。成層期中層に存在する密度勾配は、底層から表層への溶存メタンの鉛直混合を妨げるし、また仮に混合して底層から表層へメタンが供給されたとしても、中層にメタン濃度の極小が生ずることを説明できない。ただし、中層でのみ溶存メタンの酸化分解が起き、濃度を低下させた可能性も考えられたが、酸化分解を測定した時期においては実験の結果で否定された。

A1,T4地点では、表層水中メタン濃度が底層水中のメタン濃度をはるかに上回った。A1地点は多摩川河口付近(約4km)に位置し、1年を通して表層にメタン濃度の最大値がみられた(図11a)。1991年8月22日の採水日前日には関東地方を台風が通過した結果、多量の河川水が東京湾表層、特にA1,T4地点に流入した。表層の塩分がきわめて低くなったA1,T4地点において表層メタン濃度の顕著な増加が認められた(A1地点:表層水中メタン濃度1850nM、塩分12psu、T4地点:表層水中メタン濃度1270nM、塩分24psu)。しかしながら、表層の塩分が大きく変化しなかったA2,A3地点では、A1,T4地点ほどの表層メタン増加は測定されなかった(A2地点:表層水中メタン濃度278nM、塩分30psu;A3地点:表層水中メタン濃度281nM、塩分30psu)。このことからメタン濃度の表層極大は、河川からの流入水と関係していると考えられた。A1,T4地点の表層水中のメタン濃度が河川水由来だとすると、塩分濃度から外挿して、

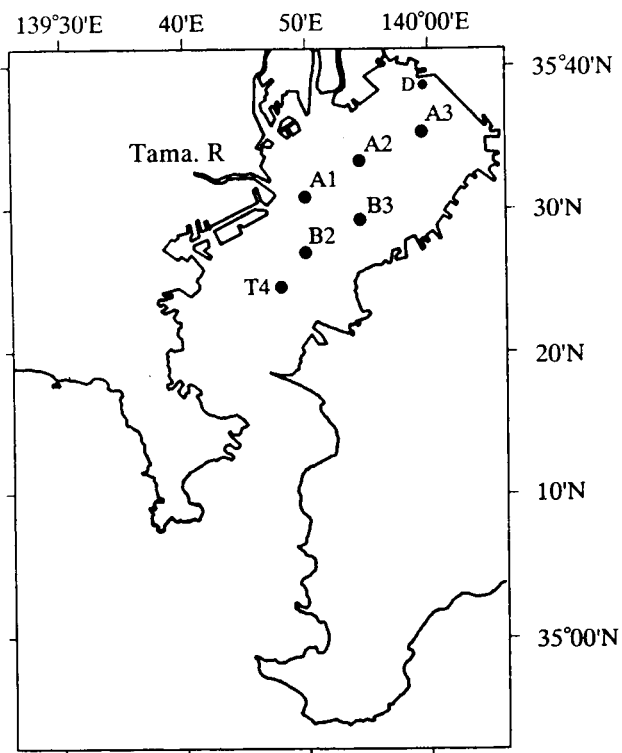
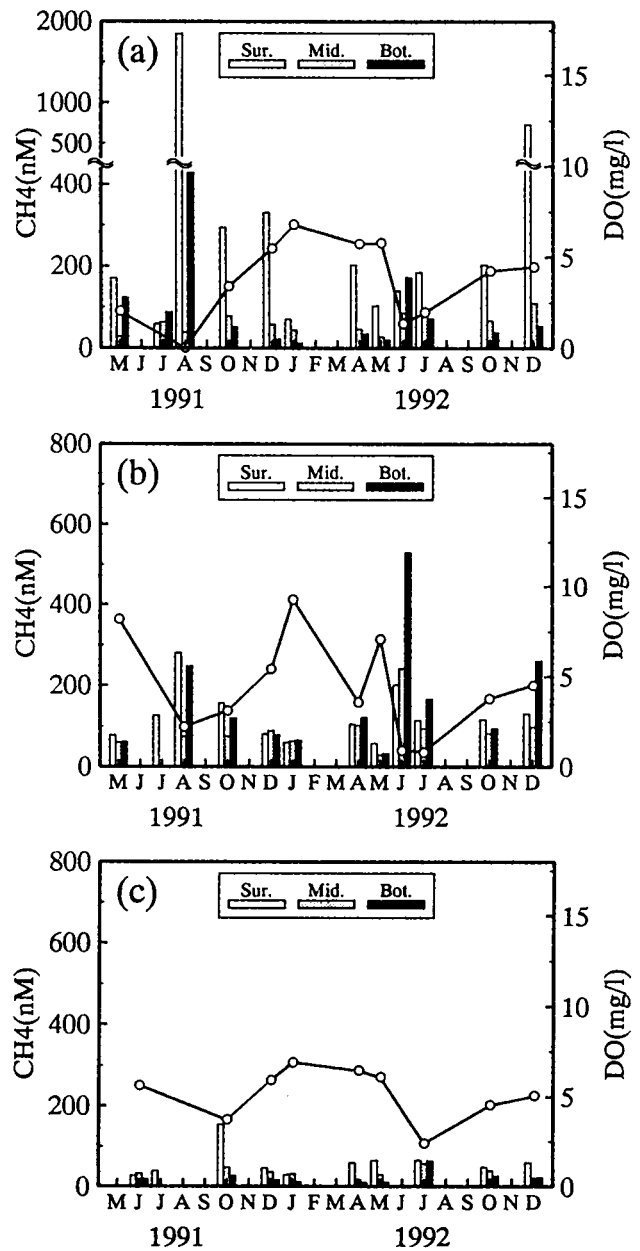


図10 東京湾の観測点



Seasonal change of dissolved methane at each sampling depth (bars) and dissolved oxygen concentrations in bottom water (open circles) of Tokyo Bay from May 1991 to December 1992. (a): Sta. A 1, (b): Sta. A 3, (c): Sta. B 2.

図11 東京湾海水中のメタン濃度の変化

河川水中のメタン濃度は3000-4000nMとなった。前日の台風通過によって、河川底泥中に保持されていたメタンが放出され、一時的に河川水中メタン濃度が増加した可能性もある。

ほかの採水地点とは異なりA3地点では、測定期間をつうじて底層水中のメタン濃度が表層および中層よりも高く（図11b）、さらにはA3地点の底層水中メタン濃度は、同じ時期のほかの採水地点における底層水中のメタン濃度よりも高いことが多かった。底層水中の溶存メタン濃度は、溶存酸素濃度の減少に応じて各地点で同じ程度の増大を示した。溶存酸素濃度が2mg/l以上ある地点では、溶存メタン濃度は100nM以下であった。溶存酸素濃度が2mg/l以下になると、溶存メタン濃度は急激に高くなった。A3地点の底層水中の溶存メタンについても同様に、溶存酸素との間に負の相関がみられたが、同程度の溶存酸素濃度でも溶存メタン濃度が高くなる傾向があった。溶存酸素濃度が低くないのにもかかわらずA3地点の底層水中のメタン濃度が高くなる理由として、A3地点が湾奥部の青潮現象が頻繁におこる海域に近いことが考えられた。青潮を発生させる無酸素水塊は、浚渫跡地のような限られた窪地に生成することが知られている。航路として浚渫された窪地（図10のD地点）の夏期における水温、溶存酸素濃度、溶存メタン濃度の鉛直分布を測定したところ、無酸素、高メタン濃度の海水と、溶存酸素を含みメタン濃度の低い周辺底層水の混合の結果、溶存酸素が低くなくメタン濃度の高い水塊が形成される可能性が示唆された。

東京湾海水中のメタンの供給源を詳しく調べるために、1992年6月に東京湾北部の集中サンプリングをおこない、水中溶存メタンと塩分、溶存酸素等について調査をした。その結果、湾の北西部と北東部に高濃度域がみられた。表層水では、溶存メタンと塩分の逆相関がみられ、表層水のメタン濃度極大が塩分の低い場所で発生したメタンの水平輸送によるものと推測された。また、底層水中メタン濃度は、塩分との明確な関係がなく、観測域の南部で低いメタン濃度が観測された。B2, B3地点の底層水中メタン濃度が年間をとおして低いのと同様に、東京湾南部の底層水は、湾口部からの高塩分、低メタン濃度の外洋水の流入の影響を受けている。

### 6. 3 メタン酸化

東京湾におけるメタン酸化分解実験を夏季におこなったが、インキュベート中（7日間）の溶存メタン濃度の減少は、きわめて小さかった。霞ヶ浦では、酸化活性が高い時期には溶存メタン濃度が1日で50%以下に1次反応的に減少してしまう。それに対して東京湾ではインキュベート期間中に溶存メタンはほとんど酸化されなかった。一般的に好氣的メタン酸化の活性は、メタン酸化細菌の性質上、有酸素層と無酸素層の境界近くで大きいことが知られている。しかしながら東京湾では有酸素・無酸素の境界層でも酸化活性が非常に小さかった（メタン酸化速度 0.12nM/d）。表層の酸化速度も同程度であり、東京湾における夏季のメタン酸化量は非常に小さいということがわかった。

### 6. 4 拡散フラックス

図12に拡散性フラックスの計算結果を示す。メタンの水面から大気への拡散性フラックスは、2層モデル<sup>5)</sup>

$$F = k_1(C_1 - C_{s,1})$$
を適用して計算した。Fは、メタンの水面から大気への拡散性フラックス、 $k_1$ はピストン速度、 $C_1$ は表面海水中のメタン濃度、 $C_{s,1}$ は大気中メタン濃度に対する表面海水中の飽和メタン濃度を示している。表面海水中のメタン濃度（ $C_1$ ）は、東京湾の平均的な表層濃度を与えるA2地点の濃度測定値を用いた。表面海水中の飽和メタン濃度

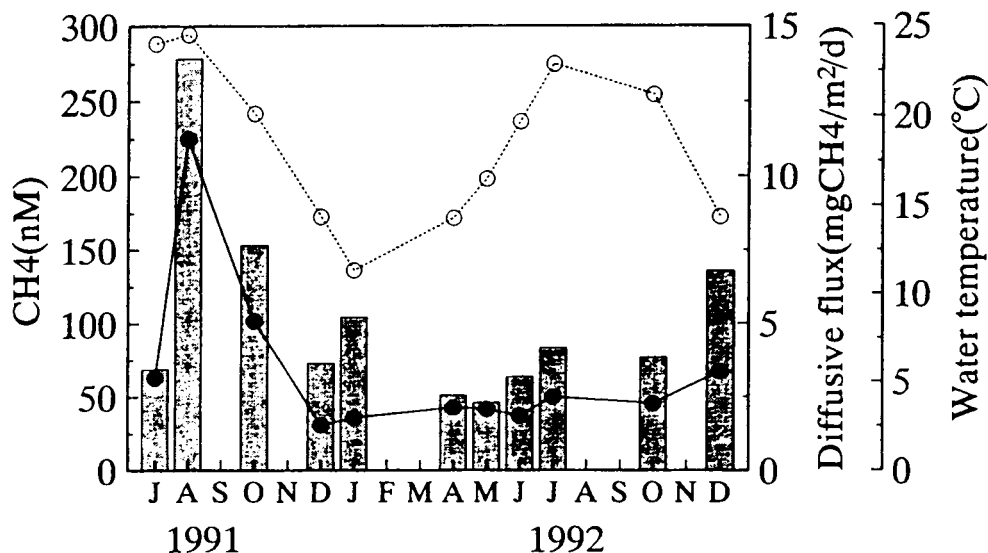
( $C_{s1}$ ) は、A2地点で実測した表層水温、表層塩分のデータから、Wiesenburgら<sup>6)</sup>の式から見積もった。ピストン速度 ( $k_1$ ) はSebacher et al.<sup>1)</sup>の実測モデル式

$k_1 = 1.1 + 1.2v^{1.96}$  を用いて計算した。vは海面上2cmの風速である。千葉気象官署における月平均風速のデータに、地表面粗度等を考慮して補正係数1.57をかけ、海上風速とした。海面上2cmの風速は風速の高度分布の式<sup>7)</sup>

$v = A \ln(h/h_0)$  から見積もった。vは高さhにおける風速、Aは風速の鉛直勾配を表す比例定数、 $h_0$ は地表面粗度である。海面上の $h_0$ は、Liss<sup>8)</sup>から0.007cmとした。ピストン速度 $k_1$ は、

$k_1 = D_1/z$  で示され、 $D_1$ はメタンの分子拡散係数、zは液相側の分子拡散層の厚さである。 $D_1$ を1.3-1.8 $\text{cm}^2/\text{sec}$  (Tham and Gubbins<sup>9)</sup>; Maharajh and Walkley<sup>10)</sup>)としてzを計算すると、zは42-99 $\mu\text{m}$  (平均68 $\mu\text{m}$ ) となり、この結果は、Peng and Broecker<sup>4)</sup>の風速と拡散層厚さの関係と非常によく一致した。

結果として、1991年5月から1992年12月の間の調査時における、大気への拡散性フラックスは、1.5-11 $\text{mgCH}_4/\text{m}^2/\text{d}$ と計算された。また、1991年7月から1992年12月までの18ヶ月の拡散性フラックスを、時間変化を考慮して平均したところ、1.5 $\text{gCH}_4/\text{m}^2/\text{y}$ となった。外洋におけるメタンの大気への放出量、0.0037-0.037 $\text{mgCH}_4/\text{m}^2/\text{d}$  (Kiene<sup>11)</sup>)と比較するとはるかに高く、海洋沿岸域の重要性が示された。沿岸域の栄養度とメタン濃度の関係を求め、その寄与を積算することが今後の課題である。



Seasonal changes in water temperature (open circles), methane concentration in surface water (bar), and estimated methane diffusive flux from the bay to the atmosphere (solid circles) at Sta. A2 in Tokyo Bay.

図12 東京湾からのメタンフラックスの変化



## 7. 富栄養湖沼、霞ヶ浦の湖水中亜酸化窒素濃度

亜酸化窒素の放出源には燃焼過程、畑地への施肥などの人為的放出源、海洋、森林などの自然的放出源がいくつかあげられているものの、不確定な要素が多い。自然的な亜酸化窒素の放出過程には、微生物活動による硝化および脱窒からの放出が知られている。これは好気的な環境および嫌気的な環境の両方において亜酸化窒素が放出される可能性を意味している。つまり亜酸化窒素の放出は、窒素循環の存在する環境すべてに可能性があり、現象をより複雑にしている。亜酸化窒素の自然からの放出を評価することは難しく、継続的かつ広域にわたる調査は少ない。また研究が不十分な地域、水域も多い。霞ヶ浦のような水深の浅い湖沼も研究が不十分なもののひとつである。霞ヶ浦では、都市と農業の影響から、湾部で栄養塩濃度が高いことが知られている。この栄養塩の濃度分布と、時間変化が、亜酸化窒素とどのような関係があるのかを調べるために、霞ヶ浦全域において、約3年間にわたり継続的な調査を行った。

### 7. 1 試料採取と分析

国立環境研究所が毎月一回行っている霞ヶ浦全域調査で、92年4月から約3年間の継続調査を行った。湖の計7地点においてメタンに準じて試料の採水を行った。採水地点を図2に示す。調査内容は湖水中の亜酸化窒素濃度、各態窒素（アンモニア、亜硝酸、硝酸、溶存全窒素）濃度などである。

水中の亜酸化窒素濃度の測定は、溶存メタン分析計に準ずるが、必要な改変を行った。変更点に、捕集剤がモレキュラーシーブ13Xであること、ガスクロマトグラフ(GC)検出器がECD（電子捕獲型検出器）であること、捕集トラップの冷却が0°Cであること、乾燥カラムにシリカゲルの他、モレキュラーシーブ5A、アスカライトを用いて水と二酸化炭素を除去していることなどがある。GC(柳本製G-3810)には、パックドカラム(Porapak Q 80/100 mesh)を用いた。2mLの標準ガスを備え、標準ガスで定量する。検出器にはヘリウムガスの放電を利用した非放射線源式ECDを用いているため、ベースラインに影響を与える水と高沸点成分をバックフラッシュで排気し、検出器に入らぬように工夫した。この装置では、これらの操作を自動制御で行うことができ、溶存亜酸化窒素濃度を±1%の精度で測定することができる。

### 7. 2 結果と考察

霞ヶ浦湖心(Sta.9)における表層水(0.5m深)溶存亜酸化窒素濃度、水温から求めた大気平衡濃度、過飽和濃度(溶存濃度から大気平衡濃度を差し引いて求めた)の1992年4月から1995年1月までの変化を図13に示した。亜酸化窒素は水中において分解されないため、過飽和濃度は亜酸化窒素生産の指標といえる。湖心における溶存亜酸化窒素濃度は低く、最大値19.1nM、最小値5.4nMであった。溶存亜酸化窒素の年変化のパターンは硝酸の年変化のパターンと似ており、何らかの関係があると思われた。しかしながら、亜酸化窒素の生産と大気への放出を考察するために、その過飽和濃度を求めた結果、霞ヶ浦湖心においては、溶存亜酸化窒素濃度が大気平衡濃度を上回る程度は小さく、その過飽和度に明確な季節性が見られなかった。また調査を行った34ヶ月間の内、8ヶ月はわずかに未飽和の値となった。

湖心(Sta.9)以外の各採水地点(Stas.1,3,12,7)における、亜酸化窒素過飽和濃度の変化からは、高浜入り(Sta.1,3)、土浦入り(Sta.7)両湾部における過飽和濃度がやや高く、湖心(St.9)、湖尻(St.12)と順に低くなる傾向が明らかになった。Sta.1およびSta.7においては未飽和の値は観測されなかったが、Sta.3において5ヶ月の、Sta.12において2ヶ月の未飽和の値が観測された。過飽和濃度の最大値はSta.1における62.1nM、最小値はSta.9における-4.3nM

(マイナスは未飽和)であった。溶存亜酸化窒素濃度の鉛直分布測定からは、鉛直的濃度変化が非常に小さいことが明らかになった。この結果は、霞ヶ浦が常に混合状態にあることと整合的である。

霞ヶ浦における亜酸化窒素濃度は非常に低く、本湖の全窒素濃度と比較した場合、その割合は0.01%程度にすぎない。亜酸化窒素の過飽和濃度の変化は、各態窒素濃度の変化と対応しなかった。水面から大気への亜酸化窒素の拡散性フラックスを計算し、考察を進めているところである。また、亜酸化窒素の生産量および放出量は、脱窒素量の指標に用いられるが、水域における窒素の収支を知るための、脱窒素、脱亜酸化窒素など、大気への窒素放出量の定量化が重要であり、今後の研究が必要である。

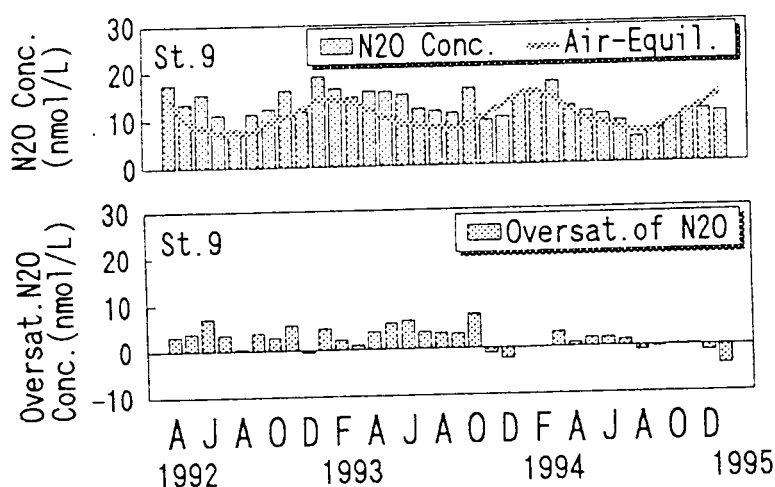


Fig.3 Variation of N<sub>2</sub>O concentration at St.9(lake center)in Lake Kasumigaura from Apr.1992 to Jan. 1995. Oversaturated N<sub>2</sub>O conc.is the concentration subtractedthe air-equilibrated portion.

図 1 3 霞ヶ浦湖水中の溶存亜酸化窒素の変動

#### 引用文献

- 1) Sebacher, D. I. et al., *Tellus*, **35B**, 103-109 (1983).
- 2) 田中正明、日本湖沼誌、pp.530、名古屋大学出版会(1992).
- 3) 環境庁水質保全局、公共用水域水質年鑑、pp.713、富士総合研究所(1993).
- 4) Peng, T. H. and W. Broecker, *Limnol. Oceanogr.*, **25**, 789-796 (1980).
- 5) Liss, P. S. and P. G. Slater, *Nature*, **247**, 181-184 (1974).
- 6) Wiesenburg, D. A. and N. L. Guinasso, Jr., *J. Chem. Eng. Data*, **24**, 356-360 (1979).
- 7) 竹内清秀、近藤純正、地表に近い大気、大気科学講座 1、pp.226、東京大学出版会(1981).
- 8) Liss, P. S., *Deep Sea Res.*, **20**, 221-238 (1973).
- 9) Tham, M. K. and K. E. Gubbins, *J. Chem. Soc.*, **68**, 1339-1346 (1972).
- 10) Maharajh, D. M. and J. Walkley, *Can. J. Chem.*, **51**, 944-952 (1973).
- 11) Kiene, R. P., Production and consumption of methane in aquatic systems. *in: Microbial production and consumption of greenhouse gases* (ed. J. E. Rogers and W. B. Whitman), Amer. Soc. Microbiol., Washington, pp. 39-55 (1992).

国際共同研究等の状況

なし

研究発表の状況

(報文)

- Hashimoto, S., et al., Seasonal variations in dissolved nitrous oxide concentration in a eutrophic shallow lake without anaerobic layer, *Geochem. J.*, **27**, 117-123 (1993).
- Zeng, Y., et al., An application of gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry for carbon isotopic analysis of methane and carbon monoxide in environmental samples, *Anal. Chim. Acta*, **289**, 195-204 (1994).
- 佐野他、天然および人工起源メタンの炭素同位体比測定、地球化学, **26**, 105-114 (1992)
- 中村他、東京湾海水中のメタン濃度とその変動、地球化学, **28**, 47-57 (1994)

(国際学会)

- Nojiri, Y., et al., Methane flux from an eutrophic lake Kasumigaura, Japan, Chemrawn VII World Conf. Chem. Atmospher. :Its Impact Global Change, Baltimore (1991).
- Ohtsuki, A., et al., Seasonal variation in dissolved nitrous oxide concentrations in non-stratified hypertrophic Lake Kasumigaura, 5th Intnat. workshop Nitrous Oxide Emissions, Tsukuba (1992).
- Nojiri, Y., et al., Methane emission from Japanese freshwater lakes, Int. Symp. Global Cycles Atmosphe. Greenhouse Gases, Sendai (1994).