

雨が降ると河川水中の硝酸が増えるのはなぜか？

【本研究のポイント】

- ・雨が降ると河川水中の硝酸濃度が増えることは古くから知られていたが、理由は分かっていなかった。
- ・硝酸の窒素および酸素の同位体組成を指標に用いることで、河畔部の土壤中に蓄積した硝酸の流入が原因であることを突き止めた。
- ・湖沼や沿岸海洋域における窒素汚染や水質劣化を防止する上で貴重な知見となる。

【研究概要】

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院環境学研究科 博士後期課程学生のテイ イテン、角皆 潤 教授、中川 書子 准教授らの研究グループは、アジア大気汚染研究センターの 佐瀬 裕之 部長らとの共同研究で、降雨の発生に伴って河川水中の硝酸 (NO_3^-)^{注1)} の濃度が著しく増大する現象は、流域の河畔部の土壤中に蓄積した硝酸の流入が原因であることを明らかにしました。

降雨に伴って河川水中に含まれる硝酸の濃度が増大することは古くから知られていましたが、その原因は明らかになっていませんでした。共同研究グループは、降雨時の河川水を採取するとともに、濃度上昇に伴う硝酸分子中の窒素および酸素の同位体組成^{注2)} の変化を測定することで、上記の結論に到達しました。河川水位の上昇が、河畔部の土壤中に蓄積した硝酸の流出を促進したものと考えられます。またこの硝酸は、土壤中の微生物が作り出したものでした。

硝酸は一次生産（光合成）を律速する栄養塩^{注3)} として知られていて、河川水中におけるその濃度変化は、下流に位置する河川や湖沼、沿岸海洋域の富栄養化や生態系構造に甚大な影響を及ぼすことが知られています。今回の発見は、流域の環境が河川水を通して下流域の水環境に与える変化を評価する上でも、また湖沼や沿岸海洋域における窒素汚染や水質劣化を防止する上でも、貴重な知見となります。

本研究成果は、2022年7月11日付で欧州地球科学連合（European Geosciences Union）の科学雑誌「Biogeosciences」に掲載されました。

【研究背景と内容】

降雨に伴って、多くの河川で、水中に含まれる硝酸の濃度が著しく増大することが古くから知られていましたが、その原因は明らかになっていませんでした。

本研究は、降雨に伴って硝酸濃度が顕著に増大することが知られていた新潟県の加治川上流域に自動サンプラーを設置し、降水時の河川水を1時間おきに採取しました。そして硝酸の窒素および酸素の同位体組成を測定し、これを集水域内の土壌水中の硝酸の窒素および酸素の同位体組成と比較しました。その結果、濃度上昇を引き起こした硝酸の大部分は、上流の森林域、中でも河畔部の土壌中に蓄積していたものであることを突き止めました。図1に示すように、河川水位の上昇が、河畔部の土壌中に蓄積していた硝酸の流出を促進したものと考えられます。森林域は硝酸の主要起源として従来から検討されてきましたが、これを河畔部と特定したのは、本研究が世界初の成果です。

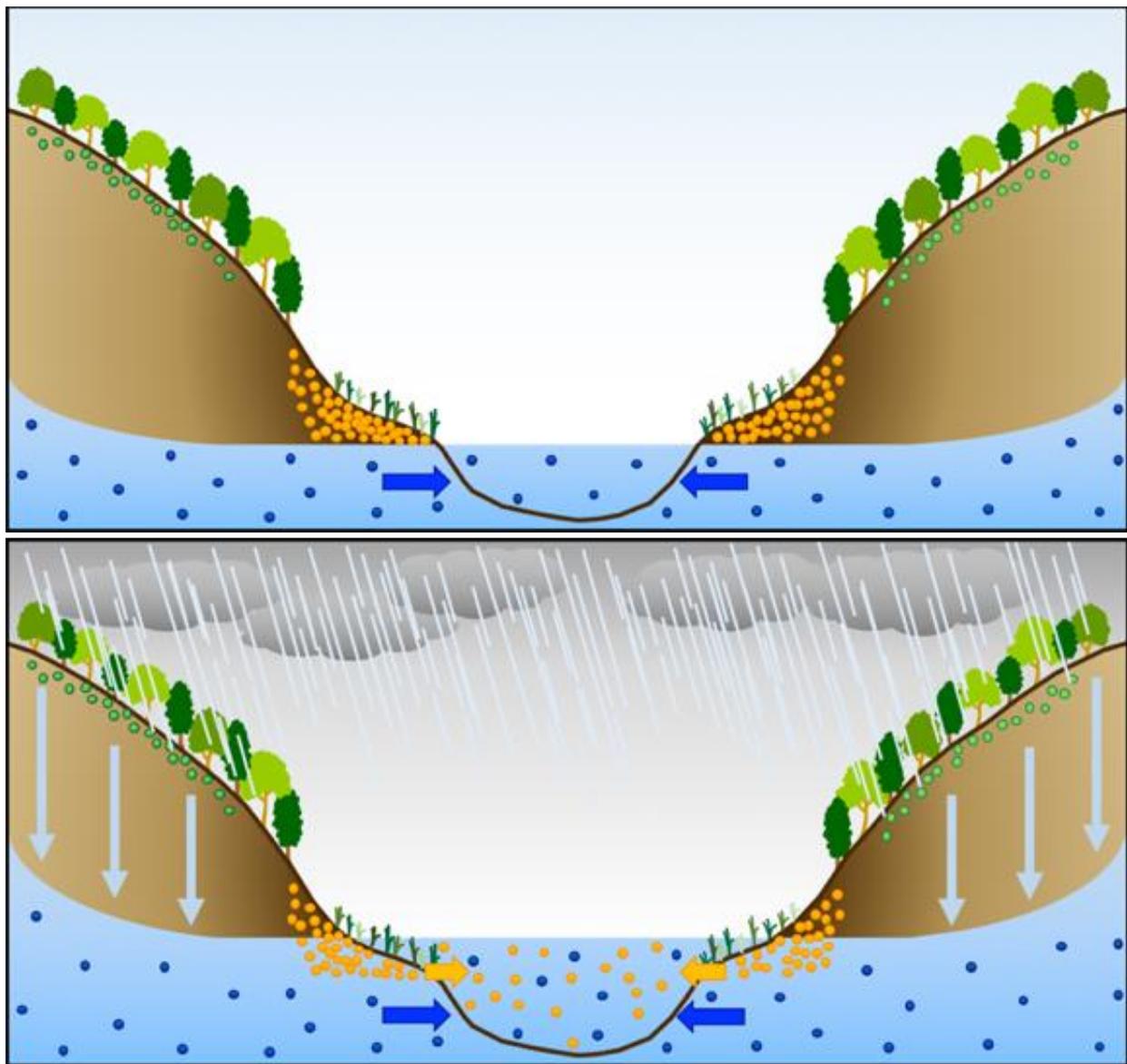


図1 本研究が解明した、降雨に伴う河川水中の硝酸濃度増加メカニズム。

【成果の意義】

河川水中の硝酸は一次生産（光合成）を律速することが知られていて、その濃度変化は、下流に位置する河川や湖沼、沿岸海洋域の富栄養化や生態系構造に甚大な影響を及ぼします。今回の発見は、流域の環境（特に森林環境）が河川水を通して下流域の水環境に与える影響を評価する上でも、また湖沼や沿岸海洋域における窒素汚染や水質劣化を防止する上でも、貴重な知見となります。

また硝酸の酸素同位体組成、なかでも ^{17}O 異常濃縮^{注4)} の度合いから、この河畔部の硝酸は、土壤中の微生物が作り出したものであることが明らかになりました。河畔部の土壤中に微生物起源の硝酸が蓄積するのは夏季から秋季を中心とした時期に限られることから、それ以外の時期は降雨が起きても、硝酸濃度の増大が見られる可能性が低いことが予想出来ます。

この研究は、環境省越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング事業と 2019-2021 年度の文部科学省科学研究費助成事業基盤研究 B（代表：中川 書子）等の支援のもとで実施されました。

【用語説明】

注 1) 硝酸 (NO_3^-):

生物の必須元素である固定態窒素 (N) の地球表層環境下における主要存在形態。代表的な栄養塩であり、その供給速度は、地上や水域を問わず、一次生産（光合成）量や生態系構造を左右することが知られている。例えば、水域で高濃度化すると、富栄養化や生態系シフト等の環境問題を引き起こす。また、高濃度化した水は、飲用に利用できなくなる。自然界に存在する硝酸は、大気から降水等を通じて地表に沈着する硝酸（大気硝酸）と、微生物がアンモニアの硝化反応を通じて作り出す硝酸（再生硝酸）に大別され、前者の大部分は地表から大気中に放出された NO_x を、後者の大部分は含窒素有機物（タンパク質やアミノ酸）を、その窒素 (N) の起源として、地球表層圏内を循環している。なお NO_3^- は、正しくは「硝酸イオン」と呼ぶべきだが、自然界には HNO_3 や NaNO_3 といった形で存在するものも多くあり、これらを総称として「硝酸」と呼び、化学式は主要形である NO_3^- を使う習慣があり、これに倣った。

注 2) 窒素および酸素の同位体組成:

自然界に存在する窒素原子の大部分（約 99.6%）は陽子 7 個と中性子 7 個の原子核から構成される質量数 14 の窒素原子（ ^{14}N と表記）であるが、陽子 7 個と中性子 8 個の原子核から構成される質量数 15 の窒素原子（ ^{15}N と表記）が 0.4% 程度混在する。同じく酸素原子の大部分（約 99.8%）は陽子 8 個と中性子 8 個の原子核から構成される質量数 16 の酸素原子（ ^{16}O と表記）であるが、陽子 8 個と中性子 9 個の原子核から構成される質量数 17 の酸素原子（ ^{17}O と表記）が 0.04% 程度、陽子 8 個と中性子 10 個の原子核から構成される質量数 18 の酸素原子（ ^{18}O と表記）が 0.2% 程度混在する。これらはいずれも安定な原子核で放射壊変はしないが、その相対存在比は、自然界における諸過程（化学反応や相変化など）に際して、微小に変化するため、指標として活用

される。

注3) 栄養塩：

一次生産者（植物や植物プランクトン）の光合成を律速（＝制限）する微量栄養物質の総称。代表的な栄養塩に、窒素（硝酸やアンモニア）とリンがある。栄養塩が供給されると光合成が活発化するため、水域への過剰供給は富栄養化や赤潮、貧酸素化などの環境問題を引き起こす。また、栄養塩類の相対的な供給比の変化（＝窒素とリンの供給比の変化）は一次生産者を変化させ、それを捕食する動物類を含めた生態系全体に変化をもたらす危険性もある。

注4) ^{17}O 異常濃縮：

自然界で酸素の同位体の相対存在比が変化する際に、 ^{16}O に対する ^{17}O の濃縮度と、 ^{16}O に対する ^{18}O の濃縮度は、一般に比例関係を示す。ところが、大気中で進行するごく一部の化学反応では、この比例関係から大きく逸脱して、 ^{17}O が過剰に濃縮される。この現象は「 ^{17}O 異常濃縮」と呼ばれ、この反応の代表例がオゾン (O_3) の生成反応である。降水を通じて地表に供給される硝酸（大気硝酸）は、大気中で一酸化窒素 (NO) がオゾンと反応することで生成したものであり、オゾン同様 ^{17}O を異常濃縮している。したがって、硝酸の ^{17}O 異常濃縮度を測定すると、大きな異常濃縮度を示す大気硝酸と、異常濃縮の無い再生硝酸を明瞭に区別できる。また両者の混合している場合は、 ^{17}O 異常濃縮度からその混合比が定量化できる。

【論文情報】

雑誌名：Biogeosciences（欧州地球科学連合の科学雑誌）

論文タイトル：Tracing the source of nitrate in a forested stream showing elevated concentrations during storm events

著者：Weitian Ding¹, Urumu Tsunogai¹, Fumiko Nakagawa¹, Takashi Sambuichi¹, Hiroyuki Sase², Masayuki Morohashi², and Hiroki Yotsuyanagi²（丁 瑋天¹, 角 皆 潤¹, 中川 書子¹, 三歩一 孝¹, 佐瀬 裕之², 諸橋 将雪², 四柳 宏基²）

※1. 名古屋大学, ※2. アジア大気汚染研究センター

DOI : 10.5194/bg-19-3247-2022

URL : <https://bg.copernicus.org/articles/19/3247/2022/>