

資料

# 広島県で採取された雨水中の栄養塩濃度について

阿部和雄\*

## Nutrient concentrations in precipitation collected in Hiroshima Prefecture

Kazuo ABE

Nutrition supply to the sea surface may affect the productivity of the sea area. Precipitation is considered one of the supply mechanisms; however, the appropriate evaluation of nutrient concentrations of precipitation has not been undertaken to date. Focusing on the nutrients of the precipitation origin, rainwater samples were collected every 1 mm of rainfall by compact, lightweight, and non-powered equipment for approximately a year. Nitrate, nitrite, ammonia, phosphate, and silicic acid concentrations were measured in the obtained samples. Concentrations of nitrate and ammonia were generally high in the early falling rain (water) and showed a decreasing trend in the subsequent precipitation. This was caused by the concentration of nitrogen compounds in the atmosphere melting down as the raindrops fall. Although regional fluctuations must be considered, it was estimated that an inorganic nitrogen concentration of approximately 2  $\mu\text{M}$  would increase up to 50 cm beneath the sea surface assuming a precipitation of 50 mm.

キーワード：雨水, 栄養塩, 広島県, 瀬戸内海  
2017年3月8日受付 2018年9月4日受理

瀬戸内海は我が国西部に位置し、ノリ等の養殖漁業が盛んに行われている海域の一つであるが、海洋環境保全対策が施された結果、貧栄養化が進行して食物連鎖構造が変化し、養殖ノリの色落ちや漁獲量の減少を引き起こしていると考えられている。養殖ノリの色落ち対策として、施肥等による漁場環境改善実証試験が行われているものの、雨水からの供給も考慮され得る要因と考えられる。一般に沿岸海域では、降雨後に栄養塩濃度が一時的に上昇することがある。これは主に河川水流量の増加に伴い、沿岸海域へ流れ込む陸起源の栄養塩が増加することにより生じると考えられている（例えば原田・反田2011）。しかし、沿岸域での栄養塩濃度の上昇への雨水の寄与について十分に評価されているとは言い難い。そこで瀬戸内海沿岸において、降水量1mm毎に採取可能な分取器を試用して長期間にわたり雨水を採取した。得られた試料を分析した結果から、雨水中の栄養塩濃度の特徴に関して若干の知見を得たので報告する。

### 材料と方法

雨水の採取は広島県廿日市市内の水産研究・教育機構瀬戸内海区水産研究所敷地内（図1）に、2015年11月から2016年12月までの約一年間、堀場製作所製酸性雨分取器「レインゴランド」（永井1992）（写真1）を設置して行った。本器は雨水のpH測定用試料を採取するために堀場製作所が開発した機器で、回転板にカップを装着し分取した雨水の重さで板が観覧車のように回転して、無動力で各カップに一定量の試水を溜めることができる構造となっている。雨が降り始めると取水口が自動的に開口し、降水量1mm（本器では5mL）毎の雨水を連続して自動的に7mmまで採取できる。この自動開口装置により、雨を介さず大気中から直接混入する物質の影響を排除できる。一方、降水量が8mm以上に達した場合には、別置きの水受けカップ（100mL）にオーバーフローする（最大降水量20mm）。なお本器は連続して

\* 国立研究開発法人 水産研究・教育機構瀬戸内海区水産研究所  
〒739-0452 広島県廿日市市丸石2丁目17番5号  
National Research Institute of Fisheries and Environment of Inland Sea  
2-17-5 Maruishi, Hatsukaichi, Hiroshima 739-0452, Japan  
abek@fra.affrc.go.jp

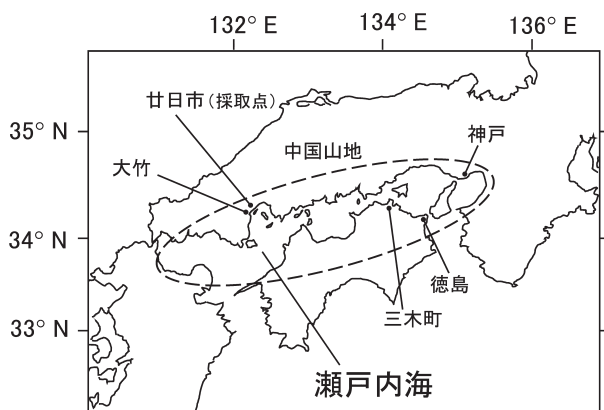


図1. 雨水試料採取点

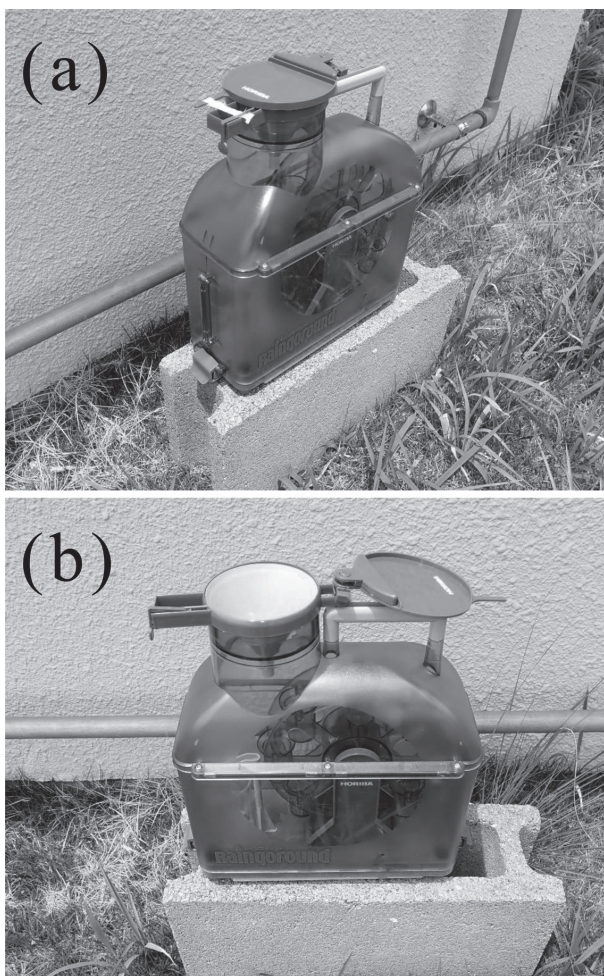


写真1. 酸性雨分取器「レインゴランド」(a) 閉口時, (b) 開口時

7mmまでの雨水を分取可能であるが、これを超えた場合には、溜まった雨水を降水途中に回収した後、素早く再設置を行うことにより試料を連続採取した。従って雨水採取にやむを得ず不連続が生じるものの短時間であることから、本研究では連続試料として解析を行った。得られた試料(未ろ過)中の硝酸塩( $\text{NO}_3$ )、亜硝酸塩( $\text{NO}_2$ )、アンモニア( $\text{NH}_4$ )、リン酸塩( $\text{PO}_4$ )およびケイ酸( $\text{Si}(\text{OH})_4$ )を定量した。栄養塩分析は栄養塩自動分析装

置TRAACS2000(ブランルーベ社)により行い、分析精度はそれぞれ $2.27\mu\text{M}$ 、 $0.48\mu\text{M}$ 、 $1.69\mu\text{M}$ 、 $0.42\mu\text{M}$ 、 $6.40\mu\text{M}$ レベルで1.9%、1.6%、2.5%、2.5%、2.4%程度である。Zang *et al.* (2013)は海水中での $\text{NO}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_4$ 、 $\text{PO}_4$ および $\text{Si}(\text{OH})_4$ の分析精度を、1.4%、2.5%、3.2%、2.2%、1.4%と報告している。さらにVittor *et al.* (2012)やMu *et al.* (2017)は、各々総じて3%、2~10%程度と報告しており、本報における分析値は十分な精度を有していると考えられる。また2016年6月から12月には、コンパクトpHメーターLAQUAtwin B-712(堀場製作所)を用いて雨水を採取した直後にpHを測定した。なお栄養塩試料は採取直後に分析が不可能な場合、一時的に $-20^\circ\text{C}$ で冷凍保存し解凍後に定量した。

## 結果と考察

降り始めから降水量7mmまでの各分取試料中の $\text{NO}_3$ と $\text{NH}_4$ 濃度の推移を、2016年1月より12月まで各月一例ずつで示した(図2)。分取試料中の栄養塩濃度は観測毎に大きく異なるものの、 $\text{NO}_3$ 及び $\text{NH}_4$ 濃度は1月の例を除いて概ね降り始め(降水量0~1mm)が高く、その後減少する傾向であった。なお、図には示していないが他の成分は全般的に低濃度であり、明瞭な傾向は認められなかった。次に、高濃度となることが多い降り始め(降水量0~1mm)での濃度の時間変化を見るために、 $\text{NO}_3$ と $\text{NH}_4$ 濃度の時系列を図3に示した。 $\text{NO}_3$ 及び $\text{NH}_4$ 濃度は $\text{NO}_3$ が $14\sim 328\mu\text{M}$ 、 $\text{NH}_4$ が $17\sim 254\mu\text{M}$ の濃度範囲で変動した。両成分共に特に季節的な変動特性は認められず、これらの濃度変動は人為的な要因が大きく影響している可能性が考えられる。

雨水中の $\text{NO}_3$ 及び $\text{NH}_4$ は、大気中へ放出された窒素化合物等の溶解に起因し、降雨と降雨の間隔が長いほど放出される窒素化合物等の濃度は増加する可能性が高く、降り始めの雨水へはより高濃度の $\text{NO}_3$ 及び $\text{NH}_4$ が溶解するものと考えられる。さらに、大気中の窒素化合物等の濃度は、1回当たりの放出量や放出頻度等にも左右されるものと考えられ、これらの変動も降り始め濃度に影響を与えるものと思われる。降り始めから降り終わりまでの降水中の栄養塩濃度変化を概観するために、全観測データをもとに分取間隔毎での栄養塩濃度の平均値を算出し、降り始めから降水量50mmまでの推移を図4に示した。 $\text{NO}_3$ と $\text{NH}_4$ の濃度は、降水量3mmまでの間に $80\mu\text{M}$ から $25\mu\text{M}$ 、 $50\mu\text{M}$ から $20\mu\text{M}$ 程度へと急激に減少した。その後も徐々に減少し、それぞれ $6\mu\text{M}$ 程度に収束した。 $\text{NO}_2$ 、 $\text{PO}_4$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_4$ は $\text{NO}_3$ や $\text{NH}_4$ と比較するとかなり低濃度ながら、降り始めには高濃度で、その後は濃度減少するという同様の傾向が認められ、 $\text{NO}_2$ は $0.1\mu\text{M}$ 、 $\text{PO}_4$ は $0.1\mu\text{M}$ 、および $\text{Si}(\text{OH})_4$ は $0.2\mu\text{M}$ 程度に収束する傾向を示した。pHは降雨量の増加に伴い高い値へ推移する傾向を示し、4.2から5.0以上まで上昇した。

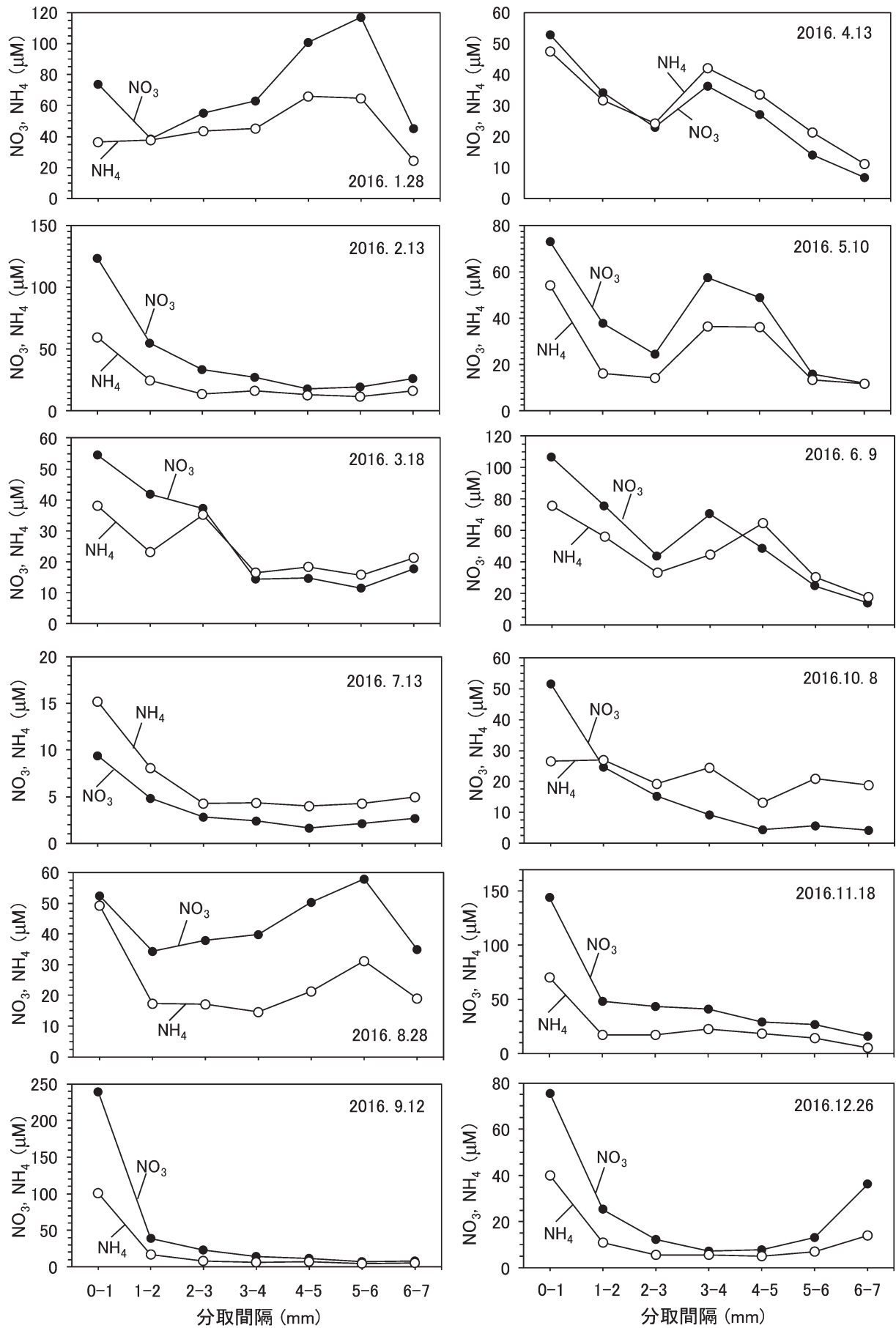


図2. 降水量1mm毎に分取した試料中の $\text{NO}_3^-$ 及び $\text{NH}_4^+$ 濃度

次に一降雨における降水量と栄養塩濃度ならびにpHとの関係を調べるために、一降雨毎に降り始めから終了までの全試料の栄養塩濃度及びpHの平均値を降水量に対してプロットした(図5)。ここでの値は、一降雨毎

の全降水を1つの採水瓶に集めて栄養塩濃度及びpHを測定した値に相当する。その結果、降水量が増すに伴って栄養塩濃度の平均値は減少し収束する傾向が認められた。収束した値はNO<sub>3</sub>が10μM、NH<sub>4</sub>が10μM、NO<sub>2</sub>が0.1μM、PO<sub>4</sub>が0.1μM、及びSi(OH)<sub>4</sub>が0.2μM程度の濃度であった。降水量の増加に伴う栄養塩濃度の減少は、概ね田淵(1985)や玉置ら(1985)の記述と一致する。例えばNO<sub>3</sub>とNH<sub>4</sub>に関しては、雨水が降下時に大気中の窒素化合物等を溶かし込んで落下するため大気中の濃度が下がり、降り始めに高濃度となり、その後徐々に濃度が減少するものと考えられる。大気中の窒素化合物の起源は、化石燃料の燃焼、農業で使われる肥料、酪農等の家畜の糞尿、下水や生活排水等の人為的活動や雷による生成が考えられ、ガス状、エアロゾル態、水溶性イオンとして存在している(例えば野口・山口2010、佐竹2010)。なお瀬戸内海近辺で一降雨毎に採取した降水中の栄養塩濃度としては、徳島市でNO<sub>3</sub>が33μM、NH<sub>4</sub>が50μM程度(池田ら1991)、神戸市でNO<sub>3</sub>が19μM、NH<sub>4</sub>が17μM程度(玉置ら1991a)、香川県三木町でNO<sub>3</sub>とNO<sub>2</sub>の合計で23μM、NH<sub>4</sub>が36μM、PO<sub>4</sub>が0.25μM程度(多田1998)と報告されている。また広島県大竹市におけるNO<sub>3</sub>濃度の1992年から1998年までの平均値として28μMと報告されている(松浦ら1999)。近年の例としては、中国山地中央部で2010年から2012年に月1回のサンプリング(数回の降雨の積算)を行い、全溶存態窒素で28~42μM、全溶

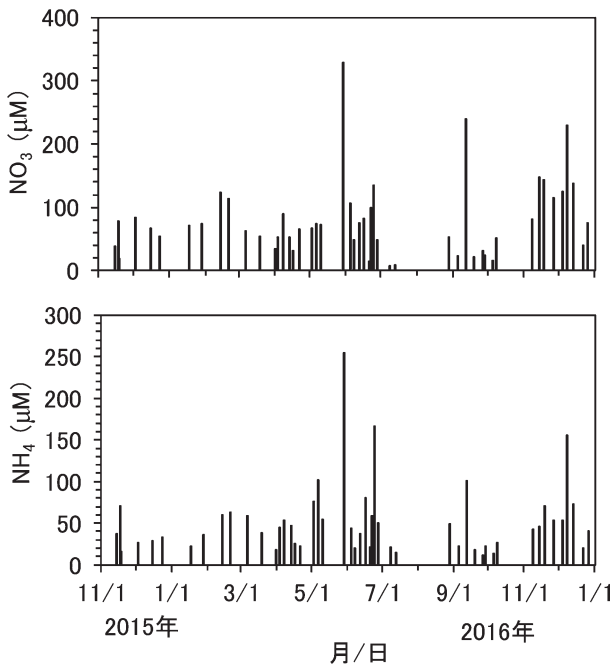


図3. 降り始め(降水量0~1mm)に採取した試料中のNO<sub>3</sub>とNH<sub>4</sub>濃度の時系列

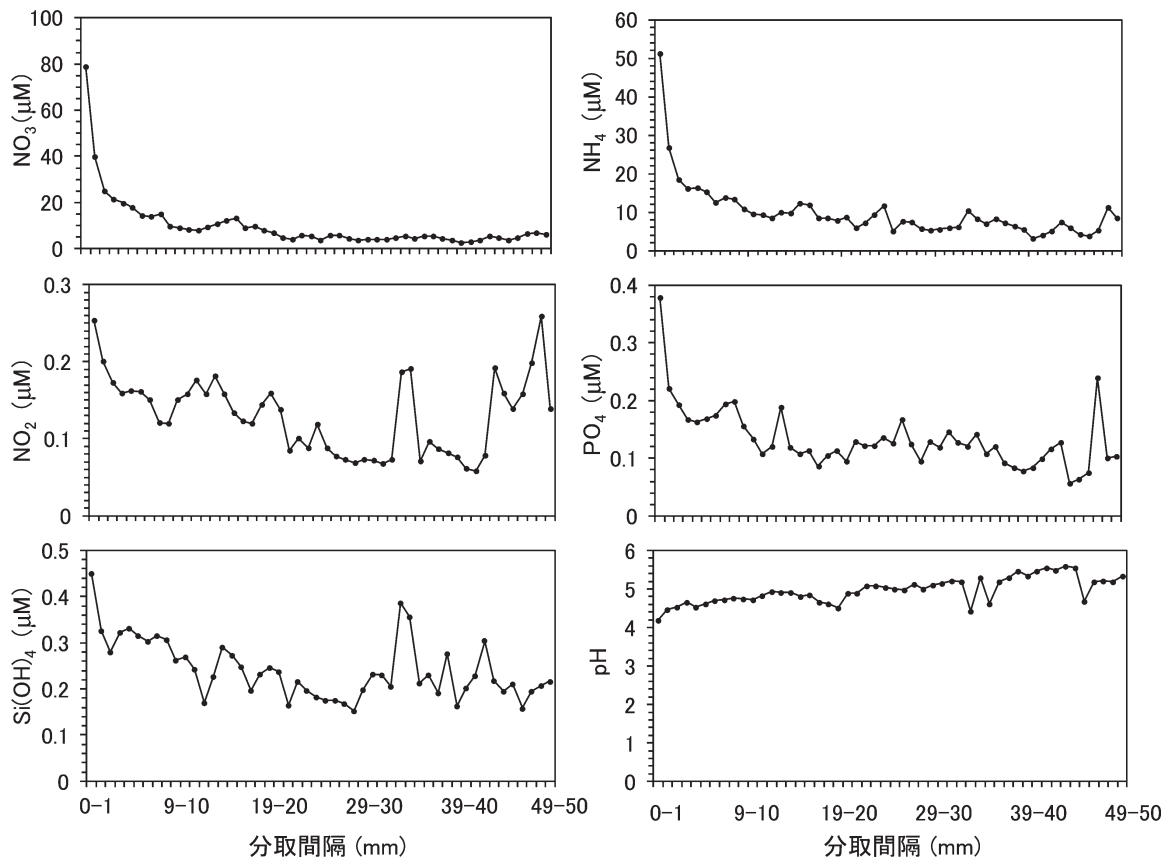


図4. 栄養塩濃度及びpHの各分取区分での平均値(全観測データを使用)



存態リンで0.1 $\mu\text{M}$ 程度と報告している（遠藤ら2013）。これらの値は本報告の収束値よりも高いが、試料採取場所、採取時期の違いや排気処理対策の影響等を反映しているものと考えられる。

一方、酸性雨が問題となって以降、雨水のpHへの関心が高まっており、玉置ら（1991b）は14都道府県の29地点で1986年から1988年にかけて得られた測定値をとりまとめ、年平均値を4.5～5.2と報告した。神戸市では1984年から1990年にかけて年平均値4.27～4.50（玉置ら1991a）、香川県三木町では1993年から1996年に3.29～6.80（多田ら1999）の値が報告されている。また降水量が概ね30mmを超える場合には、4.5～5.0程度に収束する傾向が示された（玉置ら1991a、多田ら1999）。本報告中のpH（4.2～5.0）は弱酸性を示し、概ね過去の報告値と一致した。

このように本報告における雨中の栄養塩は降り始めに高濃度を示すが、沿岸海域、例えばノリの垂下養殖場への影響を、特に窒素について考察すると概ね以下のように考えられる。多田（1998）は橋本ら（1996）のデータを用いて瀬戸内海表面水中の $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ の年間平均値を概ね2.85 $\mu\text{M}$ 、1.08 $\mu\text{M}$ と見積もった。本調査では50mmの降雨が観測された場合には一降雨中での濃度は $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ とも10 $\mu\text{M}$ 程度であった（図5）。表面から50cmまで雨水が海水と混合した場合、雨水によるそれぞれの成分の濃度上昇分は1 $\mu\text{M}$ 程度となる。つまり $\text{NO}_3^-$ と $\text{NH}_4^+$

では合計で2 $\mu\text{M}$ の上昇となる。一方、 $\text{NO}_2^-$ はその低濃度のために濃度変化に関しては無視できるものと思われる。ノリの色落ちは溶存態無機窒素が7 $\mu\text{M}$ を下回ると注意、5 $\mu\text{M}$ を下回ると警戒、3 $\mu\text{M}$ で危険（1週間以内に色落ちが始まる）と言われているが、3 $\mu\text{M}$ になってから窒素を添加しても手遅れの場合もあり、早めに窒素添加を行う必要がある。さらにコスト面や手続き面を考慮すれば、ノリ養殖場での施肥や河川等の陸水放流による窒素添加に加え、雨水を活用することも考慮すべき選択肢の一つである。なお、上記のノリの色落ちと窒素濃度との関係は流速の低い漁場での基準であり、瀬戸内海のように比較的流れの速いノリ漁場においては窒素濃度が上記の数値よりも低くても色落ちが遅い場合がある。そのため、瀬戸内海のノリ漁場においては窒素濃度が3 $\mu\text{M}$ 以下の場合でも、雨水の漁場の上流側からの添加によりノリの色落ちの防止や改善につながる可能性がある。雨水を養殖場表面に滞留させることができれば、一時的ではあれ雨水中の栄養塩を養殖ノリの色落ち対策等に利用することも可能である。このように降水による $\text{NO}_3^-$ と $\text{NH}_4^+$ 濃度の一時的な2 $\mu\text{M}$ 程度の上昇は、ノリの色落ちを回復させるために有効である可能性があると考えられる。そのためには雨水を一時的にでも効率良く滞留させられる装置（施設）及び保守・運転等の技術開発が必要であると思われる。また、本調査では、酸性雨分取器「レインゴランド」を用いて雨水を降水量1mm毎に分取し、

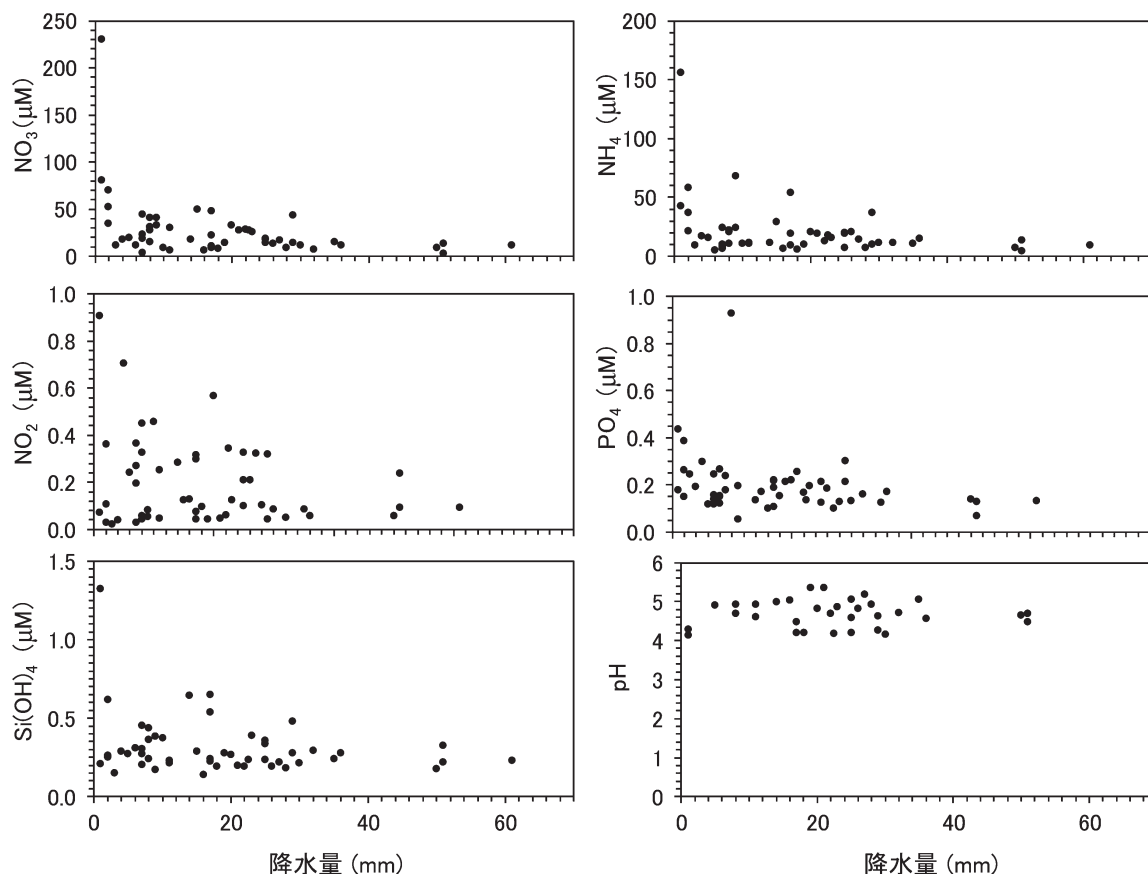


図5. 栄養塩濃度及びpHと降雨毎の降水量との関係

雨水中の窒素系栄養塩が降り始めに高濃度となることを詳細に示すことができた。1カップ当たりの採水量は約5mLと少量ではあるが、直接定量が可能な成分に関してはノリ養殖場への栄養塩の補給の指標以外に例えば、藻場等沿岸域に生息する生物（生産）への大気汚染物質の影響等その応用範囲は広がるものと思われる。本器は小型かつ軽量であることから設置場所への移動も容易であり、また無動力で稼働することから電気設備の有無などによる設置場所の制限がなく、比較的安価であることから複数台を用いてノリ養殖場などの生産現場への設置も可能である。このように、さまざまな現場条件に大きく左右されることなく、降雨による栄養塩の補給をモニターする上で、降り始めから雨水を分画して捕集できる本機器の果たす役割は大きい。一方、本機器では分取できる試水量（約5mL）や連続サンプルは降水量7mmまでという制限があり、これ以降のサンプリングには工夫が必要であり、今後調査目的に応じた同タイプの雨水採取器の開発および製品化が望まれる。

## 文 献

- 遠藤祐子・佐野貴洋・林 文音・芳賀弘和（2013）コナラ林流域における降水、林内雨、土壌水、地下水、河床間隙水、及び河川水の栄養塩濃度。広葉樹研究, **15**, 27-32.
- 原田和弘・反田 實（2011）播磨灘の溶存態無機窒素（DIN）の濃度変動に及ぼす降水量および陸域負荷の影響。兵庫農技総研報（水産）, **42**, 83-86.
- 橋本俊哉・山本民治・多田邦尚・松田 治・永末寿広・多田充利・郷 秋雄・中口和光（1996）瀬戸内海全域の季節別水質調査結果（資料）。広島大学生物生産学部紀要, **35**, 243-273.
- 池田早苗・佐竹 弘・武市真由美（1991）徳島市における雨水のpHと溶存成分の相互作用。日化会誌, **5**, 711-713.
- 松浦孝易・調枝勝幸・瀬戸信也・大原真由美（1999）広島県における降水中の非海塩由来硫酸イオン及び硝酸イオン濃度変動について。広島技研保健環境セ研報, **7**, 27-31.
- Mu D, Yuan D, Feng H, Xing F, Teo FY, Li S (2017) Nutrient fluxes across sediment-water interface in Bohai Bay Coastal Zone, China. *Mar. Pollut. Bull.*, **114**, 705-714.
- 永井 博（1992）酸性雨分取器「レインゴーランド」誕生記 出会い-試行錯誤-失敗-笑い, そして願い. Readout（堀場製作所技術情報誌）, **5**, 堀場製作所, 京都. pp.85-89.
- 野口 泉・山口高志（2010）大気からの窒素成分沈着. 地球環境, **15**, 111-120.
- 佐竹研一（2010）地球環境に附加される自然起源と人為起源の窒素化物. 地球環境, **15**, 97-102.
- 田淵敏雄（1985）降水中の窒素とリン. 水質汚濁研究, **8**, 486-490.
- 多田邦尚（1998）降水中の窒素・リン濃度と内湾への栄養塩負荷. 海と空, **73**, 1-6.
- 多田邦尚・川西幹昌・宇佐純次（1999）香川県における一降水毎に採取した降水中のpHと窒素成分. 香川大農学報, **51**, 45-52.
- 玉置元則（1985）我が国の雨水の科学的性状. 環境技術, **14**, 132-146.
- 玉置元則・正賀 充・平木隆年（1991a）1降水毎に採取した神戸の降水の化学. 日化会誌, **6**, 930-935.
- 玉置元則・加藤拓紀・関口恭一・北村守次・田口圭介・大原真由美・森 淳子・若松伸司・村野健太郎・大喜多敏一・山中芳夫・原 宏（1991b）日本の酸性雨の化学. 日化会誌, **5**, 667-674.
- Vittor CD, Faganeli J, Emili A, Covelli S, Predonzani S, Acquavita A (2012) Benthic fluxes of oxygen, carbon and nutrients in the Marano and Grado Lagoon (northern Adriatic Sea, Italy). *Estuar., Coast. Shelf Sci.*, **113**, 57-70.
- Zhang L, Wang L, Yin K, Lu Y, Zhang D, Yang Y, Huang X (2013) Pore water nutrient characteristics and the fluxes across the sediment in the Pearl River and adjacent waters, China. *Estuar. Coast Shelf Sci.*, **133**, 182-192.