

配信先：京都大学記者クラブ、大阪科学・大学記者クラブ、
文部科学省記者クラブ、環境省記者クラブ、環境記者会
科学記者会、農林記者会、農政クラブ、熊本県内報道機関、
沖縄県政記者クラブ

2024年2月27日
総合地球環境学研究所
熊本大学
琉球大学
北里大学

サンゴ礁の島での地下水中に含まれる硝酸性窒素の自然浄化機能が明らかに ～断層による地下水の流れの変化が影響～

総合地球環境学研究所の LINKAGE プロジェクトは、農業や畜産の活発化にともない地下水中の硝酸性窒素の高まりが問題になっている沖縄島南部地域で地下水調査を行い、比較的新しい第四紀琉球石灰岩の地層では地下水の流れが速いため起きにくいとされていた脱窒などの「自然浄化作用」が、ある条件では起きていることを明らかにしました。

肥料の過剰な散布や畜産排せつ物の不適切な管理は、硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) による地下水汚染を引き起こし、直接飲用した場合には人の健康や生態系へ被害をもたらします (図1)。硝酸性窒素は、地中では微生物による還元反応である脱窒素作用 (脱窒) ^{*1}により自然に浄化されることが知られていますが、琉球弧に広く分布する琉球石灰岩のように、間隙の多い地層では地下水はすぐに地下浸透し、流速も大きく滞留時間が短いため、脱窒は生じにくいと考えられてきました。

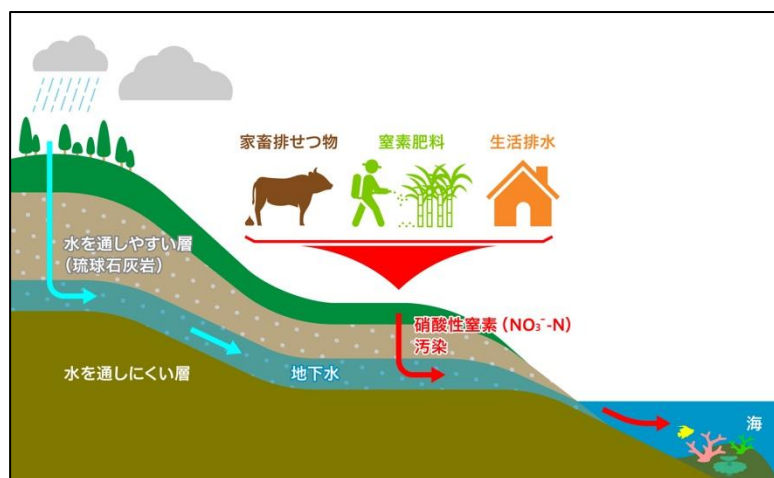


図1 琉球石灰岩地域での硝酸性窒素による地下水汚染

そうした中、研究チームは、琉球石灰岩が広く分布する沖縄島南部地域の地下ダム流域で広域的な地下水水質モニタリングを行い、地下ダム堤体や断層付近のいくつかの観測井で、地下水中の硝酸性窒素濃度や硝酸イオン中の窒素・酸素安定同位体比^{※2}の測定から、脱窒の証拠を示すデータを得ました。また、脱窒が成立する条件として、地下水中の溶存酸素濃度、溶存有機炭素濃度が高いことにくわえ、降水量が少ない時期に地下ダムの止水壁や断層等により地下水が一時的に滞留される地形・地質的特性などが鍵であることを解明しました。

以上のように、本研究により、地下水を主要な水源とする他の石灰岩地域においても、条件がそろえば、自然の浄化作用である脱窒が生じる可能性が示されました。

【背景】

沖縄島南部には第四紀（約 260 万年前から現在まで）の琉球層群（琉球石灰岩）が広く分布しています。石灰岩は水を通しやすいため、降った雨は地表を流れず大部分が地下へ浸透します。農業用水の確保のため 2000 年代初頭に米須と慶座の 2 つの地下ダムが建設されました。一方、水道水源は沖縄島北部の地上ダムから供給されています。農業や畜産の活発化にともない、地下水の硝酸性窒素濃度の高まりが課題となっています（図 1、図 2）。窒素の負荷源は、生活排水の地下浸透、過剰な施肥、家畜排せつ物の不適正処理などが挙げられます。研究チームは、これらの負荷源の定量的な評価について、地表から 60cm 以上深い土壌試料から抽出した溶出液の窒素・酸素安定同位体比が有効であるとする研究成果を発表しました（Hermawan et al., 2023; <https://www.chikyu.ac.jp/rihn/news/detail/276/>）。今回はそれに続く研究結果です。

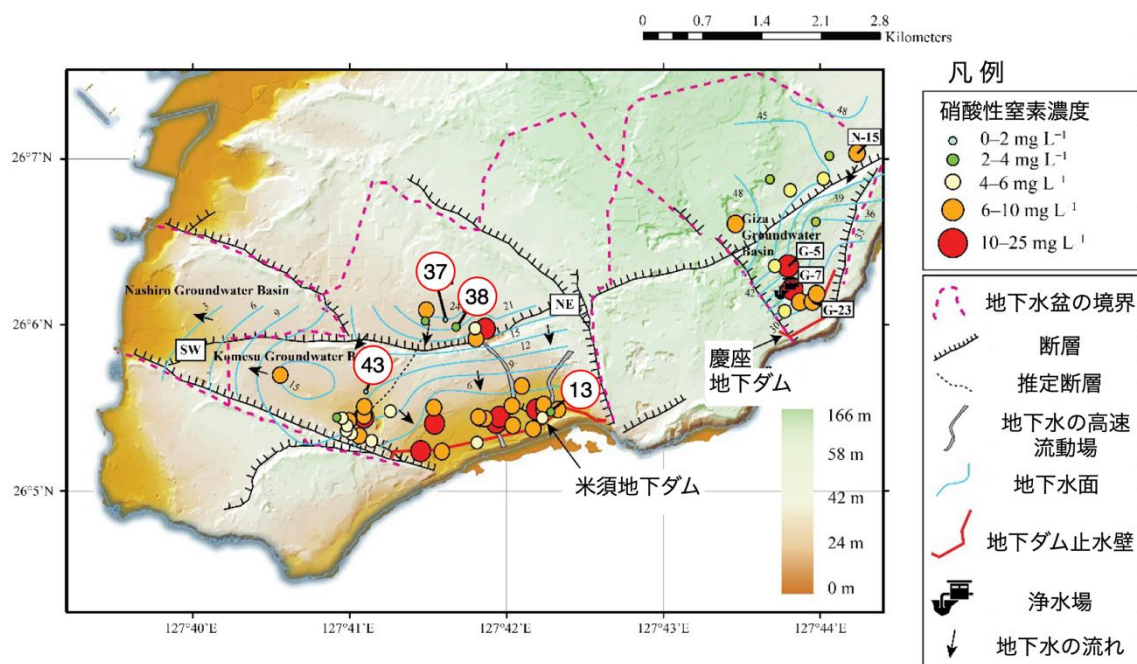


図2 沖縄島南部の米須・慶座地下ダム流域の観測井を用いた地下水の硝酸性窒素濃度の分布図。地下水位等高線(m、標高)も青色で示されています。硝酸性窒素濃度は、6~10 mg/L の範囲にあるものが多いですが、10 mg/L を超える観測井(赤丸)も複数あります。一方、濃度が極端に低い、脱窒が起こっていると考えられる地点(薄緑の丸)もあります。モニタリングを継続した観測井(13、38、43)は断層の近傍にあります。

地下水の硝酸性窒素濃度は、微生物(主に脱窒菌という種類)の作用により窒素ガスに変換され、硝酸性窒素の濃度が減少することがあります。しかし、一般に地下水の流動が速い琉球石灰岩のような地質環境では脱窒が生じる可能性は極めて低いと考えられていました。

研究チームは地下ダム流域に設置された観測井を利用して地下水の水質調査を行いました。調査の結果、米須地下ダム流域の4つの観測井の地下水が、他の観測井の地下水に比べて時に異常に低い硝酸性窒素濃度を示しており、特異な条件下で脱窒が生じている可能性が考えられました。

【方法】

この研究では脱窒の証拠を確証し、脱窒が生じる条件を特定する目的で、地下水の硝酸イオンの窒素安定同位体比($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$)と酸素安定同位体比($\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$)を測定しました。窒素安定同位体比とは、質量数の異なる窒素¹⁴Nと¹⁵Nの存在比(¹⁵N/¹⁴N)、酸素安定同位体比とは、質量数の異なる酸素¹⁶Oと¹⁸Oの存在比(¹⁸O/¹⁶O)です。これらの安定同位体比は、質量数の小さい方が化学反応しやすいため、脱窒にともなって分母が小さくなり、より高い値へ変化する(同位体分別^{※3})ことが知られています。つまり、安定同位体比の上昇が脱窒の

証拠になります。また $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ の上昇率は $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ のそれより 2 倍程度にまでなることが知られています。

地下水サンプルは、水質の広域的・季節的変動を把握するため、2012 年～2021 年の期間、54 の観測井（米須 39、慶座 15）から採取されました。合計 150 の地下水サンプルを分析しました。サンプリング時には、現場で水温、pH、電気伝導度（EC）、溶存酸素（DO）、酸化還元電位（ORP）なども測定しています。窒素・酸素同位体分析は、熊本大学設置の安定同位体比質量分析計を用いて行いました。

【結果】

広域的な調査から、地下水の硝酸性窒素濃度は 0.5～24.8 mg/L の範囲にあり、平均は 7.2 mg/L でした（図 2）。観測井のうち、米須では 7 地点、慶座では 2 地点の地下水が環境基準値（10 mg/L）を超えていました。

一方、米須流域の 4 つの観測井（13、37、38、43：図 2）の地下水の硝酸性窒素濃度が 0.5～3.6 mg/L と低く、一部の試料は溶存酸素が 2.0 mg/L 以下の低い値を示し嫌気の状態にあることが確認されました。脱窒に好都合な還元的環境が成立している可能性があります。そこで、3 つの観測井（13、38、43）で脱窒が生じる時期と季節変動を把握するために、毎月のサンプリングを 2 年以上にわたって行いました（図 3）。これらの観測井の地下水は硝酸性窒素濃度の低下にとともに、 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ は +59.7‰、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ は +21‰ まで高くなることが認められました（図 3 a, b）。硝酸性窒素濃度は 0.1 mg/L まで下がっています。 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ と $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ の増大率の比は 1.3:1 から 2:1 の範囲で変化していました。これらの分析結果は、脱窒が起こっていることを明確に示しています。

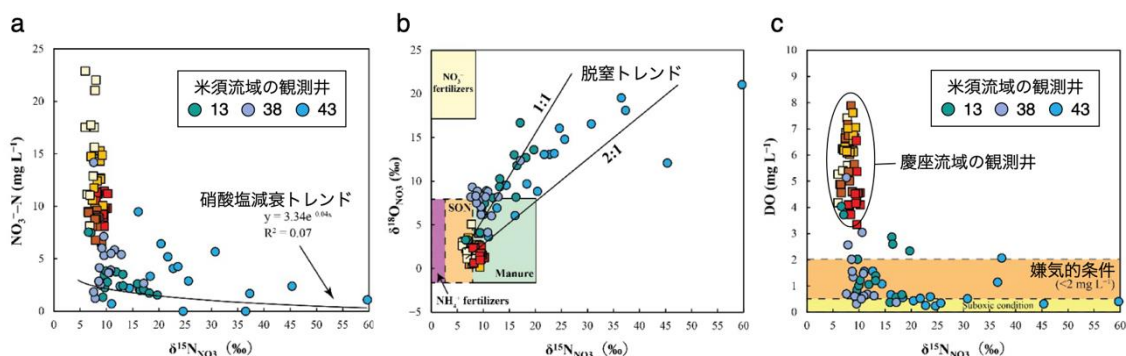


図3 長期モニタリング観測井の測定結果。地下水中の硝酸イオンの窒素同位体比 $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ と(a) 硝酸性窒素濃度、(b) 酸素同位体比 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ 、(c) 溶存酸素濃度(DO)の関係。米須流域の3つ観測井(13, 38, 43)では硝酸性窒素濃度の減衰(脱窒)が認められます。それにとともに、窒素・酸素安定同位体比の増大が認められます。窒素:酸素の変化率は 1:1～2:1 の範囲にあります。また、硝酸性窒素濃度が低いサンプルは溶存酸素濃度が低く嫌気的条件を示しています。

脱窒が成立する条件を検討した結果、地下水中の溶存酸素濃度が低く (<2 mg/L) 嫌氣的であること、溶存有機炭素濃度が高いこと (>1.2 mg/L)、降水量が少ない時期 (<100 mm/月) で地下水面が低いこと、滞留時間が長く流動速度が小さいことなどの条件が必要であることがわかりました。また、六フッ化硫黄を用いる SF₆法で地下水の滞留年代を測定した研究によると、脱窒を示した観測井は地下水の滞留時間が比較的長いといえます。これらの観測井は北東-南西走向の断層系の近傍にあり、地下水の動水勾配が小さい場所にあります(図4)。この断層によって、琉球石灰岩の下にある難透水層の島尻層群の泥岩が浅所へ持ち上げられ、地下水の流動がせき止められている可能性があります。そのような状況が脱窒を促進させている要因であると考えられました。なお、地下ダム止水壁付近でも同様な現象が確認されています。

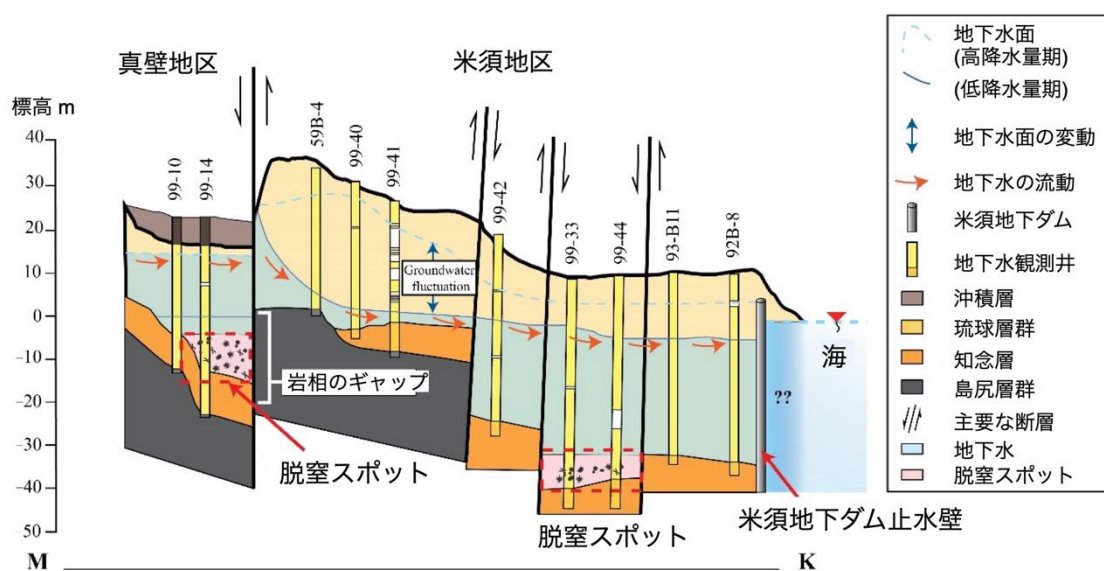


図4 沖縄島南部の石灰岩地域での地下水の脱窒モデル。琉球層群(琉球石灰岩)は透水層のため、降った雨は地下水となります。そして、下位の不透水層(知念層・島尻層群)との境界にそって流れています。断層による不透水層の隆起(岩相のギャップ)や断層に囲まれた陥没箇所では、地下水の流動が滞り、嫌氣的な環境となって脱窒菌の活動が活発化する脱窒スポットが形成されていると考えられます。

【展望】

脱窒過程は地下水の硝酸性窒素汚染の改善や抑制にとって重要な自然浄化機能の一つです。地下水を主要な水源とする他の石灰岩地域においても、前述のような条件があれば、自然の浄化作用である脱窒が生じる可能性が示されたことは重要な成果です。また類似の石灰岩地域において、現場の自然条件を利用して窒素浄化を促すシステムの開発にも寄与するものと研究チームは考えています。

用語解説

※1：脱窒素作用（脱窒）

脱窒は、硝酸性窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$)や亜硝酸性窒素($\text{NO}_2\text{-N}$)が、酸素に乏しい還元環境において有機物や硫化物などの電子供与体が存在する条件で、脱窒菌または硝酸還元菌の呼吸により窒素ガス(N_2)および一酸化二窒素(N_2O)ガスに還元される反応です。脱窒反応が起こり得る条件としては、1) 脱窒菌が存在すること、2) 電子供与体となりうる有機物、硫化物、鉄などが存在すること、3) 酸素が少ない還元環境であることが挙げられます。

※2：硝酸イオンの窒素・酸素安定同位体

窒素 (N) は ^{14}N と ^{15}N の異なる質量をもつ「安定同位体核種」を有し、それらの存在比 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) のことを安定同位体比とよびます。また、地下水中の硝酸イオン (NO_3^-) 中の酸素 (O) は ^{16}O 、 ^{17}O 、 ^{18}O の異なる質量をもつ安定同位体核種を有し、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ が酸素安定同位体比です。各安定同位体比 ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ および $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) は標準物質（それぞれ大気と標準海水）からのずれの千分率である $\delta^{15}\text{N}$ および $\delta^{18}\text{O}$ で表記されます。硝酸イオン (NO_3^-) の窒素と酸素の同位体を表すため、ここでは $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ と表記しました。

※3：脱窒にともなう窒素と酸素の同位体分別

窒素を例にとると、脱窒菌によって硝酸イオンから窒素ガスへ変化する際、窒素の二つの同位体のうち ^{15}N よりも ^{14}N が優先的に窒素ガスへと移動します。すなわち、相変化によって、残った硝酸イオンの $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ は大きくなります（分母が小さくなるため）。これを相変化にともなう同位体分別とよんでいます。酸素も同様に脱窒過程で同位体分別をおこします。地下水の脱窒にともなう窒素と酸素の同位体分別の増大の割合は、1.3:1 から 2.1:1 の範囲にあることが既往研究で明らかになっています。

論文情報

論文名: Mechanism of denitrification in subsurface-dammed Ryukyu

limestone aquifer, southern Okinawa Island, Japan

著者: Oktanius Richard Hermawan*, Takahiro Hosono, Jun Yasumoto, Ko Yasumoto, Ke-Han Song, Rio Maruyama, Mariko Iijima, Mina Yasumoto-Hirose, Ryogo Takada, Kento Hijikawa, Ryuichi Shinjo (*責任著者)

掲載誌: Science of the Total Environment

発行: 2024年2月20日

doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.169457

URL: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169457>