

窒素安定同位体比による 美々川の硝酸窒素イオン汚染源に関する研究

A Stable Nitrogen Isotopic Study on the Pollutant Source of Nitrate Nitrogen at Bibi River

余湖 典昭
Noriaki YOGO

北海学園大学工学部 社会環境工学科 教授

要 旨

美々川左源頭部湧水および美々川上流部河川水を対象に硝酸窒素イオンの安定同位体比を測定し、硝酸窒素イオンの起源と環境中の挙動について検討した。その結果、美々川左源頭部湧水群に含まれる高濃度の硝酸窒素イオンの起源は、鶏糞を主とする家畜糞であることが確認された。また硝酸窒素イオン汚染が改善しつつある湧水では硝酸窒素イオンの安定同位体比が大きな値を持つことが明らかになり、その値から今後の硝酸窒素イオン濃度変化の傾向を予測することができた。

《キーワード：美々川；窒素安定同位体比；硝酸窒素イオン；家畜糞》

1. はじめに

美々川は北海道の新千歳空港の東側に位置する全長 18.2km の河川である。流域では湧水、川、湿原、森林、湖沼、丘陵、砂丘といった多彩な自然環境を見ることができ、自然度が極めて高い。また美々川が流入するウトナイ湖は、国設鳥獣保護地区として指定され、1981 年にはラムサール条約の登録湿地にも指定された水鳥の多く見られる湖である。

このように美々川流域は多様かつ貴重な自然環境を有するが、周辺部の開発によって様々な問題を抱えている。その一つが源流部湧水群の硝酸窒素イオン (NO_3^- -N) による深刻な水質汚染である。湧水群の涵養域では、農業や多数の家畜（牛・豚・馬・鶏など）が飼育されており、これらの活動による窒素負荷が湧水の汚染の原因であると推定されている。窒素の起源としては化学肥料と家畜糞が考えられるが、各々の寄与率については明らかにされていなかった。そこで本研究では、硝酸窒素イオンの安定同位体比の測定を行うことによって、硝酸窒素イオンの起源を特定し美々川湧水群の今後の水質保全に寄与することを目的とした。

2. 美々川源流部湧水群の特徴

美々川を特徴付けるのは豊富な湧水である。特に左源頭部では数十カ所の湧水群が源流となって、神秘的とも言える自然環境を形成している。

美々川を涵養する豊富な地下水の源は、約 3 万年以上前に噴火した支笏火山の火山灰からなる地層である。美々川上流で東西方向に切った地層断面図を図-1 に示す。透水係数の小さな支笏火砕流堆積物層 (Spfl) が不圧帯水層となり、その下層に位置する粒径の粗い支笏降下軽石層 (Spfa) が被圧地下水層を形成している。美々川源流で Spfa 層が露頭し、豊富な湧水の湧出が起こる。また地形上の流域面積よりも、地下水流域ははるかに広く¹⁾、さらに年平均流量から推定される降水の浸透量も 2mm/日と非常に大きい。したがって降雨時の表面流出が少ないため、河川流量の変動は小さく、地上での汚濁物質の負荷がほとんど地下水へ負荷されることが大きな特徴である。

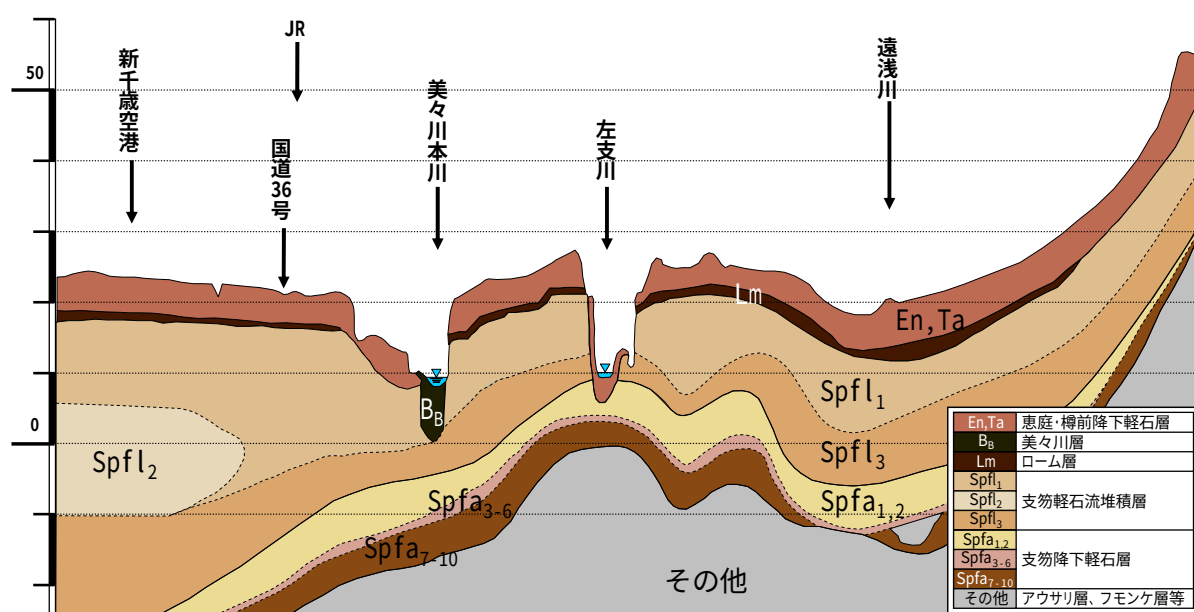


図-1 美々川上流部の地質断面図¹⁾

3. 調査内容

図-2, 3に美々川および左源頭部湧水の調査地点を示したが、左源頭部湧水群（KO-6A～6S 地点）と、美々川本流の ST.1, ST.2, 南側支川の ST.21, 南側支川合流後の ST.3, ST.4, 千歳湖流出水の ST.R1, 美々橋などを調査地点とした。

調査は2007年6月12日, 6月19日, 8月22日, 8月23日, 9月4日, 9月5日, 10月9日, 10月30日の計8回行ったが、硝酸窒素イオンの安定同位体は8月22日, 10月30日に採取した試料について分析した。

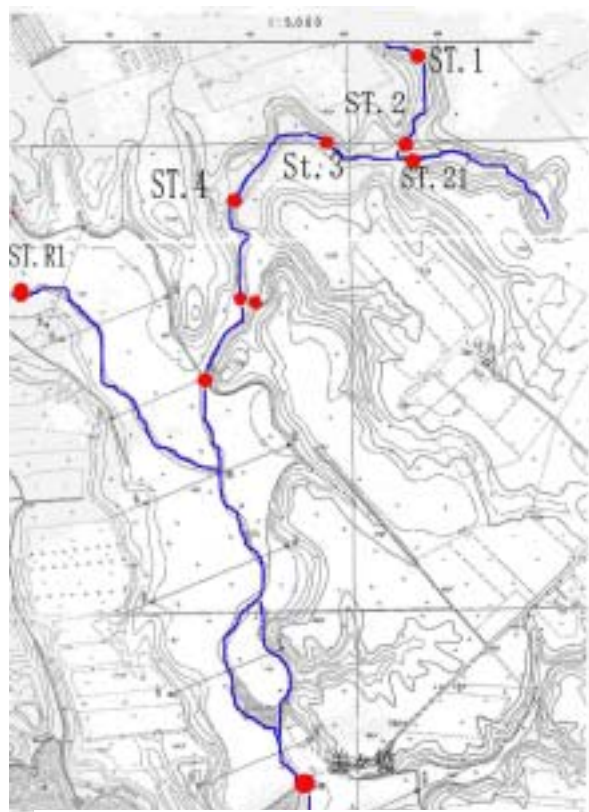


図-2 美々川調査地点

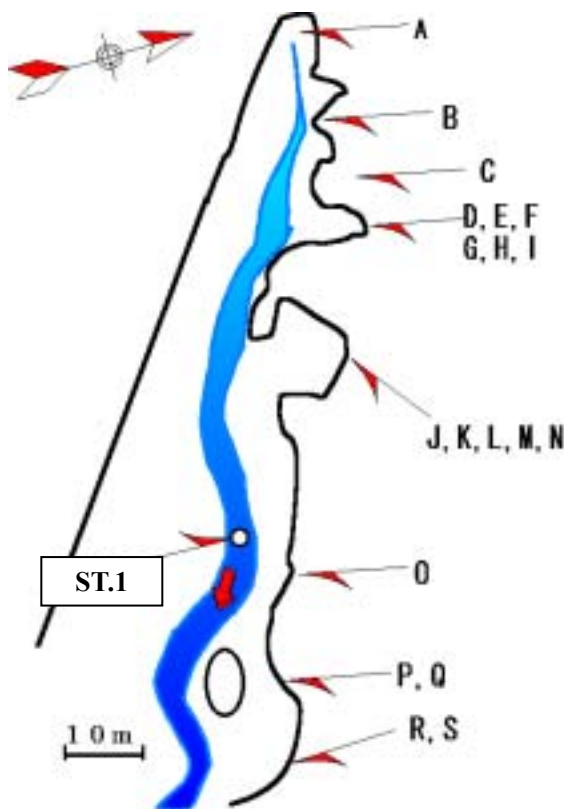


図-3 左源頭部湧水調査地点

測定項目は以下の通りである。

- (1) 気温および水温；SK SATO SK-250WP および YSI 社 model 63 pH メーター使用
 - (2) pH；YSI 社 model 63 pH メーター使用
 - (3) 電気伝導度；YSI 社 model 63 pH メーター使用
 - (4) 溶存酸素 (DO)；YSI 社 DO メータ使用
 - (5) 流速；ケネック電磁流速計を使用
 - (6) 亜硝酸窒素イオン, 硝酸窒素イオン, 塩化物イオン, 硫酸イオンクロマトグラ法により測定 (ダイオネクス社製)
 - (7) カルシウムイオン, ナトリウムイオン, マグネシウムイオン, カリウムイオン；原子吸光法により測定 (日立 Z-6000 を使用)
 - (8) リン, 窒素；ブランルーベ全窒素・全リン自動測定装置使用
 - (9) アンモニアイオン；インドフェノール法
 - (10) 硝酸窒素イオンの安定同位体比：(財)九州環境管理協会に分析を委託
- ・ 試料の前処理；試料の pH を 10～11 に調整後, 液量が 10～40mL 程度になるまで加熱濃縮. pH

を7付近に戻し、続けて1~2mL 程度になるまで加熱濃縮。窒素として約100 μ g をスズコンテナ（ ϕ 5mm $\times$ 9mm）に入れ凍結乾燥後、粒状に成形し窒素同位体比測定試料として回収。

- ・ 測定：ガス化前処理装置（Thermo Fisher Scientific 社製 Flash EA1112）でNをガス化し、安定同位体比質量分析計（Thermo Fisher Scientific 社製 DELTA V）を用いて安定同位体比を測定。（8月22日および10月30日に採取した計16試料について分析した）

4. 研究の背景

(1) 美々川水環境のこれまでの経緯

筆者は、過去15年以上に渡って美々川の調査を実施している。始めに、過去に北海道開発局²⁾と当研究室によって行われた調査結果を合わせて、硝酸窒素イオンによる湧水や河川水の汚染の進行と実態についてその概要を述べる。

図-4、5にST.1と美々橋における硝酸窒素イオン濃度の経年変化を示した。調査が開始された1984年から2000年頃まで、硝酸窒素イオン濃度は直線的に増加し、特にST.1で濃度が高いことがわかる。西側からの合流支川の硝酸窒素イオン濃度が低いため、美々橋では濃度が低下するが、2003年頃には10mg/lに近い値が記録されている。美々橋から下流部でも西側からいくつかの水量豊富な支川が合流するため次第に硝酸窒素イオン濃度が低下する。したがって美々川は、最上流部で最も硝酸窒素イオン汚染が著しい河川である。

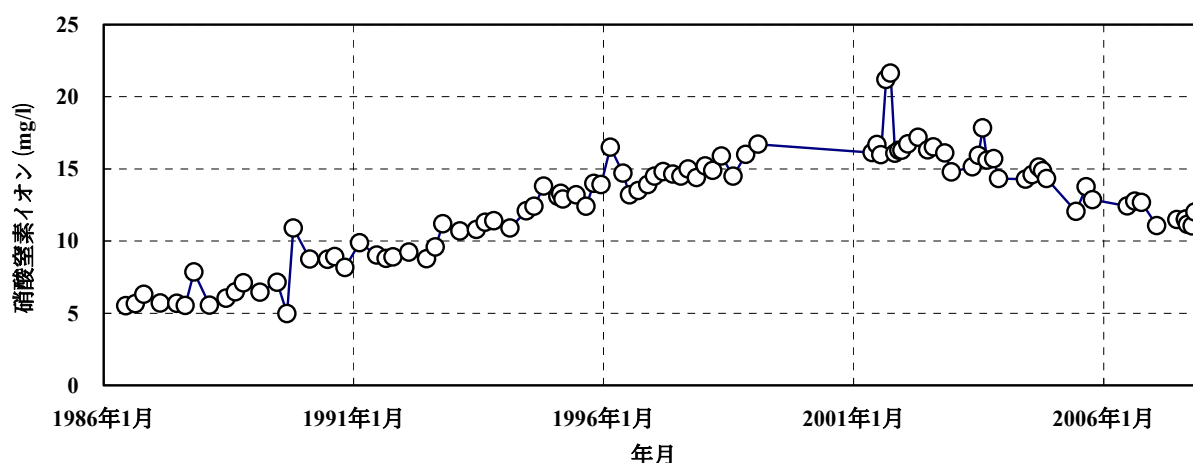


図-4 ST.1における硝酸窒素イオン濃度の経年変化

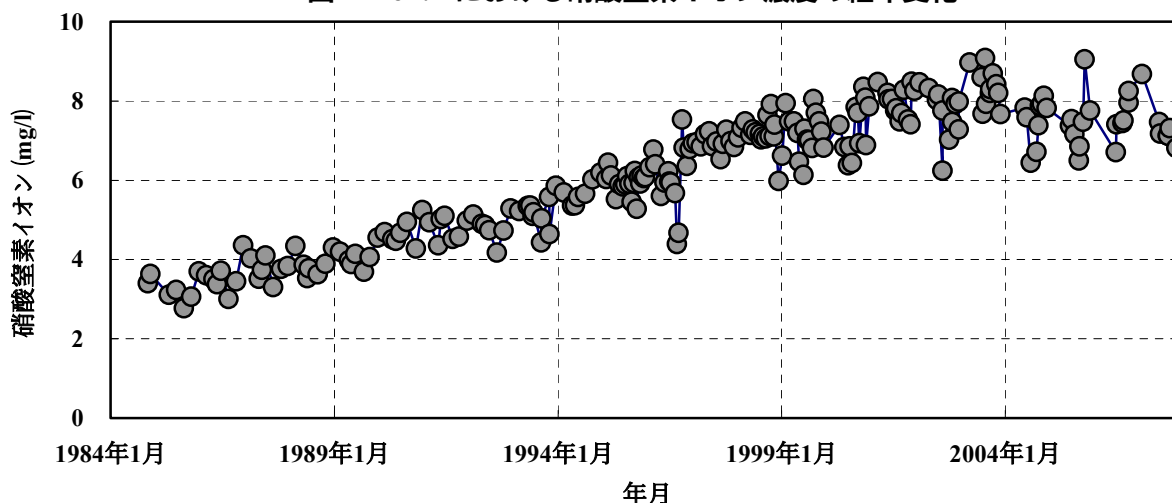


図-5 美々橋における硝酸窒素イオン濃度の経年変化

このような硝酸窒素イオンの濃度上昇の汚濁源としては、一般に化学肥料や家畜糞があげられる。特に美々川流域は浸透性が極めて大きな火山性土壌のため、農業・畜産業による窒素負荷の大部分が地下水の供給されるものと考えられる。図-6 に流域内で飼育されている家畜数の経年変化を示した。また糞量に換算した結果を図-7 に示した。これらの結果から、家畜としては飼育数が非常に大きい採卵鶏の影響が最も大きいと推定され、その飼育数・糞量の変化は前出図-4, 5 の硝酸窒素イオン濃度の上昇パターンとよく一致していることがわかる。

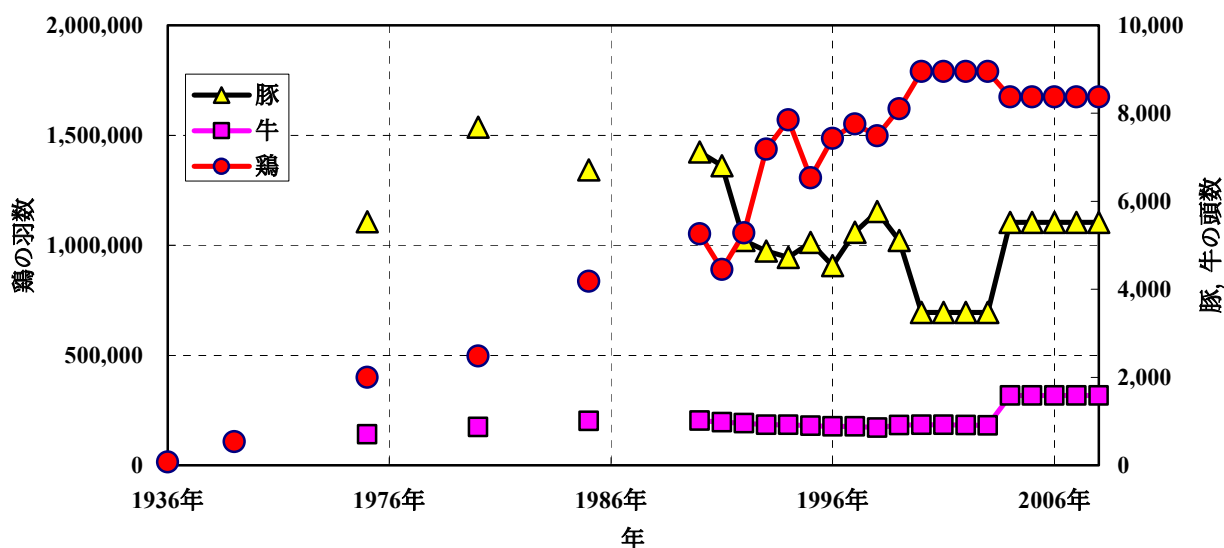


図-6 美々川上流域における家畜数の経年変化

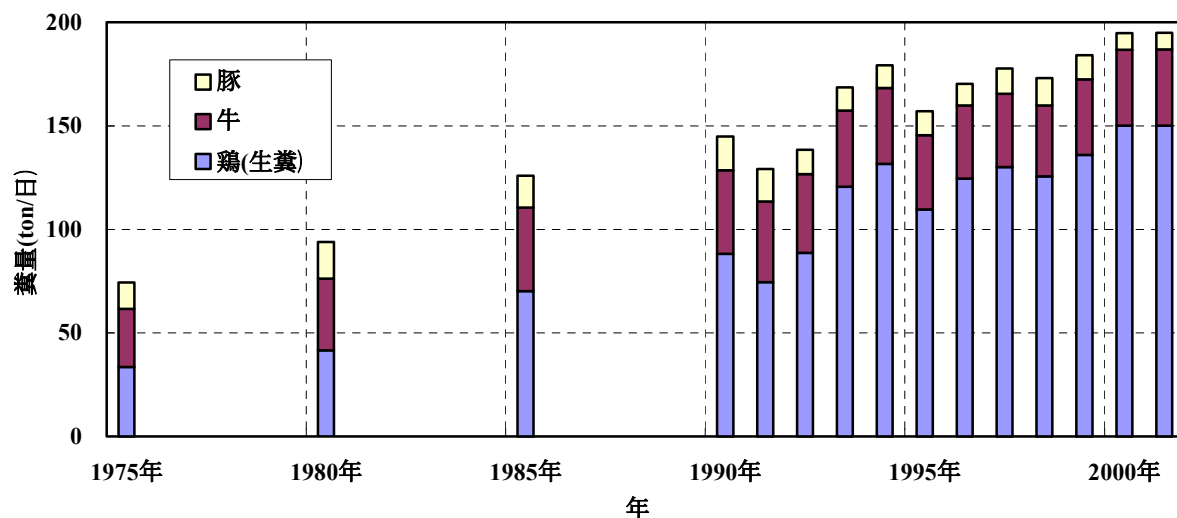


図-7 美々川上流域における家畜糞発生量（計算値）

しかし 2001 年頃から硝酸窒素イオン濃度の上昇は鈍化し、特に ST.1 では低下傾向にある。これは 2001 年に「高度醗酵肥料 駒里生産センター」が竣工したためと推定される。この施設は、いわゆる「家畜糞規制法」施行に対応して、環境対策特別補助金の助成を受け、建設費 18 億円で建設され、鶏糞のみの処理施設としては日本最大規模を誇る。採卵鶏 70 万羽、育成鶏 19 万羽から排出される鶏糞を合計 46.8 t/日処理しており、醗酵鶏糞として製品化している。すなわち、2001 年からは発生鶏糞量の約 40%が処理されたことになる。さらに 2004 年からは残りの業者も独自に処理施設を完成させたといわれており、鶏糞については現在ほぼ 100%の処理率に達したものと推定される。

このように、美々川の水環境の変化は、2001 年頃を境界として 2 つのステージに分けることが出来る。すなわち 1980 年代から直線的に硝酸窒素イオン汚染が悪化していた 2000 年頃までを第 1 ステージとすれば、2001 年以降の第 2 ステージでは汚濁源対策の効果により、硝酸窒素イオン汚染が改善に向いつつあるといえよう。現在、硝酸窒素イオンの汚染は総じて改善傾向にあるが、未だに高い濃度レベルが維持されており、後述するように依然として濃度上昇が継続している湧水もある。また近年、特に上流部で湧水量や河川流量の減少、クサヨシの繁茂、湧水の溶存酸素濃度低下など新たな問題が次々に明らかになってきており、水環境保全上の課題が山積している¹⁾。

(2) 硝酸窒素イオンの安定同位体比測定の意義について

自然界に存在する多くの元素は質量が異なる 2 種類以上の安定同位体を持っており、窒素元素にも¹⁵N と¹⁴N の 2 種類の安定同位体が存在する。

近年、質量分析計による迅速な同位体の定量技術が開発され、多くの物質の窒素同位体の測定が行われた結果、自然界に存在する物質中の¹⁵N と¹⁴N の存在比（存在割合）が物質によって異なっていることが明らかとなった。試料の窒素安定同位体比は、大気中の窒素ガスの¹⁵N と¹⁴N の存在比を標準として、次式により千分率（‰）で表される。これを $\delta^{15}\text{N}$ 値という。

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) \text{ 値} = \left[\frac{\left(\frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}} \right)_{\text{試料}}}{\left(\frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}} \right)_{\text{大気}}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\text{ここで } \left(\frac{{}^{15}\text{N}}{{}^{14}\text{N}} \right)_{\text{大気}} = 0.365/99.635 = 3.663 \times 10^{-3}$$

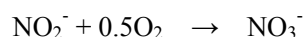
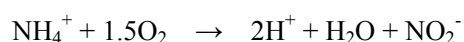
一般に窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、無機物質で小さな値を示し、有機物質では大きな値を示すという特徴がみられるが、物質の生成過程等により $\delta^{15}\text{N}$ 値は大きく異なり、それぞれの窒素供給源に対しほぼ一定の値を示す。このことから水中の窒素化合物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の値によって窒素供給源の推定が可能となる。文献によれば、降水で-8～2‰、化学肥料で-7.4～6.8‰、家畜糞尿で 10～22‰、下水処理水で 8～15‰等の値が報告されている^{3)～8)}。また安定同位体比は環境中で様々な要因によって変化する。窒素の安定同位体比は、硝化、脱窒、窒素固定などによって重い同位体¹⁵N が分別されるため、値が増加することが知られている⁹⁾¹⁰⁾。したがって環境水中の $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化から、水中の窒素が関与している現象を推定することが可能となる。

(3) 鶏糞中窒素の存在形態と無機化

ここでは美々川の硝酸窒素イオンの主たる汚染源と考えられる鶏糞について、その窒素の供給メカニズムについて述べておく。

鶏糞は他の家畜糞と比較して、速効性の窒素成分を多く含むのが特徴である。ヒトは窒素を尿素として体外に排泄するが、鶏は窒素を尿酸 ($C_5H_4N_4O_3$) として排泄する。尿酸は新鮮鶏糞全窒素の約半分を占め^{11) 12)}、土壤中において微生物（ウリカーゼ生産細菌）の作用によって、アラントイン ($C_4H_5N_4O_3$)、アラントイン酸 ($C_4H_7N_4O_4$)、尿素 ($(H_2N)_2C=O$)、アンモニア (NH_4) の順に速やかに分解されていく^{13)~15)}。この一連の反応の速度は大きく、鶏糞が速効性窒素肥料として有効な原因である。しかしアンモニアは堆積や貯蔵中に大気中に気散し、これによる窒素損失は10~80%に達するという報告もあり¹⁶⁾、鶏糞の窒素含量はその管理方法によって変化し、必ずしも一定ではない¹²⁾。

また生成したアンモニアは、下記の反応式により土壤中あるいは水中で亜硝酸窒素イオンを経て硝酸窒素イオンにすみやかに硝化されていく。



以上のように、流域内に負荷された鶏糞中の窒素化合物は、土壌や水中で分解・硝化され硝酸窒素イオンとなり、それが帯水層である Spfa 層に達し、さらに地下水流に乗って源頭部まで輸送され湧出するものと考えられる。一連のプロセスをまとめると図-8 のようになる。

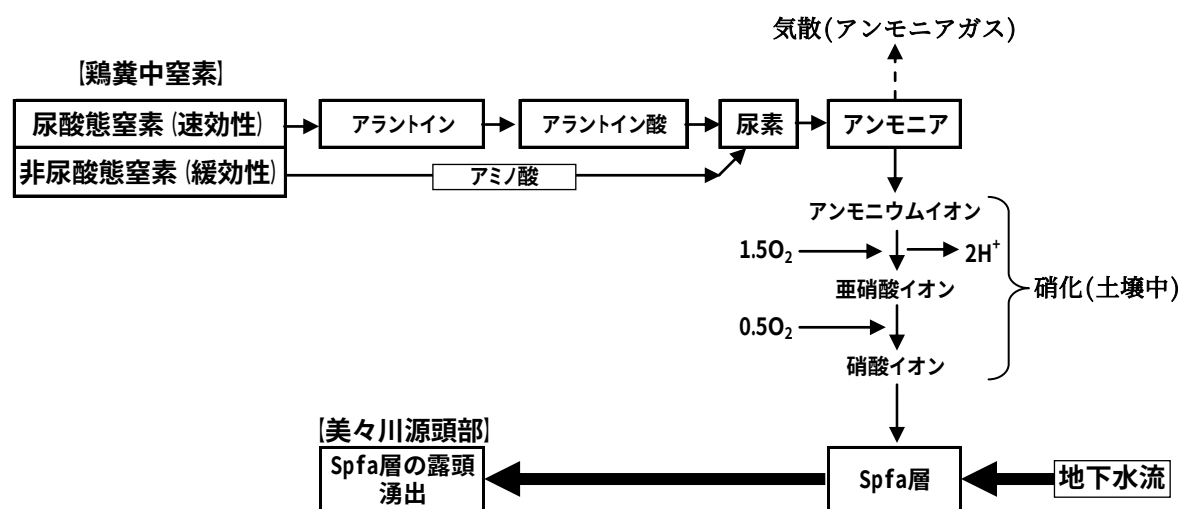


図-8 鶏糞中窒素の分解と変化プロセス

5. 結果および考察

(1) 美々川左源頭部湧水の窒素安定同位体比について

左源頭部に 20 ヶ所以上散在する湧水の水質は一様ではなく、地点による濃度変化が大きい。代表的な湧水点計 9 地点について硝酸窒素イオンの安定同位体比を測定した。結果を図-9 に示す。図中には硝酸窒素イオン濃度も同時に示した。KO-6A から S 地点はわずか 150m 程度の距離しかないが、両成分とも地点によって大きく違う。湧水の $\delta^{15}\text{N}$ 値は約 11～19‰ の範囲にあり、この値から硝酸窒素イオンは家畜糞に由来していると判断される。

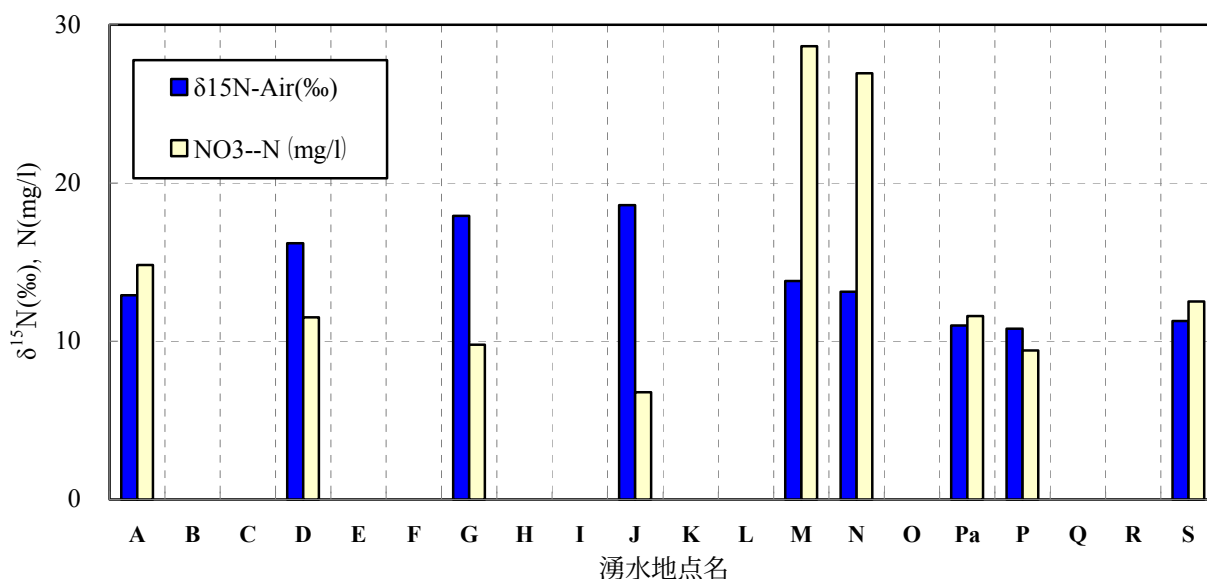


図-9 左源頭部湧水の $\delta^{15}\text{N}$ 値と硝酸窒素イオン濃度

硝酸窒素イオン濃度と $\delta^{15}\text{N}$ の関係を検討するために図-10 のように $\delta^{15}\text{N}$ との相関関係をとると、図中に示したような以下の三つのグループに分けられる。

- ・ Group I (KO-6D, G, J 地点) ; $\delta^{15}\text{N}$ 値が 16‰ 以上の高い値を示す。
- ・ Group II (KO-6M, N 地点) ; $\delta^{15}\text{N}$ 値は Group I より小さいが、硝酸窒素イオン濃度が 25～30mg/l と極めて高い値を示す地点。
- ・ Group III (KO-6P, Pa, S, A 地点) ; Group I, II と比較して、硝酸窒素イオン濃度、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が共に低い地点。

また各湧水地点の過去の硝酸窒素イオン濃度の経年変化を、上記の Group 別に示すと図-11～13 が得られる。すなわち；

- ・ Group I (KO-6D, G, J 地点) ; 最近約 5 年間で急速な濃度低下が観測されている。
- ・ Group II (KO-6M, N 地点) ; 現在も濃度増加が継続している。
- ・ Group III (KO-6P, Pa, S, A 地点) ; 濃度変化が不規則であるが長期的には、頭打ちあるいは微減の傾向にある。

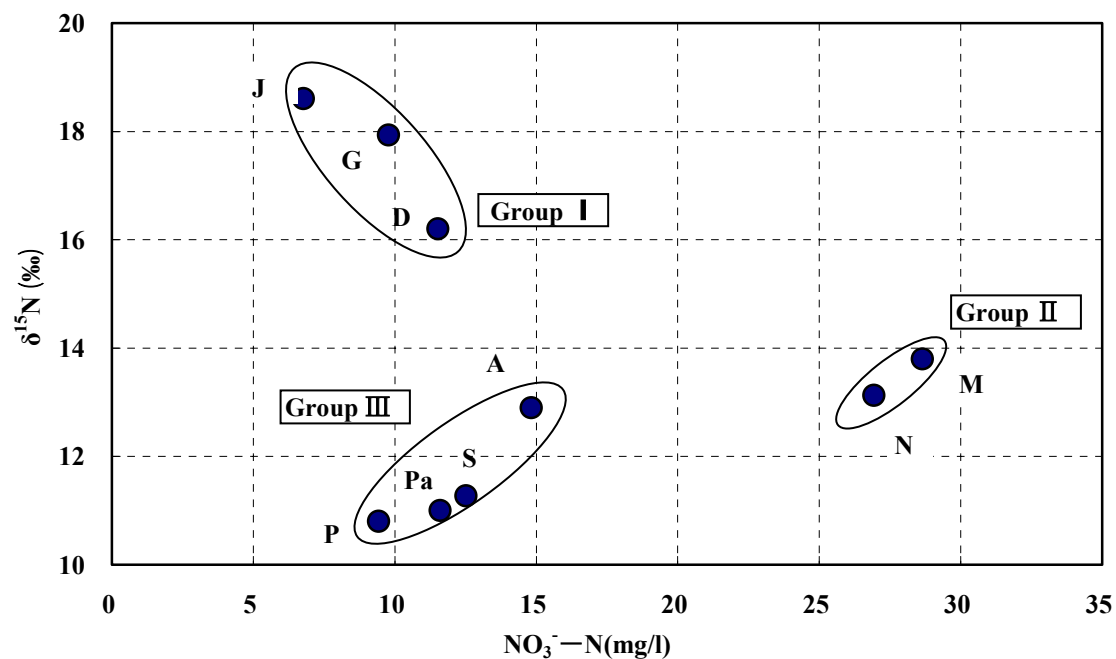


図-10 左源頭部湧水の硝酸窒素イオン濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係

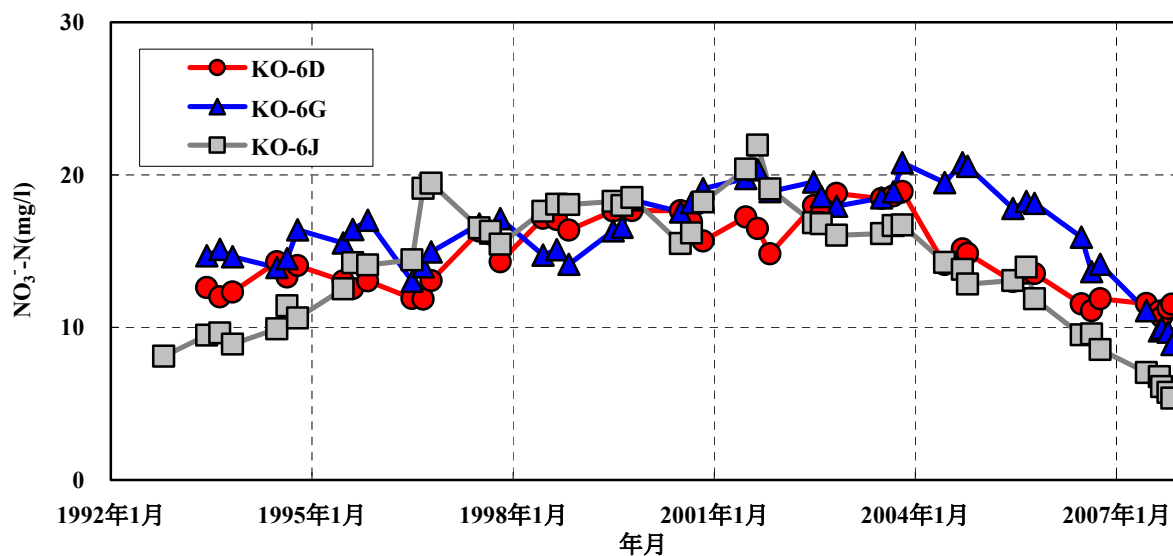


図-11 湧水中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 濃度の経年変化 (Group I)

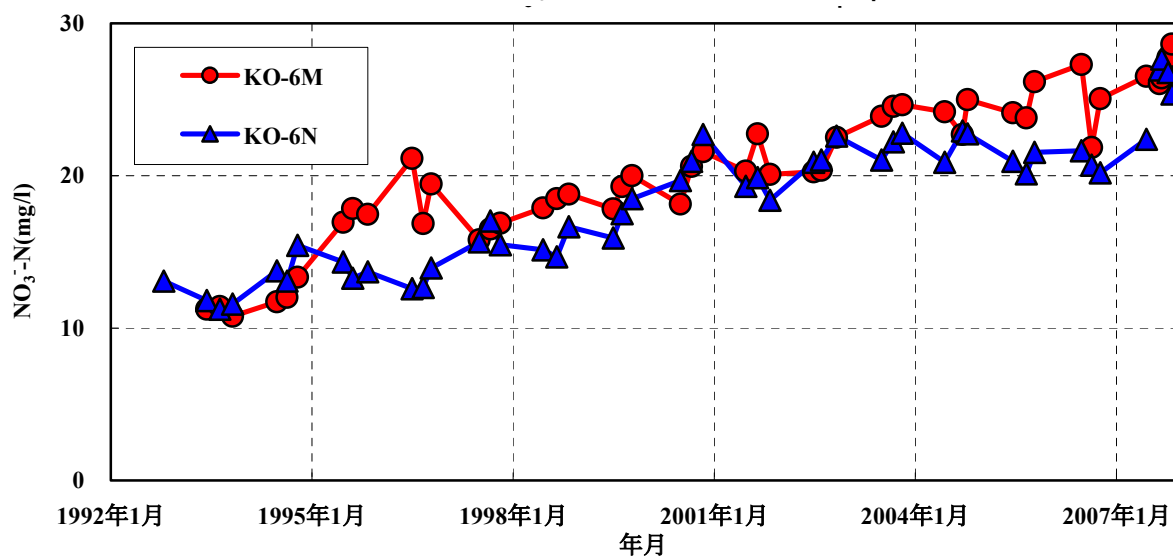


図-12 湧水中 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 濃度の経年変化 (Group II)

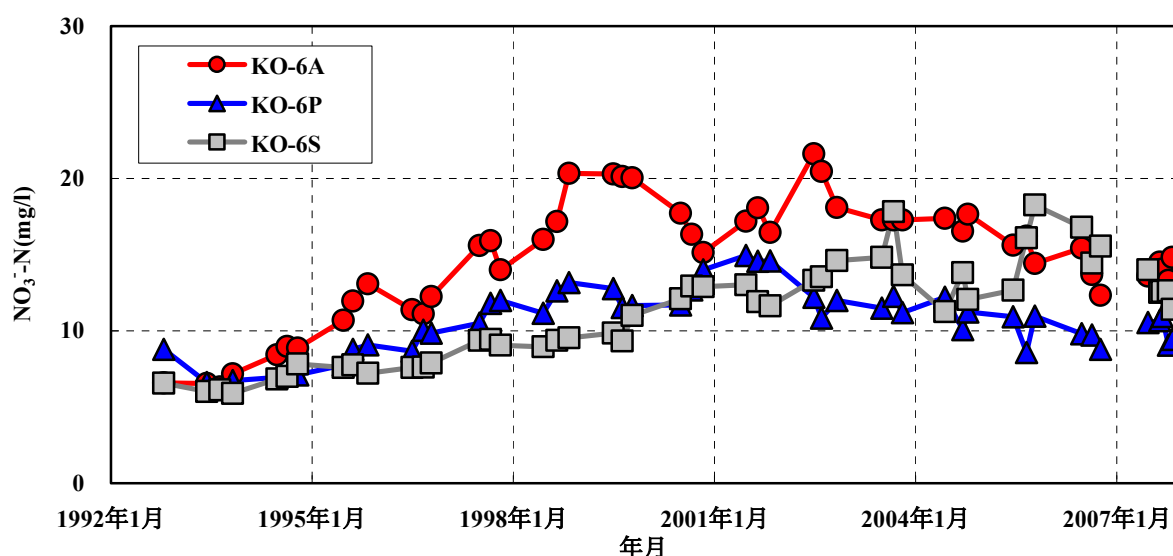


図-13 湧水中 NO₃⁻-N 濃度の経年変化 (Group III)

このように各湧水の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、過去の硝酸窒素イオン濃度の変化の履歴と関係している。すなわち硝酸窒素イオンの濃度低下が顕著な湧水ほど、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は大きくなるようである。この原因について次に考察してみる。

先に述べたように、鶏糞が流域内で野積みあるいは素掘り処分された場合、まず主として尿酸からなる速効性窒素成分がアンモニアに分解される。アンモニアの一部は気散するが、残りは硝酸窒素イオンに硝化される。この気散と硝化において同位体分別が行われるため、投棄後時間が経過した鶏糞ほど $\delta^{15}\text{N}$ 値は上昇すると考えられる。新鮮な鶏糞が継続して投棄される場合は、比較的小さな $\delta^{15}\text{N}$ 値を持つ窒素の供給により $\delta^{15}\text{N}$ 値の上昇は抑制されるが、投棄が中止された場合、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は同位体分別により次第に上昇していくものと推定される。Group I に分類された湧水の硝酸窒素イオン汚染が、鶏糞処理施設の竣工によって改善されたと仮定すると、投棄の中止により硝酸窒素イオン濃度は低下するが、アンモニアの気散などによって $\delta^{15}\text{N}$ 値は増加すると考えられる。また Group II については、未だに投棄が続いているか、あるいは流域内に大量の残留量がある可能性が高い。Group III については硝酸窒素イオン汚染は徐々に改善に転じ、 $\delta^{15}\text{N}$ は今後上昇すると推定される。

鶏糞の尿酸由来のアンモニア生成量は、鶏糞の管理方法により異なり、かつ投棄処分後も刻々と変化すると考えられる。また尿酸以外の遅効性窒素の分解速度も明らかではなく、今後ともモニタリングの継続とデータの集積が必要である。左源頭部湧水の硝酸窒素イオン濃度の予測は、美々川流域の水質保全上極めて重要な課題である。しかし複雑な地層と地下水流、点在する汚染源、水収支把握の困難さなど、湧水の水質に関与する様々な現象や調査手法上の難しさが、水質解析・予測の障壁となっていた。本研究の結果から、安定同位体比を測定することによって、環境中での挙動の履歴を推定できる可能性が高いため、新たな水質指標として有用であることが明らかになった。

(2) 美々川河川水の窒素安定同位体比

図-14 は ST.1 から美々橋までの美々川上流部の調査地点について、硝酸窒素イオン濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係を示したものである。前述のように、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は左源頭部上流部の湧水で高いため、その直下流に位置する ST.1 で 13.7 (‰) の最も大きな値をとる。その後 $\delta^{15}\text{N}$ 値が低い湧水が合流するため ST.2 では値は小さくなり、さらに $\delta^{15}\text{N}$ 値が低い (10.9‰) 南側支川の ST.21 が合流し、ST.3 では 12.4 (‰) まで低下する。ST.2 と ST.21 の水質と流量の調査結果から、ST.3 における $\delta^{15}\text{N}$ と硝酸窒素イオン濃度を計算により求め、ST.3 の実測値と比較すると表-1 のようになり、ほぼ一致する。すなわち ST.3 までは硝酸窒素イオンの収支が合っていることが確認された。

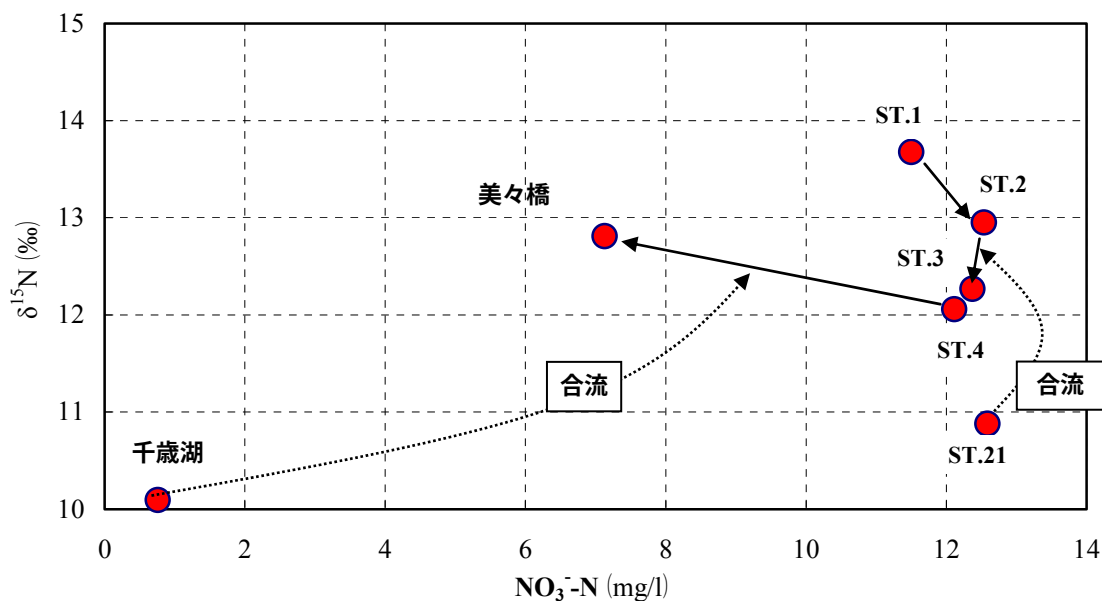


図-14 美々川の硝酸窒素イオン濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係

表-1 計算値と実測値の比較 (ST.3)

項目	計算値	実測値
$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	12.22	12.27
$\text{NO}_3^- - \text{N}$ (mg/l)	12.55	12.37

2007 年 8 月 22 日

ST.4 の $\delta^{15}\text{N}$ 値と硝酸窒素イオン濃度は ST.3 と大きな違いはないが、美々橋では、千歳湖流出水に代表される硝酸窒素イオン濃度の低い右源頭部支川が合流するため、硝酸窒素イオン濃度は ST.4 の半分近くまで低下する。しかし $\delta^{15}\text{N}$ 値については、ST.4 と比較して約 0.7‰ 上昇していることが注目される。右源頭部の $\delta^{15}\text{N}$ 値と硝酸窒素イオン濃度は低く、また美々橋の流量に対する寄与率は 30% 程度と考えられるため、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は減少するはずである。ST.3 から美々橋の間は、バイカモやクサヨシなどの水中植物の現存量が極めて多く、流量収支が合わないため、収支計算による確認は出来ないが、 $\delta^{15}\text{N}$ 値の上昇という予想外の結果となった。この原因としては、水中植物による硝酸窒素イオンの利用、河床での脱窒などによる同位体分別が考えられる。美々川の高濃度の硝酸窒素イオンが水中植物の繁殖に与える影響、あるいは植物による硝酸窒素イオンの除去などの点については可能性は議論されてきたが、データとして確認されていない。本研究の結果は、その解明の第一歩となる可能性がある。今後の課題としたい。

6. おわりに

美々川左源頭部湧水および美々川上流部河川水を対象に硝酸窒素イオンの安定同位体比を測定し、硝酸窒素イオンの起源と環境中の挙動について検討した。その結果、美々川左源頭部湧水群に含まれる高濃度の硝酸窒素イオンの起源は、鶏糞を主とする家畜糞であることが確認された。また硝酸窒素イオン汚染が改善しつつある湧水では硝酸窒素イオンの安定同位体比が大きな値を持つことが明らかになり、その値から今後の硝酸窒素イオン濃度変化の傾向を予測することができた。

美々川上流部の水生植物が大量に繁殖している区間では、硝酸窒素イオンの安定同位体比の上昇が観測された。これは窒素の植物体への吸収や脱窒などが原因である可能性が高いと推定された。

以上のように安定同位体比のデータを用いることによって、従来の水質調査では得られない貴重な情報を得ることが出来た。今後さらにデータを蓄積することが必要であるが、窒素の安定同位体比が水質の指標として重要な意味を持っていることが明らかになった。

参考文献

- 1) 北海道室蘭土木現業所: 美々川自然再生計画書, 第1章, 2007.
- 2) 北海道開発局石狩川開発建設部: 千歳川放水路計画に関する環境調査結果
- 3) 公害研究対策センター(環境省水環境部地下水・地盤環境室監修): 硝酸性窒素による地下水汚染対策の手引き, 2002.
- 4) 熊本県保健環境科学研究所: 「硝酸性窒素による地下水汚染機構解明」調査報告書, 2002.
- 5) Kendall, C.: Tracing nitrogen sources and cycling in catchments, In "Kendall, c. and McDonnell, J.J. (Eds), Isotope Tracers in Catchment Hydrology", 519-576, 1998.
- 6) Kreitler, C.W. and Jones, D.C.: Natural soil nitrate: The course of the nitrate contamination of ground water in Runnels country, Texas. Ground Water, 13, 53-61, 1975.
- 7) Spalding, R.F., Exner, M.E., Lindau, C.W. and Eaton, D.W.: Investigation of sources of ground water nitrate contamination in the Burbank-Wallula area of Washington, U.S.A. J. Hydrol., 58, 307-324, 1982.
- 8) (社)日本水道協会: 水道における硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素対策の手引き, 2002.
- 9) 酒井均, 松久幸敬: 安定同位体地球化学, 東京大学出版会, 1996.
- 10) 永田俊, 宮島利宏編: 流域環境評価と安定同位体, 京都大学学術出版会, 2008.
- 11) Krogdahl, S. and Dalsgard, B.: Estimation of nitrogen digestibility in poultry, Content and distribution of major urinary nitrogen compounds in excreta. Poultry Sci., 60, 2480-2485, 1981.
- 12) 楠田安正, 茂角正延, 水落勁美: 採卵鶏由来鶏糞の窒素成分と窒素無機化率との関係, 日本土壌肥料学会誌, 73, NO.3, 263-369, 2002.
- 13) Volhardt/Schore: 現代有機化学(第3版), 化学同人, 753 p, 2004.
- 14) 高橋英一, 小西茂毅, 狭間顕一郎: 施用尿酸の植物による吸収利用について, 日本土壌肥料学会誌, 41, 107-113, 1970.
- 15) 清水幹夫, 川井光: 鶏糞からのアンモニア生成と制御, 畜産の研究, 52, 1264-1269, 1998.
- 16) Sims, J.T. and Wolf, D.C.: Poultry waste management, Agricultural and environmental issues. Adv. Agron., 52, 1-83, 1994.