

硝酸性窒素発生源における窒素安定同位体比の特性

大和田茂人 高津有美*¹ 福田行剛*² 山竹定雄

Characterization of Nitrogen Stable Isotope Ratios at Different Kinds of Nitrate Nitrogen Sources

Shigeto OOWADA, Yumi KOUZU, Yukitake FUKUDA, Sadao YAMATAKE

The nitrogen stable isotope ratios at different kinds of nitrate nitrogen sources were measured and compared each other. Furthermore, those ratios in waters for public use such as rivers were measured and analyzed the characters of nitrogen discharged in the environment. The results were as follows.

1. For measuring $\delta^{15}\text{N}$ values, it was necessary to concentrate water samples so as to prevent $\text{NH}_4\text{-N}$ from volatilizing.
2. Industrial and domestic waste waters of biologic origin showed high $\delta^{15}\text{N}$ values, whereas chemical waste waters showed low $\delta^{15}\text{N}$ values.
3. The $\delta^{15}\text{N}$ values in streams were changed due to the statuses of land use and the types of business of the sources around the basins.

Keywords : Nitrogen stable isotope ratio, waters for public use, industrial waste water, domestic waste water

はじめに

硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素による地下水汚染が大きな問題として取り上げられてきている。地下水の汚染源あるいは供給源は農業系、畜産系、生活排水系、工場・事業場系、大気汚染系、自然系など多様で、それらが複合していることが多い。そのため、窒素源の由来を知ることができる窒素安定同位体比法は、従来のキーダイヤグラム法やヘキサダイヤグラム法と組み合わせることで、詳しい汚染源究明が可能となる。

窒素には ^{14}N と ^{15}N の二つの安定同位体が存在し、その大気中の存在比は99.635%と0.365%でほぼ一定であるが、物質により変化する。その変化は、重い窒素で構成される化合物と軽い窒素で構成される化合物では、その性質はほぼ類似しているが、移動速度、平衡定数、反応速度等にわずかながら違いが出る。そのわずかな変動をわかり易くするために、二つの安定同位体の比は、空気中の窒素の同位体比を基準とし、 $\delta^{15}\text{N}$ 値として千分率(‰:パーミル)で次式のように表される。¹⁾

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \left\{ \frac{R_{\text{試料}}}{R_{\text{大気}}} - 1 \right\} \times 1000$$

$$\text{※} R = \frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}}$$

$$R_{\text{大気}} = 0.365/99.635 = 3.663 \times 10^{-3}$$

また、自然あるいは人為的に合成された窒素化合物の同位体組成は、その生成過程等により大きく異なり、それぞれの窒素供給源に対しほぼ一定の値を示す。このことから窒素源の推定が可能となる。これを窒素安定同位体比法と言う。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^{2) 3)}。

先に、汚染源の $\delta^{15}\text{N}$ 値を挙げたが、工場・事業場系排水の報告がみられないので、今回基礎データの集積を目的に、工場・事業場系排水と生活排水の窒素安定同位体比($\delta^{15}\text{N}$ 値)を測定した。また、地下水では、水の流れと地上の窒素源からの流入の把握が困難であることから、流入による地下水の $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化と窒素源の $\delta^{15}\text{N}$ 値との関係がわかりづらい。そこで、まず水の流れや窒素の流入を直接観察できる水路で、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が窒素の流入に応じた変化を示すかの確認分析を実施したところ、若干の知見を得たので報告する。

愛媛県立衛生環境研究所 松山市三番町8丁目234番地

*¹現 西条地方局保健部生活衛生課

*²現 西条地方局保健部四国中央保健所衛生環境課

材料と方法

1. 試薬

(1)酸化銅, 還元銅, 錫箔

サンティス社製元素分析用試薬を使用.

(2)リン酸緩衝液

和光純薬製

リン酸水素ナトリウム

リン酸2水素ナトリウムを使用.

2. 試料

(1)水路水

県内の水田地帯を流れる農業用水路及び小河川から採取.

(2)事業場排水

水質汚濁防止法に基づく立入検査対象施設及び窒素, リン化合物排出量調査対象施設放流水.

3. 装置

(1)硝酸性窒素, 亜硝酸性窒素, アンモニア態窒素測定
ブラン・ルーベ社製AASC II オートアナライザーを使用.

(2)窒素安定同位体比測定

次に示す窒素安定同位体比分析装置を使用.

ア. 元素分析計

Termo Finigan社製FlashEA1112を使用.

イ. 同位体比質量分析計

Termo Finigan社製DELTA^{plus}XPを使用.

結果及び考察

1. 前処理法の検討

安定同位体比分析に必要な窒素量(錫カップ当たり窒素として80 μ g)を確保するため, 水試料は濃縮する必要があり通常, 前処理として窒素の濃縮には, ロータリーエバポレーターで濃縮を行ってきた. だが, 当研究所の高津ら⁴⁾の研究により, その方法が適用できるのは, 硝酸性窒素が多く含まれる検体に限られることがわかってきた. その原因として, 濃縮操作段階での同位体分別やアンモニア態窒素の揮散が考えられた. そこで, 考えられた方法が, リン酸緩衝液を濃縮時に添加しpHを弱酸性領域(pH5.8)に調整して濃縮する方法である. 本実験を始めるに当たりまず, リン酸緩衝液を添加したものと添加していないもので, 濃縮を行い, 水路水や事業場排水にはどちらが適当か検討した. 結果を図1に示す. 図1は, 全窒素に含まれるアンモニア態窒素の割合とリン酸緩衝液添加の有無による $\delta^{15}\text{N}$ 値の差の関係を示している.

緩衝液添加の有無により $\delta^{15}\text{N}$ 値には, 明らかな差が見られ, 緩衝液を添加したほうが高い $\delta^{15}\text{N}$ 値になる傾向が認められた. 全窒素のうちアンモニア態窒素の占める割合が大きい試料ほど緩衝液添加の有無の違いによる

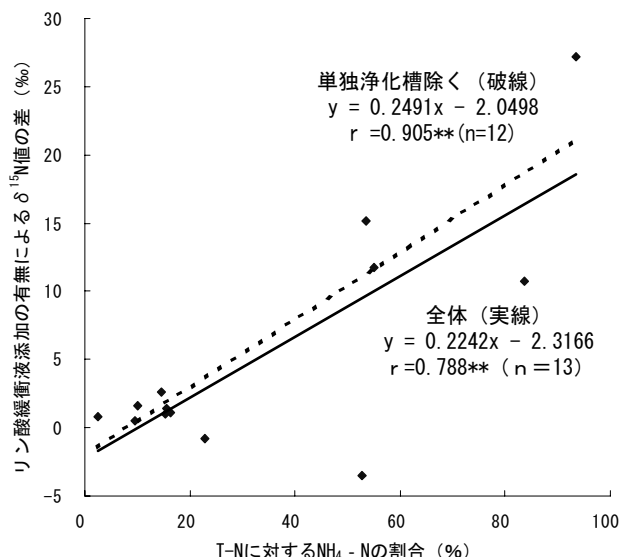


図1 NH₄-N割合と緩衝液による $\delta^{15}\text{N}$ 値の差の関係

$\delta^{15}\text{N}$ 値の差が大きく両者の間には, 99%の有意性で相関関係が認められた. なお, 単独処理浄化槽排水は人間のし尿処理排水であるという特異性から他の試料と区別すると, 両者の関係は更に強いものとなった.

このことから, アンモニア態窒素が多い試料ではアンモニア態窒素の揮散を防止するような濃縮法を取らないと真の $\delta^{15}\text{N}$ 値が得られないことを示唆するものであった. 以上の結果を踏まえ本研究では, アンモニア態窒素が多い検体では, リン酸緩衝液を添加して濃縮を行ったデータを採用した.

2. 工場・事業場系排水及び生活排水の $\delta^{15}\text{N}$ 値

工場・事業場として食品製造業, 飲食店, 繊維業, 製紙業, 生活排水として浄化槽放流水, 下水及びし尿処理場放流水の各種可溶性窒素の濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した. 図2に示すように, $\delta^{15}\text{N}$ 値は食品製造業, 飲食店, 製紙業において8‰以上の値となり, 唯一繊維業は, 1.67‰と低い値を示した. 浄化槽放流水及び下水, し尿処理場放流水の $\delta^{15}\text{N}$ 値の値も8‰以上の値であった. $\delta^{15}\text{N}$ 値は大気を基準としているため, 大気窒素を工業的に固定すると低く, 一方動物体内では代謝による同位体分別, あるいは排泄後のアンモニアの揮散, 脱窒などにより, 動物の糞尿は高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を示すことが知られており³⁾, 今回の結果と一致した. 今回特に, 飲食店2や単独浄化槽, し尿処理場の排水は, 高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を示している. このことを図3の可溶性窒素の各成分から考えると, 飲食店2や単独浄化槽はアンモニア態窒素が多く硝化が不十分であることを示しアンモニア態窒素の揮散が考えられ, 一方, し尿処理場では硝酸性窒素がほとんどを占めており硝化, 脱窒が進んでいることを示していることから, 同位体分別によってより高い $\delta^{15}\text{N}$ 値を示した可能性が考えられる.

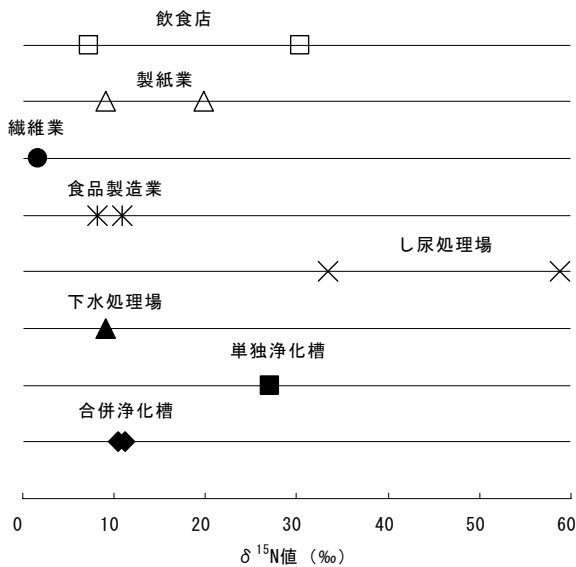


図2 各窒素源の $\delta^{15}\text{N}$ 値

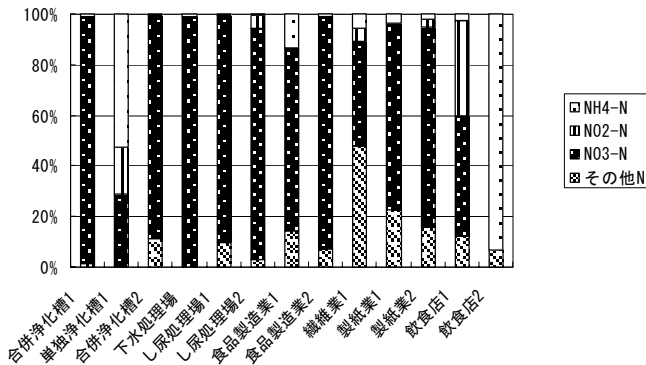


図3 可溶性窒素中の各成分割合

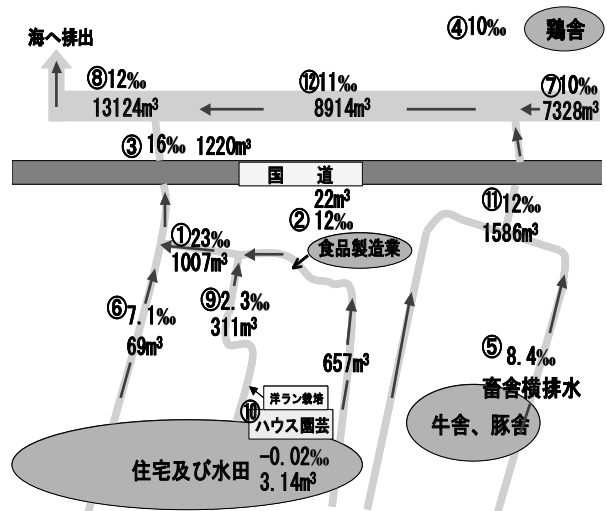


図4 水路図 ($\delta^{15}\text{N}$ 値と水量 $\text{m}^3/\text{日}$)

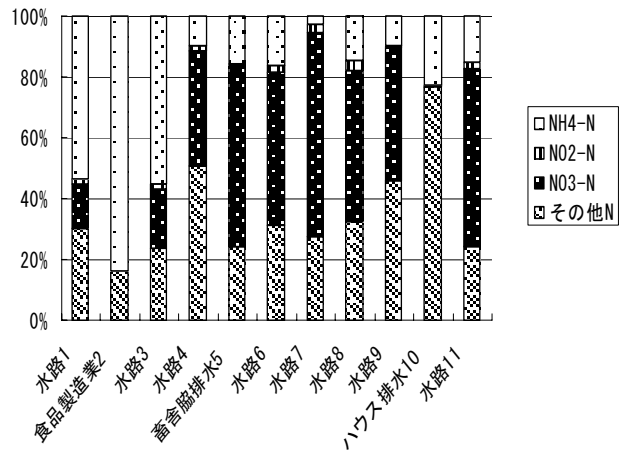


図5 可溶性窒素中の各成分割合

3. 環境中に排出された窒素の挙動について

(1) 窒素源に応じた $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化

水の流れと窒素の流入が直接観察できる水路で、 $\delta^{15}\text{N}$ 値が窒素源に応じた変化を示すかの確認を行った。調査場所は、国道沿いのA市のB地区である。採水地点と周辺の窒素源を図4に示す。ここは、養鶏、牛豚舎、食品製造業、住宅、ハウス園芸（洋ラン）など窒素源となりうる排出源が混在する。国道をはさんで左下が住宅及び水田、右下が牛豚舎地区、右上は、鶏舎地区となっていた。そこで、水路の1日あたりの流量と流れを調べ、可溶性窒素の各成分と $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定した。

また、窒素源となりうる排水として、上に挙げた窒素源から直接もしくは、近傍の水路から採水し、可溶性窒素の各成分と $\delta^{15}\text{N}$ 値を調べた。図5は、可溶性窒素の各成分の結果を示す。各成分は、それぞれの水路の特徴を示した。食品製造業排水が流入している水路1, 3では、この排水の影響からアンモニア態窒素の割合が高く、成

分割合から見ても食品製造業排水の流入を示した。畜舎横の水路5と水路11は、汚染源が見られない水路6と比べて少し全窒素濃度が高いが、畜舎排水の特徴であるアンモニア態窒素は、含まれておらず、適正な処理がされていると思われる。

次に、安定同位体比では、ハウス排水が流入する水路9は、流入していない水路6と比べ2.3%と低く、化学肥料の $\delta^{15}\text{N}$ 値が $-7.4\sim-6.8\%$ と言う報告²⁾³⁾を踏まえると、ハウス排水の化学肥料の影響を示したと言える。食品製造業の排水が流入した水路1では、23%、水路3では、16%と高い値を示した。しかし、食品製造業排水の $\delta^{15}\text{N}$ 値は12%であることから、食品製造業排水の影響もあるものの他の窒素源もありうることを示している。畜舎横の水路5, 11では、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は8.4%、12%であった。家畜糞尿の $\delta^{15}\text{N}$ 値が10~22%という報告²⁾や23.5%と言う報告を³⁾を踏まえると水路11においては畜舎からの漏出も想定されるが、畜舎近傍の水路である水路5の

$\delta^{15}\text{N}$ 値が8.4%であることを考えると、ほとんどの畜舎排水が適正処理されていると思われる。結果として、可溶性窒素の各成分からわかる水路の特徴と、 $\delta^{15}\text{N}$ 値からわかる水路の特徴とがある程度一致したといえる。

(2) 窒素量に応じた $\delta^{15}\text{N}$ 値の変化

$\delta^{15}\text{N}$ 値の変化が、窒素量に基づいて変化しているかを見るために、水路12と水路3の $\delta^{15}\text{N}$ 値とD-N濃度の実測値から、合流地点である水路8のD-N濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値の計算値を求め比較してみた。

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \{ (R_{\text{試料}} / R_{\text{大気}}) - 1 \} \times 1000 - \text{①}$$

$$R_{\text{試料}} = (\delta^{15}\text{N} \times 0.001 + 1) \times R_{\text{大気}} - \text{②}$$

式①を変形し、式②を導く。合流地点の水路8の $\delta^{15}\text{N}$ 値を求めるためには、それぞれ支流地点の存在比を式②から求める必要がある。

$$R_{\text{水路12}} = 10.7$$

$$R_{\text{水路3}} = 22.3$$

これらの値から、水路8の存在比を求める。

$$R_{\text{合流水路8}} = R_{\text{支流水路12}} \times (\text{支流水路1のD-N (mg)} / \text{合流水路のD-N (mg)}) + R_{\text{支流水路3}} \times (\text{支流水路3のD-N (mg)} / \text{合流水路のD-N (mg)}) - \text{③}$$

$$R_{\text{合流水路8}} = 0.003704835$$

よって、この値を式①に当てはめると合流水路8の $\delta^{15}\text{N}$ 値が求めることができる。結果を表1に示す。

表1 水路8における実測値と計算値

	実測値	計算値
D-N (mg/L)	3.35	3.45
$\delta^{15}\text{N}$ 値 (‰)	11.9	11.4

全可溶性窒素で、実測値が、3.35mg/Lと計算値が3.45mg/Lとほぼ一致した。同様に、 $\delta^{15}\text{N}$ 値においても11.9‰と11.4‰とほぼ一致したと言える。つまり、流速が早く調査場所の狭い窒素の形態の変化が無視できる範囲においては、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は、汚染源に基づいた変化を示すことを示した。

まとめ

1. $\text{NH}_4\text{-N}$ が多い試料ほど、真の $\delta^{15}\text{N}$ 値を得るためには、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の揮散を防止する濃縮方法を取る必要がある。
2. 工場・事業場系排水や生活排水においても、窒素源が生物由来の $\delta^{15}\text{N}$ 値は高く、化学薬品由来の $\delta^{15}\text{N}$ 値は低いことが確認された。
3. 小河川及び水路の $\delta^{15}\text{N}$ 値は、周辺の土地利用状況や窒素源に応じて変化した。そして、その挙動は、流入する窒素量に基づいていることが確認された。

文 献

- 1) 新井秀子ほか：「安定同位体を利用した河川浄化機能の評価」環境科学会誌，5（4），249-258（1992）
- 2) 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平成14年3月25日発行
- 3) 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
- 4) 高津有美ほか：「窒素の形態による安定同位体比への影響について」第19回全国環境研究所交流シンポジウム