

付着藻類の窒素安定同位体比からみた天竜川水系の窒素の起源

戸田任重・山崎未月・沖野外輝夫

信州大学理学部物質循環学科

Nitrogen Sources estimated from Nitrogen Stable Isotope Ratio of Periphyton in the Tenryu River

Hideshige Toda, Mizuki Yamazaki, Tokio Okino

Department of Environmental Sciences, Faculty of Science, Shinshu University

Key Words: Nitrogen, Stable isotope ratio, Periphyton, the Tenryu River
窒素、安定同位体比、付着藻類、天竜川

はじめに

河川には流域から様々な物質が水とともに多量に流れ込む。窒素に関してみると、降水、土壌、肥料、畜産廃棄物、人し尿、家庭雑排水に由来する窒素が流入している。これらの流入窒素は、河川水質に影響を及ぼし、またそこに生息する生物に利用されている。河川水質の維持管理、およびその改善のためには、それらの窒素の起源を特定することが重要である。

流域から河川に流入した窒素は、河川水中では混ざり合って、懸濁態、硝酸態、アンモニア態、溶存有機態などの形態で存在する。一方、窒素には¹⁴Nと¹⁵Nの安定同位体が存在し、それらの存在比は窒素源によりわずかにしかし確実に異なる。窒素安定同位体比の変動幅はわずかなため、通常、大気中の窒素の同位体比を基準にして、以下のような $\delta^{15}\text{N}$ 値として千分率(‰)で表される。

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

ここでRは¹⁵N/¹⁴N比である。

例えば、化学肥料由来の $\delta^{15}\text{N}$ 値は-3~+3‰の低い値を、人し尿・畜産廃棄物由来の $\delta^{15}\text{N}$ 値は+10~+20‰の高い値を、降雨由来の $\delta^{15}\text{N}$ 値は-15~+8‰の広い範囲を示すことが知られている(Macko and Ostrom, 1994)。また世界の土壌の $\delta^{15}\text{N}$ 値は多くが+2~+10‰程度である(米山・笹川, 1994)。

河川での一次生産者は付着藻類であり、付着藻

類は河川水から窒素をはじめとする栄養塩類を直接吸収している。Toda et al. (2001)は千曲川において、河床付着物(主に付着藻類)の窒素安定同位体比と、流域における窒素負荷源の中で下水・畜産廃棄物由来窒素の占める割合との間により相関関係があることを示した。すなわち、千曲川では流下にしたがい比較的高い窒素安定同位体比を有する下水・畜産廃棄物由来窒素の割合が増加し、それらを吸収した付着藻類の窒素安定同位体比が上昇していた。この結果は、付着藻類の窒素安定同位体比が河川流域の窒素起源のよい指標となりうることを示唆している。

そこで、天竜川水系における窒素の起源を探る目的で、2001年夏季に天竜川および諏訪湖への流入河川において、付着藻類を採集し、その窒素安定同位体比を測定した。

方法

2001年8月に諏訪湖の主な流入河川、横河川、砥川、上川、宮川において12地点、長野県内の天竜川本流7地点で付着藻類を採集した。付着藻類試料は、採集地点の微地形の影響を避けるため流速や水深の同じような場所から礫を採取し、礫表面の付着物を歯ブラシでこすり取って採集した。河川水は100mLポリビン(塩酸洗浄済)に採水した。

2001年9月は、天竜川水系健康診断の実施時に、諏訪湖流入河川において14地点、静岡県内も含む

天竜川本流・支流計 24 地点で市民のみなさんに付着藻類を採集していただいた。

試料は実験室に持ち帰った後、水試料はガラス濾紙 (Whatman GF/C) で濾過し、陰イオンをイオンクロマトグラフィー (DIONEX DX-120) で測定した。アンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) はインドフェノール法で、溶存態全窒素 (DTN) についてはペルオキシ二硫酸カリウム分解法で比色分析法により測定した。溶存態有機窒素 (DON) は溶存態全窒素から溶存態無機窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}, \text{NO}_2\text{-N}, \text{NH}_4\text{-N}$) を差し引いて求めた。

付着藻類試料は、水生昆虫を取り除いた後、 60°C で乾燥させた。本試料には、付着藻類のほか細菌やデトリタスも含まれる。窒素安定同位体比は元素分析計 (Flash EA1122) を接続した質量分析計 (Finnigan Mat Delta plus) を用いて測定した。ワーキングスタンダードとしてグリシン ($\delta^{13}\text{C}:-33.0\%$ 、 $\delta^{15}\text{N}:-0.2\%$) を用いた。

結果と考察

河川水中の窒素濃度

諏訪湖へ流入する主要河川の中で、山林を主とする集水域をもつ横河川、砥川では窒素濃度 (溶存態全窒素) は低い (図 1a)。また、流量の多い上川中大塩、六斗橋、宮川支流の中でも、農耕地のない原村上流や木船では窒素濃度は低い。一方、水田や畑地を流下する矢ノ口川、阿久川、弓振川では、窒素濃度は 2 mg N L^{-1} に達する。特に畑地の中を流れる矢ノ口川の窒素濃度は突出している。これらの地点では溶存態窒素の大部分は硝酸態窒素である。諏訪湖へ流入する中小河川では、落水川、新川、舟渡川等で窒素濃度がやや高く、これらの河川ではアンモニア態窒素も検出された (図 1b)。家庭雑排水や底泥からの溶出の影響が考えられる。

諏訪湖に端を発する天竜川の本流は、釜口水門直下で 1.2 mg N L^{-1} であり、その後流下にしたがいやや増加して 1.5 mg N L^{-1} 程度になる (図 1c)。天竜川では、硝酸態窒素に加えて溶存態有機窒素がみられる。これは、諏訪湖や天竜川本流、支流のダムで発生したプランクトン藻類に由来するものであろう。

付着藻類の窒素安定同位体比

諏訪湖へ流入する主要河川で採集された付着藻類

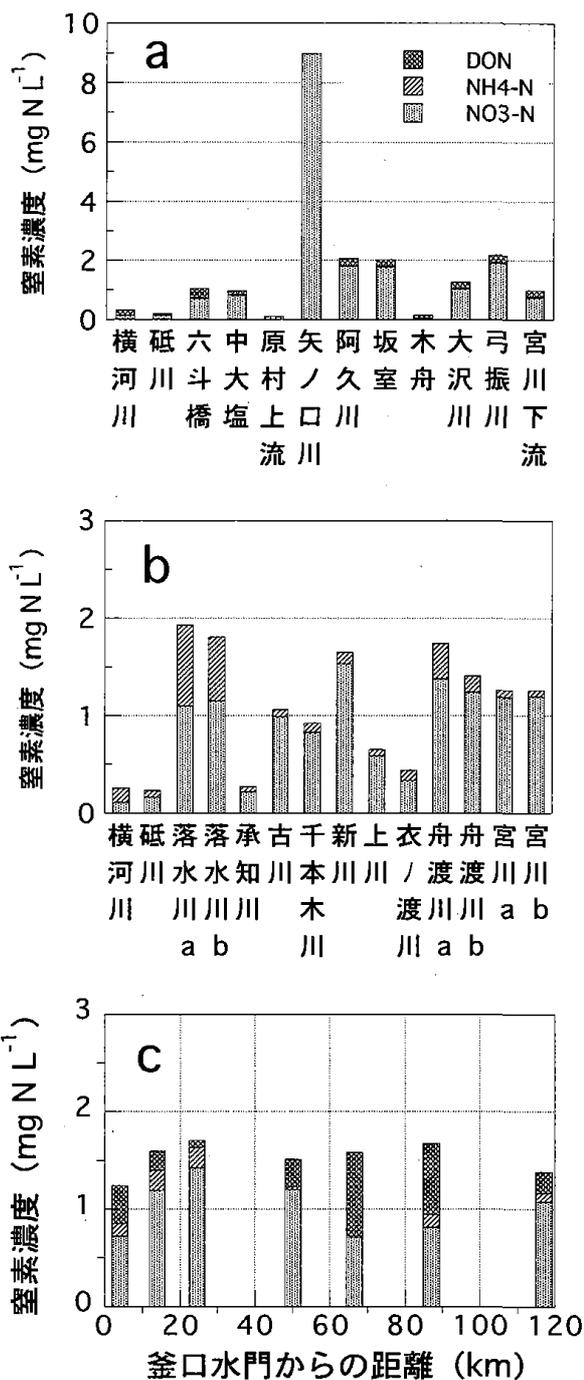


図1 天竜川水系における河川水中の窒素濃度
a: 諏訪湖流入河川 (2001年8月)、b: 諏訪湖流入河川 (2001年9月)、c: 天竜川本流 (2001年8月)

の窒素安定同位体比は、上川上流中大塩の+7.1%以外はすべて+4%以下であり全体的に低い値を示した (図 2a)。前述したように化学肥料由来の窒素の安定同位体比は+0%前後であることが知られており、矢ノ口川、阿久川、弓振川の比較的高い窒

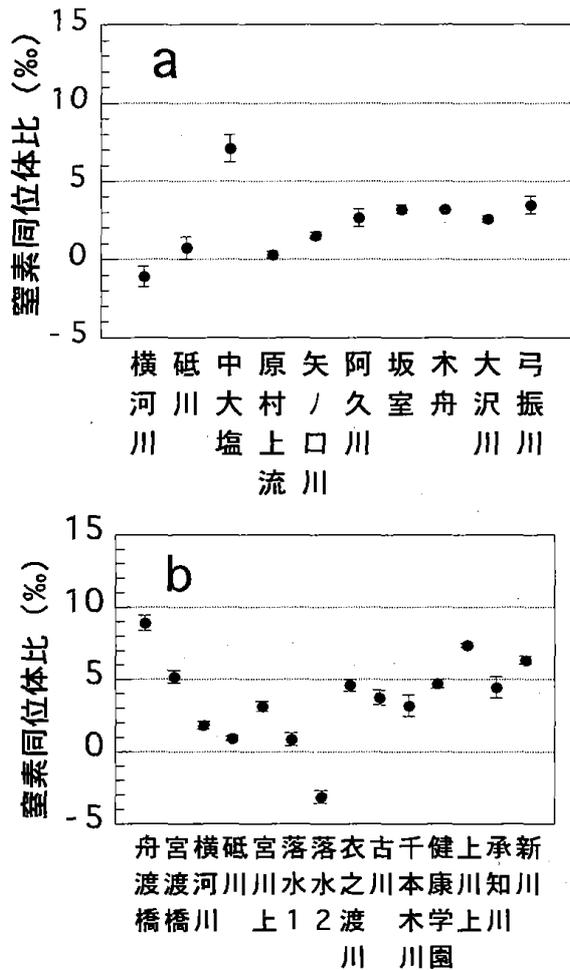


図2 諏訪湖流入河川における付着藻類の窒素安定同位体比 a: 2001年8月、b: 2001年9月

素濃度は化学肥料に由来していることが示唆される。今回の調査では山林が主な集水域の横河川、砥川、農耕地に入る前の原村上流でも付着藻類の窒素安定同位体比は低い値を示している。農耕地より上流の千曲川源流部でも付着藻類の窒素安定同位体比は低めの値を示した(椎名, 2002)。また、多摩川源流部でも河川水中の硝酸態窒素の安定同位体比は低いことが報告されている(熊沢ら, 2000)。これらのことから山林から流出する窒素の安定同位体比は+0‰前後であることが示唆される。この点はさらにデータを集めて検証していく必要がある。

上川上流の中大塩では、8月、9月の調査とも、付着藻類の窒素安定同位体比は+7‰の高い値を示した。この地点の上流にある白樺湖の下水処理場からの排水の影響が考えられる。

諏訪湖へ流入する中小河川の舟渡川や新川で採集された付着藻類の窒素安定同位体比は+5‰前後

のやや高めを示した(図2b)。これらの地点では、アンモニア態窒素も検出されており、家庭雑排水や嫌気的な底泥での脱窒の影響が考えられる。

天竜川本流の河床付着物の窒素安定同位体比は、釜口水門付近で+15‰と最も高く、25km 地点までに+5~+7‰まで急激に減少した(図3)。諏訪湖釜口水門直上では諏訪流域下水処理施設からの処理水が放流されている。下水処理水の窒素安定同位体比は+10~+20‰と高く(上村, 2001)、諏訪湖からの流出水中の窒素の安定同位体比も高いことが推察される。また、諏訪湖底泥では脱窒もみられ(沖野, 1990)、このことも窒素の安定同位体比を高める(Mariotti et al., 1988)。付着藻類の窒素安定同位体比からは、天竜川上流部 25km 付近までは、諏訪湖由来の窒素の影響が大きいことが示唆される。一方、天竜川支流の付着藻類の窒素安定同位体比は、支流ごとにさまざまであり、支流流域ごとに窒素負荷源が異なることを示している。+10.3‰と特異的に高い値を示した喬木村小川川(74.3 km 地点)には集落排水の処理施設がある。天竜川は、支流からの様々な安定同位体比を有する窒素を集めて流下することになる。

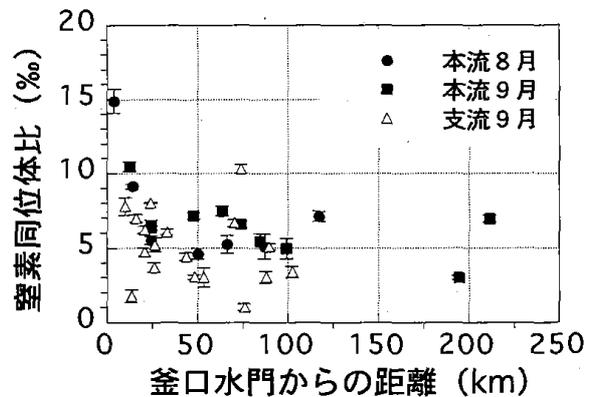


図3 天竜川における付着藻類の窒素安定同位体比

おわりに

付着藻類の生育期間は数週間であり、付着藻類の $\delta^{15}\text{N}$ 値はその間の河川水中窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値を平均している。その点では、河川水中の窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値が瞬間値であるのに対し、付着藻類の $\delta^{15}\text{N}$ 値はある期間の平均値を表していることになる。河川水中の窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値が、一時的な窒素流出等の影響を受けやすいのに対し、付着藻類の $\delta^{15}\text{N}$ 値はより長期的な窒素源の変化を反映していると考えられる。

参考文献

McClelland *et al.* (1997)とMcClelland & Valiela (1998) は、海洋沿岸域での窒素負荷と水生植物や浮遊藻類の $\delta^{15}\text{N}$ 値との関連を解析し、都市化にともなう下水負荷の増加により、それらの植物の $\delta^{15}\text{N}$ 値が上昇することを指摘した。しかし、水生植物の場合、水中だけでなく底質中からも栄養塩を吸収するため、その窒素同位体比の解釈は複雑になる。その点、付着藻類の栄養塩源は河川水のみであり単純な系を考えればよい。ただし、付着藻類の同位体比も、窒素源の $\delta^{15}\text{N}$ 値のほか、栄養塩吸収・同化の際の同位体分別、照度・流速や種組成の影響を受ける (MacLeod and Barton, 1998)。また、河川河床部では、脱窒が起きている可能性もある。脱窒の際には大きな同位体分別が起こり、残された硝酸態窒素の同位体比は上昇する。河川水中の窒素、あるいは付着物の窒素同位体比を解釈する際には、脱窒も念頭に置く必要がある。

河床付着物あるいは付着藻類の安定同位体比の利用は、測定手法上のメリットもある。河川水中の溶存態窒素を測定する場合、通常は濃縮処理を要する (熊澤ほか, 2000)。特に窒素濃度の低い河川水の場合は大量の試水の濃縮が必要である。それに対して、付着物の場合は、藻類によりすでに濃縮済みであり、有機物燃焼装置を接続した質量分析計で測定する場合には、前処理は試料の乾燥だけということになる。

付着藻類の窒素安定同位体比は、流域からの窒素源と密接に関連している。土地利用や人口、家畜飼養頭数などの統計資料に加えて、付着藻類の窒素安定同位体比を測定することで、流域の窒素負荷源のよりの確な特定が可能となろう。

謝辞

本研究は、2001年度信州大学学長裁量経費環境科学研究、『山岳地域を対象とする自然との共生を目的とした地域社会の持続的発展と環境保全に関する総合的研究 (山岳科学を目指して)』の中の分担課題「自然との共生を目的とした地域社会の持続的発展と環境保全に関する、物質循環、水環境とマネーフローからの研究 (分担代表: 沖野外輝夫)」として行われたものである。助成に対し謝意を表します。

熊澤喜久雄・山本洋司・朴光来・田村幸美, 2000. 多摩川流域における硝酸窒素濃度および $\delta^{15}\text{N}$ 値について. 土肥誌, 71: 216-224.

Macko, S. A. and N. E. Ostrom, 1994. Pollution studies using stable isotopes. In: K. Lajtha and R. H. Michener (Editors), *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Blackwell Scientific, Oxford, pp. 45-62.

MacLeod, N. A. and D. R. Barton, 1998. Effects of light intensity, water velocity, and species composition on carbon and nitrogen stable isotope ratio of periphyton. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 55: 1919-1925.

Mariotti, A., A. Landreau, and B. Simon, 1988. ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1869-1878.

McClelland, J. W., I. Valiela, and R. H. Michener, 1997. Nitrogen-stable isotope signatures in estuarine food webs: A record of increasing urbanization in coastal watersheds. *Limnol. Oceanogr.*, 42: 930-937.

McClelland, J. W., and I. Valiela, 1998. Linking nitrogen in estuarine producers to land derived sources. *Limnol. Oceanogr.*, 43: 577-585.

沖野外輝夫, 1990. 諏訪湖-ミクロコスモスの生物-、八坂書房、東京

椎名未季枝, 2002. 千曲川における河床付着物の窒素安定同位体比. 2001年度信州大学理学部物質循環学科卒業論文

Toda, H., Uemura, Y., Okino, T., Kawanishi, T. and Kawashima, H., 2001. Use of stable nitrogen isotope ratio of periphyton for monitoring nitrogen sources in a river system. *Proceedings of the 1st IWA Asia-Pacific Regional Conference (Asian Waterqual 2001), Part I Oral Presentation*, 373-378.

上村由加里, 2001. 千曲川における河床付着物の窒素安定同位体比と窒素汚染. 信州大学大学院 2000年度修士論文

米山忠克・笹川英夫, 1994. 土壌-植物系における炭素、窒素、酸素、水素、イオウの安定同位体自然存在比: 1987年以降の研究の進歩. 土肥誌, 65: 585-598.