

小川原湖及び流入河川の水試料並びに 植物試料の窒素安定同位体比分析

秋元 啓*・田名部菜摘**・村中 健***

要 約

小川原湖は年々水質が悪化して、湖からの水産物の水揚げ高は減少してきている。そこで、湖の水汚染を調べるために、湖水及び流入河川の硝酸態窒素濃度、窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) 及び採取地点近くに生育しているイネ科植物の $\delta^{15}\text{N}$ が調べられた。これまでの結果と同様に、湖水の硝酸態窒素濃度は流入河川と比べて減少し、 $\delta^{15}\text{N}$ 値は増加することを確認した。湖の六ヶ所村側及び姉沼側で採取した植物試料の $\delta^{15}\text{N}$ はこれらの場所で採取した水試料の $\delta^{15}\text{N}$ より高かった。このことはこれらの地点で一時期、湖水の $\delta^{15}\text{N}$ 値が高い時期があったことを示すと考えられる。

キーワード：小川原湖、流入河川、水試料、植物試料、窒素安定同位体比、硝酸態窒素濃度

Analysis of Stable Nitrogen Isotope Ratio in Water Samples and Riparian Plants Collected at Lake Ogawara and its Influent Rivers

Hiraku AKIMOTO*, Natsumi TANABU** and Takeshi MURANAKA***

ABSTRACT

The water quality in Lake Ogawara is deteriorated year by year and the catch of marine products from the lake has been reduced. Therefore the concentration of nitrate nitrogen and stable nitrogen isotope ratio ($\delta^{15}\text{N}$) were measured for water samples collected in the lake and in influent rivers and also $\delta^{15}\text{N}$ was investigated for grass family samples growing near the collecting sites of water samples to study water pollution in the lake. Similarly to the previous results, it was confirmed that the concentration of nitrate nitrogen in the lake is decreased and $\delta^{15}\text{N}$ values are increased comparing with those in the influent rivers. $\delta^{15}\text{N}$ values in plant samples collected from Rokkasho village side and Anenuma side in the lake were higher than those in water samples collected at these sites. This means that $\delta^{15}\text{N}$ values in water at these sides were estimated to be higher in a past period than those in water samples collected from those sites.

Key Words : Lake Ogawara, influent river, water sample, plant sample, stable nitrogen isotope ratio, concentration of nitrate nitrogen

平成 26 年 1 月 8 日受理

* 機械・生物化学工学専攻博士前期課程 2 年

** バイオ環境工学科 4 年

*** 機械・生物化学工学専攻・教授

1. はじめに

小川原湖はシラウオ、シジミ貝などの魚貝類を産する湖であるが、生活・産業排水の流入や太平洋から逆流する塩水量の増加により、富栄養化の状態となりシラウオの漁獲量が2010年には1990年と比べて半減している¹⁾。

そこで生活排水の流入を防ぐための公共下水道の整備、合併浄化槽の設置を進め、土場川河口には水生植物を植えて窒素やリンを吸収・分解する試みが、姉沼側には炭素繊維による浄化施設が設置され、水質浄化についてある程度の成果を上げている²⁾。

富栄養化の原因となる窒素について、窒素汚染の質を知るために、他の河川、湖では窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$) がトレーサーとして活用されている³⁾。そこで本研究では小川原湖と周辺の流入河川の水試料と湖岸・川岸植物を採取し、硝酸態窒素濃度及び $\delta^{15}\text{N}$ を測定し、それらの結果から汚染の状況を分析することを目的とした。

2. 試料採取

2.1 採取地点



Fig.1 試料採取地点

- ①七戸川河口 ②土場川河口 ③土場川 2
④土場川 3 ⑤砂土路川河口 ⑥砂土路川 2
⑦砂土路川 3 ⑧小川原湖三沢市側 ⑨東北町側
⑩六ヶ所村側 ⑪高瀬川放水路 ⑫姉沼側

Fig.1 に小川原湖及び流入河川の試料採取地点を示す。①～⑦は流入河川の採取地点であり、砂土路川、土場川では河口付近の他に上流でも採取したので川筋を矢印で示した。⑧～⑫は小川原湖湖岸の採取地点である。これらのうち、平成 25 年 5 月 10 日には小川原湖湖岸 5 ケ所、

流入河川河口 3 ケ所、6 月 6 日には砂土路川、土場川の 6 ケ所、7 月 29 日は 5 月 10 日と同じ場所で、9 月 26 日には全 12 ケ所で 2L ずつの水試料、及び湖岸・川岸植物を採取した。

2.2 採取植物

湖岸・川岸にはイネ科植物が多く生育しており、それらを採取した。Fig.2 に採取したイネ科植物を示す。

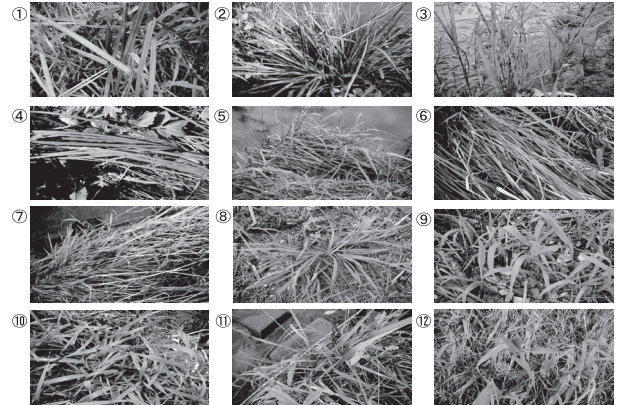


Fig.2 採取したイネ科植物
①～⑫は Fig.1 と同じ採取地点を表す。

3. 測定方法

3.1 前処理

・水試料

前処理方法としてテトラフェニルホウ酸塩沈殿法を用いた。Fig.3 に水試料の前処理工程を示す。これまでの工程⁴⁾ との変更点として、まず、乾燥機内での乾燥温度を 40℃ から 30℃ へ下げ、また、乾燥時間を 1h から 3h へ変更した。変更の理由の変更前の条件で乾燥をした場合、テトラフェニルホウ酸アンモニウムが熱により溶けて茶色の液体となる場合があるため、温度を下げ時間を長くする事により、ゆるやかに水分を飛ばし、結晶性を保持できるようにするためである。また、乾燥機で乾燥した後に真空デシケーターで真空乾燥を行い水分を完全に除去した。

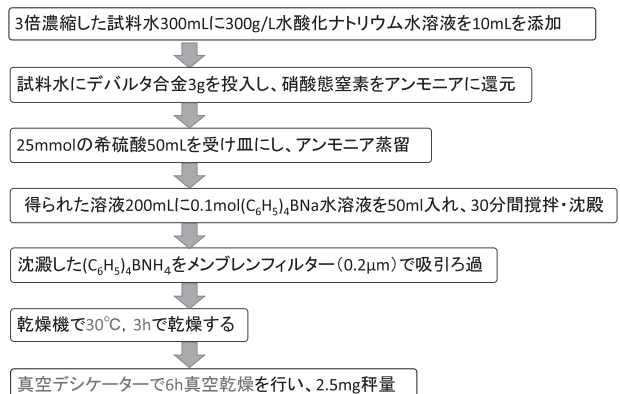


Fig.3 水試料の前処理工程

・植物試料

Fig.4に植物試料の前処理工程を示す。まず採取した植物の泥や砂を落とすために洗浄し、耐熱皿に入れ、乾燥機で、80℃で24時間乾燥を行う。その後、粉碎しやすいように植物を切断し、粉碎器（Wonder Blender WB-1、大阪ケミカル）で乾燥した植物を粉碎する。その後、スズ容器に4mg秤量する。

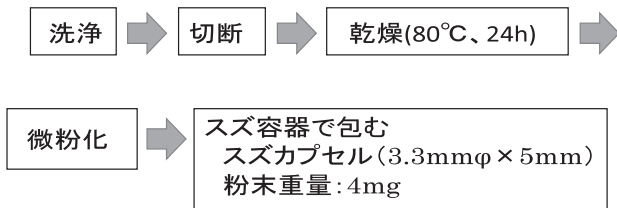


Fig.4 植物試料の前処理工程

3.2 測定

・硝酸態窒素濃度測定

湖水及び流入河川水中の硝酸態窒素濃度の測定をデジタルパックテスト（DPM-NO₃-N、共立理化学研究所）を用いて行った。

・ $\delta^{15}\text{N}$ 測定

窒素安定同位体比の測定装置として元素分析計（NA2500，CE INSTRUMENTS）と安定同位体比質量分析計（Delta Plus, Thermo Fisher Scientific）を組み合わせたものを使用した。Fig.5に装置の構成図を示す。試料はまずオートサンプラーで元素分析計内の燃焼管へ投入され、管内で燃焼、酸化が行われる。次に還元管で窒素酸化物が還元され、水トラップで脱水される。その後、窒素ガスと二酸化炭素を分離カラムを通して分離し、試料ガス切り換え部により窒素ガスのみを通過させ、磁場型質量分析計で計測する。計測時間は1試料につき8分程であり、試料測定前に測定標準試料として、グリシン（約1mgをスズ容器に包んだもの）を使用し、装置の安定性を確認した。試料は3回繰り返して行った。

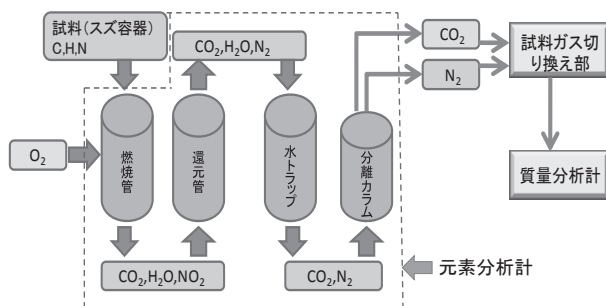


Fig.5 $\delta^{15}\text{N}$ 測定装置構成図

4. 結果

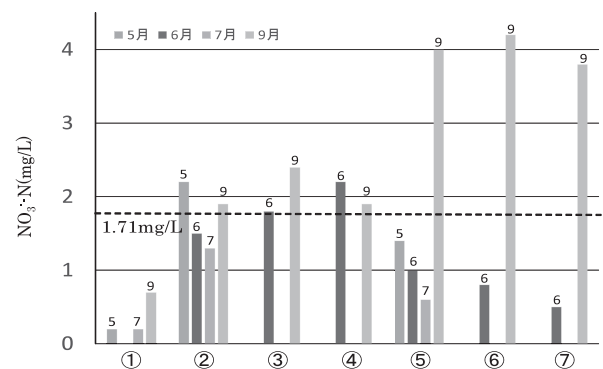
4.1 硝酸態窒素濃度

Fig.6 (a) に流入河川水、(b) に湖水の硝酸態窒素濃

度の測定結果を示す。棒グラフ上の数字は採取月を示す。図中①～⑫はFig.1と同じ地点を示す。点線で示した平均値からは流入河川水より湖水の硝酸態窒素濃度が低いという結果が得られた。

流入河川水中では②～④の土場川、⑤～⑦の砂土路川が①の七戸川より濃度が高くなり、特に9月に採取した砂土路川⑤～⑦の硝酸態窒素濃度が高かった。湖水中では、⑫の姉沼側が他の採取地点より硝酸態窒素濃度が高くなる場合があった。

(a)



(b)

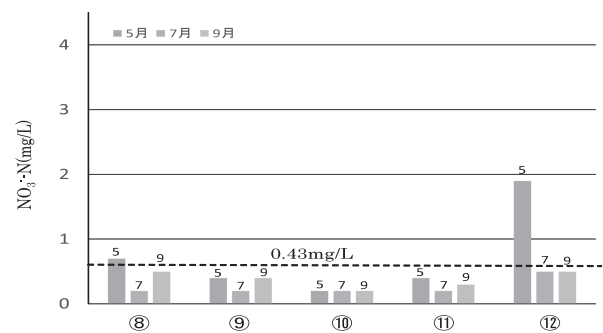
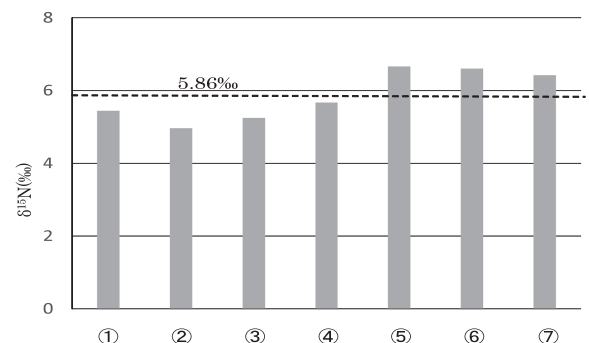


Fig.6 硝酸態窒素濃度 (a) 流入河川水 (b) 湖水

4.2 水試料の $\delta^{15}\text{N}$

Fig.7に9月に採取した水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値の測定結果を示す。

(a)



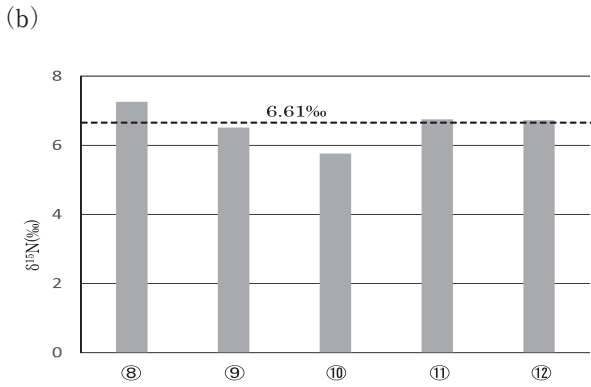


Fig.7 9月採取水試料 $\delta^{15}\text{N}$ 測定結果
(a) 流入河川水 (b) 湖水

図中の①～⑫は Fig.1 と同じ採取地点を示す。流入河川 (a) の測定値より湖水 (b) の測定値の方が平均的に高くなるという結果が得られた。

流入河川の中では⑤～⑦の砂土路川の測定値がやや高かった。

小川原湖の中では三沢市側がやや高い値を示し、六ヶ所村側が低いという結果が得られた。

4.3 植物試料の $\delta^{15}\text{N}$

Fig.8 に 9 月に採取した植物試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値の測定結果を示す。

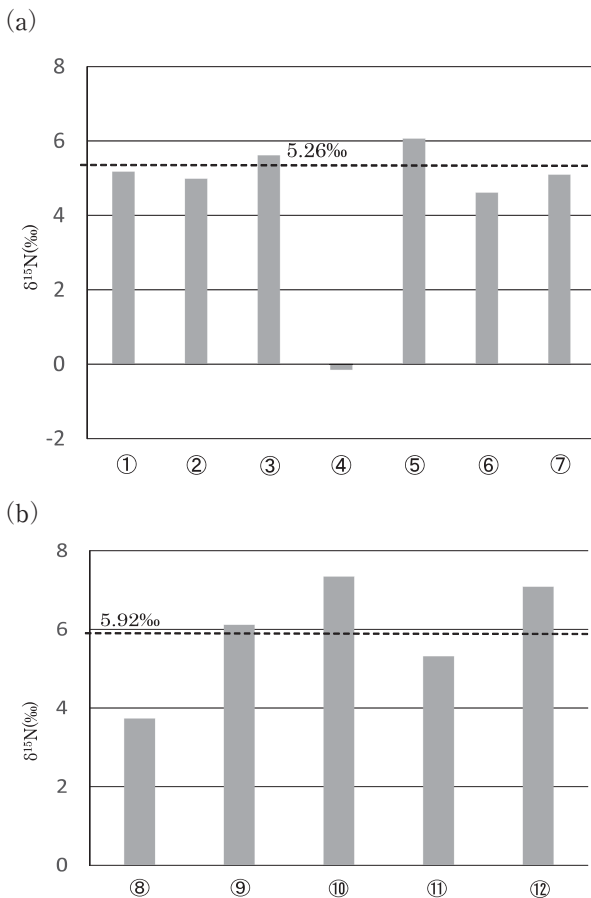


Fig.8 9月採取植物試料 $\delta^{15}\text{N}$ 測定結果
(a) 流入河川川岸植物 (b) 湖岸植物

図中①～⑫は Fig.1 と同じ採取地点を示す。全体的に見ると川岸植物の $\delta^{15}\text{N}$ の平均値 (④を除く) より湖岸植物の $\delta^{15}\text{N}$ の平均値の方が高くなるという結果が得られた。

川岸植物では⑤の砂土路川河口付近の植物で最も高い測定値が得られた。

湖岸植物の測定結果では⑩六ヶ所村側、⑫姉沼側が測定値が高くなるという結果が得られた。

5. 考察

5.1 水試料の比較

1) 流入河川水の硝酸態窒素濃度の平均値は 1.71mg/L、湖水のそれは 0.43mg/L であり、流入河川水より湖水の値が低くなっている。この理由は、湖水が小川原湖内に長い期間留まり、この間に植物プランクトンによって硝酸態窒素が消費されたためである。

2) 流入河川の $\delta^{15}\text{N}$ の平均値は 5.86 (‰)、湖水の $\delta^{15}\text{N}$ の平均値は 6.61 (‰) であり、流入河川水より湖水の値の方がやや高くなっている。これは、湖内での食物連鎖により $\delta^{15}\text{N}$ が上昇するためと考えられる。

3) 採取地点別で見ると、砂土路川の硝酸態窒素濃度が 9 月に上昇しており、 $\delta^{15}\text{N}$ の値も他の河川より高い。したがってこの時期、砂土路川に有機態窒素汚染物質が流れ込んでいたと考えられる。

湖水では、六ヶ所村側において硝酸態窒素濃度が低下している。これは、この地点で植物プランクトンの活動が盛んであることを示していると思われる。

4) これまで発表した結果⁴⁾と比較すると、硝酸態窒素は流入河川水では七戸川より土場川、砂土路川で濃度が高く、湖水では六ヶ所村側が最も低い値を示すという同じような傾向が見られる。

$\delta^{15}\text{N}$ では、昨年 8 月採取した結果⁴⁾でみると、砂土路川が最も高い値を示し、次に七戸川、最も低い値を示すのが土場川であり今年 9 月の採取結果 (Fig.7(a)) と似たような傾向が見られる。湖水でも三沢市側の値が最も高く、今年 9 月の採取結果と同じような傾向が見られる。

5.2 植物試料の比較

湖岸植物の $\delta^{15}\text{N}$ の平均値は 5.92 (‰) で川岸植物の $\delta^{15}\text{N}$ の平均値 5.26 (‰) より値が高い。これは河川水より湖水の $\delta^{15}\text{N}$ 値が高いことを反映していると考えられる。

川岸植物の $\delta^{15}\text{N}$ を比較すると、砂土路川河口川岸植物の $\delta^{15}\text{N}$ が最も高い値を示した。これは、河川水の影響が出ているためと考えられる。

なお、④の土場川 3 の測定値は 0 (‰) に近い値を示した。これは、採取した植物が河川から見ると距離は近いが川面と植物がコンクリート護岸で隔てられ、高さが

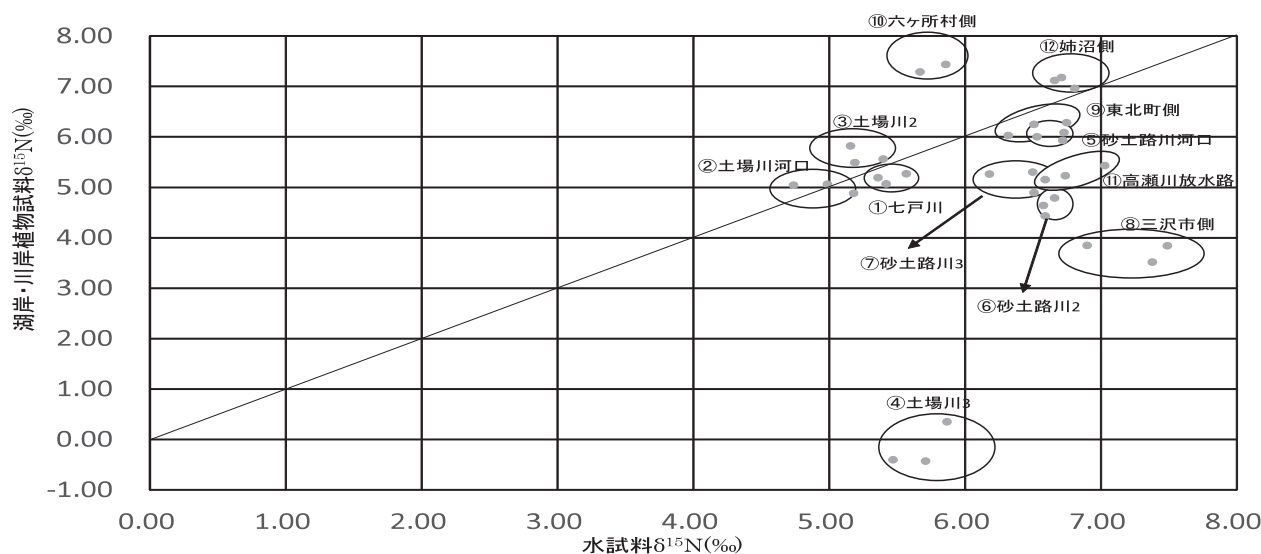


Fig.9 水試料と植物試料の $\delta^{15}\text{N}$ の相関

違うため河川の影響が出ずに、大気中 $\delta^{15}\text{N}$ に近い値が出たと考えられる。湖岸植物の $\delta^{15}\text{N}$ では六ヶ所村側が最も高い値を示した。

5.3 水試料と植物試料の $\delta^{15}\text{N}$ の相関

Fig.9 に水試料とその採取地点に近い場所に生育していた植物の $\delta^{15}\text{N}$ 値の相関を示す。斜線は水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値と植物試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値が等しい場合である。水辺植物は根から窒素成分を吸収する際、 ^{14}N を優先的に吸収するので同位体分別が生じ、その $\delta^{15}\text{N}$ 値は水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値よりやや低下することが知られている⁵⁾。Fig.9 においても多くの採取地点でその傾向が見られる。

しかし、その傾向から外れている地点もある。特に小川原湖六ヶ所村側では植物試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値が水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値より 1.5‰ 程度大きい。この原因についてまず考えられることは水試料の $\delta^{15}\text{N}$ は採取時点の $\delta^{15}\text{N}$ 値を示すのに対し、植物試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値はその植物の成長期間に関わるある一定期間の水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値の平均値を反映するということである。したがって、植物の $\delta^{15}\text{N}$ 値が高いということはその植物の採取時点より以前のある時期湖水中の $\delta^{15}\text{N}$ 値が増加した時期があったと考えられる。増加の原因としては生物活動が盛んで溶存酸素濃度低下から脱窒も推測される。姉沼側でもその傾向があると考えられる。

一方、土場川 3 では植物試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値は 0‰ 付近で大気中の窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値に近く、水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値を反映していない。三沢市側で採取した植物試料もやや湖岸から距離が離れていたため、その傾向が見られる。

6. まとめ

1) 硝酸態窒素濃度は流入河川で高いが、湖では低下し、

$\delta^{15}\text{N}$ は湖で増加するというこれまでに確認された傾向を今回も確認した。これは生物活動によると考えられる。

2) 砂土路川で 9 月に採取した水試料の硝酸態窒素濃度の上昇とその $\delta^{15}\text{N}$ 値から、この時期、砂土路川に有機態窒素汚染物質が流れ込んでいたと考えられる。

3) 植物試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値と水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値の相関から、小川原湖六ヶ所村側では採取時期の 9 月下旬以前の植物の成長期間の一時期、水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値が上昇することがあったと考えられる。

4) 湖岸・川岸植物の $\delta^{15}\text{N}$ 値をその地点で採取した水試料の $\delta^{15}\text{N}$ 値と比較することで、水試料からだけでは得られない有用な情報を得ることができることを示した。

謝 辞

八戸工業大学大学院機械・生物化学工学専攻博士前期課程平成 24 年度修了の別部光里氏から水試料の前処理工程やこれまでに得られたデータなど、水試料の窒素安定同位体比に関する貴重な情報を頂き、厚くお礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) デイリー東北 2012 年 1 月 3 日。
- 2) デイリー東北 2012 年 4 月 8 日。
- 3) 高津 文人：水文・水資源学会誌，第 19 巻，413-419, 2006.
- 4) 別部 光里，村中 健：八戸工業大学 エネルギー環境システム研究所紀要，第 11 巻，21-25, 2013.
- 5) A.KOHZU et al.：Environ. Sci. Technol, Vol.42, 7837-7841, 2008.

