

(61) 下水再生水の灌漑利用における 窒素動態把握に向けた安定同位体比の測定

重松 賢行^{1*}・W.K.C.N.DAYANTHI¹・山下 尚之¹・田中 宏明¹
・対馬 孝治²・天野 邦彦²・山下 正³

¹京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター (〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2)

²独立行政法人 土木研究所 水環境研究グループ (〒305-8516 茨城県つくば市南原1-6)

³内閣府沖縄総合事務局 土地改良総合事務所 (〒160-0004 沖縄県豊見城市宇伊良波622)

* E-mail: shigematsu@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

沖縄本島南部に位置する島尻地区で下水再生水による畑地灌漑が計画されている。再生水中の NH_4^+ を主とする高濃度窒素分の土壌中における窒素動態解明を目的に連続系・間欠系の2種類の灌漑方式で、現地土壌を用いたカラム試験を行った。その結果、カラム間隙水・流出水中 NH_4^+ は硝化や土壌吸着により濃度が低下した。一方 NO_3^- は特に連続系カラムの下層部にて濃度低下が確認され、脱窒の進行が推察された。また、動態解明のための指標として窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 値) の測定も平行して行った。その結果、特に流出水にて脱窒による同位体分別と推察される $\delta^{15}\text{N}$ 値の大幅な上昇が確認された。さらに表層土壌では $\delta^{15}\text{N}$ 値の低下が見られ、複雑な土壌カラムでの窒素動態解明への $\delta^{15}\text{N}$ 値測定の有効性が示唆された。

Key Words : reclaimed wastewater, irrigation, nitrate, stable isotope, fractionation

1. はじめに

沖縄本島南部に位置する島尻地区では、那覇浄化センターの二次処理水を再生し、約1,600 haにも及ぶ畑地での灌漑用水として日量最大約54,000 m³供給する下水再生事業が計画されている¹⁾。下水再生水は、二次処理後に凝集沈殿・砂ろ過後に塩素およびUV消毒を行う予定である。これは病原性微生物対策のためのカリフォルニア州Title22に準拠した処理方法である²⁾。しかし、窒素除去が進んでいない当該地区の下水再生水にはアンモニア性窒素 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) で年平均18 mg/Lの窒素が含まれており、これらが畑地で灌漑利用された場合に硝酸性窒素 ($\text{NO}_3^-\text{-N}$) などの物質が土壌や地下水など周辺環境に及ぼす可能性が指摘されている。さらに NO_3^- は乳児に発症するメトヘモグロビン血症、発がん性が指摘されているN-ニトロソ化合物の生成など、ヒトに健康被害を引き起こすことが知られている。また1980年以降、農林部を中心に世界各地で地下水や湧水中の NO_3^- 濃度が上昇傾向にある³⁾。これは農地の肥料や家畜の糞尿が由来とされ、最終的に NO_3^- となって溶脱して地下水層に達したものと

考えられている。これまで島尻地区での調査ではライシメーターを用いた再生水と地下水による実証試験において、土壌浸透水水質分析による土壌中の窒素動態が調査されてきた⁴⁾。その結果、再生水中の NH_4^+ は、灌漑後に土壌吸着や硝化の作用を経て、最終的に NO_3^- となって溶脱すると考えられた。また、地下水区との比較により NO_3^- の上昇度の違いが確認された。しかしながらこれらの調査では降雨・栽培された作物 (カボチャ)、施された肥料などの影響で、下水再生水由来の窒素の土壌中における動態は詳細には把握されていないのが現状である。これまで下水処理水の土壌処理を目的とした山口・寺西ら^{5,6)}の硝化・脱窒を中心とした窒素動態研究などによって硝化・脱窒に関する知見は得られているが、散水条件が異なる灌漑利用を想定した場合についてはこれと異なる結果が予想される。

また一方では、これまで水循環系や植物・生態系での窒素の取り込みを解明するため⁷⁾、窒素動態把握や起源の推定を目的とした窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 値) の測定が行われてきた^{8,9)}。例えば、野菜畑土壌浸透水中の NO_3^- 濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関連を調べた朴ら (1995)¹⁰⁾の研究や、

土壌のライシメーターでの施肥窒素と栽培作物・浸透水・土壌の $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係を調べた山田ら(1999)¹¹⁾の研究事例がある。下水再生水を用いた本研究においても土壌・水質分析に加えて $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定することによって有用な情報を得られることが期待できる。

そこで本研究では下水再生水の灌漑利用を想定し、現地の土壌を用いたカラム試験系を作成し、 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NO}_3^-$ をはじめとする窒素化合物の土壌カラム内浸透過程における動態を調査し、挙動を理解することとした。また、硝化や脱窒などの窒素動態の変化を解明するため、カラム試験で得られた流出水並びに土壌の窒素安定同位体比 ($\delta^{15}\text{N}$ 値) の測定を行い、安定同位体分析手法の利用の可能性を検討することも目的とした。

2. 土壌カラム試験の概要

(1) 土壌カラム試験系

本研究では島尻地区に広く分布するジャーガル土壌(灰色台地土石灰質)を用いた。この土壌は養分保持力に優れ塩基物含有量に富むが、有機物含有量が低く透水性が悪い特徴を持つ。沖縄県豊見城市の農家実証圃場で採取されたものを風乾後に輸送し破碎してカラムに充填した。用いた土壌の化学性は表1のようにになっている。

表1 ジャーガル土壌の化学性

pH (H ₂ O)	8.32	EC	11 dSm ⁻¹ /m
NO_3^-	0.01 cmol/kg	NH_4^+	0.263 cmol/kg
NO_2^-	0.035 cmol/kg	Ca^{2+}	23.5 cmol/kg
SO_4^{2-}	0.012 cmol/kg	Mg^{2+}	1.83 cmol/kg
Cl^-	1.05 cmol/kg	K^+	1.14 cmol/kg

土壌は模擬下水再生水を用いた本試験開始前に精製水による洗浄を行い残留肥料由来 NO_3^- などの影響を除去した。また模擬下水再生水はA処理場の最終沈殿池流出水を用いたが、 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{N}$ が検出限界値以下のため、 NH_4Cl を添加して島尻地区と同じ NH_4^+ 18 mgN/L に調整した。島尻地区再生水と流入水の水質を表2に示す。

表2 模擬下水再生水と島尻地区再生水水質比較

模擬下水再生水水質	pH	EC	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	T-N	Cl^-
2005/9-2006/1平均	7.4	43.4	N.D.	2.69	17.7	21.4	98.3
			Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	SO_4^{2-}	
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
			24.5	2.90	9.17	35.1	

島尻地区再生水水質	pH	EC	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	T-N	Cl^-
2004/11-2005/1平均	7.3	258	1.62	3.11	17.8	23.7	624

$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{SO}_4^{2-}$ は分析されず

以後、模擬下水再生水を流入水と称する。

試験で用いたカラムは図1に示す周囲を20℃の恒温

水が循環する内径200 mm 高さ850 mmのプラスチック製カラムを2基作成した。土壌の表面は開放系であり、上部のシャワーにより流入水が均一に散水される。またカラム内の土壌浸透水は下部の流出口のほか、側面6箇所の高さの異なる採水口 (Port1-Port6) から間隙水として土壌水の採取が可能となっている。

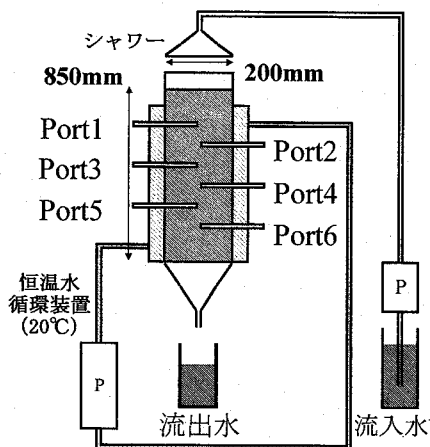


図1 土壌カラム試験系

カラムの散水条件は、島尻地区の計画灌漑水量31.5 mm/weekを参考に、実際の農地での使用実態の差による安全係数を考慮して57.3 mm/week (1800 ml/week) に設定した。これらの水量を週に一度2時間だけ散水する、実際の現場の散水条件に近い「間欠系」、同量を連続的に散水する「連続系」を作成して5ヶ月以上に及ぶ試験を行った。

土壌の物理性は以下のようになった。ジャーガル土壌においては、表層付近の代表値として現地容積重 138 g/100ml、空隙率 49.4% (水分容積 41.7%、気相体積 7.7%) となっている¹²⁾。本試験においては土壌充填時に現地容積重に等しくなるように充填した。充填時は容積重で 133.3 g/100ml であったが、その後の計測は出来ていない。含水比は連続系にて 110 日経過後の表層土壌で 41.6%、表層より 800mm 地点の土壌で 45.6% であり、試験期間中に変化した可能性がある。なお、流出水データより算出した連続系における平均通水速度は 0.319 mm/hr であり、試験開始後 110 日間の損失水量割合は 8.06% となった。なお、間欠系およびその他の物理性に関する項目は正確なデータが得られなかった。

(2) 分析項目とその方法

分析項目・方法は土壌環境分析法に記載された方法¹³⁾に従って、以下の表3に示す通りとした。土壌からの抽出は $\text{NO}_3^- \cdot \text{NO}_2^- \cdot \text{NH}_4^+$ は 1M 塩酸を用いて、他の陽イオン・陰イオンに関しては pH7.0 1M酢酸アンモニウム水溶液を用いた。

表3 分析方法と使用機器

項目	分析法	使用機器
NO ₃ ⁻ ・NO ₂ ⁻	イオンクロマトグラフ法	DIONEX DX-500
NH ₄ ⁺	自動分析法	BRAN+LUEBBE Auto AnalyzerIII
TN	紫外部吸光度法	SHIMADZU UV-2500PC
Cl ⁻ ・SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ法	DIONEX DX-500
Ca ²⁺ ・Mg ²⁺ ・K ⁺	ICP発光分光法	Thermo ELECTRON IRIS Intrepid Duo

3. 窒素化合物の濃度変化

(1) 流出水における窒素濃度変化

図2に連続系及び間欠系における流出水中の窒素濃度変化(TN・NO₃⁻・NO₂⁻)を示す。なお経過日数は模擬下水再生水による本試験開始後からの経過日数を表す。

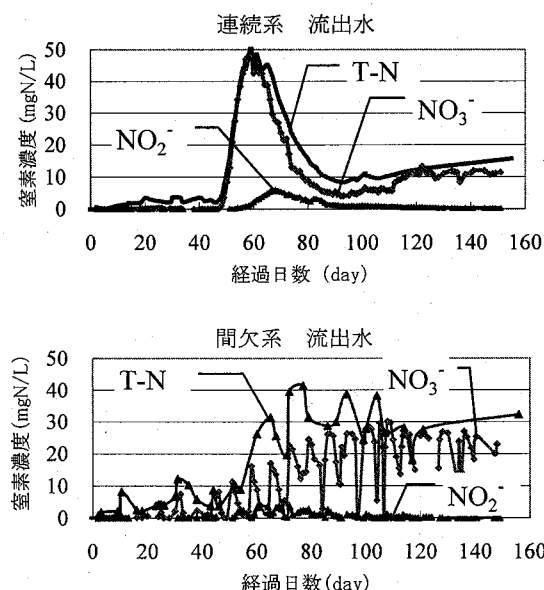
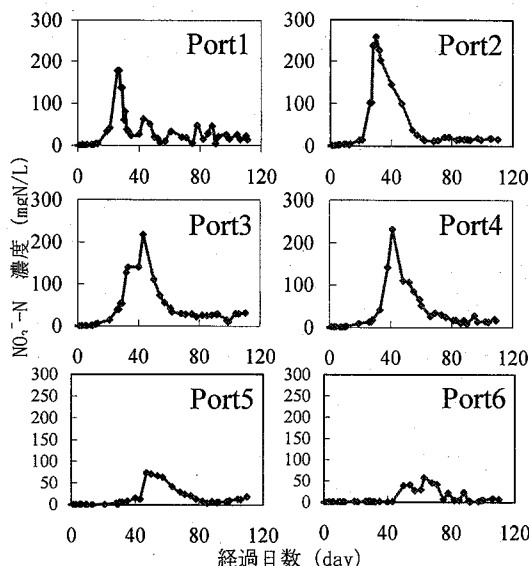


図2 連続系及び間欠系流出水における窒素濃度変化

連続系において NO₃⁻・NO₂⁻のピークが 48・54 日後から現れ、最高濃度が 51 mgN/L (59 日後)・12 mgN/L (82 日後) となり、低下ののちに 85 日目以降は変動幅が小さくなった。図3に側面6箇所の間隙水 NO₃濃度の経時的な変化を示す。その結果、時間の経過と共に溶脱しながら Port5 より下層の部分で濃度低下を起こしている様子が確認された。特に Port1(深さ 150 mm) から Port4 (同 550 mm) では 200 mgN/L を超す NO₃が一時的に検出されてその後に急激に低下している特徴がある。

一方、図には載せていないが NH₄⁺は流入水濃度 17.7 mgN/L に対して間隙水・流出水共に 0.49-2.95 mgN/L と非常に低く、変動幅も小さかった。TN は NO₃⁻と同様の傾向を示し、ほぼ同じ形状のピークが生じている。TN 成分の大部分を NO₃⁻が占め、TN から無機態窒素を差し引いて求められる有機態窒素は 0.25-3.6 mgN/L と低かった。

図3 連続系間隙水における NO₃濃度変化

間欠系においては、平均通水速度の変化が大きいためからそれに連動して濃度変化が大きかったが、流出水・6 箇所の間隙水の共通の傾向として NO₃濃度は徐々に上昇し、どの地点も 20-30 mgN/L の範囲で安定している。NO₂は検出されたものの最高濃度 1.29 mgN/L と非常に低くなっている。NH₄⁺については、グラフに示していないが連続系同様に平均濃度 1.98 mgN/L と低い値の範囲内での小さな変動となった。間欠系では算出された有機態窒素が 1.11-22.8 mgN/L と連続系と比較して一部サンプルで高くなっている特徴がある。

(2) カラム内での窒素動態に関する考察

土壌中の溶質の移動としては、次の4つの可能性が考えられる。物質の濃度勾配に比例した溶質分子の熱運動による物質の拡散、水の移動に伴って土壌中に溶存物質が移動する移流の現象、平均間隙流速の前後の広がり分布する水力学的分散や、負に帯電しているジャーガル土壌に陽イオンその他の物質が脱吸着することである。

カラム内での窒素の動態として、主に NH₄⁺の土壌吸着や硝化・NO₃⁻の脱窒が考えられる。まず、流入水由来の 18 mgN/L の NH₄⁺は土壌に吸着される、あるいは硝化細菌によって式(1)及び(2)で表される硝化反応によって濃度変化を起こしていることが推察される。



硝化反応は、土壌表層・作土層など好気的な条件下で促進され、硝化細菌は酸性に敏感とされている。

土壌は負に帯電しているために、土壌水中の陽イオン

が吸着されるが、陰イオンは土壤浸透水と共に溶脱する。連続系の各採水口から155日目に採取した土壤サンプルと試験前の土壤で NH_4^+ 含有量を分析したところ、図4のように試験前と比較して NH_4^+ 含有量に変化があることが確認された。試験前土壤と比較して含有量が減少している部分では硝化による NO_3^- への変換の影響と考えられる。

なお試験前土壤の NH_4^+ 含有量は表1で示すように0.263 cmol/kg-soil (=36.8 mgN/kg) となっている。

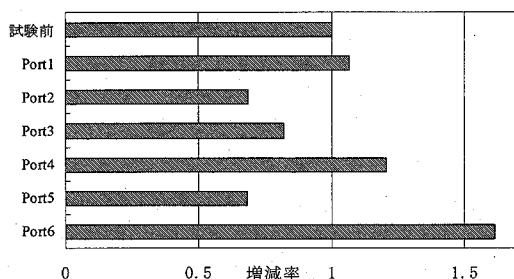


図4 155日目の連続系土壤中の NH_4^+ 含有量の試験前からの増減比率

含有率の変化と流出水・間隙水での NH_4^+ 低濃度からの土壤吸着と硝化による形態の変化が推察された。

また NO_3^- について、流入水中の平均 NO_3^- 濃度2.8 mgN/Lに対して、双方のカラム流出水での大幅な濃度上昇は流入由来の NH_4^+ の硝化が原因と考えられる。

図2・3で示した連続系の NO_3^- 濃度変化について微生物活性の観点から説明を試みる。硝化細菌(アンモニア酸化細菌・亜硝酸酸化細菌)はエネルギー効率が極めて低く、活発な生育には大量の NH_4^+ ・ NO_2^- の酸化を必要とする。また、これらの硝化細菌は土壤中で共存しており通常は NO_2^- は蓄積しないが、pHがアルカリ側に傾いて式(2)の反応が阻害される場合に NO_2^- が蓄積することがあるとされる。本研究においては、試験前の精製水による高流量の土壤洗浄により硝化細菌が流出した、あるいは微生物活性が低下したと考えられる。試験開始後 NH_4^+ の流入で細菌が硝化を始め、そのエネルギーを元に細菌は増殖を開始し、対数増殖相に入ると増殖に応じて反応速度が上昇し NO_2^- 濃度が急激に上昇する。その影響で式(2)に表される NO_2^- の酸化が阻害され一部は NO_2^- のまま残存してしまうが、大部分は NO_3^- へと変化する。その後微生物の増殖速度の安定と共に、 NO_2^- と NO_3^- の濃度も安定したと考えられる。

脱窒反応については式(3)で示される。



一般的な知見として、脱窒反応は従属栄養通性嫌気性細菌の働きによるため嫌気(無酸素)状態且つ有機物存在条件下で進行する。酸性条件に比較的低く pH7-8、温

度28℃が最適とされている。本研究では、土壤中のORP・DOの計測、脱窒で発生する N_2O や N_2 などの分析による嫌気的な条件を実証していないが、一般的に土壤は場所によってその性状が大きく異なり、部分的に嫌気的な条件が満足されれば脱窒が進行するとされている¹⁹⁾。また脱窒の際に電子供与体となる有機物については、土壤由来と模擬下水再生水由来が考えられる。DOC濃度の分析結果では流入水で平均12.5 mgC/L、流出水の連続系にて8.1-24.7 mgC/L、間欠系にて7.5-19.4 mgC/Lであり脱窒の際に電子供与体となった可能性があるが、流出水あるいは間隙水の NO_3^- 濃度変化との相関は見られなかった。また土壤由来の有機物についてはジャーガル土壤では炭酸塩などの無機炭素含有量は多いものの有機物は少なく、現時点では実験前後の土壤中有機物含有量の変化が捉えられていないため、脱窒の有機物の起源を推定するには至っていない。

連続系カラムのPort5・Port6・流出水においては他と比較してピークが小さくなっているが、これは嫌気的な条件のもとで脱窒により窒素除去が進んでいることによるものと推察できる。一方、間欠系においては窒素除去の可能性は低く、硝化によって生成した NO_3^- は溶脱して流出していると考えられる。

(3) 流出水におけるpH・陰イオン・陽イオン

表1のように試験前土壤はpH 8.32と塩基性を示し、流入水はpH 7.2-7.7(平均値7.4)と採取日で変化があった。流出水では試験開始直後はpH 8.6-8.7と土壤pHに近い値を示したが、徐々に低下の傾向にあり流入水の値に近づいた。一般的に硝化反応で酸性側に傾き、脱窒過程では塩基側に傾くとされる。流出水のpH低下の原因として硝化による酸性化の影響あるいは流入水による土壤水の置換などが考えられる。

流出水における陰イオン(Cl^- 及び SO_4^{2-})の濃度変化について図5に示す。検出された Cl^- は流入水由来と考えられるが、浸透過程で物理的・化学的変化のないことから、連続系の濃度変化よりこのカラム内では拡散・移流・力学的分散による溶質の移動が発生していることが推察される。流入水平均濃度が98.3 mg/Lに対して、流出水では最高130 mg/Lという濃度の上昇は、蒸発などによる水分の損失による濃縮も一因と考えられる。また SO_4^{2-} についても同様の傾向が見られた。

一方、陽イオンについては作物栽培上不可欠な交換性塩基を中心に分析を行った。図6に結果を示すように NH_4^+ による土壤吸着と硝化で発生する H^+ による陽イオン交換によって Ca^{2+} を筆頭に期間を通して濃度上昇が著しい。また、流入水中での平均濃度は Ca^{2+} 24.5 mg/L・ Mg^{2+} 2.90 mg/L・ K^+ 9.17 mg/Lであった。交換吸着の優先順

位は、 $H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+$ とされている。ジャーガル土壌が石灰岩質土壌であることより硝化過程で生成された H^+ が Ca^{2+} などのイオン交換により Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ などが土壌水中に溶脱したものと考えられる。塩基性陽イオン類の溶脱は、土壌の酸性化・貧栄養化をもたらすために、作物栽培上問題を引き起こす可能性がある。

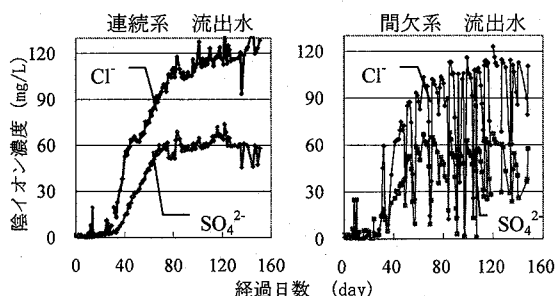


図5 流出水 陰イオン濃度変化

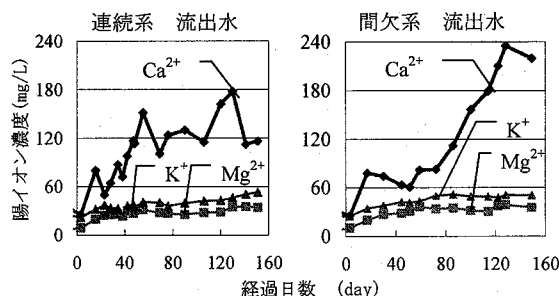


図6 流出水 陽イオン濃度変化

(4) カラム試験結果のまとめ

カラム試験によって得られた結果を以下にまとめる。

- ・流入水中の18 mgNLの NH_4^+ は、連続系・間欠系共に土壌吸着や硝化の影響で間隙水・流出水中における濃度の低下が確認された。
- ・硝化によって生成した NO_3^- は、連続系で流出水にて一旦濃度上昇の後に低下し、TNとしても低下が起こることが確認された。間隙水においても同様の現象が確認され特に下層部分において脱窒と思われる窒素濃度の低下が確認された。一方、間欠系では間隙水・流出水共に NO_3^- 濃度が緩やかに上昇し続け、窒素濃度の低下は見られなかった。

よって、連続系では流入水のTNの除去が期待できるが、現場に近い間欠系の結果を考慮すると、下水再生水由来の NH_4^+ より生成した NO_3^- は脱窒されることなく流出すると考えられ、地下水層に達して水質汚染につながる懸念がある。

4. 安定同位体比

(1) 窒素安定同位体比の測定意義

窒素には、 ^{14}N ・ ^{15}N という質量数の異なる二種類の安定同位体が自然界に存在する。窒素安定同位体比 ($\delta^{15}N$ 値) は式(4)のように標準物質である対流圏大気中の N_2 ガスとサンプルとの同位体存在比との差を千分率で表す。

$$\delta^{15}N = \left[\frac{^{15}N / ^{14}N (\text{sample})}{^{15}N / ^{14}N (\text{standard})} - 1 \right] \times 1000 \quad (4)$$

$\delta^{15}N$ 値(‰)の特徴として、雨水-8~+15‰、化学肥料-8~+8‰、家庭排水+8~+15‰などと窒素の起源によって値が異なり⁸⁾¹⁵⁾さらには人工起源のものほど値が高くなる傾向にある。また、物理化学的・生化学的な作用により窒素形態が変化する際、反応が不完全である場合には質量数の違いから生じる反応速度差に起因する同位体分別と呼ばれる $\delta^{15}N$ 値が変化する反応が生じる。特に土壌浸透過程では、硝化反応・脱窒によるガス化・ NH_4^+ のガス揮散などの同位体分別反応が考えられる⁸⁾。本研究では土壌や間隙水の pH 分析結果から NH_4^+ のガス揮散の影響が小さいとして、特に硝化と脱窒による同位体分別に着目した。硝化過程では軽い窒素 ^{14}N が優先的に硝化細菌に取り込まれて NO_3^- に変換されるため、残った NH_4^+ の ^{15}N の割合が増えて $\delta^{15}N$ 値が上昇する。また脱窒過程でも同様に、生成した N_2O ・ N_2 ガスでは ^{14}N の割合が高く、残った NO_3^- においては $\delta^{15}N$ 値が上昇するとされている。

このように、窒素安定同位体比を測定することによって、窒素の起源の推定や動態変化の履歴に関する情報を得ることが出来る。その結果、カラム試験の水質分析結果などからでは把握が困難であった土壌浸透過程における窒素の動態に関する有用な情報が得られることが期待できる。

(2) 流出水における $\delta^{15}N$ 値の経時的な変化

本研究では、溶存態窒素について NO_3^- と NH_4^+ で個別に回収して分析を行った。前処理は、 NO_3^- を水蒸気蒸留(セミマイクロケルダール法)によって NH_4^+ の還元した後にテトラフェニルホウ酸塩沈殿として捕集する Sakata の方法¹⁶⁾に準拠した手法で行った。測定は元素分析計 (Thermo Electron 社製、Flash EA) を前処理装置として接続した安定同位体比測定用質量分析装置 (Thermo Electron 社製、Delta Plus XL) を用いて行った。なお、流入水 (模擬下水再生水) 中の $\delta^{15}N$ (NH_4^+) は NH_4Cl 由来により-6.5‰と低く、 $\delta^{15}N$ (NO_3^-) は下水二次処理水由来のため+10.2‰であった。

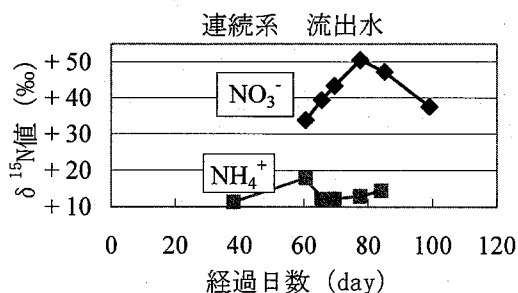


図7 連続系 流出水における $\delta^{15}\text{N}$ 値

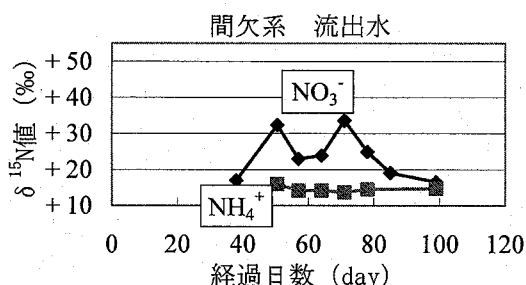


図8 間欠系 流出水における $\delta^{15}\text{N}$ 値

図7に連続系・図8に間欠系における流出水サンプルでの $\delta^{15}\text{N}$ (NH_4^+)・ $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3^-) 値を示す。

$\delta^{15}\text{N}$ (NH_4^+) については双方で大きな差異はなく、連続系で+11.3‰~+17.9‰、間欠系で+13.7‰~+16.0‰であった。また、期間内での値の変動も小さかった。流入水の-6.5‰に対して、流出水にて大幅な上昇が見られた現象は硝化過程における同位体分別の影響と考えられる。濃度変化と $\delta^{15}\text{N}$ 値分布が双方で類似した傾向を示したことより、 NH_4^+ の挙動、特に硝化に関しては連続系・間欠系にてプロセスが似通っていることが推察出来る。

一方、 $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3^-) については、値の分布範囲にて双方での明確な差が現れた。連続系の+33.9‰~+50.5‰の範囲での変動に対して、間欠系では+16.0‰~+33.7‰であり連続系より高い値が検出された。

川西ら¹⁰⁾のカラムを用いた脱窒能と $\delta^{15}\text{N}$ 値の関連性についての研究においては、時間の経過とともに脱窒が進行し、それに応じて $\delta^{15}\text{N}$ 値が最高値+22.1 ‰まで上昇したことが報告されている。

また、恒川ら¹⁰⁾の水田地下水における $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3^-) 値の測定では最高値+28.2‰と報告されている。さらに田瀬のまとめ¹⁰⁾によると、香川県寒川町(沖積低地)の浅層地下水においては水田地域や畜産による影響により+0.5‰~+38.4‰という高い値が測定されている。またドイツ・ハノーバー近郊の農地地下水では+2.80‰~+78.32‰という測定値も報告されている。これらに基づいて考察を行うと $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3^-) の上昇は脱窒による同位

体分別の結果生じたものであると考えられ、連続系と間欠系での脱窒の進行度合いによって値の違いが生じている。よって、連続系では脱窒による窒素除去がより進行していることが推察された。これは、濃度変化より得られる推察と一致している。さらには、双方で $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3^-) が常に $\delta^{15}\text{N}$ (NH_4^+) を上回っていることより、窒素の形態が NH_4^+ から NO_3^- へと変化するにつれて同位体分別が進行し、結果的に $\delta^{15}\text{N}$ 値が上昇したことが推察される。

尚、本研究においては $\delta^{15}\text{N}$ 値の分析に必要な窒素量の制約から流出水のみ分析に留まった。間隙水などの微量なサンプルの $\delta^{15}\text{N}$ 値の測定を行うことで、浸透過程における窒素動態変化と $\delta^{15}\text{N}$ 値との関連が明らかになることが期待される。Casciotti et. al(2002)²⁰⁾は培養した脱窒菌を用いて微量の NO_3^- を N_2O ガスに完全に交換し、その N_2O を抽出・高純度に濃縮した後に、安定同位体比測定用質量分析装置にて $\delta^{15}\text{N}$ ・ $\delta^{18}\text{O}$ の測定を行う方法を確立している。必要な窒素量が30 nmolと非常に少ないことが特徴である。また、Kendall(1998)²⁰⁾及びMartin(2001)²⁰⁾によると、土壌で生成される NO_3^- は低い酸素同位体比を持ち、脱窒が進行するに従って、酸素・窒素双方の安定同位体比が上昇するとされているため、カラムでの深度別 NO_3^- 濃度変化と比較することで脱窒発生の確証となることが期待される。

(3) 土壌サンプルの $\delta^{15}\text{N}$ 値

本研究では異なる各層から土壌サンプルを採取し、その $\delta^{15}\text{N}$ 値を測定し、深度ごとの変化を追った。前処理法は、サンプルを風乾させたのちに細かく粉砕したものを前述の分析装置(Thermo Electron 社製 Flash EA+Delta Plus XL)で分析した。分析試料は78日経過後に表層と6箇所(5箇所)の採水口から採取した。その分析結果を図9に示す。尚、試験開始前の土壌については $\delta^{15}\text{N}$: +6.0‰であった。

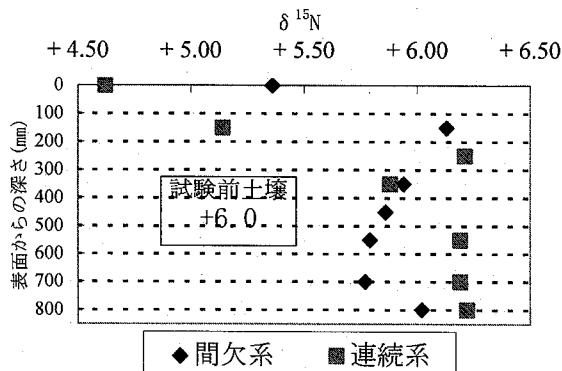


図9 深度別土壌 $\delta^{15}\text{N}$ 値

土壌は採取によるバラツキが大きいいため、この結果からのみの判断は困難であるが、連続系では表層土壌及び Port 1 で $\delta^{15}\text{N}$ 値の低下が見られた。また間欠系では表層での $\delta^{15}\text{N}$ 値の低下が見られた。これは流入水由来の NH_4^+ の土壌吸着、あるいは硝化で生成した NO_3^- の土壌への蓄積、微生物による不活化が原因の $\delta^{15}\text{N}$ 値の低下と考えられる。土壌中の窒素成分の大部分は有機態であり $\delta^{15}\text{N}$ 値の大きな変動は考えにくい、これら無機態窒素の ^{15}N の影響が大きかったことが伺える。

5. 結論

本研究から得られた知見を以下に記す。

- ・カラム試験により連続系・間欠系共に、模擬下水再生水に含まれる NH_4^+ はカラム流出水・間隙水ともに低濃度となった。一方、 NO_3^- は、連続系では上層部の間隙水から時間とともに高濃度となり、その後低下した。中層、下層の間隙水と流出水では時間が遅れて、同様の減少が見られたが、下層の間隙水と流出水では中層よりも低濃度となっていた。間欠系においては、間隙水、流出水とも NO_3^- は、時間とともに次第に上昇していき、減少の傾向は見られなかった。
- ・ NH_4^+ の濃度低下は土壌吸着や硝化によるものと推察される。また NO_3^- の上昇は硝化によるもの、連続系下層部における濃度低下は、脱窒による窒素除去と考えられる。
- ・ $\delta^{15}\text{N}$ 値の測定により、硝化や脱窒による同位体分別と考えられる値の大幅な上昇が確認された。特に連続系流出水の $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3^-) 値大きく、脱窒の進行が推察される。よって同位体分析により複雑な土壌中での窒素除去が脱窒によるものと示唆された。
- ・また土壌表層付近での土壌の $\delta^{15}\text{N}$ 値低下は、 NH_4^+ 吸着やその硝化による NO_3^- の蓄積傾向と一致している。
- ・窒素の形態と共に安定同位体比測定を行うことが窒素動態把握により有効であることが示されたが、今後は土壌分析・ガス分析・間隙水の $\delta^{15}\text{N}$ 測定を進めることでより詳細な窒素動態を調査していく必要がある。

謝辞：島尻地区に関する資料並びに土壌サンプルをご提供いただきました、沖縄総合事務局 土地改良総合事務所の関係者の方々、並びに安定同位体に関する助言をいただきました科学技術振興機構 CREST の由水千景研究員、京大学生態学研究センターの陀安一郎助教授に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 沖縄総合事務局土地改良総合事務所・(社)地域資源循環技術センター：島尻地区再生水利用検討委員会 これまでの検討経緯と今後の課題，2005
- 2) 仲間雄一・加藤浩一・藤田智康・荒川浩成：再生水を利用したかんがい計画について 一国営土地改良事業地区調査「島尻地区」の概要— pp.1-4,2005
- 3) 独) 農業環境技術研究所編：農業生態系における炭素と窒素の循環, pp.90-91,2004
- 4) 沖縄総合事務局土地改良総合事務所：第12回島尻地区再生水利用検討委員会（資料）「ライシメーターによる土壌浸透水水質分析」，pp.1-30,2006
- 5) 山口登志子・寺西靖治：下水の土壌処理に関する研究—硝化に及ぼす諸因子の影響—, 下水道協会誌 20,231, pp.63-70,1982
- 6) 山口登志子・寺西靖治：下水の土壌処理における脱窒過程—, 下水道協会誌 20,231, pp.28-35,1983
- 7) 米山忠克・森田明雄・山田裕：土壌—植物系における炭素，窒素，イオウ動態解析のための安定同位体比自然存在比の利用：1994年以降の研究の展開, 日本土壌肥科学会誌 73,3, pp.331-342,2002
- 8) 長谷川周一・波多野隆介・岡崎正規編：環境負荷を予測する-モデリングからモニタリングへ，博友社, pp.75-81,2002
- 9) 和田英太郎：地球生態学, 岩波書店, pp.109-140,2002
- 10) 朴光来・山本洋司・日高伸・加藤茂・熊澤喜久雄：埼玉県における露地野菜畑土壌からの浸透水中の NO_3^- -N 濃度と $\delta^{15}\text{N}$ 値, 日本土壌肥科学会誌 66,2, pp.146-154,1995
- 11) 山田裕・森田明雄・米山忠克：3種の土壌を充填したライシメーターでの施肥窒素の $\delta^{15}\text{N}$ 値と栽培作物・浸透水・土壌の $\delta^{15}\text{N}$ 値の関係 日本土壌肥科学会誌 70,4, pp.533-541,2002
- 12) 沖縄県：土地分類基本調査・沖縄本島中南部地域, 1983
- 13) 日本土壌肥科学会監修：土壌環境分析法，博友社, pp.195-219・386-394,1997
- 14) 仁王以智夫・木村真人：土壌生化学, 朝倉書店, pp.127-131, 1994
- 15) 倉持寛太：水環境保全のための農業環境モニタリングマニュアル第V章 窒素負荷源解析への $\delta^{15}\text{N}$ 値の利用, (独) 農業環境技術研究所, pp.1-8,1999

- 16) Masahiro Sakata: A Simple and rapid method for $\delta^{15}\text{N}$ determination of ammonium and nitrate in water samples, *Geochemical Journal*, 35, pp.271-275, 2001
- 17) 川西琢也・木方展治・尾崎保夫・米山忠克：
カラムによる脱窒過程 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 分別係数の測定，
日本土壤肥科学会誌, 62, 4, pp.424-426, 1991
- 18) 恒川歩・今井克彦・柴山浩子・糟谷真宏・
江口定夫：矢作川下流域の水田下層土における脱窒
日本土壤肥科学会誌, 72, pp.207-211, 2006
- 19) 田瀬則雄：地下水中の硝酸性窒素濃度と窒素安定
同位体存在比—汚染源の同定は可能か—，
水環境学会誌, 38 pp.70-78, 1996
- 20) K.L.Casciotti, D.M.Sigman, M.Galanter Hastings, J.K.Bohlke
and A.Hilkert : Measurement of the Oxygen Isotopic
Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater Using the
Denitrifier Method, *AnalChem*, 74, 19, pp.4905-4912, 2002
- 21) C. Kendall and J. J. McDonnell (Eds.) : Tracing nitrogen
sources and cycling in catchments. In: *Isotope Tracers in
catchment Hydrology*, pp. 519-576, Elsevier Science B.V., 1998
- 22) Martin Mengis, Ulrich Walther, Stefano.m Bernasconi and
Bernhard Wehrli: Limitations of Using $\delta^{18}\text{O}$ for the Source
Identification of Nitrate in Agricultural Soils, *Environ.Sci.Technol*,
35, pp.1840-1844, 2001

(2006. 5. 26受付)

Stable Isotope Analysis for Understanding Nitrogen Behavior in Soil Receiving Irrigation of Reclaimed Wastewater

Takayuki SHIGEMATSU¹, W.K.C.N.DAYANTHI¹, Naoyuki YAMASHITA¹,
Hiroaki TANAKA¹, Kouji TSUSHIMA², Kunihiro AMANO², Tadashi YAMASHITA³

¹Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University

²Public Works Research Institute

³Cabinet Land Improvement General Office, Okinawa General Bureau

Reclaimed wastewater will be introduced to alternative irrigation in the southern part of Okinawa Island. One of the concerns is that nitrogen found in reclaimed wastewater may cause adverse effects on the environment such as soil and ground water. We set up laboratory soil column experiments with two irrigation types (continuous & intermittent) in order to examine the behavior of nitrogenous compounds below the ground. As a result, NH_4^+ concentration in pore water and effluent of the both columns decreased because of the adsorption to soil and nitrification. NO_3^- concentration increased in the top and medium layers of the columns under both conditions. Then it decreased in pore water of the lower layers and the effluent of the column under the continuous condition. Nitrogen stable isotope ratio ($\delta^{15}\text{N}$) measurement was conducted to understand the behavior of nitrogen in the column. As a result, $\delta^{15}\text{N}$ values of the effluent under the continuous condition tended to increase due to time and reached to a large value. These results suggest that the decrease in NO_3^- concentration in the lower column under the continuous condition was caused by denitrification, which demonstrates that stable isotope analysis is effective for understanding the behavior of nitrogen in the soil.