

イオン交換・凍結乾燥を用いた 硝酸態窒素同位体比測定法の開発

～富山県東部河川の窒素挙動解明へのアプローチ～

佐野 和広

【緒言】硝酸態窒素($\text{NO}_3\text{-N}$)は、生活排水、農業排水などの人為起源や、山地からの自然由来のものなど、様々な由来で河川水中に流入する。河川水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ の起源や経路を明らかにすることが重要であり、中村(2002)は前処理に還元蒸留を用いた方法で試料水中の硝酸態窒素同位体比($\delta^{15}\text{N-NO}_3$)測定に成功したが大量の試料水(10L)が必要とする欠点がある。本研究は、より簡便で複数の試料を前処理できる方法として、イオン交換・凍結乾燥を用いた $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 測定法の確立を試みた。

【新測定法の確立】方法：カラムに硝酸カリウム溶液を通過させ、イオン交換樹脂に硝酸イオンを吸着させた後、塩酸で抽出し、酸化銀で中和・ろ過を行い、ろ液を凍結乾燥させて得た硝酸銀結晶を燃焼、ガス回収して、測定を行った。

結果と考察：①硝酸イオンの回収率：硝酸イオンは（濃度：0.44～8.86mg/L）樹脂通過後 100%回収できた。②硝酸銀水溶液の乾燥方法：温風乾燥と凍結乾燥を比較した結果、同位体比の差が生じなかったため、乾燥時間の短い凍結乾燥を採用した。③石英管の燃焼時間：2 時間と 10 時間を検討した結果、前者($\pm 0.5\%$)より後者($\pm 0.2\%$)の方が高い精度で同位体比が得られた。以上のことから、より少量の試料(2L)で簡便な $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ 測定法が確立できた。

【環境試料への適用】早月川・角川・片貝川は富山県東部に位置する急峻な河川として知られ、山から海までの距離も短く、自然・人為起源の窒素の輸送状況を知るためにコンパクトな研究域である。篠塚(2008)は早月川において硝酸の濃度変化を見出したが、窒素の起源については明らかになっていない。

本研究は、 $\delta^{15}\text{N-NO}_3$ を用いて早月川及び、角川・片貝川における窒素挙動の解明を目的とした。試料は2009年12月に計14地点で採取・分析した。その結果、硝酸イオン濃度は早月川・片貝川において上流から中流までほとんど変化がなく、角川上流（周囲は山林のみ）と同様な窒素同位体比となった。片貝川と角川には中流から河口域に向かって硝酸濃度も窒素同位体比も増加し、土地利用状況と併せ、高い同位体比をもつ人為起源の水の混入が示唆された。この人為起源由来の窒素の詳細や季節的变化については、今後、更なる調査が必要である。

