

硝酸イオンの同位体組成を用いた 雨天時排水中の窒素起源の評価

東大・「水の知」(サントリー)
特任講師 村上道夫



窒素による汚染の問題

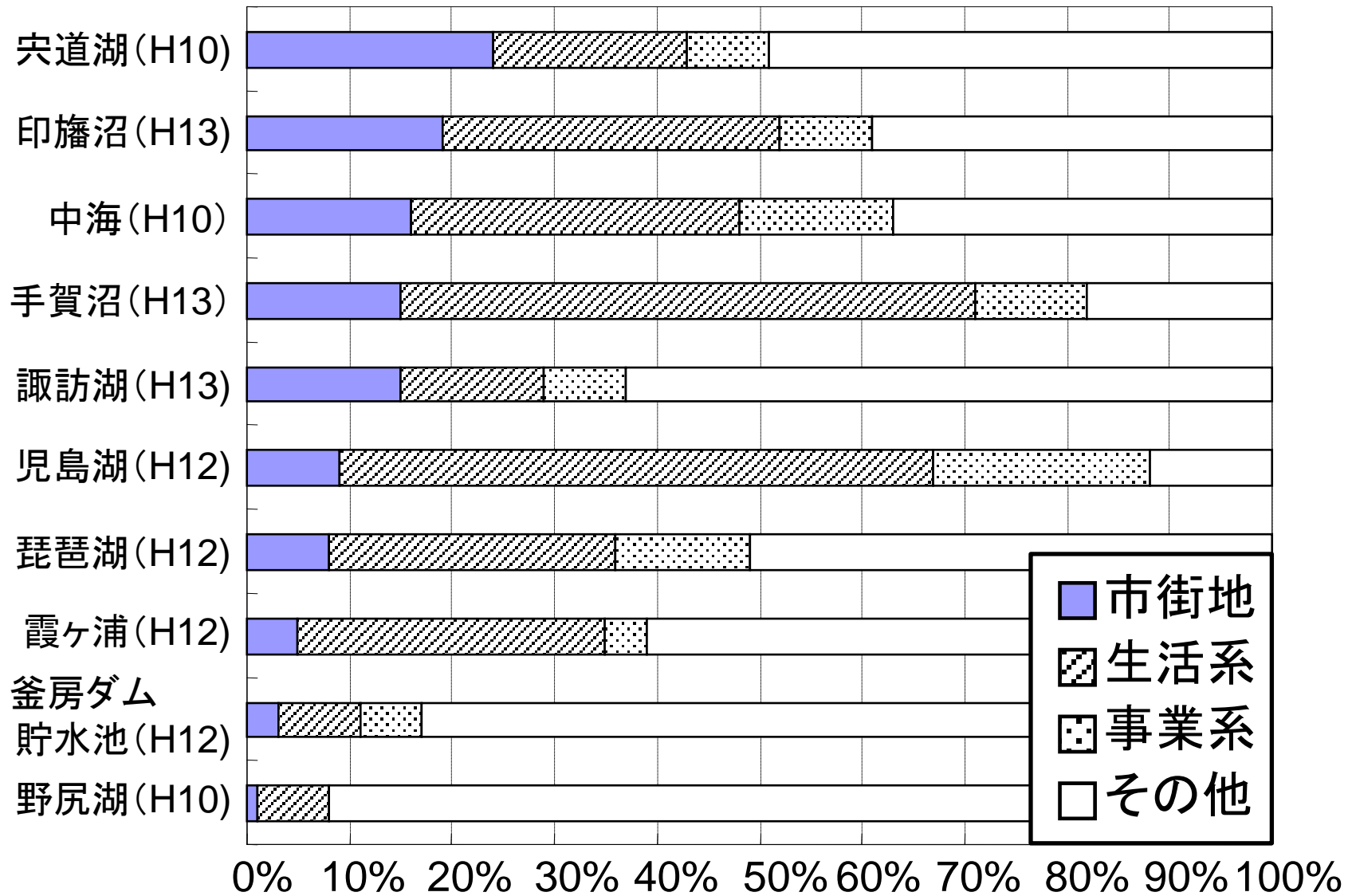
水環境

- ◆ 富栄養化
- ◆ 水生生物への毒性(NH_3)

飲料水

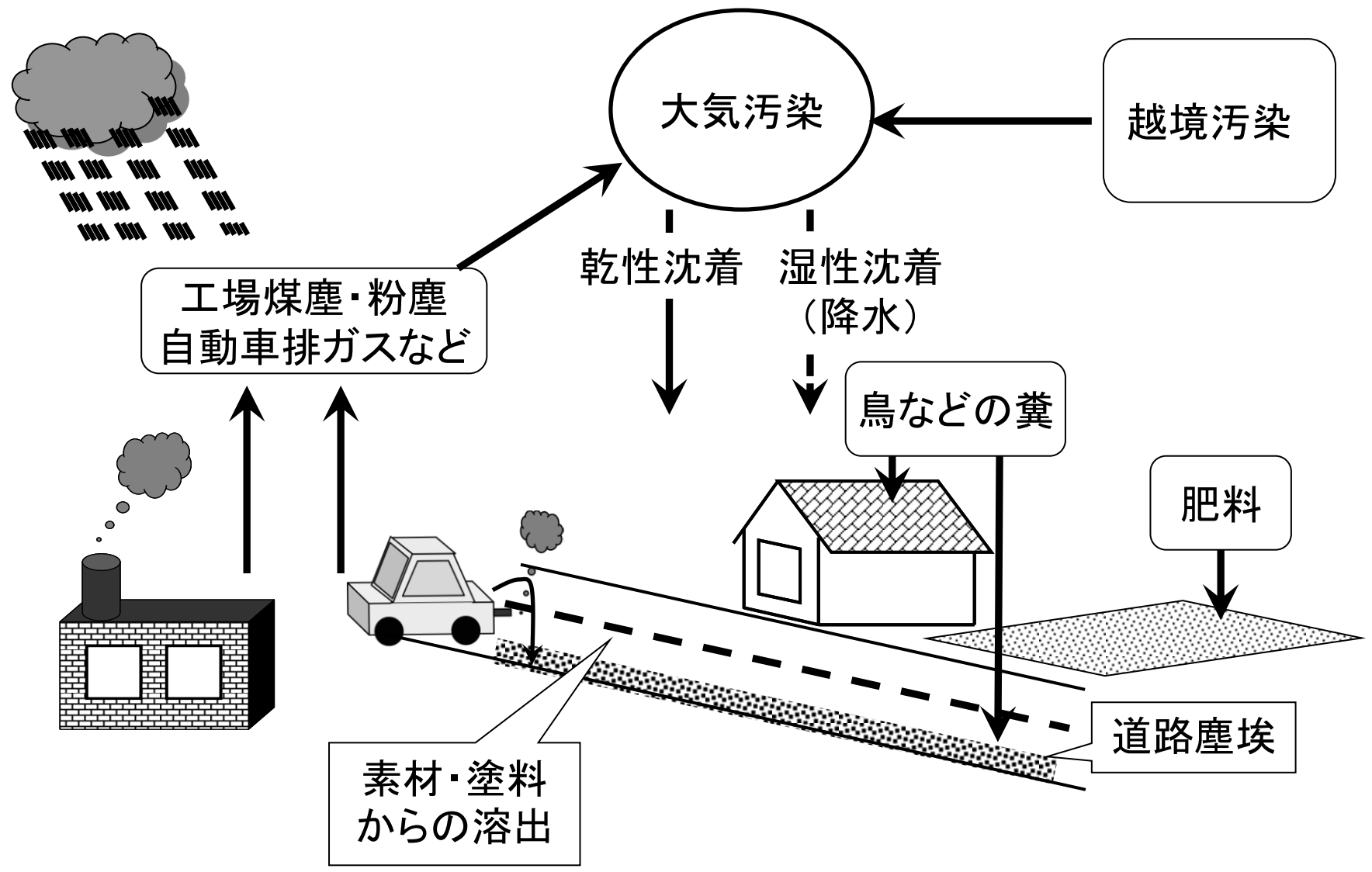
- ◆ 乳幼児のメトヘモグロビン血症(NO_2 、 NO_3)
- ◆ 塩素消費量増加に伴う異臭味や消毒副生成物の発生(NH_3)

指定湖沼における都市由来窒素負荷の割合

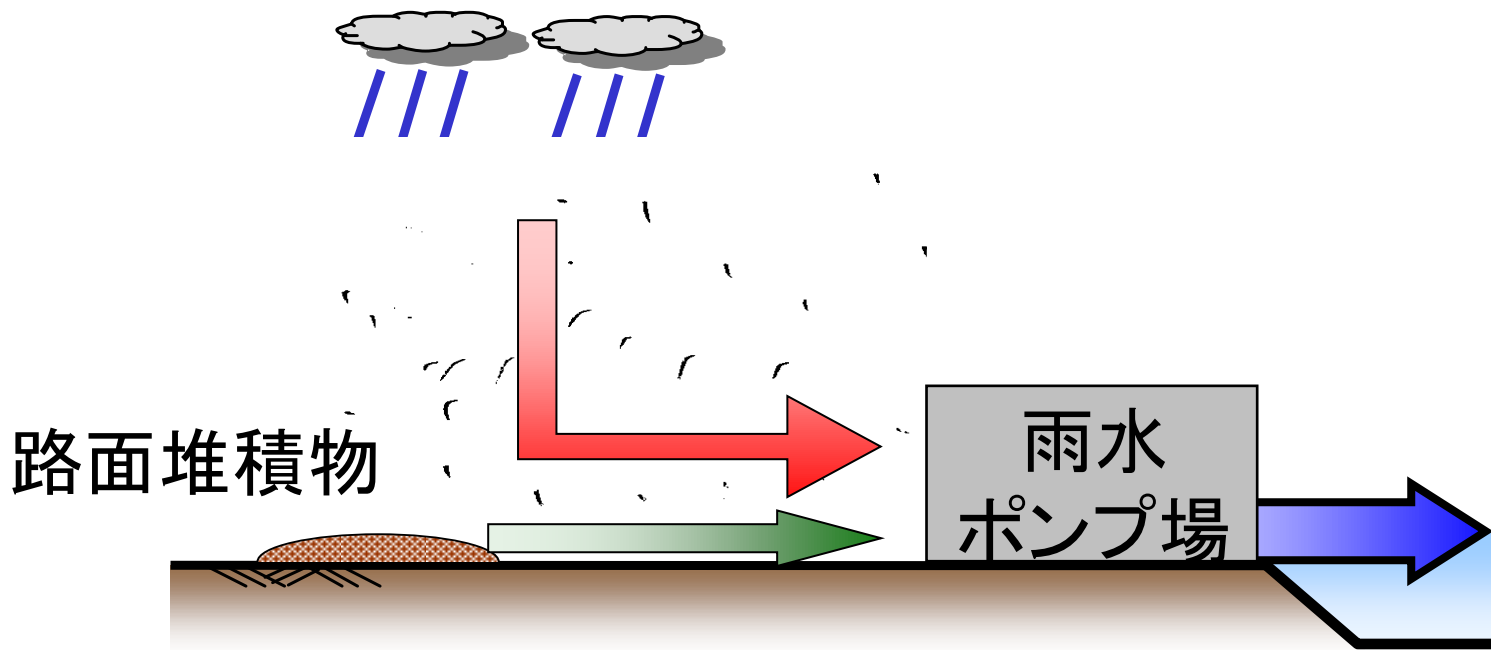


市街地ノンポイントからの負荷割合は1~24%(?)

市街地ノンポイントの排出源(1)



市街地ノンポイントの排出源(2)



大気及び路面由来の窒素負荷を区別して定量的に評価
⇒道路清掃といった起源別の対策や削減計画を立てる上で有用

本研究の目的

窒素濃度・負荷量による評価

目的

大気及び路面由来の
窒素負荷の評価

硝酸イオンの同位体組成を用いた評価

Keisuke Kojima, Michio Murakami, Chikage Yoshimizu, Ichiro Tayasu, Toshi Nagata, Hiroaki Furumai : Evaluation of surface runoff and road dust as sources of nitrogen using nitrate isotopic composition, Chemosphere, 84(11), pp.1716-1722, 2011

同位体組成とは(1)

- ◆ 同じ元素であるけれども質量の異なる原子(同位体)
- ◆ 安定である原子

◆ 窒素(対流圏大気中の窒素)

^{14}N (99.634%)、 ^{15}N (0.366%)

◆ 酸素(VSMOW;標準海水)

^{16}O (99.762%)、 ^{17}O (0.038%)、 ^{18}O (0.200%)

国際基準物質

環境(起源)により安定同位体の同位体比が異なる

➡ 起源の推定が可能

同位体組成とは(2)

試料中の安定同位体の存在比(R)の
標準物質(国際基準物質)のRからの千分率偏差($\delta^m X$)

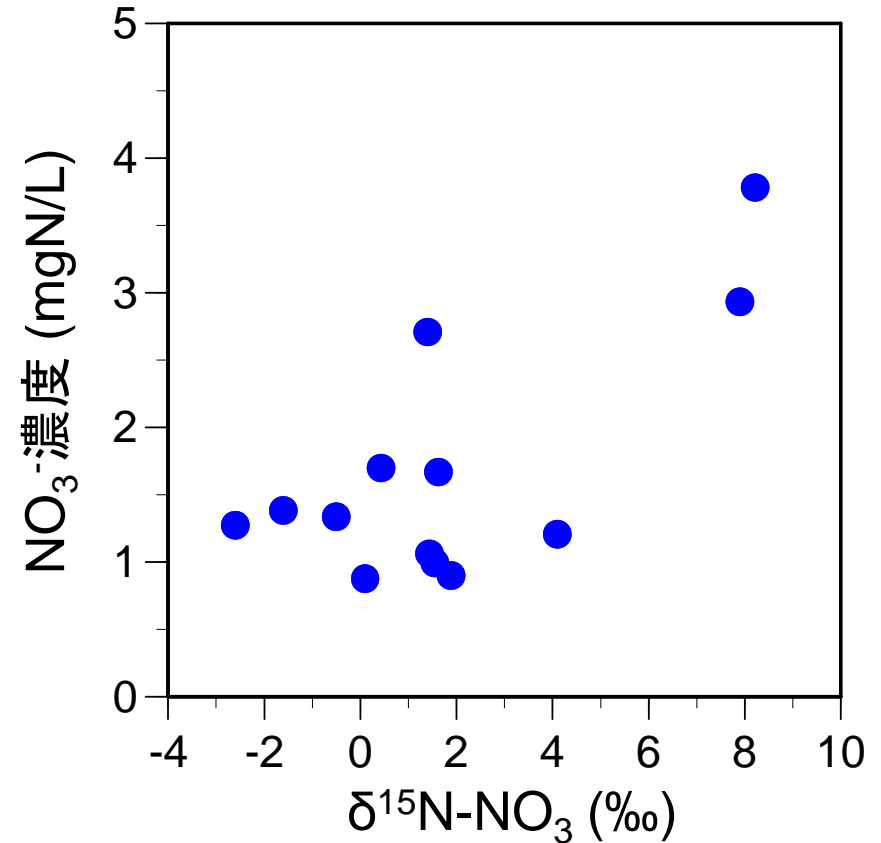
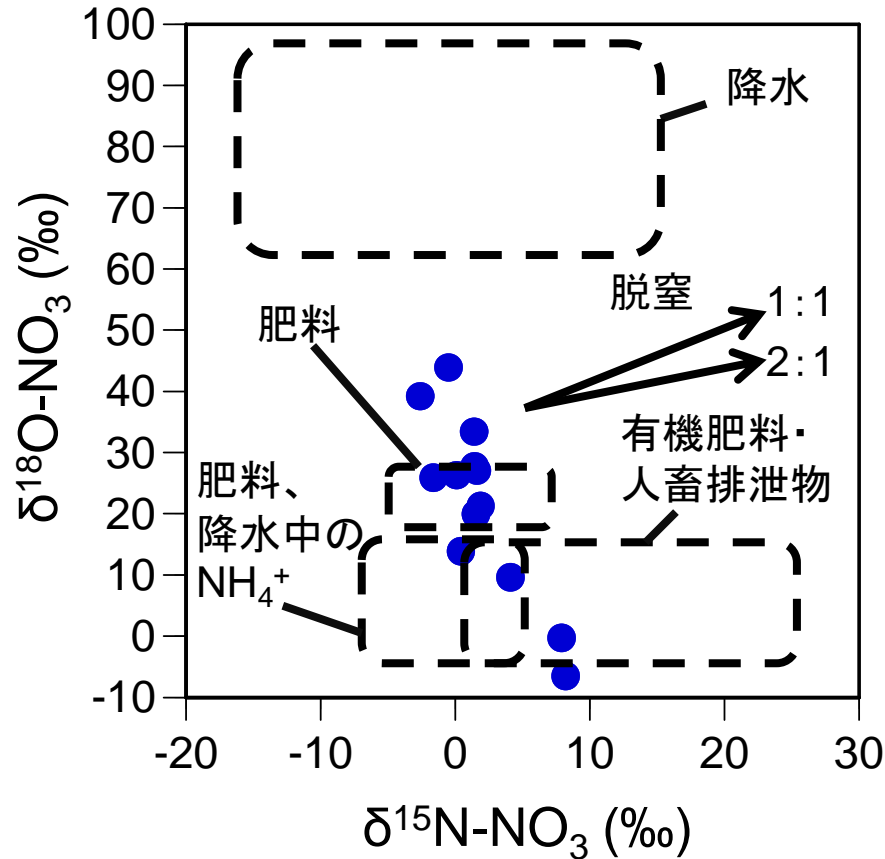
$$\delta^m X = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{STD}}} - 1 \right) \times 1000 \text{ [‰]}$$

R_{sample} : 測定試料の $\frac{{}^m X}{{}^n X}$ (モル比)

R_{STD} : 標準物質の $\frac{{}^m X}{{}^n X}$ (モル比)

${}^m X$ 、 ${}^n X$: 元素 Xの安定同位体の存在量 ($m > n$)

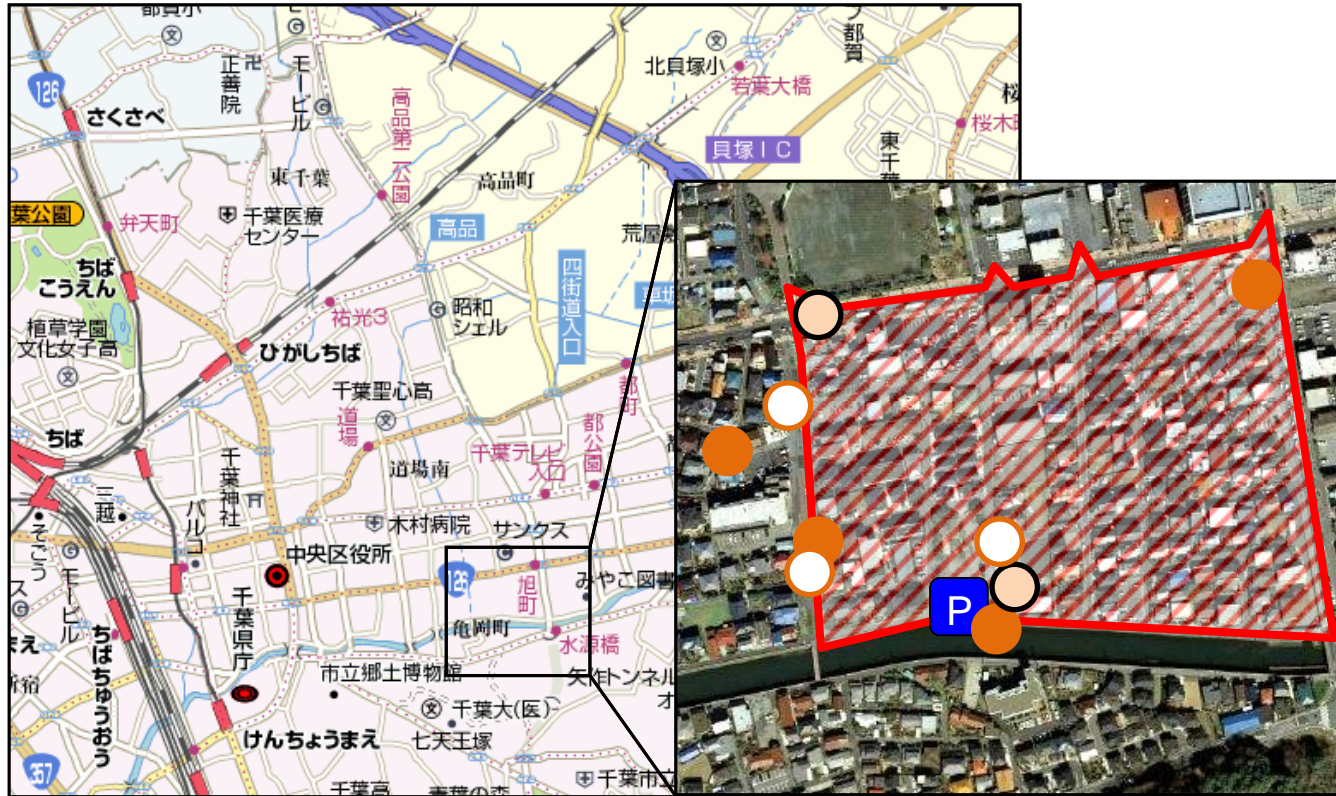
硝酸イオンの同位体組成による起源識別の例：貯留雨水中の硝酸イオンの起源



硝酸イオンの同位体組成から
貯留雨水の硝酸イオン汚染の起源が推測できる

調査対象地点

千葉県旭町(分流式下水道整備区)



集水区域 (約5.4 ha)



ポンプ場(雨水、雨天
時排水採水地点)



道路塵埃

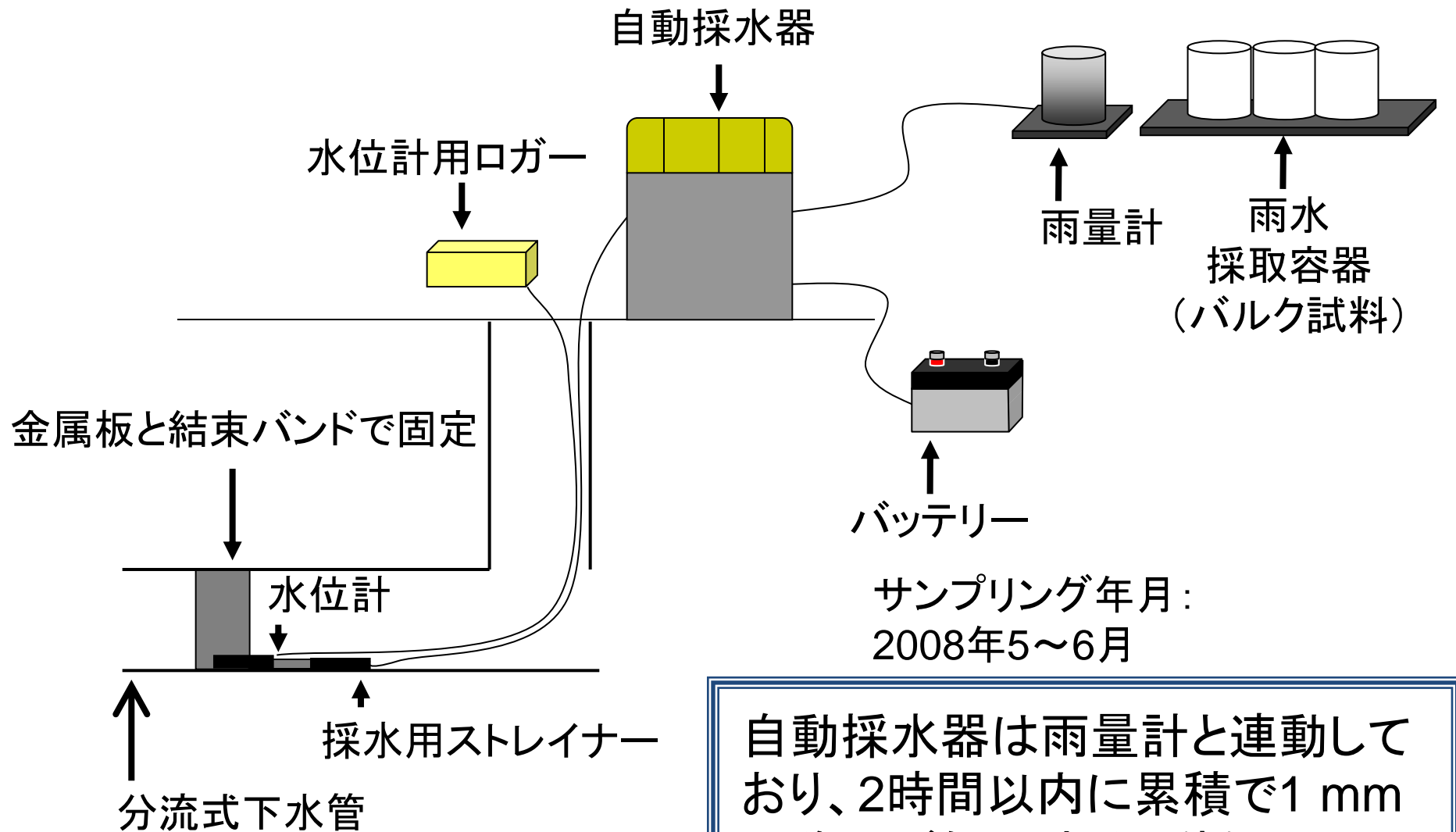


屋根塵埃



土壌(公園、植樹帯)

雨水および雨天時排水試料採取方法

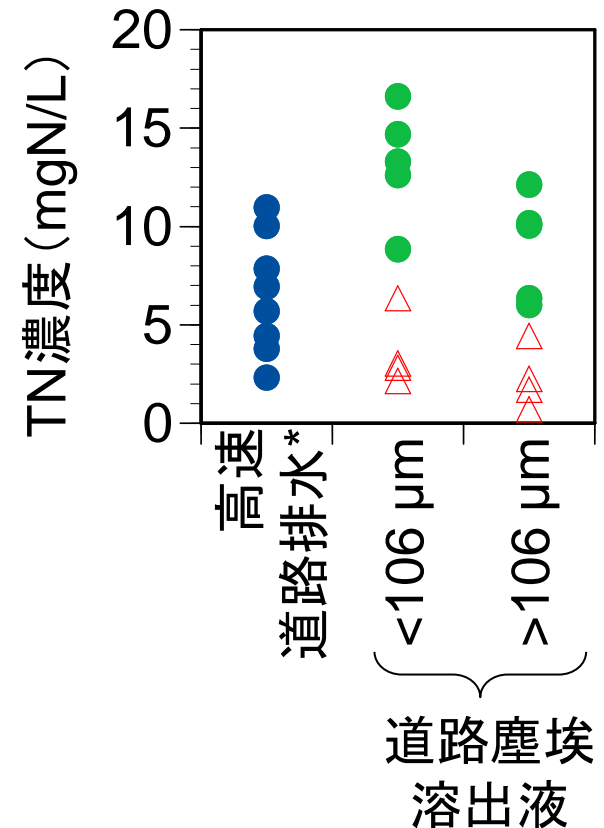
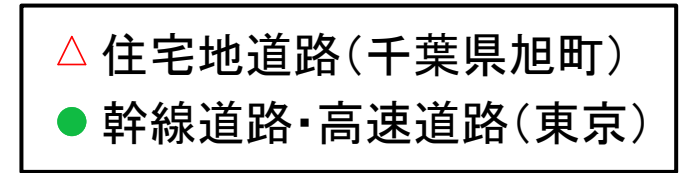


自動採水器は雨量計と連動しており、2時間以内に累積で1 mmの降雨が観測すると稼働

堆積物溶出液の作成方法



1. 塵埃・土壌を対象地域から採取
2. 塵埃・土壌と純水を固液比10 L/kgで混合
3. 振とう(200 rpm、16時間)
4. 遠心分離(1600 G、20分)およびろ過(0.5 μm)



雨天時排水の起源識別のために、各堆積物溶出液の窒素成分比、硝酸イオンの同位体組成を測定

分析方法

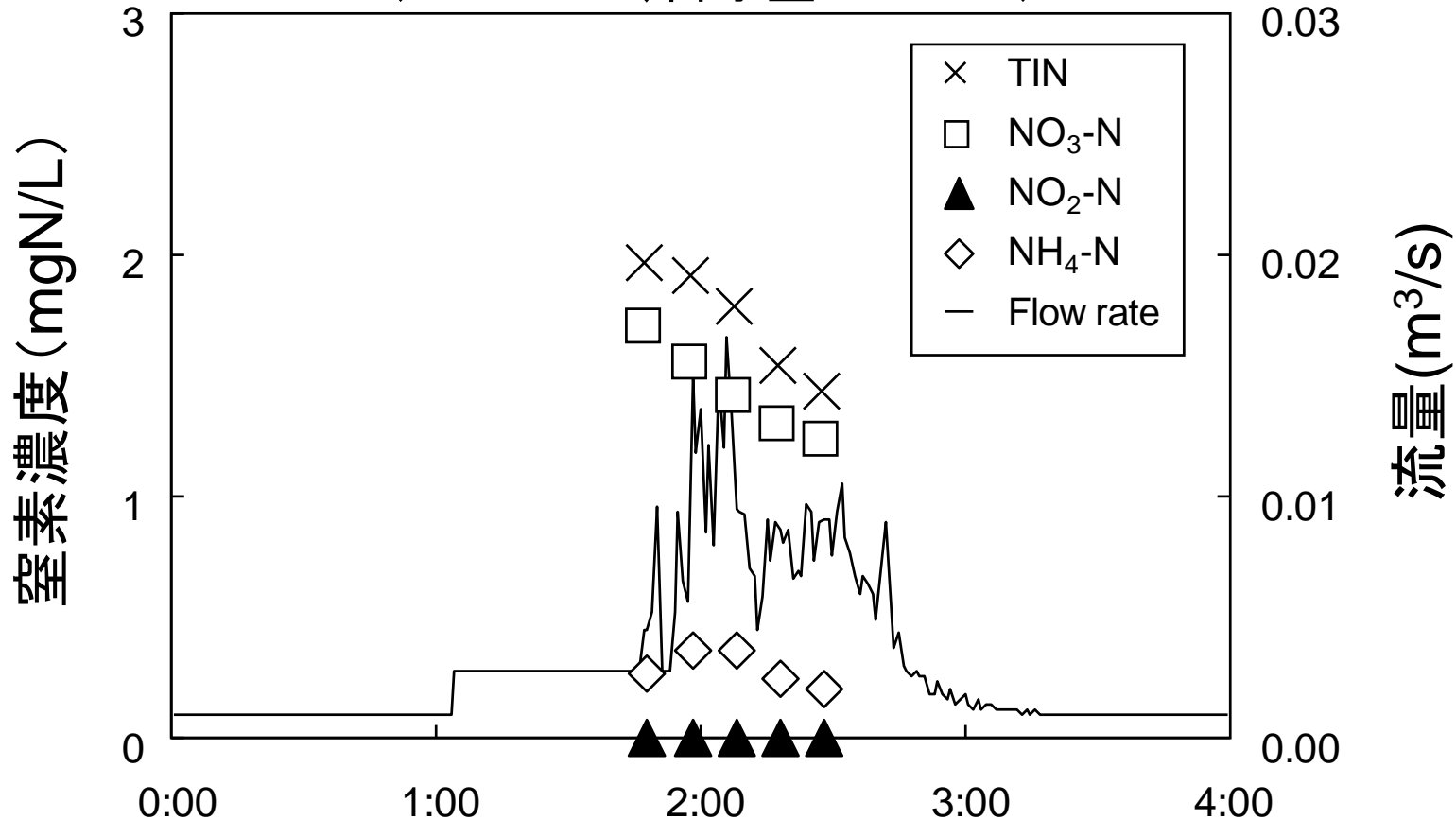
- ◆ NO_2^- -N、 NO_3^- -N ……イオンクロマトグラフ法
- ◆ NH_4^+ -N ……インドフェノール青吸光光度法
- ◆ 硝酸イオンの $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ ……脱窒菌法

- ◆ 流量 ……水位からH-Q曲線を用いて算出

雨天時排水中窒素濃度の経時変化

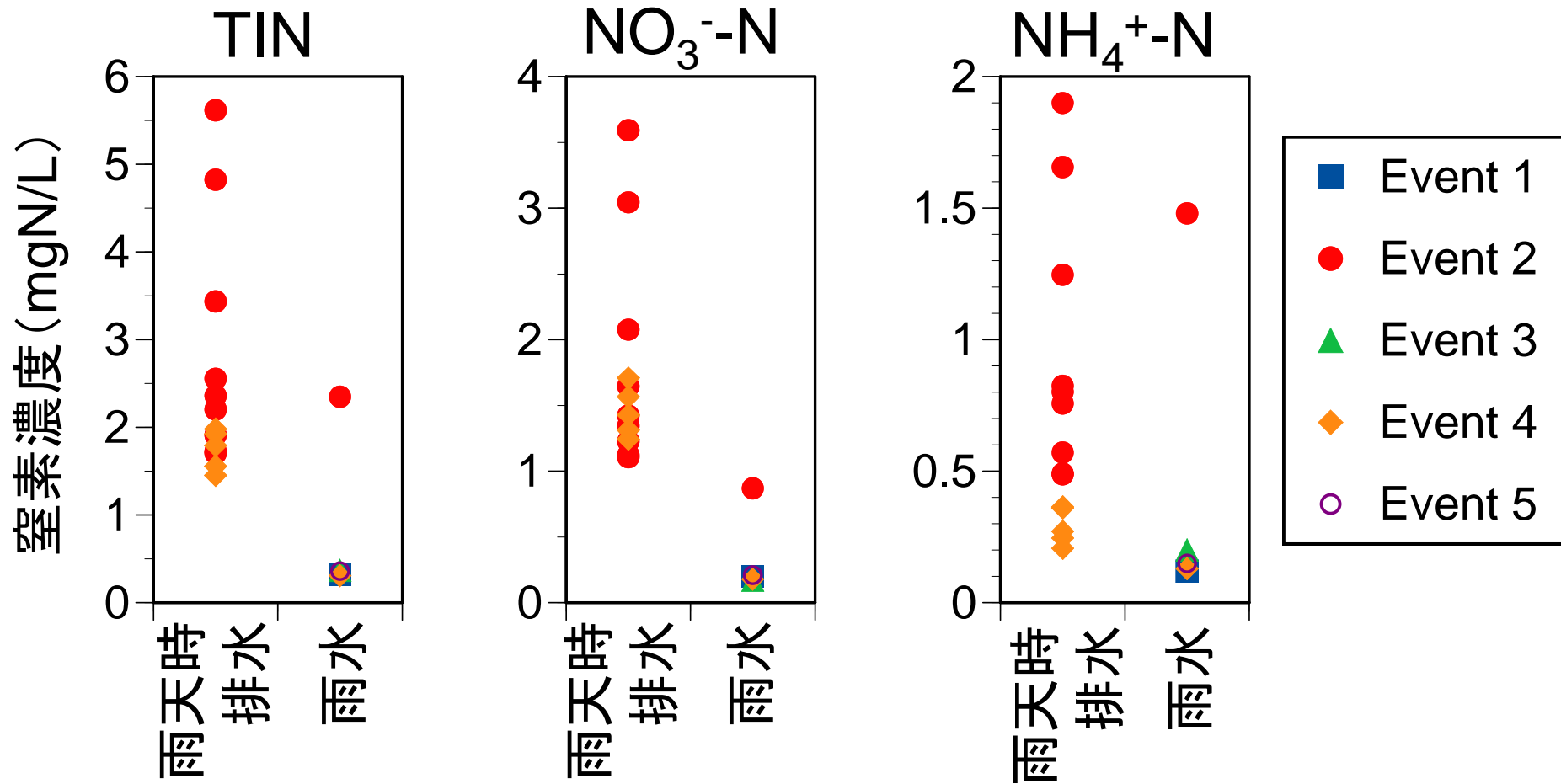
Event 4

(2008/6/26、降水量 2.5 mm)



初期雨天時排水からTIN、NO₃-Nは高い値を示し、徐々に濃度減少がみられた

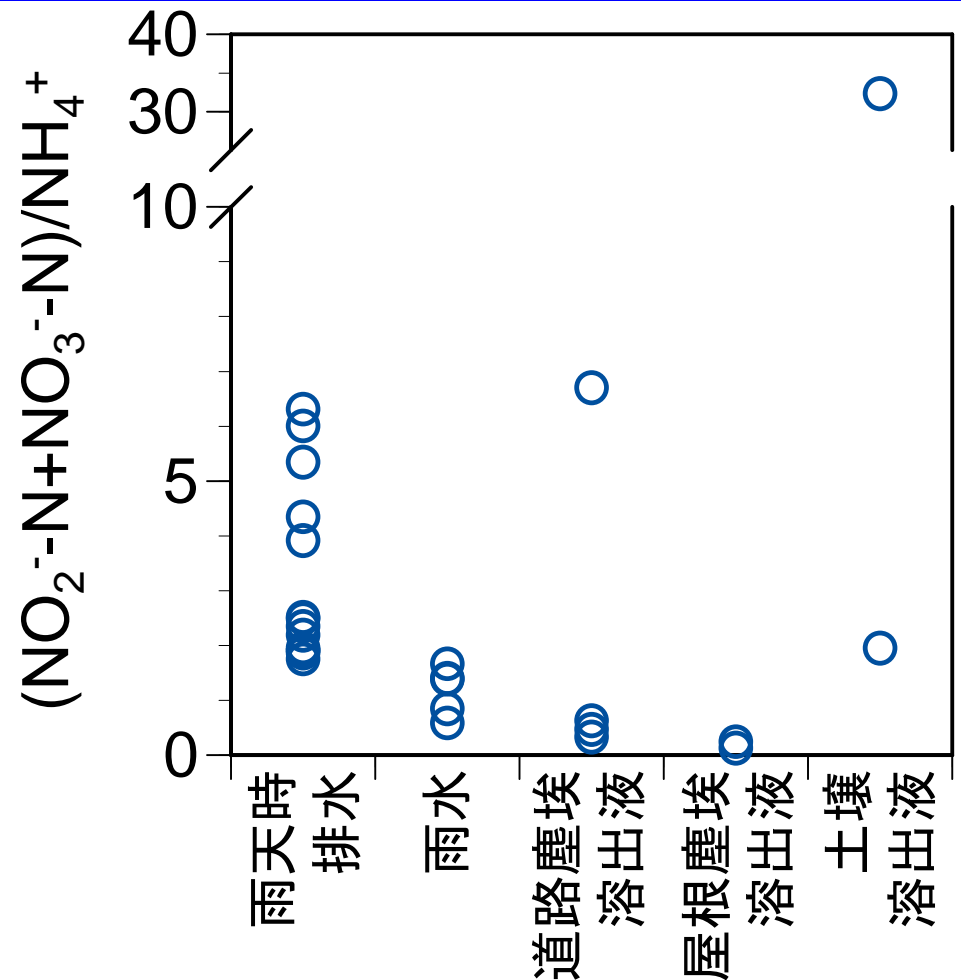
雨水と雨天時排水中の窒素濃度の比較



◆ TN、NO₃⁻-Nは、雨水より雨天時排水の方が高い

◆ 雨天時排水中の窒素には、大気由来の窒素以外に地表面流出に伴う路面由来の窒素も含まれている

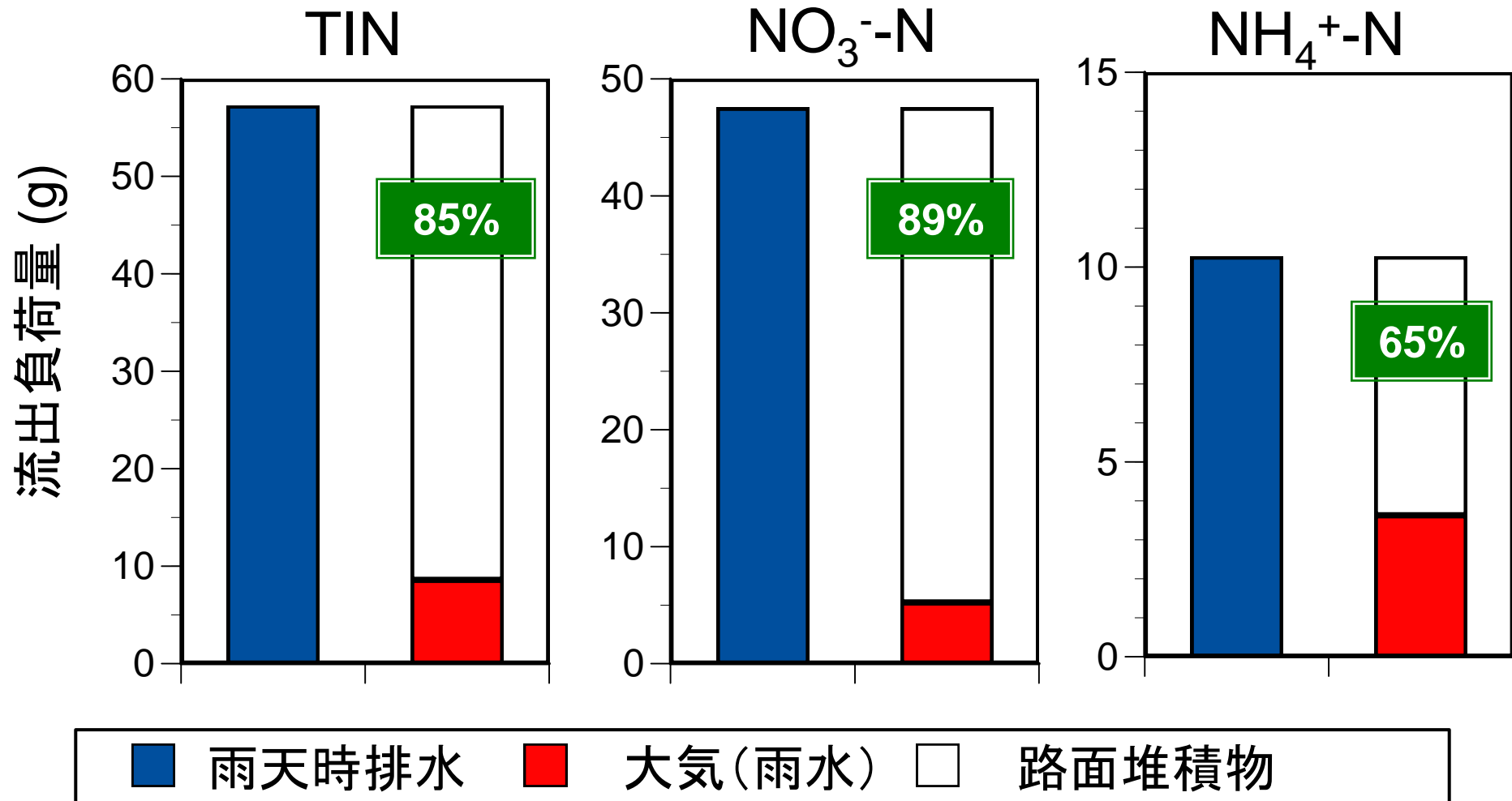
雨水、雨天時排水、堆積物溶出液の窒素成分比



- ◆ 雨天時排水は雨水よりも $(\text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N}) / \text{NH}_4^+$ 比が高い
- ◆ 道路塵埃・土壌溶出液の $(\text{NO}_2^- \text{-N} + \text{NO}_3^- \text{-N}) / \text{NH}_4^+$ 比は雨天時排水と同程度だがばらつきが大きく、成分比から雨天時排水中窒素の起源を識別することはできない

大気由来と路面由来の窒素負荷寄与率の推定

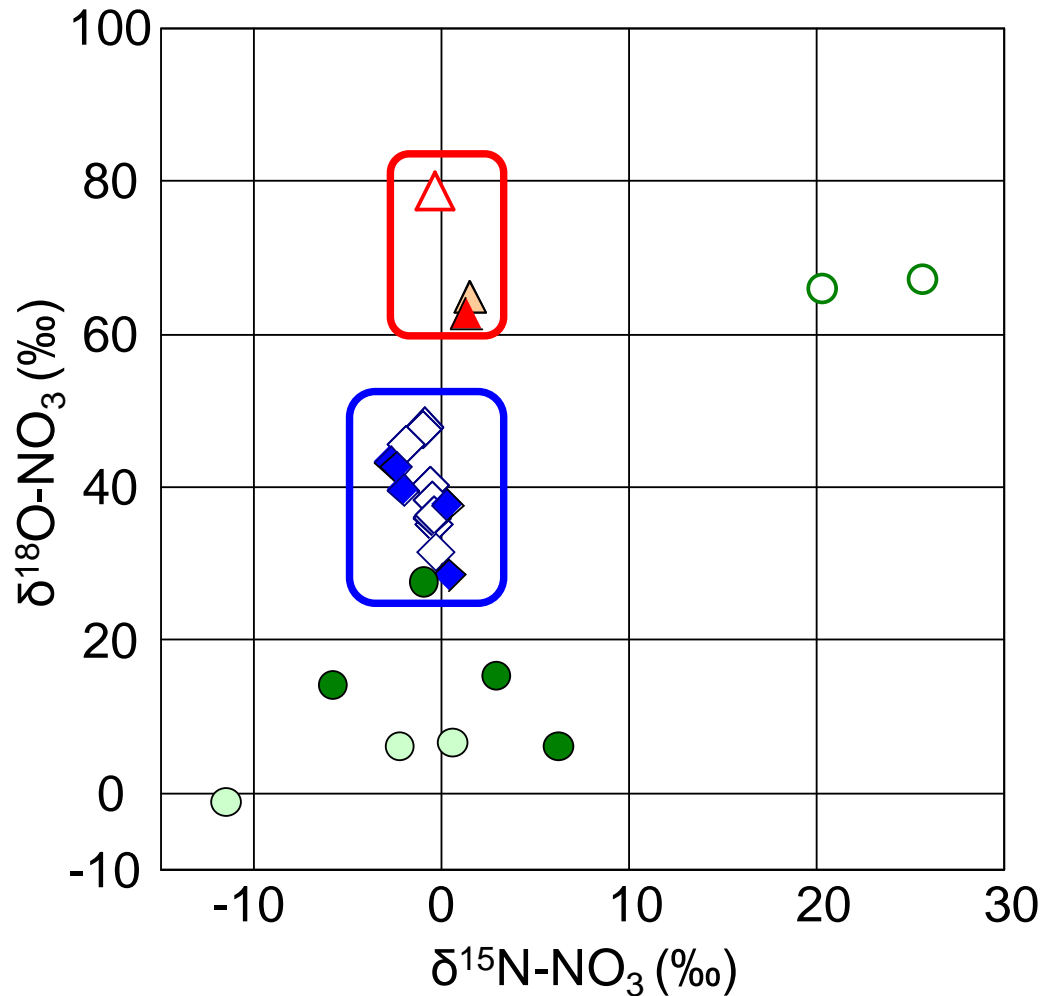
Event 4 (降水量 2.5 mm)



路面由来の窒素からの負荷の寄与が高い

(誤差をもたらす要因⇒流量、降水量、窒素濃度データ)

雨水および雨天時排水の硝酸イオンの同位体組成



◆ $\delta^{18}\text{O}$ は大気および路面堆積物由来の硝酸イオンの起源を識別できる有用な指標

◆ 路面堆積物の寄与は半分以上

1. $\delta^{18}\text{O}$ は大気および路面堆積物由来の硝酸イオンの起源を識別できる有用な指標である
2. 負荷量の算定結果と同位体組成による算定結果とともに、雨天時排水中の硝酸イオンの半分以上が路面に由来すると推定された