

## 5. 琵琶湖-淀川水系に与える影響

5.3 安定同位体比から見た琵琶湖における $N_2O$ の生成機構Narin Boontanon<sup>1)</sup>、和田英太郎<sup>2)</sup>※1)、高津文人<sup>3)</sup>※2)

1) タイ国マヒドン大学、2) 総合地球環境学研究所、3) 京都大学生態学研究センター

※1) (現所属) 海洋研究機構地球環境フロンティア研究センター

※2) (現所属) 独立行政法人科学技術振興機構

## 要旨

琵琶湖における溶存態 $N_2O$ の深度分布とその酸素・窒素同位体分布 ( $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{15}N$ ) から $N_2O$ ガスは硝化系と脱窒系によって発生していることが示唆された。酸化的中深層においては、 $N_2O$ ガスは硝化プロセスから生成し、その $N_2O$ ガスの同位体比に関しては $\delta^{18}O(N_2O) = 1.17\delta^{15}N(N_2O) + 38.3$ という関係が得られた。一方、堆積物表層および直上水中では沈降有機物粒子のフラックスの違いに応じた二つのタイプの脱窒プロセスによる $N_2O$ ガスの生成が示唆された。 $N_2O$ ガスの生成速度は硝化過程による酸化的水塊からよりも湖底表

層での脱窒による方がより高かった。

## 1. はじめに

日本で最大の面積の湖 ( $685\text{km}^2$ ) である琵琶湖は日本を代表する中栄養湖であり、最大深度は104mあり、1月から2月にかけて全層が混合する典型的な温暖-循環湖である (図1)。現在、琵琶湖は1,400万人の人々の水資源として重要な役割も果たしている。

Yamada et al.<sup>1)</sup> は琵琶湖の堆積物の $\delta^{15}N$ が琵琶湖を含む姉川から淀川までの水系の中で最も高い値を示すことを報告している。琵琶湖の硝酸態窒

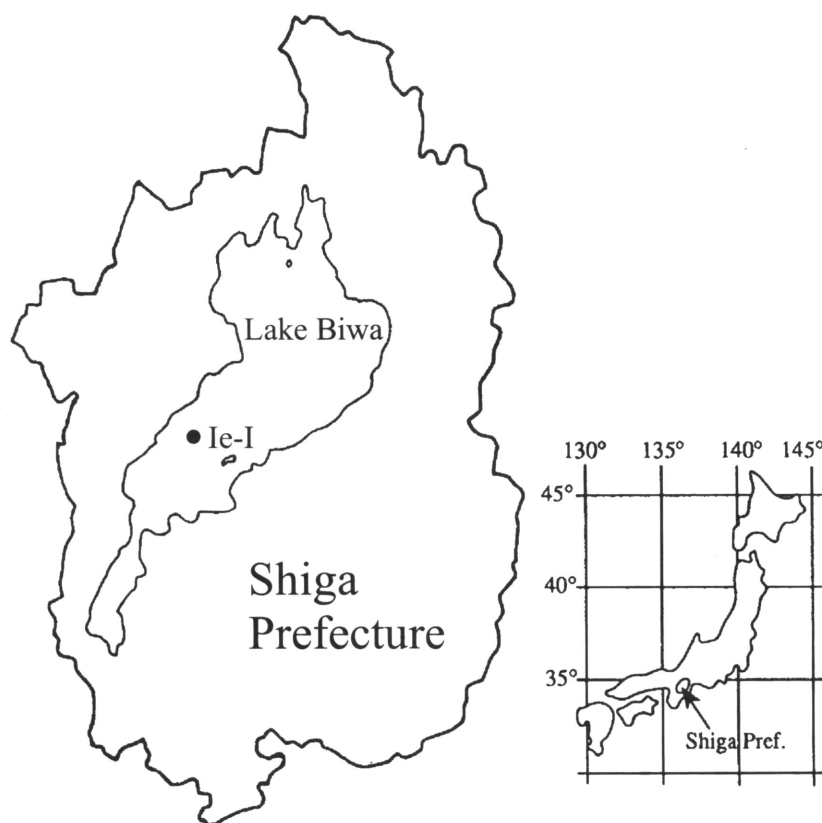


図1 調査地点の概要

Ie-Iは水深70mで京大生態研センターの毎月の観測定点である

素の $\delta^{15}\text{N}$ も他の水系の湖の場合と比較して、有意に高くなっていたことから、脱窒過程が琵琶湖集水域の広い範囲で進行していたことが示唆された。マスバランスの計算から、琵琶湖の北湖および内湖・水田などに流入する窒素のうち最大40%が脱窒過程によって窒素ガスとして大気中に戻っていると考えられた。

Miyajima et al.<sup>2)</sup>によれば琵琶湖の溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ ガスは時空間スケール的にはかなり一様に分布しており、深層水まで比較的酸化的な他の貧栄養湖の場合と似かよっていた。炭酸ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値は水深が深くなるにしたがい低くなり、酸素消費速度と明瞭な負の相関のあることが明らかになった。深層水の炭酸ガスへと分解される有機物の $\delta^{13}\text{C}$ 値はマスバランスの計算式によって算出できるが、その値から分解される有機物は陸域起源や堆積物由来の有機物に比べ高く、炭酸ガスの主たる起源は内部生産された有機物であることが示唆された。

Ogawa<sup>3)</sup>は琵琶湖で1916年から1994年にかけて採取されたイサザのホルマリン標本や湖底堆積物中の全窒素の $\delta^{15}\text{N}$ を測定し、過去50年間に起こったイサザを巡る食物連鎖構造の変化や琵琶湖での窒素循環の変化を明らかにした。イサザ自体の $\delta^{15}\text{N}$ 値は1960年代に急激に上昇したが、それはイサザの栄養段階の変化によるものではなく、琵琶湖集水域全体の $\delta^{15}\text{N}$ 値が水質汚濁や脱窒作用によ

り上昇したことに起因すると解釈された。このことから、比較的大きな中栄養湖では、生物地球化学的、生態学的観点から安定同位体比のデータは湖の生態系を明らかにするのに貴重な情報を提供することがわかる。本論では溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ ガスの生物地球化学的、生態学的研究を通して、 $\text{N}_2\text{O}$ ガスの起源およびその生成過程を琵琶湖の酸化還元境界の動態に着目して明らかにしていく。

## 2. 結果と考察

### 2.1 各種栄養塩濃度、溶存態メタンガス、溶存態全炭酸の動態

水温 (図2a)、溶存酸素濃度 (図2b)、各種栄養塩濃度 (硝酸、アンモニウム、リン酸) (図3a, b, c) の年変動を示した。

水温の垂直プロファイルは1月から3月にかけて表層から深層までほぼ一定温度を示す典型的な温暖一循環湖である。表層の水温は最低温度 $8^{\circ}\text{C}$  (2月) から最高温度 $27^{\circ}\text{C}$  (夏期 (7月、8月)) まで変動し、年平均水温は約 $19^{\circ}\text{C}$ である。40m以深の深層水の水温は年間を通してほぼ $7$ から $8^{\circ}\text{C}$ であり、垂直、水平方向の変動もほとんどない。

溶存酸素濃度は時空間レベルでの変動が大きく、飽和溶存量の94.1%から134%まで変動し、水深が増すにしたがい減少した。水温躍層形成時期に、より深層の底層水でみられる水深に伴う溶存酸素濃度の減少は沈降性粒子と堆積物による酸

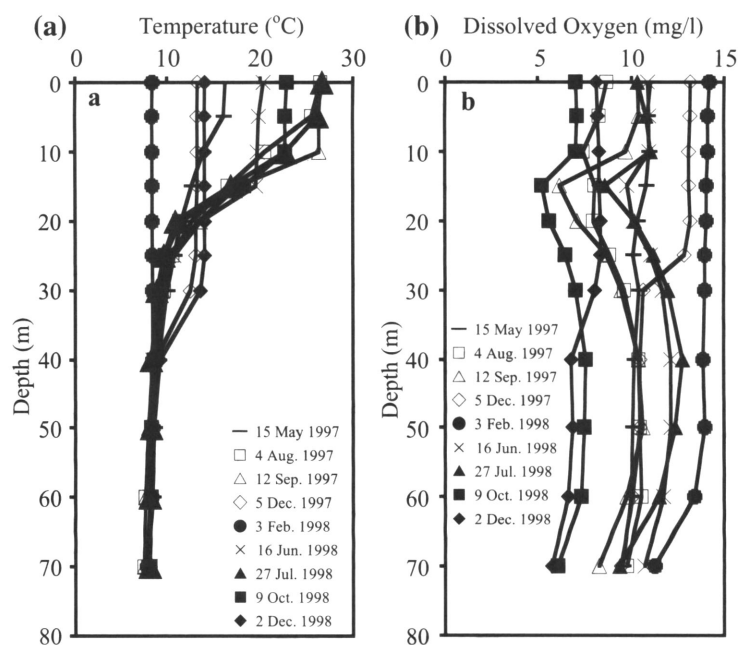


図2 琵琶湖における水温 (図2a) と溶存酸素濃度の垂直プロファイル (図2b)

素消費によるものである。底層水では溶存酸素濃度はしばしば低くなり、特に冬期の上下混合の開始直前に低くなった。Itasaka<sup>4)</sup>の湖底堆積コアの酸化還元ポテンシャルの垂直変化を考慮すれば、こういった溶存酸素濃度の低い時期には湖底堆積物と直上の湖水の境界面で無酸素層が形成されやすくなっていると考えられる。そして、無酸素層が堆積物表層に存在する場合、通常では拡散してこない堆積物中のリン酸が湖底から溶出してくるものと思われる。微小サイトの溶存酸素濃度を直接測定することは困難だが、我々のデータでは湖底付近のリン酸濃度は湖底の溶存酸素濃度と逆相関しており、そういった意味でも湖底の還元状態の変動を反映していた。一方、硝酸濃度は表層から水温躍層にかけて増加したが、深層水では一定していた。これとよく似た硝酸濃度の垂直プロファイルはTezuka<sup>5)</sup>やMiyajima et al.<sup>2)</sup>によって報告されている。さらに硝酸の再生成が中深層水で進行することが報告されている<sup>6)</sup>。表水層中の硝酸濃度は夏期に極めて低く、冬から春にかけての湖水の水平方向および上下方向の混合により増加した。アンモニウム濃度は表層水と水温躍層で高く、深層水で低かった。しかしながら、深層水では夏から初秋にかけて高くなり、この時期に湖底堆積物からアンモニウムが溶出していることが示唆された。

## 2.2 溶存態N<sub>2</sub>O濃度の深度方向の変化と時系列変化

図4aに各サンプリング時期における溶存態N<sub>2</sub>Oの過飽和度 ( $\Delta N_2O = [N_2O]_{\text{測定値}} - [N_2O]_{\text{溶存飽和量}}$ ) を示した。N<sub>2</sub>Oの大気中の濃度から、大気と水の交換平衡時の溶存態N<sub>2</sub>Oの濃度は琵琶湖の水温下では7-14nMである。N<sub>2</sub>Oガスは湖水中の有機物の分解(硝化)と堆積物中での脱窒によって生成される。1997年の8月4日には、溶存態N<sub>2</sub>Oの濃度は表層で高く、水温躍層にかけて徐々に減少した。また、1998年の10月9日には、溶存態N<sub>2</sub>Oの濃度は水温躍層付近(20m)で上昇した。こういった時期には溶存態N<sub>2</sub>Oガスは有光層から、大気中に拡散していったと考えられる。

植物プランクトンがゆっくりと沈降し分解されることにより、こういった溶存態N<sub>2</sub>O濃度の深度パターンは形成されたと考えられた。また、河川や沿岸域で発生したN<sub>2</sub>Oガスの水平方向の移動も表層水の溶存態N<sub>2</sub>Oの濃度が高くなるひとつのメカニズムになりうると考えている。30から70mにかけての中深層水では、溶存態N<sub>2</sub>Oの濃度は高く、季節変化に富んでいた。春から秋にかけての成層時期には、30m以深の中深層水の溶存態N<sub>2</sub>Oの濃度は溶存酸素濃度の低下にともない上昇しつづけ、12月に最大値( $\Delta N_2O = 18nM$ )に達した(図4a)。

また、底層付近では溶存酸素濃度の低下に伴い

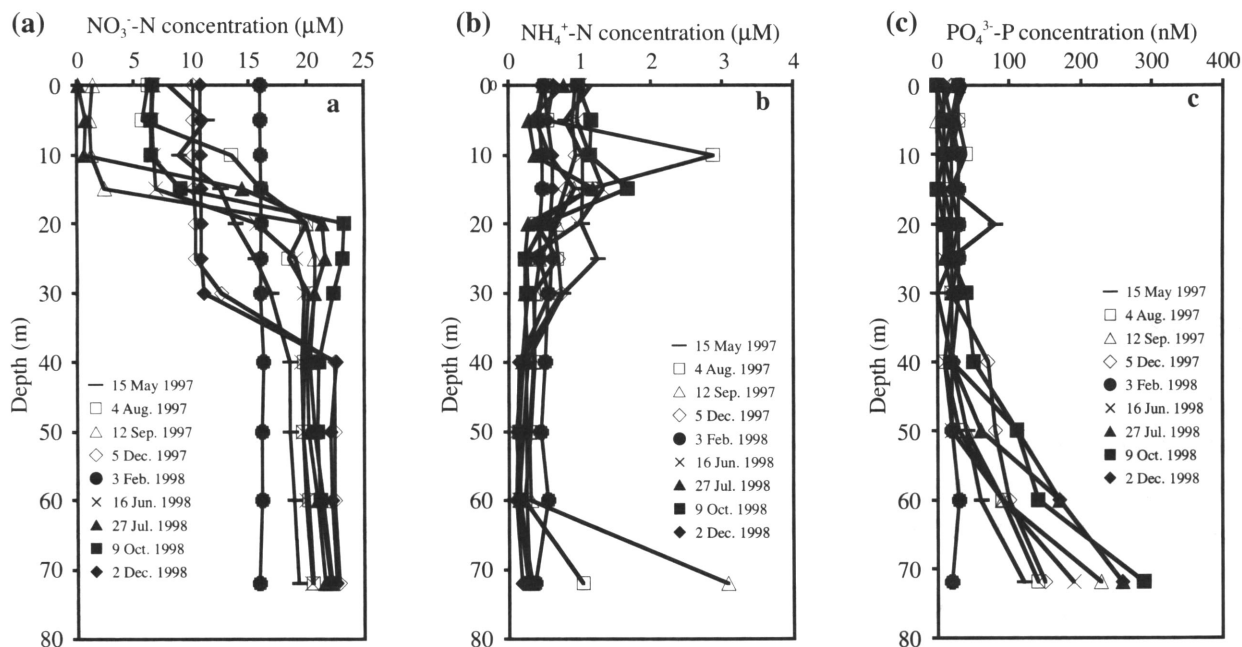


図3 琵琶湖における硝酸(図3a)、アンモニア(図3b)、リン酸(図3c)濃度の垂直プロファイル

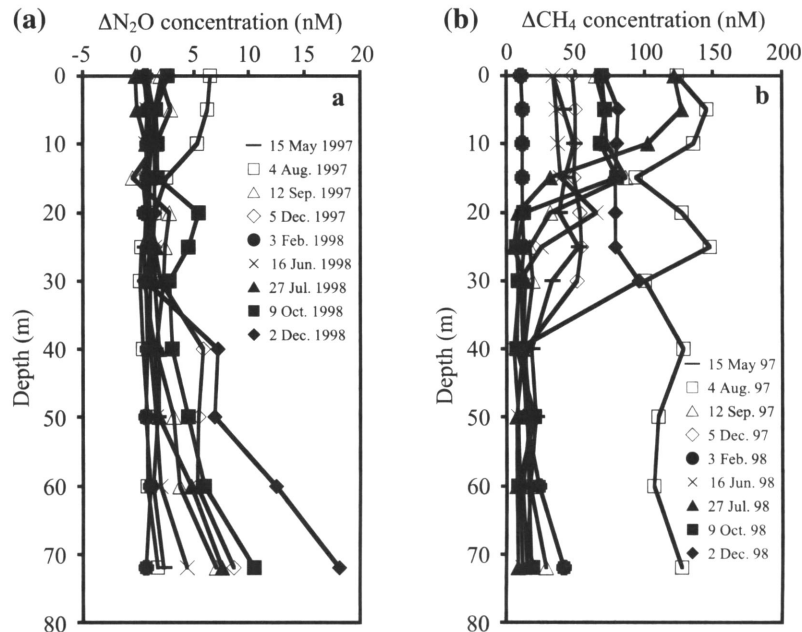


図4 琵琶湖における (a) 溶存態メタンの過飽和度 ( $\Delta\text{CH}_4$ )、(b) 溶存態亜酸化窒素の過飽和度 ( $\Delta\text{N}_2\text{O}$ ) の垂直プロファイル

硝酸を基質とした脱窒反応による $\text{N}_2\text{O}$ の生成機構が卓越していると考えられる。1997年の8月には全水深にわたって非常に高い過飽和度 $\Delta\text{CH}_4$ が観測され(図4b)、この時のメタンガスは堆積物の嫌気層から発生しているものと推測された。底質の酸化層の厚さは数mm以下であり、その下の嫌氣的堆積物層で発生したメタンガスが酸化されずに拡散してきたと考えられた。このことは底質表層で脱窒が生起することも示唆している。 $\text{N}_2\text{O}$ ガスの生成速度は硝化過程による酸化的水塊からよりも湖底表層での脱窒による方がより高かった。しかしながら、Wada et al.<sup>7)</sup>によると貧酸素下(溶存酸素濃度が $0.07\text{mg/l}$ )でも硝化による $\text{N}_2\text{O}$ の生成は起こりうることから、硝化と脱窒の共役系が駆動している可能性もある<sup>8)</sup>。

### 2.3 溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ の分子内同位体組成

琵琶湖の溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ の同位体組成( $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ )に関して、異なる同位体比の傾向を示す2種類の溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ の存在することが明らかになった。

その第1のグループは酸化的環境下での溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ と考えられ、 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の間に正の相関関係のある場合で、

$$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O}) = 1.17\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2\text{O}) + 38.3 \quad (r^2=0.58) \quad (1)$$

の直線関係が見られた(図5)。

中深層水の $\text{N}_2\text{O}$ は前述したように沈降性有機態粒子(POM)の酸化的分解で生じると考えられるが、その $\text{N}_2\text{O}$ の基質になっているPOMの $\delta^{15}\text{N}$ 値は中深層水への硝酸の供給速度と植物プランクトンによる硝酸の吸収速度によって影響され、季節変化がある<sup>9)</sup>。Yamada et al.<sup>10)</sup>によれば、琵琶湖のPOMの $\delta^{15}\text{N}$ 値は植物プランクトンによる硝酸の取り込み時に生じる同位体分別( $\alpha$ )の季節変化を反映して、春期から夏そして秋にかけて上昇する。また、硝化系では $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$ の過程で溶存酸素の酸素元素が $\text{N}_2\text{O}$ 分子内に入るため、 $\text{N}_2\text{O}$ の $\delta^{18}\text{O}$ 値は成層時期にはPOMの酸化的分解に伴い上昇すると推測された。以上のことから春から夏にかけて、溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ の $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ がともに上昇したと考えられた。

もう一つの溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ の同位体比は湖底堆積物から発生する場合で、 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の間に負の相関関係がある。すなわち

$$\delta^{18}\text{O}(\text{N}_2\text{O}) = -1.27\delta^{15}\text{N}(\text{N}_2\text{O}) + 55.4 \quad (r^2=0.75) \quad (2)$$

の直線関係が見られた(図6)。湖底堆積物での $\text{N}_2\text{O}$ の生成は堆積物の表層に存在する酸化還元境界面で起こると考えられるが、我々が分析した1997年と1998年では溶存酸素濃度が大きく異なることから、POMの沈降量も違ったと思われる。

参考値として表層水中(大気中の $\text{N}_2\text{O}$ との交換



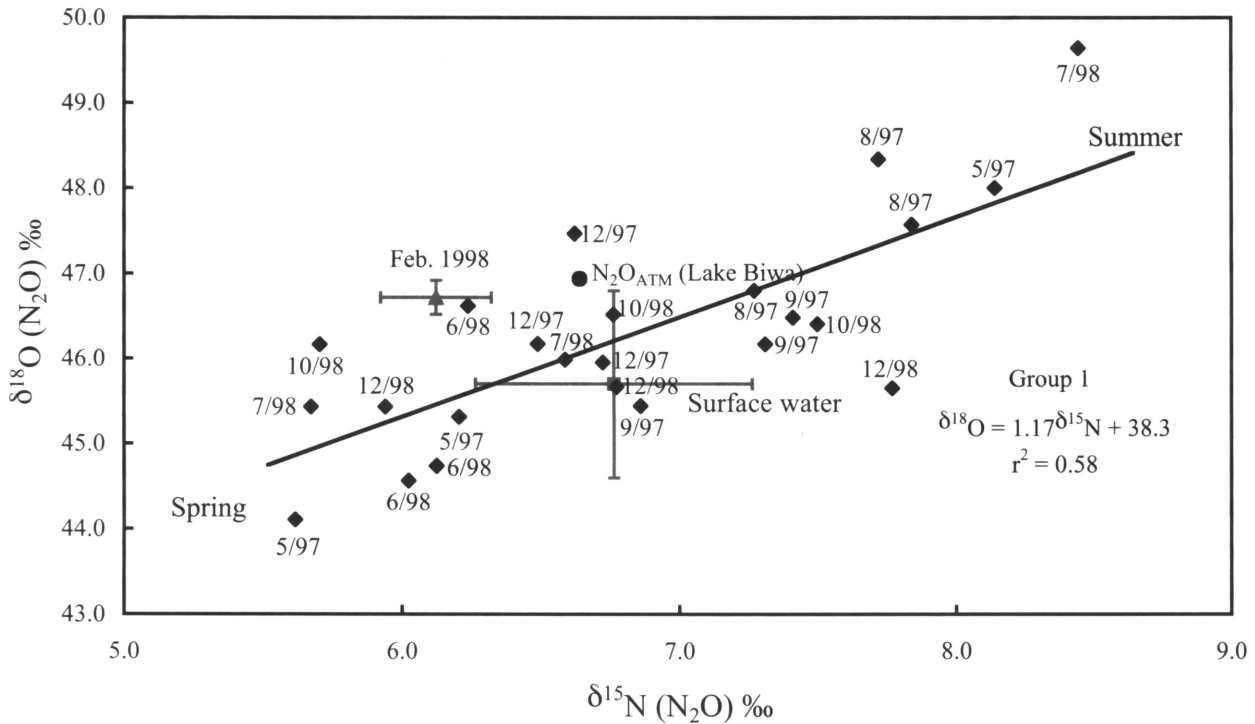


図5 琵琶湖の湖水中（深度15,30,50m）の溶存態N<sub>2</sub>Oの分子内同位体分布

参考値として表層水中（大気中のN<sub>2</sub>Oとの交換平衡および沿岸域からのN<sub>2</sub>Oの移動を反映）と1998年2月時（上下混合の著しい時）の溶存態N<sub>2</sub>Oの同位体分布の平均と標準偏差を合わせて示した。またN<sub>2</sub>O ATM（Lake Biwa）（●印）は大気中のN<sub>2</sub>Oの値である。各測定値の横の数値はサンプリング時の月および西暦を表す。図中の右下のGroup1は本文中の内容と対応し、その下の式は図中の近似直線（実線）である。

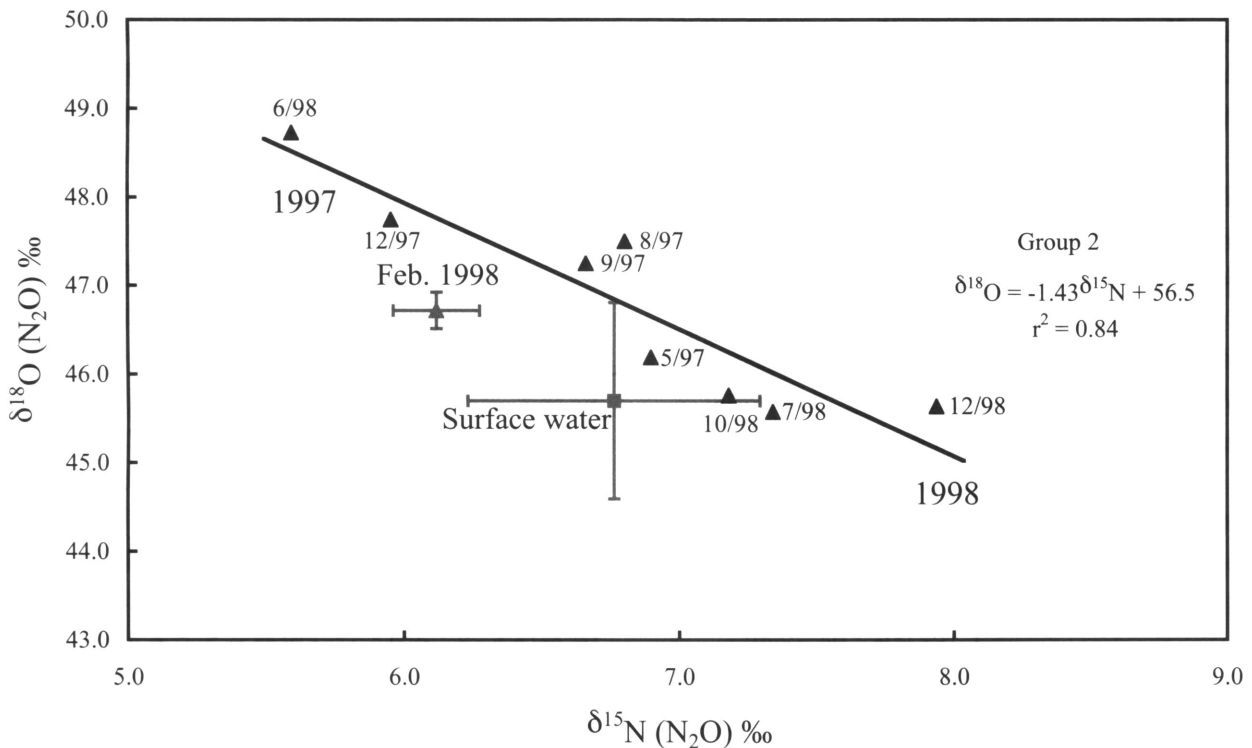


図6 琵琶湖の底層水中の溶存態N<sub>2</sub>Oの分子内同位体分布

参考値として薄い色で表層水中（大気中のN<sub>2</sub>Oとの交換平衡および沿岸域からのN<sub>2</sub>Oの移動を反映）と1998年2月時（上下混合の著しい時）の溶存態N<sub>2</sub>Oの分子内同位体分布の平均と標準偏差を合わせて示した。各測定値の横の数値はサンプリング時の月および西暦を表す。図中右のGroup2は本文中の内容と対応し、その下の式は図中の近似直線（実線）である。

平衡および沿岸域からの $N_2O$ の移動を反映)と1998年2月時(上下混合の著しい時)の溶存態 $N_2O$ の同位体分布の平均と標準偏差を合わせて示した。各測定値の横の数値はサンプリング時の月および西暦を表す。図中右のGroup2は本文中の内容と対応し、その下の式は図中の近似直線(実線)である。

## 2.4 $N_2O$ の生成メカニズム

### a. 硝化過程での生成

硝化過程も含めたPOMの酸化的分解では、 $N_2O$ は $NH_4^+$ から生成され、その生成反応全体は以下に示される。

有機態窒素からの $N_2O$ の生成反応を一次の速度反応とし、その速度定数を $k$ 、その同位体分別係数を $\alpha$ 、有機態窒素から $N_2O$ への無機化率を $f$ とした場合、Wada and Hattori<sup>11)</sup>の速度論的同位体効果から、 $N_2O$ の同位体比は

$$\delta_{\text{product}} = -a \frac{(1-f)}{f} \ln(1-f) \quad (3)$$

ただし、 $a$ は同位体分別係数となり、 $N_2O$ の $t=0$ 時の $\delta^{15}N$ と $\delta^{18}O$ をそれぞれ $\delta^{15}N_{t=0}$ と $\delta^{18}O_{t=0}$ とすると、溶存態 $N_2O$ の分子内 $\delta^{15}N$ と $\delta^{18}O$ の関係式は

$$\delta^{18}O = (\alpha O/\alpha N)\delta^{15}N + \{\delta^{18}O_{t=0} - (\alpha O/\alpha N)\delta^{15}N_{t=0}\} \quad (4)$$

ただし、 $\alpha N$ 、 $\alpha O$ はそれぞれ窒素、酸素の同位体

分別係数となる。この式(4)から $N_2O$ の分子内の $\delta^{15}N$ と $\delta^{18}O$ の関係は $f$ に関係なく線形であることが明らかである。今回、琵琶湖の溶存態 $N_2O$ の分子内 $\delta^{15}N$ と $\delta^{18}O$ の間に見られた直線関係とよく符合する(図5)。ただし、POMに由来する有機態窒素の $\delta^{15}N$ 値は先述したように、植物プランクトンの取り込みの際の同位体分別の違いやPOMの分解に伴う $^{15}N$ の濃縮<sup>10, 12)</sup>などの影響で春から夏にかけて上昇する。また、 $N_2O$ 生成の際の酸素の一部は $O_2$ 由来であるが、 $O_2$ の $\delta^{18}O$ も成層化した中深層水中では、細菌による分解が進行し、上昇する。 $N_2O$ 生成の際の窒素基質、酸素基質の $\delta^{15}N$ 、 $\delta^{18}O$ の値が式(4)の $\delta^{15}N_{t=0}$ と $\delta^{18}O_{t=0}$ にそれぞれ対応すると考えれば、春から夏にかけてのこういった基質の $\delta$ 値の上昇は、生成する溶存態 $N_2O$ の $\delta^{15}N$ - $\delta^{18}O$ 座標上での近似直線の $x$ 、 $y$ 切片の変化となって現れ、図5に見られるように直線からのばらつきは大きくなると考えられる。琵琶湖で見られたような溶存態 $N_2O$ の $\delta^{15}N$ と $\delta^{18}O$ 間の正の相関関係はより酸化的なバイカル湖でも報告されている<sup>13)</sup>。

### b. 脱窒過程での生成

湖底堆積物から発生する $N_2O$ は主として脱窒過程により生じていると考えられるが、底層の溶存態 $N_2O$ の $\delta^{15}N$ と $\delta^{18}O$ 間に負の相関関係が見られた。沈降性粒子の多少による堆積物中の酸化還元

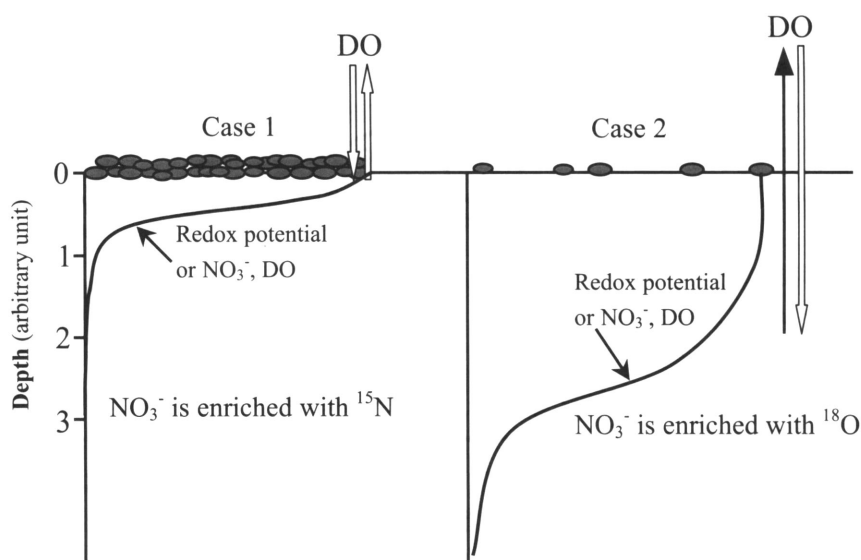


図7 沈降性粒子の多少による堆積物中の酸化還元境界面の変動と $N_2O$ の分子内同位体分布との関係に関する説明モデル

沈降性粒子の多かった1998年はCase1に相当し、少なかった1997年はCase2に相当したと考えられる。

境界面の変動という概念を導入することで、この分子内同位体比の変動パターンをうまく説明できる(図7)。

ケース1: POMなどの沈降性粒子が多い場合。微生物分解が盛んになり、堆積物中の酸化還元境界面は堆積物表層近くに上昇する。この場合、酸化還元境界層に存在する溶存酸素は直上の深層水の溶存酸素との交換が容易に起こるため、硝酸の $\delta^{18}\text{O}$ は一定に低く保たれる。一方、硝酸の $\delta^{15}\text{N}$ は盛んなPOMの分解とPOMの分解に伴う $^{15}\text{N}$ の濃縮により上昇する。このことから、脱窒過程により生じる $\text{N}_2\text{O}$ の $\delta^{15}\text{N}$ は高くなる。

ケース2: POMなどの沈降性粒子が少ない場合。堆積物中の酸化還元境界面は堆積物の深層に移動する。その結果、間隙水中の溶存酸素と直上水中の溶存酸素の交換は起きにくくなり、微生物分解の影響で酸化還元境界面付近の硝酸の $\delta^{18}\text{O}$ は高くなると考えられる。また、堆積物内の未分解性POMの分解に伴う $^{15}\text{N}$ の濃縮は起きにくく、 $\text{N}_2\text{O}$ の $\delta^{15}\text{N}$ は上昇しないと推定される。

底層の溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ でみられた $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の間の負の相関関係(図6)はケース1(低い $\delta^{18}\text{O}$ と高い $\delta^{15}\text{N}$ )とケース2(高い $\delta^{18}\text{O}$ と低い $\delta^{15}\text{N}$ )の混合モデルで説明できると考えている。特に、1997年にはケース2にあたるデータが多いのに対し、1998年にはケース1に相当するデータが多いことがわかる。1997年と98年の底層水付近の溶存酸素濃度を比較した場合、1998年の方が底層水はより貧酸素な環境にあったことがわかる(図2b)。このことから、沈降性粒子の多かった1998年はケース1に相当し、少なかった97年はケース2に象徴される状態であったと推測できた。

この模式図を図7に示した。琵琶湖の溶存態 $\text{N}_2\text{O}$ の分子内同位体分布から、中深層水中では硝化系、堆積物表層では脱窒系によって $\text{N}_2\text{O}$ が生成しており、両者ではその $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の直線関係が明確に異なることを提示した。図5、6、7の提案に関しては今後データを増やし、詳細な検討をすることが必要となる。

#### 引用文献

1) Yamada, Y., Ueda, T. and Wada, E., Distribution of carbon and nitrogen isotope

ratios in the Yodo River Watershed. *Jpn. J. Limnol.* (1996) 57 : 467-477.

- 2) Miyajima, T., Yamada, Y., Wada, E., Nakajima, T., Koitabashi, T., Hanba Y. T. and Yoshii, K., Distribution of greenhouse gases, nitrite, and  $\delta^{13}\text{C}$  of dissolved inorganic carbon in Lake Biwa: Implications for hypolimnetic metabolism. *Biogeochemistry.* (1997) 36 : 205-221.
- 3) Ogawa, N. O., Fluctuations of lacustrine environments during the last several decades revealed from stable isotope ratios of fish specimens. Ph.D. Thesis. (1998) Kyoto University.
- 4) Itasaka, O., Chemical properties; dissolved oxygen. In: Mori, S. [ed.] An introduction to limnology of Lake Biwa. (1980) pp. 27-30. Kyoto.
- 5) Tezuka, Y., Seasonal variations of dominant phytoplankton, chlorophyll a, and nutrient levels in the pelagic regions of Lake Biwa. *Jpn. J. Limnol.* (1984) 45 : 26-37.
- 6) Miyajima, T., Decomposition activity and nutrient regeneration rates in the hypolimnion of the north basin of Lake Biwa. *Jpn. J. Limnol.* (1992) 53 : 65-73.
- 7) Wada, E. and Ueda, S., Carbon, nitrogen, and oxygen isotope ratios of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$  in soil ecosystems. In: Boutton, T. W. and Yamasaki, S. -I. [eds.] Mass spectrometry of soils. (1996) pp 177-204. Marcel Dekker, Inc. New York.
- 8) Kim, D.-H., Matsuda, O. and Yamamoto, T., Nitrification, denitrification and nitrate reduction rates in the sediments of Hiroshima Bay, Japan. *J. Oceanogr.* (1997) 53 : 317-324.
- 9) Altabet, M. A. and Deuser, W. G., Seasonal variations in  $^{15}\text{N}$  natural abundance in particles sinking to the deep Sargasso Sea. *Nature.* (1985) 315 : 218-219.
- 10) Yamada, Y., Ueda, T., Koitabashi, T. and Wada, E., Horizontal and vertical isotopic model of Lake Biwa ecosystem. *Jpn. J. Limnol.* (1998) 59 : 409-427.
- 11) Wada, E. and Hattori, A., Nitrogen in the sea: Forms, abundances, and rate processes. (1991) CRC Press, Florida.
- 12) Saino, T. and Hattori, A.,  $^{15}\text{N}$  natural abundance in oceanic suspended particulate matter. *Nature.* (1980) 283 : 752-754.

- 13) Ueda, S., Yoshioka, T., Go, C. -S. U., Wada, E., Khodzher, T., Gorbunova, L., Zhdanov, A., Igor, K., Bashenkhaeva, N. and Tomberg, I., Nitrogen and oxygen isotope ratios of N<sub>2</sub>O in Lake Baikal. In: Wada, E. [ed.] Response of land ecosystem to global environmental changes. (1999) pp. 28-35. Kyoto University.