

## Membrane Inlet Mass Spectrometry を用いた溶存窒素/アルゴン比測定 木崎湖における脱窒の評価

### Measurement of dissolved dinitrogen / argon ratio by Membrane Inlet Mass Spectrometry

# 柏原 千里 [1]; 木庭 啓介 [2]; 佐々木 雄治 [3]; 山本 雅道 [4]; 楊 宗興 [5]

# Chisato Kashiwabara[1]; Keisuke Koba[2]; Yuji Sasaki[3]; Masamichi Yamamoto[4]; Muneoki Yoh[5]

[1] 農工大・農・物質循環; [2] 農工大・共科院; [3] 農工大・農・物質循環; [4] 信州大・山地水環境; [5] 農工大

[1] Graduate School of Tokyo Univ. Agri. Tech; [2] Tokyo University Agric Tech; [3] Environmental Science on Biosphere, TUAT; [4] Research and Education Center for Inlandwater Environ., Shinshu Univ.; [5] Tokyo Univ. Agri. Tech.

湖沼生態系での窒素循環において脱窒過程は、系外への硝酸の除去過程として環境浄化の役割を果たす一方、温室効果ガスである亜酸化窒素を生じるため重要視されている。しかし脱窒の精確な定量は、最終生成物である  $N_2$  が大気中に多量に含まれているのに対し、脱窒による  $N_2$  の濃度変動が微小にとどまるため、未だ困難である。それ故、試水に阻害剤や基質を過剰に添加する必要のある方法が多く、必ずしも本来の生態系の環境を再現できていない可能性がある。

脱窒を直接評価する方法に、 $N_2 / Ar$  比を測定する方法がある。 $N_2$  と  $Ar$  は大気中の比が一定であり、水中での溶存量が変動しても比は変わらない。さらに  $Ar$  は化学的にも生物的にも不活性であり、水中での濃度は全て大気からの溶存分と考えることができるため、 $Ar$  の濃度を基準に比をとることで水中での  $N_2$  の微量な変化を精確に知ることができる。本研究では  $N_2 / Ar$  比を測定し、湖沼生態系における脱窒について評価した。測定には Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS) を使用した。MIMS は試水を一定の流速かつ温度の下で直接ガス透過膜に通過させ、溶存ガスのみを分離し、液体窒素トラップで水蒸気や  $CO_2$  を除去した後、四重極質量分析計にて測定する機器である。これは GC や IRMS を使うといった  $N_2 / Ar$  比測定の既存の方法と比べ、測定時間の短縮、サンプルの少量化といった利点がある。

今回対象地としたのは長野県大町市に位置する木崎湖である。木崎湖は冬季に結氷するため、夏と冬の2回成層し、春と秋の2回全層が循環する。その水温の変化により、夏の終わりから秋の終わりにかけて深水層深部は無酸素状態となる (Yoh *et al.* 1988)。木崎湖における過去の研究では、Koyama *et al.* (1967) および Terai (1979) によって  $N_2$  の濃度測定が行われ脱窒が起きていることが報告されているが、それ以降  $N_2$  の測定による脱窒の直接的評価は行われていない。木崎湖では春の循環期以降、上層から深層までほぼ一定濃度だった硝酸が有光層で植物プランクトンにより取り込まれて減少し、一方で光の届かない下層では酸素存在下で硝化が起こりさらに生成される。夏になり湖の成層が進むと、深層深部では有機物分解で酸素が消費され、嫌気的環境が形成されると、硝化で生成された硝酸が脱窒作用により消費される。嫌気層は湖底より拡大していき、それとともに硝酸の濃度のピークも上方へと移行していくといった湖内での硝酸の大規模な変動がみられる。さらに Yoh *et al.* (1988) は木崎湖深層における低酸素層での亜酸化窒素の多量の蓄積を報告しており、その亜酸化窒素生成が硝化・脱窒のどちらの寄与が大きいのかという知見は未だ充分に得られてはいない。そのため、木崎湖における脱窒の季節変動を定量的に知ること、硝酸の生成と消費のバランス、亜酸化窒素の生成過程について重要な知見が得られると期待される。

木崎湖の深層が充分嫌气的となったと考えられる10月の  $N_2 / Ar$  比の鉛直分布を測定した。その結果、溶存酸素が急激に減少した深度 21.25 m から  $N_2 / Ar$  比の値は増加し、低酸素層での脱窒が確認できた。さらに  $N_2 / Ar$  比から算出した  $N_2$  の濃度は 21.25 m 以深で 665 ~ 687  $\mu M$  となっており、 $N_2$  の過剰分は 23 ~ 47  $\mu M$  であった。湖水水柱に存在する硝酸の年間最高濃度が約 20  $\mu M$  ということとを考慮すると、この硝酸が全て脱窒によって消費されたとしても  $N_2$  の生成量は予測される以上の量であった。このことは、水柱に存在する硝酸の消費だけでは深水層での高い  $N_2$  濃度を説明できず、10月以前の nitrification-denitrification coupling による  $N_2$  生成や堆積物脱窒など水柱以外からの  $N_2$  生成、が示唆された。以上をふまえ、本発表では木崎湖の半年にわたる観測結果を用いて、脱窒の季節変化とその要因について評価した。

( Yoh *et al.* 1988, *Arch. Hydrobiol.*, 113, 2, 273-294 )

( Koyama *et al.* 1967, *Geochemical Journal*, 1, 109-124 )

( Terai 1979, *Jap. J. Limnol.* 40, 2, 81-92 )

( Kana *et al.* 1994, *Analytical Chemistry*, 66, 23, 4166-4170 )