

Assessment of denitrification processes in lower Ishikari river system, Hokkaido, Japan

(石狩川下流域における脱窒過程の動態評価)

学位論文内容の要旨

The increased anthropogenic activity including fossil fuel combustion, fertilizer application along with watershed disturbance resulted into increased pool of biologically available nitrogen resulting into alteration of aquatic ecosystem structure and function due to eutrophication and coastal hypoxia. Microbial denitrification process may mitigate the amount of N transported to downstream system by reducing dissolve nitrogen species into gaseous N and permanently removing it from aquatic ecosystem. Understanding the processes that control sediment denitrification in stream is essential for determining the importance of denitrification in local, regional and global N cycles.

The present study was carried out to estimate the in-stream denitrification process, identify factor controlling denitrification process and evaluate the role of denitrification process in removing dissolve nitrate load in lower Ishikari river system. Water and sediment samples were collected from lower Ishikari river system including main river channel, major tributaries (Tobetsu, Toyohira, Chitose and Yubari) and ox-bow lake Barato during August 2009 and July 2010.

The results of nutrient analysis indicates that land use pattern governs the spatial variation of nutrient concentration with higher nutrient concentration were observed in the system having higher urban and agriculture land use. The main anthropogenic sources of dissolve nutrient concentration in Ishikari river system includes discharge from sewage treatment plants, industrial units along with runoff from agricultural areas and livestock farming areas. The seasonal variation of dissolve nutrient was function of river discharge variation along with variation of in-stream biological productivity and climatic conditions existed in watershed. The nutrient concentration showed increasing trend in Ishikari river system during past 50 years owing to increased nutrient loading in watershed area due to change in precipitation chemistry along with changes in land use pattern in catchment area.

The results of carbon and nitrogen isotope study of suspended and bed sediment indicates that detritus from C_3 plants and C_3 plant dominated soil and fresh water phytoplankton contributes the POM load in Ishikari river system. The Barato lake particulate organic matter(POM) samples

were relatively depleted in $\delta^{13}\text{C}$ isotopic ratio(-30.8‰), enriched in $\delta^{15}\text{N}$ isotopic ratio (7.7‰) and had lower C/N ratio(7.6) indicating major contribution from in-stream phytoplankton however POM samples of Ishikari river and its major tributaries were relatively enriched in $\delta^{13}\text{C}$ isotopic ratio, depleted in $\delta^{15}\text{N}$ isotopic ratio and had relatively higher C/N ratio indicating contribution from land sources such as plant detritus and soil organic matter. The relatively higher C/N ratio combined with depleted $\delta^{15}\text{N}$ isotopic ratio during winter, autumn and spring season compare to low C/N ratio combined with enriched $\delta^{15}\text{N}$ isotopic ratio of POM samples in summer season indicates seasonal shifting in the organic matter source contribution in Ishikari river. The Barato lake POM samples $\delta^{15}\text{N}$ isotopic ratio were relatively higher and showed strong inverse correlation with the dissolve nitrate concentration in the lake water, indicating that significant portion of the POM samples being derived from phytoplankton that were utilizing nitrate that had been subjected to denitrification.

The result of potential and unamended denitrification rate measurement indicated that denitrification rate showed spatial variation within the lower Ishikari river system with Barato lake as hotspot of denitrification activity. The denitrification rate in river system showed strong correlation with the overlaying dissolved nitrate concentration indicating that nitrate for denitrification process was provided by overlying layer. The denitrification rate was not correlated with the dissolved organic carbon however it showed strong correlation with sediment organic matter and carbon content indicating sediment samples provide enough carbon for the sediment denitrification rate in Ishikari river system. The nutrient amendment experiment results showed that increasing nitrate and carbon concentration had no significant effect on the sediment denitrification rate in Ishikari river and tributaries samples indicating other factors such as population of denitrifying microbes and hydrological properties of stream channel including channel depth and flow velocity regulates the denitrification rate. In case of Barato lake sediment denitrification rate followed Michaelis-Menten kinetics with increasing nitrate ion concentration. The maximum denitrification rate estimated through using regression equation was $1.58\mu\text{g N g}^{-1}\text{ DM h}^{-1}$ and estimated half constant (K_m) was $0.53\text{ mg/l NO}_3^- \text{N}$. The estimated half constant (K_m) was lower than the median dissolve nitrate concentration of Barato lake indicating that denitrification rate was saturated in the lake system. The result of nutrient spiraling metrics indicated that the nitrate loss rate within the lower Ishikari system ranged from 0.01 to 14.9% d^{-1} with an annual mean of 5% d^{-1} in main Ishikari river channel indicating that in stream denitrification rate do not have strong influence on $\text{NO}_3\text{-N}$ movement through the stream channel and dissolved nitrate will be transported to the Ishikari Bay without significantly removed in the stream channel.

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	南 川 雅 男
副 査	教 授	田 中 俊 逸
	教 授	杉 本 敦 子
	教 授	門 谷 茂
	准教授	藤 井 賢 彦
	特任助教	根 岸 淳二郎

学 位 論 文 題 名

Assessment of denitrification processes in lower Ishikari river system, Hokkaido, Japan

(石狩川下流域における脱窒過程の動態評価)

申請者は、気候温暖化の影響を受けることで生じるインドの河川の変化に懸念を抱き、生物地球化学的な観点、特に窒素循環における脱窒過程の評価法を確立するために本研究を実施することになった。

日本国内第2位の流域面積を有す石狩川は、その流域内に活発な農業地帯と都市を擁していることから、河川水中の窒素やリンの濃度が高いことが知られている。これらの栄養塩は石狩湾において海水中の植物生産に利用されることから、人為起源の栄養塩の負荷の増減は、湾岸の生物環境を左右する大きな要因となっている。また近年は、大気中の窒素化合物濃度が増加する傾向にあることから、窒素負荷が富栄養化などをもたらす可能性も無視できなくなっている。

申請者は、これまで分析が困難とされ、石狩川水系での分析された記録がない脱窒過程をとりあげ、培養実験とガス分析により実測する方法を検討し調査に用いた。脱窒活性を支配する要因として、①脱窒活性の存在、②基質の硝酸塩の濃度、③活性を維持するエネルギー源としての有機物の存在、について現場観測により明らかにしつつ、他の栄養塩との関係や有機物の起源等について検討し、石狩川水系の窒素負荷の状態を総合的に評価することを企画した。実験は、下流域で流入する支流である夕張川、千歳川、豊平川、当別川と、札幌市の下水の一部が流入する三日月湖である茨戸湖、に計13点の調査地点を設け、2009年6月から2010年6月までの約1年間のほぼ毎月の観測によって行われた。

水系の栄養塩濃度については、ケイ酸をのぞく、硝酸+亜硝酸、アンモニア、リン酸イオンの各濃度は、過去に報告のある1950年台にくらべるといずれも2-3割増加している現状を明らかにした。堆積物や河川水懸濁粒子の炭素・窒素安定同位体による分析結果から、有

機物の窒素同位体は上流域で通常の陸上植物や河川水中の藻類起源の値の範囲にあるものの、茨戸湖では約8%の非常に大きな ^{15}N 濃度を示し、下流域で脱窒作用が実際に駆動していることが強く示唆された。

これらとは別に、各地点の堆積物を一定の条件下で培養することで脱窒作用の性質を明らかにするべく、潜在的な硝酸還元能や基質の添加実験を行った。表層堆積物中の脱窒活性は $0.001\sim 1.9$ (平均 0.21) $\mu\text{gN g}^{-1}\text{h}^{-1}$ の範囲であり、過去に報告された世界の河川堆積物の値と同程度の活性を持つことがわかった。この堆積物に与える基質依存性を見積もる実験では、石狩川水系の脱窒作用は、硝酸濃度 2mg/l 以上で飽和していることが示唆された。また、茨戸湖の試料で行った培養実験から、ミハエリス・メンテン型の酵素反応による最大脱窒活性は $1.58 \mu\text{gN g}^{-1}\text{DMh}^{-1}$ と見積もられ、 K_m 値は現場の硝酸濃度よりも低い 0.53mg/l であることから、有機物濃度の高い茨戸湖でも、脱窒活性は飽和していることを明らかにした。

堆積物の脱窒作用により河川水柱から気体となって硝酸が系外に除かれる速度を明らかにするために、Arango et al.(2007)で提案されている、硝酸の除去速度 (V_{rem})を求めたところ、 $0.01\sim 0.22 \text{ mm/min}$ が見積もられ、石狩水系での脱窒作用は、それぞれの支流における硝酸全量の $0.01\sim 14.9$ (平均 5) %の除去に貢献していることを示した。

本研究で明らかにした石狩川水系の栄養塩類の構成比、分布傾向、季節変化等はこれまで行われた環境モニタリングの結果と大きな変更はないが、今回はじめて脱窒作用の規模と特性が明らかになったことで、石狩川水系について以下のような生物地球化学的な意味付けが可能となった。

石狩川水系における窒素負荷が環境汚染につながる可能性があることは、従来から指摘されてきた。しかし、東京湾や大阪湾等において、しばしば見られたような過剰な窒素がもたらす沿岸の富栄養化、有機物汚染、無酸素化などの問題は石狩湾周辺では生じていない。その理由の作業仮説として、脱窒作用の強化によって窒素が浄化されるシステムが機能している可能性もあった。しかし、本研究によって、脱窒作用は窒素収支の5%程度の寄与に過ぎないことが明らかになったことで、河川水の化学量論的条件、特にケイ酸塩濃度の高さが、珪藻などの植物生産に適した組成であることが重要な代替案として示唆されることになった。

今回の研究結果は、水系への窒素負荷状態の評価方法として、人口増加や都市化の問題を抱える世界の河川に共通した評価手順として応用が可能であり、今後の河川環境問題解決に向けてきわめて有用な方法となりうると期待される。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また申請者が、研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。