

日本海側流域における土地利用や地形が河川からの窒素流出に与える影響

篠塚, 賢一

<https://doi.org/10.15017/1928636>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (農学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

日本海側流域における土地利用や地形が
河川からの窒素流出に与える影響

篠塚 賢一

Ken'ichi Shinozuka

2017

1. 序論.....	4
1.1 本研究の背景.....	4
1.2 本研究の目的.....	9
2. 降雪地域における土地利用が水田を多く占める能登半島での窒素流出の影響.....	12
2.1 はじめに.....	12
2.2 方法.....	12
2.2.1 調査地概要.....	12
2.2.2 河川流量の推定.....	13
2.2.3 試料採水と化学分析の方法.....	14
2.2.4 若山川における水田の窒素量の推定.....	15
2.2.5 溶存性窒素の流出量推定.....	16
2.3 結果.....	16
2.3.1 河川水位, 降水量, 積雪深度の季節変化.....	16
2.3.2 河川水中の NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- の季節変化.....	17
2.3.3 水田における窒素量の推定.....	17
2.3.4 窒素流出.....	17
2.4 考察.....	18
2.4.1 気象, 河川流量, 河川水の NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- 季節変化.....	18
2.4.2 若山川における水田の窒素量.....	20
2.4.3 降雪地域の非灌漑期における窒素流出の管理の重要性.....	20
2.5 まとめ.....	21
3. 多々良川における窒素飽和状態の森林からの窒素流出.....	32
3.1 はじめに.....	32
3.2 方法.....	33
3.2.1 調査地概要.....	33
3.2.2 河川水の採水方法と化学分析方法.....	33
3.2.3 土地利用解析と地形解析.....	35
3.3 結果と考察.....	36
3.3.1 上流部からの窒素流出.....	36
3.3.2 上流から下流にかけての NO_3^- と $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の変化.....	36
3.3.3 LAT と NO_3^- の変化.....	38

3.4	まとめ.....	39
4.	福岡県と北陸地方での TI 値の解析	46
4.1	はじめに.....	46
4.2	方法.....	46
4.2.1	地理情報システムの解析	46
4.2.2	化学測定項目	47
4.3	結果.....	47
4.3.1	地域における NO ₃ ⁻ の濃度の違い.....	47
4.3.2	森林割合と NO ₃ ⁻ 流出の関係.....	48
4.4	考察.....	48
4.4.1	地域による NO ₃ ⁻ 濃度の違い.....	48
4.4.2	森林割合と NO ₃ ⁻ 濃度の傾きの違い.....	49
5.	総括.....	53
6.	謝辞.....	66

1. 序論

1.1 本研究の背景

大気中には窒素は多く存在しているが、三重結合により強く結合しているため多くの生物は N_2 をこの形で利用することはできない。1990 年代以前は工業で効率的に大気中の反応性が低い窒素 (N_2) を反応性の高い窒素 (reactive Nitrogen: Nr) に変化させることができなかった。それまでの反応性の高い窒素に変換する過程はマメ科などの植物による窒素固定、稲妻などの空気中での放電のみで 246Tg N yr^{-1} (Galloway *et al.*, 2004) 程度であった。しかしながら、人口増加による作物収量の増加のために Nr を散布すること、エネルギー生産量の増加による化石燃料の燃焼により副産物としての Nr の大気への放出により、環境中へ放出される Nr は増加した。

20 世紀最大の発明の一つであるアンモニア合成法のハーバー・ボッシュ法により効率的に Nr を生成することができるようになった。この方法が開発される前の農地では、マメ科の共生細菌による窒素固定やイネの栽培で生じる嫌気環境によるシアノバクテリアが窒素固定を行っていた。他にも石灰窒素の散布や副生硫安も散布されていたが、ハーバー・ボッシュ法よりもコストと手間がかかり、肥料の生産量は多くなくハーバー・ボッシュ法で生産される量の $1/10\sim 1/100$ 程度であった。安価で大量の Nr の肥料を生産することができるようになり、人口増加に伴う農作物の収穫量増加のために Nr の肥料 (1990 early: 100Tg N yr^{-1}) を散布が散布されるようになった。この量は、農地を含まない窒素固定量 (1990 early: 107Tg N yr^{-1}) と同程度であり 2050 年まで増加する (165Tg N yr^{-1}) と予想されている (Galloway *et al.*, 2004)。アジアにおける単位面

積当たりの肥料の散布量は、韓国(1970~2005年; 100 ~ 300 kg N ha⁻¹), 中国(1970~2005年; 20 ~ 150 kg N ha⁻¹), インド (1970~2005年; 20 ~ 300 kg N ha⁻¹)などのアジアにおいては、1970年代と比較して3~15倍に増加しているが、日本は高い値 (1970~2005年; 100 ~ 150 kg N ha⁻¹)で安定している(Shindo, 2012)。日本では肥料の増加は見られないが、これまで散布されてきた窒素肥料が作物の収穫による窒素の持ち出しがされずに農地で残存している窒素の量が多いと考えられている。

農地で利用されなかった窒素は水に溶け河川や地下水などに流出し、沿岸域や湖沼の富栄養化、地下水汚染などの水環境の悪化が見られる。下流域の富栄養化を軽減するためには、流域へ負荷される窒素(N)を軽減することが重要である(Carpenter *et al.*, 1995; Swaney *et al.*, 2012b)。N肥料が過剰に散布されると農地は non-point source (NPS) になり、下流域や止水域での富栄養化をもたらす可能性が考えられる(Carpenter *et al.*, 1995; Swaney *et al.*, 2012a)。農地に過剰に散布されたN肥料や農地に残存しているNrは、農地の土壌からNO₃⁻の可溶成分となり、河川や地下水中からNO₃⁻の形で流出する(Díaz *et al.*, 2012)。農地や市街地などの面的な広がりがある窒素負荷源はノンポイントソース(NPS)と呼ばれ、NPSからのNの流出は下流域の富栄養化の主要な要因となっている(Carpenter *et al.*, 1998)。

Nr増加の原因は農地における肥料の散布のみではなく、産業革命以降は石油ガスや自動車人口の増加に伴い窒素ガスが酸化することにより生成されるNO_xの増加がある(1990 early: 46 Tg N yr⁻¹) (Galloway *et al.*, 2004)。これにより大気中のNr濃度が上昇傾向にあり、今後も大気中のNrの濃度は増加すると予想

されている(Ohara *et al.*, 2007)。そのため、大気から陸域へ粒子状などの形態をとる乾性沈着、降水や霧などに溶存形態をとる湿性沈着として負荷される量も増加すると予想される。

森林から流出する渓流水の窒素 (N) の量は一般的に少ないことが知られている(Howarth *et al.*, 1996; Alvarez-Cobelas *et al.*, 2008)。河川上流の渓流水中の NO_3^- 濃度は低く森林は窒素シンクとして機能していることが、一般的に知られているが人為的な活動による大気からの N 沈着量が森林生態系で要求する量よりも上回ると窒素飽和状態となり、森林渓流水から高濃度の NO_3^- の流出が見られる(Aber *et al.*, 1989; Mitchell *et al.*, 1997)。そのため、上流の森林でも下流への窒素のソースとして下流へ与える影響が大きいことが知られている(Chiwa *et al.*, 2012; Sugimoto and Tsuboi, 2015)。東アジアの沿岸部では農地へ散布される窒素肥料だけでなく、大気へ放出される N 量も増加傾向にある(Galloway *et al.*, 2004)。

流域に人為的に負荷される窒素量(大気沈着, 食料, 飼料, 農地における窒素固定, 肥料散布)に比例して河川を通じて流出する窒素量は増加するが、流域に負荷された窒素量は平均 24%の窒素が河川を通じて流出している (Swaney *et al.*, 2012a)。日本の霞ヶ浦では 45%程度の窒素が河川を通じて流出していることが知られている(Kimura *et al.*, 2012)。これらの河川を通じて流出していない窒素は流域内での N の消費や脱窒が多く含まれていると考えられる。流域内での N の消費や脱窒による N 削減は下流にある止水域環境への N 負荷を制御することは富栄養化を防ぐ上で重要である。本研究では、N の消費や脱窒が行なわれている場所である水田や湿潤な地形に注目し窒素除去のプロセスを評価し

た。

灌漑を行っている期間の水田は、他の農地とは対照的に N の流出を軽減させることが知られているが年間を通して非灌漑の期間も含めた水田の流域にあたる機能を評価した研究は少ない。他の農地と同様に灌漑の期間には水田に肥料が散布されているが、水田での脱窒とイネの N 同化により、下流へ負荷される N 量を減少させている(石川県, 2007)。茶畑などの N 肥料の散布料が多い農地流域では、下流の水田が N の負荷量を軽減する働きがある(Toda *et al.*, 1997; Nira *et al.*, 2005; Hama *et al.*, 2007; Maruyama *et al.*, 2010)。水田における N の吸収量は、実際に散布された Nr 肥料量よりも多くの N の吸収が行われている。水田には大気からの沈着や河川から水田へ引いた用水路の他の起源を持つ N が流れ込み、他の起源の N が水田で除去が行なわれることにより流域の N シンクと機能している(Hashimoto *et al.*, 2007; Maruyama *et al.*, 2008; Maruyama *et al.*, 2009)。この様に窒素施肥がみられる灌漑の期間では水田の窒素収支を見積もった研究は多い。

一方で非灌漑の期間では、水田は下流域への N 除去が行なわれない可能性が考えられる。非灌漑期の期間は N を除去する作用であるイネによる植物同化と脱窒の両方が起きていない。さらに非灌漑の期間は融雪もみられ、農地流域では融雪期には河川水中へ高濃度の N の流出が見られる(Williams and Melack, 1991; Tachibana *et al.*, 1996; Brooks and Williams, 1999; Unoki *et al.*, 2001; Piatek *et al.*, 2005; Chiwa *et al.*, 2015b)。融雪期の河川水は、N を豊富に含む表層土壌を通過して流出するため、N の量が高く、下流部への水質悪化を引き起こす(Hazlett *et al.*, 2001; Hayakawa *et al.*, 2003; Piatek *et al.*, 2005)。日本に

ある農地の大半は水田であり、その多くの水田は降雪地域にあるが(農林水産省, 2010data, http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/sakkyou_kome/index.html)、降雪地域における非灌漑の期間における水田が多くを占める農業流域における N の収支を調べた研究はほとんどない。下流域への富栄養化を軽減するためには、窒素施肥が見られる灌漑の期間のみではなく、非灌漑の期間の水質管理を行うことが重要であると考えられる。

流域内での窒素除去の場所は、河川では脱窒や植物に取り込まれる同化がある(Fennessy and Cronk, 1997; Kaushal *et al.*, 2008)。特にライパリアンゾーンは NO_3^- の除去機能のホットスポットとして注目されている(Peterson *et al.*, 2001; Clément *et al.*, 2003; Kasahara and Hill, 2007; Balestrini *et al.*, 2011)。これら NO_3^- の除去が見られる場所は、河川や森林の渓流水や(Jung *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014)、農地流域でも(Cey *et al.*, 1999)見られている。

湿潤な環境となる様な地形は水質に大きく影響をあたえ、ライパリアンゾーンや河道などの NO_3^- 除去する場所を推定するために有用である。Topographic index (TI)は湿潤、乾燥環境を示し、地形の傾きだけでなく集水域の情報を含めた指標であり、 NO_3^- 除去が行なわれる指標にも使うことができると考えられる。TI と NO_3^- 濃度の関係を示す研究では、森林において高い TI 値が見られる場所で特に脱窒が起きやすいことが知られている(Ogawa *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2015; Kulkarni *et al.*, 2015a)。TI は digital elevation models (DEM) から geographic information system (GIS)を用いて計算される(Beven and Kirkby, 1979)。しかし、上流部が窒素飽和の森林があり、上流の渓流水からの高い NO_3^- 濃度の負荷を受けている流域において、TI 値を用いて下流部での NO_3^- 濃度の変

化の要因を明らかにした研究はない。

これらの窒素負荷、利用を判別するために NO_3^- 中に含まれる $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の安定同位体比を測定することで河川水中の NO_3^- の起源の推定を行うことができる (Rock and Mayer, 2004; Nestler *et al.*, 2011)。 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ がともに増加すると脱窒 (Townsend-Small *et al.*, 2007; Miyajima *et al.*, 2009) 及び微生物活動による同化 (Granger *et al.*, 2004; Deutsch *et al.*, 2009) による N を除去するプロセスが起きている。そのため、安定同位体を用いることは下流での N の負荷及び除去のプロセスを知る上で重要なツールとなる。

1.2 本研究の目的

窒素負荷源として河川へ窒素流出が見られる土地利用は、農地や都市域が負荷源であることが知られている。農地でも畜産における家畜の糞尿による窒素の負荷、畑地における余剰の窒素肥料が流域へ負荷されることが知られている。灌漑の期間に窒素削減が見られる水田域においても窒素肥料が施肥される灌漑の期間における一筆単位での窒素収支を算出した研究が多くある。灌漑の期間では湛水を行うため、用水路を通じての水の流入流出が見られるため、溶存性の窒素としての移動も多くあると考えられる。一方で、非灌漑の期間では水の流入が主に天水からの供給によるもので、非灌漑の期間に降水や積雪が多い地域においては溶存性の窒素動態も河川へ与える影響は大きいと考えられる。

日本海側では中国大陸沿岸域において生成された窒素酸化物が運ばれやすい環境である。そのため、今後ともに日本海側では大気から窒素沈着量が増加することが予想される。この様に継続して大気から窒素が沈着されると上流部の

森林では窒素飽和が進行し、渓流水中から高濃度の NO_3^- の流出が見られると考えられる。本来ならば窒素流出が低濃度であり窒素のシンクとして機能していた森林から高濃度の窒素流出が起き、下流での赤潮やアオコなどの問題だけでなく地下水中の NO_3^- の増加による富栄養化に伴う問題も懸念される。そのため、河川での上流から下流にかけて、負荷のみならず、脱窒・同化を含めた窒素削減の影響を含めた窒素動態を知ることは重要である。

そこで本研究では、流域における窒素負荷源に注目し河川へ与える影響を評価した。流域に窒素肥料としてインプットを行う水田が河川へ与える影響を窒素削減効果がある灌漑期と流域へ窒素負荷を行う可能性がある非灌漑の1年間を通して河川水中の窒素濃度を測定することで水田が与える影響を評価した。大気からの窒素沈着量の増加により窒素負荷源と変化した森林が河川下流部の都市域での河川水中の NO_3^- の同位体を測定することにより起源の変化や脱窒・同化の影響を評価することにより、窒素負荷源や脱窒・同化の環境が河川へ与える影響を評価することを目的とした。

2章では、NPSのうちでも水田が灌漑と非灌漑の期間で流域に与える違いを評価した。水田は他の農地とは異なり、灌漑の期間では流域への窒素負荷を軽減する働きがあるが、非灌漑の期間ではNの流出が流域へ与える影響が異なると考えられる。しかし、非灌漑期の水田が河川へ与える影響を評価した研究はない。水田からの影響の評価を行うためには人為的なN負荷が見られる市街地や水田以外の農地が少ない場所で調査を行う必要がある。そのため過疎化が進行している能登半島の珠洲市を流れる若山川と金川の流域において、森林以外の土地利用が水田を占めている場所で調査を行った。水田の機能の違いから灌

漑期と非漑期にわけ窒素除去の影響を評価した。

3章では、大気からの窒素負荷の影響が大きく窒素飽和状態の森林からの高濃度の窒素流出がみられる福岡県多々良川流域で下流へ与える影響を評価した。窒素飽和状態の森林が下流へ NPS として機能していることは知られているが、下流でどのような影響を与えるのかは知られていない。下流での NO_3^- 濃度はさらに高濃度の人為的な負荷を受け河川水中の NO_3^- 濃度がさらに上昇するのか、脱窒や同化の影響を受け NO_3^- 濃度が減少するかのいずれかが考えられる。そのため、これらの下流での NO_3^- の変化を土地利用と TI を用いてどのような場所で窒素除去が行われているのかの推定を目的とした。

4章では2,3章で得られた水田などの土地利用と TI 値が窒素除去の指標となることが得られた結果から福岡県と北陸地方での農地と市街地による窒素濃度の増加に地形がどのような影響を与えているのかを評価した。

2. 降雪地域における土地利用が水田を多く占める能登半島での窒素流出の影響

2.1 はじめに

本研究の目的は、降雪地域の水田が大半を占めている農地を含む流域において N の富栄養化を灌漑と非灌漑の期間で評価を行った。灌漑期と非灌漑期を含むように 1 年間を通して河川水中の溶存性窒素濃度 (DIN) の測定を行った。また、河川水質へ与える影響として水田における N 収支の推定を行い河川水中の DIN 濃度と比較した。

2.2 方法

2.2.1 調査地概要

本調査は北陸の能登半島珠洲市を流れる若山流域で調査を行った(37.436°N, 137.260°E; Fig. 2-1a)。能登半島は重要農業遺産 (GIAHS) として登録されていることが知られている。調査を行った 2009 年から 2010 年の期間での珠洲市における年間降水量の平均は 2,039 mm, 年間平均気温は 13.3°C, 最大積雪深度は 39.1 cm であった。

若山川は 53.0 km² と流路延長 17.4 km ある(Fig. 1b)。流域の最大標高は 471 m である。流域面積 (国土地理院) と土地利用(森林,水田,その他の農地,都市域) (基盤地図情報) の割合は ArcGIS V10.1 (ESRI)を用いて算出した。若山川流域の土地利用の割合は(site 10)、83, 13, 2, 2%である(Table. 1)。そのため、若山川流域は農地のほとんどが水田を含む流域であることがわかる。水田以外の農地を含む対照流域として若山流域と隣接している流域の金川流域で調査を行った(Fig. 1b)。金川流域の集水域面積は 14.0km² の大きさを持っており流路延長

は 4.5 km である。金川流域 (Site12) の土地利用は森林, 水田, その他の農地, 市街地の割合は 68, 8, 22, 2 %が占めている(Fig 1)。

農地以外からの窒素負荷源として畜産があり、若山川の上流で 乳牛を(190 頭 / 0.585 km²) 金川の上流で肉牛を (113 頭/ 0.2 km²) 小規模で飼育しており点源的に畜産が行なわれている。珠洲市の下水道普及率は 60.8% (下水道: 39.2 %, 集落排水: 5.3 %, 集落タンク: 16.3 %) である。珠洲市の人口は 16,300 人であり、人口密度は 2010 年のデータで 68.8 人 km⁻²であり年々減少傾向にある。

調査地のコメの栽培における灌漑期は 4 月から 9 月とし、非灌漑期の期間は 10 月から 3 月の期間とした。両流域ともに稲作は 4 月に代掻きを行い、5 月に田植えを行い、9 月末にコメの収穫を行うことを珠洲市の栽培暦 (http://www.is-ja.jp/suzu/tok-eno/suzumai/kosihikari_1.html)から判断した。若山川, 金川ともに上流に農業用ダムがあり、非灌漑期の期間の冬期は水位を低下させている。

2.2.2 河川流量の推定

若山川での水位は site.7 (Fig 1) の場所で測定されているが流量の測定はされていない。一方で、隣の鵜飼川流域では流量測定が Site. K において行われている (Fig 1b) 。そのため、Site. K の場所で測定された流量から Site. 7 の流量を算出し、さらに水位から水位-流量曲線を用いて若山川流域での Site. 7 の流量を計算した。Site. 7 の流量は Site. K の流量から以下の計算式から計算を行った Eq. 1,

$$Q_{d\ site7} = Q_{d\ site\ K} \times \frac{A_{site\ 7}}{A_{site\ K}}$$

Q_d ($\text{m}^3 \text{d}^{-1}$) は日流量であり、 A (km^2)は流域面積である。H-Q 曲線は Eq. 2 の式で計算を行った。

$$Q_{d \text{ site7}} = a(H_{d \text{ site7}} + b)^2$$

H (m) は日平均水位であり、 a , b は計算から求められたパラメータであり、以下の数式から a , b のパラメータ化を行った。

$$\sqrt{Q_{d \text{ site7}}} = \sqrt{a} H_{d \text{ site7}} + \sqrt{a} b$$

Q_d は Site. K で測定した日流量であり、 H_d は日平均水位は Site. 7, 12 で石川県が 2009-2010 年の間の期間に測定したデータである。 a , b の値は直線関係から最小二次近似法で計算を行った。Site. K での集水域の地質は苦鉄質火山岩類、非アルカリ珩長質火山岩と塩基性および非塩基性類堆積物からできており、若山川流域の地質と類似しており、Site. K と Site. 7 から計算された流量を用いることができると考えられる。

珠洲市の気温，積雪深度，降水量のデータは気象庁の (<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/>)データを用いて解析を行った。

2.2.3 試料採水と化学分析の方法

河川水の試料はそれぞれの流域で上流から下流で若山川での 10 地点と金川の 2 地点から採水した。調査を行った期間は 2009 年 8 月から 2010 年 10 月で毎月 1 回、河川表層水の試料採水を行った。

河川水試料を採水後に実験室で作業を行った。採水した試料水は孔径 $0.45\mu\text{m}$ のセルロースアセテートフィルター (DISMIC-25CS, Advantec, Tokyo, Japan) で濾過を行い、冷暗室で -20°C で冷凍保存を行った。

ろ過を行った試料水中の硝酸態窒素 (NO_3^-)、亜硝酸態窒素 (NO_2^-)、アンモニ

ア態窒素 (NH_4^+) 濃度をオートアナライザー (AACS III (2CH), BURAN+LUEBBE GmbH, Norderstedt, Germany) で分析を行った。 NO_3^- の分析は Cd-Cu で還元を行い NO_2^- に変えた後にナフチルエチレンジアミン吸光法により測定を行い、 NH_4^+ はインドフェノール青法によって分析を行った。各化学種の検出限界は 0.05 mg L^{-1} であった。DIN 濃度は NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ の濃度を合計して算出を行った。Site. 7 での DIN 流出量の計算は流量との乗積で計算を行った。

2.2.4 若山川における水田の窒素量の推定

水田における窒素流出を評価するために、灌漑期と非灌漑期の 2 つの期間に分けそれぞれの期間での窒素流出量の評価を行った。流域における窒素収支を計算するために窒素肥料や大気からの窒素沈着量の推定を行った。灌漑期における窒素肥料の散布量 ($6700 \text{ kg N km}^{-2}$) は珠洲市の栽培こよみから推定を行った。脱窒の割合は石川県にある河北潟の水田での研究から計算を行った。珠洲市におけるコメの収穫による窒素除去の割合はイネの収穫量 ($480,000 \text{ kg km}^{-2} \text{ year}^{-1}$; 農林水産省) から計算を行った (11.4 g N kg^{-1} ; (Maruyama *et al.*, 2009))。水田での脱窒は $2590 \text{ kg N km}^{-2} \text{ year}^{-1}$ 、窒素浸透量は $20 - 60 \text{ kg N km}^{-2} \text{ year}^{-1}$ (Hashimoto *et al.*, 2007) となり、水田での窒素の収支の差から計算を行った。窒素肥料の散布量とコメの収穫による窒素除去、脱窒量の推定は不確定要素があるため、概算の窒素収支であると考えられる。しかし、これらの推定量は灌漑期と非灌漑期の期間での値の違いがみられる。 NH_3 の揮発量は低く ($90 - 280 \text{ kg N km}^{-2} \text{ year}^{-1}$)、日本の水田での散布される窒素肥料の量の $0.8 - 3.1 \%$ であり、その割合は小さいと考えられる (Kentaro Hayashi *et al.*, 2006)。

大気からのNの湿性沈着量は無機態のN (NO_3^- と NH_4^+) 濃度と降水量を用いて推定を行った (金沢市, 富山県の射水市と福井県の福井市のデータを用いた。富山県と福井県は石川県の隣接した県である) (<http://db.cger.nies.go.jp/dataset/acidrain/ja/05/data.html> 国立環境研究所の地球環境研究センターのデータベース)

2.2.5 溶存性窒素の流出量推定

DIN の流出は流量の L-Q 式 (Smith and Stewart, 1977) から推定を行い、灌漑期と非灌漑期の期間での 1 ヶ月ごとの流出量の推定を行った。L-Q 式を以下に示す。

$$L = aQ^b$$

L は流出量 ($\text{g N km}^{-2} \text{ day}^{-1}$) であり、Q は日流量 (mm day^{-1}) であり、a および b は、パラメータである。毎月の DIN 流出量は推定を行った DIN 日流出量を足し合わせて計算を行った。

2.3 結果

2.3.1 河川水位, 降水量, 積雪深度の季節変化

2009 年 8 月から 2010 年の 10 月の年間の合計降水量は 2,771mm だった。年間の降水量の 60% が、非灌漑の期間(10 月から 3 月)にみられ、そのうちの 60% の量が 12 月から 2 月の降雪があった。灌漑(4 月から 9 月)の期間で特に高い割合を占めた 2010 年 9 月は台風の影響により降水量が増加した。

河川の水位は、非灌漑の期間が灌漑期と比較して高い傾向を示した。12 月から 2 月の期間の気温が低い時期において積雪していた。融雪期は、水位が高く

なる傾向を示し、ピークがシャープになった。

2.3.2 河川水中の NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- の季節変化

若山川と金川の河川水中の NO_3^- 濃度は、非灌漑期に高く、特に融雪期に灌漑期よりも高かった。 NO_3^- 濃度は流量と正の相関が見られた。

両河川ともに NH_4^+ 濃度は非灌漑期(非融雪期と融雪期)に高い傾向を示した。河川水中の NH_4^+ 濃度は1月に濃度が低かった。上流から下流にかけての空間的な NH_4^+ 濃度の変化は季節的な変化よりも低かった。流量と NH_4^+ 濃度には正の相関がみられた。

両河川ともに NO_2^- 濃度は、非灌漑期(非融雪期と融雪期)が灌漑期よりも高い傾向を示した。 NO_2^- 濃度は若山川の方が金川よりも高い傾向を示した。上流から下流部への空間的な濃度の変化は、季節的な変動よりも小さかった。

2.3.3 水田における窒素量の推定

若山川での水田における灌漑期と非灌漑期における窒素収支を Table2 に示した。灌漑期の窒素収支では、肥料($6700 \text{ kg N km}^{-2}$)と窒素固定($3000 - 4000 \text{ kg N km}^{-2}$)によって負荷されているが、窒素除去の機能も大きく、収穫による除去($5480 \text{ kg N km}^{-2}$)、脱窒による除去($2590 \text{ kg N km}^{-2}$)と NH_4^+ による揮発($90-280 \text{ kg N km}^{-2}$)によって除去されている。大気からの沈着量は、非灌漑期(755 kg N km^{-2})の方が灌漑期(410 kg N km^{-2})よりも高かった。

2.3.4 窒素流出

若山川における月間における DIN の流出量を Fig. 2-7 に示した。若山川における流出量は灌漑期よりも非灌漑期で高い傾向を示した。若山川における N の流出量は灌漑期で 120 kg N km^{-2} 、非灌漑期で 860 kg N km^{-2} と推測された。非

灌漑期における DIN の流出量は年間の N 流出量の 76%であった。

2.4 考察

2.4.1 気象, 河川流量, 河川水の NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- 季節変化

河川の水位は非灌漑期の方が灌漑期の期間と比べて高い傾向を示したが、これは降水量が多いことと蒸発散量が冬季に低いことが考えられる。他の研究においても、北陸地方の降水量は非灌漑期 (10-3 月)にかけての期間が灌漑期(4-9 月)の期間よりも高くなることがこの地域で知られている(Maruyama *et al.*, 2012; Maruyama *et al.*, 2014)。非灌漑期の期間に流量が増加する期間があるが、これは融雪の影響を受けていると考えられ、他の農地河川でも融雪による表層流出の増加が見られている(Hayashi and Hatano, 1999; Iwanami *et al.*, 2013)。

非灌漑期の期間では若山川と金川の両河川で NO_3^- 濃度が高い傾向であり、融雪期における流量の増加が原因であると考えられる(Fig 5a)。雪解け時に流出する水は表層土壌を通るため、土壌中の成分の流出が見られる(Kunimatsu *et al.*, 1994)。このような表層土壌からの洗い出し効果の影響は農地や草地を含む流域で NO_3^- 濃度が増加する研究が先行研究で行なわれている(Tabuchi *et al.*, 1995; Buck *et al.*, 2004; Woli *et al.*, 2008; Chiwa *et al.*, 2015b)。

非融雪期(10月と11月,3月)と融雪期(12月から2月)の非灌漑期の期間において NH_4^+ 濃度は両方の河川で高い傾向を示した。非灌漑期の期間に高濃度で流出する NH_4^+ は河川での富栄養化に重要な影響を与える。Unoki *et al.* (2001)でも高い NH_4^+ 流出が見られており、農地流域での融雪期は土壌表層を通過して流出してきた表層流出が起源であると指摘されている。流量と NH_4^+ 濃度には明確な関係が見られたことから、非灌漑期の期間の非融雪期(10月から11月と3月の期

間)と融雪期(12月から2月の期間)で表層土壌から高い NH_4^+ の流出が見られたことが考えられる。

本研究では高い NO_2^- 濃度も非融雪期(10月から11月と3月)と融雪期(12月から2月)の非灌漑期の期間に高い傾向を示した。河川水中の NO_2^- 濃度は通常は低濃度である (Chiwa *et al.*, 2015a)。しかし、高い NO_2^- 濃度の研究はカナダの農地河川においても ($0.156 \text{ mg N L}^{-1}$; (Corriveau *et al.*, 2010a)) がみられ、日本の市街地と農地河川でも ($0.482 \text{ mg N L}^{-1}$; Takeda *et al.* (2005)) も見られる。下水 (Takeda *et al.*, 2005; Corriveau *et al.*, 2010b) や農地河川 (Corriveau *et al.*, 2010a) での表層水からの流出でも見られる。そのため、非灌漑期の期間に高い濃度の NO_2^- 流出は農地からの表層からの洗い出しの影響によるものであると考えられる。さらに、非灌漑期における水田からの表層流出は重要な窒素源であると考えられる若山川の方が金川と比較して高い流出が見られた。

N の流出は融雪期間で変化することが考えられる。例えば、 NO_3^- 流出は北海道では融雪初期と後期の期間に初期の段階で高い NO_3^- 流出が見られた (Tachibana *et al.*, 1996; Unoki *et al.*, 2001)。しかし、北陸地方における本研究の調査地は融雪期間に違いがある。北海道では融雪が始まってから終わるまでは約3ヶ月かかり融雪しているのに対して (Tachibana *et al.*, 1996; Unoki *et al.*, 2001)、北陸地方ではわずか2週間で融雪期間が終了する。また、北陸地方では積雪と融雪が繰り返されている (Fig. 4b)、融雪の違いと積雪の違いにおいて北陸地方では融雪初期の高濃度で流出してくる現象が短い期間で繰り返されたと考えられる。流量の増加と NO_3^- 濃度の有意な関係は (Fig 6a, b)、非灌漑期の期間に流量が増加したことが原因であると考えられる。

2.4.2 若山川における水田の窒素量

窒素肥料は、灌漑期における主な窒素負荷源であり、非灌漑期よりも灌漑期の期間に高くなる (Table 2)。窒素肥料の負荷量は $6700 \text{ kg N km}^{-2} \text{ year}^{-1}$ の量が非灌漑期の期間に負荷されその他の水田も同じような窒素負荷量がみられる (Hashimoto *et al.*, 2007; Maruyama *et al.*, 2011)。また、若山川流域では大気からの窒素降下物 (410 kg N km^{-2}) に対して窒素肥料による負荷量は 15 倍である (Table 2)。灌漑期の期間における高い窒素負荷は高い窒素流出を起こすと考えられる。しかし、コメを収穫することによる窒素除去や脱窒の影響による窒素の除去は灌漑期における窒素負荷量の軽減の要因となる (Table 2)。この窒素除去は灌漑期の期間での稲の窒素同化 (Hama *et al.*, 2007) と無酸素条件下における水田の脱窒の影響によるものである (Xing *et al.*, 2002; Nishimura *et al.*, 2004)。

対照的に非灌漑の期間では稲を栽培していないため稲による窒素同化がみられず、灌漑もされていないため、脱窒もほとんど起きていないと考えられる。したがって、非灌漑期では脱窒などによる DIN 流出量を減少させる影響が小さくなる。このように非灌漑期ではコメの収穫による窒素同化の影響と脱窒の影響が小さいため、水田からの窒素流出量を減少させる影響はみられなかった。

2.4.3 降雪地域の非灌漑期における窒素流出の管理の重要性

主な人為的な窒素負荷源の土地利用として水田が多くを占めている流域において非灌漑期の融雪期間の水質を管理することは重要であることが分かった。非灌漑期中は、河川水中の DIN の流出が灌漑期中よりも高かった (Fig 2-7)。この期間では、河川水中での DIN 濃度が灌漑期中よりも高い傾向を示し、流出量

も高い傾向を示した。他の研究においても融雪期間中の窒素の流出量が増加することを報告している(Hatano *et al.*, 2005; Oczkowski *et al.*, 2006)。また、積雪地域で農地が主に水田を占める場所でも N の流出量は融雪期間に高い傾向を示した(Yasuhito Hayashi and Hatano, 1999; Unoki *et al.*, 2002; Iwanami *et al.*, 2013)。

水田は灌漑期においては窒素汚染がある場所で下流の窒素負荷を軽減させる機能を持っている(Toda *et al.*, 1997; Nira *et al.*, 2005; Hama *et al.*, 2007; Maruyama *et al.*, 2010)。しかし、非灌漑期ではコメによる窒素同化や脱窒があるため、窒素軽減をさせる機能を有していない。コメの収穫による窒素除去と脱窒の影響がない水田で窒素負荷を軽減することができる働きは非灌漑期の期間での機能はみられない。

調査流域における大気からの窒素沈着量は河川水による窒素流出量の増加へ与える影響は大きい可能性がある。大気からの窒素沈着量は灌漑期の期間よりも非灌漑期の期間に高い傾向を示している(Table 2)。冬期の期間に灌漑期よりも高い窒素沈着が東アジア大陸からの大気汚染物の長距離輸送によって引き起こされていることが知られている(Fujita *et al.*, 2003; Seto and Hara, 2006; Wu *et al.*, 2008; Yoshioka *et al.*, 2009)。

2.5 まとめ

本研究では、灌漑期と非灌漑期を含む 1 年間を通した水田が河川へ与える富栄養化の評価を行った。本研究では、非灌漑期で窒素流出量が増加した原因としては断続した融雪による流量の増加、水田における脱窒の減少、日本海側における冬季の大気降水物の増加によるものであると考えられる。この研究の結

果により、降雪地域の流域における窒素負荷源の多くが水田を占めている地域では、非灌漑期における窒素の流出管理は灌漑期よりも重要である。そのため、非灌漑期における窒素流出の管理を行うことは沿岸海洋への窒素負荷軽減に重要であると考えられる。

Figure 2-1

北陸地方の能登半島珠洲市における調査地 Site 1-10 は若山川, Site 11, 12 は金川. Site 7 の水位データを使用し、Site K のダムに流入流量を使用.

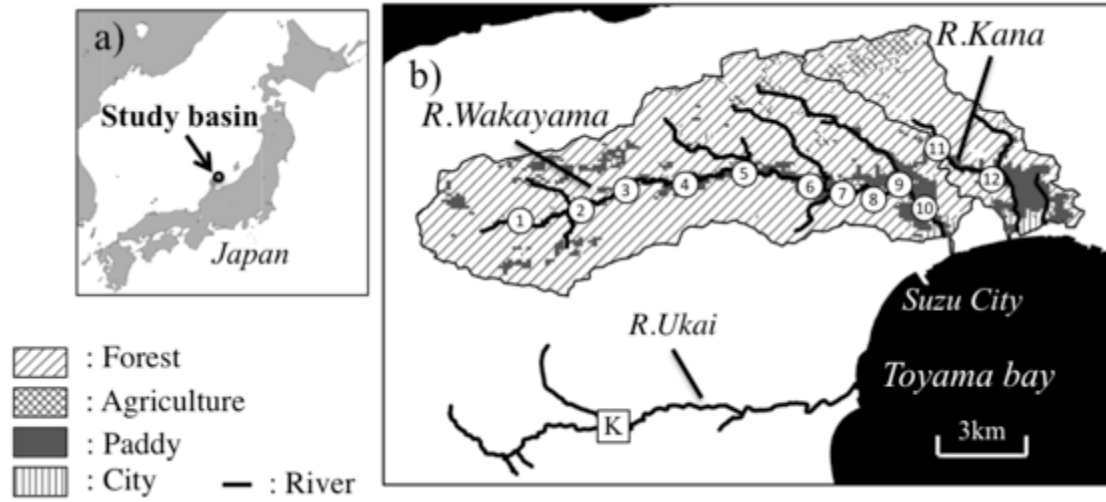


Figure 2-2

2009年から2010年の期間での水位 ($H_{d \text{ site7}}$)と日流量($Q_{d \text{ site7}}$)の関係. 回帰直線は最小二乗法で計算.

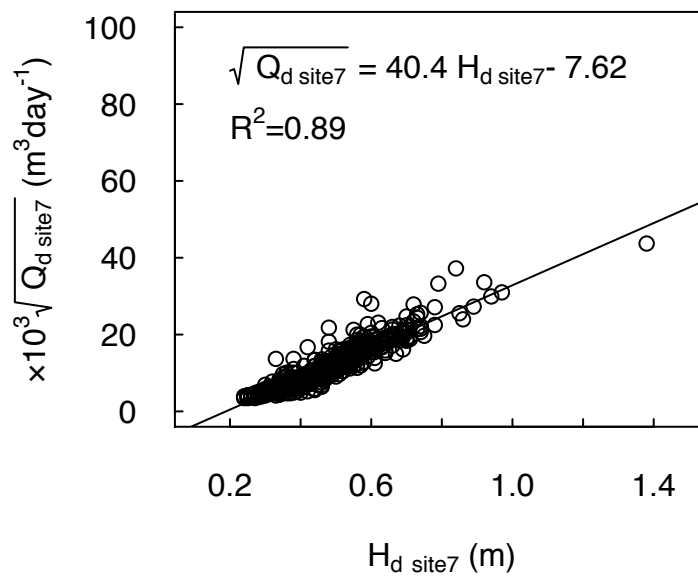


Figure 2-3

2009年8月から2010年10月の期間における月ごとの降水量と気温の変化. 灰色で示した期間は非灌漑の期間.

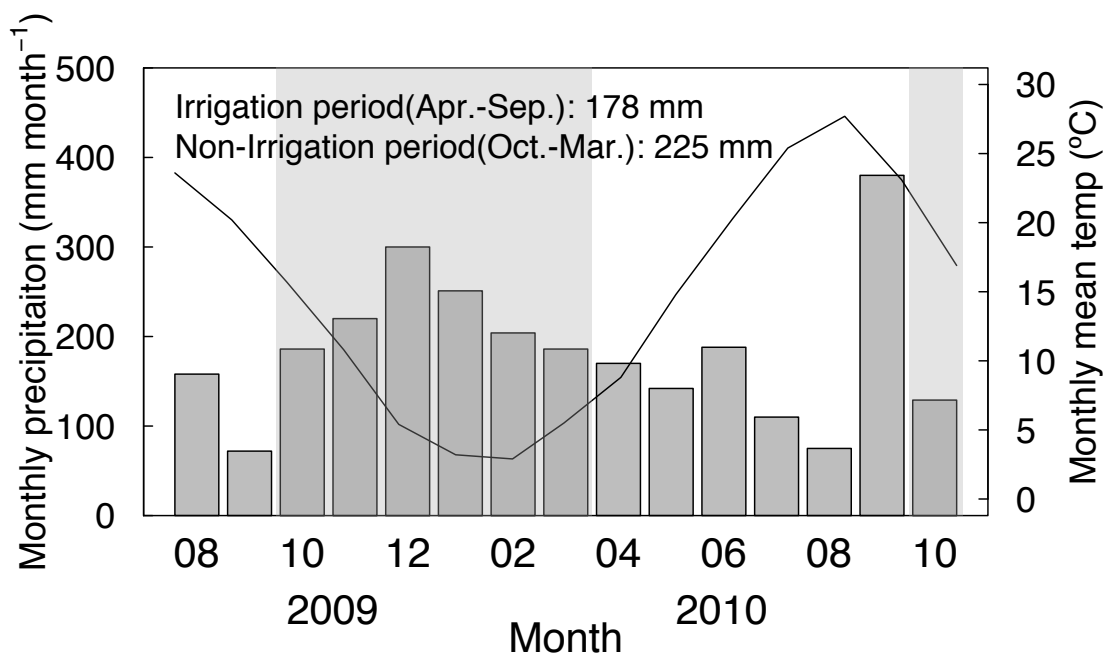


Figure 2-4

2009年8月から2010年10月までの期間における若山川と金川の水位の季節変化(a)と珠洲市における積雪量(b) 灰色で示した期間は非灌漑期. 点線で示した日にちに河川水を採水.

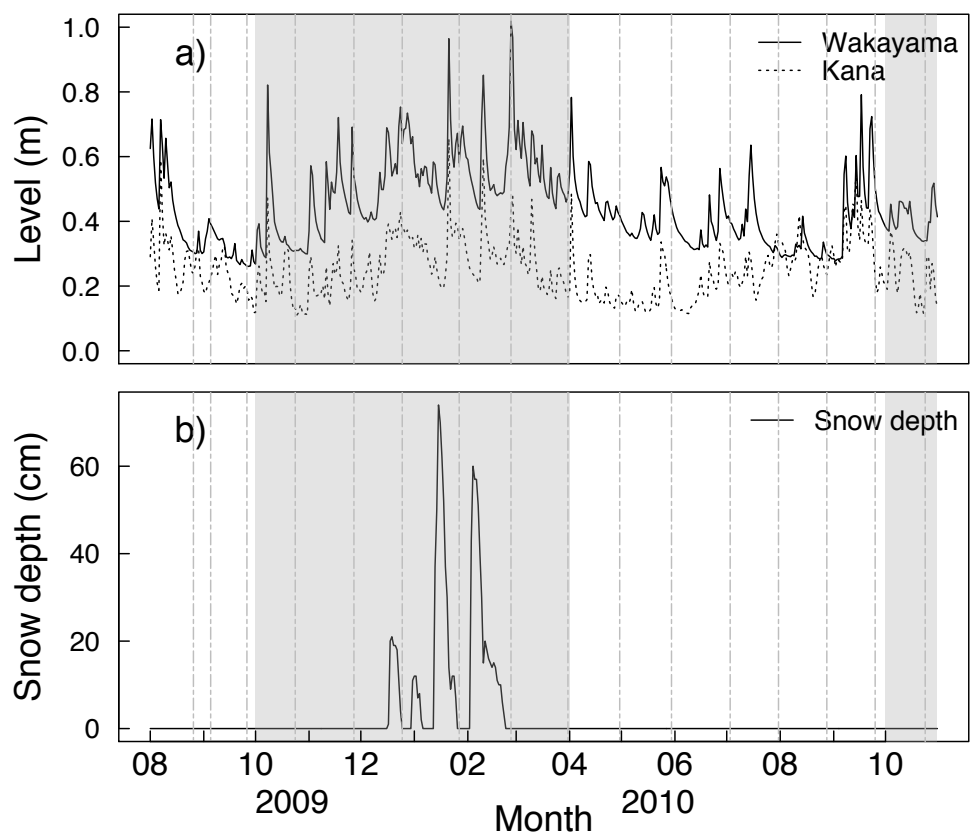


Figure 2-5

若山川と金川の上流, 中流, 下流での NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- の季節変化. エラーバーは標準偏差を示し、灰色で示した期間は非灌漑期.

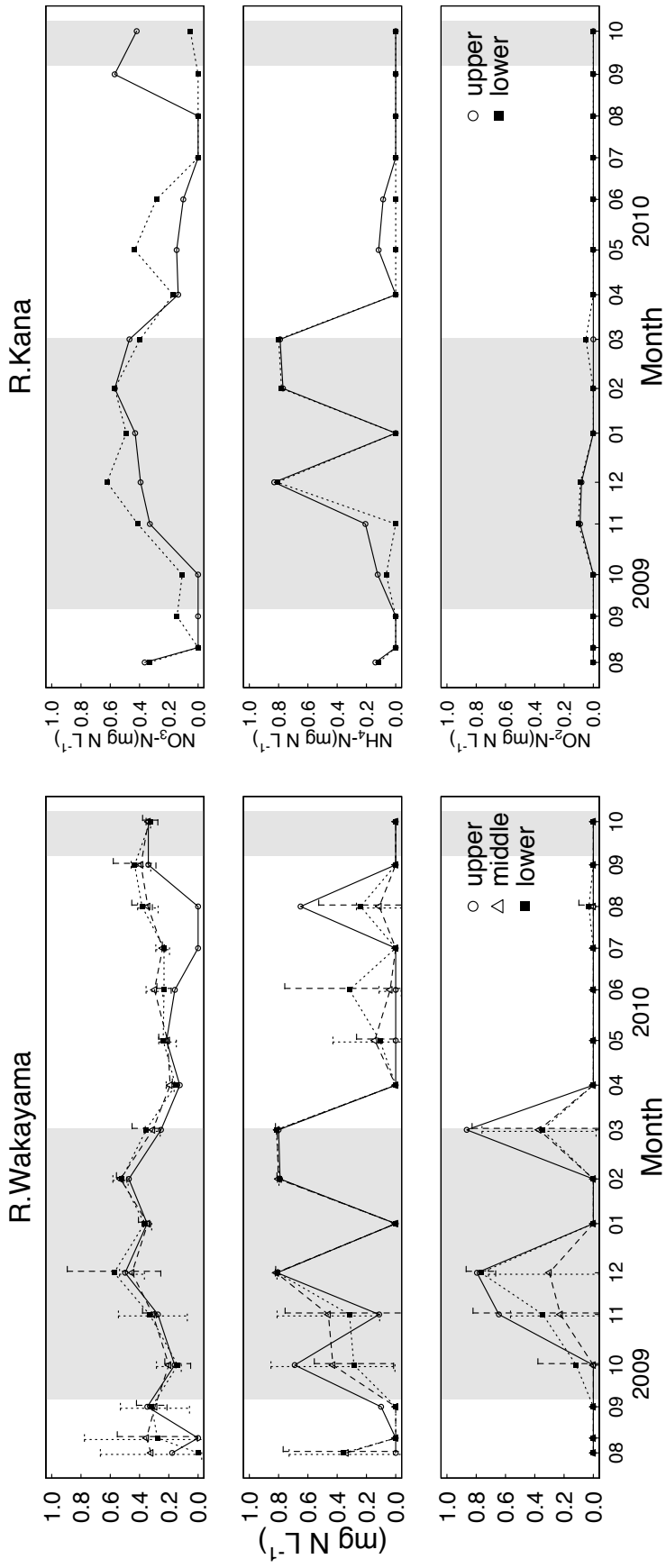


Figure 2-6

流量と NO_3^- (p -value=0.017), NH_4^+ (p -value=0.049), NO_2^- (p -value=0.74) 濃度の関係. NO_2^- は灌漑期の期間は検出されなかった.

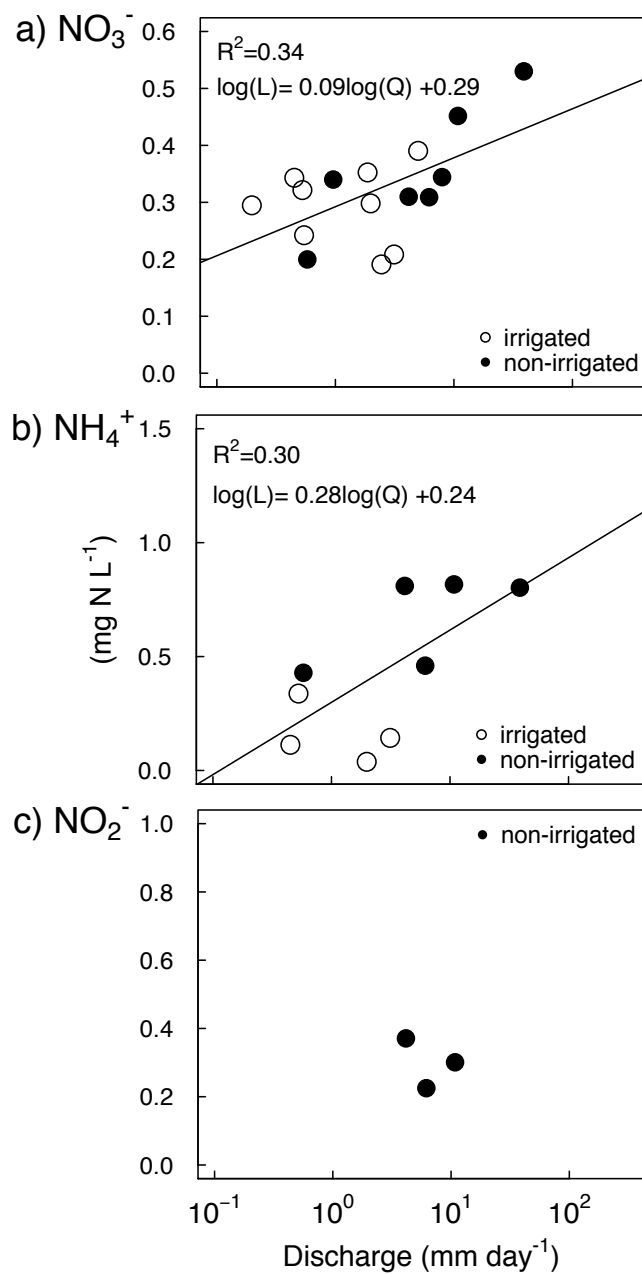


Figure 2-7

若山川における月ごとの DIN の流出量. 灰色で示した期間は非灌漑期.

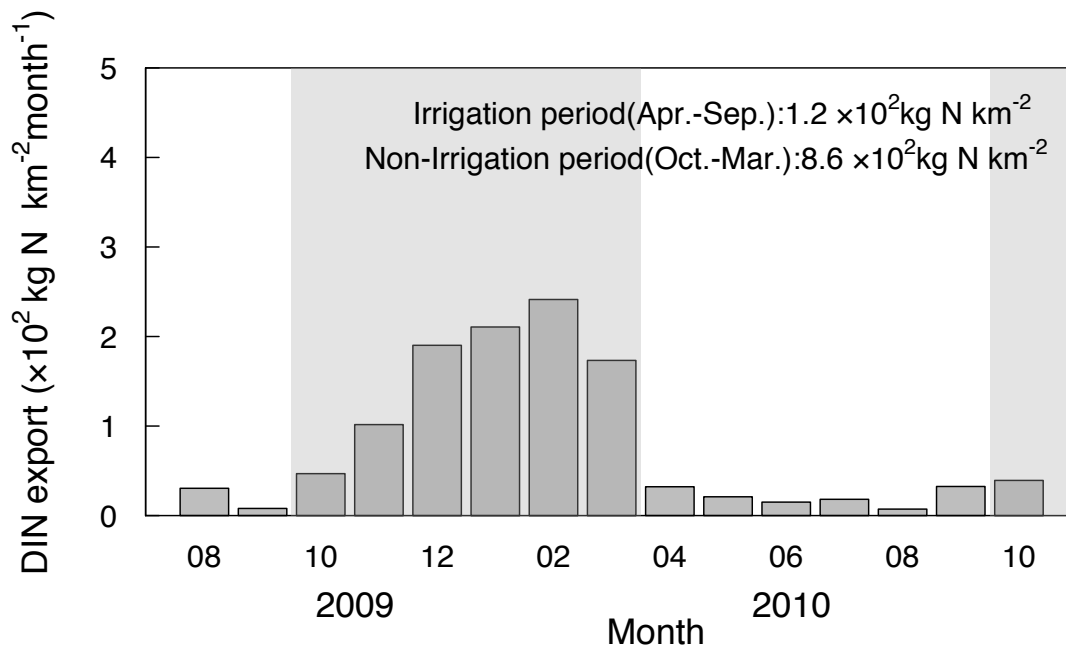


Table 2-1

若山川と金川における土地利用

		若山川 (km ²)	金川(km ²)
上流	森林	8.0(90)	2.5(66)
	水田	0.8(9)	0.1(3)
	その他農地	0(0)	1.2(32)
	市街地	0.1(1)	0(0)
中流	森林	21.8(86)	—
	水田	3.0(12)	—
	その他農地	0.2(1)	—
	市街地	0.4(2)	—
下流	森林	31.5(83)	4.0(68)
	水田	5.0(13)	0.5(8)
	その他農地	0.9(2)	1.3(22)
	市街地	0.7(2)	0.1(2)

若山川の上流は Site1 であり、中流は Site2-7 の区間、下流は Site8-10 の区間。
 金川の上流は Site11, 下流は Site12. 括弧内は土地利用の割合.

Table 2-2

若山川の水田における窒素収支の計算

期間			窒素量(kg N km ⁻²)
灌漑期(4-9 月)	流入	水田への肥料	6700
		窒素固定	3000-4000 ^b
		大気からの湿性沈着	410
	流出	コメの収穫	5480
		浸透	20-60
		脱窒	2590 ^a
		NH ₃ 揮発	90-280 ^c
非灌漑期(10-3 月)		大気からの湿性沈着	755

a (Hashimoto *et al.*, 2007)

b (Kyuma, 2005)

c (Kentaro Hayashi *et al.*, 2006)

3. 多々良川における窒素飽和状態の森林からの窒素流出

3.1 はじめに

2章では、非灌漑期における河川水中のN濃度が上昇し、流量も増加することにより河川を通して流出するN量が増加する傾向が見られた。また、日本海側の特徴として冬季に大気からの窒素酸化物の沈着量が増加することにより河川水の窒素増加に影響を与えている。第3章では大気からのN沈着量の増加により河川水中のN濃度が増加している日本海側の福岡市近郊の河川で調査を行った。

九州北部を流れる多々良川流域の森林は窒素飽和状態となっており、渓流水中の NO_3^- 濃度は高いことが知られている。そのため、河川では上流から下流にかけて高い NO_3^- 濃度がみられ、上流の窒素飽和の森林は下流へのNのソースとなっている(Chiwa *et al.*, 2012)。しかし、下流で起源が異なる NO_3^- の流入の影響や脱窒や同化などのNの除去の影響は明らかになっていない。下流でのさらなるNの負荷の影響や脱窒や同化の影響を評価することは窒素飽和の森林が下流に与える影響の理解を深める上で重要である。

NO_3^- の負荷や除去のプロセスは安定同位体を用いた研究 e.g. (Howarth *et al.*, 1996; Ohte *et al.*, 2010)とTIを使った研究(Ogawa *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2015; Kulkarni *et al.*, 2015b; Kulkarni *et al.*, 2015a)が行われている。しかし、これらの研究は上流の森林が窒素飽和状態の森林ではなく、窒素飽和状態の森林が下流へ与える影響を同位体やTIを用いて行われた研究はない。高い NO_3^- 流出が見られる窒素飽和状態の森林が下流で窒素除去が行なわれる評価を行うことは下流部の富栄養化を削減することに重要な役割を果たす。

本研究の目的は、上流の森林が窒素飽和状態であり渓流水中の高い NO_3^- 濃度の渓流水を持つ河川において、下流での NO_3^- の負荷と除去の過程を評価することを目的とした。1. 上流の森林が下流の NPS となっていること。2. $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ を用いて下流で起源が異なる NPS からさらに NO_3^- が負荷されているのか、N 除去されて NO_3^- 濃度が減少するのかを特定すること。3. TI を用いて NO_3^- の除去を行う仕組みが地形から判断できるかを行う。

3.2 方法

3.2.1 調査地概要

調査値は九州の福岡県北部にある福岡市近郊を流れる多々良川流域(流域面積:199 km^2 , 森林面積割合が 52%, 農地の面積割合が 8% (水田面積割合: 7.7%), 市街地の面積割合が 37%, で調査を行った (Fig 3-1a)。福岡市の気象台によると 2012 年から 2013 年の年間降水量は 1,633mm であり年平均気温は 16.8°C であった。2013 年における流域における人口密度は 1,316 人 km^{-2} である。多々良川流域の上流の森林は窒素飽和状態であることが知られている (Chiwa *et al.*, 2012)。中・下流は農地や市街地が広がっているが上流部の土地利用の多くは森林を占めている (Fig 3-1b)。土地利用種別の農地に占める水田の割合は 90% 以上である (Table 3-1)。多々良川流域の Ino, Sue, Umi にある市街地からの下水は下水処理場で処理されたのちに Ino5 よりも下流に放流されている。

3.2.2 河川水の採水方法と化学分析方法

多々良川流域は 5 つの支流から構成されており、その中の猪野川, 須恵川, 宇美川で調査を行った (Fig. 3-1b)。河川水の試料採水は、森林から農地と市街地

などの土地利用を含む上流から下流にかけて採水を行った(Fig 3-1b; Table 3-2)。各試料水のサンプリングは河川表層水を採取し、降雨の影響を受けていない(>10mmの降雨が4日間ない期間)の河川水試料を採取した。2012年に夏(8月6日), 秋(11月9日)と2013年冬(1月29日), 春(4月14日, Sue4 and Umi4は除く)の4回の調査を行った。全窒素(TN), 硝酸(NO_3^-), 亜硝酸(NO_2^-), アンモニア(NH_4^+)の窒素濃度および NO_3^- 中に含まれる $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の安定同位体の測定を行った。TNの分析はろ過を行う前のサンプルでの分析を行った。 NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- , $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の分は $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター(DISMIC-25CS, Advantec, Tokyo, Japan)でろ過を行った。TN, NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- 濃度を測定するサンプルは 4°C の暗室で冷蔵保存を行い、 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ 測定用のサンプルは -20°C の暗室で冷凍保存を行った。

NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- 濃度の測定はイオンクロマトグラフィー(DX-120, Dionex, Osaka, Japan)で分析を行った。 NH_4^+ , NO_2^- 濃度は検出限界であった(Detection limits: NH_4^+ ; $0.25\mu\text{mol L}^{-1}$ NO_2^- ; $0.15\mu\text{mol L}^{-1}$)。TNはペルオキシ二硫酸カリウム($\text{NaOH-K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)を用いて分解を行い吸光光度計(UV mini-1240, Shimadzu, Kyoto, Japan)を用いて測定を行った。TN濃度から NO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- を引くことによって有機窒素濃度(Org-N)とした。 NO_3^- 中に含まれる $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ は脱窒菌法で分析を行った(Sigman *et al.*, 2001; Casciotti *et al.*, 2002)。試料中の NO_3^- をバクテリアを用いて亜酸化窒素(N_2O)に還元させて分析を行った。この同位体分析では NO_3^- の必要最低窒素量は 30nmol であり微量で測定を行うことができる(Delta Plus XP, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)。同位体測定の検量線はIAEA-NO3, USGS34, USGS35(Böhlke *et al.*,

2003), USGS の研究室で用いているスタンダードの試薬を用いた。

NO₃⁻中に含まれる窒素同位体と酸素同位体比の計算は以下の式から標準試料との割合を算出した。

$$\delta_{\text{sample}} = R_{\text{sample}} / R_{\text{standard}} - 1 \quad (1)$$

R_{sample} の値は NO₃⁻中にあるサンプルの ¹⁴N/¹⁵N もしくは ¹⁸O/¹⁶O の値を示し、 R_{standard} はそれぞれの窒素は大気中の N₂ ガスと酸素は国際基準の VSMOW の値を示している。

3.2.3 土地利用解析と地形解析

集水域の面積と土地利用の解析は ArcGIS (version 10.1) を用いて 20m×20m の解像度を持つ DEM データ (国土地理院)を用いて解析を行い、土地利用の解析には 100m×100m の解像度を持つ土地利用データ(国土情報)を用いて解析を行った。

Topographic Index (TI)は 20m×20m の DEM データから ArcGIS を用いて以下の式を用いて算出した

$$TI = \ln (a / \tan b) \quad (2)$$

a は集水域の面積の大きさ、 b の値は地点の傾斜の角度である (Beven and Kirkby, 1979)。TI 値の値は 20m×20m のグリッドでの計算結果が算出され、20m×20m のグリッドごとの値が算出されるため、集水域でも複数の TI が算出される。そのため、各集水域での TI の値は、それぞれの調査地点ごとでの集水域における local average TI (LAT) を用いた。調査地点での NO₃⁻濃度の変化を評価するためには、上流から下流へ流れる区間での変化を評価する必要がある。そのため、下流の調査地から上流にある調査地の集水域を除いた TI を LAT と

して算出した。

3.3 結果と考察

3.3.1 上流部からの窒素流出

土地利用が森林のみである Ino1 と Sue1 と Umi1 (Table 3-1) の NO_3^- 濃度は全体的に高い傾向を示した (Fig 3-4a, 3-4a-c)。須恵と宇美川での上流から下流にかけての河川水中の NO_3^- 濃度は 8 月を除いて上昇する傾向が見られた (Fig 3-4a, 5b, c)。 $\delta^{15}\text{N}$ の値も須恵, 宇美川では上昇傾向にあり (Fig 3-4b, 3-5e, f) $\delta^{18}\text{O}$ の値は減少傾向にあった (Fig 3-4c と 3-5h, i)。須恵と宇美川と対照的に猪野川での NO_3^- 濃度は上流から下流にかけて減少傾向であった (Fig 3-4a, 3-5a)。 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の値も上流から下流にかけて減少する傾向が見られた (Fig 3-4b, c, 3-5d, g)。

3.3.2 上流から下流における NO_3^- と $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の変化

都市域は NO_3^- の負荷源として考えられるが、下流部の都市の面積割合が増加するにもかかわらず、減少する Ino (Fig 3-2a)と減少しない河川 Sue, Umi (Fig 3-2b, c)の 2 種類に分かれた。通常は、農地域と都市域は NO_3^- の負荷源として考えられる (Díaz *et al.*, 2012)。水田は NO_3^- 負荷を軽減する働きがあることが知られており (Maruyama *et al.*, 2010; Shinozuka *et al.*, 2016)、本調査流域の農地の 90%以上は水田が占めている。したがって、調査流域の下流における NO_3^- 負荷源としては都市から負荷の影響が大きいと考えられるため、都市割合と NO_3^- 濃度の関係 (Fig 3-2a, b, c)示した。都市の割合が増加するにつれて Org-N

濃度が増加する(Fig 3-2d, e, f) ことは、都市部が N 流出の起源であることがわかる。さらに、Sue, Umi の都市の割合が増加するに伴い $\delta^{15}\text{N}$ の増加し $\delta^{18}\text{O}$ が減少する(Fig 3-2h, i, k, l) ことは都市から NO_3^- が流出していることが考えられる。これまでの研究で、下水などの人為的な汚染された NO_3^- 流出が見られる場所では NO_3^- 中の $\delta^{15}\text{N}$ が高く、 $\delta^{18}\text{O}$ が低くなることが報告されている(Kendall *et al.*, 2008)。都市割合が増加しても NO_3^- 増加が見られなかった流域では都市からの NO_3^- 負荷よりも脱窒や同化による NO_3^- の減少による影響が少なかったと考えられる。

都市の面積割合が Sue, Umi と同様に増加しているにもかかわらず、Ino では都市割合が増加しても NO_3^- 濃度が減少した (減少する河川; Fig 3-2a)。都市割合が増加すると Org-N 濃度は増加している。これは、Ino も同様に都市からの N 負荷が見られていることが示唆される。上流から下流にかけての Ino での NO_3^- 濃度の減少は都市から負荷される NO_3^- のよりも、脱窒と同化量が多いため NO_3^- 濃度が減少された可能性が考えられる。

都市からの NO_3^- 負荷よりも脱窒、同化の影響を強く受けていることは、 $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の濃縮比からも示唆される。Ino の $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の濃縮比は $\epsilon\text{N} = -5.8\text{‰}$ Fig 3a, $\epsilon\text{O} = -2.2\text{‰}$ (Fig 3b)であり、既存の土地利用が混合した流域における値($\epsilon\text{N} = -7.6 \sim -19.9\text{‰}$, $\epsilon\text{O} = -1.6 \sim -20.0\text{‰}$ (Ruehl *et al.*, 2007); $\epsilon\text{N} = -14.8\text{‰}$, $\epsilon\text{O} = -8.5\text{‰}$ (Chen *et al.*, 2009))と同程度の範囲になった。さらに、 ϵN の値は ϵO の約 2 倍の値となり、これは先行研究の値と近い値を示し脱窒、同化を示唆する (Cey *et al.*, 1999; Lehmann *et al.*, 2003)。 $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の脱窒の影響はレイリー式を元に行っている(Kendall, 1998; Sebilo *et al.*, 2003)。Sue, Umi では Ino のよ

うな $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ の間で有意な関係がみられず (Fig 3-3c, d, e, f)都市からの負荷よりも脱窒や同化の影響が小さいことが考えられる。Ino において夏に $\delta^{18}\text{O}$ の値が低い理由は不明であるが (Fig 3-3b)。夏季においては、都市からの N の負荷が他の季節と比較して低いことが関係している可能性が考えられる。

3.3.3 LAT と NO_3^- の変化

Ino 川の NO_3^- 濃度の減少は Ino2-3 の区間で顕著に減少し、Ino3 より下流では大きな減少は見られなかった (Fig 3-2a)。したがって、都市からの N 負荷よりも上回る脱窒と同化は主に Ino2-3 の区間で顕著に起きていると考えられる。

下流の NO_3^- の除去は、河川域と平坦な下流域の流路で発生することが知られている (Ohte *et al.*, 2010)。TI は湿潤な環境の指標として使われており、脱窒と同化の指標として用いることができる (Ogawa *et al.*, 2006; Anderson *et al.*, 2015; Kulkarni *et al.*, 2015a)。Ogawa *et al.* (2006) は、河川水中の NO_3^- 濃度と TI の関係に負の関係があることを報告している。Anderson *et al.* (2015) は地形による NO_3^- 除去のプロセスを TI を用いた同様の解析で河川流域の河岸湿地内で脱窒により除去されることを明らかにした。

本研究では、森林域以外の土地利用が混在している場所での区間での土地利用の変化と TI (Fig 3-4) の変化から地形と NO_3^- 除去とに関係があるかを評価した。区間での都市の面積割合を (the local urban area (LUA)) と区間での TI の平均値 (the local TI (LTI)) は下流の集水域から上流の集水域を差し引いたものである。LUA の増加は、上流と下流の採水地点間の都市からの NO_3^- 負荷の指標として用いることができると考えられる。LTI は湿潤環境の指標として用い

ることができるため、この値が高いと上流から下流の区間での流域での脱窒と同化による N 除去が行われていると考えられる。LUA と LTI の値は河川下流に行くに従い Ino, Sue, Umi とともに増加する傾向であったが、下流で NO_3^- 濃度が減少する傾向が見られる Ino ではその傾きが他の 2 つの河川よりも高かった。Ino2-3 の区間で NO_3^- 濃度が著しく減少したが、LUA と LTI との傾きが急であるということから説明することができる。Ino2-3 の区間では LTI が大きく上昇しており、湿潤な地形環境が Ino2 上流と比較すると多くなり、地形環境に急激な変化がみられた。そのため、Ino2-3 区間では N 負荷よりも脱窒と同化が優位になり、 NO_3^- 濃度が Ino2-3 の区間で大きく減少したことが考えられる。一方で、Ino3-5 の区間では LUA と LTI はほとんど変化しなかった。この結果は、 NO_3^- 負荷と取り込みが Ino2-5 の地点ではあまり違いがないことが示唆される。

3.4 まとめ

上流にある窒素飽和状態の森林は下流への NO_3^- のソースとなっている (Chiwa *et al.*, 2012; Sugimoto and Tsuboi, 2015)。都市は下流域の NO_3^- の負荷源である。しかし、窒素飽和の森林を上流に持つ河川の上流から下流にかけて脱窒や同化などの NO_3^- を除去する機能についてはほとんど知られていない。本研究では下流での NO_3^- を除去するプロセスを $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ を用いることにより評価した。この研究では上流の窒素飽和状態の森林からの NO_3^- の流出は下流で脱窒や同化により NO_3^- を軽減され、地形が NO_3^- 除去機構に対して重要な影響を与えることが示された。

Figure 3-1

a)九州北部の多々良川流域の位置. b)多々良川流域における調査河川の位置. 丸, 三角, 四角で示した場所はそれぞれ Ino, Sue, Umi の採水地点を示し、番号は Table 1 で示した調査地. c)多々良川流域における topographic index (TI). グリッドサイズは 20m × 20m で示し、丸, 三角, 四角は調査を行った場所.

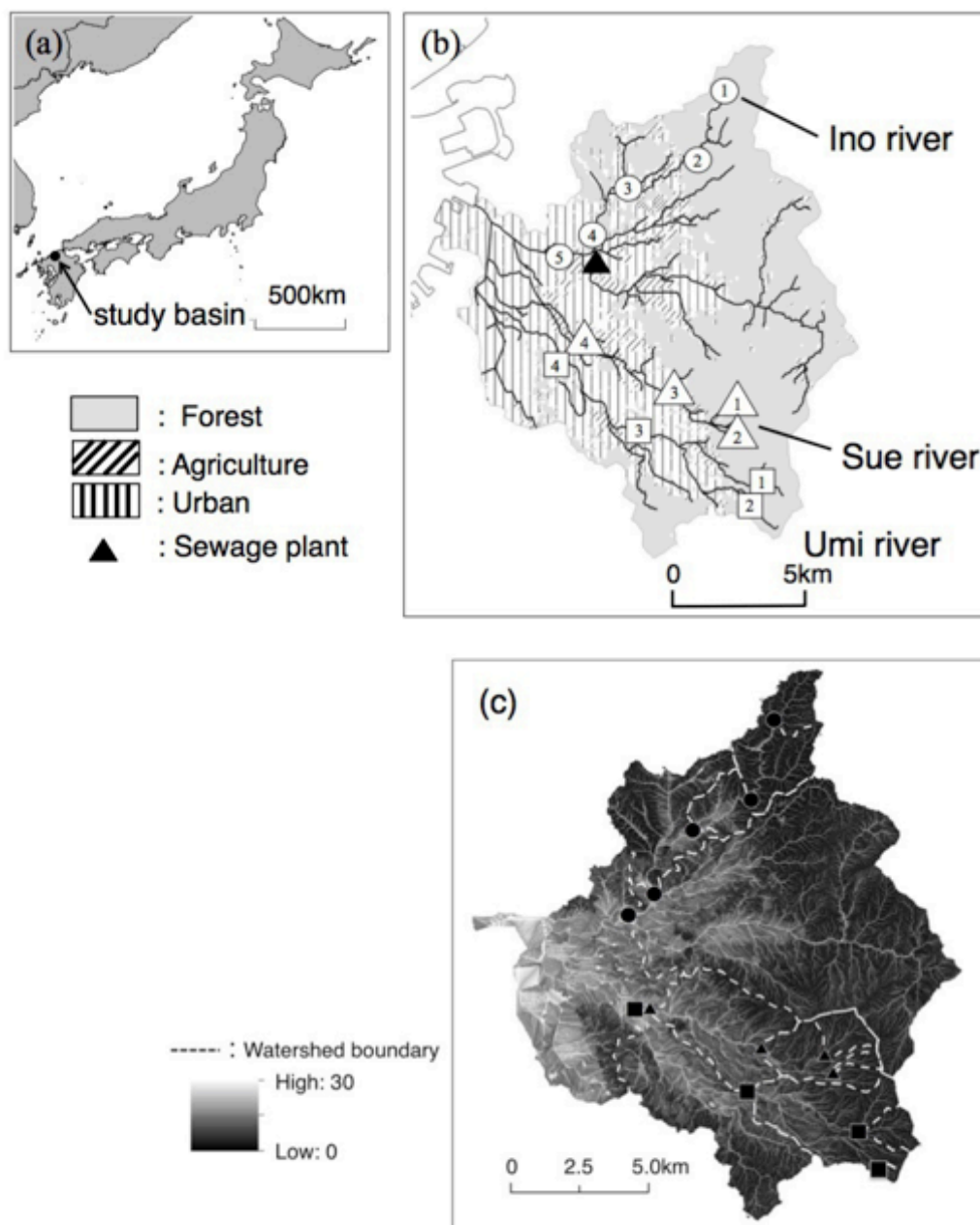


Figure 3-2

Ino (a, d, g, j), Sue (b, e, h, k), Umi (c, f, i, l) の都市の割合と NO_3^- (mg/L), $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ の関係。線形回帰と指数回帰の2つの計算を行い、 p -value が低い回帰式を用いた。

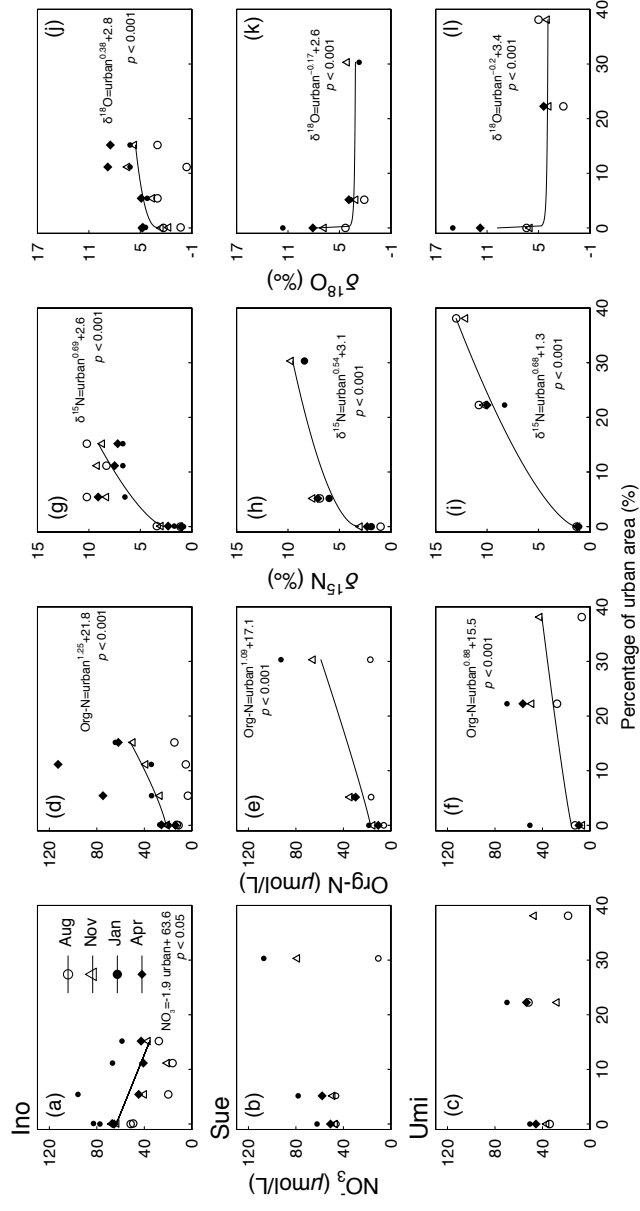


Figure3-3

NO_3^- ($\mu\text{mol/L}$)の対数値と $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$ (‰)の関係. Ino (a と b), Sue(c と d), Umi(e と f)で示す. 式の負の関係が見られる河川は都市域が増加すると NO_3^- が減少する河川. 同位体濃縮係数(ϵ)は $\ln(\text{NO}_3^-)$ と安定同位体でレイリーモデルより線形回帰の関係が見られた式の傾き.

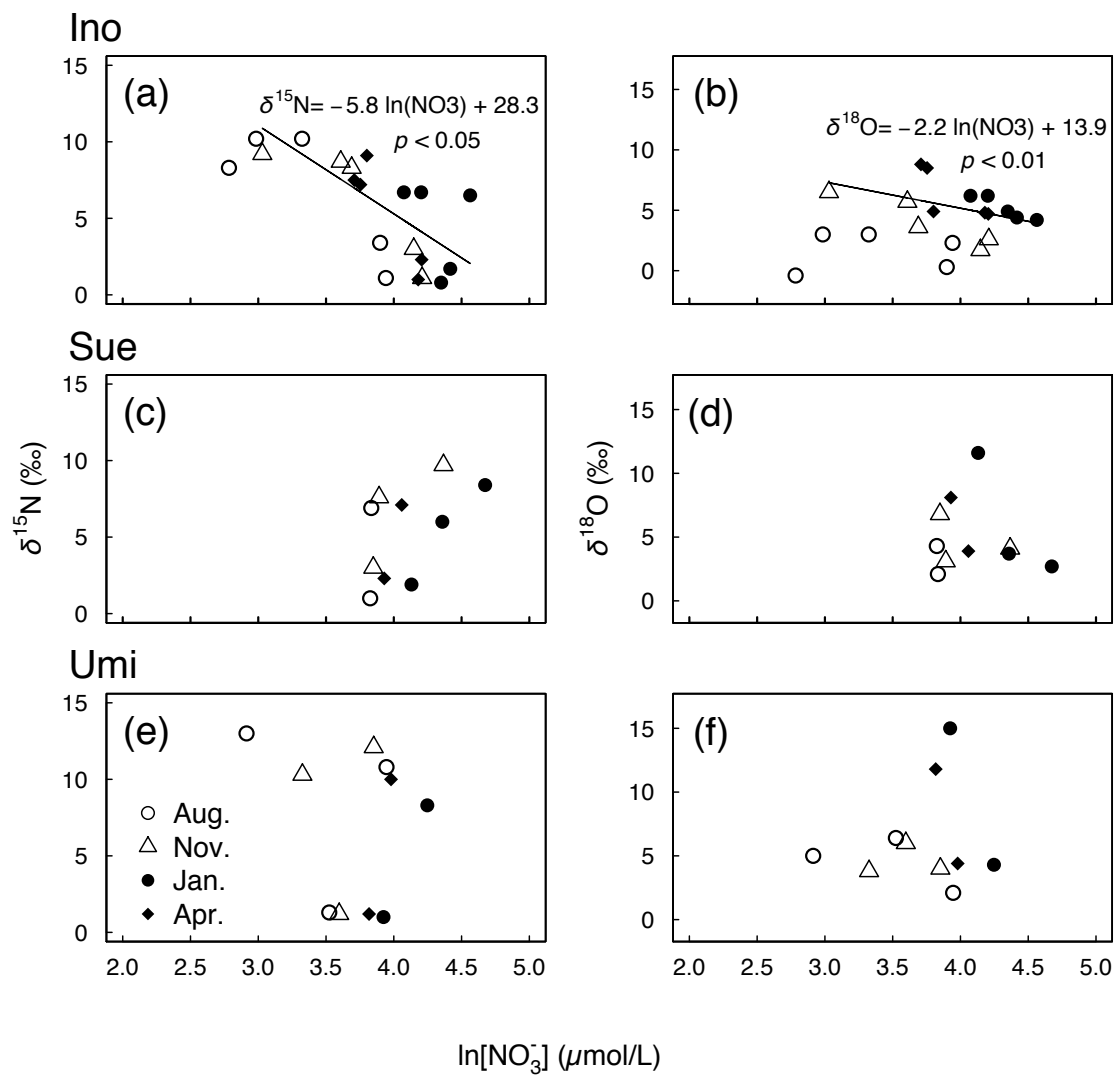


Figure3-4

Local urban area と local TI との関係. Local の集水域(下流の調査地点の集水域から上流の調査地点の集水域を除いた)での都市割合と TI 値.

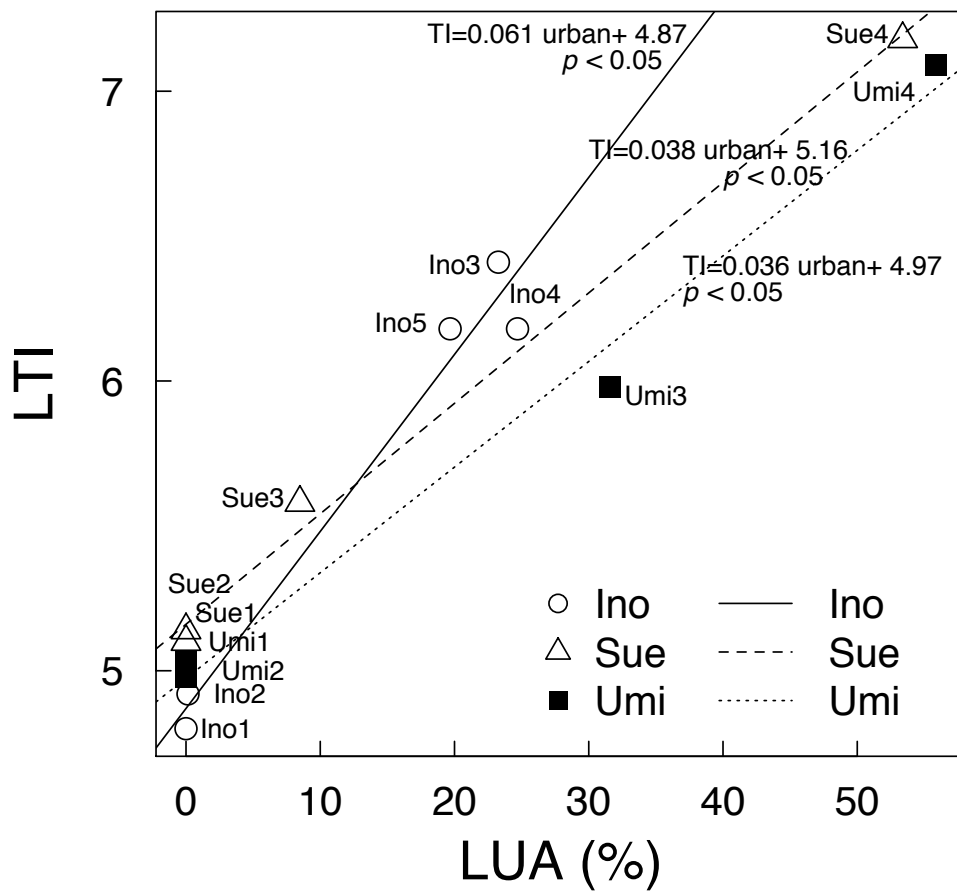


Table 3-1

Ino, Sue, Umi における各採水地点における流域面積と土地利用の割合. Others の土地利用には、荒地やゴルフ場を含む. 土地利用は 2009 年の国土情報のデータから引用.

Site	Watershed area (km ²)	Forest	Paddy	Farmland	Urban	River	Others
		(%)					
Ino1	3.4	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ino2	10.4	97.1	0.3	0.0	0.1	1.5	1.0
Ino3	14.2	86.8	3.9	0.7	6.3	1.3	1.1
Ino4	26.4	74.9	6.1	1.2	14.8	1.8	1.2
Ino5	93.8	69.2	8.0	0.7	18.3	1.6	2.2
Sue1	2.5	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sue2	0.7	99.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5
Sue3	8.9	87.3	5.9	0.2	6.1	0.2	0.2
Sue4	21.6	53.7	9.8	0.7	33.9	1.8	0.1
Umi1	2.1	99.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
Umi2	0.3	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Umi3	14.9	68.0	4.1	0.0	27.1	0.5	0.4
Umi4	35	49.1	5.4	0.2	43.6	0.9	0.9

Table3-2

Ino, Sue, Umi の採水地点における川幅と河床勾配.

Site	River width (m)	Gradient of river bed (°)
Ino1	8	7.00
Ino2	7.6	6.00
Ino3	9.2	0.60
Ino4	23.2	0.38
Ino5	34.6	0.05
Sue1	9.4	3.66
Sue2	4.2	5.25
Sue3	14.3	1.17
Sue4	23	0.29
Umi1	4.2	6.05
Umi2	2	10.28
Umi3	21.7	1.45
Umi4	26.6	2.97

4. 福岡県と北陸地方での TI 値の解析

4.1 はじめに

前章では上流の森林が窒素飽和状態の森林であり、渓流水中の NO_3^- 濃度が高い傾向が見られる河川で、TI 値と土地利用を用いることで NO_3^- 利用が行われやすく河川水中の NO_3^- 濃度を低下させる河川を特定することができた。しかし窒素飽和状態でない森林を持つ河川下流でも地形が河川水質へ与える影響は不明である。

農地と市街地が増加すると河川水中の NO_3^- 濃度が増加すると考えられるが、高い TI 値を持つ場所では河川水中の NO_3^- 濃度が低くなることが考えられる。そこで、農地と市街地による NO_3^- 濃度増加に地形が与える影響を評価した。

4.2 方法

4.2.1 地理情報システムの解析

標高データの入手(サイト)、河川情報、土地利用(サイト)をそれぞれのサイトから取得し ArcGIS10.3 を用いて解析を行った。標高データから第 2 章の方法で示した TI の計算を行った(Table 4-1)。

土地利用の区分は水田、その他農用地、森林、荒地、建物用地(鉄道、その他の農用地 eg.運動競技場、空港、競馬場、野球場、学校港湾地区・人口造成地の空地等)、河川地及び湖沼、その他(海浜、海水域、ゴルフ場)の 7 段階の区分に分類を行った。

4.2.2 化学測定項目

データは環境省で公開されている水環境総合サイト (<https://water-pub.env.go.jp/water-pub/mizu-site/mizu/download/download.asp>) (閲覧日 2016/11/15)から公共用水水質測定データから 2014 年度の福岡県, 石川県, 福井県, 富山県の河川データを入手した。その中の健康項目に含まれる硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素のデータを用いた。また、同サイトから採水を行った地点の位置情報も入手した。

上流から下流までの地点でデータが存在している福岡県の河川である宇美川, 筑後川, 遠賀川, 堂面川, 室見川, 猪野川の河川と富山県の河川である神通川, 小矢部川, 福井県の河川である九頭龍川の合計 9 河川で集水域の土地利用や TI 値の解析を行った。

4.3 結果

4.3.1 地域における NO_3^- の濃度の違い

水環境総合サイトによる全国での河川の 2014 年における硝酸濃度の平均値は 1.43 mgL^{-1} ($0-18 \text{ mgL}^{-1}$)となり、福岡県, 福井県, 富山県ともに全国の平均値よりも高い NO_3^- 濃度となっていた。北陸地方(富山県 0.42 mgL^{-1} ($0-1.5 \text{ mgL}^{-1}$), 石川県 0.44 mgL^{-1} ($0-1.5 \text{ mgL}^{-1}$), 福井県 0.51 mgL^{-1} ($0.02-2.7 \text{ mgL}^{-1}$))での硝酸濃度の平均値 0.41 mgL^{-1} ($0-2.7 \text{ mgL}^{-1}$), 福岡県 1.33 mgL^{-1} ($0-8.2 \text{ mgL}^{-1}$), 九州の硝酸濃度の平均値は 1.15 mgL^{-1} ($0-8.2 \text{ mgL}^{-1}$)となった。また、北陸地方の 3 県よりも福岡県の方が河川水中の NO_3^- 濃度は高い傾向を示した。

4.3.2 森林割合と NO₃⁻流出の関係

農地と都市は流域の主な窒素負荷源であると考えることができ、森林面積が減少すると河川水中の NO₃⁻濃度が増加すると考えられる。森林の面積が減少すると NO₃⁻濃度が増加する河川(6 河川)と減少する河川(3 河川)が見られた(Fig 4-1)。福岡県での 6 河川では森林割合が高い場所から高濃度の NO₃⁻を含む河水が流出しており、堂面川、室見川以外の地点では森林割合が 80%以上の地点の濃度が 0.8mg L⁻¹以上の濃度での流出が見られた。

4.4 考察

4.4.1 地域による NO₃⁻濃度の違い

福岡と北陸地方の 3 県を比較すると福岡県では上流部の土地利用が森林割合が高い場所から高濃度の NO₃⁻濃度の流出が見られた(Fig 4-1)。福岡市近郊を流れる多々良川流域の上流部の森林では窒素飽和状態になっていることが知られているが(Chiwa *et al.*, 2012)、多々良川流域だけでなく福岡県全体の森林が窒素飽和状態になりつつあることが示唆される。また、2014 年度の窒素の湿性沈着量は国立環境研究所の全国酸性雨データベースによると(<http://db.cger.nies.go.jp/dataset/acidrain/ja/05/data.html>)、富山県の射水市では 120 mmol m⁻²、石川県金沢市では 130 mmol m⁻²、福井県福井市では 101 mmol m⁻²、福岡県福岡市では 78 mmol m⁻²と(NO₃⁻+NH₄⁺)なっており、大気からの窒素沈着量では北陸地方の方が高い傾向を示している。窒素流出が高くなる森林は Chiwa *et al.* (2012)でも指摘しているように、森林を形成する樹種の樹齢も影響すると考えられ、福岡県の森林割合が高い場所での高濃度の NO₃⁻流

出が見られたことが考えられる。

森林面積が減少すると NO_3 濃度の増加が見られた河川では、下流の森林以外の都市や農地からさらに高濃度の NO_3 負荷を受け河川水中の NO_3 濃度が上昇したと考えられる。一方で、 NO_3 濃度の減少が見られる河川では、下流の地形により脱窒、同化などの NO_3 の除去が行なわれた可能性がある。上流から下流への NO_3 濃度の変化は地形の影響を強く受けることが考えられる。緩やかで湿潤であることを示す TI 値の高い流域では脱窒や同化の影響を強く受け、TI の値が低い流域では窒素負荷の影響を受けやすいと考えられる。

4.4.2 森林割合と NO_3 濃度の傾きの違い

高い TI 値は NO_3 を除去する場所がある指標となり、高い TI 値の場所では森林割合が減少した場所で他の人為的な負荷源からの NO_3 流出を受けても、流域での NO_3 除去が行われるため、河川水中の NO_3 濃度が高くなりにくいと考えられる。そのため、森林面積の割合と NO_3 濃度の関係から得られた直線回帰式の傾きと TI の値の関係を (Table 4-2, Fig 4-2) に示した。森林の面積割合と NO_3 濃度の関係式から傾きと中央値の TI 値の間に正の相関関係が見られた。このことから、緩やかで湿潤な TI の値が高い流域では脱窒や同化の影響を強く受け、TI の値が低い流域では窒素のソースからの負荷の影響を受けやすいことが示された。

Figure4- 1

北陸地方と福岡県の森林割合と NO_3^- 濃度の変化.

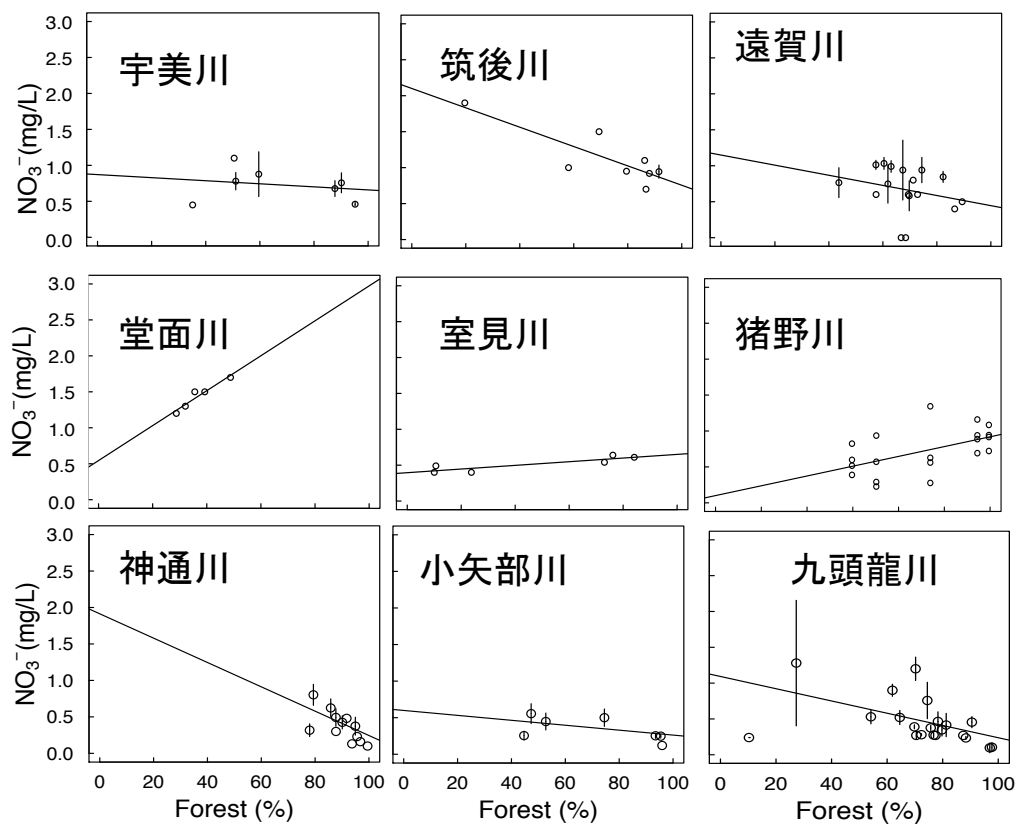


Figure4-2

森林と NO₃濃度の関係式の傾きと中央値の TI の関係. ○で示したものは北陸の河川, △で示したものは福岡の河川.

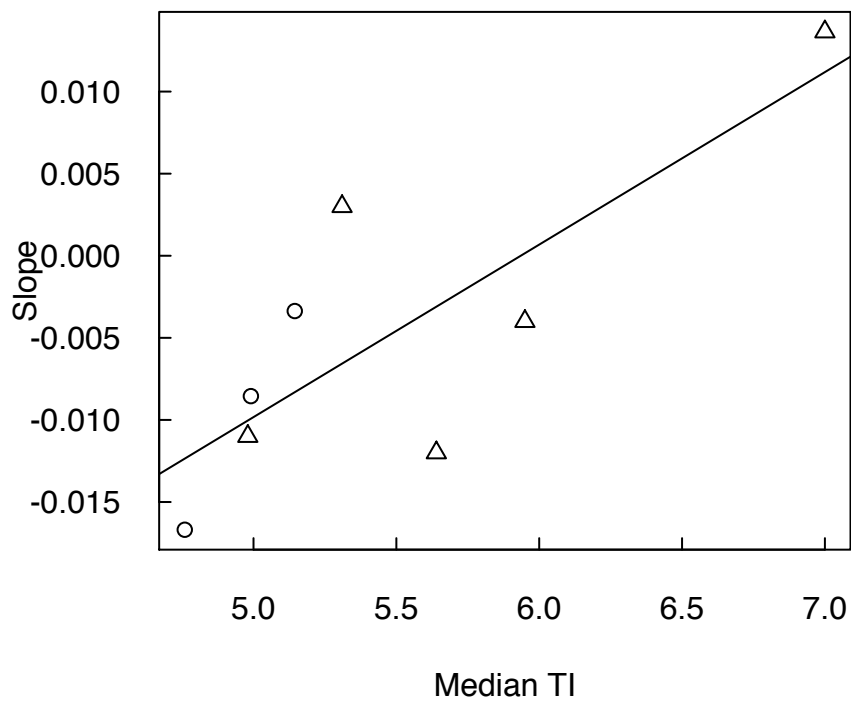


Table 4-1 北陸地方と福岡県における河川ごとでの集水域の TI の値.

Prefecture	River	TI		
		Mean	Median	min-max
富山	小矢部川	6.2	5.1	1.8-34.4
	神通川	5.5	4.8	1.6-35.4
福井	九頭竜川	6.2	5.0	2.1-33.6
福岡	宇美川	6.5	6.0	2.6-23.6
	遠賀川	6.4	5.6	2.0-32.4
	筑後川	5.9	5.0	2.1-31.6
	堂面川	7.2	6.5	3.0-27.0
	室見川	6.3	5.3	2.8-31.6
	猪野川	6.0	7.0	2.6-24.6

5. 総括

農地に散布される窒素肥料、市街地からの窒素流出、大気からの窒素沈着の増加により流域に負荷される人為的な起源を持つ窒素が増加傾向にある。流域に負荷された窒素は河川を通り沿岸海域へ流出する。過剰に負荷された窒素は下流の沿岸域や止水域の富栄養化や水質悪化に影響を与える。河川水は様々な土地利用や地形の場所を流下し窒素を負荷、除去をされながら下流へ流れる。下流における窒素における水環境の改善には、窒素を除去する土地利用や地形が重要となる。面的な負荷源とされる農地からの窒素流出や大気からの窒素沈着の増加により下流へ負荷された窒素除去の仕組みを解明することは、水環境を保全・改善する上で重要である。本論文では日本海側における河川流域に負荷される窒素削減のメカニズムの解明を目的とした。

以下に、各章で得られた知見を総括する。

第2章では灌漑と非灌漑の期間における水田が流域におけるN流出に与える機能の違いに注目し流域に流出するN量の違いを評価した。灌漑の期間における水田の機能は、水田が湛水されているため嫌気的な環境となり脱窒反応の促進、イネの栽培によるN同化といった窒素量を減少させる働きが水田に散布される肥料や窒素固定により大気から固定される窒素量よりも大きくなり、河川水中の窒素量を減少させることがわかった。非灌漑の期間における水田は、灌漑の期間に見られたような窒素量を減少させる働きは見られなくなり、大気から沈着する窒素量の増加が見られる。北陸地方では、積雪が春に一度に融雪さ

れるわけではなく、冬の間にも融雪が見られ流量の増加が見られる。断続的な融雪により、融雪初期状態の流出が複数の観測される融雪にみられ、土壌からの窒素流出量が非灌漑の期間に高くなった。そのため、降雪が見られる農業流域では非灌漑期における窒素流出の管理を行うことが重要となってくる。

第3章では上流にある窒素飽和の森林が下流への NPS となっている流域で、土地利用が混在する下流での NO_3^- 負荷と除去の過程に地形が与える影響を評価した。窒素飽和の森林渓流水では高濃度の NO_3^- 流出が見られ下流への NPS となっている。森林流域では、地形指標である TI が NO_3^- 濃度と負の関係があることが知られている。そこで、土地利用が混在している下流でも TI と NO_3^- 負荷源である都市に関係があるかを検討した。下流でさらに都市から高い NO_3^- が負荷される Sue, Umi と NO_3^- 濃度が減少する Ino の2つのタイプの河川があることが NO_3^- 中に含まれる $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{18}\text{O}$ からわかった。一方で Org-N の濃度は Ino, Sue, Umi とともに増加する傾向が見られ、このことから河川ともに都市が増加すると窒素が負荷されることが示された。 NO_3^- 濃度が減少する Ino では、レイリーモデルから脱窒、同化の影響により NO_3^- 濃度が減少することがわかった。Ino では都市から NO_3^- 負荷量よりも脱窒、同化による影響が大きく NO_3^- 濃度が減少したと考えられる。 NO_3^- の増加する指標としては都市の面積割合、脱窒や同化などの NO_3^- の減少する指標は TI を用いると、Ino での回帰式の傾きが高くなることがわかった。そのため、都市面積が少なく、TI が高い場所では流域での脱窒や同化の影響が大きく、上流からの高濃度の NO_3^- 負荷が下流で軽減されることがわかった。窒素飽和の森林を持つ河川では下流の都市の割合が多い場

所で TI が低い場所における流域で窒素の管理が得に重要であることが分かった。

4 章では 2, 3 章で得られた水田などの森林割合と NO_3^- 濃度の関係式の傾きと TI 値を用いることで窒素飽和状態でない森林を持つ河川下流でも NO_3^- 利用が行われる河川では地形が与える影響が大きいことがわかった。

本研究では日本海側の農業流域と窒素飽和状態の森林における流域での調査を行い、下流へ与える窒素流出の影響を評価した。下流の止水域や沿岸域での窒素の富栄養化を軽減するためには、農業流域では非灌漑期での窒素流出の管理が重要であり、窒素飽和状態の森林では下流の都市が多く、TI が高い場所での窒素流出の管理が重要であることがわかった。今後、日本を含む東アジアでは大気からの窒素沈着量の増加が懸念される。そのため、窒素のシンクとして機能していた森林などから高濃度の窒素流出が起きると考えられ、下流での赤潮やアオコなどの問題だけでなく地下水中の NO_2^- の増加による健康被害なども懸念される。そのため、本研究で明らかになった水田や TI が高い場所などでの効率的な窒素除去が必要となってくる。

引用文献

- Aber J D, Nadelhoffer K J, Steudler P, Melillo J M. 1989. Nitrogen saturation in northern forest ecosystems: Excess nitrogen from fossil fuel combustion may stress the biosphere. *BioScience* **39**: 378-386. 10.2307/1311067
- Alvarez-Cobelas M, Angeler D G, Sánchez-Carrillo S. 2008. Export of nitrogen from catchments: A worldwide analysis. *Environmental pollution* **156**: 261-269. 10.1016/j.envpol.2008.02.016
- Anderson T R, Groffman P M, Walter M T. 2015. Using a soil topographic index to distribute denitrification fluxes across a northeastern headwater catchment. *Journal of Hydrology* **522**: 123-134. 10.1016/j.jhydrol.2014.12.043
- Balestrini R, Arese C, Delconte C A, Lotti A, Salerno F. 2011. Nitrogen removal in subsurface water by narrow buffer strips in the intensive farming landscape of the Po River watershed, Italy. *Ecological Engineering* **37**: 148-157. 10.1016/j.ecoleng.2010.08.003
- Beven K J, Kirkby M J. 1979. A physically based, variable contributing area model of basin hydrology. *Hydrological Sciences Bulletin* **24**: 43-69. 10.1080/02626667909491834
- Böhlke J K, Mroczkowski S J, Coplen T B. 2003. Oxygen isotopes in nitrate: New reference materials for ^{18}O : ^{17}O : ^{16}O measurements and observations on nitrate-water equilibration. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **17**: 1835-1846. 10.1002/rcm.1123
- Brooks P D, Williams M W. 1999. Snowpack controls on nitrogen cycling and export in seasonally snow-covered catchments. *Hydrological Processes* **13**: 2177-2190. 10.1002/(SICI)1099-1085(199910)13:14/15<2177::AID-HYP850>3.0.CO;2-V
- Buck O, Niyogi D K, Townsend C R. 2004. Scale-dependence of land use effects on water quality of streams in agricultural catchments. *Environmental pollution* **130**: 287-99. 10.1016/j.envpol.2003.10.018
- Carpenter S R, Caraco N F, Correll D L, Howarth R W, Sharpley A N, Smith V H. 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications* **8**: 559-568. 10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2
- Carpenter S R, Chisholm S W, Krebs C J, Schindler D W, Wright R F. 1995. Ecosystem experiments. *Science* **269**: 324-327. 10.1126/science.269.5222.324

- Casciotti K L, Sigman D M, Hastings M G, Böhlke J K, Hilkert A. 2002. Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Analytical Chemistry* **74**: 4905-4912. 10.1021/ac020113w
- Cey E E, Rudolph D L, Aravena R, Parkin G. 1999. Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology* **37**: 45-67. 10.1016/S0169-7722(98)00162-4
- Chen F, Jia G, Chen J. 2009. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, south China. *Biogeochemistry* **94**: 163-174. 10.1007/s10533-009-9316-x
- Chiwa M, Higashi N, Otsuki K, Kodama H, Miyajima T, Takeda K, Sakugawa H. 2015a. Sources of hydroxyl radical in headwater streams from nitrogen-saturated forest. *Chemosphere* **119**: 1386-1390. 10.1016/j.chemosphere.2014.02.046
- Chiwa M, Inoue S, Tashiro N, Ohgi D, Uehara Y, Shibata H, Kume A. 2015b. Assessing the role of forests in mitigating eutrophication downstream of pasture during spring snowmelt. *Hydrological Processes* **29**: 615-623. 10.1002/hyp.10189
- Chiwa M, Onikura N, Ide J, Kume A. 2012. Impact of N-saturated upland forests on downstream N pollution in the Tataru river basin, Japan. *Ecosystems* **15**: 230-241. 10.1007/s10021-011-9505-z
- Clément J C, Holmes R M, Peterson B J, Pinay G. 2003. Isotopic investigation of denitrification in a riparian ecosystem in western France. *Journal of Applied Ecology* **40**: 1035-1048. 10.1111/j.1365-2664.2003.00854.x
- Corriveau J, Van Bochove E, Cluis D. 2010a. Sources of nitrite in streams of an intensively cropped watershed. *Water Environment Research* **82**: 622-632. 10.2175/106143009X12529484815953
- Corriveau J, Van Bochove E, Savard M M, Cluis D, Paradis D. 2010b. Occurrence of high in-stream nitrite levels in a temperate region agricultural watershed. *Water, Air, and Soil Pollution* **206**: 335-347. 10.1007/s11270-009-0109-6
- Deutsch B, Voss M, Fischer H. 2009. Nitrogen transformation processes in the Elbe River: Distinguishing between assimilation and denitrification by means of

- stable isotope ratios in nitrate. *Aquatic Sciences* **71**: 228-237. 10.1007/s00027-009-9147-9
- Díaz F J, O'Geen A T, Dahlgren R A. 2012. Agricultural pollutant removal by constructed wetlands: Implications for water management and design. *Agricultural Water Management* **104**: 171-183. 10.1016/j.agwat.2011.12.012
- Fennessy M S, Cronk J K. 1997. The effectiveness and restoration potential of riparian ecotones for the management of nonpoint source pollution, particularly nitrate. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **27**: 285-317. 10.1080/10643389709388502
- Fujita S, Takahashi A, Sakurai T. 2003. The wet deposition of acid and some major ions over the Japanese Archipelago. *Tellus B* **55**: 23-34. 10.1034/j.1600-0889.2003.00001.x
- Galloway J N, Dentener F J, Capone D G, Boyer E W, Howarth R W, Seitzinger S P, Asner G P, Cleveland C C, Green P A, Holland E A, Karl D M, Michaels A F, Porter J H, Townsend A R, Vörösmarty C J. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry* **70**: 153-226. 10.1007/s10533-004-0370-0
- Granger J, Sigman D M, Needoba J A, Harrison P J. 2004. Coupled nitrogen and oxygen isotope fractionation of nitrate during assimilation by cultures of marine phytoplankton. *Limnology and Oceanography* **49**: 1763-1773.
- Hama T, Nakamura K, Mitsuno T. 2007. Mass balances of nitrogen and phosphorus in the paddy field district implementing cyclic irrigation. *Transactions of The Japanese Society of Irrigation, Drainage and Rural Engineering* **75**: 437-443. 10.11408/jsidre2007.2007.437
- Hashimoto I, Maruyama T, Murashima K, Takimoto H. 2007. Downstream environmental impact evaluation from rice yield and fertilizer application aspect case study of total nitrogen and total phosphorus balance of paddy at Kahokugata lowland area. *Transactions of The Japanese Society of Irrigation, Drainage and Rural Engineering* **2007**: 385-392,a1. 10.11408/jsidre2007.2007.385
- Hatano R, Nagumo T, Hata H, Kuramochi K. 2005. Impact of nitrogen cycling on stream water quality in a basin associated with forest, grassland, and animal husbandry, Hokkaido, Japan. *Ecological Engineering* **24**: 509-515. 10.1016/j.ecoleng.2005.01.011
- Hayakawa A, Nagumo T, Kuramochi K, Hatano R. 2003. Characteristics of nutrient

- load in a stream flowing through a livestock farm during spring snowmelt. *Soil Science and Plant Nutrition* **49**: 301-305. 10.1080/00380768.2003.10410012
- Hayashi K, Nishimura S, Yagi K. 2006. Ammonia volatilization from the surface of a Japanese paddy field during rice cultivation. *Soil Science and Plant Nutrition* **52**: 545-555. 10.1111/j.1747-0765.2006.00053.x
- Hayashi Y, Hatano R. 1999. Annual nitrogen leaching to subsurface drainage water from a clayey aquic soil cultivated with onions in Hokkaido, Japan. *Soil Science and Plant Nutrition* **45**: 451-459. 10.1080/00380768.1999.10409359
- Hazlett P W, Semkin R G, Beall F D. 2001. Hydrologic pathways during snowmelt in first-order stream basins at the Turkey lakes watershed. *Ecosystems* **4**: 527-535. 10.1007/s10021-001-0026-z
- Howarth R W, Billen G, Swaney D, Townsend A, Jaworski N, Lajtha K, Downing J A, Elmgren R, Caraco N, Jordan T, Berendse F, Freney J, Kudeyarov V, Murdoch P, Zhu Z L. 1996. Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences. *Biogeochemistry* **35**: 75-139.
- Iwanami H, Wada T, Sakamoto K, Kudo I, Chikita K A. 2013. Mechanism of nutrients supply from the Tokachi River catchment considering characteristics of discharge and land use. *Journal of Japanese Association of Hydrological Sciences* **43**: 3-24.
- Jung S P, Kim Y J, Kang H. 2014. Denitrification rates and their controlling factors in streams of the han river basin with different land-use patterns. *Pedosphere* **24**: 516-528. 10.1016/S1002-0160(14)60038-2
- Kasahara T, Hill A R. 2007. Lateral hyporheic zone chemistry in an artificially constructed gravel bar and a re-meandered stream channel, southern Ontario, Canada. *Journal of the American Water Resources Association* **43**: 1257-1269. 10.1111/j.1752-1688.2007.00108.x
- Kaushal S S, Groffman P M, Band L E, Shields C A, Morgan R P, Palmer M A, Belt K T, Swan C M, Findlay S E G, Fisher G T. 2008. Interaction between urbanization and climate variability amplifies watershed nitrate export in Maryland. *Environmental Science and Technology* **42**: 5872-5878. 10.1021/es800264f
- Kendall C (1998) Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In *Tracing*

- nitrogen sources and cycling in catchments*, C Kendall and J J McDonnell (eds). Elsevier Science, Amsterdam, UK; 517-576.
- Kendall C, Elliott E M, Wankel S D (2008) Tracing anthropogenic inputs of Nitrogen to ecosystems. In *Tracing anthropogenic inputs of Nitrogen to ecosystems*, 375-449.
- Kimura S D, Yan X Y, Hatano R, Hayakawa A, Kohyama K, Ti C P, Deng M H, Hojito M, Itahashi S, Kuramochi K, Cai Z C, Saito M. 2012. Influence of agricultural activity on Nitrogen budget in Chinese and Japanese watersheds. *Pedosphere* **22**: 137-151. 10.1016/S1002-0160(12)60001-0
- Kulkarni M V, Groffman P M, Yavitt J B, Goodale C L. 2015a. Complex controls of denitrification at ecosystem, landscape and regional scales in northern hardwood forests. *Ecological Modelling* **298**: 39-52. 10.1016/j.ecolmodel.2014.03.010
- Kulkarni M V, Groffman P M, Yavitt J B, Goodale C L. 2015b. Complex controls of denitrification at ecosystem, landscape and regional scales in northern hardwood forests. *Ecological Modelling*. 10.1016/j.ecolmodel.2014.03.010
- Kunimatsu T, Rong L, Sudo M, Takeda I. 1994. Runoff loadings of materials causing water pollution from a paddy field during a non-planting period. *The Japanese Society of Irrigation, Drainage and Rural Engineering* **170**: 45-54.
- Kyuma K 2005 *What is Soil?* Kyoto University Publication Company, Kyoto,
- Lehmann M F, Reichert P, Bernasconi S M, Barbieri A, McKenzie J A. 2003. Modelling nitrogen and oxygen isotope fractionation during denitrification in a lacustrine redox-transition zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**: 2529-2542. 10.1016/S0016-7037(03)00085-1
- Li Y, Chen Z, Lou H, Wang D, Deng H, Wang C. 2014. Denitrification controls in urban riparian soils: Implications for reducing urban nonpoint source nitrogen pollution. *Environmental Science and Pollution Research* **21**: 10174-10185. 10.1007/s11356-014-2944-2
- Maruyama T, Hashimoto I, Murashima K, Takimoto H. 2008. Evaluation of N and P mass balance in paddy rice culture along Kahokugata Lake, Japan, to assess potential lake pollution. *Paddy and Water Environment* **6**: 355-362. 10.1007/s10333-008-0135-9
- Maruyama T, Hashimoto I, Takimoto H, Nakade D. 2009. Assessment for nitrogen pollution loads from farmland, Japan, by objective yield and standard fertilizer

- usage. *Paddy and Water Environment* **7**: 151-159. 10.1007/s10333-009-0157-y
- Maruyama T, Noto F, Murashima K, Hashimoto I, Kitada K. 2010. Analysis of the nitrogen pollution load potential from farmland in the Tedoru River alluvial fan areas in Japan. *Paddy and Water Environment* **8**: 293-300. 10.1007/s10333-010-0202-x
- Maruyama T, Noto F, Takimoto H, Nakamura K, Onishi T. 2011. Assessment of the long-term variation in the nitrogen pollution load potential from farmland to groundwater in the Tedoru River Basin, Japan. *Paddy and Water Environment* **9**: 441-449. 10.1007/s10333-011-0254-6
- Maruyama T, Noto F, Yoshida M, Horino H, Nakamura K. 2014. Analysis of water balance in the Tedoru river alluvial fan areas of Japan: focused on quantitative analysis of groundwater recharge from river and ground surface, especially paddy fields. *Paddy and Water Environment* **12**: 163-171. 10.1007/s10333-013-0373-3
- Maruyama T, Noto F, Yoshida T, Nakamura K, Horino H, Murashima K, Takimoto H. 2012. Analysis of water balance at the Tedoru River alluvial fan areas in Japan. *Journal of Japan Society of Hydrology and Water Resources* **25**: 20-29.
- Mitchell M J, Iwatsubo G, Ohruu K, Nakagawa Y. 1997. Nitrogen saturation in Japanese forests: an evaluation. *Forest Ecology and Management* **97**: 39-51. 10.1016/S0378-1127(97)00047-9
- Miyajima T, Yoshimizu C, Tsuboi Y, Tanaka Y, Tayasu I, Nagata T, Koike I. 2009. Longitudinal distribution of nitrate delta N-15 and delta O-18 in two contrasting tropical rivers: implications for instream nitrogen cycling. *Biogeochemistry* **95**: 243-260. 10.1007/s10533-009-9334-8
- Nestler A, Berglund M, Accoe F, Duta S, Xue D, Boeckx P, Taylor P. 2011. Isotopes for improved management of nitrate pollution in aqueous resources: Review of surface water field studies. *Environmental Science and Pollution Research* **18**: 519-533. 10.1007/s11356-010-0422-z
- Nira R, Atsumi K, Miyaji N. 2005. Nitrate outflow from tea fields and nitrate removal potential of paddy fields in Makinohara area. *Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition* **76**: 901-904.
- Nishimura S, Sawamoto T, Akiyama H, Sudo S, Yagi K. 2004. Methane and nitrous oxide emissions from a paddy field with Japanese conventional water

- management and fertilizer application. *Global Biogeochemical Cycles* **18**: n/a-n/a. 10.1029/2003gb002207
- Oczkowski A J, Pellerin B A, Hunt C W, Wollheim W M, Vörösmarty C J, Loder T C. 2006. The role of snowmelt and spring rainfall in inorganic nutrient fluxes from a large temperate watershed, the Androscoggin River basin (Maine and New Hampshire). *Biogeochemistry* **80**: 191-203. 10.1007/s10533-006-9017-7
- Ogawa A, Shibata H, Suzuki K, Mitchell M J, Ikegami Y. 2006. Relationship of topography to surface water chemistry with particular focus on nitrogen and organic carbon solutes within a forested watershed in Hokkaido, Japan. *Hydrological Processes* **20**: 251-265. 10.1002/hyp.5901
- Ohara T, Akimoto H, Kurokawa J, Horii N, Yamaji K, Yan X, Hayasaka T. 2007. An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020. *Atmos Chem Phys* **7**: 4419-4444.
- Ohte N, Tayasu I, Kohzu A, Yoshimizu C, Osaka K, Makabe A, Koba K, Yoshida N, Nagata T. 2010. Spatial distribution of nitrate sources of rivers in the Lake Biwa watershed, Japan: Controlling factors revealed by nitrogen and oxygen isotope values. *Water Resources Research* **46**: W07505. 10.1029/2009wr007871
- Peterson B J, Wollheim W M, Mulholland P J, Webster J R, Meyer J L, Tank J L, Marti E, Bowden W B, Valett H M, Hershey A E, McDowell W H, Dodds W K, Hamilton S K, Gregory S, Morrall D D. 2001. Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams. *Science* **292**: 86-90. 10.1126/science.1056874
- Piatek K B, Mitchell M J, Silva S R, Kendall C. 2005. Sources of nitrate in snowmelt discharge: Evidence from water chemistry and stable isotopes of nitrate. *Water, Air, and Soil Pollution* **165**: 13-35. 10.1007/s11270-005-4641-8
- Rock L, Mayer B. 2004. Isotopic assessment of sources of surface water nitrate within the Oldman River Basin, Southern Alberta, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution: Focus* **4**: 545-562. 10.1023/B:WAF0.0000028377.94365.09
- Ruehl C R, Fisher A T, Los Huertos M, Wankel S D, Wheat C G, Kendall C, Hatch C E, Shennan C. 2007. Nitrate dynamics within the Pajaro River, a nutrient-rich, losing stream. *Journal of the North American Benthological Society* **26**: 191-206. 10.1899/0887-3593(2007)26[191:NDWTPR]2.0.CO;2
- Sebiló M, Billen G, Grably M, Mariotti A. 2003. Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of

- the whole Seine River system. *Biogeochemistry* **63**: 35-51.
10.1023/A:1023362923881
- Seto S, Hara H. 2006. Precipitation chemistry in western Japan: Its relationship to meteorological parameters. *Atmospheric Environment* **40**: 1538-1549.
10.1016/j.atmosenv.2005.10.050
- Shindo J. 2012. Changes in the nitrogen balance in agricultural land in Japan and 12 other Asian Countries based on a nitrogen-flow model. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* **94**: 47-61. 10.1007/s10705-012-9525-x
- Shinozuka K, Chiwa M, Nakamura K, Nagao S, Kume A. 2016. Stream water Nitrogen eutrophication during Non-irrigated periods in a paddy-dominated agricultural basin in a snowfall area in Japan. *Water, Air, and Soil Pollution* **227**: 219.
10.1007/s11270-016-2906-z
- Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, Barford C, Galanter M, Böhlke J K. 2001. A bacterial method for the Nitrogen isotopic analysis of Nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry* **73**: 4145-4153. 10.1021/ac010088e
- Smith R V, Stewart D A. 1977. Statistical models of river loadings of nitrogen and phosphorus in the Lough Neagh system. *Water research* **11**: 631-636.
[http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354\(77\)90098-7](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(77)90098-7).
- Sugimoto R, Tsuboi T. 2015. Seasonal and annual fluxes of atmospheric nitrogen deposition and riverine nitrogen export in two adjacent contrasting rivers in central Japan facing the Sea of Japan. *Journal of Hydrology: Regional Studies*.
10.1016/j.ejrh.2015.11.019
- Swaney D P, Hong B, Ti C, Howarth R W, Humborg C. 2012a. Net anthropogenic nitrogen inputs to watersheds and riverine N export to coastal waters: a brief overview. *Current Opinion in Environmental Sustainability* **4**: 203-211.
10.1016/j.cosust.2012.03.004
- Swaney D P, Humborg C, Emeis K, Kannen A, Silvert W, Tett P, Pastres R, Solidoro C, Yamamuro M, Hénocque Y, Nicholls R. 2012b. Five critical questions of scale for the coastal zone. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **96**: 9-21.
10.1016/j.ecss.2011.04.010
- Tabuchi T, Yoshino K, Shimura M, Kuroda S, Ishikawa M, Yamaji E. 1995. Relation between land use and Nitrate concentration of outflow water from watersheds of agricultural and forest areas. *Transactions of The Japanese Society of Irrigation,*

- Drainage and Reclamation Engineering* **1995**: 529-535,a3.
10.11408/jsidre1965.1995.529
- Tachibana H, Shimizu T, Nakagawa Y. 1996. Water quality of Ishikari river during the snow melting period. *Journal of Japan Society of Hydrology and Water Resources* **9**: 444-456. 10.3178/jjshwr.9.444
- Takeda K, Shindo H, Nakatani N, Sakugawa H. 2005. Photochemical Formation of Hydroxyl Radicals from Chemical Species Dissolved in River Water. *Journal of Japan Society on Water Environment* **28**: 509-513. 10.2965/jswe.28.509
- Toda H, Mochizuki Y, Kawanishi T, Kawashima H. 1997. Estimation of reduction in nitrogen load by tea and paddy field land system in Makinohara Area of Shizuoka. *Japanese Society of Soil Science and Plant Nutrition* **68**: 369-375.
- Townsend-Small A, McCarthy M J, Brandes J A, Yang L, Zhang L, Gardner W S. 2007. Stable isotopic composition of nitrate in Lake Taihu, China, and major inflow rivers. *Hydrobiologia* **581**: 135-140. 10.1007/s10750-006-0505-5
- Unoki K, Nagasawa T, Inoue T, Yamamoto T. 2001. Characteristics of Nitrogen runoff during snowmelt period in agricultural watershed river. *Journal of Japan Society of Hydrology And Water Resources* **14**: 452-460. 10.3178/jjshwr.14.452
- Unoki K, Nagasawa T, Inoue T, Yamamoto T. 2002. Relationship between water quality environment and landuse in an agricultural watershed during snowmelt period -principal component analysis of river water quality-. *J Japan Soc Hydrol and Water Resour* **15**: 391-398.
- Williams M W, Melack J M. 1991. Solute chemistry of snowmelt and runoff in an alpine basin, Sierra Nevada. *Water Resources Research* **27**: 1575-1588. 10.1029/90WR02774
- Woli K P, Hayakawa A, Nagumo T, Imai H, Ishiwata T, Hatano R. 2008. Assessing the impact of phosphorus cycling on river water P concentration in Hokkaido. *Soil Science and Plant Nutrition* **54**: 310-317. 10.1111/j.1747-0765.2007.00243.x
- Wu W, Fan Y, Wang Z, Liu H. 2008. Assessing effects of digital elevation model resolutions on soil-landscape correlations in a hilly area. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **126**: 209-216. 10.1016/j.agee.2008.01.026
- Xing G X, Cao Y C, Shi S L, Sun G Q, Du L J, Zhu J G. 2002. Denitrification in underground saturated soil in a rice paddy region. *Soil Biology & Biochemistry* **34**: 1593-1598. 10.1016/S0038-0717(02)00143-8

Yoshioka K, Kamiya H, Kano Y, Saki Y, Yamamuro M, Ishitobi Y. 2009. The relationship between seasonal variations of total-nitrogen and total-phosphorus in rainfall and air mass advection paths in Matsue, Japan. *Atmospheric Environment* **43**: 3496-3501. 10.1016/j.atmosenv.2009.04.027

6. 謝辞

本研究を遂行するにあたって、暖かい御指導御鞭撻を賜りました九州大学大学院農学部研究院の久米篤教授には深甚たる謝意を表します。日々の精神的、身体的なケアまで心配を多くおかけいたしました。

九州大学農学部研究院の智和正明准教授には、本論文について多くの有益なご助言と御教示を賜りました。謹んで感謝の意を表します。論文執筆にあたり文章の整理や論理的な表現方法、特に英語論文の執筆にあたり多くの時間を割いて教えていただいたことを感謝しております。

九州大学農学部研究院の大槻恭一教授には本論文執筆にあたり多くの有益なご助言とご指示を賜りました。また、所属が変更になったのちにも今までと変わりなく研究環境を提供していただきとても感謝しております。

総合地球環境学研究所の陀安一郎教授、同研究所センター研究員由水千景様には、同位体分析にあたり分析方法のご教授を頂きました。

九州大学農学部演習林の先生方、技術職員の方々には研究を行う上でのアドバイスなどを頂きました。

九州大学流域環境制御学研究室の後輩諸氏、ならびに、多くの場面でご協力頂いた先生方に心から感謝いたします。