

## 讃岐山脈を源流とする吉田川の上流域における窒素の分布

中島沙知・山田佳裕・多田邦尚

The nitrogen concentrations in the upper reaches  
of the Yoshida River located the Sanuki Mountain Range

Sachi NAKASHIMA, Yoshihiro YAMADA, Kuninao TADA

In the upper reaches of the Yoshida River where the nitrogen concentration in headwaters was high, the distribution of nitrogen and major ions were clarified. About 70% of total nitrogen was  $\text{NO}_3^-$ -N.  $\text{NO}_3^-$ -N was the highest concentration of 2.1mg/l in headwaters. Its concentrations in the down stream in the investigation area were about 1mg/l. The major ion concentrations showed the reverse tendency with  $\text{NO}_3^-$ -N.  $\text{NO}_3^-$ -N was higher, as the forest rate in the catchment was higher. This result shows that in the upper reaches of the Yoshida River, the nitrogen load from the forest had a greater impact on nitrogen concentration of the river.

**Key words:** nitrogen concentration, headwaters, land use, precipitation, Sanuki Mountain Range.

## 1. はじめに

河川上流域における水質は、河川全体の水質形成を議論する上での主要な因子である。一般的に河川上流域は集水域が森林で構成され、水田や人家が少ないことから、人為的な影響が水質に与える影響が少なく、生元素濃度は低い。近年になって、大気から供給される窒素酸化物の増加によって渓流水中の窒素濃度が増加するといういわゆる窒素飽和現象<sup>(1)</sup>や森林伐採の影響により渓流水中の窒素濃度が上昇する<sup>(2)</sup>など、人為的な影響により森林が持つ機能が低下することが渓流水中の窒素濃度に影響を与えることが明らかになってきている。人為的な影響に対して、少ない降水量に起因する森林での水の濃縮が、窒素濃度に影響を及ぼすことも考えられる。

讃岐山脈源流域における窒素濃度は1.5mg/l以上<sup>(3)</sup>と全国平均(0.35mg/l<sup>(4)</sup>)よりも非常に高いことが知られている。讃岐地方では、年間降水量は1124mm<sup>(5)</sup>と全国平均の2/3程度しかないといった水文学的特徴があることから、この高い濃度の原因については、山林における水の濃縮が主な原因として考えられている<sup>(3)</sup>。これについての詳細なメカニズムは明らかになっていないが、源流域の高濃度窒素は河川下流域の富栄養化の要因となることが考えられる。

そこで本研究では、讃岐山脈を源流域とし、高い窒素濃度を示す吉田川の上流域において、主要イオン濃度と窒素濃度を測定し、その分布と集水域の土地利用との関連に着目して、高い窒素濃度が形成されるメカニズムに

ついて解析した。

## 2. 方法

## 2-1 調査地点及び概要

調査は、讃岐山脈の中でも最も窒素濃度が高い、新川水系吉田川の上流域約4km間において行った。調査地点は、ほぼ等間隔となるように6地点を設け(図1)、2005年12月25日に調査を行った。調査日及び前日には河川改修工事は行われていない。また、調査が冬期であるため、農業排水の直接的な河川水への影響はない。

最上流のStn.1の集水域には人家や水田は存在せず、集水域は森林で構成されていた。Stn.1より下流においては、下流にいくに従って水田や人家が増えていた。また、支流のStn.7の上流にはため池(貯水量60万トン)がある。支流のStn.7はStn.6の下流で合流するため、Stn.6を最下流の地点とした。

また、調査地点の表層地質は花崗閃緑岩および黒雲母花崗岩からなる中粒ないしは粗粒花崗岩である。

## 2-2 分析項目

現場において、水温、溶存酸素(DO)を水質計(model95 YSI Inc., Yellow Springs, USA)で測定した。試料はバケツで河川表層水を採取し、研究室へ持ち帰ってpHをpH計(UK-2030 セントラル科学株式会社)で測定した。試料はMILLIPORE社製メンブランフィルター(孔径0.22  $\mu\text{m}$ )でろ過したろ液について硝酸態窒素( $\text{NO}_3^-$ -N)、

亜硝酸態窒素 ( $\text{NO}_2\text{-N}$ ), アンモニア態窒素 ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ), リン酸態リン ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ), 全溶存態窒素 (TDN), 各種主要イオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) を分析した。 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ はイオンクロマトグラフ法 (870-UV 日本分光株式会社),  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ はインドフェノール青法<sup>(6)</sup>,  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ はモリブデン青法<sup>(7)</sup>で測定した。また, TDNはアルカリ性ペルオキソ二硫酸カリウムで分解後<sup>(8)</sup>, 分光光度計で測定した<sup>(9)</sup>。また, TDNからDIN (溶存態無機窒素;  $\text{NO}_3^-\text{-N}+\text{NO}_2^-\text{-N}+\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) を減じたものをDON (溶存態有機窒素) とした。 $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ は, イオンクロマトグラフ法<sup>(10)</sup> (ICS-90 DIONEX Co., Sunnyvale, USA) で測定した,  $\text{HCO}_3^-$ は全ての陽イオン濃度 ( $\text{H}^++\text{Na}^++\text{K}^++\text{NH}_4^++\text{Mg}^{2+}+\text{Ca}^{2+}$ ) から, 陰イオン濃度 ( $\text{Cl}^-+\text{NO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$ ) を差し引いて求めた<sup>(11)</sup>。

集水域の土地利用解析はArc View 9 (ESRI, Redlands, USA) を用いて行った。また, 各地点における集水域面積, 土地利用面積はStn.1の集水域からの合算とした。

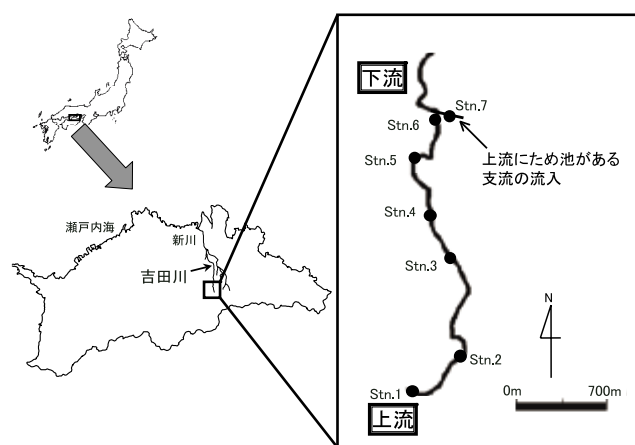


図1 調査地点図

### 3. 結果

#### 3-1 集水域の土地利用

Arc View 9を用いた土地利用解析の結果を表1に示す。集水域面積は, Stn. 1で0.02km<sup>2</sup>であり, Stn. 2で1.37 km<sup>2</sup>と大きく増加した。また, Stns. 3~6は2.12~2.67 km<sup>2</sup>と, ゆるやかに面積が増加した。森林面積は, Stn. 1で0.02 km<sup>2</sup>であり, 集水域面積と同様に, Stn. 2で1.30 km<sup>2</sup>と大きく増加した。また, Stns. 3~6は1.98~2.43 km<sup>2</sup>とゆるやかに面積が増加した。水田面積は, Stn. 1では0.00 km<sup>2</sup>であったが, Stn. 2で0.07 km<sup>2</sup>, Stn. 3で0.14 km<sup>2</sup>と大きく増加した。また, Stns. 4~6は0.17~0.21 km<sup>2</sup>とゆるやかに増加した。

集水域面積に占める森林面積の割合はStn. 1で100%であったが, Stn. 2で94.6%と5%以上減少し, Stns. 3~6は93.5~91%とゆるやかに減少した。一方で, 集水域面積に占める水田面積の割合はStn. 1で0.0%であったが, Stn. 2で5.4%と5%以上増加し, Stns. 3~6は6.5~7.7%と徐々に増加した。このように, 吉田川上流域の集水域は, 下流にいくにつれて森林面積が減少し, 森林面積が減少したのと同程度の割合で水田面積が増加するという特徴がみられた。

#### 3-2 水温, 酸素飽和度, pH

水温はStn. 1は6.6℃であり, Stn. 2では4.6℃と2℃減少した。Stn. 3では7.1℃と2.5℃上昇し, 全地点で最高値を示した。Stn. 4では再び5.4℃と1.7℃減少し, Stn. 5で5.0℃, Stn. 6で6.8℃と1.8℃上昇した。Stn. 7は8.0℃だった。酸素飽和度は全地点をとおして92.1~104.7%だった。pHはStn. 1は7.6であり, Stn. 2で8.2, Stn. 3で9.3と上昇し, Stn. 3で最高値を示した。Stn. 4で7.9, Stn. 5で7.7と減少し, Stn. 6では8.3であった。Stn. 7は8.3だった。

表1 各地点における集水域面積及び土地利用

地点	集水域面積 (km <sup>2</sup> )	森林面積 (km <sup>2</sup> )	水田面積 (km <sup>2</sup> )	森林面積率* (%)	水田面積率* (%)
Stn.1	0.02	0.02	0.00	100.0	0.0
Stn.2	1.37	1.30	0.07	94.6	5.4
Stn.3	2.12	1.98	0.14	93.5	6.5
Stn.4	2.42	2.25	0.17	92.8	7.2
Stn.5	2.49	2.32	0.17	93.0	7.0
Stn.6	2.67	2.43	0.21	91.0	7.7
Stn.7	1.63	1.34	0.14	82.2	8.9

\*集水域に占める割合

### 3-3 各態の窒素, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P濃度

各態の窒素濃度を表2に示す。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N濃度は、0.45～2.10mg/l, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N濃度は全地点において0.02mg/l以下であった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N濃度はStns. 3, 6で0.03mg/lの最高値を示し、それら以外の地点では0.02mg/l以下だった。また、TDN濃度は0.63～2.67mg/l, DON濃度は0.11～0.56mg/l, PN濃度は0.03mg/l以下だった(表2)。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N濃度, TDN濃度は上流で高く下流で低いという傾向を示し、それぞれ, Stn. 1で2.10mg/l, 2.67mg/l, 最下流のStn. 6で1.25mg/l, 1.39mg/lであった。また、TDNの70%以上はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Nの形態で存在していた。

また、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P濃度は全地点において0.02mg/l以下であった。

### 3-4 各種イオン濃度

Cl<sup>-</sup>濃度はStn. 1が最も低く、6.1mg/lであり、Stn. 2で15.1mg/lの最大値を示したあと、下流にいくにつれて徐々に減少し、Stn. 6は11.2mg/lであった(表3)。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度はStn. 1が最も低く11.9mg/lであった。また、Stn. 3で19.2mg/lの最大値を示した後、Stn. 6までゆるやかに減少し、Stn. 6では17.3mg/lであった。Na<sup>+</sup>濃度はStn. 1が最も

低く7.7mg/lであり、Stn. 3で14.0mg/lの最大値を示した後、減少し、Stn. 6は11.7mg/lであった。K<sup>+</sup>濃度, Mg<sup>2+</sup>濃度, Ca<sup>2+</sup>濃度はStn. 1～Stn. 6まで大きな変動はなかった。広瀬ら<sup>(4)</sup>はこれら各種イオン濃度の全国34地点の平均値を求めており、それによると、Cl<sup>-</sup>濃度が4.5mg/l, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が7.0mg/l, Na<sup>+</sup>濃度が6.0mg/l, K<sup>+</sup>濃度が1.1mg/l, Mg<sup>2+</sup>濃度が1.6mg/l, Ca<sup>2+</sup>濃度が4.9mg/lである。これと比較しても、吉田川上流におけるイオン濃度は高く、Na<sup>+</sup>濃度, K<sup>+</sup>濃度が約2倍, Cl<sup>-</sup>濃度, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度, Mg<sup>2+</sup>濃度が約3倍, Ca<sup>2+</sup>濃度が約5倍であった。また、全ての陰イオン濃度(Cl<sup>-</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>+NO<sub>3</sub><sup>-</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)と陽イオン濃度(H<sup>+</sup>+Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>+NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+Mg<sup>2+</sup>+Ca<sup>2+</sup>)を足したものを全イオン濃度とすると、上流で3.4meq/lと低く、下流にいくに従って高くなり、Stn. 6で4.6meq/lであった(表3)。また、広瀬ら<sup>(4)</sup>の全イオン濃度は1.3meq/lであり、吉田川における溶存物の濃度も2.6～3.5倍となっていた。

## 4. 考察

全イオン濃度は集水域における森林面積の割合とは負の相関を示した( $r=0.877$   $p<0.01$ ; 図2)。これは、人間

表2 各地点における各態の窒素濃度

地点	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N (mg/l)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/l)	DON (mg/l)	TDN (mg/l)	PON (mg/l)
Stn.1	2.10	N.D.	N.D.	0.56	2.67	0.01
Stn.2	1.79	0.01	0.01	0.12	1.93	0.01
Stn.3	1.79	0.02	0.03	0.40	2.25	0.03
Stn.4	1.41	0.01	N.D.	0.15	1.57	0.01
Stn.5	1.13	N.D.	N.D.	0.33	1.46	N.D.
Stn.6	1.25	N.D.	0.03	0.11	1.39	0.02
Stn.7	0.45	N.D.	0.01	0.17	0.63	0.03

N.D.: 検出限界以下

表3 各地点における各種イオン濃度及び全イオン濃度

地点	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	全イオン (meq/l)
Stn.1	6.1	66.3	11.9	7.7	0.4	2.6	24.2	3.3
Stn.2	15.1	68.2	12.6	8.8	0.7	3.5	25.5	3.8
Stn.3	13.4	62.4	19.2	14.0	2.2	3.8	22.4	3.9
Stn.4	11.0	94.1	16.9	13.0	1.5	4.5	26.4	4.5
Stn.5	11.4	98.2	17.5	12.5	1.1	4.5	28.8	4.7
Stn.6	11.2	95.9	17.3	11.7	1.3	4.5	29.2	4.6
Stn.7	7.8	103.2	10.2	15.1	2.1	4.2	21.0	4.2

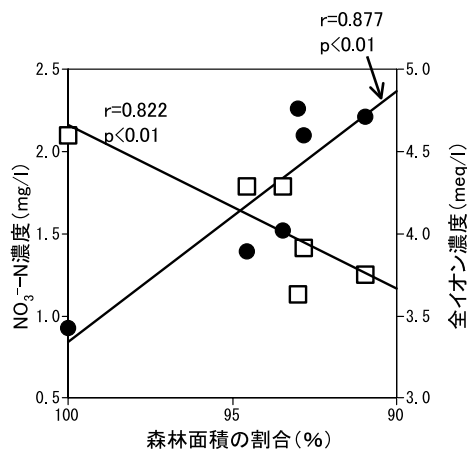


図2 集水域に占める森林面積の割合と、NO<sub>3</sub>-N濃度及び全イオン濃度との関係 (□, NO<sub>3</sub>-N濃度; ●, 全イオン濃度)

の直接的な土地利用が河川への物質の供給を促進していることを示している。一方で、NO<sub>3</sub>-N濃度は流下に伴って減少しており(表2)、集水域に占める森林面積の減少と良い相関がみられた( $r=0.822$   $p<0.01$ ; 図2)。また、森林の減少にともなって、水田の割合が増加していた。一般的に、人間活動による集水域からの物質の負荷が増加すると、河川中の窒素も増加する。しかしながら、本研究で得られた結果は、水田等の人間の直接的な土地利用による窒素負荷よりも、森林からの負荷が大きいことを示している。

前述のようにNO<sub>3</sub>-N濃度は最上流のStn.1で2.10mg/lであり、これは、広瀬ら(1988)<sup>(4)</sup>による渓流水中の全国平均値(0.35mg/l)よりも非常に高い。降水中のDIN濃度は全国平均値で0.45mg/l<sup>(12)</sup>、讃岐地方においてもこの値と同程度であることから<sup>(13)</sup>、降水が直接高い窒素濃度を引き起こしているとは考えにくい。一方で、Nakashima and Yamada<sup>(3)</sup>は讃岐山脈源流域の高濃度窒素の要因として森林内における水の濃縮に伴う窒素の濃縮の可能性を示している。讃岐山脈源流域における全イオン濃度は他の

地域に比べても高いことはこの仮説を支持している。吉田川上流域においては、このように、水の濃縮によって形成された森林中の高濃度の窒素を含む水が源流域に供給されStn.1において2.1mg/lといった高い値がみられたと考えられる。

一方、集水域における水田は、河川への窒素負荷源として指摘されている<sup>(14-16)</sup>。農閑期の水田においては地下へ浸透し、流出する水のNO<sub>3</sub>-N濃度は0.5~1.2mg/lであると報告されている<sup>(17)</sup>。また、集水域における生活排水も河川への窒素負荷源の一つであり、年間を通してTDNで4.3~4.8mg/lという報告がある<sup>(18)</sup>。これらは、一般的には渓流水中の窒素濃度を上昇させる。しかしながら、渓流水中の窒素濃度が高濃度である吉田川上流域においては、直接的な人間活動によって供給される水の窒素濃度は森林から供給される水の窒素濃度より低いことが考えられる。たとえば、水田から1 mg/lの窒素濃度の流出水が河川へ流入しても、渓流水が2 mg/l以上であるため見かけ上、河川の窒素濃度が減少しているようにみえるのである。

以上より、讃岐山脈に源流をもつ吉田川の上流域における窒素濃度の形成機構をまとめると、最上流では森林において形成された高い窒素濃度の水の供給により、河川中の窒素濃度が高くなる。さらに、流下するに従って、水田等を通過した相対的に窒素濃度が低い水が河川へ供給され、徐々に窒素濃度が減少しているといえる。今後、讃岐地方における河川の水質汚濁を考える上で、源流域の高い窒素の影響が河川全体にどの程度の影響を及ぼしているかを明らかにする必要がある。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、農学部4年生の森岡隆一氏にサンプル採取及び分析を協力していただきました。ここに記して感謝の意を表します。

## 引用文献

- (1) ABER, J. D., NADELHOFFER, K. J., STEUDLER, P. and MELILLO, J. M. : Nitrogen saturation in northern forest ecosystems. *BioScience*, 39, 378-386 (1989) .
- (2) LIKENS, G. E., BORMANN, F. H., JOHNSON, N. M., FISHER, D. W. and PIERCE, R. S. : The effect of forest cutting and herbicide treatment on nutrient budgets in the Hubbard Brook watershed-ecosystem. *Ecol. Monogr.*, 40 (1) , 23-47 (1970) .
- (3) NAKASHIMA, S. and YAMADA, Y. : Temporal-spatial distributions of high nitrogen concentrations in headwater areas of regions with low precipitation. *Limnology*, 6, 53-60 (2005) .
- (4) 広瀬顕, 岩坪五郎, 堤利夫 : 森林流出水の水質についての広域的考察 (1) . 京都大学農学部演習林報告, 60, 162-173 (1988) .
- (5) 高松地方気象台 : 気象月報 (2005) .
- (6) SCHEINER, D. : Determination of Ammonia and kjeldahl nitrogen by indophenol method. *Wat. Res.*, 10, 31-36

- (1976) .
- (7) MURPHY, J. and RILEY, J. P. : A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.*, **27**, 31-36 (1962) .
- (8) D' ELIA, C. F., STEUDLER, P. A. and CORWIN, N. : Determination of total nitrogen in aqueous samples using persulfate digestion. *Limnol. Oceanogr.*, **22** (4) , 760-764 (1977) .
- (9) 大槻晃：アルカリ性ペルオキシ二硫酸カリウム分解を用いる環境水中の全窒素測定法における硝酸イオン紫外吸光光度定量法の応用. *分析化学*, **30**, 688-689 (1981) .
- (10) SMALL, H., STEVENS, T. S. and BAUMAN, W. C. : Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Anal. Chem.*, **47** (11) , 1801-1809 (1975) .
- (11) 仲川泰則, 徳知直子, 西村和雄, 岩坪五郎: 森林流出水の水質特性に関する広域的比較. *京都大学農学部演習林報告*. **67.**, 40-50 (1995)
- (12) 原宏：日本の降水の化学. *日本化学会誌*, **11**, 733-748 (1997) .
- (13) 山田佳裕, 中島沙知：四国における大気降水物の組成－渓流水中の高い窒素濃度との関連－. *日本陸水学会第70回大会講演要旨集*. p. 200. 大阪 (2005) .
- (14) 田淵俊雄：農地排水と水質汚濁 -水田肥料の流出-. *農業土木学会誌*, **43** (8) , 21-25 (1975) .
- (15) 田淵俊雄, 吉野邦彦, 志村とも子, 黒田清一郎, 石川雅也, 山路永司：農林地からの流出水の硝酸態窒素濃度と土地利用との関係. *農業土木学会論文集*, **178**, 129-135 (1995) .
- (16) 國松孝男：汚水の農地への還元利用-その理論と実際 (農業土木学会畑地灌漑研究部会編) . *畑地農業振興会*, 31-62 (1983)
- (17) 高村義親, 田淵俊雄, 張替泰, 西村伸夫, 大槻英明, 久保田治夫, 鈴木誠治, 大崎和子：水田の物質収支に関する研究 (第3報) 霞ヶ浦流域の乾田におけるNおよびPの収支と排出について. *日本土壤肥料学会誌*, **50** (3) , 211-216 (1979) .
- (18) 松井優實, 松沢克典, 矢野伸一, 樋口澄男, 中沢雄平：家庭雑排水の汚濁負荷原単位. *用水と廃水*, **29** (2) , 144-149 (1987) .

(2006年10月31日受理)