

平成30年6月9日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K16115

研究課題名（和文）中山間地域における水環境劣化の潜在的リスク低減のためのリン酸の酸素安定同位体解析

研究課題名（英文）Oxygen isotope analysis of phosphate toward reducing potential risks of water degradation in public waters in the hilly and mountainous area

研究代表者

井手 淳一郎 (Ide, Jun'ichiro)

九州大学・持続可能な社会のための決断科学センター・助教

研究者番号：70606756

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では中山間地域における河川のリン酸-酸素安定同位体比（ $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ）の特徴とリン酸の動態について検討した。中山間地域河川と、その比較対象である都市型河川、および平地農業地域河川を対象に河川試料水を採取しそれらの $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ を分析した。河川の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ の観測期間内の平均値は平地農業地域河川で高く、中山間地域河川と都市型河川とでは同様の値を示した。一方、中山間地域河川の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ は観測期間内におけるばらつきが高かった。中山間地域河川では先行降雨指標が高い観測日ほど $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ が低くなる傾向にあり、高流量時、上流の森林域から低い $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ をもつリン酸が下流河川に多量に流入していたことが予想された。

研究成果の概要（英文）：This study sought to characterize oxygen isotope ratio of river phosphate ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) and examined dynamics of river phosphate in the hilly and mountainous area. River water samples were collected, and their $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ were analyzed in the hilly and mountainous, the urbanized and the agricultural flat areas. A comparison of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ among the three areas showed that the mean $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ value was highest in the agricultural flat area, and was similar between the hilly and mountainous and the urbanized areas. Variability of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ values during the observation period was larger in the hilly and mountainous area than in the other two areas. Additionally, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ tended to converge to a low value as the antecedent precipitation index increased. It is predicted that river phosphate with low $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ was exported from upper forested areas into the downstream rivers particularly during high flow conditions in the hilly and mountainous area.

研究分野：森林水文学

キーワード：面減汚濁 富栄養化 安定同位体比 流出起源 流域 McLaughlin法 水文条件

1. 研究開始当初の背景

中山間地域における河川水やその受水域の窒素 N やリン P などの栄養塩の濃度は、土地利用の管理不足と気候変動により、将来的に上昇する潜在的风险を抱えている。近年、そのような地域の河川で硝酸イオン (NO_3^-) 濃度の長期的な漸増が観測され、土地利用の大部分をなす森林が下流河川の NO_3^- の主な供給源であることが示唆された。このことから中山間地域河川の受水域は P 流入の影響を受けやすく、富栄養化による水質悪化が懸念される。したがって、中山間地域の P の動態を把握し、水域への過剰な P の流入を抑えていく必要がある。

これまで P の動態は流域を一つの単位として、主に河川水の P の濃度と河川流出量を計測することにより、流域から水系に負荷される P の流出量 (流出負荷量) という形で評価されてきた。しかし、この評価法では、流域に存在する各種負荷源からどの程度の P が流出しているかを把握することはできないため、P 流出量の制御を実現するのは難しい。

近年、河川水の P の流出起源を探る方法としてリン酸イオン (PO_4^{3-}) の酸素安定同位体比 ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$) を用いた解析手法が注目されている。河川水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ は水系に負荷されるリン酸の由来を反映するといわれており、流域の P 動態を把握するツールとして有用であると考えられる。しかしながら、これまで日本の河川に $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ を適用した事例はほとんどなく、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ がどのような値をとるかは不明である。

2. 研究の目的

本研究では中山間地域河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の特徴と PO_4^{3-} の動態を検討することを目的に、1) $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の分析法の改良を行い、2) 中山間地域河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の値の特徴を調べ、3) 河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の値の変動について検討した。

3. 研究の方法

中山間地域河川として鳥根県東部に位置する斐伊川水系の河川 (阿井川, 赤川, 三刀屋川, 斐伊川) と、その比較対象となる都市型河川として福岡県の多々良川水系の河川 (猪野川, 須恵川), および平地農業地域河川として熊本県の菊池川において河川試料水を年 3 回 ~ 4 回採取した。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 分析に供するため、河川試料水は PO_4^{3-} 濃度に応じて 20 ~ 60L を採取した。また、河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の変化の原因を究明するため、河川流域の岩石を採取し $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ を分析した。

$\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ の分析は McLaughlin 法を用いた。この方法では、マグネシウム誘導共沈法によるリン酸銀試料の作成を行い、これを質量分析計に導入して $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ を分析する。本研究ではこの方法に、固相抽出 (SPE) 法を用いて河川試料水から溶解有機物を除去する工程を加えた。

4. 研究成果

1) $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の分析法の改良

当初、河川水の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 分析においては、質量分析計の出力値であるピーク強度の積算面積が十分に確保できず、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の値に誤差を含む状況がしばしば生じた。この原因として質量分析計へ供されるリン酸銀の収量が十分に得られなかったことが考えられた。McLaughlin 法では、多量の河川試料水をリン酸銀に精製する過程で質量分析の夾雑物となる有機物や塩化物イオンを取り除く。分析工程を精査した結果、塩化物イオンを取り除く工程で多くのリン酸を損失していることがわかった。

リン酸銀試料の収量を増やすため、塩化物イオンを除去する工程においてリン酸セリウムの沈殿物を多く得る方法を模索した。その結果、pH を調整した試料水に硝酸セリウムを加えた後、一日以上の長時間静置しておくことリン酸セリウムの沈殿物の収量を増やすことができることを発見した。これにより、質量分析の際、供試するリン酸銀の量に対してピーク強度の積算面積を適切に確保することができた (図 1)。

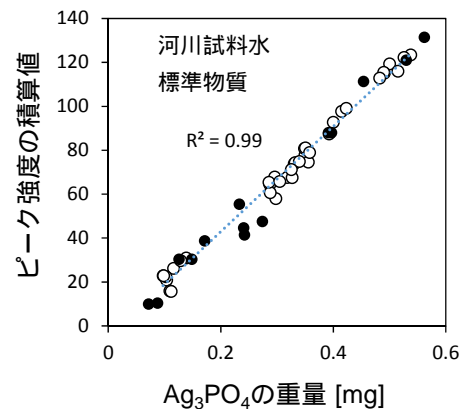


図 1 質量分析計から出力されたピーク強度の積算値とリン酸銀試料の重量との関係。

2) 中山間地域河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の特徴

斐伊川水系の河川を中山間地域河川、多々良川水系の河川を都市型河川、菊池川を平地農業地域河川として、それぞれの水系の河川における $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の値を解析した。その結果、中山間地域河川、都市型河川、および平地農業地域河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の観測期間における平均値はそれぞれ $17.2 \pm 4.5\text{‰}$, $16.5 \pm 0.7\text{‰}$, $18.6 \pm 1.2\text{‰}$ であった。有意差は認められなかったものの、平地農業地域河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ は中山間地域河川や都市型河川のそれに比べ、観測期間を通して、一定して高い値を示した。一般に化学肥料の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ は、その原料のリン鉱石を反映して $15.5\text{‰} \sim 27\text{‰}$ の広範囲の値を取る (Young et al., 2009, EST; Gruau et al., 2005, Water Res)。一方、水系によっては流域における農地面積の割合が高くなると河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ が高くなることが報告され

ている (Ishida et al., 2017, JpGU-AGU)。これは、そのような水系では河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ が肥料のそれを反映することを示唆する。本研究で対象とした平地農業地域河川である菊池川はその流域の 30%以上が農地であり、肥料の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 値は比較的高い可能性が考えられる。これに対し、中山間地域河川である斐伊川水系の河川では流域の大部分が山林によって占められており、 PO_4^{3-} の潜在的な負荷源が少ない。また、斐伊川水系の河川流域では岩石の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ が低かった ($8.4 \pm 1.4\%$)。これらのことが中山間地域河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ が平地農業地域河川のそれに比べ低い理由であると考えられた。

3) 河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の時間変化について

斐伊川水系 (中山間地域河川) の 4 つの河川で観測された $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 値の平均値の、3 つの時期 (初秋, 冬季, 春季) における違いを解析した。その結果、初秋では $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の河川間の平均値が低く、ばらつきも小さかった。一方、春季では $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の平均値は高く、また、ばらつき (標準偏差) も大きかった。各採取時期において流域の湿潤状態を示す先行降雨指標 (API) を計算すると、API が高い時期ほど河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ は小さくなる傾向が見られた (図 2)。また、河川間における $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ のばらつきも API が高い時期ほど小さかった。対象とした 4 河川では上流域に森林が分布し、下流域に農地や宅地が分布する。上流の森林域の支流河川における $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ が低いと仮定すると、API と河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ との間の負の相関関係は、API が高い日においては上流域から低い $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ をもつ PO_4^{3-} が多量に下流域に供給され、結果としていずれの河川においても $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の値が一様に低かったことが予想された。一方、API が低い日では、上流域から PO_4^{3-} の供給が少なく、河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ が下流域の様々な土地利用を反映するため、河川間の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ 値のばらつきが大きくなると考えられた。

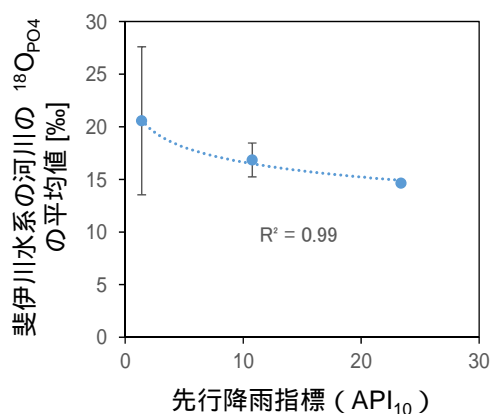


図2 斐伊川水系の河川の $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ の平均値と先行降雨指標 (10 日間) との関係。エラーバーは標準偏差を示す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

- 1) 井手淳一郎, 孫昊田, 岡部憲和, 鄭聖勳, 大槻 恭一, スギ人工林における間伐が下層植生の現存量と林床の被覆状態に及ぼす影響について. 九州大学農学部演習林報告, 97, 11-16, 2016 年.
- 2) J. Ide, M. Ohashi, K. Takahashi, Y. Sugiyama, S. Piirainen, P. Kortelainen, N. Fujitake, K. Yamase, N. Ohte, M. Moritani, M. Hara, L. Finér, Spatial variations in the molecular diversity of dissolved organic matter in water moving through a boreal forest in eastern Finland. Scientific Reports, 7, 42102, 2017. DOI: 10.1038/srep42102
- 3) 井手淳一郎, 佐藤辰郎, 藤原敬大, 布施健吾, 菊地梓, 横田文彦, M. Alhaqurahman Isa, Faisal Rahadian, Yen Fei Tjia, 島谷幸宏, インドネシア遠隔地域における小水力発電の持続的な管理・運用に関する現状と課題 - チプタゲラ (Ciptagelar) 集落における事例, 水文・水資源学会誌, 31, in press.

[学会発表](計 12 件)

- 1) 奥田昇, Abigail P. Cid, 陀安一郎, 井手淳一郎, リン酸-酸素安定同位体分析が拓くリン循環研究の黎明, 日本地球惑星科学連合 2015, 千葉, 2015 年 5 月.
- 2) J. Ide, H. Somura, T. Nakamura, Y. Mori, I. Takeda, K. Nishida, Spatial variations in concentration and nitrogen and oxygen stable isotopes of river nitrate in a hilly and mountainous area, western Japan, The 4th International Conference on Forests and Water in a Changing Environment, Kelowna, BC, Canada, July 2015.
- 3) 井手淳一郎, 宗村広昭, 中村高志, 森也寸志, 武田育郎, 西田継, 中山間地域河川の硝酸イオン濃度の流下方向における空間変動について, 第 127 回日本森林学会大会, 神奈川, 2016 年 3 月.
- 4) J. Ide, M. Ohashi, K. Köster, F. Berninger, I. Miura, N. Makita, K. Yamase, J. Pumpanen, Changes in the quality of dissolved organic matter in soil water with time since last fire in a boreal forest, EGU General Assembly 2016, Vienna, Austria, April 2016.
- 5) 井手淳一郎, Abigail P. Cid-Andres, 石田卓也, 陀安一郎, 奥田昇, 河川のリン酸-酸素安定同位体比の変動と流域の地質特性, 水文・水資源学会 2016 年度総会・研究発表会, 福島, 2016 年 09 月.
- 6) 石田卓也, 上原佳敏, 岩田智也, Osbert

Leo A. Privaldos, 浅野悟史, 池谷透, 尾坂兼一, 井手淳一郎, 陀安一郎, 奥田昇, 域スケールにおけるリン酸酸素同位体比分布は何を示すか?, 第 81 回陸水学会, 沖縄, 2016 年 11 月.

7) 井手淳一郎, 大橋瑞江, Kajar Köster, Frank Berninger, 三浦郁実, 牧田直樹, 山瀬敬太郎, Jukka Pumpanen, 北方林における森林火災後の土壌水中溶存有機物の質の時間変化について, 第 128 回日本森林学会大会, 鹿児島, 2017 年 3 月.

8) T. Ishida, Y. Uehara, T. Iwata, O. L. A. Privaldos, S. Asano, T. Ikeya, K. Osaka, J. Ide, I. Tayasu, N. Okuda, Biogeochemical cycling of phosphate in the Yasu River Watershed: Insight from oxygen isotope of phosphate, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, Chiba, Japan, May 2017.

9) J. Ide, A. P. Cid-Andres, T. Ishida, K. Osaka, T. Iwata, T. Hayashi, M. Akashi, I. Tayasu, N. Okuda, Comparisons of oxygen isotope ratio of phosphate in river water and rocks between two watersheds in central Japan, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, Chiba, Japan, May 2017.

10) J. Ide, I. Miura, K. Yamase, N. Makita, M. Ohashi, Comparisons of molecular species of dissolved organic matter in throughfall between conifer plantations and broad-leaved forests in western Japan, 9th International Symposium on Ecosystem Behavior (BIOGEOMON 2017), Litomyšl, Czech Republic, August 2017.

11) 井手淳一郎, 武田育郎, 宗村広昭, 森也寸志, 作野裕司, 米康充, 高橋絵里奈, 水文条件の変化が森林の土地利用からの栄養塩輸送に及ぼす影響, 日本陸水学会 第 82 回大会, 秋田(仙北市), 2017 年 9 月.

12) 井手淳一郎, 三浦郁実, 山瀬敬太郎, 牧田直樹, 大橋瑞江, 超高分解能質量分析法による針葉樹林と広葉樹林の林内雨中溶存有機物の評価, 第 129 回日本森林学会大会, 高知, 2018 年 3 月.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井手 淳一郎 (IDE, Jun'ichiro)

九州大学・持続可能な社会のための決断科学センター・助教

研究者番号: 70606756