# δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub>計測値を用いた仙台市近郊大倉川での 融雪期の判定と融雪期流出負荷量の評価

# Determination of the snow melting period using delta-<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> and evaluation of the runoff load during the period at Okura river in the suburbs of Sendai

原田茂樹\*・岸本拓之\*\*・越川海\*\*\*・高橋信人\*\*\*\*

\*福島大学 食農学類(〒960-1296 福島県福島市金谷川 1)

\*\* 農林水産省 関東農政局 (〒289-2516 千葉県旭市口 1247-2)

\*\*\* 国立環境研究所 地域環境保全領域(〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2)

\*\*\*\* 宮城大学事業構想学群 (〒981-3298 宮城県黒川郡大和町学苑 1)

HARADA Shigeki\*, KISHIMOTO Yakuyuki\*\*, KOSHIKAWA Hiroshi \*\*\*, TAKAHASHI Nobuto\*\*\*\*

\*Department of Agroenvironmental Sciences, Fukushima University (1 Kanayagawa, Fukushima 960-1296, Japan) \*\*Kanto Regional Agricultural Administration Office, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan(1247-2, Ro, Asahi, Chiba 289-2516, Japan)

\*\*\*Regional Environment Conservation Division, National Institute for Environmental Studies (16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan)

\*\*\*\* School of Project Design, Miyagi University (1 Gakuen, Taiwa-cho, Kurokawa-gun, Miyagi, 981-3298)

#### Abstract

Based on low frequency (once a month) but long term (about six years) monitoring at Okura dam in the suburbs of Sendai City, ratios of five runoff loads from the catchment during snowmelting periods to those during whole years were evaluated. The stable isotope ratios of delta-<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> of the river water were used to determine snowmelting periods in 2013, 2014 and 2015. Runoff loads during snowmelting periods and whole years were determined by both the method that uses the observed loads, only, and that uses the spot flowrate and L-Q equations to induce monthly average runoff load (the authors original method). The latter showed higher ratios of the runoff load during sonowmelting periods and also mitigation of some runoff loads overestimated by happen.

Key words: snowmelting period, stable isotope ratio, runoff loads, water quality indices, climate changes

#### 要 旨

仙台市近郊の大倉川において,低頻度(月一度)だが長期間(約6年間)のモニタリングに基づいて5つの 水質成分の「融雪期流出負荷量の年間流出負荷量に対する割合」を評価した.「硝酸態窒素の酸素安定同位体 比変動」から2013-2015年の融雪期を定義し,月に一度の負荷量計測値を用いた区分求積法による積分法と, 著者らが既報で示した瞬間流量からL-Q式を用いて求めた月平均負荷量を用いた積分法を比較した.後者で は流量変動に伴う流出負荷量の微小な変化が平均値に反映されるため,融雪期流出負荷量が占める割合は5 成分平均で60%前後の値を示し,区分求積法の場合の1.2~1.5倍となった.一方,区分求積法でもたらされ る高い瞬間負荷量観測値による積分値の過大評価が緩和される効果がみられた.

キーワード: 融雪期, 地表面情報, 安定同位体比情報, 河川への流出負荷量, 融雪期流出負荷量

# 1. はじめに

積雪・融雪は東北地方の水文プロセスの中で重要な役割を占める.その役割は水量(治水)と水質(利水)の両面において大きいものであるが,近年指摘されている気候変動の激化の観点から考えると,まず水量の変化に与える影響に注目が集まっているといえる.渡部ら(2020)は,2020年は日本全体が記

録的少雪の年であり、地域ごとにその理由を詳説している.地域ごとに理由は異なるものの水資源量、 すなわち水量に与える影響についての今後の検討の必要性を示している.また川瀬(2019)は日本の各 地域において、温度上昇とともに降雪量・積雪量の変化および雪の降り方の変化が起こり、結果として 河川流量のピーク時期のずれが起こりうる可能性を指摘している.この報告も水量に与える影響につい て留意すべきという警鐘をならすものといえる.

一方,水質の変化については,流出負荷量の推定に結びつく調査研究を行った橘ら(1991,1996)の 研究例があるものの,気候変動の影響に関する予測を行うには,未だ融雪期の水質成分の流出挙動につ いてのデータが十分ではなく,まずそのデータの蓄積を行い,水質成分の流出についての機構解明,そ して予測性のあるツールの開発という手順を踏む必要があると考える.

上述した水量に対する気候変動の影響から考えれば,必然的に下流水域や農地へと森林など上流域から融雪期に流出する水質成分の挙動変化があると考えられ,特に東北地方では融雪期の水質成分の流出 挙動を明らかにすることが喫緊の課題であるといえる.

著者らはこれまで積雪期・融雪期を含む全期間の流出現象についての解析を進めてきた(Harada et al., 2014; 2017, 佐藤ら, 2015; 丹野・原田, 2018; Tanno and Harada, 2021; Tanno et al., in press). その主要な 目的は森川里海の連携における「森林から下流域への流出・流達負荷量の評価」であり,本稿では融雪 期の水質成分の流出負荷量の大きさを明らかにすることに焦点を絞る. すなわち,融雪期の栄養塩(全 窒素; TN (Total Nitrogen); 全リン; TP (Total Phosphorus; 溶存態シリカ; D-SiO<sub>2</sub> (Dissolved Silicate)), および有機物(化学的酸素消費量; COD (Chemical Oxygen Demand); 全有機炭素; TOC (Total Organic Carbon))の流出負荷量が年間流出負荷量に占める割合を評価する.

本研究のアプローチの個性は、「融雪期の判定」手法として「硝酸態窒素の酸素安定同位体比(δ<sup>18</sup>0-N0<sub>3</sub>)(Harada *et al.*, 2017; Tanno and Harada, 2021; Sigman *et al.*, 2001)」を用いていることである.仙台市 近郊の大倉ダムへの流入河川である大倉川において, 2013 年, 2014 年に河川水中の「硝酸態窒素の酸素 安定同位体比」を計測し、その変動が河川水中の融雪水依存度を表しうることを著者らはすでに報告し ている(Harada et al., 2017).この研究は、加藤・倉島(1998)が融雪タンクモデルを用いて計算した大 倉川から大倉ダムへと流入する水の融雪水依存度と「硝酸態窒素の酸素安定同位体比」の変動を比較し たものであり、両者が非常によく一致することを示している(Harada et al., 2017).著者らは別途, 2013-2014 年にわたり大倉川上流で「融雪期集中サンプリング」を行っており(佐藤ら, 2015),地表面の雪が 減少していく過程(地表面での積雪量の観察と「硝酸態窒素の酸素安定同位体比」の関係については次々 節も参照)で、「硝酸態窒素の酸素安定同位体比」が高まることを確認している.「硝酸態窒素の酸素安 定同位体比」は降水において高い(田林・山室, 2009)という他の地域での報告もあり、降雪がいった ん森林に蓄積された後に融雪する時にその安定同位体比情報を保存したまま流出することが、大倉川で 河川水中の「硝酸態窒素の酸素安定同位体比」の変動と融雪タンクモデルによる融雪水依存度との相関 が高いことの原因と考えている.

以下では 2013 年,2014 年,2015 年の δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> 計測結果(Tanno and Harada,2021)を示し、まず各年の融雪期を判定する。3 年間の計測値のうちの最小値からの同位体比の偏差として 3 年間分の計測値を表し(Tanno & Harada,2021 を改変),同位体比の変動を見る.積雪・融雪中にも降水があるため河川水中の「硝酸態窒素の酸素安定同位体比」の偏差には増減がある.一方、融雪期をあるまとまった期間として定義する方が、本研究で目指す融雪期の流出負荷量の年間流出負荷量に対する割合を求める上では簡便である.したがって、高い安定同位体比が連続している、「融雪期を限定した短い期間ととらえる場合」と、一度安定同位体比が下がってもその後に増加があった場合、融雪水の影響がある期間という意

味で、「安定同位体比の上昇が記録された月から下降した月までを融雪期ととらえる場合」の2つの期間を定義する.

その後,水質値が月一度の計測値であることから,水質成分と流量を乗じた流出負荷量を台形公式で 計算し時間積算する区分求積法の結果をまず示す.その後,Tanno and Harada(2021)に示した,「大倉川で は瞬間流量と月平均流量の相関が高い」という解析結果を活かし,さらに同じ文献で示された「指数型 L(負荷量)-Q(流量)式の指数部が1に非常に近い場合には,『逐次流量をL-Q式に代入して得られた Lを平均して得られた月平均負荷量は,月平均流量(=瞬間流量で近似できる)をL-Q式に代入して得 られた負荷量の近似値になる』」という数学的な前提をも用いて流出負荷量の時間積分を行った結果も 示す.それらを通じて,融雪期の5つの水質成分の流出負荷量がしめる割合の大きさ,ひいては融雪期 流出の現象としての重要性について考察するとともに,月平均流量を用いた負荷量予測手法の実施例と しての評価も行う.

#### 2. 材料と方法

### 2.1 調査流域

大倉ダムは仙台市近郊にある多目的ダムであり、大倉川がその流入河川である.大倉川の集水域は定義山を中心とする森林が流域面積の98.4%を占める(Tanno et al., in press).

#### 2.2水質モニタリング

2011年4月から2016年12月まで月に一度、大倉川の定義水位観測所付近でサンプリング(仙台市水 道局の協力による)を行った.実験室にて、TOC(全有機炭素計TOC-V(島津))、TN(全有機炭素計 TOC-V(島津)およびオートアナライザー)、TP(吸光光度計DR-5000(HACH)およびオートアナライ ザー)、COD(吸光光度計DR-5000(HACH))などの分析を行った.また、河川水をガラス繊維濾紙GF75 (アドバンテック、孔径1.0µm)でろ過し、シリカを中心とした各態の溶存態栄養塩の分析を行った(吸 光光度計DR-5000(HACH)およびオートアナライザー).吸光光度計とオートアナライザーを併用して いる項目は、全て2014年6月まで吸光光度計DR-5000(HACH)のみを用い、2014年7月からは国立 環境研究所のオートアナライザーを加えたものである.オートアナライザーを利用開始する前にはテス トサンプルで吸光光度計の計測値と一致する、あるいは精度のよい換算式が得られることを確認した. 併用期間ではクロスキャリブレーションを行い計測精度の確認につとめた.

#### 2.3 安定同位体比計測

山梨大学国際流域研究センターにおいて, 2013, 2014 年の上半期と 2015 年一年間の河川水の δ-<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub>を脱窒法(Sigman *et al.*, 2001)により計測した(Harada *et al.*, 2017)(Tanno and Harada, 2021). 標準物質は VSMOW, 測定精度は±0.4‰である.

#### 2.4 流量とL-Q 式

定義水位観測所での流量は H-Q 式により流量換算を行った. 各水質成分の負荷量は, 濃度と流量を乗 じることによってもとめた. L (負荷量) -Q (流量) 式は指数型を仮定して作成した (丹野・原田, 2018; Tanno and Harada, 2021; Tanno et al., in press).

#### 3. 結果と考察

3.1 融雪期の同定: 地表面積雪情報と硝酸態窒素の酸素安定同位体比の比較

2013 年における1月から4月のリモートセンシングデータ(JASMES CSF)より,大倉ダム周辺の積雪 状態を **Fig.1~4** に示す.白は融けていない雪,青は溶けている雪,赤丸は大倉ダムの位置を示す.



Fig.3 2013 年 3 月の積雪状態

**Fig.4** 2013 年 4 月の積雪状態

これらの図に見られるように2月は青で表される融けた雪が大倉ダム周辺に増え,3月も大倉ダム近 傍に存在するが、4月には全く存在しないことがわかる。2014年についても同様である.一方、2013年、 2014年には4月、5月の融雪起源とみられる河川流量の大きな増大があり(佐藤ら、2015)、現実と一致 しない.つまり地表面での雪の状態は流出形態の変化を把握するには適しているが、下流域に融雪起源 の水を供給しているかを判断する上では適さないことがわかる.

一方,はじめに,に述べたように著者らの目的は森川里海の連携を通じた下流水域や下流域農地にとっての融雪流出の重要性を考えることである.そこで,すでに検討を開始している「硝酸態窒素の酸素 安定同位体比」を用いた河川水中の「融雪水依存度」から融雪期を定義することを図った.

2013 年,2014 年,2015 年の δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> の変動と,2015 年の計測値最小値に対する各計測値の偏差の 変動を Fig.5 に示す.2013 年と2014 年は融雪期を中心とした安定同位体比計測のみを行い,2015 年は ほぼ一年間を通した計測を行っている.このすべての結果の中での最小値(2015 年 7 月)からの偏差を とり安定同位体比変動を議論することとした.



**Fig.5** 2013, 2014, 2015 年の「硝酸態窒素の酸素安定同位体比」の偏差の変動(Tanno and Harada(2021) を改変)

偏差の変動から,融雪期を判定するにあたり,月一度の観測値であり観測の前後に RIS (Rain in Snow) があったかによっても値は変動することを考慮した.つまり一度値が下がった場合をどのように評価す るかという検討である.本研究の目的が融雪期流出負荷量の年間負荷量に対する評価であることから, 融雪期はまとまった期間として定義することが望ましい.そこで最短と最長の融雪期を定義した.最短 は一度値がその年の最低値近くまで下がった時には融雪期から外すものであり,最長は一度値が下がっ てもその後に高い値が記録されていれば,値が高まり始め下がりきる時期までを融雪期とするものであ る.偏差ではなく同位体比変動から融雪期を判定した場合(Tanno and Harada, 2021)では,2013年の融 雪期は 2-5 月,2014年は 2-5 月,2015年は 3-5 月とした.これは上述した最短の融雪期と一致する.一 方,最長の融雪期を上述のように定義し Table 1 のように 2 つの融雪期を定義した.

Table 1 定義した融雪期				
年	最短期間	最長期間		
2013	2-5 月	1-5 月		
2014	2-5 月	1-6 月		
2015	3-5 月	1-6月		

## 3.2 流出負荷量と年間流出負荷量の比較

流出負荷量は,流量と濃度を乗じる事によって求められる.5つの水質値の年間流出負荷量もTable1 に示した融雪期の流出負荷量も,月1度の流出負荷量をプロットし,台形公式により時間積分する区分 求積法により求める事ができる. ここでは、5 つの水質値のうち、D-SiO<sub>2</sub>を例として、2011 年から 2016 年の毎月の流量(m<sup>3</sup>/s)、および濃度(mg/L)とそれらを乗じた流出負荷量(g/s)を Fig.6, Fig.7 に示す.



Fig.6 月ごとの流量変動(2011~2016年)



Fig.7 月ごとの D-SiO2 濃度と負荷量の変動(2011~2016年)

D-SiO<sub>2</sub>の負荷量の月変動を見ると,流量および流出負荷量が高いのは3月,4月,5月など,先述の 融雪期と同定された期間であることがわかる.

Table 2 には、Table 1 に示した最短と最長の融雪期に対して、5 つの水質成分の融雪期流出負荷量の年

水質項目	融雪期が最短期間の場合(%)	融雪期が最長期間の場合
COD	37.8	45.0
TOC	33.2	. 48.2
TN	34.2	55.1
TP	48.5	73.3
D-SiO2	32.3	48.2

Table 2 区分求積法により時間積分した場合の融雪期流出量の年間流出量に対する割合

間流出負荷量に対する割合を示す.6水文年の結果を平均した値である.

Table 1 より、融雪期を最短期間とした判定した場合、COD、NPOC、TN、TP、D-SiO<sub>2</sub>の融雪期流出負 荷量は年間流出負荷量の 32.3~48.5%の割合を示し、融雪期の流出負荷量が占める割合の高さを示す. 特にTP が高く、融雪期に粒子態のリンが流出していることが推察される.融雪時を最長期間と判定し た場合、いずれの項目も年間流出負荷量の半分近くあるいはそれ以上を示している.ここでも TP の高 さが示されている.しかしこの算定値は過小評価である可能性が高い.河川でのサンプリングは晴天日 しか行うことができないため流量が低い日が多く、したがって高流量時に指数的に高まるといわれる流 出汚濁負荷量をとらえられていないからである.また、計算方法は区分求積法であり、月1回のデータ を用いて積分しているため、正確な流出負荷量がとらえられていない.すでにLQ 式をこれらの項目に 対して同定しており(丹野・原田, 2018; Tanno and Harada, 2021)実測したデータから、実測していない 日の流出負荷量の算定を行った上で積算することを開始している.また、LQ 式に変わる方法として、 限られた計測日でも、幅広い条件をカバーすることが可能な、L-Antecedent Rainfall Volume 法(流量の 代わりに先行降雨量を用いる方法)を考案している(Harada and Hashimoto, to be submitted).

一方,著者らはより簡便な月平均流出負荷量の算定法をTanno and Harada (2021)において提案して いる.5つの項目のL-Q 式を指数型で構築した場合,いずれの水質項目において指数は1に近かった (NPOC; 0.97, TP; 1.08, TN; 0.98, D-SiO<sub>2</sub>; 0.89)(丹野・原田, 2018; Tanno and Harada, 2021). D-SiO<sub>2</sub>は溶 存態であり流量が増えると希釈されるため,他の粒子が混在している4つの水質成分よりも小さい値を 示し,粒子に吸着している成分が大きく寄与するTP は逆に他の水質成分よりも大きな値を示した.数 学的には指数が1に近い場合,時間毎の流量QをL-Q式に代入して得られた負荷量Lを月平均した場 合と,月平均流量をL-Qに代入して得られるLはほぼ等しくなる.一方,Tanno and Harada (2021)で は、月一度の観測流量Q(瞬間流量SpotQ)がその前後15日間の範囲を含む30日(つまり一月)の平 均流量と高い相関を示すことを示している.この知見を利用し、2011年から2016年の各月の観測流量 (瞬間流量SpotQ)をL-Q式に代入し各月平均の負荷量を5つの水質成分に対して求めた後,融雪期と 年間の流出負荷量を求め,区分求積法による場合と同様に融雪期を最短期間と判定した場合と最長期間 に判定した場合のそれぞれの融雪期流出負荷量の占める割合を求めた(Table 3).

Table 3 では、Table 2 に示された傾向は維持されたほぼまま、変動がなだらかになっている. 一か月 に一度の負荷量計測値を用いた区分求積法に対し、平均流量はその一か月のすべての流量情報(すなわ ち流出負荷量情報)を含んでいると考えられる. したがって Table 3 に示した月平均流出負荷量を用い た計算は、より現実に近く、台形公式を用いた区分求積法に対して大きなアドバンテージを持っている と言える. さらに、この方法では月一度の観測という低頻度データを、大倉川という場の特性にもよる が有効に活かすことができる可能性を示しており、流域からのノンポイント流出負荷量を求める上で 「観測の頻度が高くあることが要求される」事に対する解決策を示すものといえる.また Table 2 では両 融雪期において TP が突出して高くなっている.粒子態のみの PP であれば流量増加により高まること が考えられるが, TP の L-Q 式指数値も1に近く(Tanno and Harada, 2021),月一度の負荷量計測値が高 かったために割合も高くなったと考えられ, Table 3 に示した方法はそのような「突出した計測値」の 是正の効果もあると考えられる.

なお, Tanno *et al.* (in press) では大倉川以外の2河川においても同様の流量特性を表すことが示されており,この方法の有効性を多様な河川,観測点において検証することが求められていると言える.

水質項目	融雪期が最短期間の場合(%)	融雪期が最長期間の場合
COD	54.6	67.9
TOC	57.5	65.4
TN	57.8	65.6
TP	60.7	67.7
D-SiO2	55.1	63.9

Table 3 月平均流出負荷量を時間積分した場合の融雪期流出量の年間流出量に対する割合

#### 4. まとめと今後の課題

融雪時を同定する方法として δ<sup>18</sup>O-NO<sub>3</sub> を用いることを提案し、それにもとづく融雪期の流出負荷量 の算定を行った.その結果多くの割合の流出が融雪期に起こることがわかった.同時に区分求積法によ る時間積分法ではその算定値が過小評価である可能性、新たな算定法の必要性も明らかとなった.今後、 大倉川においても違う年の同位体比計測を行い、再現性を確認する必要がある.同時に他の河川や観測 点に適用し普遍性を確認するとともに、L-Q 式の係数が1に近くない場合の「補正方法」を検討する必 要がある.また本稿では TN、TP という水質成分による検討を行ったが、NO<sub>3</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NH<sub>4</sub>-N あるい は PO<sub>4</sub>-P も計測している.これらについても L-Q 式を構築し同じ計算方法を適用することにより、成分 ごとの違いを確認する必要がある.観測値では高い NO<sub>3</sub>-N の値が記録されている場合があり、流域への インプットや蓄積の動態についての検討も必要である.

謝辞:本研究は宮城大学研究費,および福島大学研究費(20RK006,21 RG008)により行われた.本稿 は,元宮城大学の小関達也氏,橋本泰祐氏,白石琢磨氏,佐藤泰介氏,熊谷悠里香氏による大倉ダム調 査関係の基礎的な検討の結果が反映されていることを示します.仙台市水道局,大倉ダム管理事務所の 関係者に感謝いたします.

#### 引用文献

- 加藤徹・倉島栄一(1998):融雪期流量中の融雪流出高の分離と融雪依存度の推定,農業土木学会論文集, 193, 177-184
- 加藤徹・佐藤晃三(1982):融雪量推算に用いる日平均有効気温の算定式について,農業土木学会論文集, 98, 15-22
- 加藤徹・佐藤晃三(1985):融雪流出解析における積雪・融雪計算について,農業土木学会論文集,115, 9-15

川瀬宏明 (2019):地球温暖化が日本の雪に及ぼす影響,農業及び園芸,94,296-304

- Harada, S., Hashimoto, T., Sato, T. (2017) : Comparison of isotope analysis and tank model calculation method to determine the snowmelt water ratio in river water, Int., J. Hydrol. Sci. Tech., 7, pp.1-11
- Harada, S, Hashimoto, T, Shiraishi T, Sato, T. (2014) : Improved statistical analyses for extrapolating silicate load from observed forest silicate runoff: case study of the Okura River Catchment, Abstract Proceedings of DIPCON/ARC-2014, pp.32-33, 2014 Kyoto
- Harada, S., Sato, T., Hashimoto, T., Shiraishi, T. (2015) : Monitoring variations in δ15N-NO3 in samples taken in upstream Okura River during snow melting periods', Inter. J. Latest Res. Sci. Tech., Vol. 4, No. 2, pp.63–67.
- Sigman, D.M., Casciotti, K.L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M. and Boehlke, J.K. (2001) : A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater, Analytical Chemistry, 73, pp.4145–4153.
- 佐藤泰介・橋本泰佑・原田茂樹(2015):融雪期の大倉川への窒素・リン流出形態のモニタリング,日本 水環境学会 第2回東北支部研究発表会予稿集,15-16
- 橘治国・安藤正治・大森博之・飯田真也・梅本延彦(1991):融雪期における山地森林域河川からの栄養 塩流出, 27, 33-43
- 橘治国・清水達雄・中川佳久:石狩川の融雪期水質,水文・水資源学会誌,9,444-456
- 田林雄・山室真澄(2009): 窒素飽和過程における渓流水硝酸イオン濃度および硝酸イオン中酸素の安定 同位体比,地学雑誌, 118, 1247-1253
- 丹野愛海・原田茂樹(2018):大倉川の基底流出時における非特定汚染源負荷量推定方法に関する研究, 第5回日本水環境学会東北支部大会予稿集, pp.48-49
- Tanno, A., Harada, S. (2021): Analyzing the bias in dry weather spot flow rates to periodical mean flow rates in mountain streams: toward determining water pollution loads and optimizing water sampling strategies, Hydrological Research Letters, DOI: 10.3178/hrl.15.31, pp.31–36, 2021
- Tanno, A., Harada, S., Takahashi, N. (in press): Examination of bias of dry weather spot flow rates compared to the mean flow rates of four periods in three mountain streams with different characteristics: verification of the usage of spot-flow rates to estimate mean discharge loads and implications for appropriate sampling strategies, Hydrological Research Letters,
- 渡部哲史・小槻峻司・鼎信次郎・田中賢治・樋口篤志(2020):2020 年の記録的少雪に関する速報的分 析,水文・水資源学会誌,33,111-117