#### 学位論文題名

# Environmental study on hydrochemistry in the Teshio watershed

(天塩川流域における水質化学に関する環境科学的研究)

### 学位論文内容の要旨

The dissolved solids composition of the surface waters is very diverse due to variability in the natural and anthropogenic inputs and varies between the individual water bodies and even within the boundaries of a single water body such as the river system. The largest part of these materials enters the water through the surface runoff. That is why rivers and lakes critically depend on their watershed and the land use changes occurring there often affect the ecosystem health and services. On the other hand within the boundaries of the aquatic ecosystems the different solutes can be subject to physical, chemical and biological processes, which also affect their concentration and distribution pattern.

The present study aimed at revealing what is the impact of the land use change within the Teshio River watershed on the river water condition. The land use characteristics in the study area were established by ArcGIS. The sub-catchments for each station were delineated and a 200m-riparian buffer was created along the river system. General water quality parameters (GWQP-water temperature (WT), pH and EC), dissolved nutrients (NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and PO<sub>4</sub><sup>3+</sup>) and dissolved free amino acids (DFAAs) in the river water were examined as variables to characterize the water condition. Their concentration, seasonal and spatial patterns during 2,5 years was also investigated. Water sampling took place at ten stations within the Teshio drainage in May, July, October and December. GWQP were measured on site, the nutrients –with the help of FIA and a reverse phase HPLC was used for the DFAAs analysis. To explore the data sets and reveal the land use impact on river solutes non-parametrical one-way Anova and Spearman's correlation test were performed.

WT was highest in July and was positively correlated with the pH, which illustrated the higher biological activity in-stream in the summer. Elevated EC values accounted for the local geology, land use or in-stream physical processes.

 $NO_3$ -N was the most abundant form of DIN. Its seasonal pattern showed the big importance of factors such as precipitation, runoff, snow-melt and bioactivity. The spatial variation in  $NO_3$ -N concentration reflected the landscape conditions

within the different sub-catchments such as geology, topography, soils, and consequently land use type. In general, an increase in the 'anthropogenic" land use types (agriculture and urban) was reflected in the river condition as elevated NO<sub>3</sub>-N levels. The established correlations between the different land use types with all the measured nutrients (positive for the urban and agriculture and negative for the forest and barren land) again depicted the impact of the land use on the river condition.

The predominant land use types in the Teshio basin were forest and agriculture, followed by barren land and minimal, but with high influence urban land. The land use profiles estimated for the entire sub-catchment and riparian buffer were closely correlated. This could be explained with the controlling role of the natural environment conditions (geology etc.) underlying and determining the land use type developed for certain area. The coarse land use data could also account for some part of this resemblance. This also implies that interpreting the nutrients-land use correlation the landscape factors should always be considered.

The decrease in the riparian forest resulting from the increase of the agricultural and urban area in the Teshio basin could be threatening for the river ecosystem's health and services.

Further, autocorrelation was established between the land use types themselves. This founding underlined that the interpretations of the nutrients-land use relations should include all the correlated with the nutrient land use types at the same time. The impact of the upper reach dam was detected by the solutes concentrations measure at the station closely below the dam. The operational manner of the dam was critical for the river water conditions some distance downstream.

The concentrations of the total DFAAs (TDFAA) in the Teshio river were in the range of the open-ocean and coastal waters. Based on the TDFAAs seasonal change and the lack of any correlation between the TDFAAs and the land use types in the drainage it could be suggested that the main source of the TDFAAs in the study river were direct inputs from the riparian zone (leaf litter, WWTP effluent) and in-stream transformations, while the leaching from the drainage area typical for NO<sub>3</sub>-N was insignificant source.

The lack of significant spatial change in both TDFAAs and the individual DFAAs showed that solutes remain relatively stable within the basin boundaries. The largest part in the DFAA composition comprised of neutral DFAAs. Even though, there were significant differences between the mole% of some individual DFAAs among seasons, the general composition remained relatively stable with same major DFAAs just with a small change in their order of abundance.

## 学位論文審査の要旨

主査 教 授 上 田 宏 教 授 佐藤冬 樹 杳 教 授 門谷 茂 副 准教授 柴田英昭

#### 学位論文題名

## Environmental study on hydrochemistry in the Teshio watershed

(天塩川流域における水質化学に関する環境科学的研究)

河川に含まれる溶存物質は、種々の天然および人為的影響を受けて非常に大きく変化することが知られている。特に、流域生態系における土地利用変化は河川水の溶存成分濃度の形成に大きく影響するものと考えられ、その結果として生態系サービスや水圏生態系健全度の劣化が懸念されている。これまで、水圏生態系における溶存物の組成と濃度は、様々な物理・化学・生物的過程により影響を受けていることが報告されている。しかしながら、大規模河川の流域生態系において土地利用、水質、栄養塩、溶存遊離アミノ酸の関係を長期間にわたって分析した研究は少ない。

そこで本研究は、我が国最北の一級河川である天塩川流域における土地利用変化が河川水質変化に及ぼす影響を明らかにする目的で、天塩川本流の源流域から河口までの7ヵ所、および支流に3ヵ所の観測定点を設置し、2006年5月から2008年7月まで年4回(5・7・10・12月)に調査を行った。流域内の土地利用分布は、国土数値情報および地理情報システム(ArcGIS)を用いて、各採水地点における上流域全体と流路から200m幅の河畔緩衝帯における土地利用区分をそれぞれ集計した。採水した河川水の水温、pH、電気伝導度を現地にて測定した。また、栄養塩(硝酸態窒素・亜硝酸態窒素・アンモニウム態窒素・リン酸態リン)濃度をフローインジェクションシステム(FIA)を用いて分析し、溶存遊離アミノ酸(DFAA)を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析した。また、統計的な解析には、ノンパラメトリック一元配置分散分析とSpearman相関分析を用いた。

水温は7月に最高値を示し、pHの変化と正の相関が認められ、夏季の河川内における高い生物活性が関与していることが考えられた。下流域で上昇する電

気伝導度は、地理的条件や土地利用、河川内における物理的過程により変化したものと推察された。天塩川河川水に含まれる溶存無機窒素は硝酸態窒素の割合が最も多く、その濃度は降雨や融雪出水などの水文プロセスや生物活動の季節変動などが影響して明瞭な季節変化を示した。また、上流に存在する岩尾内ダム下流の観測点において、河川の溶存成分濃度に対するダム放水量の影響が観察され、ダムの放水パターンがダム下流の河川水質環境を変動させていることが示唆された。

天塩川流域における土地利用形態は、森林・農地・荒地・市街地の順にその割合が多いが、栄養塩に関しては農地と市街地による影響が最も大きかった。また、集水域と河畔緩衝帯は良く相関しており、採水地点間での土地利用パターンの違いを比較する上で流域全体と河畔帯での傾向は同様であることが示唆された。流域土地利用と水質空間変動の解析から、農地および市街地などの人間活動により、河川水の硝酸態窒素濃度が上昇する傾向が認められた。栄養塩濃度と流域の土地利用形態の相関関係を分析したところ、農地と市街地とは正の相関、森林と荒地とは負の相関が認められ、上流から下流にかけての土地利用変化により河川水質が大きく影響されていることが明らかになった。

天塩川におけるDFAA濃度は、これまで海洋および沿岸で観測されている濃度と同程度であった。全DFAA(TDFAA)濃度の季節変化およびTDFAAと土地利用に相関関係が認められなかったことから、DFFFの主たる起源は、河畔緩衝帯からの直接流入した有機物や河川内におけるアミノ酸生成に由来することが示唆された。また、河川水の硝酸態窒素濃度が高い流域では、河川へのDFAA流入は少ないことが推察された。

流下に伴うTDFAAおよび個別のDFAAの変化は比較的小さかったことから、DFAA濃度は流域間の違いは比較的小さいことが明らかになった。DFAA組成では、リシン・グリシン・グルタミン酸・アラニン・アスパラギン酸・セリンが主要なアミノ酸であり、中性アミノ酸が多かった。数種類のDFAAのモル組成には季節が認められ、量的順位にも変化したが、全般的な主要アミノ酸組成は比較的安定していた。

本研究の結果、天塩川流域における土地利用変化が河川水質変化に及ぼす影響について、栄養塩濃度は農地と市街地との間に正の相関、森林と荒地との間には負の相関が認められた。このことから、河川水の栄養塩濃度と土地利用形態の関係に注目して流域の生態系機能を考慮する必要があることが示唆された。特に、農地と市街地の増加に伴う河畔林の減少は、流域の生態系サービスや生態系健全度に悪影響をもたらすことが危惧された。また、DFAAの季節変化およびDFAAと土地利用形態に相関関係が認められず、全般的な主要アミノ酸組成は天塩川流域では比較的安定していることが明らかになった。しかし、DFAAの起源に関しては、今後の課題として残された。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また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充分な資格を有するものと判定した。