

## 農業地帯における温室効果気体の動態と炭素循環

岡崎 祐樹<sup>1,2)</sup>・窪田 千穂<sup>2,3)</sup>・佐々木 崇<sup>1,4)</sup>・吉田 磨<sup>1,2,5)</sup>

### Greenhouse gases and carbon cycle in the dairy land

Yuuki OKAZAKI<sup>1,2)</sup>, Chiho KUBOTA<sup>2,3)</sup>, Takashi SASAKI<sup>1,4)</sup> and Osamu YOSHIDA<sup>1,2,5)</sup>

(Accepted 8 August 2011)

#### 1. はじめに

##### 1.1. 温室効果気体

全球的な環境変化による温暖化が大きな問題となっている。二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) は最も重要な人為起源の温室効果気体である。大気中の CO<sub>2</sub> 濃度は 1750 年以前では約 280 ppm であるのに対し、1999 年には 367 ppm にまで増加した。近年では、年間排出量が 1970 年から 2004 年の間に 80% 増加した。大気中の CO<sub>2</sub> 濃度上昇の主な原因は化石燃料の使用であり、土地利用変化も重要な要因とされている [IPCC, 2007]。しかし、単純に大気中の CO<sub>2</sub> 濃度が増加しているわけではなく、海洋と陸上生命圏の CO<sub>2</sub> 吸収量の変化も影響している。また、海洋は大気中の CO<sub>2</sub> 濃度を支配する炭素リザーバーである。しかし、それらの炭素リザーバーが現在どの程度大気と CO<sub>2</sub> を交換・吸収しているのか、また、CO<sub>2</sub> 吸収量が将来どの程度変化していくのかについては不明な点が多い [井上ら, 2004]。

大気中のメタン (CH<sub>4</sub>) 濃度は、工業化以前の約 715 ppb から、1990 年代のはじめには 1,732 ppb に増加し、2005 年には 1,774 ppb となった。CH<sub>4</sub> 濃度の増加は主として農業や化石燃料の使用といった人間活動による可能性が非常に高い [IPCC, 2007]。

CH<sub>4</sub> は一般に還元環境下で CH<sub>4</sub> 生成細菌の働きにより、酢酸や CO<sub>2</sub>、水素などの基質から生成されるが、それらの基質のもとになる有機物の底泥への負荷量が水域ごとに大きく異なることがあげられる。また、季節や気候地理条件等によって大きく異なる可能性がある。したがって CH<sub>4</sub> の放出量を正確に見積もるためには、様々な水域について細かな調査を行う必要がある [Nakamura et al., 1994]。

一酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O) 濃度は、工業化以前の値である約 270 ppb から、2005 年には 319 ppb に増加した。N<sub>2</sub>O の増加速度は 1980 年以降ほぼ一定である。N<sub>2</sub>O の総排出量の 3 分の 1 以上は人為起源であり、主として農業からの排出による [IPCC, 2007]。N<sub>2</sub>O の生成過程は硝化・脱窒反応の副生成物、中間生成物として生成される。

##### 1.2. 流域環境

河川には汚染物質が投入されても回復する力を持っている。河川に流入した汚染物は希釈・拡散され、沈殿する。生活排水など有機物の汚染成分は微生物の分解によって無機化・無害化する。これは河川の自浄作用とよばれるが、その能力を超えてしまうような排水の流入は河川の汚染につながり、その影響は河口や沿岸にまで及ぶ場合がある [産業環境

<sup>1)</sup> 酪農学園大学環境システム学部生命環境学科環境地球化学研究室

Laboratory of Environmental Geochemistry, Department of Biosphere & Environmental Sciences, Faculty of Environment Systems, Rakuno Gakuen University, Ebetsu, Hokkaido 069-8501, Japan

<sup>2)</sup> 酪農学園大学大学院酪農学研究科酪農学専攻

Graduate school of Dairy Science, Rakuno Gakuen University, Ebetsu, Hokkaido 069-8501, Japan

<sup>3)</sup> 現在、酪農学園大学環境システム学部生命環境学科文部科学省大学教育推進プログラム

Present Address: Program for Promoting University Education Reform, Ministry of Education, Culture, Sports, Science & Technology in Japan, Department of Biosphere & Environmental Sciences, Faculty of Environment Systems, Rakuno Gakuen University, Ebetsu, Hokkaido 069-8501, Japan

<sup>4)</sup> 現在、盛岡市子ども科学館

Present Address: Morioka Childrens Museum of science

<sup>5)</sup> 酪農学園大学農食環境学群環境共生学類環境地球化学研究室

Laboratory of Environmental Geochemistry, Department of Environmental & symbiotic Science, College of Agriculture, Food and Environment Sciences, Rakuno Gakuen University, Ebetsu, Hokkaido 069-8501, Japan

管理協会, 1998]。特に畜産活動が盛んな地域では、家畜の排泄物の処理が十分に行われていないと、様々な物質が河川に流出している可能性も高いと考えられ、河川水の富栄養化や温室効果に少なからず寄与していると予測されるため、正確な見積りが必要である[吉田ら, 2009]。また、河口域は河川の汚染による影響が最も出やすい流域である。水深が浅いために、分解しきれなかった有機物が沈降する。沿岸域は外洋と比較すると陸域からの河川などによる栄養塩類の流入や底泥からの栄養塩類の回帰のしやすさから生産性が極めて高く、さらに水深が浅いことから、生産された有機物はかなりの割合で沈降途中での分解を受けずに底泥へ沈降する [Takeshi *et al.*, 1994]。

### 1.3. 炭素循環

炭素 (C) は生物体を構成する有機物の骨格をなす最重要元素で、生物体乾燥重量の 50% を占める。炭素は大気中に約 380 ppm の  $\text{CO}_2$  として存在し、水中へ相平衡をなして炭酸イオン ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) や重炭酸イオン ( $\text{HCO}_3^-$ ) となって溶解する。これを独立栄養生物が取り込む (炭素同化) が水中の生態系に取り込まれる唯一の無機炭素源である。炭素同化を行うのは、そのためのエネルギーを光から得る光合成生物と、無機化合物の酸化によって得る化学合成生物である [産業環境管理協会, 1998]。また、 $\text{CH}_4$  も炭素循環の一部を構成する物質であり、正確な炭素循環を見積もるためには  $\text{CH}_4$  と  $\text{CO}_2$  の動態を詳細に把握する必要がある。

### 1.4. 目的

窪田ら [2010] によると、酪農等の農業地帯では  $\text{CH}_4$  濃度が高く、同様に高濃度の  $\text{N}_2\text{O}$  も観測されている [青木, 2009]。溶存無機炭素 (Dissolved Inorganic Carbon: DIC) は有機炭素などが分解されて発生する  $\text{CO}_2$  であり、海洋では最も大きな炭酸系物質である。DIC の一部が  $\text{CO}_2$  として大気に放出されており、そのため炭素循環を評価するためには DIC の正確な測定が必要不可欠である [Fahrner *et al.*, 2008]。そこで本研究では農業地帯を流れる河川がその河口・沿岸環境に影響を与えると考え、北海道浜頓別町の頓別川、河口域、オホーツク海沿岸域にて DIC 濃度および  $\text{CH}_4$  濃度、 $\text{N}_2\text{O}$  濃度を測定して 3 大温室効果気体フラックスを見積もることで酪農などの土地利用によりどのような影響があるか、更に  $\text{CO}_2$  と  $\text{CH}_4$  を用いて流域生態系における炭素循環の把握をすることを目的とした。

## 2. 方法

### 2.1. 観測

2010 年 8 月から 10 月の計 4 回、北海道枝幸郡浜頓別町の頓別川水系河川 7 測点、豊寒別川 3 測点、及沿岸海洋 3 測点で観測を行った (図 1)。また、図 2 は河口、沿岸域における採水層を表し、深さの詳細を表 1 に示す。バケツを用いて表面水を採水し、河口、沿岸域では水表面採水以外はニスキン採水器を用いた [吉田ら, 2009]。

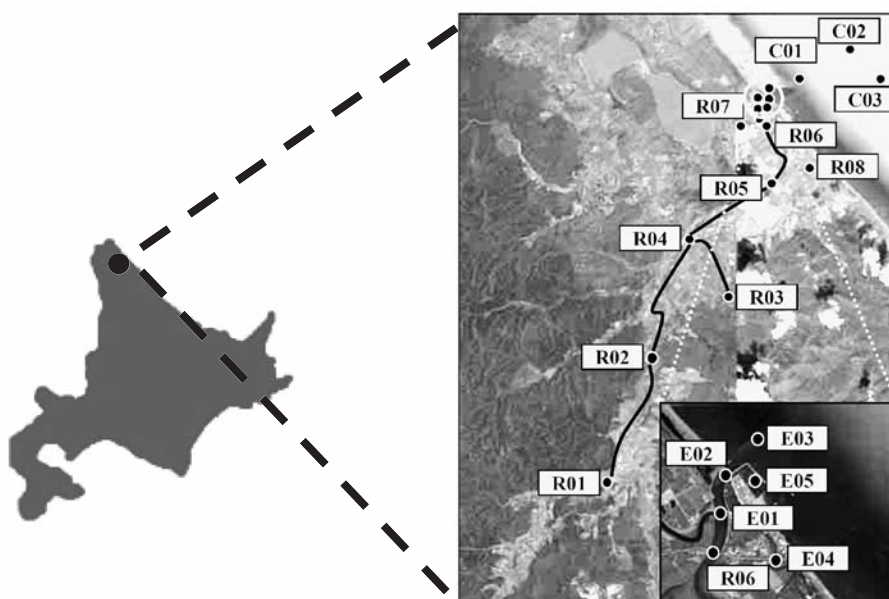


図 1. 浜頓別における河川、河口、沿岸域の測点。

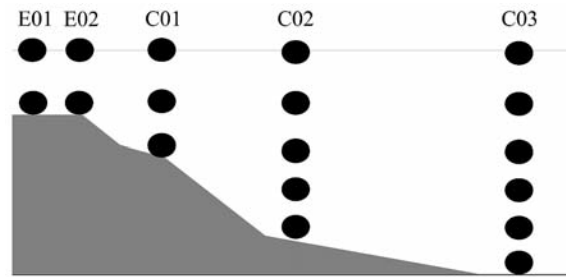


図 2. 河口、沿岸域の観測地点における採水層。

表 1. 河口域および沿岸域の観測地点における採水層

水域	stn.	Depth (m)				
河口域	E01	0	2			
	E02	0	2			
	E03	0	5	7.5		
沿岸域	C01	0	5	9.7		
	C02	0	5	10	20	24
	C03	0	5	10	20	24

## 2.2. 分析方法

### 2.2.1. DIC

CO<sub>2</sub> が水と反応すると水分子と結合して炭酸 (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) になる。この酸はすぐに重炭酸イオン (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) となり、炭酸イオン (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) となる。これらが DIC である。DIC は全炭酸、溶存 CO<sub>2</sub> ともいわれており、次式のように表すことができる [Gatusso et al., 1995]。

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

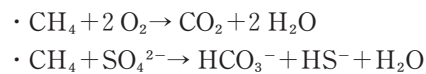
DIC 測定用試料は、250 mL バイアル瓶を 2 回共洗いした後、空気に触れないように 2 倍量オーバーフローをさて分取し、生物活動停止のため直ちに飽和塩化水銀 (II) 溶液を 40 μL 加え [Fukushima et al., 1995], ゴムキャップとアルミシールで密封し、冷暗所にて保存した。試料水を研究室に持ちかえった後、100 mL の炭素瓶に 2 倍量オーバーフローをさせ、試料水が 100 mL になるように蓋をする。炭素瓶の蓋をとり、全アルカリ度滴定装置 (KIMOTO, ATT-05) を用いて分析を行った。DIC 分析にはオープンセル法とクローズドセル法があり [Okamura et al., 2010], オープンセル法は DIC の影響を受けずに全アルカリ度 (TA) を計るのに対し、クローズドセル法は試料水中の CO<sub>2</sub> 量を測ることが出来る。本研究では溶存無機炭素をみるため、クローズドセル法を用いた。

### 2.2.2. CH<sub>4</sub>

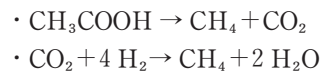
CH<sub>4</sub> の濃度変化は以下の反応が考えられる

[Kameyama et al., 2005]。

### CH<sub>4</sub> 酸化反応



### CH<sub>4</sub> 生成反応



このように CH<sub>4</sub> の酸化反応と生成過程では CO<sub>2</sub> が深く関わっている。溶存 CH<sub>4</sub> 測定試料の採水方法は 30 mL バイアル瓶を、2 回共洗いした後、2 倍量オーバーフローをさせて分取し、直ちに飽和塩化水銀 (II) 溶液を 20 μL 加え [Tilbrook and Karl, 1995; Yoshida et al., 2004], ゴムキャップとアルミシールで密封し、冷暗所にて保存した。試料水を研究室に持ちかえり脱気・精製し、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフを用いて溶存 CH<sub>4</sub> 濃度を分析した [Yoshida et al., 2004]。

### 2.2.3. 溶存酸素 (DO)

溶存酸素 (Dissolved Oxygen: DO) 試料は 100 mL の DO 瓶を 2 回共洗いし、空気が入らないように 2 倍量オーバーフローした後、I 液 (硫酸マンガン溶液: MnSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O) と II 液 (ヨウ化ナトリウム・水酸化ナトリウム混合液: NaI · NaOH) を順に 1 mL ずつ加えた。フタをし、20 回ほど振り DO を固定させ、光に当たらないように保管した。分析方法は Winkler 法を用いた DO 滴定装置 (KIMOTO, DOT-05) を使用した。5 M 硫酸を加え、スターラーチップをいれて ~0.14 M のチオ硫酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O) を滴下して測定した。河川では DO メーター (METTLER TOLEDO · SG6-ELK) を用いた。校正方法は 1 点校正法で、電極の先を空気にふれさせた状態にしておき、安定したところで校正した。試料水はデュラン瓶を 2 回共洗いし、2 倍量オーバーフローさせて DO メーターの先端を入

れ、安定した時の値を用いた。

#### 2.2.4. 化学的酸素要求量 (COD)

化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand: COD) は試料水に強力な酸化剤を滴下し、消費される酸化剤の量を求めて、それに対応した酸素量に換算する方法で、試料水の被酸化性物質の目安となる。主に被酸化性物質は有機物であり、相対的な有機物量として見られている [日本分析化学北海道支部, 2005]。

COD の分析方法は過マンガン酸カリウム酸性法 (KMnO<sub>4</sub>) を用いた。試料水 50 mL とイオン交換水 50 mL とあわせて 100 mL とした。一部、この方法では検出限界がある測点では試料水 30 mL とイオン交換水 70 mL とした。試料水とイオン交換水をあわせた後、硝酸銀 (20 w/v%) 溶液 5 mL、硫酸 (1 + 2) 10 mL を加える。沸騰水中に 30 分加熱した後、~12.5 mM のシュウ酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 溶液を 10 mL 加えよく混ぜ、5 mM KMnO<sub>4</sub> で滴定する。終点は無色から淡紅色になった部分である。

計算方法は次式を用いた。

$$\text{COD}(\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}) = f \times 0.2 \times (a - b) \times \frac{1000}{V}$$

$f$ : ファクター

$a$ : 試料水  $V$  mL を用いた場合に滴下した 5 mM 過マンガン酸カリウム量 (mL)

$b$ : ブランクに滴下した過マンガン酸カリウムの平均量 (mL)

$V$ : 使用した試料水の量 (mL)

5 mM KMnO<sub>4</sub> のファクター計算は以下のように行う。イオン交換水 100 mL を 300 mL の三角フラスコに取り、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 + 2) 10 mL、12.5 mM Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 標準液 10 mL を加え 60~80°C に加熱する。5 mM KMnO<sub>4</sub> 溶液で測定し、溶液が無色からわずかに淡紅色になった点を終点とする。測定に  $c$  mL を要したとするとファクターは次式のようになる。

$$f = \frac{10}{c}$$

$f$ : ファクター

$c$ : 5 mM KMnO<sub>4</sub> 滴下量 (mL)

#### 2.2.5. フラックス

フラックスは以下の式を用いた [Wanninkhof, 1992]。

$$F = K_w (C_w - C_a)$$

$F$ : 海、河川から大気へのフラックス

$K_w$ : 気体の移動速度

$C_w$ : 海水中溶存気体濃度

$C_a$ : 大気平衡濃度

気体の移動速度は以下のように計算する。

$$K_w = \frac{0.31v^2}{\sqrt{\frac{Sc}{660}}}$$

$v$ : 風速

$Sc$ : シュミットナンバー

シュミットナンバーは物質によって異なり、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> および N<sub>2</sub>O それぞれの  $Sc$  を算出する。

$$Sc = A - Bt + Ct^2 - Dt^3$$

$t$ : 温度 (°C)

$A, B, C, D$ : 表 2 参照

CO<sub>2</sub> における大気平衡濃度は以下の式から計算した [Weiss, 1974]。

$$\ln K_0 = A_1 + A_2 \left[ \frac{100}{T} \right] + A_3 \ln \frac{T}{100} + S \left\{ B_1 + \frac{T}{100} B_2 + \left[ \frac{T}{100} \right]^2 B_3 \right\}$$

$A_1$ : -60.2409

$A_2$ : 93.4517

$A_3$ : 23.3585

$B_1$ : 0.023517

$B_2$ : -0.023656

$B_3$ : 0.0047036

$T$ : 絶対温度 (K)

$S$ : 塩分

CH<sub>4</sub> の大気平衡濃度は以下の式を使用した

表 2. 気体別の A から D の値

気体	A	B	C	D
	Sea Water			
CO <sub>2</sub>	2073.1	125.62	3.6276	0.043219
CH <sub>4</sub>	2039.2	120.31	4.7364	0.059431
N <sub>2</sub> O	2301.1	151.1	4.7364	0.059431
	Fresh Water			
CO <sub>2</sub>	1911.1	118.11	3.4527	0.04132
CH <sub>4</sub>	1897.8	114.28	3.2902	0.039061
N <sub>2</sub> O	2055.6	137.11	4.3173	0.05435

[Wiesenburg and Guinasso, 1979]。

$$\ln C_a = \ln f_c + A_1 + A_2 \frac{100}{T} + A_3 \ln \frac{T}{100} + A_4 \frac{T}{100} + S \left\{ B_1 + \frac{T}{100} B_2 + \left( \frac{T}{100} \right)^2 B_3 \right\}$$

式中の  $A, B$  は定数は以下。

$$\begin{aligned} A_1 &= -417.5053 \\ A_2 &= 599.8626 \\ A_3 &= 380.3636 \\ A_4 &= -62.0764 \\ B_1 &= -0.064236 \\ B_2 &= 0.034980 \\ B_3 &= -0.0052732 \end{aligned}$$

関数  $F$  ( $\text{mol kg}^{-1} \text{atm}^{-1}$ ) は、温度と塩分に依存する物質に固有の値で算出する [Weiss, 1974]。

$$\ln F = A_1 + A_2 \frac{100}{T} + A_3 \ln \frac{T}{100} + A_4 \left( \frac{T}{100} \right)^2 + S \left\{ B_1 + \frac{T}{100} B_2 + \left( \frac{T}{100} \right)^2 B_3 \right\}$$

$$\begin{aligned} A_1 &: -168.2459 \\ A_2 &: 226.0894 \\ A_3 &: 93.2817 \\ A_4 &: -1.48693 \\ B_1 &: -0.060361 \\ B_2 &: 0.033765 \\ B_3 &: -0.0051862 \\ T &: \text{絶対温度 (K)} \\ S &: \text{塩分} \end{aligned}$$

### 3. 結果と考察

それぞれ項目ごとの結果を示す。

#### 3.1. 化学的酸素要求量 (COD)

COD は有機物の指標として用いられる。頓別川における COD の結果である。R06-07 が比較的に高い結果となった。R06 (浜頓別橋) は下流に下りながら増加したと考えられる。R07 の上流ではクッチャロ湖がある。このクッチャロ湖では渡り鳥が多く飛来し、それらの糞の蓄積や活動により有機物が増加したとされている [吉田ら, 2010]。

#### 3.2. DO

頓別川及び豊寒別川における DO 濃度を図 5-6 に示す。DO の値は徐々に減少している。特に 9 月 30

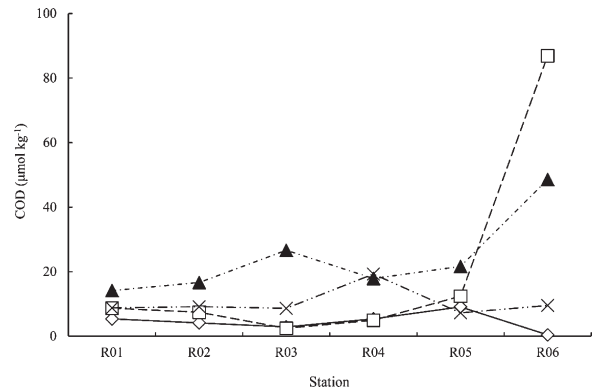


図 3. 8 月 6 日 (◇), 8 月 29 日 (□), 9 月 30 日 (▲), 10 月 29 日 (×) における COD。

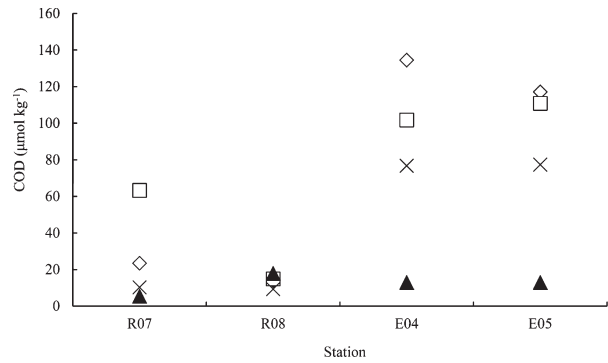


図 4. 豊寒別川における COD。

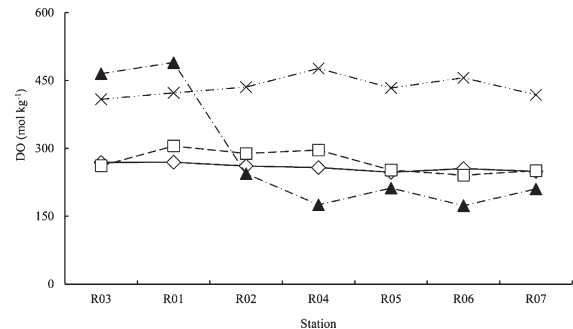


図 5. 頓別川における DO 濃度。

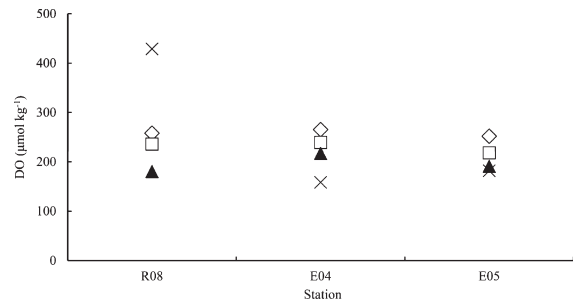


図 6. 豊寒別川における DO 濃度。

日 (▲) では他の月と比べ減少していることが分かる。大きな変動は見られなかったが、10月29日(×)のR08では他の測点と比べ高い値となった。

### 3.3. 温室効果気体濃度

温室効果気体の濃度を示した図である。DICは下流に下るに従って増加する傾向があった。DICはR05まで増加していた。R06の急激な変化は沿岸域の海水の混同によるものと考えられる。一般的な海水は $\sim 2200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ で存在するといわれており、その海水が河川に流入したためR06ではやや高い濃度が出たと示唆される。

過去の研究では $\text{CH}_4$ と $\text{N}_2\text{O}$ は河川で生成され、河川から河口・沿岸に行くにつれ希釈される[荻木, 2009]。 $\text{CH}_4$ はR04で急激に増加し、R06まで減少していることがわかる。R04の急激な増加については不明であるが、先行研究と同様に河川下流では希

積されている。 $\text{N}_2\text{O}$ は変化が小さくR06までに減少している。R02の増加は下水処理場の処理が不十分のために増加したとされている[荻木, 2009]。また、 $\text{N}_2\text{O}$ も下流で減少していることがわかる。このように河口、沿岸へは温室効果気体が流れ込む前に河川で希釈され、 $\text{CH}_4$ のように大気へ放出され減少する[窪田, 2010]。温室効果気体の動態と炭素循環を知る上で河川におけるフラックスの見積もりをする必要がある。

### 3.4. 温室効果気体フラックス

温室効果気体のフラックスを図8に示した。 $\text{CO}_2$ フラックスはDIC濃度から算出した。 $\text{CO}_2$ フラックスは最もR05で高い値となった。DICの濃度(図7)は徐々に増加し、R04で高い濃度になっていた。R05で大気中に $\text{CO}_2$ が放出されて濃度が低くなっていると示唆される。R06では最も高い濃度になっているが、大気への放出はR05に比べ低くなっている。R05はR06に比べ $\text{CO}_2$ の放出される地点であ

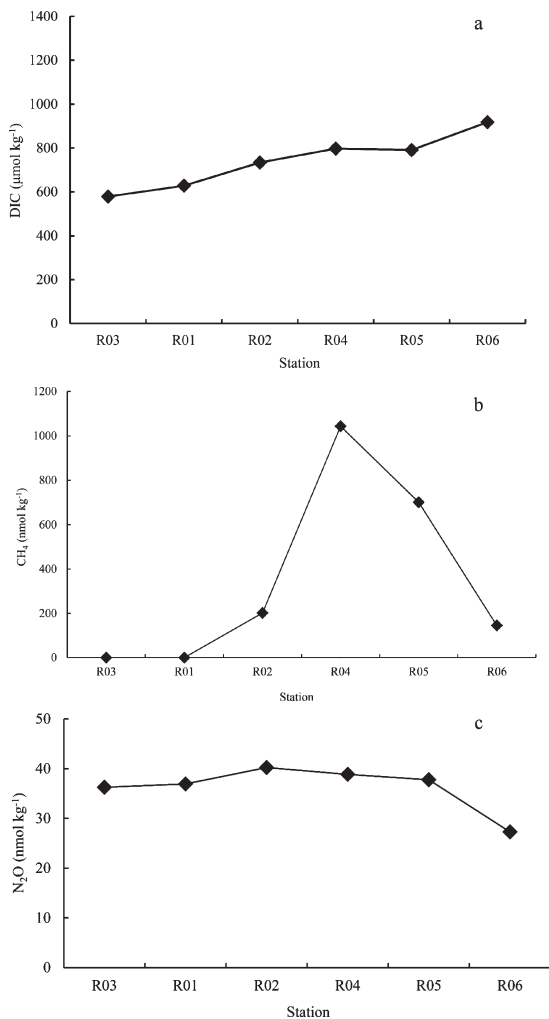


図7. 河川における(a)年平均DIC, (b)年平均 $\text{CH}_4$ 濃度, (c)年平均 $\text{N}_2\text{O}$ .

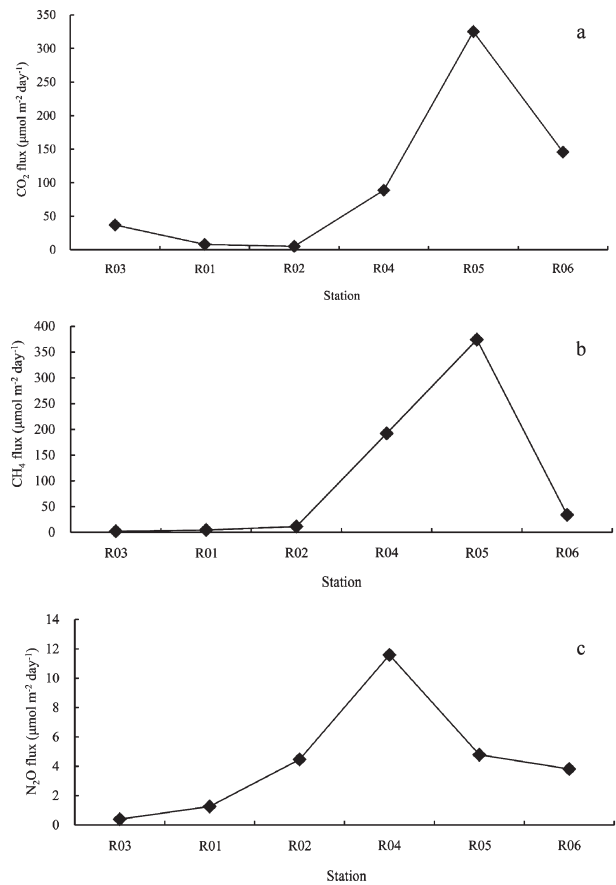


図8. 河川における(a)年平均 $\text{CO}_2$ フラックス, (b)年平均 $\text{CH}_4$ フラックス, (c)年平均 $\text{N}_2\text{O}$ フラックスを表した図である。

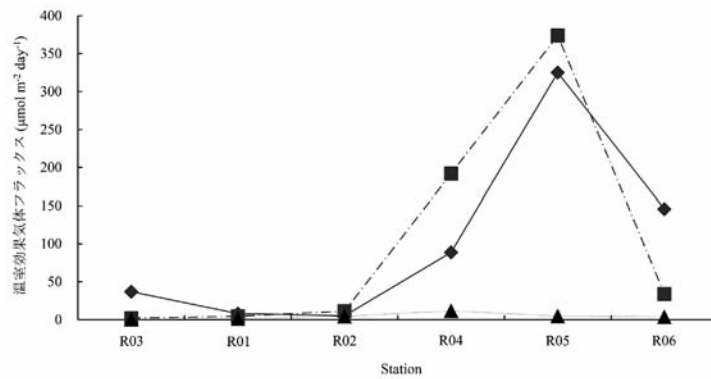


図 9. 河川における CO<sub>2</sub> (◆), CH<sub>4</sub> (■), N<sub>2</sub>O (▲) のフラックス。

ることが分かった。

CH<sub>4</sub> フラックスを見ると、最も高い濃度で存在した R04 と R05 での放出が高かった。R04 は生成と同時に放出をしており、R05 が河川で生成されたほとんどの CH<sub>4</sub> 放出している。このことから他の測点と比較すると R05 は CO<sub>2</sub> を排出されやすい環境下であると示唆された。年平均でみると R05 は他の測点と比べ、CO<sub>2</sub> が出やすい環境下であることが分かる。R04 で高濃度の CH<sub>4</sub> がみられ、フラックスも高い値が出ている。R05 では CH<sub>4</sub> 濃度が低くなっているが、フラックスが高くなっていることから大気への放出が示唆された。その後、R06 までの過程で希釈されている。2009 年の年平均 N<sub>2</sub>O 濃度の結果である[青木, 2009]。この濃度の結果からフラックスを計算し求めたものが図 8 である。著しい濃度変化はみられなかったが、河川下流までの過程で希釈

されていることがわかる。しかし、フラックスの変化を見ると、R04 で高い値が見られた。このことから、R04 では N<sub>2</sub>O が大気に一部放出されている。

大気へ放出されているのは CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O の順になった。気体の温室効果能はそれぞれ異なり、CH<sub>4</sub> は CO<sub>2</sub> を 1 とすると 1 分子当たり約 25 倍の温室効果を与え [IPCC, 2007], N<sub>2</sub>O は 1 分子当たり CO<sub>2</sub> の 300 倍、CH<sub>4</sub> の 10 倍の温室効果もある [Crutzen et al., 1970] といわれている。これらを踏まえると、N<sub>2</sub>O と CH<sub>4</sub> が同じくらいで、他の 2 つに比べ CO<sub>2</sub> が温室効果の寄与は低かった。河川での N<sub>2</sub>O の放出は少なかったが温暖化への寄与を示唆すると最も影響がある物質である。

### 3.5. 炭素循環

図 10 は炭素循環を示した図である。微生物が DO

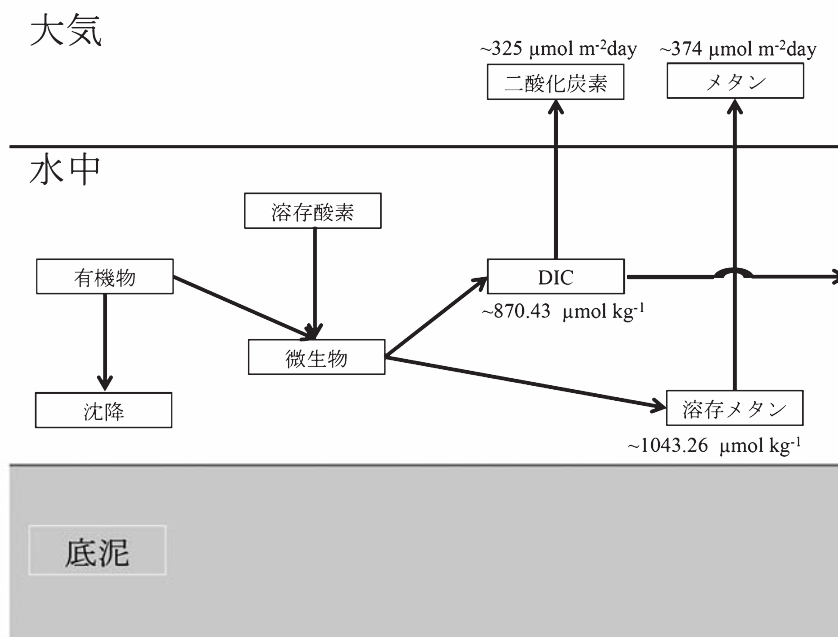


図 10. 観測域における炭素循環。

を用いて DIC や溶存 CH<sub>4</sub> を生成する。CH<sub>4</sub> は DO が少ない還元環境下において CH<sub>4</sub> 生成菌が有機物を分解し CH<sub>4</sub> が生成される。水中では DIC は ~870 μmol kg<sup>-1</sup>, 溶存 CH<sub>4</sub> は ~1043 μmol kg<sup>-1</sup> であった。このうち大気への放出量を示すフラックスは CO<sub>2</sub> が ~325 μmol m<sup>-2</sup> day, CH<sub>4</sub> が ~374 μmol m<sup>-2</sup> day となり, 残りの DIC, 溶存 CH<sub>4</sub> は沿岸へ流れ込んでいる。CH<sub>4</sub> の生成過程は酢酸の分解と CO<sub>2</sub> から生成され, 分解過程では CH<sub>4</sub> が DO を用いて分解され CO<sub>2</sub> を発生させる。この生成過程と分解過程においてどれだけの CO<sub>2</sub> が CH<sub>4</sub> になり, CH<sub>4</sub> が分解され CO<sub>2</sub> になったのか不明であり, より詳しく調べる必要がある。

#### 4. 結 論

三大温室効果気体の結果から最も影響を与えているのは CH<sub>4</sub> であり, 次に N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> であった。CH<sub>4</sub> のフラックスは CO<sub>2</sub> と同じくらい放出されていたが, N<sub>2</sub>O は小さな値ではあるが, 温暖化への寄与が大きい。N<sub>2</sub>O の生成原因は農業とされている [IPCC, 2007]。この地域では酪農業が盛んであり, その排水が河川に流入したと考えられる。CO<sub>2</sub> は他の温室効果気体と比較しても生物活動などで生成されやすい物質であり, 多く存在していたが温暖化寄与は低かった。また, CH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> の結果から化学的な炭素循環を示した。大気へ放出されなかった CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> は河川を通じて河口, 沿岸へと流れていく。しかし, 実際は R04-05 で大気へ放出され, 希釈されて沿岸域に行く前に濃度は低くなる。沿岸域への影響は低くなるが河川での高濃度の CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の生成と大気への放出についての原因を調査する必要がある。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり, 研究活動や卒業論文のご指導をくださった環境地球化学研究室の吉田磨准教授には心より深く感謝いたします。

頓別漁協協同組合の方々には沿岸域での採水のご協力して頂いたことに深く感謝しております。心から御礼申し上げます。水質化学研究質の中谷暢丈准教授には測定器具を提供して頂きました。心より感謝申し上げます。環境地球化学研究室の先輩である今井翔さん, 窪田千穂さん, 安藤達哉さんには数々のご指導と観測へのご協力や分析など多方面からお世話になりました。心より感謝申し上げます。環境地球化学研究室の同輩ならびに後輩には現場観測と分析, 研究室活動でお世話になりました。心から感

謝申し上げます。

また, 本稿の改訂に際し貴重なコメントを頂きました 2 名の校閲者に深く感謝致します。

#### 参考文献

- 青木哲雄(2009), 酪農活動による河川, 河口域, オホーツク海沿岸域の環境変動と温室効果気体の動態に関する研究, 酪農学園大学環境システム学部生命環境学科卒業論文.
- Crutzen, P.J. (1970), The influence of nitrous oxygen on the atmospheric ozone content. *Quar. J.R. Meteor. Soc.*, 96, 320-325.
- 井上久幸, 石井雅男, 河野 健, 村田昌彦 (2004), 赤道太平洋における炭酸系の分布と変動—大気・海洋間の CO<sub>2</sub> フラックス—, *地球環境*, 9 (2), 153-160.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (2007), Summary for Policymakers, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*, edited by Solomon, S. et al., Cambridge Univ. Press, New York.
- Fukushima, Takehiko and Kazuo Matsushige and R.S.J Weisburd (1995), Estimation of rates of primary production, respiration and gas exchange with continuously measured DO and pH date, *水環境学会誌* 第18巻 第4号 279-289
- Gatuuso, J.P., M. Pichon and M. Frankignoulle (1995), Biological control of air-sea CO<sub>2</sub> fluxes: effect of photosynthetic and calcifying organisms and ecosystems, *Mar. Ecol. prog.*, 129. 307. 312l.
- Kameyama, S., U. Tsunogai, T. Gamo, and J. Zhang, M. Suzuki, and Y. Koyama (2005), 溶存メタンを指標に用いた富山湾海底湧出域地下水の地球化学的研究, *Chikyukagaku (Geochemistry)* 39, 131-140.
- 窪田千穂, 河島弘幸, 土屋 愛, 吉田 磨, (2010), 農業地帯を流れる河川とその河口・沿岸におけるメタンの動態, *J. Rakuno Gakuen Univ.*, 35(1), 133-122.
- Nakamura, T., Y. Nojiri, A. Otsuki, and S. Hashimoto (1994), 東京湾海水中のメタン濃度とその変動, *Chikyukagaku (Geochemistry)* 28, 47-57.
- 日本分析化学北海道支部編(2005), 水の分析 第5版, edited by 日本分析化学北海道支部, 京都.



- Okamura, K., H. Kimoto, and T. Kimoto (2010), Open-cell Titration of Seawater for Alkalinity Measurements by Colorimetry Using Bromophenol Blue Combined with a Non-linear Least-squares Method, *Analytical Sciences*.
- 大塚 保(2010), 海洋学, 東京大学海洋研究所, 東海大学出版会.
- 大類壮央(2009), 準閉鎖系湖沼クッチャロ湖及び周辺河川の環境と温暖化への寄与に関する研究, 酪農学園大学環境システム学部生命環境学科卒業論文.
- 産業環境管理協会 (1998), 水質汚濁対策の基礎知識, 環境保全対策研究会, 産業管理協会.
- Tilbrook, B.D. and D.M. Karl (1995), Methane sources, distributions and sinks from California coastal waters to the oligotrophic North Pacific gyre, *Mar. Chem.*, 49, 51-64.
- Wanninkhof, R. (1992), Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.* 97, 7373-7382.
- Weiss, R.F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater: The solubility of a NON-IDEAL gas. *Mar. Chem.*, 2: 203-215.
- Weiss, R.F. and B.A. Price (1974), Nitros oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.*, 8: 347-359.
- Yoshida, O.H., Y. Inoue, S. Watanabe, S. Noriki, and M. Wakatuchi (2004), Methane in the western part of the Sea of Okhotsk in 1998-2000, *J. Geophys. Res.*, 109, C09S12. doi: 10.1029/2003JC001910.
- 吉田 磨, 今井 翔, 窪田千穂, 林えれな, 藤原沙弥香, 河島弘幸, 土屋 愛(2009), 環境地球化学で生命圏の環境を科学する, 一加藤勲教授退職記念論文文集 35年間の酪農学園に感謝して一, 191-227.

#### Abstract

We measured the dissolved inorganic carbon (DIC), dissolved methane (CH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) in the stream, estuary and coast of a river running through the dairy land. The greenhouse gas concentrations observed the spatial variation. From these concentrations, we calculated the air-water greenhouse gas fluxes. Result of the greenhouse gas fluxes was higher in the river than in the estuary or the coastal. The fluxes of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O were 374 μmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>, 325 μmol m<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup> and 11 μmol Results suggest that fluxes of CH<sub>4</sub> is the highest, and N<sub>2</sub>O the lowest, the estimated contribution of N<sub>2</sub>O, by their global warming potential, was much more than that of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>.

Using results of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations and fluxes, we could estimate the carbon cycle quantitatively, such as we could understood cycle production and consumption of the CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>.