

## 農業地帯を流れる河川とその河口・沿岸海洋におけるメタンの動態

窪田千穂<sup>1,2)</sup>・河島弘幸<sup>1,3)</sup>・土屋愛<sup>1)</sup>・吉田磨<sup>1,2)</sup>

Dynamics of methane in watersheds with farmlands and coastal marine environments

Chiho KUBOTA<sup>1,2)</sup>, Hiroyuki KAWASHIMA<sup>1,3)</sup>, Ai TSUCHIYA<sup>1)</sup> and Osamu YOSHIDA<sup>1,2)</sup>  
(Accepted 22 July 2010)

### 1. はじめに

河川流域における農業的土地利用は、水循環はもとより、さまざまな物質循環にも影響を及ぼし、様々な物質を下流へ流送させるため、河川下流から沿岸海域までをも含む広い範囲に影響を及ぼす可能性がある。農業地域における水質保全問題に関する報告は、大村 [1994] による堆肥場・農耕地から河川への栄養塩類の流出特性に関するものや、井上ら [2000] の畑作・畜産を主とした複合型土地利用の農業流域河川の水質特性に関するものなどがある。

また、酪農などの農業活動による水系への栄養塩負荷は、硝酸塩などの窒素汚染が代表的であり、集水域の牛の飼育密度と河川中の窒素濃度との間に正の相関関係があるという志村ら [1997] の報告もある。

本研究地の浜頓別町は宗谷支庁南部に位置し、漁業と農業が盛んで、1955年(昭和30年)から乳牛増産政策を掲げ、2007年12月現在では6,973頭の乳牛が飼育されている。地形はほぼ平坦でクッチャロ湖を囲み、南東及び南西は山岳に囲まれている。町の中心部を南西から北東に頓別川が流れ、オホーツク海に注ぎ、頓別川には大小の支流が注ぎ、その流域は農業用地となっている。

全球の大気中メタン(CH<sub>4</sub>)濃度は産業革命以降、急激に増加しており、一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)と同様、対流圏の温暖化に寄与し、海洋、湖、湿地、水田、シロアリ、反芻動物の胃などが供給源として知られている [Intergovernmental

Panel on Climate Change (IPCC), 2007]。

海洋はメタン供給源の一つであり、全球的な大気海洋間のメタン収支は、外洋のみの場合では0.4-0.8 Tg yr<sup>-1</sup> [Bates et al., 1996; Kelly and Jeffrey, 2002]、沿岸域を含めた場合では11-18 Tg yr<sup>-1</sup> [Bange et al., 1994] とされている。しかし時空間的変動が大きく、海洋中の鉛直分布や生成消滅機構など未解明な部分が多く更なる解明が必要とされている。また、これらの見積もりには不確実性が残されているため、大気中メタンに対する海洋の供給源としての役割は小さいと考えられているが、正確な寄与は明らかになっていない。そのため、より詳細に観測する必要がある。

海洋メタンの起源は、熱分解起源のメタン、メタン生成細菌により生成される生物起源のメタンなどがある [e.g., Oremland, 1979; Whiticar et al., 1986; Cicerone and Oremland, 1988; Welhan, 1988; Karl and Tilbrook 1994; de Angelis et al., 1994; Charlou et al., 1998]。

また、河口や沿岸域といった生物生産的な地域は全海洋の16%の面積しかないが、海洋全体から放出されるメタンの約75%を占めている [Bange et al., 1994] といわれ、全球物質循環の中で重要な役割を果たしている [Wollast, 1998]。そのため、河口・沿岸域は非常に重要な海域である。

本研究では、酪農由来物質が河川・河口・沿岸にどう影響しているのかを物質循環の面からとらえ、メタンの動態および海洋-大気フラックスを見積もり、その空間的特徴を明らかにすることを目的とし

<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修士課程

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

<sup>3)</sup> 北海道教育大学大学院教育学研究科教科教育専攻

Science Education, Subjects Education, Graduate School of Education, Hokkaido University of Education, Hakodate, Hokkaido 040-8567, Japan

た。

## 2. 方法

### 2.1 観測及び採水方法

2008年7月から10月にかけて北海道浜頓別町及び中頓別町を流れる頓別川水系（頓別川、兵知安川、宇曾丹川、クッチャロ川）の河川7地点（Station R01-07）、その河口3地点（Stn. E01-03）、豊寒別川2地点（Stn. E04-05）、及び沿岸海洋3地点（Stn. C01-03）で観測を行った（図1）。頓別川はStn. R02-06の間で酪農業が広がっており、豊寒別川とは合流することなく、オホーツク海へと流れている。

試料は、表層水では10Lポリバケツを、その他の層は2.5Lニスキン採水器を用いて採取した。ニス

キン採水器を用いた採水層の詳細は図2に示し、Stn. R01-07, E04, E05は表面採水のみを行った。

溶存酸素 (DO) [Knap et al., 1996], CH<sub>4</sub> 濃度 [Yoshida et al., 2004], 栄養塩（硝酸塩・リン酸塩・ケイ酸塩）[海洋観測指針 第1部, 1999], アンモニウム塩 (KYORITSU CHEMICAL-CHECK Lab., Corp. ION SELECTIVE PACK TEST WAK-NH<sub>4</sub>), クロロフィル a (Chl. a) [Knap et al., 1996]を測定するための試料を採取し、サンプリング現場で水温・pH (METTLER TOLEDO Seven Go pH), 塩分 (Lutron YK-31SA), 風速・気温 (CUSTOM WS-01) を計測した [吉田ら, 2009]。

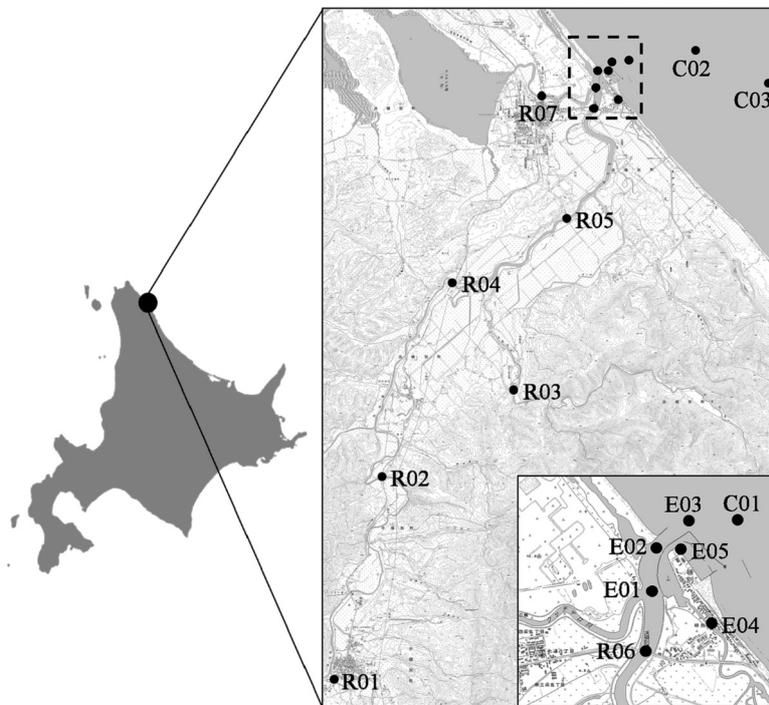


図1. 観測地と測点の位置 (●)。破線で囲った範囲は右下に拡大図を示している。

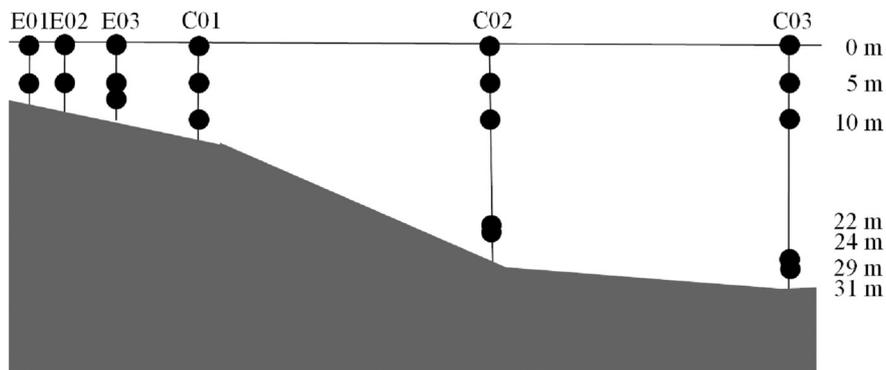


図2. Stn. E01-C03における採水層。

## 2.2 フラックスの見積り

大気へのフラックスの見積りには、以下の式を用いて計算した [Wanninkhof, 1992]。

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

$F$  : 大気-海洋フラックス

$K_w$  : 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

## 3. 結果・考察

人為的影響がほとんどない頓別川の支流である Stn. R03 を最上流地点として議論する。

## 3.1 河川における栄養塩類

Stn. R01-07 および Stn. E04-05 における 7 月から 10 月の硝酸塩 ( $\text{NO}_3$ ), アンモニウム塩 ( $\text{NH}_4$ ), リン酸塩 ( $\text{PO}_4$ ), ケイ酸塩 ( $\text{SiO}_2$ ) に季節的な変化は見られなかった (表 1)。そのため、傾向をとらえるために平均値を用いて、Stn. R01-06 及び Stn.

表 1. Stn. R01-07 及び E04-E05 における 7 月-10 月の硝酸塩, アンモニウム塩, リン酸塩, ケイ酸塩の結果。

date	Station	$\text{NO}_3$ ( $\mu\text{M}$ )	$\text{NH}_4$ ( $\mu\text{M}$ )	$\text{PO}_4$ ( $\mu\text{M}$ )	$\text{SiO}_2$ ( $\mu\text{M}$ )
2008/ 7/31	R03	1.64	ND	$6.46 \times 10^{-2}$	17.7
2008/ 7/31	R01	2.57	ND	$1.61 \times 10^{-2}$	20.7
2008/ 7/31	R02	2.29	ND	$1.29 \times 10^{-2}$	117
2008/ 7/31	R04	1.43	ND	$1.93 \times 10^{-2}$	22.1
2008/ 7/31	R05	2.79	ND	$1.93 \times 10^{-2}$	61.6
2008/ 7/31	R06	0.21	ND	$6.46 \times 10^{-2}$	91.6
2008/ 7/31	R07	$7.14 \times 10^{-2}$	ND	$6.78 \times 10^{-2}$	2.21
2008/ 7/31	E04	ND	ND	ND	ND
2008/ 7/31	E05	ND	ND	ND	ND
2008/ 8/22	R03	5.29	0	0.84	108
2008/ 8/22	R01	1.79	0	$3.55 \times 10^{-2}$	151
2008/ 8/22	R02	4.14	0	$8.72 \times 10^{-2}$	114
2008/ 8/22	R04	2.36	16.7	$4.52 \times 10^{-2}$	97.4
2008/ 8/22	R05	4.36	13.9	$9.69 \times 10^{-2}$	68.6
2008/ 8/22	R06	0	16.7	$3.55 \times 10^{-2}$	13.0
2008/ 8/22	R07	4.00	16.7	$4.20 \times 10^{-2}$	5.09
2008/ 8/22	E04	4.43	41.7	1.55	ND
2008/ 8/22	E05	4.36	27.8	1.32	37.7
2008/ 8/22	R03	1.07	16.7	$2.58 \times 10^{-2}$	83.2
2008/ 9/ 4	R01	1.86	19.4	$7.43 \times 10^{-2}$	108
2008/ 9/ 4	R02	$2.14 \times 10^{-2}$	22.2	2.71	127
2008/ 9/ 4	R04	$8.57 \times 10^{-2}$	16.7	$2.58 \times 10^{-2}$	106
2008/ 9/ 4	R05	3.07	22.2	$1.61 \times 10^{-2}$	110
2008/ 9/ 4	R06	1.93	11.1	$3.23 \times 10^{-2}$	138
2008/ 9/ 4	R07	$5.71 \times 10^{-2}$	16.7	$4.20 \times 10^{-2}$	4.13
2008/ 9/ 4	E04	5.50	27.8	1.29	33.4
2008/ 9/ 4	E05	2.00	22.2	$8.07 \times 10^{-2}$	21.2
2008/10/15	R03	$5.71 \times 10^{-2}$	ND	$2.26 \times 10^{-2}$	100
2008/10/15	R01	$9.29 \times 10^{-2}$	ND	$4.20 \times 10^{-2}$	138
2008/10/15	R02	1.86	ND	$5.81 \times 10^{-2}$	109
2008/10/15	R04	2.29	ND	$7.10 \times 10^{-2}$	138
2008/10/15	R05	3.14	ND	$6.78 \times 10^{-2}$	132
2008/10/15	R06	4.00	ND	$3.87 \times 10^{-2}$	59.0
2008/10/15	R07	3.21	ND	$6.46 \times 10^{-2}$	5.91
2008/10/15	E04	$7.14 \times 10^{-2}$	22.2	$6.78 \times 10^{-2}$	51.9
2008/10/15	E05	2.36	11.1	$6.78 \times 10^{-2}$	24.4

ND : (no data)

R07, E04, E05における表層の栄養塩の結果を図3に示した。硝酸塩、リン酸塩は低濃度で上流から下流まで推移し、大きな変化はみられなかった。ケイ酸塩はStn. R02を境に減少し、アンモニウム塩の濃度は、下流へいくほど8.3-23  $\mu\text{M}$ と増加傾向にあった(図3)。

Stn. R07, E04, E05の栄養塩類はStn. R01-06に比べ、ケイ酸塩が低く、アンモニウム塩が高い結果となった(図4)。

既存研究と比較すると、酪農の影響を受けている河川(千歳)では硝酸塩、アンモニウム塩の平均値はそれぞれ24, 2.1  $\mu\text{M}$ であり[大村・黒川, 1991], 知床半島東岸の酪農の影響を受ける河川と森林の中を流れる河川では、それぞれ40, 2.1  $\mu\text{M}$ 及び4.4, 3.6  $\mu\text{M}$ [岸ら, 2007]という報告がある。これらより、本研究河川におけるすべての測点は、酪農の影響を受けている河川よりもアンモニウム塩の濃度が高く、硝酸塩は森林河川と同程度、または森林河川の硝酸塩濃度よりも低かった。本研究地は、酪農を行っている土地と海までの距離が近く、海岸

から最も近い所では500 m程しか離れていないため、硝化する前に河川周辺から流入したアンモニウム塩が沿岸まで流れ出ていることを示唆している。

アンモニウム塩の流入の要因として、河川周辺の畜舎およびその周辺からの排水や放牧などが考えられ、Stn. R01-R06の間では下流まで増加傾向にある事から、下流まである一定量のアンモニウム塩が流入していると考えられる。またStn. R01-06におけるアンモニウム塩、リン酸塩の濃度よりも高い結果となったStn. E04, E05は、測点の周辺には民家や漁業関係施設が立ち並んでいるため農業以外の要因も考えられる。

### 3.2 河川水の流入による河口・沿岸域の挙動

Stn. E01-03及びStn. C01-C03における $\sigma_\theta$ 、クロロフィル*a*、ケイ酸塩、アンモニウム塩、硝酸塩、リン酸塩の7月から10月の鉛直断面分布を図5-8に示した。

河口沿岸域の栄養塩類などの物質が $\sigma_\theta$ の違いにより形成された水塊によって拡散していることは、

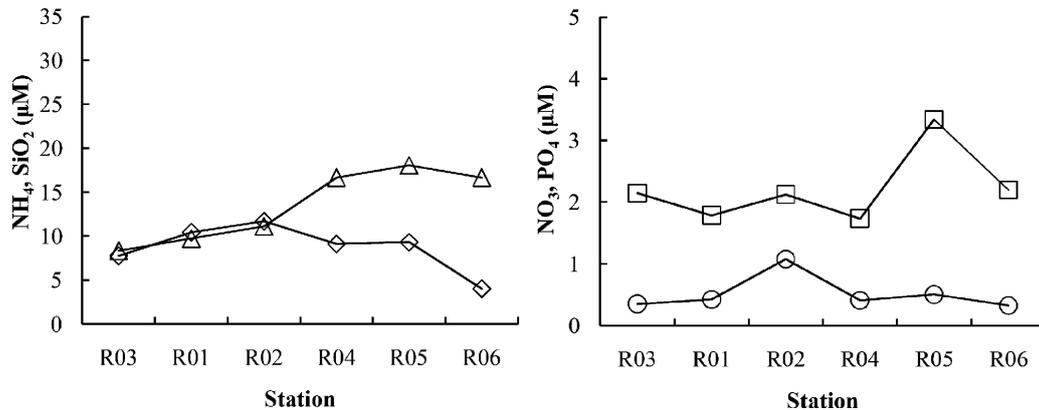


図3. Stn. R01-R06におけるアンモニウム塩(△), ケイ酸塩(◇), 硝酸塩(□), リン酸塩(○)の7月-10月の平均値。

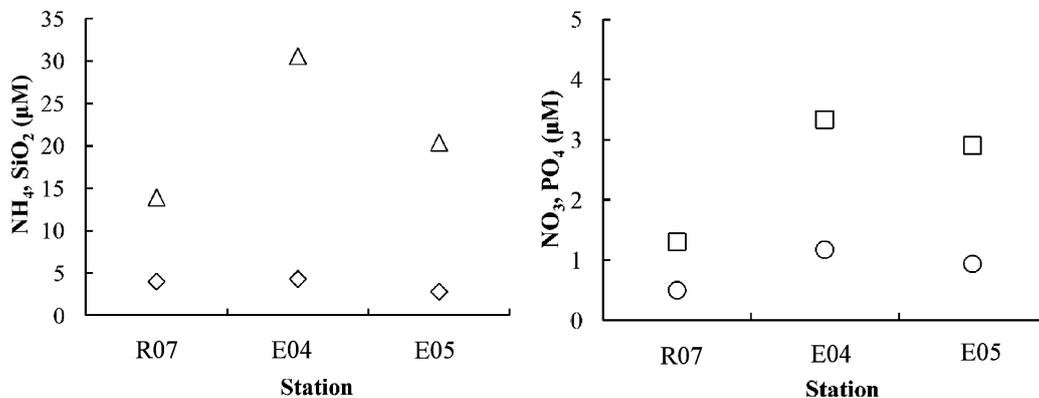


図4. Stn. R07, E04, E05における7月-10月の平均値。表し方は図3と同様である。

7-10月の間変化しなかった。河川からもたらされた栄養塩類の濃度分布に類似して、クロロフィル *a* 濃度は河口域から沿岸域へと低くなる傾向にあった(図5-8)。このことから、河口・沿岸域における生物活性に河川由来の栄養塩は重要であることが示唆される。しかし、9月のクロロフィル *a* の濃度分布は他の月とは明らかに異なる分布を示している(図8c)。9月のStn. E01-E02における硝酸塩とリン酸塩の濃度は、他の月と比較すると高く、硝酸塩では約10倍近くの差が見られ(図5-8d, f)、その他のアンモニウム塩、ケイ酸塩は大きな差はない。他の月よりも豊富な硝酸塩とリン酸塩が同時に河口域に存在する事でクロロフィル *a* 濃度を大きく増加させ、秋季ブルームが生じていたと考えられる。同じオホーツク海沿岸の常呂、巽におけるクロロフィル *a* 濃度の年変動の幅は、それぞれ0.3-11.9, 0.3-6.9  $\mu\text{g L}^{-1}$  と報告されており[宮園・中野, 2000], 9月のクロロフィル *a* 濃度を除外した河口沿岸域におけるクロロフィル *a* 濃度は4.10-133  $\mu\text{g L}^{-1}$  であった。それらと比較して、本研究の沿岸域は非常に豊かな海域であると示唆された。

### 3.3 メタンの動態

Stn. R01-R06とStn. R07, E04, E05における7-10月のメタン動態はStn. E05を除くほとんどの測点で季節的な変動はみられず(図9), すべての観測日においてStn. R04で最大濃度を示し, Stn. R07およびStn. E04, E05はStn. R01-R06と比べるとやや小さい値だった。しかし, どの測点でも100%を越える過飽和で最大66366%のメタンが存在していた(図10)。Stn. R04は他の測点と測定した水質項目に大きな差はみられなかったため, 溶存成分以外の河床環境などの要因がメタン生成に影響していると考えられる。

河口・沿岸域のメタン濃度は, 季節的な変動はなかったため, 層ごとに平均値を求め図11に示した。河口・沿岸域のメタン濃度は, 河川水中に存在するメタンが河口域に流入し, 水塊に従って分布していることが示唆され(図5-8), 水柱での拡散や表面での気体交換によって(図12), 河口から沿岸へと遠ざかるにつれメタン濃度が低くなっている(図11)。それでもなお, 河口沿岸のメタン飽和度は293-10885%と過飽和な状態であった。

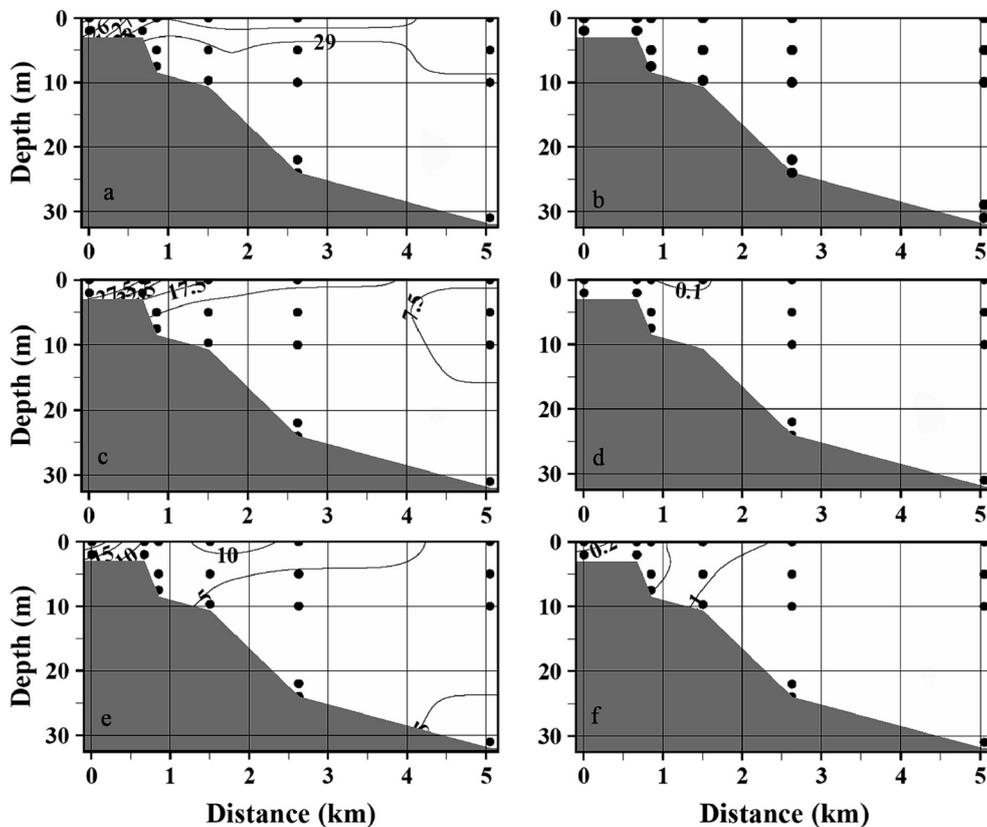


図5. Stn. E01-E03及びStn. C01-C03における7月の(a)  $\sigma_t$ , (b)  $\text{NH}_4$  ( $\mu\text{M}$ ), (c)  $\text{Chl. } a$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), (d)  $\text{NO}_3$  ( $\mu\text{M}$ ), (e)  $\text{SiO}_2$  ( $\mu\text{M}$ ), (f)  $\text{PO}_4$  ( $\mu\text{M}$ ) の鉛直断面分布図。横軸は, Stn. E01を基点としてそれぞれの測点までの距離を表している。図中の等値線の間隔は, それぞれ1, 2.5, 5, 0.1, 5, 0.05で示している。

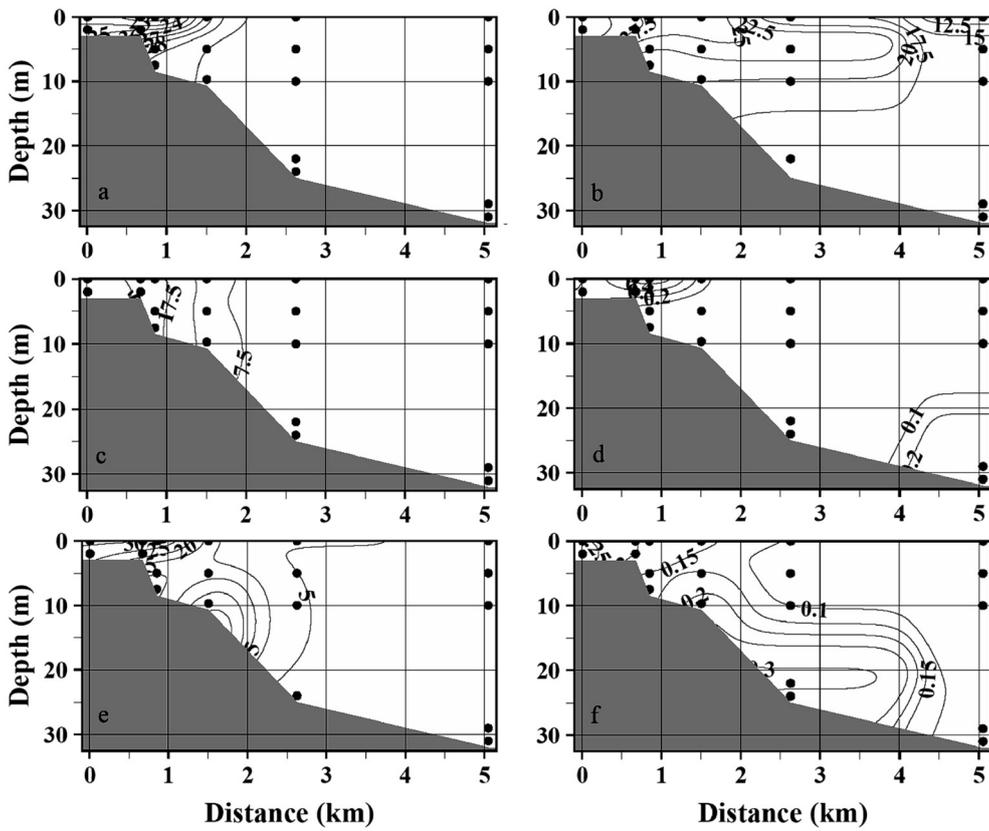


図 6. Stn. E01-E03 及び Stn. C01-C03 における 8 月の鉛直断面分布図。表し方は、図 5 と同様であるに示す。

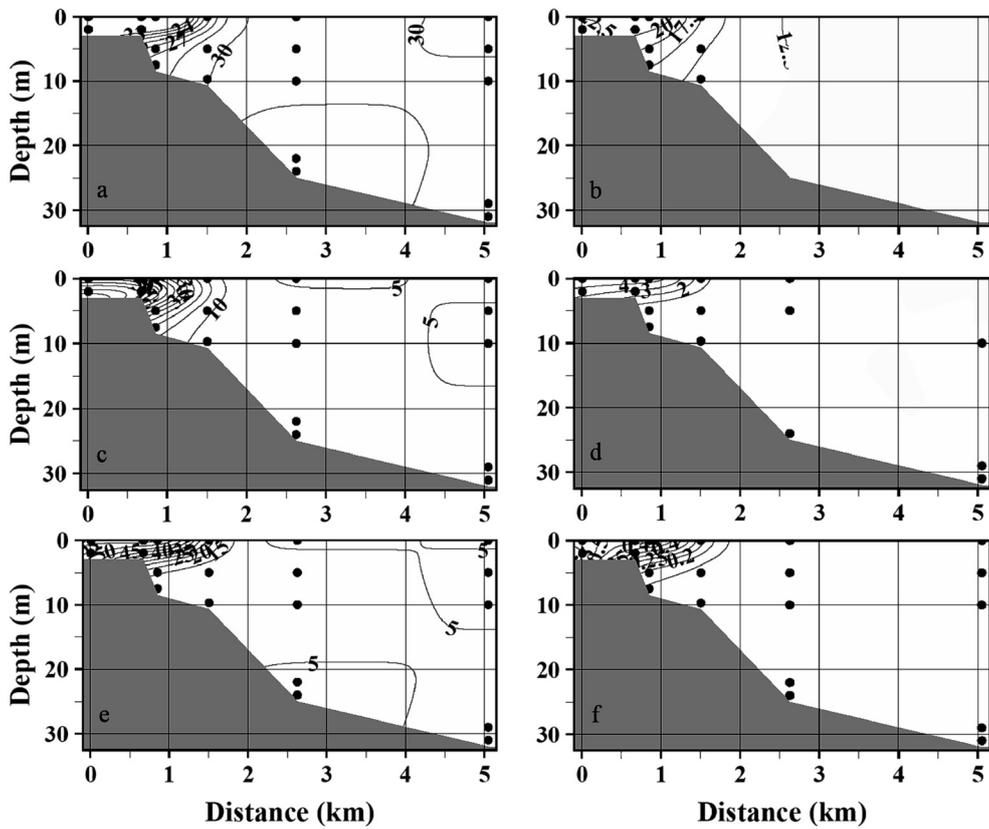


図 7. Stn. E01-E03 及び Stn. C01-C03 における 9 月の鉛直断面分布図。NO<sub>3</sub> の等値線を除くすべての表し方は、図 5 と同様であり、NO<sub>3</sub> における等値線の間隔は 1 で示す。

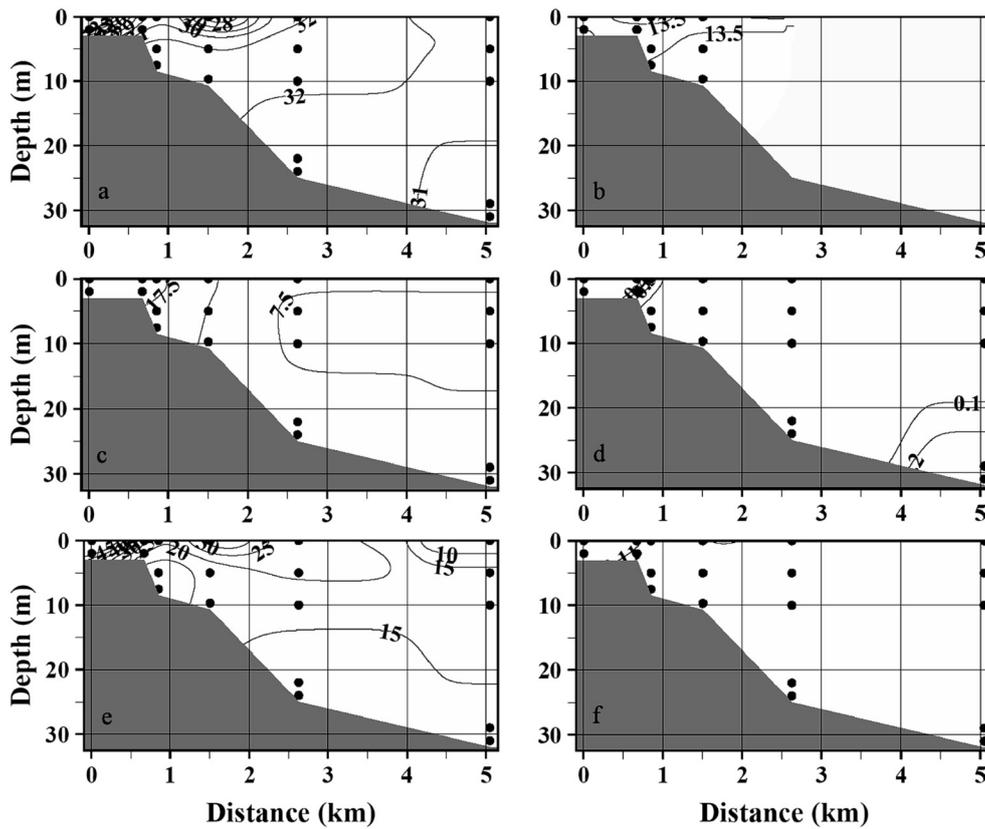


図 8. Stn. E01-E03 及び Stn. C01-C03 における 10 月の鉛直断面分布図。表し方は、図 5 と同様に示す。

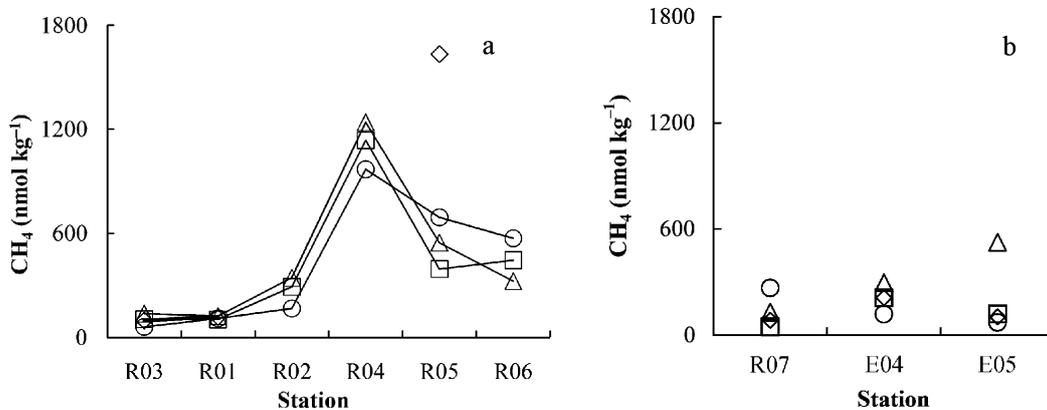


図 9. 7 月 (◇), 8 月 (□), 9 月 (△) 10 月 (○) における (a) Stn. R01-R06 と (b) Stn. R07 及び E04-05 のメタン濃度。

全ての測点において、メタン濃度が大気平衡濃度に対し過飽和であったことから、河川、河口・沿岸域は大気へのメタン供給源であることを示唆している。Wanninkhof [1992]の式よりメタンフラックスは、 $0.853-2558 \text{ mol km}^{-2} \text{ day}^{-1}$  ( $8.53 \times 10^2 - 2.56 \times 10^6 \text{ nmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ ) と求められた。それぞれ測点ごとに算出したフラックスから平均値を求め、図 12, 13 に示した。Stn. R04 で高濃度であったメタンは、生成されてすぐに大気へと放出が始まり、

河川周辺の地形などが影響して Stn. R05 で最大値をとり、沿岸域に至るまでに Stn. R04 で生成されたメタンのほとんどが大気へと逃散していることがわかった。

既存研究の河口・沿岸域における値である  $0.4-3.55 \times 10^5$  (Randers Fjord estuary, Denmark) [Abril and Iversen, 2002],  $1.30 \times 10^5$  (European tidal estuaries) [Middelburg et al., 2002],  $0.51-3.43 \times 10^5$  (Southern Baltic Sea) [Bange et al.,

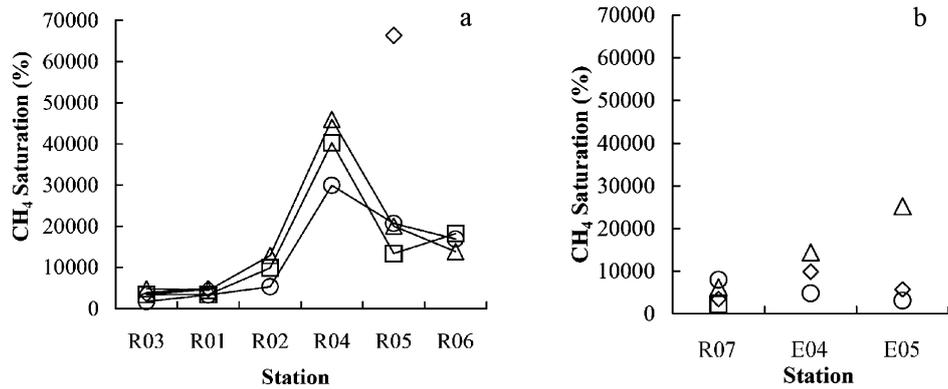


図 10. (a) Stn. R01-R06 と (b) Stn. R07 及び E04-05 におけるメタン飽和度。表し方は図 9 と同様に示す。

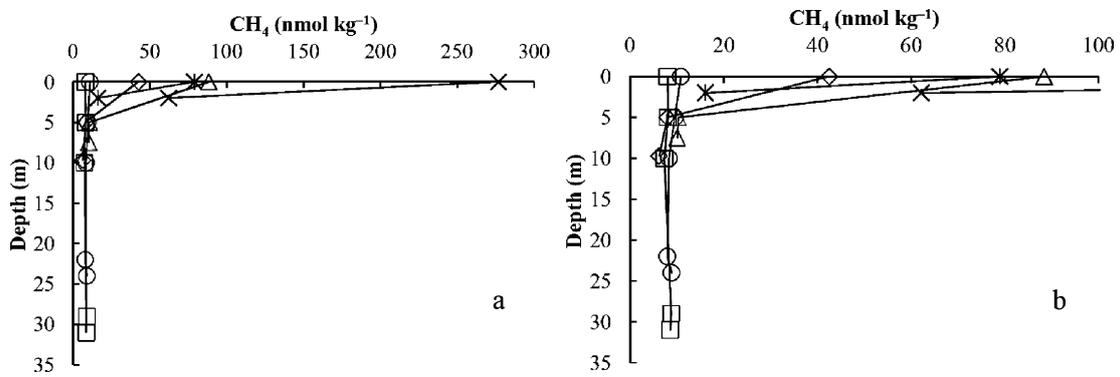


図 11. Stn. E01 (×), E02 (\*), E03 (△), C01 (◇), C02 (○), C03 (□) における (a) メタン濃度, (b) 0-100 nmol kg<sup>-1</sup> の間のみ拡大した鉛直分布。

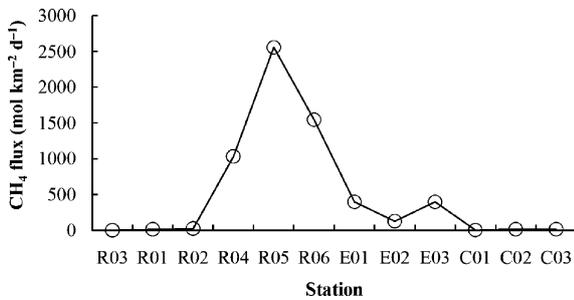


図 12. Stn. R01-C03 における表層メタンフラックス。

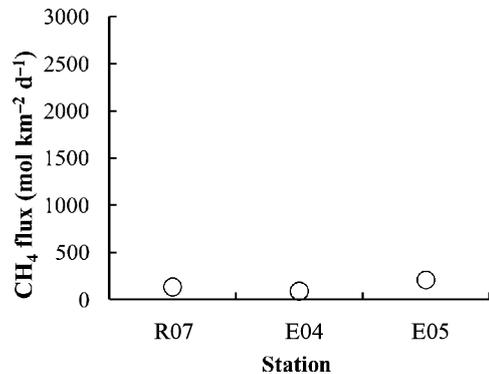


図 13. Stn. R07 及び Stn. E04-05 における表層メタンフラックス。

1998],  $0.53-4.70 \times 10^5 \text{ nmol m}^{-2} \text{ day}^{-1}$  (NW Black Sea) [Amoroux et al., 2002] と比較すると, 本研究地のフラックスはやや高い結果であった。しかし, この見積値は 7-10 月にかけてのメタン濃度から見積もった値であるため, 年間放出量を算出するには, 不確実性を含んでいる。

頓別川・豊寒別川流域は流域環境の影響を受け, 河口域・沿岸域へもたらされ, 温暖化に寄与しているものと考えられる。

#### 4. 結 論

本研究地は, 酪農業によるアンモニウム塩の影響を受けているが, 7-10 月における硝酸塩, リン酸塩の濃度が低い傾向にあるため比較的清澄な流域といえ, 河川からもたらされた栄養塩類は河口域での生物活性において重要な役割を果たし, 河口沿岸域を豊かにしている。

Stn. R04 でメタン最大を示したが、溶存成分に他の測点との差はなく、Stn. R04 での高濃度の要因を含めた環境動態を正確に把握するためには、メタン炭素安定同位体の解析や、溶存成分のみならず懸濁物質の挙動や底質環境を理解する必要がある。

Stn. R04 付近で生成されたメタンのほとんどは、生成した直後から大気へと逃散しているが、残りは河口・沿岸へと拡散していることが示唆された。

本研究で見積もったメタンフラックスは7-10月にかけての見積値であるため、年間放出量を算出するには不確実性があるが、頓別川水系及び豊寒別川は流域環境の影響を受け、温暖化に寄与していた。

### 謝 辞

本研究を進めるにあたり、頓別漁業協同組合の皆様、及び同組合所属指導船第3はまとんべつ丸の船長をはじめ船員の皆様、河島 論様、河島幸枝様にはサンプリングの際に大変お世話になりました。心から御礼申し上げます。

加藤 勲名誉教授、保原 達准教授、臨時職員をされていた森本陽子様には方法、分析、考察において多くのご指導、ご助言を賜り、心から感謝申し上げます。

環境地球化学研究室の全ての学生には、現場観測及び分析において多大なる協力を頂きました。深く感謝致します。

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

- Abril, G. and N. Iversen (2002), Methane dynamics in a shallow non-tidal estuary (Randers Fjord, Denmark), *Mar. Ecol.*, *230*, 171-181.
- Amoroux, D., G. Roberts, S. Rapsomanikis, and M.O. Andreae (2002), Biogenic gas (CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, DMS) emission to the atmosphere from near-shore and shelf waters of the north-western Black Sea, *Estuarine. Coast. Shelf Sci.*, *54*, 575-587.
- Bange, H.W., U.H. Bartell, S. Rapsomanikis, and M.O. Andreae (1994), Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane, *Global Biogeochem. Cycles*, *8*, 465-480.
- Bange, H.W., S. Dahlke, R. Ramesh, L.-A. Meyer-Reil, S. Rapsomanikis and M.O. Andreae (1998), Seasonal study of methane and nitrous oxide in coastal waters of the southern Baltic Sea, *Estuarine. Coast. Shelf Sci.*, *47*, 807-817.
- Bates, T.S., K.C. Kelly, J.E. Johnson, and R.H. Gammon (1996), A reevaluation of open ocean source of methane to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *101*, 6953-6961.
- Charlou, J.L., Y. Fouquent, H. Beougault, J.P. Donval, J. Etoubleau, P. Jean-baptiste, A. Dapoigny, P. Appriou and P.A. Rona (1998), Intense CH<sub>4</sub> plumes generated by serpentinization of ultramafic rocks at the intersection of the 15°20'N fracture zone and the Mid-Atlantic Ridge, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *62*(13), 2323-2333.
- Cicerone, R.J. and R.S. Oremland (1988), Biochemical aspects of atmospheric methane, *Global Biogeochem. Cycles*, *2*, 299-327.
- de Angelis M.A. and C. Lee (1994), Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton, *Limnol. Oceanogr.*, *39*(6), 1298-1308.
- 井上 京, 宗岡寿美, 鶴木啓二, 山本忠男, 長澤徹明(2000), 北海道における複合型土地利用の農業流域河川の水質特性, *水文・水資源学会誌*, *13* (5), 347-354.
- 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.
- Karl, D.M. and B.D. Tilbrook (1994), Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter, *Nature*, *368*, 732-734.
- Kelly, C.A., and W.H. Jeffrey (2002), Dissolved methane concentration profiles and air-sea fluxes from 41°S to 27°N, *Global Biogeochem. Cycles*, *16*(3), 1040.
- 岸 大弼, 森田健太郎, 坪井潤一(2007), 知床半島東岸河川の夏季水温および水質環境, *知床博物館研究報告*, *28*, 1-6.
- 気象庁(1999), *海洋観測指針 第1部*, 気象業務支援センター, 東京.
- Karl, D.M. and B.D. Tilbrook (1994), Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter, *Nature*, *368*, 732-734.
- Knap, A., A. Michaels, A. Close, H. Ducklow and A. Dickson (1996), Protocols for the Joint

- Global Ocean Flux Study (JGOFS) Core Measurements. JGOFS Rpt. Nr. 19, vi+170 pp. Reprint of the IOC Manuals and Guides No. 29, UNESCO 1994.
- Middelburg, J.J., J. Nieuwenhuize, N. Iversen, N. Høgh, H. De Wilde, W. Helder, R. Seifert and O. Christof (2002), Methane distribution in European tidal estuaries, *Biogeochemistry*, 59, 95-119.
- 宮園 章, 中野 広(2000), 北海道オホーツク海沿岸における地まきホタテガイの閉殻筋中のタンパク質量とグリコーゲン量の季節的变化, *北水試研報*, 58, 23-32.
- 大村邦男, 黒川春一(1990), 農業流域を流れる小河川の水質変化, *北海道立農試集報*, 61, 31-39.
- 大村邦男(1994), 北海道中央部の農耕地における栄養塩類の流出特性, *土肥誌*, 65(2), 187-189.
- Oremland, R.S. (1979), Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: A mechanism for in situ methanogenesis in oceanic surface waters, *Limnol. Oceanogr*, 24(6), 1136-1141.
- 志村とも子, 田淵俊雄(1997), 養牛地域における畜産と河川窒素濃度との関係 (畜産主体の集水域における窒素流出に関する研究(IV)), *農土論集*, 189, 45-50.
- Wanninkhof, R. (1992), Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean, *J. Geophys. Res.*, 97, 7373-7382.
- Welhan, J.A. (1988), Origins of methane in hydrothermal systems, *Chem. Geol.*, 71, 183-198.
- Whiticar, M.J., E. Faber and M. Schoell (1986), Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation - Isotope evidence, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 693-709.
- Wollast, R. (1998), Evaluation and comparison of the global carbon cycle in the coastal zone and in the open ocean, *The Sea 10*, edited by Brinky, K.H., A.R., Robinson, pp. 213-252, Wiley & Sons, New York.
- 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化学する, *加藤勲教授退職記念論文集—35年間の酪農学園に感謝して—*, pp. 191-227.
- Yoshida, O., H.Y. Inoue, S. Watanabe, S. Noriki and M. Wakatsuchi (2004), Methane in the western part of the Sea of Okhotsk in 1998-2000, *J. Geophys. Res.*, 109, C09S12.

#### Abstract

We measured dissolved methane (CH<sub>4</sub>), nutrients (NH<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>) and Chlorophyll *a* in riverine influenced by agricultural land use for the estuaries and the coastal areas of the Sea of Okhotsk, Hokkaido. The observed nutrients had no seasonal variability, NO<sub>3</sub> and PO<sub>4</sub> were low (0-5.50 μM, 0-2.71 μM), but NH<sub>4</sub> had increased downstream (8.3-23 μM). These values were higher than those of past studies in Hokkaido, which indicate that NH<sub>4</sub> inputs to the estuary via the river without nitrification. Chlorophyll *a* distributions (4.10-133 μg L<sup>-1</sup>) in the estuary and coastal area were similar to nutrient concentrations, which suggests that nutrients from the river control the estuarine biochemical environment. Anomalously high CH<sub>4</sub> concentration ranged from 3.74 to 1.63×10<sup>3</sup> nmol kg<sup>-1</sup>, corresponding to saturation 175-66,366%, were found in river water, however, its concentrations were decreased in the coastal area due to air-water exchange and diffusion of the water column in the estuary. All stations of CH<sub>4</sub> were supersaturated and the flux was calculated to be 0.853-2.56×10<sup>3</sup> mol km<sup>-2</sup> day<sup>-1</sup>.