原 著 [Original article]

日本海側河川に対する中国大陸からの越境窒素汚染

宮廻隆洋¹⁾, 田林 雄²⁾, 大城 等¹⁾, 小山維尊¹⁾, 中島結衣¹⁾, 佐藤紗知子¹⁾,
野尻由香里¹⁾, 岸 真司¹⁾, 藤原敦夫¹⁾, 神谷 宏¹⁾

**Transboundary nitrogen pollution from continental China to a river that flows
into the Sea of Japan**

Takahiro MIYAZAKO¹⁾, Yu TABAYASHI²⁾, Hitoshi OHSHIRO¹⁾, Yukitaka KOYAMA¹⁾, Yui NAKASHIMA¹⁾, Sachiko SATO¹⁾,
Yukari NOJIRI¹⁾, Masashi KISHI¹⁾, Atsuo FUJIHARA¹⁾, Hiroshi KAMIYA¹⁾

Abstract

We sampled water from a point in the downstream part of the Hii River every day from July 1, 2010, to June 30, 2011. The Hii River flows from Shimane Prefecture into the Sea of Japan. The total flow of the river was $1.51 \times 10^9 \text{ m}^3$ during the sampling period. The mean, minimum, and maximum total nitrogen (TN) concentrations were 0.60 mg L^{-1} , 0.24 mg L^{-1} , and 1.34 mg L^{-1} , respectively. The mean, minimum, and maximum nitrate ($\text{NO}_3\text{-N}$) concentrations were 0.50 mg L^{-1} , 0.14 mg L^{-1} , and 1.06 mg L^{-1} , respectively. Dissolved inorganic nitrogen (DIN) accounted for most of the TN. More than 95% of the DIN was $\text{NO}_3\text{-N}$. The $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration was higher between December and March than at other times.

We compared the results of this study with the results of a survey conducted in 2001-2002, and found that the mean nitrate concentration in the river water had increased from 0.38 mg L^{-1} to 0.50 mg L^{-1} in about 10 years. Anthropogenic pollution in the Hii River drainage basin was not found to increase between 2002 and 2011, so we believe that transboundary nitrogen pollution from continental China increased over that period and that it is influencing the nitrogen concentrations in the Hii River.

Key words: Hii River, Transboundary nitrogen pollution, Nitrogen saturation, LQ equation

和文摘要

日本海側を流れる斐伊川において2010年7月1日から2011年6月30日まで毎日採水を行った。期間内の総流量は $1.51 \times 10^9 \text{ m}^3$ であった。TNの平均値、最小値及び最大値はそれぞれ 0.60 mg L^{-1} , 0.24 mg L^{-1} , 1.34 mg L^{-1} であった。 $\text{NO}_3\text{-N}$ はそれぞれ 0.50 mg L^{-1} , 0.14 mg L^{-1} , 1.06 mg L^{-1} であった。河川水中の窒素のほとんどをDINが占めており、そのうちの90%以上が $\text{NO}_3\text{-N}$ であった。12月から3月にかけて

¹⁾ 島根県保健環境科学研究所 〒690-0122 島根県松江市西浜佐陀町582-1 Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, Nishihamasadocho, Matsue, 690-0012 Japan

²⁾ 茨城大学地球変動適応科学研究機関 (ICAS) 〒310-8512 茨城県水戸市文京2-1-1 Institute for Global Change Adaptation Science, Ibaraki University, 2-1-1 Bunkyo, Mito, 310-8512 Japan

NO₃-N 濃度の上昇がみられた。

2001-2002 年に行った同様の調査と比較したところ、硝酸態窒素の平均値が 0.38 mg L⁻¹ から 0.50 mg L⁻¹ に増加していた。斐伊川集水域において人為的汚染の増加は考えられないことから、中国大陆からの越境窒素汚染の影響がさらに大きくなったと考えられた。

キーワード：斐伊川、越境窒素汚染、窒素飽和、LQ 式

はじめに

中国の NO_x 放出量は 1995 年の 13.9 Mt から 2030 年には 21.1 Mt まで増加するといわれている (Klimont et al., 2001)。特に最近の中国の大気汚染はメディア等で報道されるように非常に深刻な状況である。そのため近年、西日本を中心に中国大陆を起源とする PM 2.5 やオキシダント注意報が頻発するようになった。

中国大陆からの汚染物質の日本、特に日本海側島根県への移流については Mukai and Suzuki (1996) によって後方流跡線解析を用いて明らかにされ、その後さまざまな研究者により確かめられてきた。Yoshioka et al. (2009) は島根県松江市において、1 降水ごとに 1 年間採水を行い、降水をもたらした気塊の後方流跡線解析を行うことによって、西高東低の気圧配置に伴う雨 (雪) が降る場合降雨 (雪) 中の全窒素濃度 (主に硝酸およびアンモニア) が上昇することを明らかにした。また、Kamiya et al. (2008) では 2001 年 9 月から 2002 年 8 月までの 1 年間、島根県東部を流れる斐伊川において毎日採水を行い、Ishitobi et al. (1988) が行った中国大陆からの越境汚染がなかったと考えられる 1983-1984 年にかけての 1 年間の調査結果と比較し、冬季において全窒素濃度、特に硝酸態窒素濃度が上昇していることを明らかにし、その濃度上昇は中国大陆からの越境汚染が原因であるとしている。

Kamiya et al. (2008) の調査後、中国大陸の大気汚染がさらに進行していると考えられる。そこで今回、同様な調査を行い、過去の調査と比較することによって斐伊川の窒素濃度がどのように変化したのかを確認することとした。

方 法

斐伊川河口部 (宍道湖流入部) より 12 km 上流にある神立橋において、2010 年 7 月 1 日～2011 年 6 月 30 日まで毎日採水を行った。1 日 1 回、朝 8 時頃にステンレス製バケツで表層水をくみ上げ、水温を測定した後、ただちに凍結保存し、1 週間に 1 回実験室に搬入した。分析は 1 週間に 1 回ずつ行い、解凍した後水素イオン濃

度 (pH) と電気伝導度 (EC) の測定を行い、サンプルはワットマン GF/C でろ過した。亜硝酸態窒素 (NO₂-N) は、スルファニル酸と N-1 ナフチルエチレンジアミン法 (Bendschneider and Robinson, 1952)、硝酸態窒素 (NO₃-N) は、銅-カドミウム還元 (Wood et al., 1967) した試料を NO₂-N の分析法に従い、アンモニア態窒素 (NH₄-N) は、フェニル-ハイポクロライト法 (Scheiner, 1976) によった。上記項目の測定には全自動分析装置 (ブランルーベ TRAACS - 2000) を用いた。これら 3 つの形態の窒素の総和を DIN とした。全窒素 (TN) 及び溶存態全窒素 (DN) は、熱分解化学発光法 (島津製作所 TOC-Vcsh TN ユニット 京都) で測定を行い、懸濁態窒素 (PN) は TN と DN の差から求め、DON は DN と DIN の差から求めた。我々は 2001 年 9 月 1 日から 2002 年 8 月 31 日までの 1 年間、今回と同じ地点において日曜日を除く毎日採水を行った。その結果については Kamiya et al. (2008) で発表している。この時の分析項目は今回と同じで、分析方法及び測定機械も同じである。また、これらの調査とは別に、我々は 1993 年 4 月から同じ地点において毎月 1 回の採水を継続している。採水はできる限り平水時に行っており、出水による濁水の影響を排除している。分析方法は上述と同じである。また、2007 年 9 月 26 日から 2008 年 9 月 26 日にかけて人為的汚染のない斐伊川源流域 (流域面積: 6.258 km²) で週 2 回ずつ採水を行った。分析項目と分析方法に変わりはないが、河川水中に含まれる硝酸の窒素・酸素安定同位体比を脱窒菌法 (Sigman, 2001) を用いて測定した。

斐伊川においては、上流から新伊萱、上島、大津 (Fig.1) の 3 地点において国土交通省により毎正時の水位データから流量が計測されている。著者らは観測地点の 1 日 24 回の流量データを平均し、日流量として扱った。2010 年 7 月 1 日～2011 年 6 月 30 日までの 3 観測地点における 2 地ずつの流量の相関を確認したところ、新伊萱-上島には良い相関があり、大津-新伊萱、大津-上島には相関が良くなかった。その結果、大津地点の流量の信頼性が低いことがわかったので、上島の流量を使用することとした。なお、上島と大津の間には流

入河川はないため流量にはほとんど差がない。対象とした流域の総面積は 910 km² で、そのうち山林、水田・畑及び市街地その他が 2000 年度はそれぞれ 81.3%, 6.1% 及び 12.6% (農林水産省, 2002) で、2010 年度はそれぞれ 81.0%, 3.1% 及び 15.9% (農林水産省, 2012) である。流域の森林の針葉樹林の割合は 55.5% で、内訳はスギ 22.1%, マツ 17.3%, ヒノキ 16.1% である (農林水産省, 2012)。また、人工林率は 51.4% である (農林水産省, 2012)。この 10 年間で山林にはほとんど変化がなく、水田・畑は減少し宅地等は増加している。なお、宅地等には耕作放棄地も含んでいる。流域人口は過疎化が進行しているが、2000 年の 63,000 人から 2010 年には 56,500 人に減少している。また、島根県 (2005) によれば 2001 年から 2010 年までの原単位法によって計算された生活・事業場系の発生負荷量にほとんど増減はない。また、水田・畑に対する施肥も側条田植機等の減肥化が進んでおり、負荷量は増加していないと思われる。よってこの間における流域からの負荷量は変化していないかまたは減少していると考えられた。

Fig. 1. Location of the sampling point on the Hii River.

図 1. 位置及び斐伊川での採水地点

結果

調査期間中、採水場所の上流において工事を行った時があり、その濁りを測定したことが 3 回あった。これを異常値として除外し、サンプル数は 362 となった。期間内の総流量は $1.51 \times 10^9 \text{ m}^3$ であった。pH (Fig. 2a) の平均値は 7.57 で、最小値は 7.02, 最大値は 8.17 とほぼ安定しており、流量との関係もほとんどなかった。EC (Fig. 2b) は平均値が $95.5 \mu\text{S cm}^{-1}$, 最小値は $64.7 \mu\text{S cm}^{-1}$, 最大値が $117.9 \mu\text{S cm}^{-1}$ で、渇水時に高く、出水と同時に低下する傾向があった。河川水中の窒素のほとんどを DIN が占めており (Fig. 2 c), そのうちの 95% 以上が $\text{NO}_3\text{-N}$ であった。12 月にはいり、DIN 濃度が著しく上昇し 3 月まで継続した。また、出水に伴いスパイク状の濃度の急激な上昇が発生しており、それは PN の上昇がほとんどであるが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の上昇も出水後 1 週間程度観測されている。 $\text{NO}_3\text{-N}$ と水温との間には良い相関 ($r^2=0.68$) があった (Fig. 3)。

2007-2008 年に行った源流域での調査もほぼ同様の結果となった (Fig. 4)。DIN 濃度 (97% が $\text{NO}_3\text{-N}$) が雪解けによる出水と同時に上昇しており、明らかな季節変化が観測された。

Kamiya et al. (2008) での調査から 9 年後、中国大陸からの越境窒素汚染による影響がどのように変化したのかを確認するため今回の調査と比較した。松江における降水量は 2001-2002 年が 1938 mm で、2010-2011 年が 2041 mm と若干 2012-2011 年の方が多かった。1983 年から 2012 年までの 30 年間の平均降水量は 1788 mm であり、2 回の調査時とも降水量は平均よりも多かった。流量は 2001-2002 年が $5.2 \sim 362.8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ の範囲にあり、平均値が $45.3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ で、総流量が 14.3 億 m^3 であった。一方 2010-2011 年では $1.3 \sim 684.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ の範囲にあり、平均値が $48.0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ で総流量が 15.1 億 m^3 であり、降水量が多かったため総流量は 2010-2011 年の方が 5.6% 多かった。流量のヒストグラム (Fig. 5) から 2010-2011 年の方が高流量の頻度が若干高く、このため 2010-2011 年の総流量が少し多かったものと考えられた。2 回の調査から得られた回帰式から計算した $\text{NO}_3\text{-N}$ の年間負荷量は 2001-2002 年が 565 ton で、2010-2011 年が 885 ton と約 57% の増加があった (Fig. 6a)。年間総流量に大差なくとも、大規模な降雨流出イベントの有無によって流出負荷量は大きく異なるため、2010-2011 年の負荷量が大きかったのは高流量の出現頻度が多かったためと考えられた。しかしノンパラメトリック検定 (Mann-Whitney の U 検定) を行った結果、冬季 (12 ~ 3 月) の負荷量分布 (Fig.

Fig. 2. Temporal variations in the concentrations of different nitrogen components and their specific discharges at the sampling point.

図 2. 調査地点での各窒素成分の濃度変化と比流量の経日変化

6b) は明らかに有意差 ($p = 0.002$) があり, 2010-2011 年の負荷量の増加が認められた。一方その他の月 (4 月 ~ 11 月) の負荷量分布には有意差がなかった (Fig. 6c)。NO₃-N の年間単純平均値では 2001-2002 年が 0.38 mg L⁻¹ で, 2010-2011 年が 0.50 mg L⁻¹ と大きな増加が観測された。2001-2002 年と 2010-2011 年のヒストグラム (Fig. 7) で, 季節別でみると, NO₃-N は冬季 (12 ~ 3 月) で

は 2001-2002 年に比べて 2010-2011 年が明らかに高濃度の出現頻度が非常に多くなっている (Fig. 7a)。2 回の調査結果の年間単純平均値は 0.44 mg L⁻¹ から 0.67 mg L⁻¹ へ大きく上昇している。その他の月 (Fig. 7b) についても平均値が 0.35 mg L⁻¹ から 0.47 mg L⁻¹ へ上昇している。TN の年間負荷量は 2001-2002 年が 786 ton で, 2010-2011 年が 1082 ton に約 38% 増加している。冬季に

Fig. 3. $\text{NO}_3\text{-N}$ concentrations plotted against water temperature, and the regression line describing the relationship.

図 3. 水温に対する $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の分布と近似直線

Fig. 4. Temporal variations in the concentrations of different nitrogen components between 2007 and 2008.

図 4. 窒素各態の経時変化 (2007-2008)

おける TN のヒストグラム (Fig. 7c) から $\text{NO}_3\text{-N}$ 同様明らかに今回の調査の分布が高濃度に移動している。平均値を見ても前回の 0.60 mg L^{-1} から今回の 0.76 mg L^{-1} へ上昇している。一方、その他の月 (Fig. 7 d) の TN の平均値は 0.51 から 0.52 へとほとんど変化がない。

我々は 1993 年 4 月から斐伊川神立橋において毎月 1 回ずつ、できる限り平水時に採水を行っている。過去 20 年間に斐伊川の pH 値は $6.3 \sim 8.7$ の範囲にあり、平均値は 7.5 でほとんど変化は見られていないが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は $0.0046 \text{ mg L}^{-1} \text{ y}^{-1}$ ($p = 0.027$) で増加してい

Fig. 5. Histograms showing the Hii River flows in 2001-2002 and 2010-2012

図 5. 2001-2002 年と 2010-2012 年の流量のヒストグラム

Fig. 6. The (log) nitrogen loads plotted against the (log) flows, and LQ equations, for 2001-2002 and 2010-2012.

図 6. 2001-2002 年及び 2010-2012 年の負荷量と流量の分布と両年の LQ 式

Fig. 7. Histograms showing the $\text{NO}_3\text{-N}$ and total nitrogen (TN) concentrations in 2001-2002 and 2010-2011.

図 7. 2001-2002 及び 2010-2011 調査の $\text{NO}_3\text{-N}$ と TN のヒストグラム

Fig. 8. Temporal changes in the $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration in the Hii River from 1993 to 2012, and the annual amount of dissolved inorganic nitrogen (DIN) deposited between 2002 and 2012.

図 8. 1993 年から 2012 年までの斐伊川の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変化と 2002 年から 2012 年までの年間 DIN 降下物量の変化

る (Fig. 8)。また、2002 年 4 月から神立橋から約 15 km 東に位置する当研究所において月ごとの湿性降下物を採取している。年間湿性 DIN 降下物量の近似直線は増加傾向を示しているが、調査期間が短いため統計的には有意ではなかった (Fig. 8)。

考 察

Stoddard (1994) は窒素飽和の段階に以下の数値を目安として設定した。Stage 0：渓流水硝酸イオン濃度に明確な季節変動がみられる。生物の成長期に硝酸イオンは非常に濃度が低いか、検出できないくらいの程度である。冬から春にかけての硝酸イオン濃度は $0.2 \sim 0.4 \text{ mg N L}^{-1}$ になる。Stage 1：硝酸イオンに強い季節変動がみられる。成長期にある程度の硝酸イオンがみられるようになり、冬から春にかけての硝酸イオン濃度は最大で 1.0 mg N L^{-1} になる。Stage 2：成長期の平水時には硝酸イオン濃度が常に $0.5 \sim 1.0 \text{ mg N L}^{-1}$ を示す。季節変動はまだ確認できる。Stage 3：季節変動は確認できなくなり、恒常的に高い濃度の硝酸イオンが確認される ($> 1.0 \text{ mg N L}^{-1}$)。我々は 2008-2009 年に人為的汚染のない斐伊川源流域において 1 年間にわたり週 2 回の頻度で調査を行ったが、やはり冬季には高濃度の硝酸態窒素が検出され、季節的な変動が観察された (Fig. 4)。この時の河川水中の硝酸と、同時に行った 1 降水ごとの雨に含まれる硝酸の窒素・酸素安定同位体比の測定結果 (Tabayashi et al. in preparation) では雨中の硝酸の $\delta^{18}\text{O}$ が $58.08 \sim 91.69\text{‰}$ の範囲にあり、平均値は 75.92‰ 、 $\delta^{15}\text{N}$ が $-5.36 \sim 5.86\text{‰}$ の範囲にあり平均値で -0.18‰ であった。一方河川硝酸の $\delta^{18}\text{O}$ は $-5.88 \sim 28.72\text{‰}$ の範囲にあり、平均値で 4.38‰ で、 $\delta^{15}\text{N}$ が $-1.05 \sim 6.30\text{‰}$ の範囲にあり、平

均値で 2.11% であった。酸素安定同位体比の測定結果から、雨に含まれる硝酸は冬季においても一度土壤中に浸透し、酸素の交換を受けた後河川に流出している。Ohte et al. (2001) によれば、日本の森林域では夏季に河川水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度が上昇するが、その理由として夏季の降水量の多さと高気温による窒素化合物の無機化（硝化）による流出が大きいためとしている。しかし、我々が行った日本海側では冬季に河川の濃度が上昇している。この理由として、斐伊川流域は日本海側気象のため冬季の降水量と硝酸及びアンモニアの濃度が高いことと植物や微生物の活性が低く硝酸が吸収されずに流出しているためであることが考えられる。以上の理由から斐伊川森林域は Stage 1 の状態にあり、まだ窒素飽和には至っていないと推定された。

欧米及び日本では窒素 (DIN) 降下物量が $10 \text{ kg ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ 以上で森林の窒素飽和が始まるといわれている (Dise and Wright, 1995 ; Mitchell et al., 1997 ; Mitchell, 2011)。2003 から 2012 年にかけての松江で採取した湿性 DIN 降下物量の年平均値は $12.1 \text{ kg ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ であり、窒素飽和の閾値 $10 \text{ kg ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ よりも若干高めであるが、斐伊川森林域は窒素飽和には至っていない。今のところ Mitchell et al. (1997) が窒素飽和の閾値とした数値は関東地方で得られたものであり、その他高濃度の硝酸が流出している渓流域の報告は太平洋側の大都市地域、特に関東地方で多い (例えば、Ohrui and Mitchell, 1997; Yoh et al., 2001; Ohte et al., 2004)。日本海側でも湿性降下物量はかなり調査されており、太平洋側よりも多いことが知られている (堀江ら, 2012)。しかし日本海側での河川源流域での水質調査があまりないため、窒素飽和に関する知見はほとんどない。よって今後は太平洋側以外の地域で調査を行い、窒素飽和の閾値が $10 \text{ kg ha}^{-1} \text{ y}^{-1}$ で妥当かどうか全国的な視点で検証する必要があるのではないだろうか。

我々の行った湿性降下物の採取地点は渓流域から約 60 km 離れており、かつ都市部のデータである。しかし、島根県内の硝酸及びアンモニアの湿性降下物量は松江よりも降水量の多い山間部の川本の方が多く (島根県環境生活部, 2011)、特に冬季県内に降下する汚染物質の起源はほぼ大陸からもたらされていると考えられる。それは Yoshioka et al. (2009) の観測結果からも支持される。よって斐伊川源流域の森林にも同様な濃度の降水があると考えられるが、高高度の森林域の降水量は平地より多いのが通常であるため、実際は斐伊川源流の湿性降下物量は多くなる可能性がある。2002-2012 年にかけて観測

した月ごとの DIN 降水濃度は観測期間が短く統計では有意はなかったが $0.012 \text{ mg L}^{-1} \text{ y}^{-1}$ で増加している。また結果のところで述べたように 1993-2012 年にかけて斐伊川の硝酸濃度は $0.0046 \text{ mg L}^{-1} \text{ y}^{-1}$ で増加している。実際、2001-2002 年の調査では年平均の $\text{NO}_3\text{-N}$ が 0.38 mg L^{-1} であったが、2010-2011 年には 0.50 mg L^{-1} となり、冬季には 0.8 mg L^{-1} を超えている日もあり、斐伊川の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は確実に上昇傾向にある。このままでは斐伊川の森林域は近々窒素飽和を迎える可能性があり、太平洋側の都市部近郊河川と異なり、日本海側河川は中国大陸から運ばれる窒素によってロングレンジの窒素汚染を受けている。今後も大気降下物量と斐伊川の窒素濃度の変化を注意深く観測して行く必要がある。

謝 辞

国立環境研究所の渡邊未来博士には適切で貴重な助言をいただいた。ここに記して感謝する。

文 献

- Bendschneider, K. and Robinson, R. J. (1952): A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *J. Mar. Res.*, 11: 87-96.
- Dise and Wright (1995) Nitrogen leaching from European forests in relation to nitrogen deposition. *Forest Ecology and Management*, 71: 153-161.
- 堀江洋佑, 野口 泉, 西山 亮, 岩崎 綾, 木戸瑞佳, 中村雅和, 松本利恵, 山口高志, 北村洋子, 横山新紀 (2012): 第 5 次酸性雨全国調査報告書 (平成 22 年度). 全国環境研究会誌. 37:110-158.
- Ishitobi Y, Kawatsu M, Kamiya H, Hayashi K, Esumi H (1988) Estimation of water quality and nutrient loads in the Hii River by semi-daily sampling. *Jpn J Limnol* 49:11-17.
- Kamiya H, Kano Y, Mishima K, Yoshioka K, Mitamura O, Ishitobi Y (2008) Estimation of long-term variation in nutrient loads from the Hii River by comparing the change in observed and calculated loads in the catchments. *Landscape Ecol Eng* 4: 39-46. DOI 10.1007/s11355-008-0040-9.
- Klimont Z, Cofala , Schoepp W, Amann N, Streets D, Ichikawa Y, Fujita S (2001) Projections of SO_2 , NO_x , NH_3 and VOC emissions in East Asia up to 2030 (2001) *Water, Air and Soil Pollution*. 130: 193-198.

- Mukai H, and Suzuki M (1996) Using air trajectories to analyze the seasonal variation of aerosols transported to the Oki Islands. *Atmospheric Environment*, 23:3917-3934.
- Mitchell M. J, Iwatsubo G, Ohnui K., Nakagawa Y (1997) Nitrogen saturation in Japanese forests: an evaluation. *Forest Ecology and Management*, 97: 39-51.
- Mitchell M. J. (2011) Nitrate dynamics of forested watersheds: spatial and temporal patterns in North America, Europe and Japan. *J. For. Res.*, 16: 333-340. DOI 10.1007/s10310-011-0278-1.
- 農林水産省 (2002) 2000 世界農林業センサス http://www.maff.go.jp/j/tokei/census/afc/2000/report_archives_01.html.
- 農林水産省 (2012) 2010 世界農林業センサス <http://www.maff.go.jp/j/tokei/census/afc/2010/dai1kan.html>.
- Ohnui K and Mitchell M J (1997): Nitrogen saturation in Japanese forested watersheds. *Ecological Applications*, 7, 391-401.
- Ohte N, Mitchell M, Shibata H, Tokuchi N, Toda H, Iwatsubo G (2001): Comparative evaluation on nitrogen saturation of forest catchments in Japan and northeastern United States. *Water, Air, and Soil Pollution*, 130: 649-654.
- Ohte N, Sebestyen S. D, Shanley J. B, Doctor D. H, Kendall C, Wankel S. D, Boyer E. W (2004): Tracing sources of nitrate in snowmelt runoff using a high-resolution isotopic technique. *Geophysical Research Letters*, 31, L21506.
- Scheiner, D. (1976) Determination of ammonia and Kjeldahl nitrogen by indophenol method. *Wat. Res.* 10: 31-36.
- 島根県環境生活部 (2011) : 平成 22 年度大気汚染測定結果報告書 . 81-84.
- Sigman D M, Casciotti K L, Andreani M, Barford C, Galanter M, Bolhlke J K (2001): A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry*. 73, 4145-4153.
- Stoddard, J. L. (1994): Long-term changes in water- shed of nitrogen-Its causes and aquatic consequences. in *Environmental chemistry of Lakes and Reservoirs*, Advances in Chemistry Series edited by Baker, L. A., American Chemical Society, Washington, 237, 223-284.
- 島根県 (2005) 宍道湖に係る第 4 期水質保全計画 http://www.pref.shimane.lg.jp/shinjiko_nakaumi/04/sn_04keikaku_siryoku.html.
- Tabayashi, Y. Miki, K., Kamiya, H., Yamamuro M. (in preparation) Nitrogen load and runoff mechanism at mountain stream using nitrogen and oxygen isotope of nitrate.
- Yoh M, Konohira E, Yagi K (2001): Regional distribution of natural stream nitrate in central Japan. *Water, Air, and Soil Pollution*. 130, 655-660.
- Yoshioka K, Kamiya H, Kano Y, Saki Y, Yamamuro M, Ishitobi Y (2009) The relationship between seasonal variations of total-nitrogen and total-phosphorus in rainfall and air mass advection paths in Matsue, Japan, *Atmospheric Environment*, 43: 3496-3501. DOI 10.1016/j.atmosenv.2009.04.027.
- Wood, E. D., F. A. J. Armstrong and F. A. Richards (1967): Determination of nitrate in seawater by cadmium-copper reduction to nitrite. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* 47: 23.