原 著 [Original article]

流域特性（黒ボク・非黒ボク・土地利用）が支配する P, N の
河川流出プロセス

三浦真吾^{1,2)}・高津文人²⁾・今井章雄²⁾・小松一弘²⁾
篠原隆一郎²⁾・川崎伸之³⁾・佐藤貴之²⁾

**Watershed Soils and land use characteristics affecting the river runoff processes
in terms of P and N concentrations**

Shingo MIURA^{1,2)}, Ayato KOHZU²⁾, Akio IMAI²⁾, Kazuo KOMATSU²⁾,
Ryuichiro SHINOHARA²⁾, Nobuyuki KAWASAKI³⁾, Takayuki SATO²⁾

Abstract

Phosphorus (P) and nitrogen (N) concentrations were measured at 75 points in the upper reaches of rivers draining into the agricultural watersheds south of the Ibaraki prefecture during the summer and winter of year 2009. A geographic information system (GIS) was used to combine the environmental information regarding the watersheds such as land use, topography, and soil with water quality data for a statistical analysis. As andosols have a stronger tendency to adsorb P than other soil types, watersheds were classified into areas with andosol and non-andosol soils. No correlation was observed between land use or topography and the P levels in the rivers for andosol areas, whereas a positive correlation was observed between the proportion of the built areas or paddy fields in the watersheds and the P levels in the rivers for non-andosol soil areas. These results indicate that a difference in the adsorption property among soils is an extremely important environmental factor affecting the P discharge process. Although the differences related to the soil type were not observed for N, there was an extremely strong positive correlation between the N levels in the rivers and the proportion of fields in the watersheds: summer N concentration declined greatly for watersheds with a high proportion of dry fields. These results clarified that dry fields are the major sources of N, but they could also act as N sink during summer. In watersheds with soils other than andosols, the effects of land use and seasonal changes on the load sources were relatively large in terms of the P and N discharge processes. It was difficult to discern the effects of topography, and a correlation between the nutrient concentrations and TWI (Topographic Wetness Index) was observed only for a few cases.

Keyword: Andosols, Land use, topography, phosphate adsorption capacity, GIS

¹⁾ (株) 武揚堂 〒152-0003 東京都目黒区碑文谷1-3-25 Buyodo corporation, Himonya 1-3-25, Meguro, Tokyo 152-0003, Japan

²⁾ (独) 国立環境研究所 地域環境研究センター 〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2 National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

³⁾ セランゴール大学 生命工学科学部 Faculty of Science and Biotechnology, Universiti Selangor, Jalan Timur Tambahan 45600 Bestari Jaya, Salangor, Malaysia

和文摘要

農耕地河川の上流部において、2009年夏・冬に75地点でリン（P）、窒素（N）の測定を行った。GISで整備した土地利用、地形、土壌等の流域の環境情報と水質情報を組合せた統計解析を行った。黒ボク土は他の土壌より高いリン酸吸着特性を持つことから、対象流域を黒ボク地帯と非黒ボク地帯の二者に分類した。この結果、黒ボク地帯ではPと土地利用や地形との相関が全く見られなかった。一方、非黒ボク地帯ではPと流域の建物割合や田割合との間に正の相関があった。このことからPの流出プロセスでは、土壌による吸着特性の違いは非常に重要な環境因子であることが示唆された。Nでは土壌での違いは見られなかったが、流域の畑割合との間に非常に強い正の相関があった。更に流域の畑割合が大きい流域において夏のN濃度が大きく下がっていた。Nの流出プロセスでは畑は主な発生源であり、更には夏におけるNの消費場所としての寄与が明らかとなった。黒ボク地帯以外の一般的な土壌の流域におけるP、Nの流出プロセスでは、負荷発生源としての土地利用や季節変化の影響は相対的に大きく、地形の影響は見えにくく、いくつかのケースでTWI（湿潤度指標）との相関が見られたに過ぎなかった。

キーワード：黒ボク土、土地利用、地形、リン酸吸着特性、GIS

（2014年8月7日受付：2015年4月7日受理）

はじめに

霞ヶ浦では湖内へ流入する汚濁負荷の削減を行ってきたにも関わらず、H23年にはアオコの発生日数が100日を超えた（国土交通省関東地方整備局/霞ヶ浦河川事務所）。アオコは腐敗による悪臭や魚類の斃死、水道原水のろ過障害など数多くの問題を引き起こす。霞ヶ浦では流入負荷削減の為に、生活排水対策、工場・事業場排水対策、畜産対策、農地対策等を実施しているが、河川からは依然として高い濃度のリン（P）、窒素（N）が流入している（茨城県/生活環境部環境対策課）。P、Nは植物体の必須元素であるが、過剰なP、Nの水系への流入は富栄養化を引き起こし、アオコ発生の原因となるため大きな問題となっている。

霞ヶ浦の流入負荷対策は5年ごとに策定される湖沼水質保全計画に基づき施行される。しかしながら、未だ水質目標値は達成されていない状況にある。この大きな要因として、非特定汚染源からの負荷の算定が適切でないと考えられている（環境省/水環境部，2004）。非特定汚染源には、面的な広がりを有する市街地、農地、森林等を含み、汚濁物質の排出ポイントが特定しにくい。非特定汚染源からの負荷算定に用いられる原単位は、年間の総負荷量を基に算出されるため基本的には平水時の河川水質との比較は難しい。P、N等の汚濁負荷は晴天時と降雨時で流出パターンが異なる事が知られており、年間の総負荷量を日流量で割り戻しても、実際の河川水質とは一致しない（武田，2001；三浦，2004）。この為、降雨時

のヒステリシスを表現するためにL-Q法に代表される経験的な統計回帰モデルが用いられる。しかし、このようなモデルによるフィッティングは利用したデータセットでの予測精度を高めるものではあるが、原単位の妥当性に問題があったとしてもそれなりの答えを導いてしまう欠点がある。このような理由から、従来の統計回帰モデルは河川毎に最適化する必要があり、一般化させられるものではなかった。

非特定汚染源対策の推進を目的としたガイドライン（環境省/水・大気環境局，2009）では、非特定汚染源負荷の特徴として「非定常性」と「非均質性」を挙げている。「非定常性」とは、降雨等の気象条件の影響を受け水量の変化に伴いP、Nの流出量に変化する点だが、これについては上述した統計モデルである程度補正する事ができる。これに対して「非均質性」とは、土壌・地形・季節・植生あるいは肥培管理などの人為的条件など環境による影響で、生成や消費あるいは吸着量の違いがP、Nの流出量に影響する事である（和田，1985；井上，2003；國松・駒井，2007）。この中でも植生や人為的条件は視覚的にも把握しやすいが、土壌・地形・季節については把握する事も、その影響を評価する事も難しい。しかし、土壌・地形・季節はそれぞれ吸着・土壌水分・地温等に関与することから、土壌中におけるP、Nの浸透流出プロセスを評価するための重要な環境因子であると考えられる。

土壌中のリン酸は有機態と無機態で存在するが、施肥が行われる耕地土壌においては無機態リン酸が主要な形態となっている（伊藤，2005）。無機態リン酸は酸性

～中性土壌ではアルミニウムや鉄に特異吸着され、アルカリ土壌では難溶性のカルシウム塩として土壌に固定される（竹迫，2005）。この為，一般に土壌溶液中の無機態リン酸濃度は非常に低く，溶脱によって失われるリン酸量も少ない。この為，年間の河川への主要なP流出プロセスとしては，降雨時における表層土壌の流出に伴う懸濁態のPと考えられている（Sharpley et al., 1994; McDowell et al., 2001）。水田のように還元的な環境にある場合を除いて，平水時には表面流出が抑えられ $\text{PO}_4\text{-P}$ が卓越するケースも多く報告されている（横田ら，2013; 岩田ら，2013）。土壌によるリン酸吸着能力は土壌組成によって異なり，特に我が国の一般的な畑の概ね半分を占める黒ボク土壌のリン酸吸収係数は他の土壌の倍程度であることから（和田，2005），平水時は土壌型の違いによるPの流出量に差があることが推測される。しかしながら平水時のP流出と土壌の関係に着目した研究報告は例を見ない。

土壌中のNのほとんどは有機態であり，この一部が微生物によって分解されアンモニウムイオン（ NH_4^+ ）となる（伊藤，2005）。農耕地土壌では NH_4^+ がアンモニア酸化菌と亜硝酸酸化菌によって，速やかに硝酸イオン（ NO_3^- ）に酸化される。一度 NO_3^- になると土壌の陰イオン保持能は非常に小さいため，土壌水の移動に伴っ

て NO_3^- は流出する（和田，2005）。しかしながらそうした場合でも，有機物が多量に存在する嫌氣的（還元的）条件下では脱窒により NO_3^- の流出は抑制される（荒井・杉原，1987）。硝化や脱窒活性は土壌の湿潤条件によって支配されるため，河川へのN流出を考える場合には地形が強く影響していると予測される。

そこで本研究は，P,Nの発生に寄与すると考えられる土地利用に加えて，流達率に関係すると考えられる地形，土壌あるいは季節の違いがP,N流出プロセスに及ぼす影響について検討を行うことを目的としたものである。GISを用いて整理した土地利用・地形・土壌等の環境情報と，夏季・冬季に75地点で採水した河川の実測データから相関分析を行った。

方 法

河川水の採水と分析

調査対象地域である茨城県南部は東京の北東50 kmに位置しており，標高877 mの独立峰である筑波山と日本第2位の湖面積を持つ霞ヶ浦を有している。その大部分は起伏の少ない平野となっており，農業産出額は北海道に次いで，全国2位（平成20年）と農業が盛んである（茨城県/企画部統計課）。県南部の中心に位置する土浦

Fig.1. Study catchments showing the major rivers south of the Ibaraki prefecture. The catchments were grouped into 11 areas (A to K) depending on their location. ★: A monitoring site for observing the daily precipitation amounts and the river water levels.

図1. 茨城県南地域における河川水質調査地点。
地域ごとに11のグループに分類した（グループと各集水域の対応は付表を参照）。
降水量と河川流量の変化は★印の地点でモニターした。

Fig.2. Daily hydrograph measurements from Jan 1, 2009 to Dec 31, 2009 including winter and summer sampling periods (horizontal bar). The location of the Koiseigawa station (36.3675 N, 140.2592 E) of Ministry of Land, Infrastructure and Transport, Japan. The water level (solid curving lines) is plotted on the left y-axis, and precipitation (vertical bars from the top) is plotted against the right y-axis.

図2. 調査対象地域のおよそ中心に位置する河川での日降水量と日水位のハイドログラフ (2009年1月~2009年12月). 国土交通省の恋瀬川降雨・水位観測ステーションのデータを使用した. 冬季と夏季のサンプリング期間を▲で示した.

市の年降水量は1274.5 mm, 年平均気温は15.0 °Cである (国土交通省/気象庁: 土浦, 2009年). 日平均気温は6~9月の夏季には20°Cを超え, 冬季には10°Cを割り込み厳寒期には5°C程度まで低下する.

調査地点は河川上流部に位置し, 様々な土地利用形態が含まれるような小流域を全75か所選定した (Fig.1). 2009年2月19, 20日 (冬季) と8月3, 4日 (夏季) の2回採水を行った. 降雨条件については, 広域であるため多少の地域差はみられるが, ここでは調査地域のおよそ中心に位置する国土交通省の恋瀬川水位・流量観測所 (Fig.1の★印の場所) における1年間の日水位・雨量のハイドログラフを示す (Fig.2). 調査中に2 mm h⁻¹程度のわずかな雨は観測されているが, 河川水位は1.2~1.3 m程度と基底水位と差がないことから, 平水時と判断した.

調査は現地で温度, pH, 電気伝導度を測定した. ポリプロピレン製ボトルによる直接採水後, 保冷状態で実験室に持ち帰り速やかにろ過 (GF/F Whatman) した. ろ液は栄養塩測定用試料として, 冷凍保存し後日測定を行った. 全窒素 (TN), 溶存態全窒素 (DTN), 硝酸・亜硝酸態窒素 (NO_x-N), 硝酸態窒素 (NO₃-N), アンモニア態窒素 (NH₄-N), 全リン (TP), 溶存態全リン (DTP), リン酸態リン (PO₄-P) について Auto analyzer (Traacs 800, Bran+Luebbe) で測定した. それぞれの分析方法は銅-カドミカム還元法 (NO₃-N), スルファニルアミ

ド・ナフチルジアミン発色法 (NO₂-N), インドフェノール・ブルー法 (NH₄-N), モリブデン・ブルー法 (PO₄-P) である. 懸濁態リン (PP), 溶存態有機リン (DOP), 懸濁態窒素 (PN), 溶存態有機窒素 (DON) は其々 [TP-DTP], [DTP-PO₄-P], [TN-DTN] 及び [DTN-(NO_x-N+NH₄-N)] を計算して求めた. 超純水をブランクとして20回測定した際の標準偏差の3倍値を検出限界として求めたところ, NO_x-N: 1.9 µg L⁻¹, NO₂-N: 0.9 µg L⁻¹, NH₄-N: 3.8 µg L⁻¹, PO₄-P: 2.2 µg L⁻¹, TN: 46 µg L⁻¹, TP: 1.9 µg L⁻¹である.

空間情報の解析

空間情報の解析には, ArcGIS ver10.2 (ESRI) を使用した. 地形特性として, 集水域面積, 標高, 傾斜角及びTWI (Topographic Wetness Index: 地形的な湿潤指標) の4項目を計測した. 処理には同システムのサードパーティプラグインである TauDEM (Tarboton, 1997) ツールを用いた. 国土地理院の10 m DEM (Digital Elevation Model: 電子標高モデル) から表面解析を行い, 集水域, 標高, 傾斜角及び流出寄与域 (集水域に含まれる任意の点についての集水面積) を求めた. 流出寄与域は集水域内における雨水の直接流出に貢献する面積である. 全てのデータは10 mのメッシュサイズで計算され, 集水域で集計した. 傾斜角と流出寄与域からTWIを計算した (Kirkby, 1975). TWIは集水域の土壌の湿潤度を示す指標とされ, 傾斜角と逆相関し流出寄与域と相関する.

TWIが高いほど、集水域は斜面下部や溪畔域等のように勾配が緩やかで土壌が湿潤な状態にあると推測される。

$$TWI = \ln(As/\tan \beta)$$

As：流出寄与域， β ：傾斜角

土地利用状況は国土交通省国土政策局の国土数値情報より、土地利用細分メッシュ 第2.3版（2009年）の100 mメッシュデータを使用した。土地利用種別は以下の12項目に分類されている。田，その他の農用地（以下では畑と略す），森林，荒地，建物用地，道路，鉄道，その他の用地，河川地及び湖沼，海浜，海水域，ゴルフ場である。このうち占有率の大きな4項目（田，畑，森林，建物用地）を解析に使用した。土地利用データはメッシュデータであるため，小流域の矩形で集計するため面積按分を行った。土壌情報は独立行政法人農業環境技術研究所の土壌情報閲覧システム（高田，2011）より，ベクトルデータの提供を受けた。土壌図は農耕地のみのデータであり，土地利用細分メッシュ上での田及び畑の合計面積の約67%をカバーしていた。土壌図と土地利用データの作成年度や調査方法あるいは分類基準の違いを考慮すれば，約3割の差は致し方ないと思われる。土壌のデータは土壌図上の農耕地面積の合計に対する各種土壌型の占有率を，各小流域の土壌占有率と解釈して整理した。

Pの解析における流域の土壌特性による分類

日本に多く分布する土壌に黒ボク土があるが，その他の土壌に比べてリン酸吸着特性が非常に高いことが知られている（和田，2005）。国内の畑の約40%を占める黒ボク土は，保水性や透水性が良く，緻密性が低く，耕起が容易である。また，活性アルミニウムを多量に含むことから，植物養分として重要なリン酸の吸着力が高いことが知られている（農業環境技術研究所）。

P流出プロセスにおいて，土壌のリン酸吸着特性の影響は無視できないと考え，P吸着性能の違いを考慮して土壌の分類を行った。対象地域の主な農耕地土壌分類としては，黒ボク土，灰色低地土，グライ土，褐色低地土，赤色土等が見られた。それぞれのリン酸吸着係数について文献調査をおこなったところ，黒ボク土が1500以上であるのに対して，その他の土壌は500～1000の範囲にあり，約1.5～3.0倍と高かった（江ら，2004；和田，2005；岡室ら，2013）。流域における黒ボク土の平均占有率は61.7%であり，平均値付近ではデータが最も少なく0及び100%に近づくにつれて分布が増加する傾向があった（Fig.3）。この分布傾向から本調査対象地域では，黒ボク土の影響が強い流域と弱い流域を区分した。黒ボク

Fig.3. Frequency distribution of Andosol percentage in the watershed. □: Frequency, ●: Cumulative relative frequency.

図3. 黒ボク土占有比率の頻度分布。

土が流域面積の70%を超えている場合を「黒ボク地帯」，70%以下の場合を「非黒ボク地帯」と分類し，土地利用，地形あるいは季節との関係性を解析した。

統計解析

統計解析はJMP® 9 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)を用いて相関分析，重回帰分析を行った。

結果

P形態別の濃度と流域特性（土壌・土地利用・地形）の関係

土地利用及び地形因子と河川水中のP,N濃度との相関分析の結果を示す（Table 1）。また，同様に各説明変数間の相対的寄与率を検討する為に標準化偏回帰係数(b^*)及び重相関係数(R)を示す（Table 2）。標準化偏回帰係数は重回帰分析（Stepwise変数増減法； $P_{in}, P_{out} = 0.05$ ）を用いて選択された因子のみを記載した。多重共線性に配慮するため，VIF値が10以下であること，あるいは標準化偏回帰係数が1以下であることを確認した。この結果，畑（%）と森林（%），SlopeとTWIに相関性が見られたことから，森林（%）とSlopeを説明変数から外して解析を行った。以下では，形態別のP,N濃度に強い影響を与えると考えられるStepwise法で選択された因子に焦点を絞って検討する。

黒ボク・非黒ボク地帯でのP吸着能の違い

黒ボク地帯・非黒ボク地帯における $PP_{[winter]}$ 及び $PO_4-P_{[winter]}$ と建物用地(%)の関係を示す（Fig.4）。非黒ボク地帯では $PP_{[winter]}$ と $PO_4-P_{[winter]}$ 共に建物用地(%)と良好な正の相関を示した。特に $PP_{[winter]}$ とは $R = 0.69$ ($n = 33, p$

Table 1. Relationship between P, N concentrations and land characteristics at the catchment scale.
(P concentrations were divided by the proportion of an andosol soil into andosols and othersoils.)

表1. 河川水中のP,N濃度と流域の土地利用及び地形パラメータとの相関解析。
(リンについては黒ボク地帯と非黒ボク地帯で分割して解析を行った.)

	P (n=73)						N (n=75)			
	Andosols (n=40)			Other soils (n=33)			T-N	PN	DON	NO ₃ -N
Winter	TP	PP	PO ₄ -P	TP	PP	PO ₄ -P				
Paddy field	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.48**	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-0.32**
Dry field	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.59***	n.s.	0.42***	0.76***
Construction	n.s.	n.s.	n.s.	0.68***	0.69***	0.58**	n.s.(0.22)	n.s.	n.s.	n.s.
Area	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-0.37*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Elevation	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-0.42*	n.s.	-0.36**	-0.23*	-0.27*	-0.38**
TWI	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.42*	n.s.(0.14)	0.33**	n.s.	n.s.	0.36**
Summer	Andosols (n=40)			Other soils (n=33)			T-N	PN	DON	NO ₃ -N
	TP	PP	PO ₄ -P	TP	PP	PO ₄ -P				
Paddy field	n.s.	n.s.	n.s.	0.72***	0.68***	0.42*	-0.26*	n.s.	n.s.	-0.27*
Dry field	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	0.57***	n.s.	0.37**	0.55***
Construction	n.s.	n.s.	n.s.	0.38*	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Area	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Elevation	n.s.	n.s.	0.37*	-0.49**	-0.44*	n.s.	-0.29*	n.s.	-0.29*	-0.26*
TWI	n.s.	n.s.	-0.42*	0.49**	0.52**	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

TWI was the topographic wetness index calculated by $\ln(As/\tan \beta)$ where “tan β ” is slope and “As” is drainage area per unit contour length. Correlations were significant at *** $p < 0.001$, ** $p < 0.01$ and * $p < 0.05$ levels; n.s., no significance. The number of a parenthesis shows correlation coefficient in case of no significance of correlation analysis, but stepwise method were selected.

Table 2. Standardized partial regression coefficient and multiple correlation coefficient.

表2. 標準化偏回帰係数と重相関係数 (Stepwise 変数増減法により選択された因子のみ記載した).

	P (n=73)						N (n=75)			
	Andosols (n=40)			Other soils (n=33)			T-N	PN	DON	NO ₃ -N
Winter	TP	PP	PO ₄ -P	TP	PP	PO ₄ -P				
Paddy field										
Dry field							0.63		0.60	0.79
Construction				0.89	0.74	0.81	0.30			
Area										
Elevation								-0.14		
TWI						-0.53	-0.31			
R				0.68	0.69	0.65	0.65	0.23	0.42	0.76
Summer	Andosols (n=40)			Other soils (n=33)			T-N	PN	DON	NO ₃ -N
	TP	PP	PO ₄ -P	TP	PP	PO ₄ -P				
Paddy field				0.63	0.47	0.60				
Dry field							0.66		0.63	0.63
Construction										
Area										
Elevation										
TWI			-0.31							
R			0.42	0.72	0.68	0.42	0.57		0.37	0.55

Column item is objective variable, row item is explanatory variable. R = multiple correlation coefficient. Number indicates results by stepwise selection in order to eliminate the influence of self correlation.

< 0.001) と強い相関を示した。これに対して黒ボク地帯では有意な相関は見られなかった。また、黒ボク地帯での河川水中の平均PO₄-P濃度は、非黒ボク地帯の河川水と比べて約50-30%も低い結果だった (Fig.5)。黒ボク・非黒ボク地帯におけるP流出は大きく異なる事が示唆されたので、以下では黒ボク・非黒ボク地帯を区別して解析を行った。

黒ボク地帯におけるP形態別濃度と土地利用及び地形との関係

土地利用とPの関係を見ると、冬季・夏季ともに有意な相関は見られなかった (Table 1)。

地形因子とPの関係もほとんどの項目で相関は見られなかったが、PO₄-P_[summer]と標高及びTWIに弱い相関が見られた。このうちTWI ($R = -0.42$, $n = 40$, $p < 0.05$) についてのみ、Stepwiseで有意な因子として選択された (Table 2)。

Fig.4. P concentrations in the river water in relation to the construction(%) on each watersheds, showing different trends for Andosols and other soils. Trends were not significant for Andosols. Solid line indicates linear approximations for other soils. Open triangle shows Andosols. Closed circle indicates other soils.

図4. 河川水における冬季の形態別P濃度と建物用地(%)の関係。

黒ボク地帯は△, 非黒ボク地帯は●で示す。非黒ボク地帯では優位な相関が見られたので、実線で近似直線を示した。

Fig.5. Proportion of phosphate in the stream water samples in winter and summer. PP and DOP was calculated as the balance of [TP - DTP] and [DTP - PO₄-P], respectively. Gray bar: PP; white bar: DOP; dark bar: PO₄-P.

図5. 冬季と夏季における形態別P濃度の積層グラフ。

PPとDOPはそれぞれ [TP - DTP], [DTP - PO₄-P] の計算から求めた。

非黒ボク地帯におけるP形態別の土地利用、地形の関係
土地利用との関係では、冬季に建物用地(%)とT-P, PP及びPO₄-Pの其々と強い正の相関 ($R = 0.68, n = 33, p < 0.001$; $R = 0.69, n = 33, p < 0.001$; $R = 0.58, n = 33, p < 0.01$) を示した (Table 1)。これに対して、夏季には田(%)がT-P, PP及びPO₄-P其々と正の相関 ($R = 0.72, n = 33, p < 0.001$; $R = 0.68, n = 33, p < 0.001$; $R = 0.42, n = 33, p < 0.05$) を示した。

< 0.05) を示した。逆に単相関では検出されなかったものの Stepwise では TWI が PO₄-P_[winter] に対し抽出され、標準化偏回帰係数も $b^* = -0.53$ と有意だった。PO₄-Pと建物用地(%)の関係が強いため単相関では関係性が見えなかったものが、Stepwiseによって選択されたものと思われる。

地形因子の影響は単相関分析では検出されたものの、そのほとんどが Stepwise 法による重回帰分析で棄却され PO₄-P_[winter] と TWI だけが有意性を示した。

N形態別の濃度と流域特性（土地利用・地形）の関係

土地利用との関係は、冬季にT-N, DON及びNO₃-Nと畑(%) ($R = 0.59, n = 75, p < 0.001$; $R = 0.42, n = 75, p < 0.001$; $R = 0.76, n = 75, p < 0.001$) が正の相関を示した (Table 1)。同様にNO₃-Nと水田(%) ($R = -0.32, n = 75, p < 0.01$) で負の相関を示した。夏季には、T-N, DON及びNO₃-Nと畑(%) ($R = 0.57, n = 75, p < 0.001$; $R = 0.37, n = 75, p < 0.01$; $R = 0.55, n = 75, p < 0.001$) が正の相関を示した。同様にT-N及びNO₃-Nと田(%) ($R = -0.26, n = 75, p < 0.05$; $R = -0.27, n = 75, p < 0.05$) が負の相関を示した。しかし、Stepwise法による重回帰分析では田(%)とNの関係は一つも選択されなかった。土地利用のN流出への影響は冬季・夏季ともに畑地からの影響が非常に強く、冬季のT-Nについてのみ建物用地(%)の寄与も見られた。また、夏季の畑では冬季に比べ相関係数が低くなることから、今回検討した以外の環境因子の影響により、相対的に影響力が弱くなったものと思われる。

地形因子は標高及びTWIといった水の滞留時間や脱窒等と関係する項目で、単相関では多く関係性が見られるもののStepwiseでは、冬季におけるT-NとTWI、PNと標高以外は全て棄却された (Table 2)。

形態別P, N濃度の季節変化

夏季と冬季における全調査地点の平均P, N濃度の変化を積層グラフで示す (Fig.5,6)。黒ボク地帯におけるT-P濃度の平均値±標準偏差は冬季 $0.068 \pm 0.089 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 40$), 夏季 $0.102 \pm 0.049 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 40$), 非黒ボク地帯では冬季 $0.128 \pm 0.170 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 33$), 夏季 $0.146 \pm 0.082 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 33$) となり、冬季に平均で30-10%程度低下したが、有意とは判定されなかった (Fig.5)。しかしその内訳は大きく変化しており、2つの土壌型共に冬季では懸濁態 (PP) と溶存態 (DOP, $\text{PO}_4\text{-P}$) の比がおおよそ半分であるのに対して、夏季には懸濁態 (PP) の割合が65%程度まで増加した。PPとDOPで夏季の濃度増加が有意となったことから (Fig.7), 懸濁態及び溶存態有機リンで夏季の濃度増加が起きている事が明らかとなった。

T-N濃度の平均値±標準偏差は冬季 $6.82 \pm 7.92 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 75$), 夏季 $3.47 \pm 3.85 \text{ mg L}^{-1}$ ($n = 75$) と夏季に半分になった (Fig.6)。夏季は冬季に比べ、DONで0.5倍、 $\text{NO}_3\text{-N}$ で0.6倍、 $\text{NH}_4\text{-N}$ で0.2倍に低下していたが、PNは1.1倍とあまり変化していなかった。 $\text{NO}_3\text{-N}$ のN濃度全体に占める

Fig.6. Proportion of N in the stream water samples in winter and summer. PN and DON were calculated as the balance of $[\text{TN} - \text{DTN}]$ and $[\text{DTN} - (\text{NO}_x\text{-N} + \text{NH}_4\text{-N})]$, respectively. Gray bar: PN; white bar: DON; dark bar: $\text{NO}_3\text{-N}$; black bar: $\text{NH}_4\text{-N}$.

図6. 冬季と夏季における形態別Nの積上げグラフ。
PPとDONはそれぞれ $[\text{TN} - \text{DTN}]$, $[\text{DTN} - (\text{NO}_x\text{-N} + \text{NH}_4\text{-N})]$ の計算から求めた。

Fig.7. Results of one-sample t-test for phosphate and nitrogen species in the stream water samples. The differences between the concentrations in winter and summer; mean value were significant at *** $p < 0.001$, ** $p < 0.01$ and * $p < 0.05$ levels.

図7. 河川水における形態別P, Nの平均濃度変化量 (冬季－夏季)。

割合は、冬季に69.6%, 夏季に76.7%と非常に大きかった。 T-N , DON , $\text{NO}_3\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ で夏季の濃度低下が有意となった事から (Fig.7), 溶存態で夏季の濃度低下が起きている事が明らかとなった。

考 察

本研究は河川から流出するP, Nについて解析を行ったものである。これまでの研究では、主に土地利用割合が着目されてきたが (高岸, 2000; 三浦ら, 2004), 本研究は、それを更に進化させ、土壌の性質や地形を考慮した解析を行ったものである。著者らが知る限り、存在する土壌の性状に着目し、流出プロセスや発生源を解析する試みは世界でも初めてである。その結果、日本で多く分布する黒ボク土壌によって河川に流出する負荷が変化する結果が得られた。これまで、栄養塩の面源負荷に関しては様々な土地利用割合に応じて推定する手法が取られてきているが、その手法を用いた場合、本研究の結果によれば土壌性状の違いに起因して栄養塩の流出量に大きな誤差が生じる可能性を示している。本研究は、特に我が国に広く分布する黒ボク土壌に着目し、土壌の性状の要素を解析に導入することを提案するものである。

平水時のP流出プロセスに強い影響を与える黒ボク土壌
土壌中におけるPは土壌粒子に吸着されやすく、比較的溶解度も小さいため浸透流出の寄与は小さく、表面流出や土壌侵食によるものが主であると考えられてきた

(Sharpley et al., 1994)。しかし、表面流出や土壌侵食を伴う降雨は非常に限られており、流出するPの大部分は懸濁態で植物が利用しにくい形態である。一方、平水時には植物が利用しやすい溶存態が主要な形態となる。つまり、これまで、河川生態系にとって降雨時の土砂流出に伴う懸濁態Pの濃度増加は重要であると考えられてきたが(Pacini and Gächter, 1999)、平水時には、より生物利用可能性の高い溶存態Pの供給も同様に重要であると推察される。

これまで、平水時におけるPの浸透流出・その変動は、河川におけるPの供給源としてさほど重要視されてこなかった。例えば、河川における物質動態を解析する為に良く用いられるSWATモデル(Nasr et al., 2007)は、平水時におけるPの浸透流出について、一定値を与えている(清水ら, 2013)。河川流域により浸透流出の特性が異なる場合には、その手法ではPの流出量やその動態を正確に見積もることは難しい。正確なPの流出解析などを行うためには、河川流域における土壌や、地形の特性に合わせた流出を考慮する必要があるだろう。

筆者らが調査した黒ボク地帯では、Pの流出量は、従来使用されてきた主要な要素である地形や土地利用のほとんど全てと有意な相関は見られなかった(Table 1)。この結果は、土地利用に代表されるPの発生源よりむしろ、流出プロセス(特に土壌吸着)の影響が強いことを示している。

黒ボク土は、リン酸吸着能力が高い事が知られている

(和田, 2005)。黒ボク地帯での河川水中の平均 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は、非黒ボク地帯の河川水と比べて約50-30%も低い結果であり(Fig.5)、この値は黒ボク土と非黒ボク土壌でのリン酸吸着能力の差が2倍程度ある事実とも、およそ矛盾しない。これらの証拠は、土壌の違いによるリン酸吸着特性の差がPの流出に影響している可能性を支持するものである。

P流出プロセスにおいて土壌のリン酸吸着特性は非常に大きな影響を与えることから、平水時におけるPの流出量をモデル予測する上では、流域の土壌型の違いを浸透流出条件に入れることで各種従来モデルの予測性が大きく向上することが期待される。

非黒ボク地帯における平水時のP流出プロセスに土地利用、地形及び季節が与える影響

非黒ボク土はリン酸吸着特性が低く、P濃度自体も黒ボク地帯と比較して高い傾向が見られ、P流出は土地利用及び、地形に強く影響を受けているものと推測される。従来からPの発生源は人為起源一例え農業用水、工業用水からの流出や、建物用地からの流出が多い事が指摘されてきた(建物用地 $\text{PO}_4\text{-P}$ 流出:(國松・村岡, 1989)、水田の代掻き等による土壌流出に伴うPPの増加:(近藤ら, 1993; 山田ら, 2006))。筆者らが調査を行った県南地域における非黒ボク地帯における土地利用とP流出との関係を見ても、 $\text{PP}_{[\text{winter}]}$ と建物用地(%), $\text{PP}_{[\text{summer}]}$ と田(%)が強い正の相関を示していた(Fig.4,

Fig.8. Relationship between P, N concentrations and land use occupancy; (a) Particulate phosphate and paddy field(%) in summer (data excluding Andosols), (b) $\text{NO}_3\text{-N}$ and dry field(%) in winter.

図8. 河川水におけるP,N濃度と土地利用(%)との関係(a)非黒ボク地帯での夏季のPP濃度と田(%)の散布図, (b)冬季の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と畑(%)の散布図。

Fig.8(a))。これらはPの流出に関しては従来の報告を支持するものであるが、その一方で、建物用地とPPの相関が高くなった点で従来の結果と異なっている。

建物用地から流出するPの形態は $\text{PO}_4\text{-P}$ が主であるにも関わらず(國松・村岡, 1989), 平水時には冬季の建物用地(%)との関係ではPPで相関が高くなっていた(Table 1)。 $\text{PO}_4\text{-P}$ は土壌中の金属成分などに吸着することでもPPとして存在するが, リン酸吸着容量が低い非黒ボク土壌を考えると, 吸着プロセスが主因であるとは考えにくい。むしろ, 河川水中の栄養塩が微生物ループを通して有機化と無機化を繰り返す“Nutrient Spiraling”ことにより(Newbold et al., 1981), 結果として平水時にPPが優占したのだろう。

非黒ボク地帯における季節とP流出の関係は, 夏季に田(%), 冬季に建物用地(%)とPの主たる負荷源が入れ替わったように見える。しかし, 人為由来のP負荷は日常生活に起因するものであるため, 通年を通して排出量の変動が少ない(國松・村岡, 1989)。実際には建物用地からのP負荷は夏季にも発生していると考えられる。夏季の微生物・水生植物による取り込み活性は冬季にくらべ著しく高い(Niyogi et al., 2004)ことから, 冬季と比べ人為由来のP流出の影響が見えにくくなったことに加

え, 田からのP流出量が相対的に大きくなった結果によるものと考えられる。季節によりPの主な発生源は変化し, 消費活性の差などが流出プロセスに影響していると示唆される。

非黒ボク地帯における地形とP流出の関係は, 負荷の発生源である土地利用に比べて弱かった(Table 1)。しかしながら, TWIは, $\text{PO}_4\text{-P}$ との関係においてStepwiseで選択されたことから(Table 2), 地形因子の中ではPの流出に寄与している可能性が高いと考えられる。TWIは水の滞留時間, 微生物あるいは植生など様々な変化を与える要因である。TWIでは重回帰分析による標準化偏回帰係数が土壌型を問わず負の値を示したことから, P負荷を低減させる効果があると推察される。

非黒ボク地帯では, 夏季には田, 冬季は建物用地といった土地利用でおおよそのP濃度が規定され, TWIといった地形因子は流出に抑制的に働いた。また, 季節によって主要な発生源が変化するだけでなく, 流出過程のP消費活性なども変化しているものと推察された(Table 2, Fig.9)。

Fig.9. Diagram showing the P and N loading processes in the river water in Japanese agricultural areas. Although land use have big affecting the P, N loading, in the areas where soil types is Andosols, a strong adsorption capacity of soils by them disturbs $\text{PO}_4\text{-P}$ flow out.

図9. 日本の農耕地河川におけるP, N流出プロセスの概念図。

本サイトではP, Nの流出量は土地利用が支配的だったが, 黒ボク土壌では強力なリン酸吸着特性により $\text{PO}_4\text{-P}$ の流出が阻害される結果が示された。

N流出プロセスに土地利用・地形・土壌及び季節が与える影響

N流出のメカニズムは畑との強い相関や（Fig.8(b)), $\text{NO}_3\text{-N}$ がN流出の70%以上を占める（Fig.6）ことから畑から流出する $\text{NO}_3\text{-N}$ によってほぼ説明可能である。これに対して標高及びTWIと弱い関係が地形では見られたものの、土壌との関係は見られなかった。畑の影響が非常に大きいため、本サイトではそれ以外の環境因子の影響が相対的に見えにくくなってしまった結果であろう。つまり、N流出プロセスにおいて、負荷の供給源として畑への施肥の影響が非常に大きいものと推察された。

N流出と季節の関係は、冬季に比べて夏季のN濃度が低く（Fig.6）、 $\text{NO}_3\text{-N}$ と畑（%）の相関が夏季に低くなっていた（Table 1）。この理由としては畑（%）の多い流域で夏季にNの生成量が下がった、あるいはN消費量が上がった事によると考えられた。夏季にNの生成量が低下する事は想定しにくい、Nの消費量が上がる理由としては脱窒等の影響が考えられる。脱窒反応の温度依存性は高く、Q10（温度が10℃上昇したときに反応が何倍になるかを指数化したもので、調査時の水温の差は約17℃）が平均で4程度にもなるとの報告がある（Abdalla et al., 2009）。従って、 NO_3 消費速度が夏場に増加した結果として河川水へのNの流出が抑えられたと考えられる。以上より、畑においては夏場の NO_3 消費速度の増大が顕著であり、N流出プロセスに大きな影響を与えている可能性が考えられた。また、夏場の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の低下には村山ら（2001）が指摘するように、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の低い霞ヶ浦用水の影響も否定できないが、Stepwiseによる重回帰分析では、農業用水を多く使用する水田（%）は $\text{NO}_3\text{-N}$ の説明変数として選択されなかったことから、その影響は限定的と考えられた。

茨城県の県南地域では、N負荷の大部分が畑地の施肥由来によるものであり、冬季のNの流出は土地利用から精度よく推定できることがわかった（Fig.9）。また、夏季の畑地ではおそらく脱窒によると思われる $\text{NO}_3\text{-N}$ の低下も著しく大きいことがわかった。

まとめ

茨城県の県南地域において、土地利用、地形、土壌あるいは季節の違いがP,N流出プロセスに及ぼす影響について検討を行った。P流出プロセスにおいて土壌のリン酸吸着特性の影響は非常に大きかったことから、平水時

におけるPの流出量をモデル予測する上では、流域の土壌型の違いを浸透流出条件に入れることで従来モデルの予測性の向上が大きく期待される。

非黒ボク地帯におけるP流出プロセス、あるいはN流出プロセスにおいては、負荷の発生に寄与する土地利用の影響が大きく、地形は付加的な影響を与えていた。Pでは田や建物用地、Nでは畑の影響が大きく、季節によってもその影響力は変化したことから、土地利用、地形、土壌あるいは季節変化を考慮した原単位の推定が今後重要となるだろう。

謝 辞

この研究は環境研究総合推進費研究（5-1304）及び、科学研究費（基盤C；24510024）からの助成を受けた。また、試料採取および分析に関してはGEMS/Water Trend Monitoring Projectの霞ヶ浦流域における調査・研究活動の支援を受けた。記して感謝申し上げます。

文 献

- Abdalla M, Jones M, Smith P, Williams M (2009) : Nitrous oxide fluxes and denitrification sensitivity to temperature in Irish pasture soils. *Soil Use Manag*, 25: 376–388.
- Kirkby (1975) : Hydrograph modelling strategies.
- McDowell R, Sharpley A, Folmar G (2001) : Phosphorus export from an agricultural watershed: Linking source and transport mechanisms. *J Environ Qual*, 30: 1587–1595.
- Nasr A, Bruen M, Jordan P, et al. (2007) : A comparison of SWAT, HSPF and SHETRAN/GOPC for modelling phosphorus export from three catchments in Ireland. *Water Res*, 41: 1065–73.
- Newbold J, Elwood J, O'Neill R, Vanwinkle W (1981) : Measuring Nutrient Spiralling in Streams. *Can J Fish Aquat Sci*, 38: 860–863.
- Niyogi DK, Simon KS, Townsend CR (2004) : Land use and stream ecosystem functioning: nutrient uptake in streams that contrast in agricultural development. *Arch für Hydrobiol*, 160: 471–486.
- Pacini N, Gächter R (1999) : Speciation of riverine particulate phosphorus during rain events. *Biogeochemistry*, 47: 87–109.
- Sharpley AN, Chapra SC, Wedepohl R, et al. (1994) : MANAGING AGRICULTURAL PHOSPHORUS FOR

- PROTECTION OF SURFACE WATERS - ISSUES AND OPTIONS. J Environ Qual, 23: 437-451.
- Tarboton DG (1997) : A new method for the determination of flow directions and upslope areas in grid digital elevation models. Water Resour Res, 33: 309-319.
- 伊藤豊彰 (2005) : 畑土壌の作物への養水分供給. 土壌サイエンス入門, 三枝正彦・木村真人 (編著) : 51-62. 文永堂出版, 東京.
- 井上隆信 (2003) : 非特定汚染源の原単位の現状と課題. 水環境学会誌, 26: 131-134.
- 茨城県/企画部統計課「農業産出額」と「茨城の日本一! ~農業編~」. <http://www.pref.ibaraki.jp/tokei/furusato/010.html>. Accessed 24 Jul 2014
- 茨城県/生活環境部環境対策課 霞ヶ浦に係る湖沼水質保全計画. http://www.pref.ibaraki.jp/bukyoku/seikan/kantai/lake/kasumi_plan.html. Accessed 23 Jul 2014
- 横田久里子・井上隆信・横川雅成・下山諒・大久保陽子 (2013) : 高頻度調査に基づく河川の窒素・リン流出負荷量の評価. 環境科学会誌, 26: 140-149.
- 岡室美絵子・土田靖久・城村徳明 (2013) : ウメ「南高」樹の土壌タイプ別年間養分吸収量の推定. 和歌山県農林水産試験研究機関研究報告
- 環境省/水・大気環境局 (2009) : 非特定汚染源対策の推進に係るガイドライン.
- 環境省/水環境部 (2004) : 平成16年度 湖沼水質保全対策・総合レビュー検討調査 報告書.
- 岩田杉夫・遠藤忠嗣・井上隆信・横田久里子・大久保陽子. (2013) : 中小河川からの栄養塩負荷の流出特性. 水環境学会誌, 36: 39-47.
- 近藤正・三沢真一・豊田勝 (1993) : 代かき田植時期のN,P成分の流出特性について. 農業土木学会論文集, 147-155.
- 江耀宗・柳田友隆・和田秀徳・三谷知世 (2004) : 加熱土壌のリン吸着特性. 水環境学会誌, 27:103-108.
- 荒井重光・杉原進 (1987) : 土壌中における窒素・リンの挙動. 水質汚濁研究, 10: 402-406.
- 高岸且 (2000) : GISを用いた琵琶湖保全のための環境解析. 水環境学会誌, 23: 553-562.
- 高田裕介 (2011) : 土壌情報閲覧システムの構築と利用. 農林水産技術研究ジャーナル, 34: 16-20.
- 国土交通省/気象庁 過去の気象データ検索. <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>. Accessed 24 Jul 2014
- 国土交通省関東地方整備局/霞ヶ浦河川事務所 アオコ対策作業状況. <http://www.ktr.mlit.go.jp/kasumi/kasumi00313.html>. Accessed 24 Jul 2014
- 三浦真吾・相崎守弘・松重一夫 (2004) : GISを用いた流域管理: 原単位法を用いて算定した排出負荷量の評価. 環境科学会誌, 17: 109-119.
- 山田佳裕・井桁明丈・中島沙知・他 (2006) : しろかき期の強制落水による懸濁物, 窒素とリンの流出: 圃場における流出実験. 陸水学雑誌, 67: 105-112.
- 清水裕太・小野寺真一・齋藤光代 (2013) : 郊外農業流域におけるリン流出量推定への SWAT モデルの適用可能性. 水文・水資源学会誌, 26: 153-173.
- 村山重俊・駒田充生・馬場浩司・津村昭人 (2001) : 農業集水域小河川の平常流量時の水質とその時期的変動. 日本土壌肥料学雑誌, 72: 409-419.
- 竹迫紘 (2005) : わが国における主要な畑土壌. 土壌サイエンス入門, 三枝正彦・木村真人 (編著) : 39-50. 文永堂出版, 東京.
- 農業環境技術研究所 土壌情報閲覧システム. http://agrimesh.dc.affrc.go.jp/soil_db/explain_outline.phtml. Accessed 24 Jul 2014
- 武田育郎 (2001) : 水と水質環境の基礎知識. オーム社, 東京.
- 和田安彦 (1985) : 非特定汚染源負荷の流出量とその特性. 環境技術, 14: 97-101.
- 和田信一郎 (2005) : 土壌のイオン吸着. 土壌サイエンス入門, 三枝正彦・木村真人 (編著) : 119-128. 文永堂出版, 東京.
- 國松孝男・駒井幸雄 (2007) : 農林地ノンポイント汚染の実測と原単位-牧草地を例にして. 水環境学会誌, 30: 176-180.
- 國松孝男・村岡浩爾 (1989) : 河川汚濁のモデル解析. 技報堂出版, 東京.

Appendix

Table 3. Basin characteristics including physiography, geology, land use, agricultural soil type and stream water quality (nitrogen, phosphate) in summer and winter.

表 3. 全 75 調査地点の小流域における地理・地質・土地利用・土壌情報と夏期及び冬季の河川水の形態別N, P 濃度.

Site groups ID	Site No.	Site Name	Mean basin physiographic parameters, landuse and agricultural soil characteristics											Stream water quality																
			Area (ha)	Elevation (mASL)	Slope (degree)	Paddy field		Forest (%)	Construct ion (%)	Soil type	Summer						Winter													
						TWI (%)	Dry field (%)				T-N (mg L ⁻¹)	PN (mg L ⁻¹)	DON (mg L ⁻¹)	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	T-P (mg L ⁻¹)	PP (mg L ⁻¹)	DOP (mg L ⁻¹)	PO ₄ -P (mg L ⁻¹)	T-N (mg L ⁻¹)	PN (mg L ⁻¹)	DON (mg L ⁻¹)	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	T-P (mg L ⁻¹)	PP (mg L ⁻¹)	DOP (mg L ⁻¹)	PO ₄ -P (mg L ⁻¹)		
A	1	AK 011a	541.7	233.8	20.0	5.3	1.5	0.6	80.3	0.0	Or	0.8	0.1	0.0	0.6	0.0	0.04	0.03	0.00	0.01	0.00	0.9	0.1	0.1	0.8	0.0	0.02	0.01	0.00	0.00
A	2	AK 011b	763.6	191.8	17.1	5.7	6.9	3.3	69.8	2.8	Or	0.7	0.0	0.1	0.5	0.0	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	1.0	0.0	0.1	0.9	0.0	0.01	0.01	0.00	0.00
A	3	AK 012a	197.3	213.8	21.0	5.2	0.9	0.8	98.3	0.0	Or	0.9	0.0	0.0	0.8	0.0	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	1.3	0.0	0.1	1.1	0.0	0.01	0.00	0.01	0.01
A	4	AK 012b	744.6	156.4	14.5	6.2	14.2	10.8	65.7	5.8	Or	1.0	0.1	0.1	0.8	0.0	0.04	0.03	0.01	0.01	0.00	1.8	0.0	0.2	1.5	0.1	0.03	0.02	0.00	0.01
A	5	AK 013a	78.5	77.7	8.3	6.5	10.8	7.6	50.5	1.3	An	0.5	0.1	0.2	0.2	0.0	0.05	0.03	0.01	0.01	0.00	1.1	0.1	0.2	0.9	0.0	0.02	0.01	0.00	0.00
A	6	AK 013b	114.6	68.3	6.9	6.7	12.1	5.9	53.4	3.1	An	0.8	0.4	0.2	0.2	0.0	0.09	0.08	0.01	0.00	0.00	1.1	0.0	0.1	0.9	0.0	0.02	0.01	0.00	0.00
B	7	AK 021a	47.0	32.2	0.1	9.6	13.3	38.9	21.7	4.7	An	0.7	0.5	0.2	0.0	0.0	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00	1.4	0.2	0.2	0.9	0.0	0.04	0.04	0.00	0.00
B	8	AK 021b	88.1	31.6	0.2	9.5	27.5	33.4	17.2	9.8	An	1.8	0.1	0.1	1.6	0.1	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	1.9	0.2	0.2	1.5	0.0	0.04	0.04	0.01	0.00
B	9	AK 022a	110.8	30.3	0.2	9.4	31.5	49.0	11.8	4.2	An	4.1	0.5	0.1	3.4	0.0	0.13	0.12	0.00	0.01	0.01	5.7	0.1	0.7	4.7	0.2	0.02	0.02	0.00	0.01
B	10	AK 022b	214.8	29.1	0.7	8.9	28.5	51.8	11.0	6.4	An	3.6	0.0	0.2	3.1	0.2	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	5.1	0.1	0.6	4.3	0.0	0.09	0.01	0.01	0.07
B	11	AK 023a	33.8	32.2	0.1	9.5	15.7	33.7	12.4	21.6	An	0.9	0.4	0.1	0.4	0.0	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	1.2	0.1	0.2	1.0	0.0	0.02	0.02	0.00	0.00
B	12	AK 023b	100.0	31.4	0.1	9.7	31.1	37.1	11.0	14.0	An	4.1	0.0	0.1	3.9	0.1	0.09	0.03	0.01	0.05	0.05	5.0	0.0	0.7	4.2	0.2	0.03	0.01	0.01	0.01
C	13	AK 031a	171.6	28.6	0.5	9.2	17.5	73.4	4.3	2.0	An	7.6	0.6	0.6	4.7	1.6	0.19	0.17	0.01	0.02	0.01	22.6	1.5	5.2	9.9	5.9	0.52	0.13	0.07	0.33
C	14	AK 031b	413.3	26.4	1.3	8.6	16.6	67.0	7.6	7.5	An	7.3	0.0	0.2	7.0	0.1	0.07	0.02	0.01	0.03	0.03	14.5	0.1	1.9	12.2	0.3	0.08	0.06	0.01	0.02
C	15	AK 032a	213.6	26.3	1.5	8.5	13.1	53.9	24.8	6.8	An	8.5	0.1	0.0	8.4	0.0	0.04	0.02	0.00	0.02	0.00	10.9	0.4	1.2	9.3	0.0	0.01	0.01	0.00	0.01
C	16	AK 033a	282.8	27.9	2.2	8.6	8.2	48.8	27.0	10.6	An	10.1	0.4	0.1	9.5	0.0	0.05	0.02	0.00	0.03	0.03	11.6	0.1	1.6	9.8	0.0	0.03	0.01	0.00	0.02
D	17	AK 041a	147.1	32.6	1.2	8.5	6.2	82.4	6.4	3.6	An	8.0	0.3	0.2	6.5	0.9	0.19	0.12	0.01	0.07	0.07	11.7	0.0	1.5	10.2	0.0	0.02	0.01	0.00	0.01
D	18	AK 041b	193.3	31.0	1.8	8.2	6.4	82.0	6.3	3.1	An	10.8	0.1	1.0	9.7	0.0	0.07	0.04	0.00	0.02	0.02	14.3	0.3	2.3	11.7	0.0	0.03	0.02	0.00	0.02
D	19	AK 042a	195.0	34.9	3.1	8.0	1.4	53.5	30.9	13.1	An	13.5	0.3	0.7	12.5	0.0	0.08	0.05	0.01	0.02	0.02	17.7	0.0	2.2	15.5	0.0	0.01	0.01	0.00	0.01
D	20	AK 042b	290.6	33.3	3.1	7.8	2.6	57.0	24.7	10.7	An	14.2	0.1	1.4	12.6	0.1	0.12	0.07	0.01	0.04	0.04	16.2	0.3	1.6	14.1	0.1	0.01	0.00	0.00	0.01
D	21	AK 043a	142.9	34.8	0.8	8.6	2.4	88.2	0.7	8.6	An	9.7	0.7	0.4	8.4	0.1	0.08	0.04	0.01	0.04	0.01	18.2	0.4	2.5	15.1	0.2	0.05	0.02	0.00	0.03
D	22	AK 043b	276.8	33.0	1.1	8.4	6.0	83.3	2.7	8.0	An	9.5	0.0	1.0	8.4	0.0	0.07	0.03	0.01	0.04	0.01	17.1	0.2	1.9	14.9	0.1	0.04	0.01	0.00	0.02
D	23	AK 044a	167.9	35.9	2.2	8.2	8.3	56.6	19.9	7.5	An	11.5	0.3	0.8	10.0	0.2	0.13	0.04	0.01	0.08	0.01	17.1	0.4	1.7	13.6	1.3	0.18	0.04	0.03	0.11
D	24	AK 044b	375.5	31.3	2.8	7.9	9.6	54.0	25.6	6.0	An	16.4	0.3	1.2	14.5	0.2	0.13	0.06	0.01	0.06	0.01	21.1	0.3	2.4	17.9	0.3	0.10	0.03	0.02	0.06
D	25	AK 045a	167.1	30.6	0.6	9.1	3.9	71.6	14.7	6.1	An	5.7	0.0	0.6	5.1	0.0	0.07	0.05	0.00	0.01	0.03	8.3	0.1	0.7	7.5	0.0	0.03	0.03	0.00	0.00
D	26	AK 045b	357.3	30.2	0.8	9.0	6.0	60.4	23.4	6.1	An	8.7	0.0	0.7	7.9	0.0	0.06	0.02	0.01	0.03	0.01	11.5	0.0	1.0	10.3	0.2	0.05	0.02	0.01	0.02
E	27	AK 051a	63.3	28.5	0.7	8.7	6.2	69.3	8.8	8.4	An	1.3	0.1	0.1	1.0	0.1	0.05	0.03	0.01	0.01	0.01	6.7	0.1	0.5	5.6	0.5	0.04	0.02	0.01	0.02
E	28	AK 051b	177.3	26.8	0.8	8.6	12.2	65.0	7.6	7.7	An	2.0	0.7	0.4	1.0	0.0	0.17	0.13	0.02	0.02	0.02	9.8	0.1	0.9	8.6	0.1	0.04	0.01	0.01	0.02
E	29	AK 052a	94.9	30.5	0.2	9.5	12.1	48.8	9.1	19.6	An	2.0	1.1	0.4	0.4	0.0	0.18	0.16	0.02	0.00	0.00	6.9	0.2	0.4	6.3	0.0	0.01	0.01	0.00	0.00
E	30	AK 052b	319.1	29.5	0.3	9.4	15.1	46.1	12.5	19.4	An	2.3	0.5	0.4	1.3	0.0	0.12	0.11	0.01	0.01	0.01	8.8	0.2	0.9	7.5	0.1	0.04	0.02	0.01	0.01
E	31	AK 061a	116.5	27.2	0.5	9.0	1.8	45.6	17.7	26.4	An	1.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.22	0.16	0.03	0.03	0.03	4.0	0.1	0.5	3.3	0.1	0.01	0.01	0.00	0.00
E	32	AK 061b	378.2	25.8	1.1	8.7	11.0	42.2	17.2	13.5	An	3.3	0.0	0.3	3.0	0.0	0.06	0.05	0.01	0.01	0.01	6.7	0.0	0.7	5.9	0.0	0.02	0.01	0.00	0.01
F	33	AK 071a	30.7	58.1	7.0	6.4	0.5	86.4	9.5	3.5	An	1.9	0.4	0.9	0.5	0.1	0.21	0.15	0.02	0.04	0.04	7.2	0.6	0.6	6.0	0.0	0.11	0.10	0.01	0.00
F	34	AK 071b	216.2	59.1	7.4	6.7	17.0	47.5	30.3	4.4	Or	2.2	0.6	0.4	0.9	0.3	0.27	0.15	0.02	0.09	0.02	6.3	0.4	0.4	3.1	2.4	0.16	0.13	0.02	0.01
F	35	AK 072a	45.8	47.7	7.2	6.4	18.6	10.6	50.1	1.4	Or	1.1	0.1	0.2	0.8	0.0	0.10	0.08	0.02	0.01	0.01	2.6	0.1	0.2	2.1	0.1	0.03	0.01	0.00	0.01
F	36	AK 072b	168.6	41.3	6.0	6.8	22.5	23.6	40.3	3.2	Or	1.9	0.7	0.3	0.8	0.1	0.18	0.13	0.02	0.04	0.04	3.5	0.0	0.2	3.2	0.1	0.10	0.03	0.01	0.06
F	37	AK 073a	63.7	44.0	4.9	7.0	8.9	32.6	20.9	14.3	Or	8.8	0.1	0.7	7.9	0.0	0.05	-0.01	0.05	0.01	0.01	4.8	0.0	0.4	3.7	0.6	0.14	0.04	0.03	0.07
F	38	AK 073b	150.3	38.3	5.1	6.9	14.1	28.3	20.9	6.8	Or	1.5	0.1	0.2	1.1	0.0	0.10	0.06	0.02	0.02	0.02	2.7	0.1	0.2	2.3	0.1	0.06	0.02	0.01	0.03
F	39	AK 074b	208.1	44.1	7.2	6.6	18.1	28.4	28.0	4.2	Or	2.4	0.1	0.6	1.6	0.1	0.08	0.05	0.01	0.02</										

Site groups	Site No.	Site Name	Mean basin physiographic parameters, landuse and agricultural soil characteristics										Stream water quality																	
			Area (ha)	Elevation (mASL)	Slope (degree)	TWI	Paddy field (%)	Dry field (%)	Forest (%)	Construct ion (%)	Soil type	Summer					Winter													
												T-N (mg L ⁻¹)	PN (mg L ⁻¹)	DON (mg L ⁻¹)	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	T-P (mg L ⁻¹)	PP (mg L ⁻¹)	DOP (mg L ⁻¹)	PO ₄ -P (mg L ⁻¹)	T-N (mg L ⁻¹)	PN (mg L ⁻¹)	DON (mg L ⁻¹)	NO ₃ -N (mg L ⁻¹)	NH ₄ -N (mg L ⁻¹)	T-P (mg L ⁻¹)	PP (mg L ⁻¹)	DOP (mg L ⁻¹)	PO ₄ -P (mg L ⁻¹)	
G	42	AK 081a	89.2	205.6	21.6	5.1	0.0	0.0	97.2	0.0	Or	0.9	0.2	0.0	0.7	0.0	0.11	0.09	0.01	0.01	0.01	1.2	0.0	0.1	1.0	0.0	0.03	0.02	0.00	0.01
G	43	AK 081b	554.7	112.9	14.7	5.9	10.2	17.8	60.5	5.2	Or	1.7	0.7	0.3	0.6	0.1	0.18	0.10	0.05	0.04	0.04	2.4	0.1	0.2	1.9	0.1	0.03	0.02	0.01	0.00
G	44	AK 082a	135.5	27.2	1.3	8.4	10.0	30.9	10.2	6.7	Or	1.6	0.6	0.3	0.6	0.1	0.21	0.16	0.02	0.03	0.03	3.5	0.1	0.1	3.2	0.1	0.02	0.01	0.00	0.00
G	45	AK 082b	825.7	36.2	4.3	7.8	16.0	37.1	27.2	6.8	Or	3.4	0.4	0.4	2.5	0.1	0.17	0.12	0.02	0.03	0.03	8.9	1.0	0.2	7.6	0.0	0.02	0.01	0.01	0.01
G	46	AK 083a	153.4	269.2	22.7	5.4	0.0	0.0	80.6	1.1		1.8	0.1	0.2	1.5	0.0	0.04	0.03	0.00	0.01	0.01	1.8	0.0	0.1	1.7	0.0	0.01	0.01	0.00	0.00
G	47	AK 083b	417.2	155.2	14.6	6.4	17.0	9.5	52.4	8.7	Or	1.2	0.3	0.3	0.6	0.0	0.20	0.11	0.01	0.07	0.07	2.1	0.0	0.1	1.9	0.0	0.15	0.02	0.03	0.10
G	48	AK 084a	25.0	149.1	19.6	5.5	4.8	0.6	75.5	6.9	Or	1.3	0.2	0.1	1.0	0.0	0.09	0.06	0.01	0.03	0.03	1.5	0.0	0.2	1.3	0.0	0.04	0.03	0.00	0.02
G	49	AK 084b	350.3	127.9	15.5	6.1	20.2	6.5	64.9	6.4	Or	0.9	0.3	0.3	0.3	0.0	0.10	0.07	0.01	0.02	0.02	1.7	0.0	0.2	1.5	0.0	0.02	0.01	0.00	0.01
H	50	AK 091b	400.9	25.9	0.5	9.3	12.7	38.7	13.0	26.6	Or	2.3	0.1	0.3	1.8	0.0	0.07	0.05	0.01	0.00	0.00	7.7	0.1	0.7	6.8	0.1	0.04	0.03	0.00	0.01
H	51	AK 093a	188.0	24.9	1.2	8.8	4.7	49.4	34.2	9.7	An	1.5	0.2	0.3	0.5	0.4	0.13	0.11	0.01	0.01	0.01	11.1	0.4	-0.2	9.5	1.4	0.04	0.03	0.00	0.01
H	52	AK 093b	341.7	22.5	2.2	8.3	14.7	43.7	27.0	13.3	Or	1.8	0.3	0.2	1.1	0.2	0.14	0.10	0.02	0.02	0.02	8.2	0.2	0.8	6.6	0.6	0.07	0.06	0.01	0.01
H	53	AK 094a	297.7	24.5	1.4	8.9	8.9	44.4	15.0	23.1	An	9.5	0.3	-0.2	5.9	2.9	0.11	0.06	0.03	0.02	0.02	33.1	1.3	2.3	7.6	21.1	0.10	0.04	0.02	0.04
H	54	AK 094b	339.4	23.2	2.0	8.7	10.8	44.1	14.1	23.6	An	10.2	-0.1	1.1	6.3	2.2	0.10	0.05	0.03	0.02	0.02	39.6	0.8	7.2	2.5	27.9	0.11	0.03	0.03	0.05
I	55	AK 101a	279.8	268.9	19.8	5.4	1.4	0.2	68.7	2.1	An	1.6	0.3	0.2	1.1	0.0	0.11	0.03	0.01	0.07	0.07	1.7	0.2	0.2	1.2	0.0	0.09	0.07	0.01	0.02
I	56	AK 101b	1043.1	228.4	16.6	6.0	10.9	5.9	65.6	6.7	Or	1.5	0.4	0.3	0.8	0.1	0.17	0.12	0.02	0.04	0.04	2.0	0.1	0.3	1.4	0.2	0.11	0.04	0.02	0.05
I	57	AK 102a	39.5	153.2	19.5	5.4	1.0	0.0	90.0	9.0	Or	1.5	0.1	0.2	1.1	0.0	0.12	0.03	0.01	0.08	0.08	2.3	0.4	0.3	1.0	0.6	0.17	0.08	0.00	0.09
I	58	AK 102b	263.3	157.9	14.6	6.4	15.4	5.8	69.6	8.7		1.2	0.2	0.4	0.5	0.1	0.16	0.08	0.02	0.06	0.06	2.9	0.7	0.4	1.1	0.7	0.31	0.15	0.02	0.15
I	59	AK 103a	273.9	209.2	14.9	6.1	11.4	0.6	82.6	5.0	Or	0.8	0.1	0.2	0.4	0.1	0.14	0.09	0.02	0.03	0.03	1.5	0.2	0.2	1.0	0.1	0.12	0.08	0.01	0.03
I	60	AK 103b	457.5	139.7	9.6	7.2	28.6	9.0	51.1	11.1	Or	1.2	0.3	0.3	0.5	0.0	0.16	0.13	0.01	0.02	0.02	2.1	0.2	0.3	1.3	0.3	0.19	0.11	0.02	0.06
J	61	AK 111a	130.1	29.0	0.2	9.7	4.0	66.5	7.9	5.6	Or	1.0	0.4	0.2	0.3	0.0	0.08	0.07	0.01	0.00	0.00	4.0	0.3	0.1	2.7	0.9	0.11	0.10	0.00	0.00
J	62	AK 111b	250.8	28.6	0.2	9.6	16.8	61.3	5.4	8.0	An	0.9	0.2	0.2	0.5	0.0	0.08	0.07	0.01	0.01	0.01	4.1	0.5	0.1	2.8	0.6	0.21	0.19	0.00	0.01
J	63	AK 112a	60.6	29.8	0.1	9.6	10.6	53.0	0.0	2.2	An	0.7	0.1	0.2	0.3	0.0	0.07	0.05	0.01	0.01	0.01	1.3	0.1	0.2	1.0	0.0	0.05	0.04	0.00	0.01
J	64	AK 112b	138.6	29.5	0.1	9.6	16.6	49.2	1.4	14.0	An	1.2	0.2	0.2	0.7	0.0	0.10	0.07	0.01	0.02	0.02	4.7	0.1	0.2	4.2	0.2	0.08	0.05	0.01	0.01
J	65	AK 113a	6.1	27.7	0.7	9.0	19.8	11.1	47.0	0.0	An	1.4	0.2	0.2	1.0	0.0	0.09	0.06	0.01	0.02	0.02	3.9	0.1	0.5	3.1	0.1	0.03	0.03	0.00	0.00
J	66	AK 113b	243.9	27.5	0.7	9.0	17.9	52.7	4.7	14.3	An	1.8	0.2	0.4	1.1	0.0	0.09	0.07	0.01	0.02	0.02	7.2	0.5	0.1	6.4	0.2	0.20	0.18	0.01	0.01
J	67	AK 114a	52.1	30.1	0.5	9.0	12.4	30.2	10.8	16.5	An	2.1	0.3	0.3	1.2	0.3	0.15	0.10	0.01	0.05	0.05	7.4	0.4	0.3	6.4	0.3	0.09	0.02	0.02	0.06
J	68	AK 114b	724.9	28.8	0.2	9.5	9.9	43.4	8.4	22.3	An	0.9	0.1	0.2	0.5	0.0	0.12	0.10	0.01	0.01	0.01	4.5	0.3	-0.8	3.9	1.1	0.01	0.00	0.00	0.01
K	69	AK 121b	75.6	5.4	2.0	8.9	64.4	6.3	7.8	14.0	Or	1.2	0.5	0.1	0.4	0.2	0.39	0.30	0.01	0.07	0.07	1.0	0.1	0.2	0.4	0.3	0.18	0.08	0.00	0.10
K	70	AK 122a	13.7	9.2	1.7	7.9	26.8	2.8	0.2	32.0	Or	1.1	0.1	0.8	0.1	0.1	0.24	0.16	0.04	0.05	0.05	7.0	0.6	2.4	0.1	3.7	0.88	0.21	0.01	0.65
K	71	AK 122b	57.1	7.4	1.6	8.5	42.8	9.0	3.1	11.1	Or	0.9	0.4	0.4	0.0	0.0	0.19	0.15	0.03	0.02	0.02	0.5	0.2	0.2	0.1	0.0	0.16	0.15	0.00	0.01
K	72	AK 123a	13.0	8.6	3.6	8.3	38.2	0.0	17.7	36.1	Or	0.9	0.3	0.4	0.1	0.0	0.21	0.13	0.03	0.06	0.06	1.9	0.5	0.3	0.3	0.7	0.52	0.31	0.03	0.18
K	73	AK 123b	28.2	6.5	1.9	9.4	64.9	0.0	10.1	21.3	Or	1.0	0.4	0.5	0.0	0.1	0.29	0.23	0.03	0.03	0.03	0.9	0.2	0.2	0.5	0.1	0.10	0.09	0.00	0.01
K	74	AK 124a	10.3	17.3	6.4	6.3	0.0	0.0	58.6	0.0	Or	1.3	0.7	0.4	0.1	0.1	0.18	0.14	0.02	0.02	0.02	0.4	0.0	0.1	0.2	0.0	0.05	0.02	0.01	0.02
K	75	AK 124b	82.0	8.7	2.9	8.3	50.4	2.5	21.1	12.7	Or	1.3	0.3	0.4	0.6	0.0	0.21	0.06	0.02	0.13	0.13	2.8	1.6	0.4	0.8	0.0	0.13	0.11	0.01	0.01

Site groups ID relates to the symbol on the sampling map (Fig.1). TWI was the topographic wetness index calculated by $\ln(A \cdot \tan \beta)$ where "tan β " is slope and "A" is drainage area per unit counter length. The two kinds of soil type are An: Andosols and Or: other soils.