

1.はじめに

湿原は、未分解な植物遺体が堆積して形成されているため、有機物が豊富である。湿原由来の有機物は、鉄など微量元素のキャリアーとして河川を通じて沿岸海域環境に影響を及ぼすと考えられている。その影響を評価するためには、湿原・河川・沿岸において溶存有機物の主要な成分と考えられている腐植物質の挙動を具体化することが重要である。腐植物質は難分解性有機物の有機酸であり、構造や分子量が生成環境で異なる。本研究では、湿原河川において詳細な水質調査を行い、河川沿いにある植生などによる流域環境の違いが腐植物質の特性や河川への供給機構等に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

腐植物質の分析は樹脂による分離精製を行うのが一般的であるが、多くの手間と時間がかかる。そのため本研究では、腐植物質の分析に、濾過だけの前処理で分析できる三次元蛍光分光光度法を用いた。三次元蛍光分光光度法は、サンプル間の僅かな検出ピーク位置・スペクトル形状の違いから構造や分子量の違いを見ることができる。

2.実験方法

2.1 サンプルリング

河川水のサンプルリングは、別寒辺牛湿原内を流れる本流の別寒辺牛川とその支流で行った(図 1)。サンプルリング地点は、別寒辺牛川の中流(St.3)と下流(St.5)で各 1 地点、上流の支流トライベツ川で 3 地点(St.4,7,8)、下流の支流チライカリベツ川で 1 地点(St.6)、河口域の支流の大別川で 1 地点(St.1)と尾幌川で 2 地点(St.2,9)とする(図 1)。期間は、2005 年 2 月 15 日に St.1,St.3,St.5 と 2 月 16 日に St.2,St.6 で、2005 年 4 月 14 日に St.1~St.6 で、2005 年 8 月 2 日に St.1~St.6 で、2005 年 12 月 1 日に St.1~St.6,St.8,St.9 で採水した。また、2005 年 8 月 3 日に St.3~St.1 までをカヌーで下りながら一定間隔で採水した(図 2)。採水方法は、橋から河川の中ほどの表層水をひも付きバケツで採取、もしくは、河岸から表層水をひしゃくで採取した。また、河川凍結時には河川中ほどでドリル用いて穴を開けポンプで採取した。採取した試料は、ガラスビンに入れ保冷剤の入ったクーラーボックスで実験施設に持ち帰った。その後、24 時間以内に GF/F ガラス繊維濾紙(0.7 μ m)で濾過し、ガラスバイアルにて凍結保存した。試料は分析時に解凍後そのまま用いた。

2.2 分析方法

2.2.1 三次元分光光度法

三次元蛍光分光光度法は、F-4500 形分光蛍光光度計(HITACHI)を使い三次元蛍光スペクトルとして蛍光強度を測定した。機器により測定強度が異なるため、硫酸キニーネ

(10 μ g/L; 0.1N 硫酸)の蛍光強度(波長位置: Ex.350nm /Em.455nm)を基準に、相対蛍光強度:RFI; Relative Fluorescence Intensity (QSU; Quinine Sulphate Unit)として求めた。そして、ベースを mili-Q とし、2 回測定 of 平均値を結果とした。

補足データとして、

2.2.2 溶存有機炭素濃度

溶存有機炭素濃度(DOC)は全有機体炭素計(島津製作所、TOC-V CSH)を用いて燃焼酸化—赤外吸収法により測定した。24ml バイアルに移した少量の試料水に 1M 塩酸を加えて pH2 以下にし、一定流量の窒素を通気して炭酸塩などの無機態炭素を除去した後、窒素と共に酸化触媒を充填して約 900 $^{\circ}$ C に加熱した燃焼管に送り込む。燃焼酸化により水中の炭素を二酸化炭素とした後、非分散型赤外分析計で測定して求めた全炭素濃度を溶存有機炭素濃度(DOC)とした。尚、フタル酸水素カリウムを標準試料とし、4 つの濃度(1.0,5.0,10.0,20.0mg/L)を測定、検量線を求め、DOC 濃度を計算した。

2.2.3 栄養塩濃度

各種栄養塩濃度(NO_3 , NO_2 , NH_4 , Si , PO_4)は、SYSTEMAACS II (BRAATEC,Version5120, BRAN+LOEBBE)を用いて比色分析法にて分析した。試料は、分析前に良く振り沈殿物が無い状態にした。尚、ケイ素分析用の試料は、解凍後 24 時間以上経過したものを用いた。試料中の栄養塩は試薬と反応して発色する。発色強度と栄養塩濃度が比例関係にあるため、標準溶液の検量線を作成し、それぞれの発色強度から栄養塩濃度を求めた。

2.3 補足試料

腐植物質の特徴を検証するために別寒辺牛川の河川水(2003.11.27 採水)から分離精製したフルボ酸(試料名 FA:Fulvic Acid)を用いた。フルボ酸は、湿原域における溶存腐植物質の主成分と考えられている。

3.結果と考察

3.1 三次元分光光度法

河川水試料の三次元蛍光スペクトルを等高線図として示した(図 3)。

別寒辺牛川 St.3 における分離精製したフルボ酸溶液と各採水時期の河川水試料を比較検討した結果、分離精製したフルボ酸は Ex.240nm/Em.430nm 付近と Ex.320nm/Em.430nm 付近、Ex.340nm /Em.460nm 付近の 3 つのピークでスペクトル形状が構成されており、各採水時期の河川水試料も同様に Ex.240nm/Em.430nm 付近と Ex.320nm/Em.430nm 付近、Ex.340nm /Em.460nm 付近の 3 つのピークでスペクトル形状が構成されている(図 3-1)。このことから、簡易分析において河川水中のフルボ酸が検出できていることがわかった。

他試料についても比較検討したところ、同様の結果が得られた(図 3-2~3-16)。以上の事から、別寒辺牛川とその支流において各測点・各時期で蛍光的には同じフルボ酸が流れていることが明らかになった。

本研究では、一番明瞭な Ex.320nm/Em.430nm 付近のピーク強度から相対蛍光強度を求

め、腐植物質(フルボ酸)濃度の見積もりに使った。

3.2 年間採取地点(St.1~6)

3.2.1 フルボ酸濃度・溶存有機炭素濃度

別寒辺牛湿原を流れる河川のフルボ酸濃度は、2月から4月、8月と増加傾向を示し、8月から12月は減少傾向を示した(図4)。また、溶存有機炭素濃度も同様に、2月から4月、8月と増加傾向を示し、8月から12月は減少傾向を示した(図5)。これらは、試料数が少ないけれど、フルボ酸濃度・溶存有機炭素濃度が季節変動している可能性を示唆している。

3.2.2 気温・降水量

様々な季節要因が挙げられるなか、今回は気温と降水量について検討した。

別寒辺牛湿原に近接する釧路支庁太田観測所のデータ(気象庁ホームページ)から年間を通しての季節変動を見ると、気温は1,2月が最も低く徐々に上昇して8月が最も高くそこから減少に転じており、降水量は1,2月に少なく、7,9月に多いが他の月にも多く降っている(図6上図)。しかし、試料数が少ないため年間変動との対比は難しいため、試料採取日前後の平均気温・降水量と対比した。試料採取日前後の平均気温・降水量は、2月から4月、8月と増加傾向を示し、8月から12月は減少傾向を示し、フルボ酸濃度・溶存有機炭素濃度の変動と対応が見られた(図6下図)。気温は生物活動・土壌状態に、降水量は流量に影響しているため、植生・土壌状態・流量といった流域環境の変化がフルボ酸濃度・溶存有機炭素濃度に影響していることが示唆された。

3.2.3 溶存有機物に占めるフルボ酸の割合

溶存有機物の全体像を見るために相対蛍光強度からフルボ酸濃度の炭素換算をし、測定した溶存有機炭素濃度から溶存有機物に占めるフルボ酸の割合を評価する。図7の検量線より導いた換算式は、(フルボ酸炭素濃度)=0.092×(相対蛍光強度)である。この式から求めたフルボ酸炭素濃度を、測定した溶存有機炭素濃度で割り、溶存有機物に占めるフルボ酸の割合とした。

溶存有機物に占めるフルボ酸の割合は、平均64.7%(33.3~89.2%)と高い割合を示し、全体の傾向として2,4,12月に比べ8月が高い値を示した。また、2月においてSt.1,2,6の下流域の支流がSt.3,5の本流に比べ低い値を示した。採水時期によって溶存有機物に占めるフルボ酸の割合が変化することから、フルボ酸の供給機構が季節によって違う可能性が示唆された。

3.2.4 栄養塩濃度

各採水地点・各採水時期における流域環境の違いを栄養塩の観点から水質の違いとして検討した。

3.2.4-1 硝酸・亜硝酸

硝酸・亜硝酸の溶存濃度は、全体の傾向として2月から4月、8月と減少傾向を示した(図9)。これは、解氷・雪解け・降水量の増加により流量が増加したこと、気温が上昇し植物による利用が増加したことが要因と考えられる。大別川(St.1)は、2月、4月に高い値を示し8

月に減少傾向を示した。これは、上流域にある牧場からの流入が影響していると考えられる。尾幌川(St.2)は、2月、4月、8月と常に高い値を示した。これは、中流域に広がる住宅街からの流入が影響していると考えられる。別寒辺牛川(St.3,5)、トライベツ川(St.4)は、2月、4月、8月と常に低い値を示した。これは、人為影響がほとんどない湿原域のためであると考えられる。チライカリベツ川(St.6)は、2月に高い値を示し4月、8月と減少傾向を示した。これは、2月に河川凍結しているため潮の影響が考えられ、厚岸湖から高濃度の水が流入している可能性が示唆された。解氷後(4月、8月)は人為影響が少ない湿原域のためであると考えられる。

3.2.4-2 アンモニア

アンモニアの溶存濃度は、全体の傾向として2月から4月に増加傾向を示し、4月から8月に減少傾向を示した(図 10)。これは、4月の雪解け・牧場における施肥が大きな要因と考えられる。大別川(St.1)は、4月に非常に高い値を示した。これは、上流域にある牧場からの流入が影響していると考えられる。尾幌川(St.2)は、2月、4月、8月と常に高い値を示した。これは、中流域に広がる住宅街からの流入が影響していると考えられる。

3.2.4-3 ケイ素

ケイ素の溶存濃度は、全体の傾向として2月から4月、8月と減少傾向を示した(図 11)。これは、解氷・雪解け・降水量の増加により流量が増加したことが要因と考えられる。

3.2.4-4 リン酸

リン酸の溶存濃度は、大別川(St.1)では、2月から4月に増加傾向を示し8月に減少傾向を示した(図 12)。これは、上流域にある牧場からの流入が影響していると考えられる。尾幌川(St.2)は、2月、4月、8月と増加傾向を示した。これは、中流域に広がる住宅街からの流入が影響していると考えられる。別寒辺牛川(St.3,5)、トライベツ川(St.4)、チライカリベツ川(St.6)は、2月、4月、8月と常に低い値を示した。これは、人為影響がほとんどないもしくは少ない湿原域のためであると考えられる。

栄養塩の観点からは、大別川(St.1)、尾幌川(St.2)、別寒辺牛川(St.3,5)・トライベツ川(St.4)、チライカリベツ川(St.6)の4グループに分けられ、グループ間で流域環境の違いをみることが出来た。

3.3 密な採取地点(カヌーによる St.3～St.1)

栄養塩濃度から流域環境が似ている St.3 から St.5 の間と流域環境が変化する St.5 から St.1 の間を、カヌーにより密にサンプリング調査を行った。

3.3.1 フルボ酸濃度

相対蛍光強度は、St.3-2 を除いて St.3-0 から St.5-2 までほぼ一定でありチライカリベツ川と合流してから St.5-3, St.5-4 で少し上昇している(図 13)。合流地点付近から河川の流れが緩やかになり植生も変化していた。流域環境との対応が見られた。

3.3.2 溶存有機炭素濃度

溶存有機炭素濃度は、St.3-5 を除いて St.3-0 から St.5-2 までほぼ一定でありチライカリ

ベツ川と合流してから St.5-3,St5-4 で少し上昇している(図 14)。合流地点付近から河川の流れが緩やかになり植生も変化していた。流域環境との対応が見られた。

3.3.3 溶存有機物に占めるフルボ酸の割合

溶存有機物に占めるフルボ酸の割合は、St.3-2,St.3-5 を除いてほぼ一定である(図 15)。流域環境との対応が見られた。

3.3.4 栄養塩濃度

3.3.4-1 硝酸・亜硝酸

硝酸・亜硝酸の溶存濃度は、St.3-0 から St.5-2 までほぼ一定でありチライカリベツ川と合流してから St.5-3,St5-4 で少し減少している。そして、St.1-0 で非常に高い値を示した(図 16)。

3.3.4-2 アンモニア

アンモニアの溶存濃度は、St.3-0 から St.5-1 まで St.3-1, St.3-2 で高い値を示す以外ほぼ一定であり St.5-2 で非常に高い値を示し、チライカリベツ川と合流してから St.5-3,St5-4 で減少している。そして、St.1-0 で非常に高い値を示した(図 17)。St.5-2 による顕著な増加は鉄橋の影響が考えられ、鳥類の営巣地であるかもしれない。

3.3.4-3 ケイ素

ケイ素の溶存濃度は、変動幅が大きく地点間の違いが明確である(図 18)。

3.3.4-4 リン酸

リン酸の溶存濃度は、St.3-0 から St.5-1 までほぼ一定であり St.5-2 で少し高い値を示し、チライカリベツ川と合流してから St.5-3 で減少、St5-4 で増加している。そして、St.1-0 で非常に高い値を示した(図 19)。

3.4 湿原域流下はじめ(St.8,9)

12 月の採水地点における相対蛍光強度は、トライベツ川では上流にある St.8(15.3)より St.4(22.3)の方が高く、尾幌川では上流にある St.9(44.7)より St.2(50.3)の方が高い(図 3-15,3-16)。これは、河川において周辺の湿原域からフルボ酸が供給されていることを反映している。つまり、フルボ酸の供給機構は流域環境により異なっていると考えられる。

4.まとめ

別寒辺牛湿原の河川において、各測点・各時期で蛍光的には同じフルボ酸が流れていることが明らかになった。腐植物質が湿原から河川に浸出する過程は、気温・降水量といった季節的要素に大きく左右されていると考えられる。また、栄養塩濃度は、土地利用形態(住宅地・牧場の有無、湿原の規模)に大きく関係すると考えられる。

参考文献

松永勝彦,1993,森が消えれば海も死ぬ

長尾誠也,2004,水中腐植物質の溶存形態解析,水環境学会誌,27,92-95.

Sensi,N.,1990,Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acids and its interactions with metal ions and organic chemicals.Part II .The fluorescence spectroscopy approach,*Analytica chimica acta*,232,77-106.

Sensi,N.,Miano,T.M.,Provenzano,M.R.andBrunett,G.,1991,Characterization, differentiation,and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy, *Soil Sciency*,152,259-271.

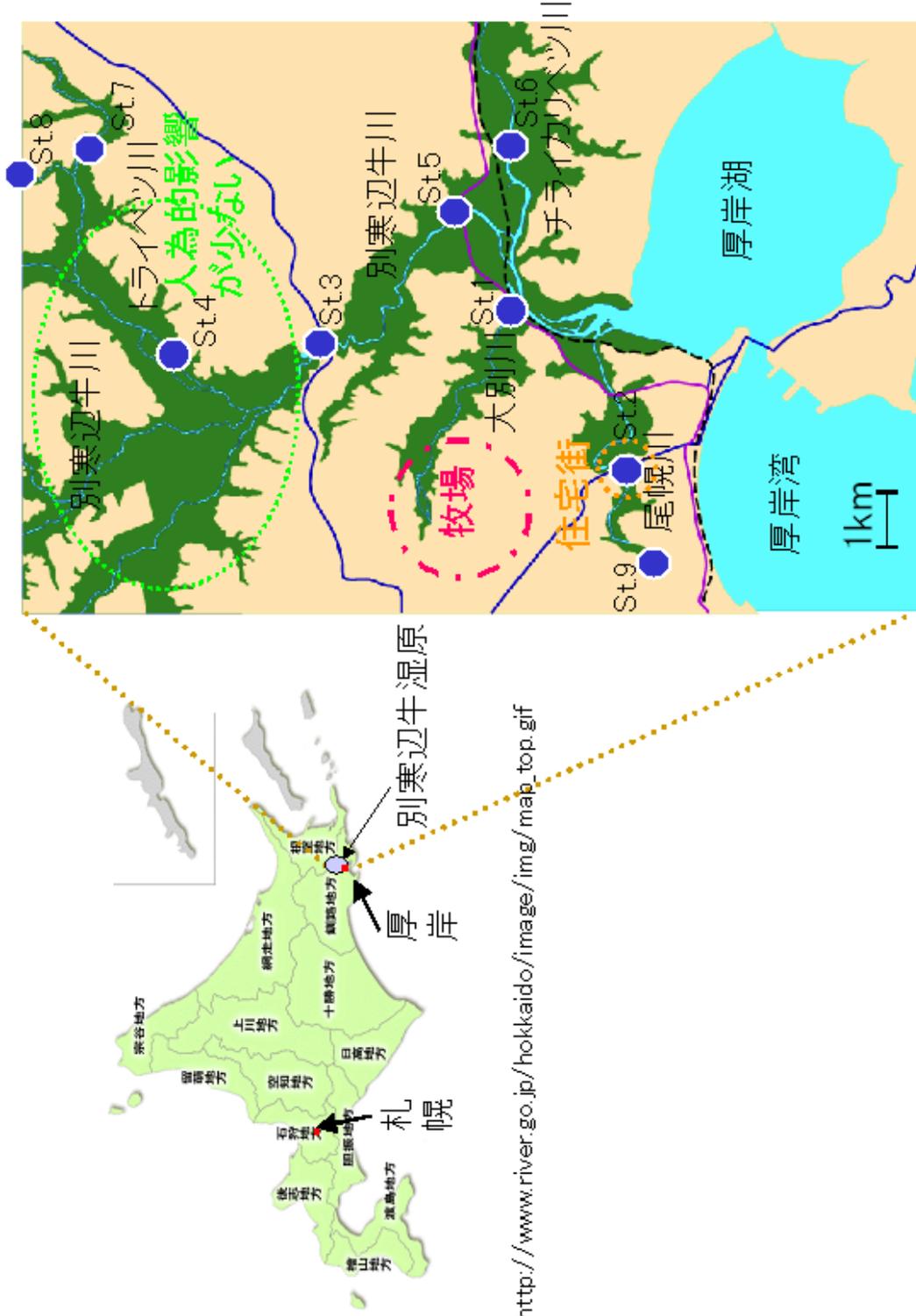
谷昌幸・近藤鍊三・筒木潔,2001,泥炭地水中の溶存有機物と溶存鉄との相互作用,日本土壤肥料学雑誌,72,3,348-356.

矢間秀次郎編著,1992,森と海とマチを結ぶ

気象庁ホームページ <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>

謝辞

現地調査を行うにあたって、厚岸町のみなさんには宿泊・調査道具の貸し出しなど大変お世話になりました。特に厚岸町水鳥観察館の方々には、調査準備や試料処理をする場所を提供して頂き、澁谷辰生氏には多くのアドバイスを頂きました。また、本論文の作成とともに、研究全般においてご教示いただいた北海道大学地球環境科学研究科地球環境変遷学講座の長尾誠也助教授をはじめ多くの方に深く感謝いたします。



http://www.river.go.jp/hokkaido/image/img/map_top.gif

図1 試料採取地点 ■の範囲:湿原 —:線路 ●:河川水採取地点

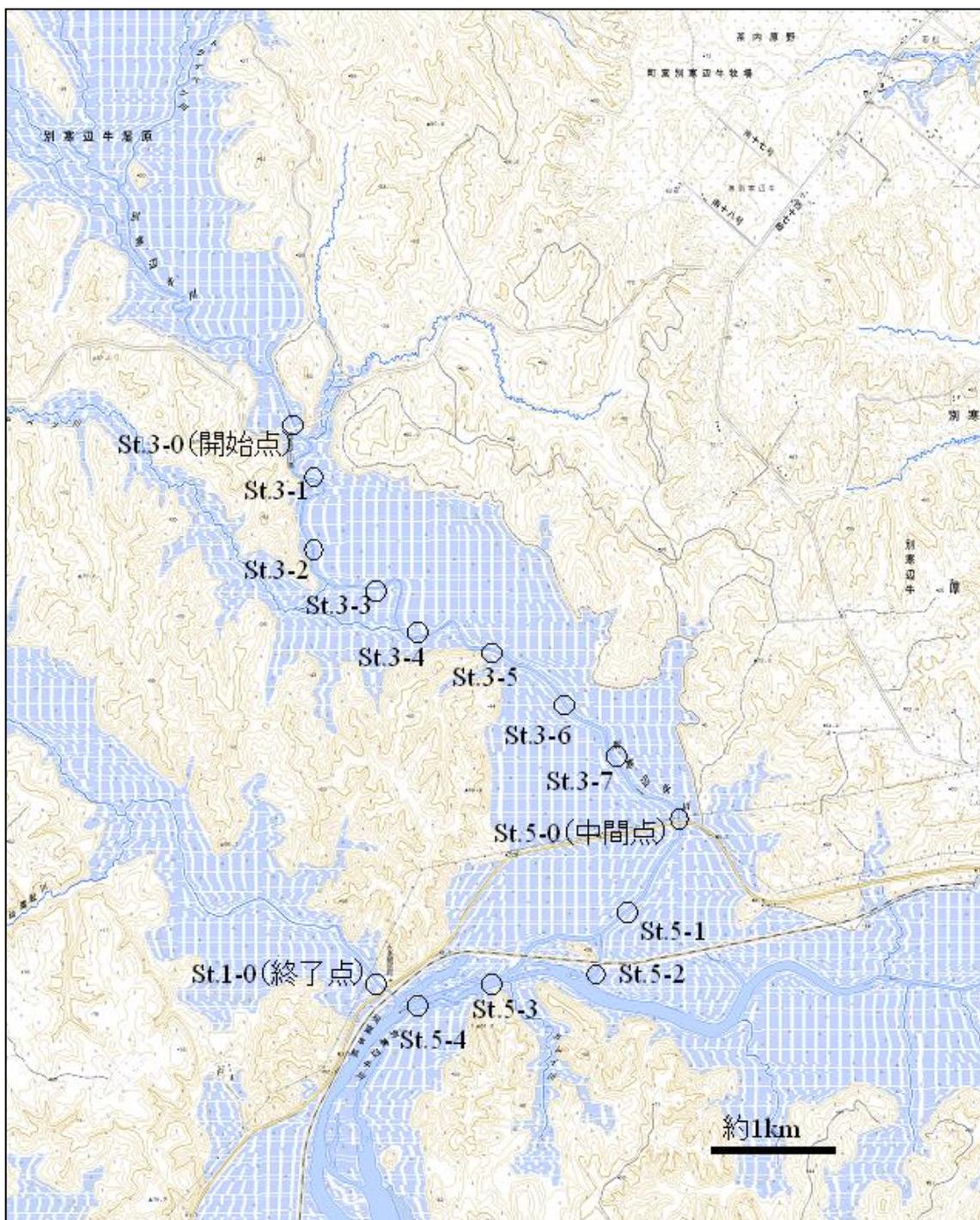


図 2. カヌーでの調査による試料採取地点

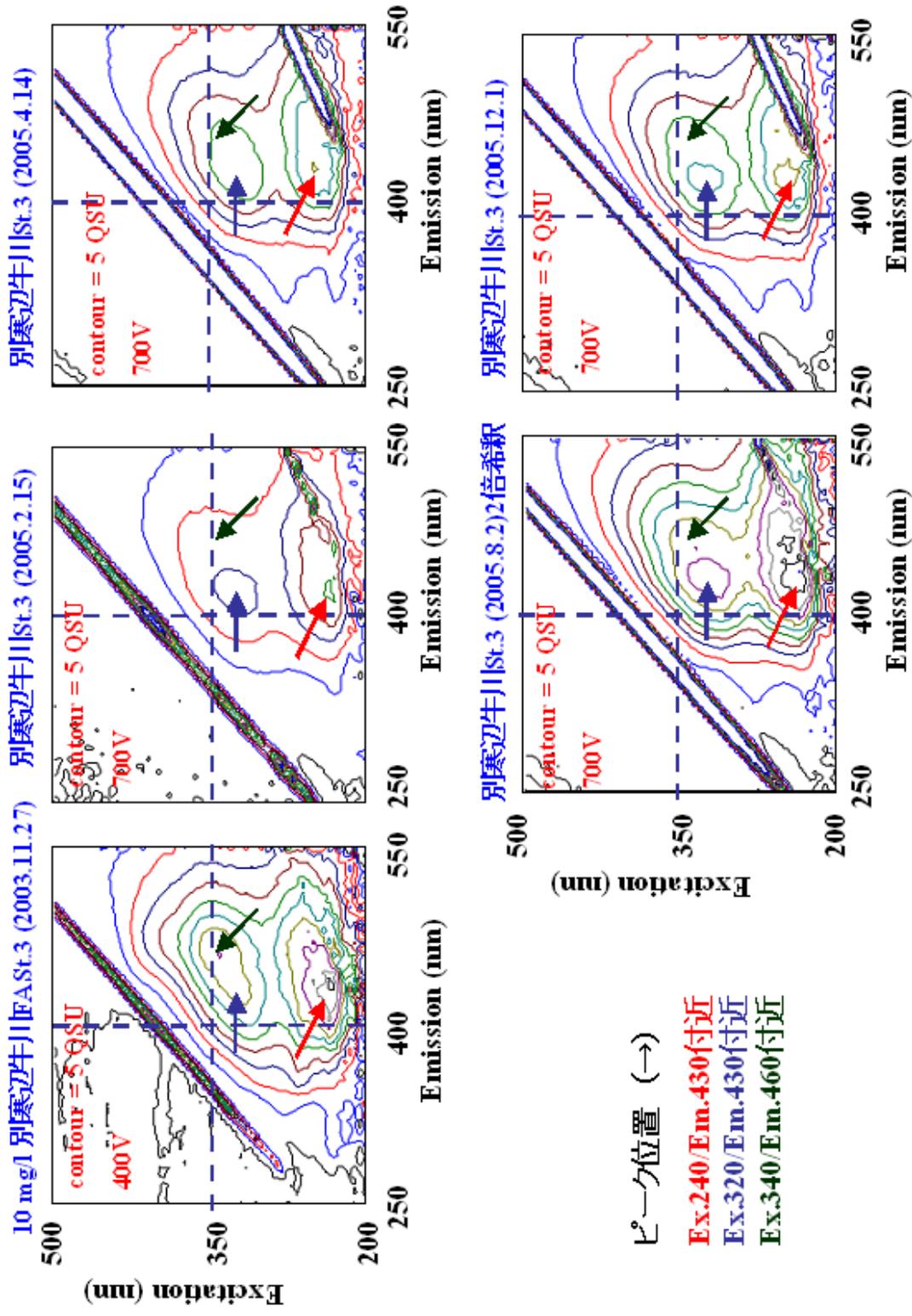


図3-1 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川St.3測定1st)

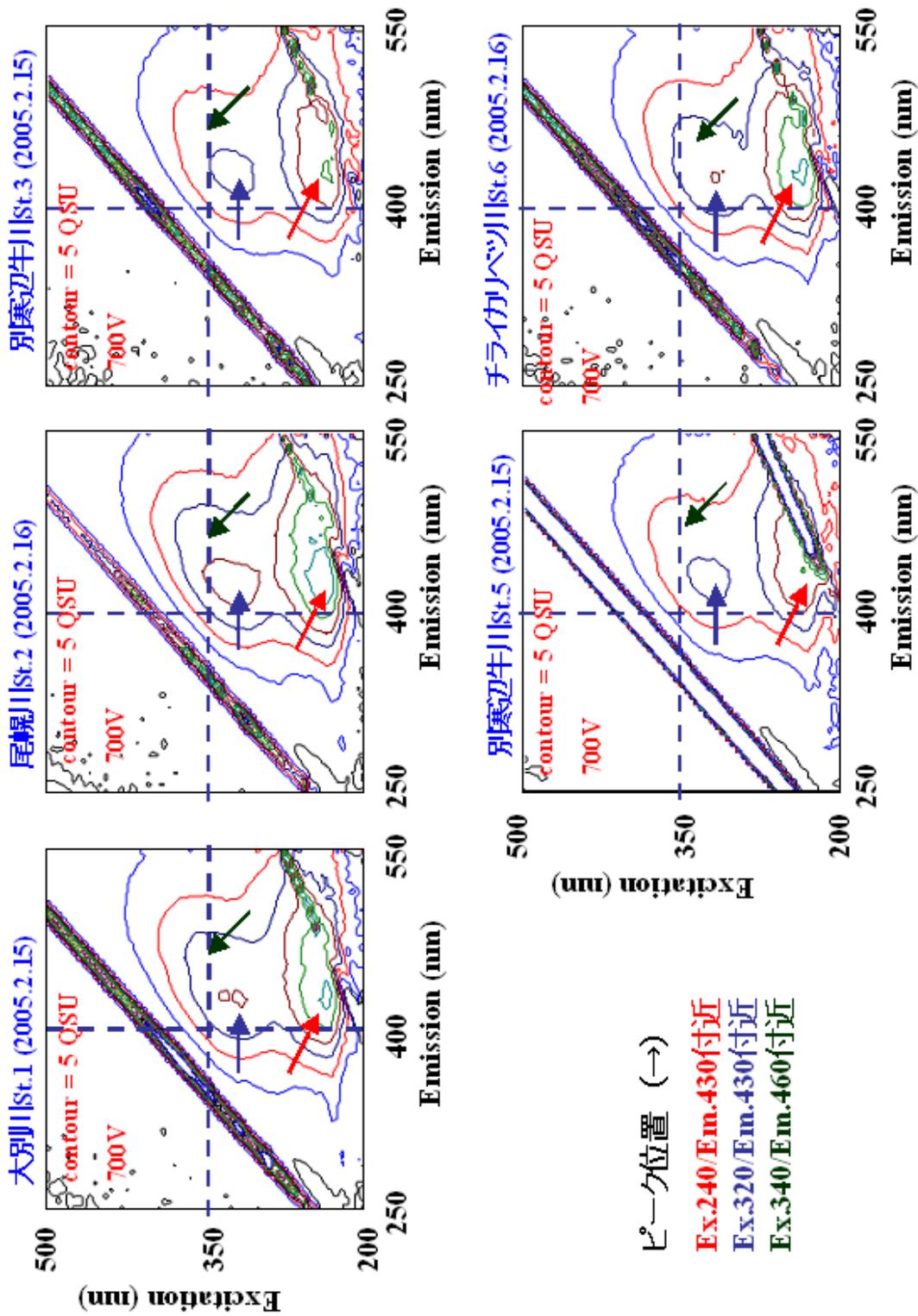


図3-2 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川2005.2月測定1st)

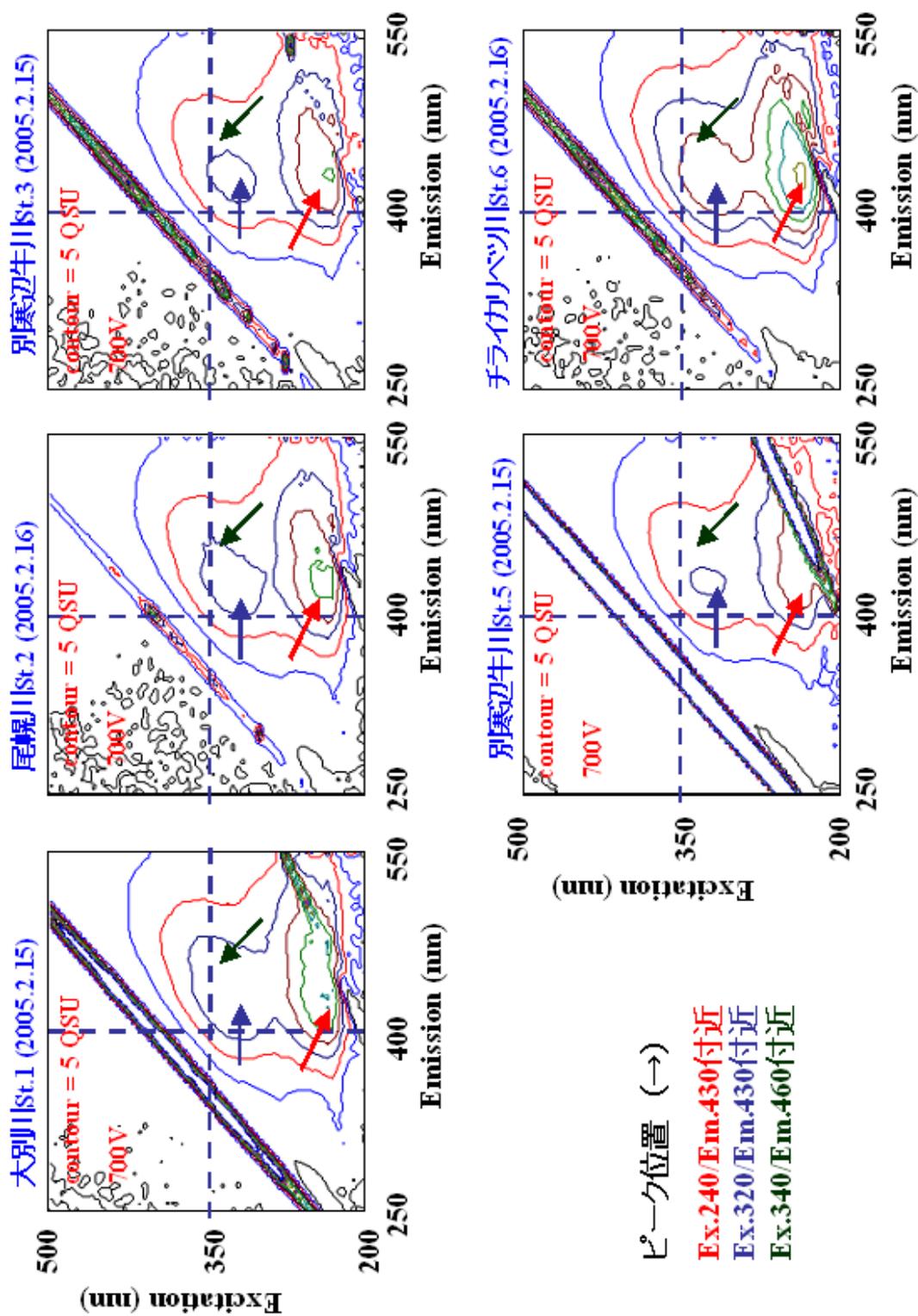


図3-3 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川|2005.2月,測定2nd)

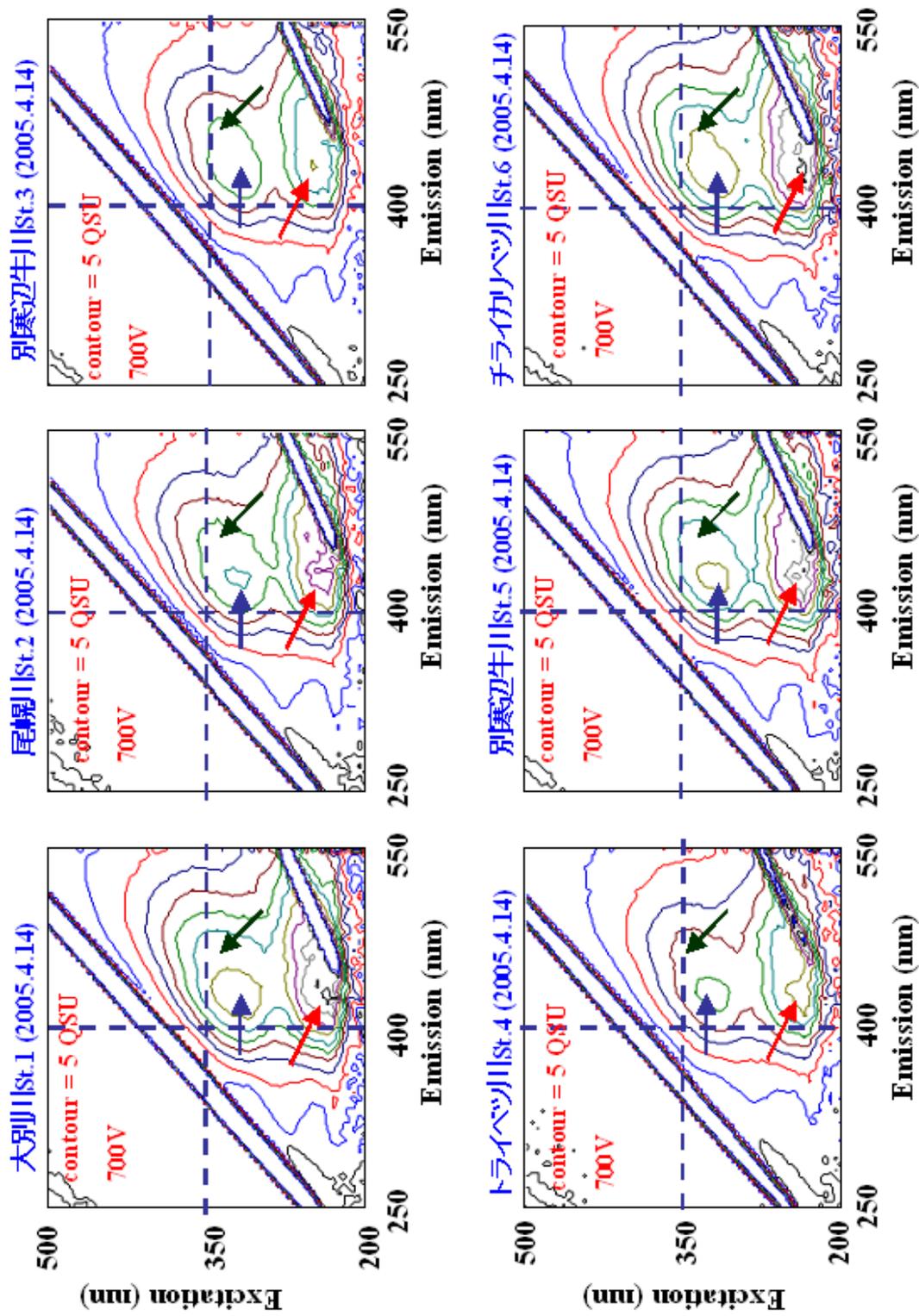


図3-4 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川|2005.4月|測定1st)

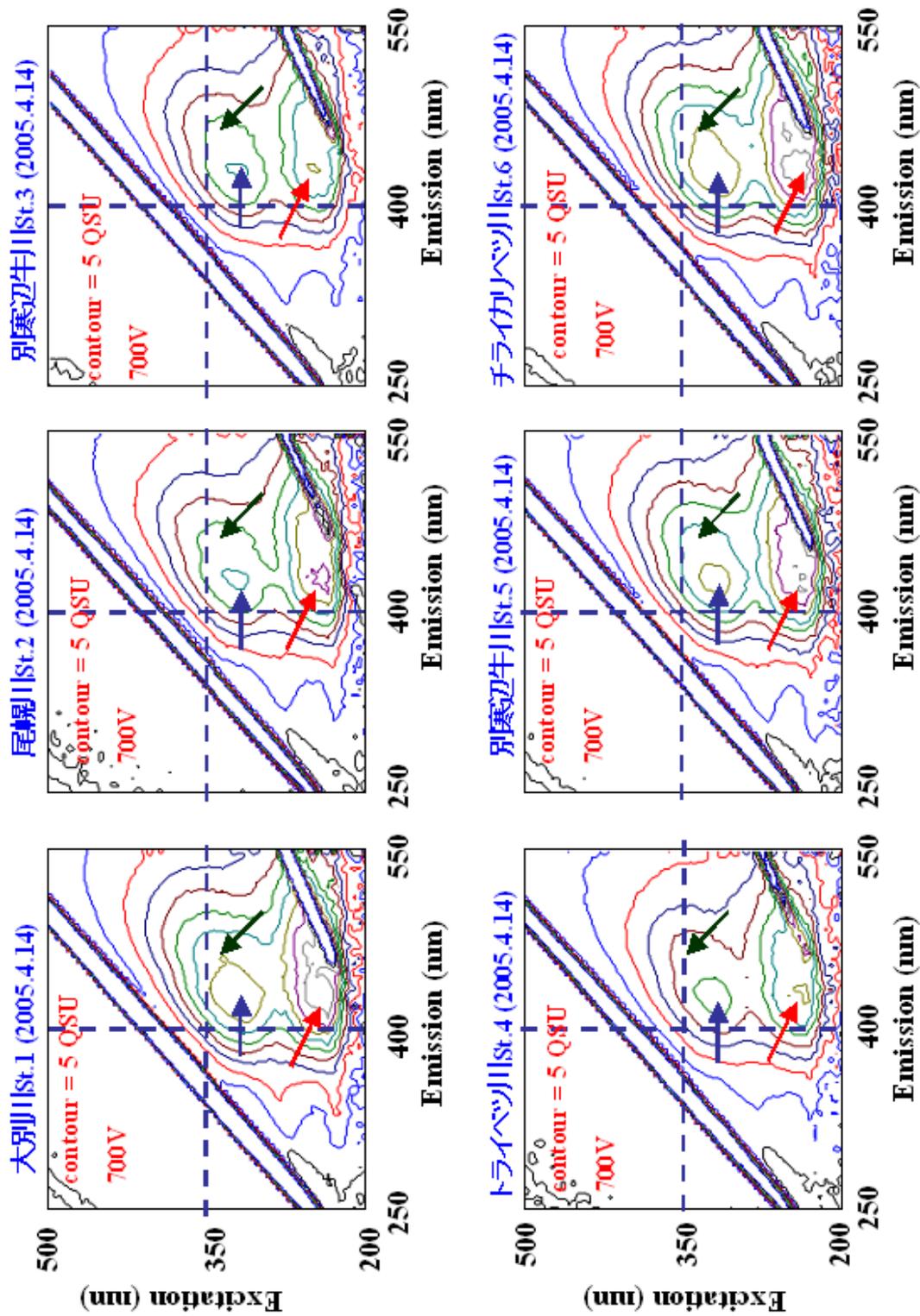


図3-5 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川|2005.4月|測定2nd)

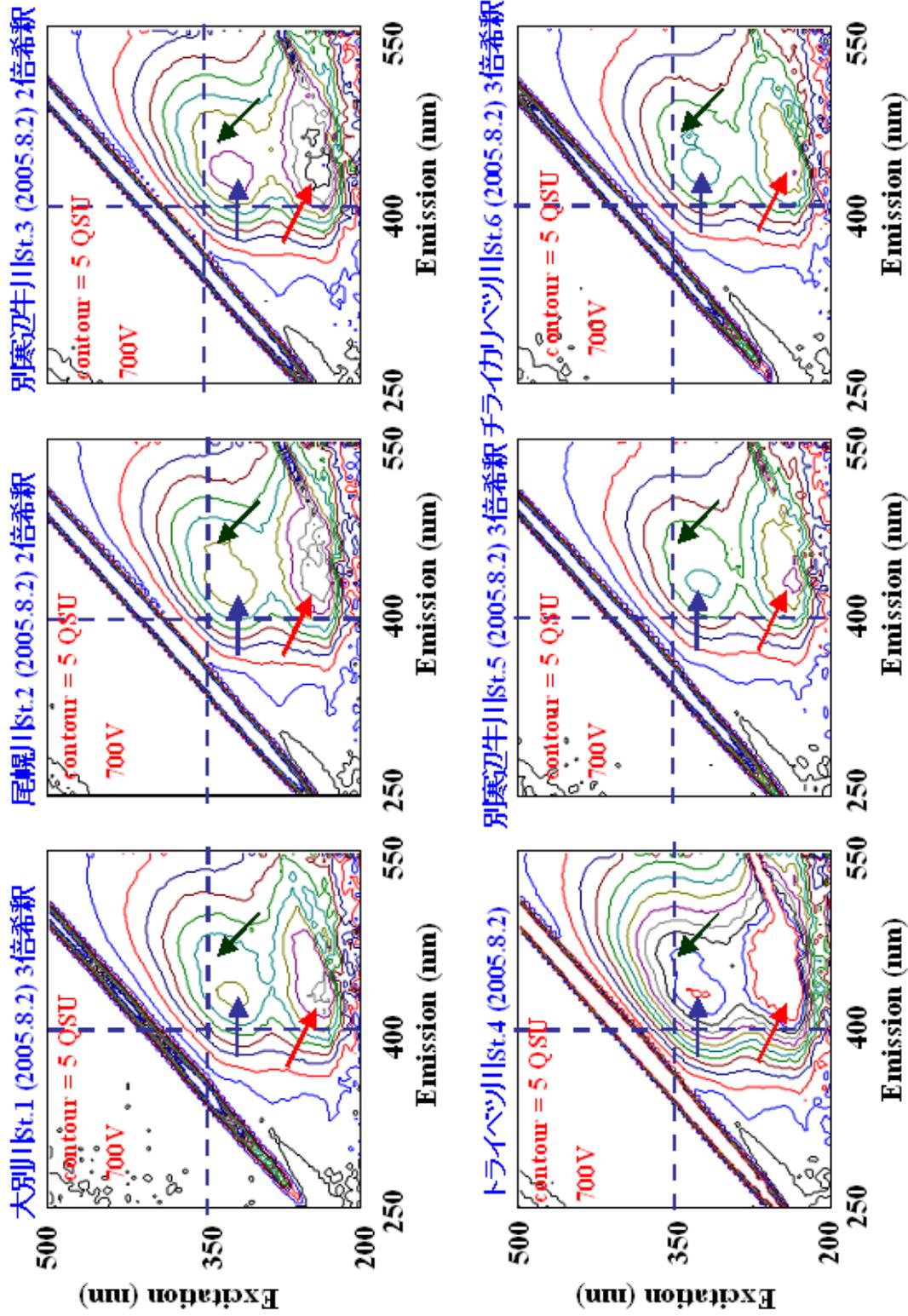


図3-6 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川|2005.8月,測定1st)

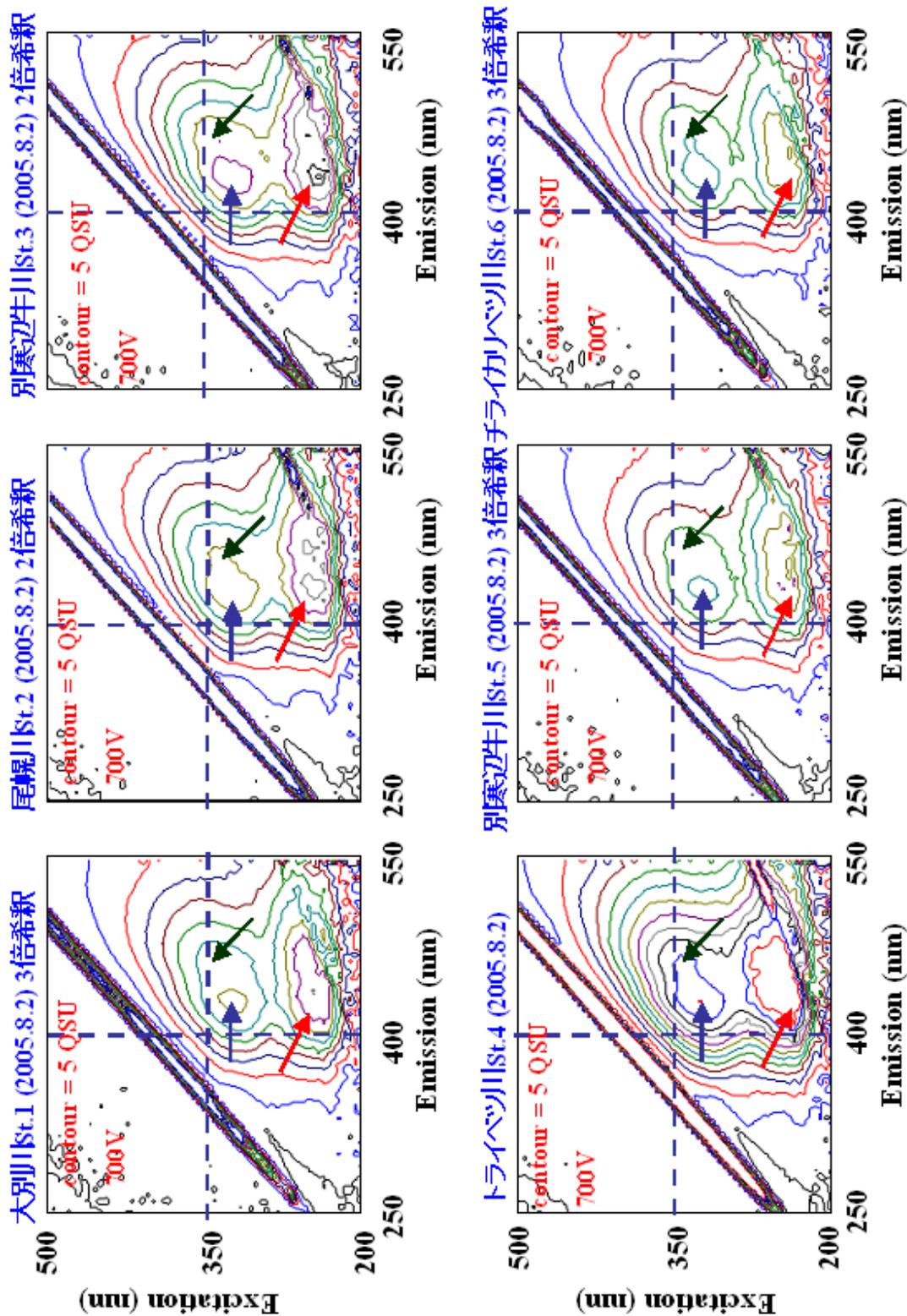


図3-7 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川|2005.8月,測定2nd)

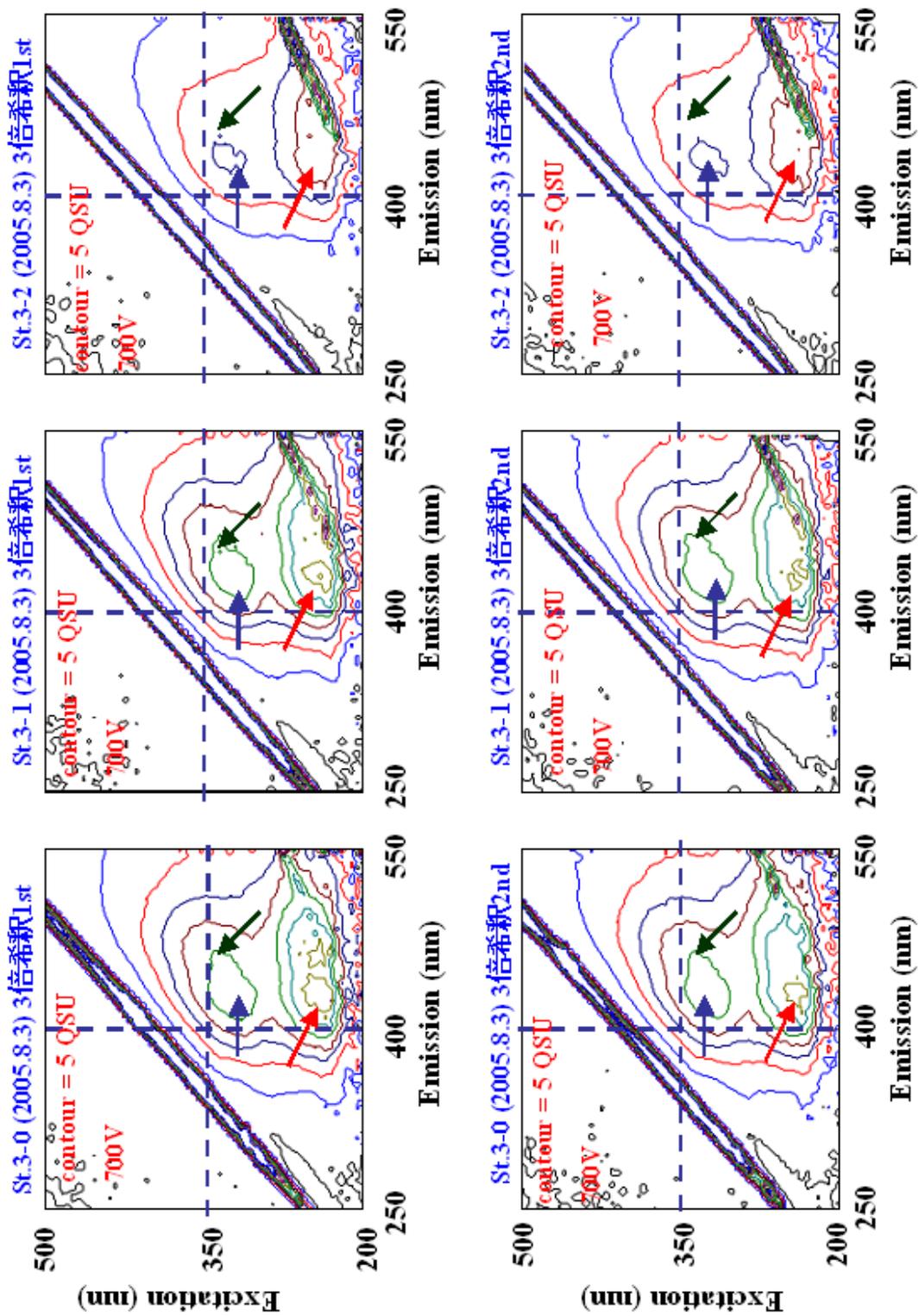


図3-8 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川|2005.8月)

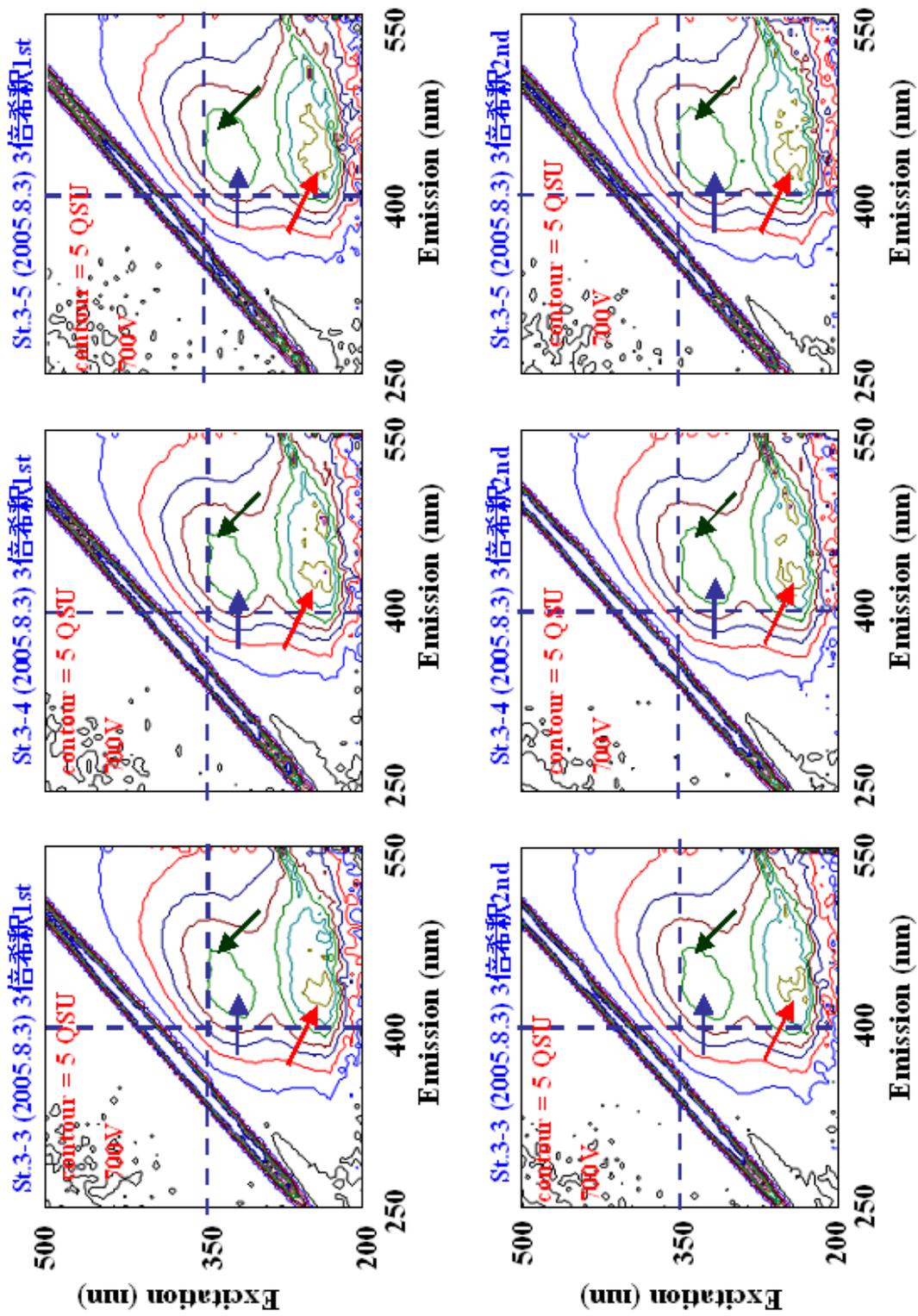


図3-9 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川|2005.8月)

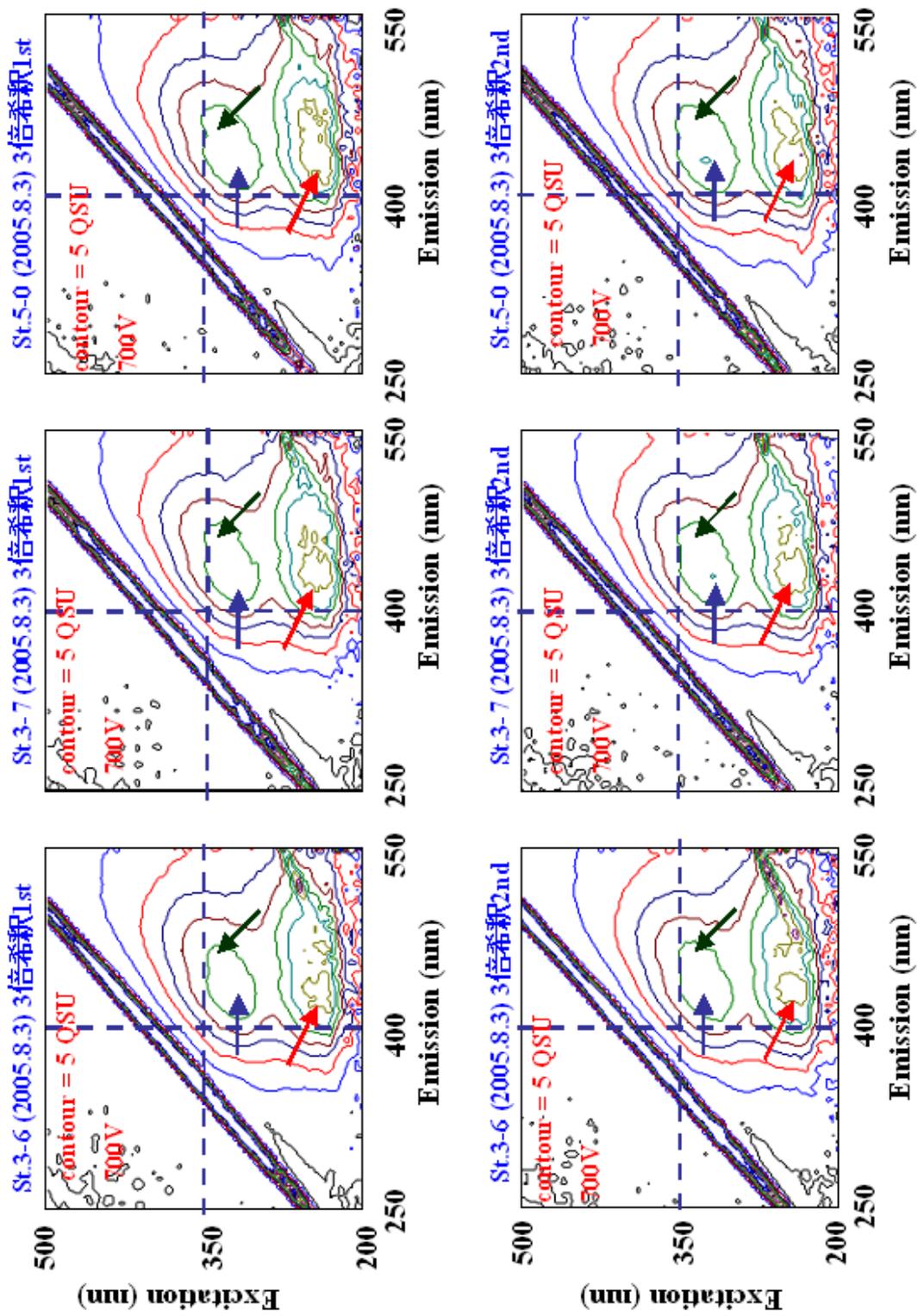


図3-10 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川2005.8月)

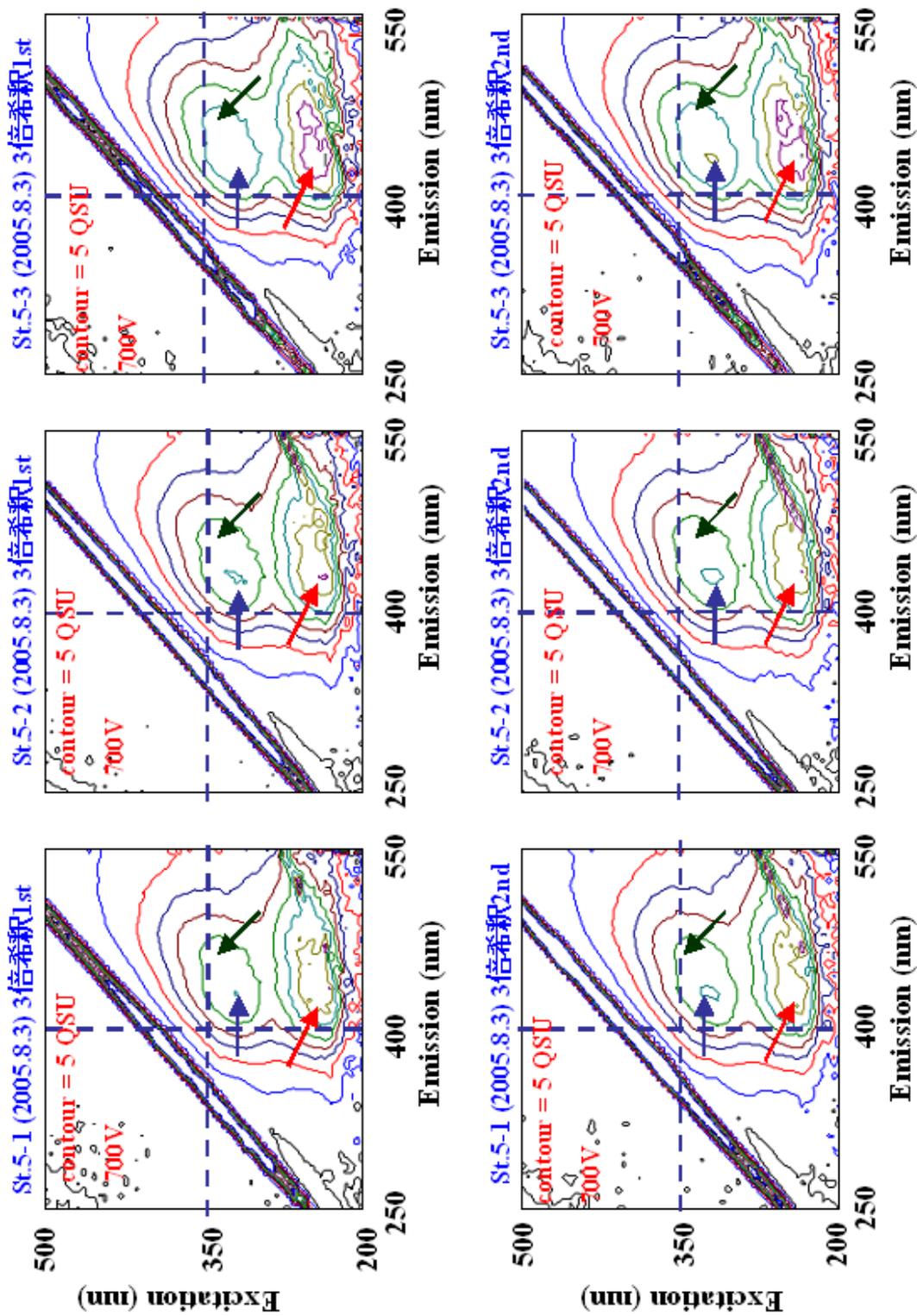


図3-11 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川2005.8月)

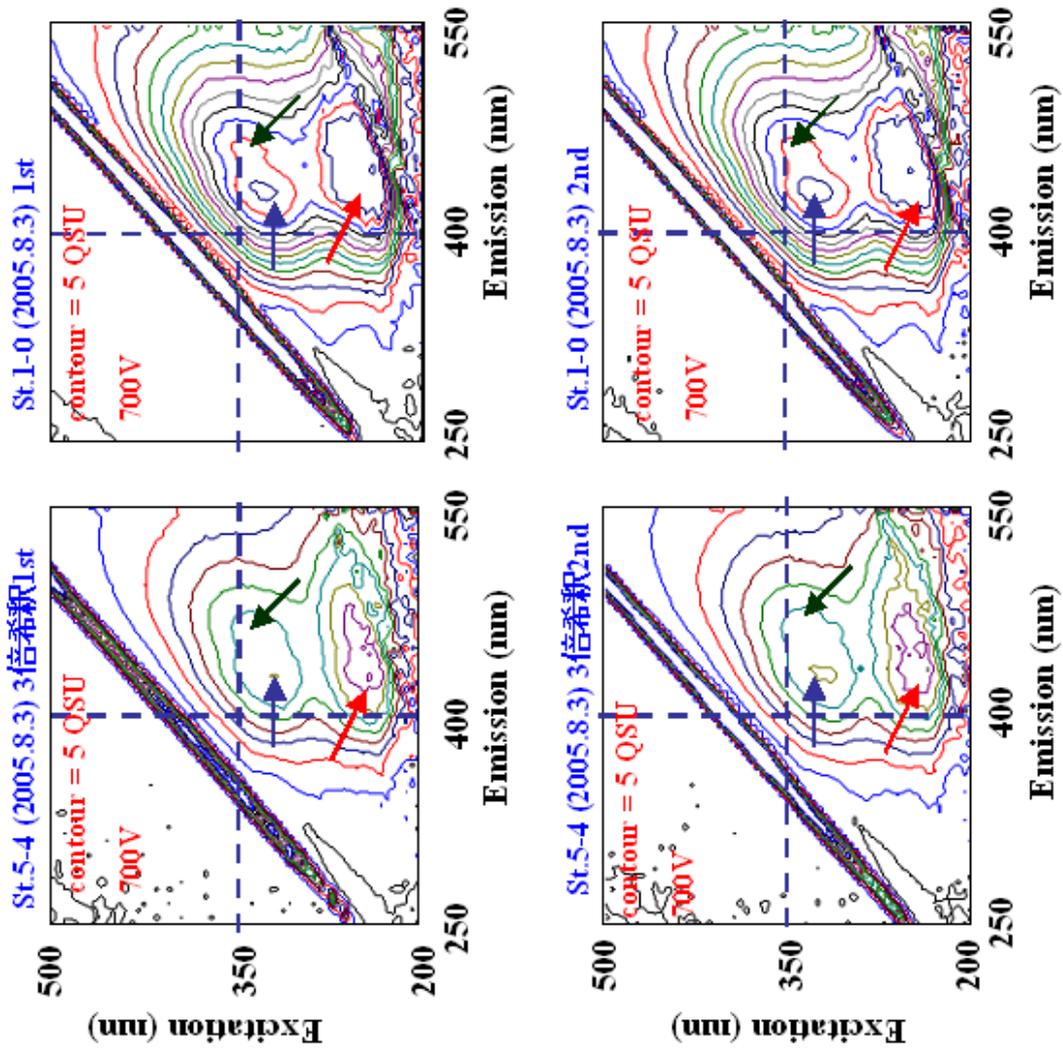


図3-12 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川2005.8月)

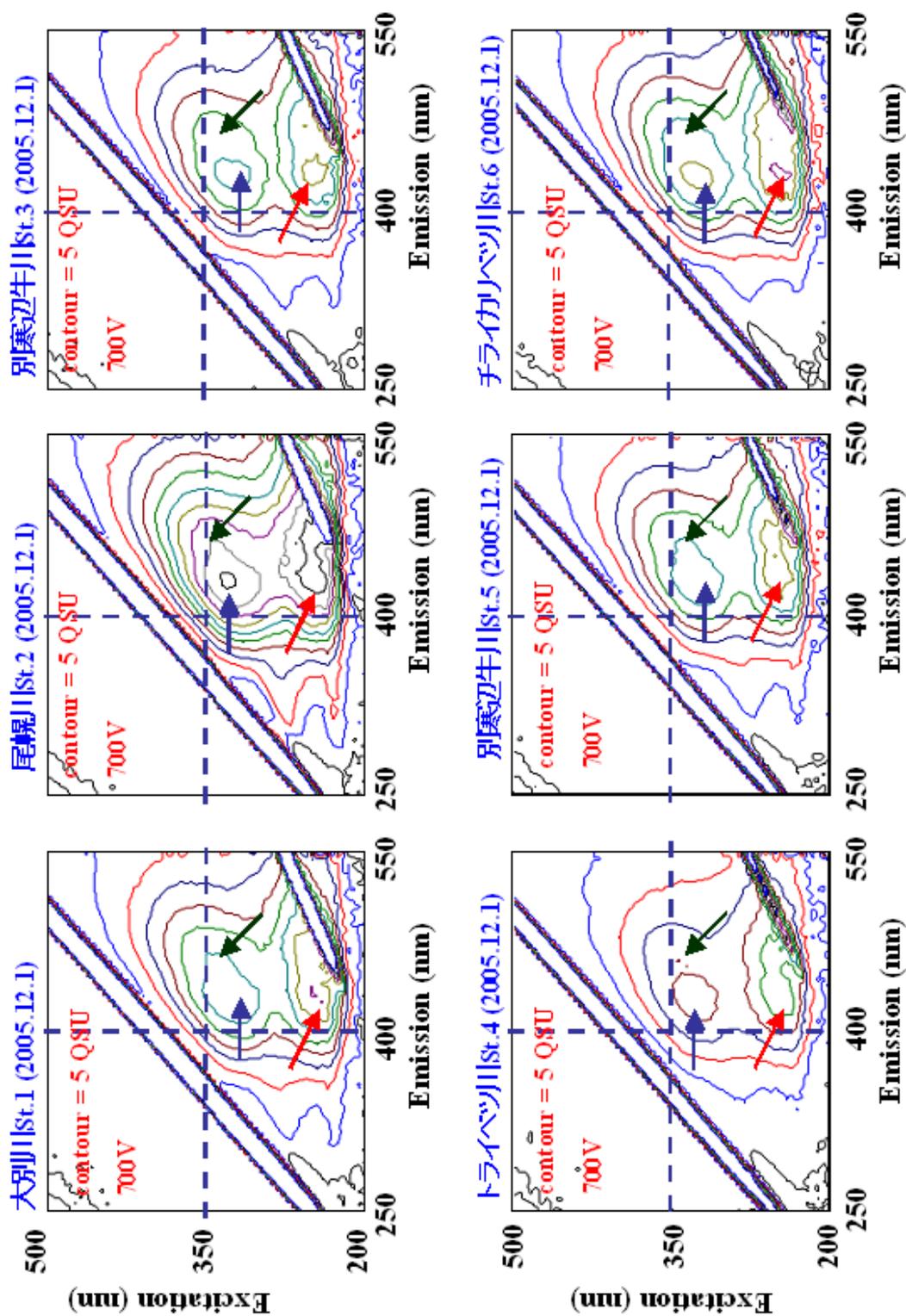


図3-13 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川2005.12月測定1st)

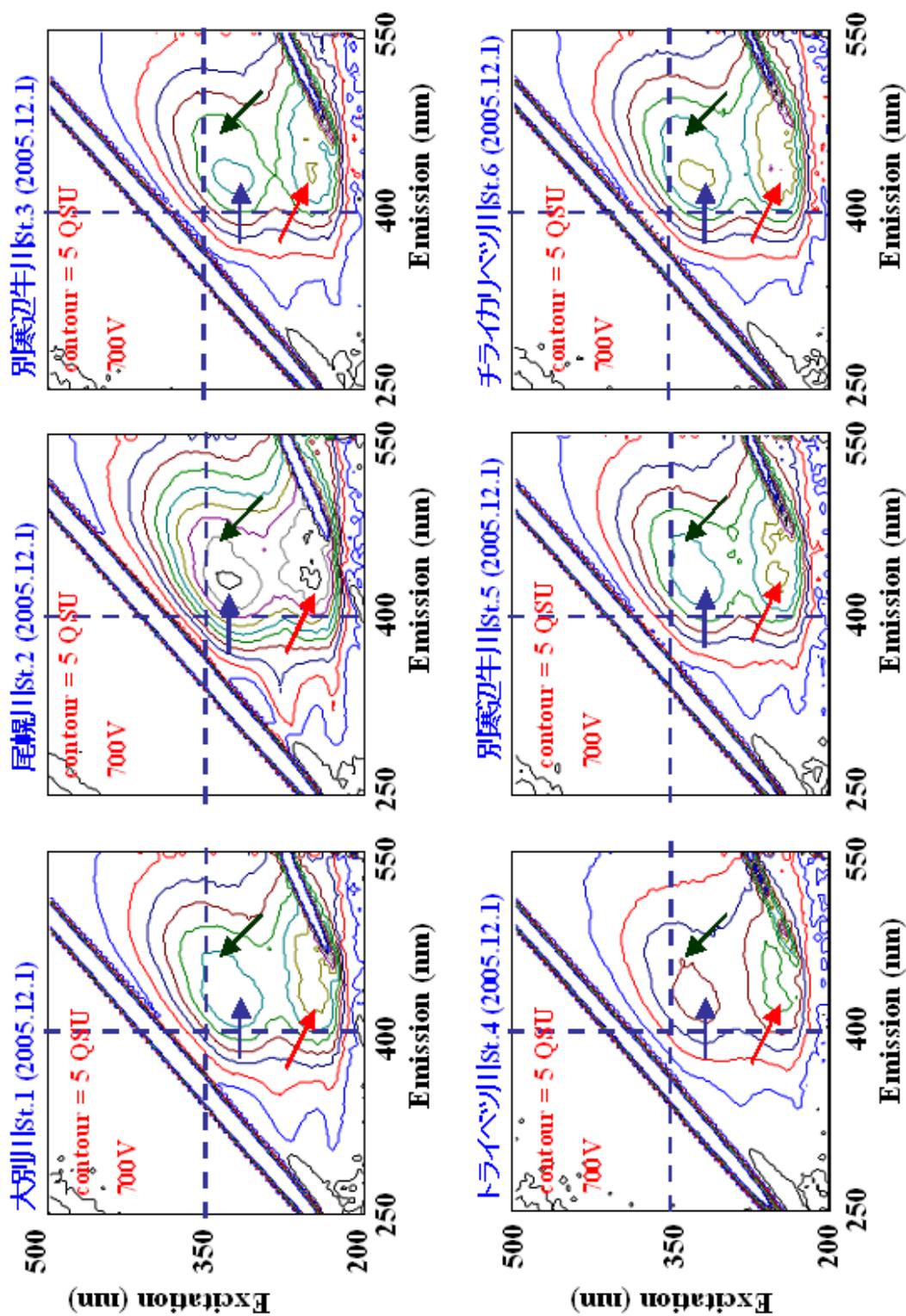


図3-14 三次元蛍光分析のスペクトル図(別寒辺牛川2005.12月測定2nd)

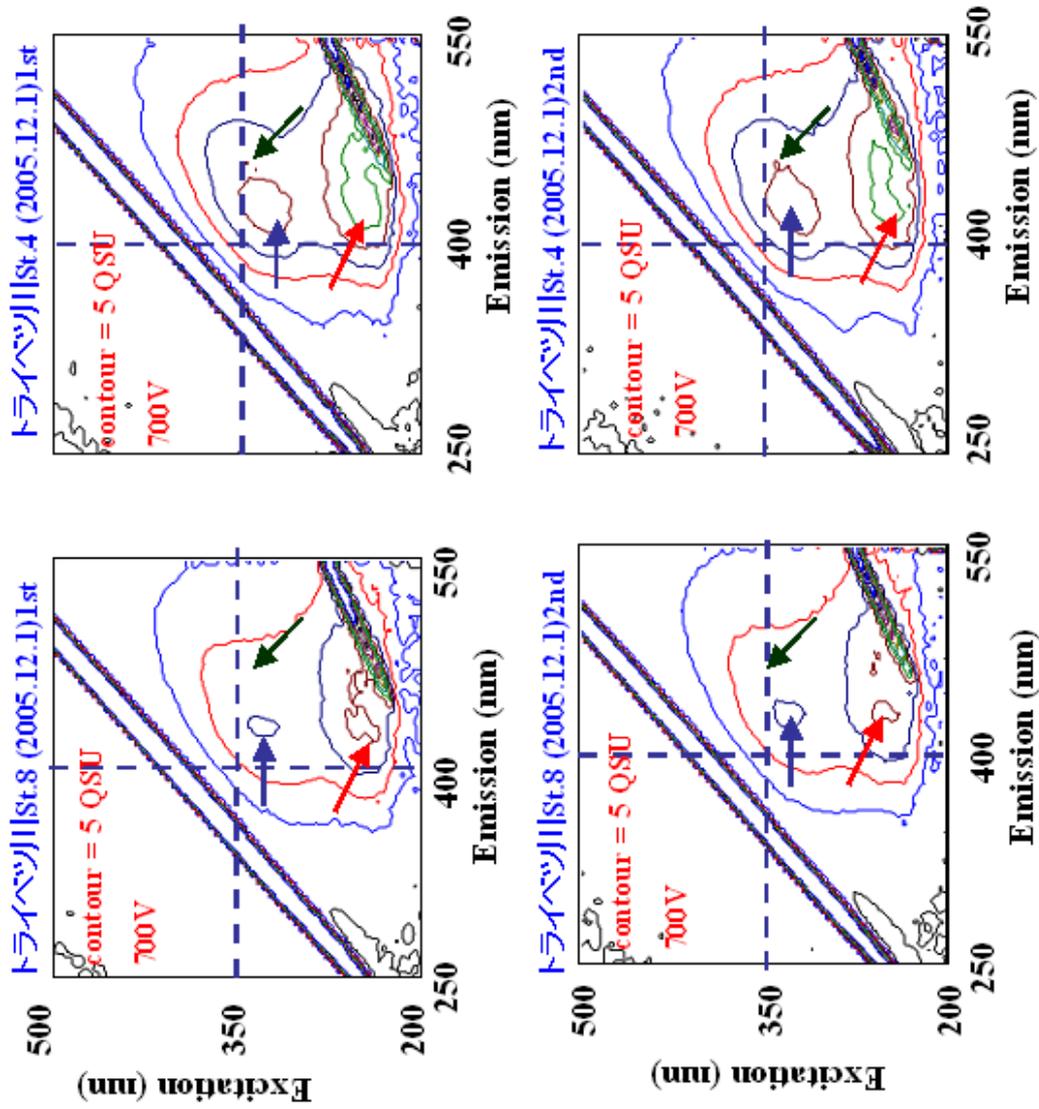


図3-15 三次元蛍光分析のスペクトル図(トライベツ川|2005.12月)

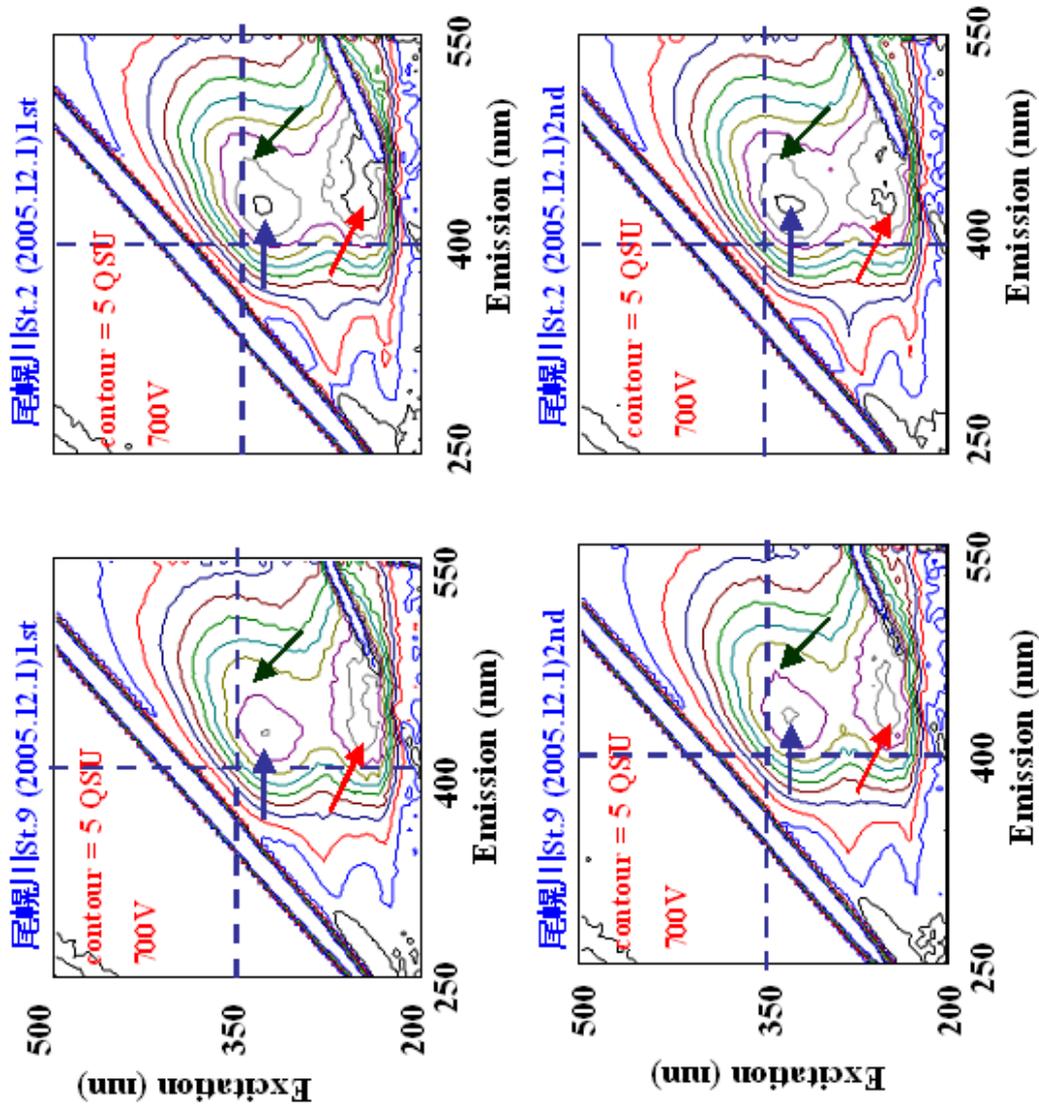


図3-16 三次元蛍光分析のスペクトル図(尾幌川|2005.12月)

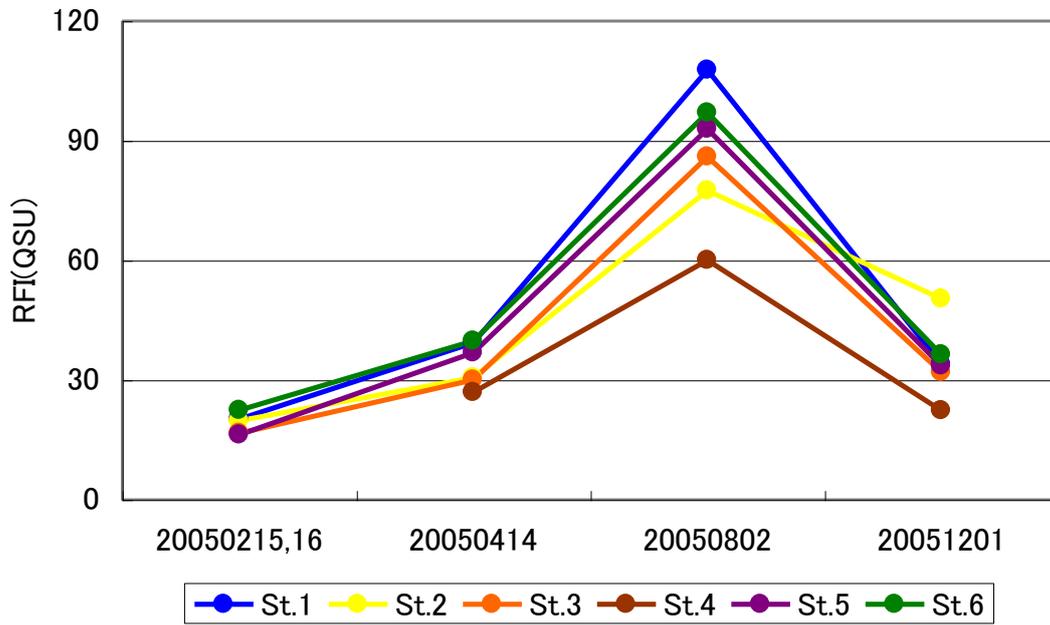


図 4.各採水地点における相対蛍光強度(RFI) {波長位置 Ex.320nm/Em.430nm} の変動

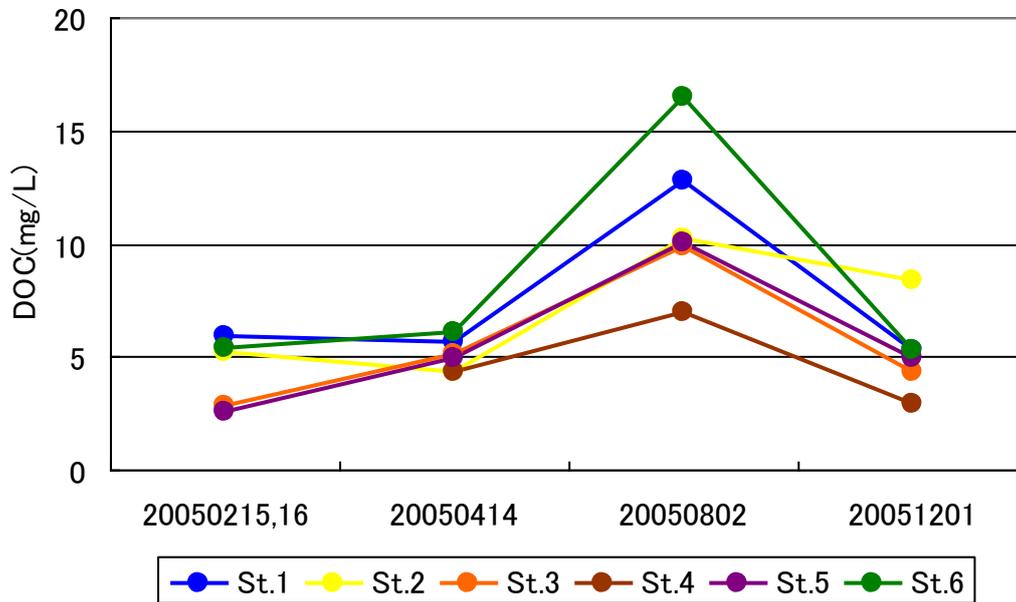


図 5.各採水地点における溶存有機炭素濃度(DOC)の変動

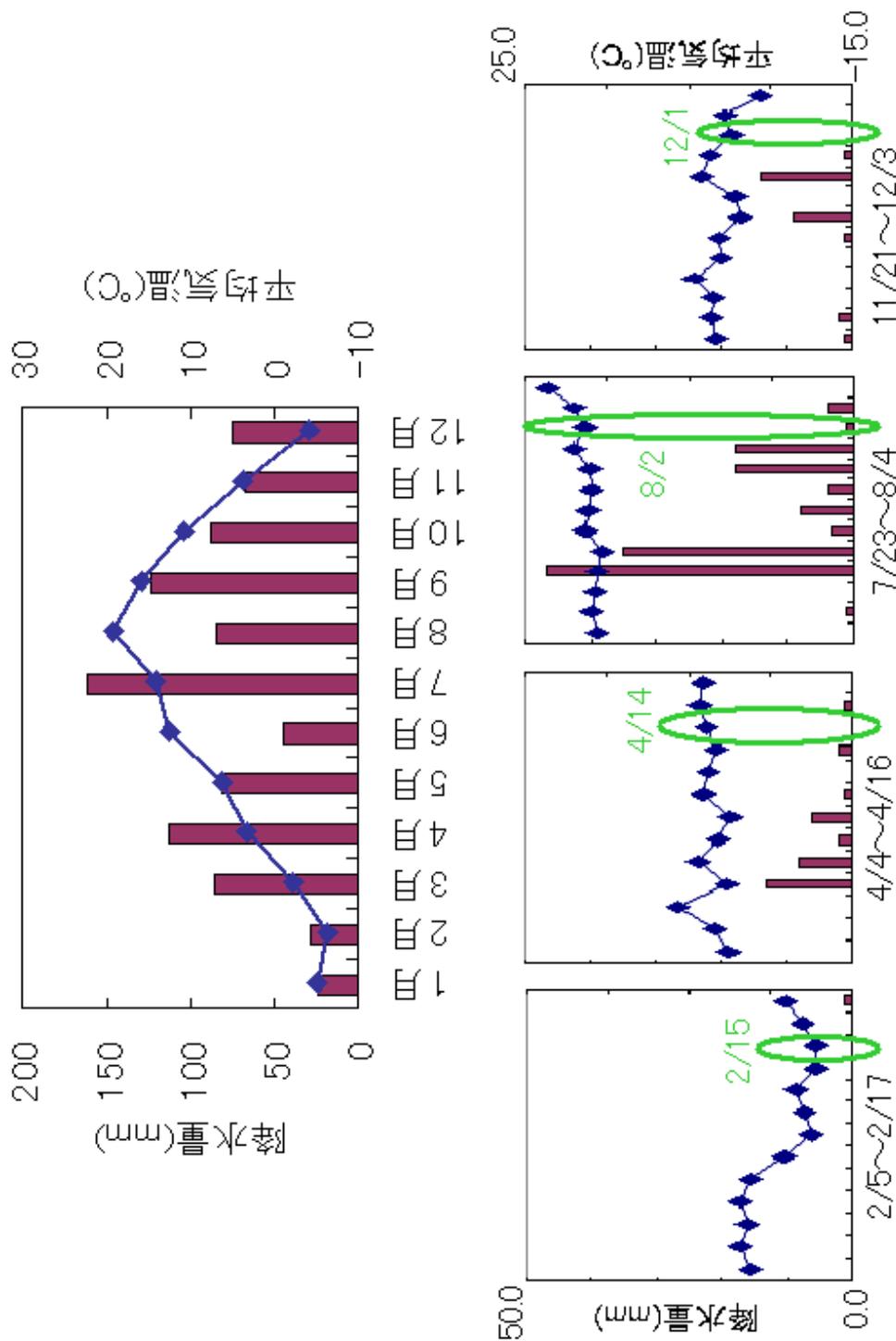


図6. 2005年の月別降水量(■)と月別平均気温(◆)(上図)、採水日前後の降水量・平均気温(下図) 別寒辺牛湿原に近接する釧路支庁太田観測所データ(気象庁HPより)

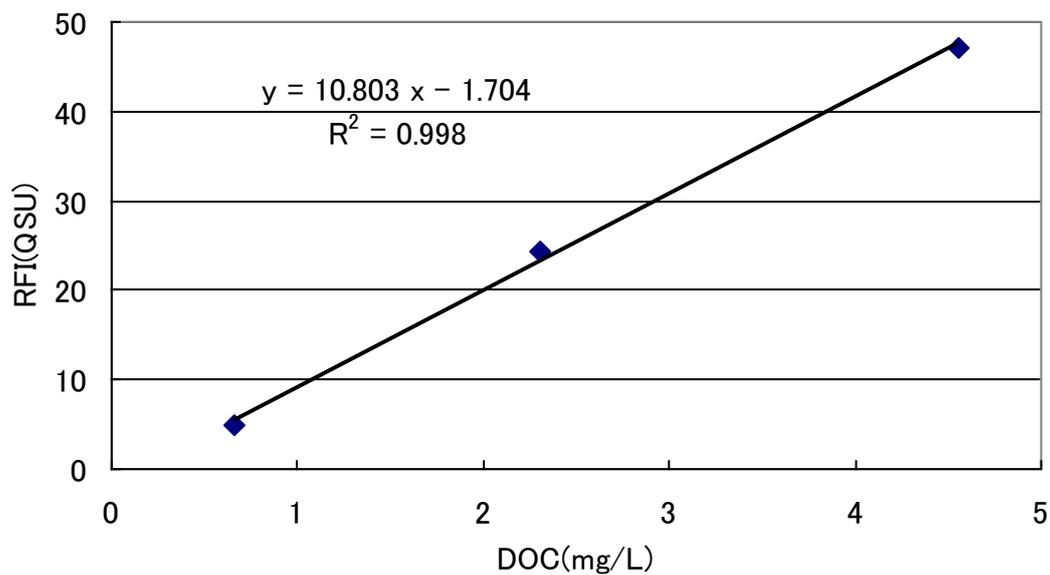


図 7.分離精製した別寒辺牛川フルボ酸(2003.11.27 St.3 河川水)溶液{1.0mg/L ,5.0mg/L , 10.0mg/L}の相対蛍光強度(RFI)と溶存有機炭素濃度(DOC)から求めた検量線

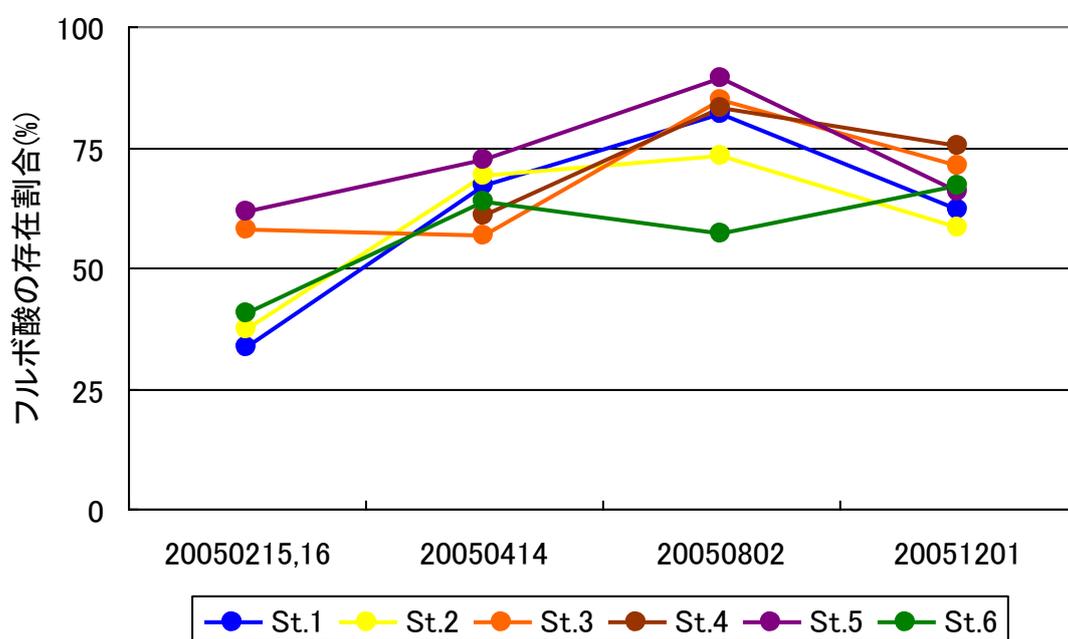


図 8.各採水地点における溶存有機物に占めるフルボ酸の割合

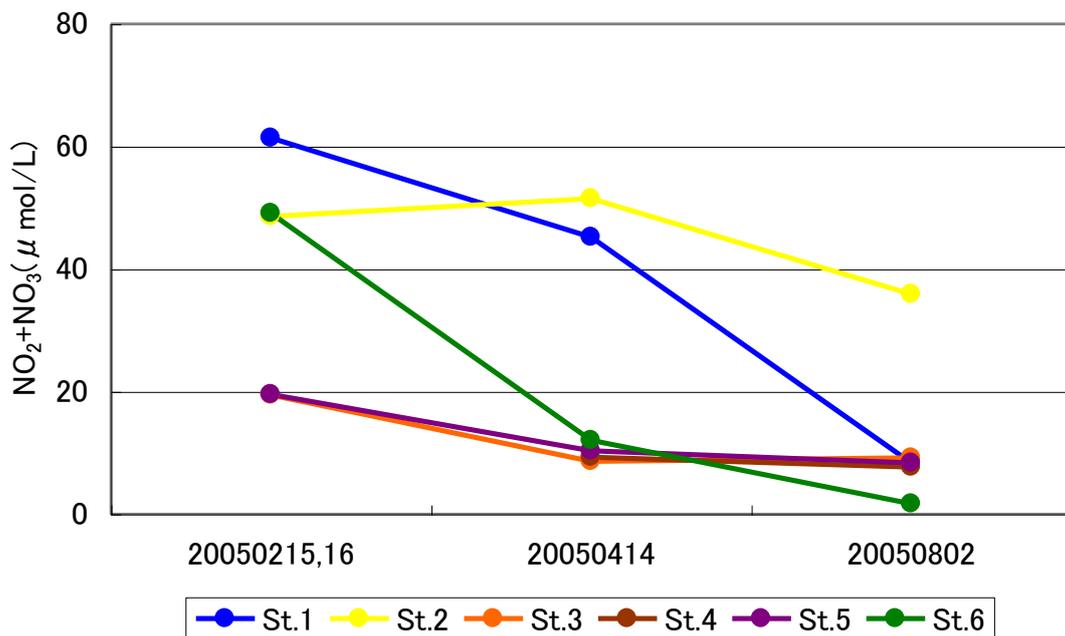


図 9.各採水地点における硝酸・亜硝酸の溶存濃度の変動

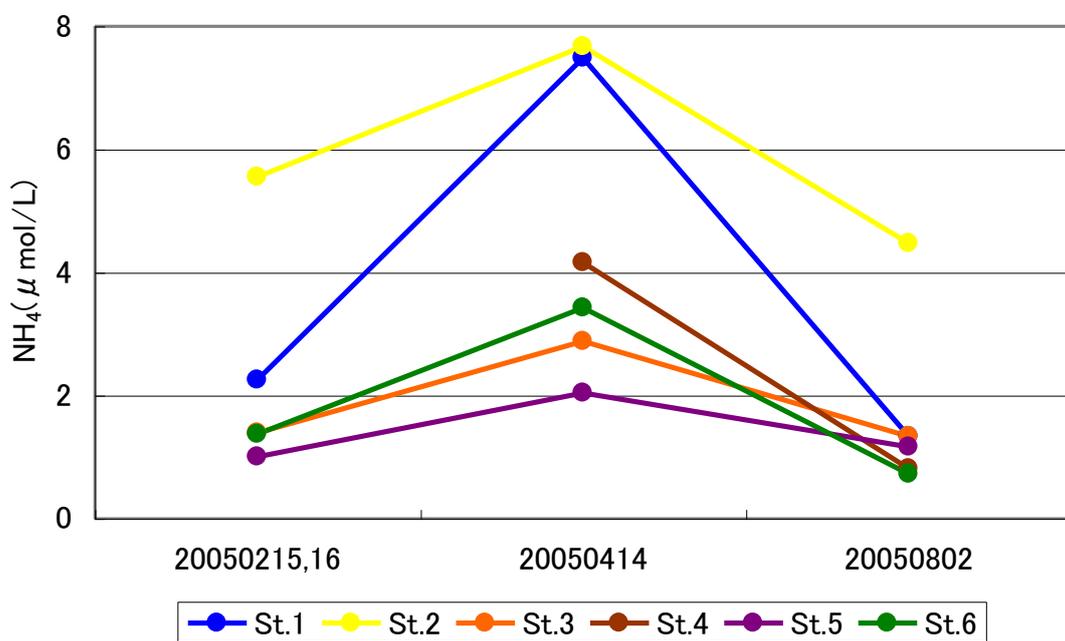


図 10.各採水地点におけるアンモニアの溶存濃度の変動

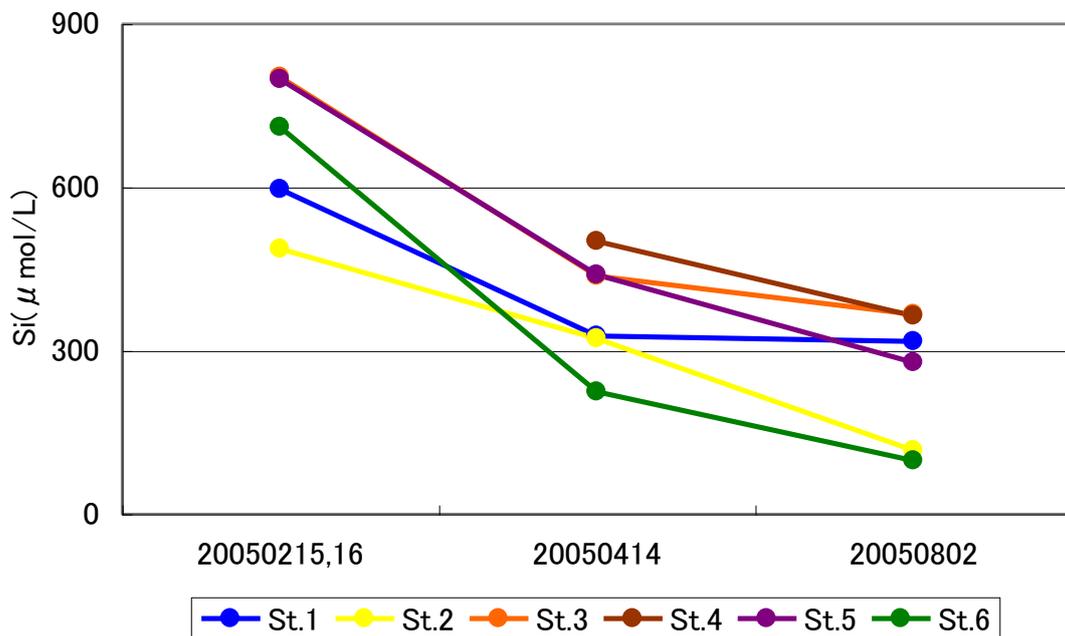


図 11.各採水地点におけるケイ素の溶存濃度の変動

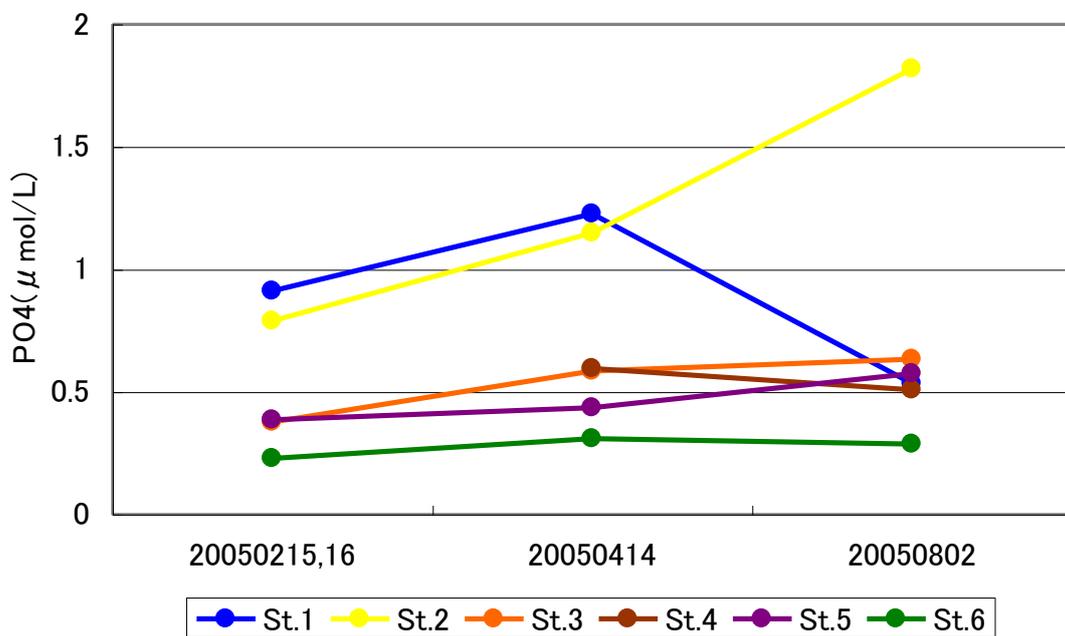


図 12.各採水地点におけるリン酸の溶存濃度の変動

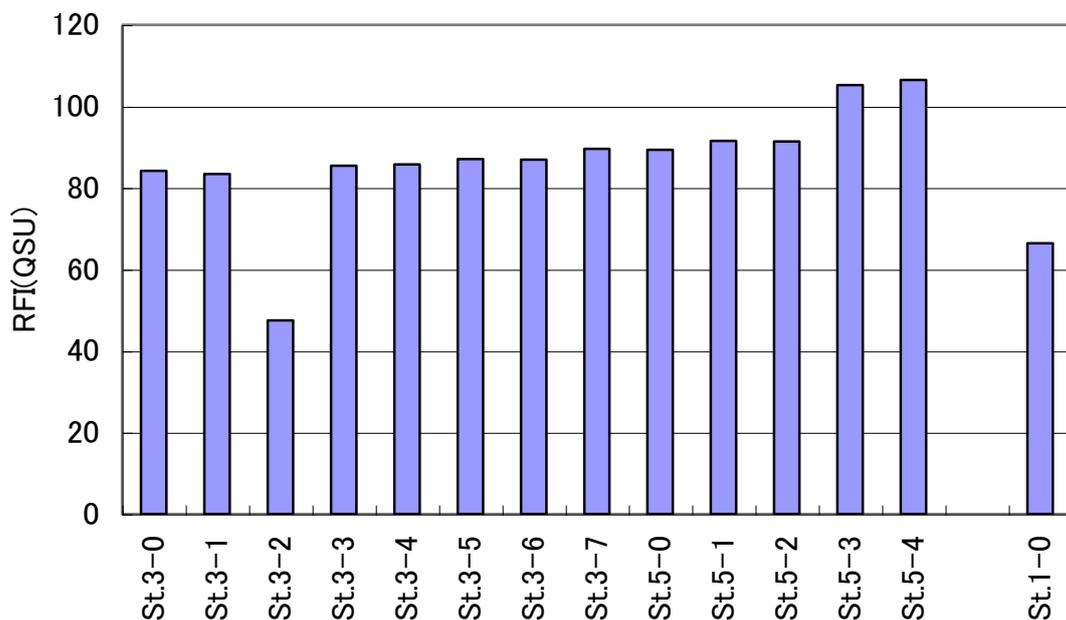


図 13.カヌーでの各採水地点における相対蛍光強度(RFI);波長位置 Ex.320nm/Em.430nm

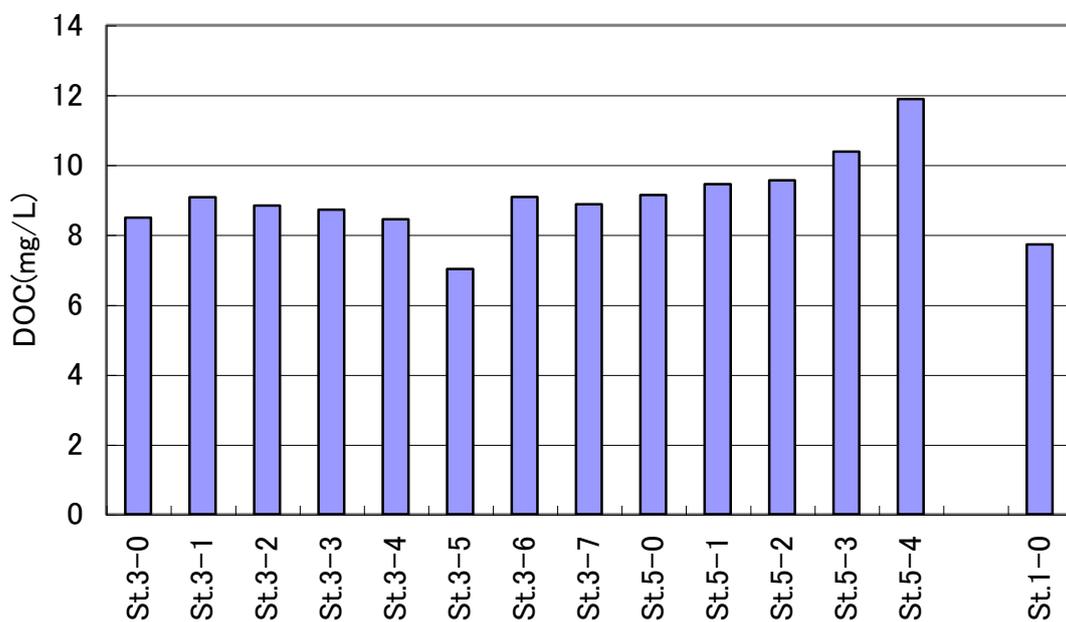


図 14.カヌーでの各採水地点における溶存有機炭素濃度(DOC)

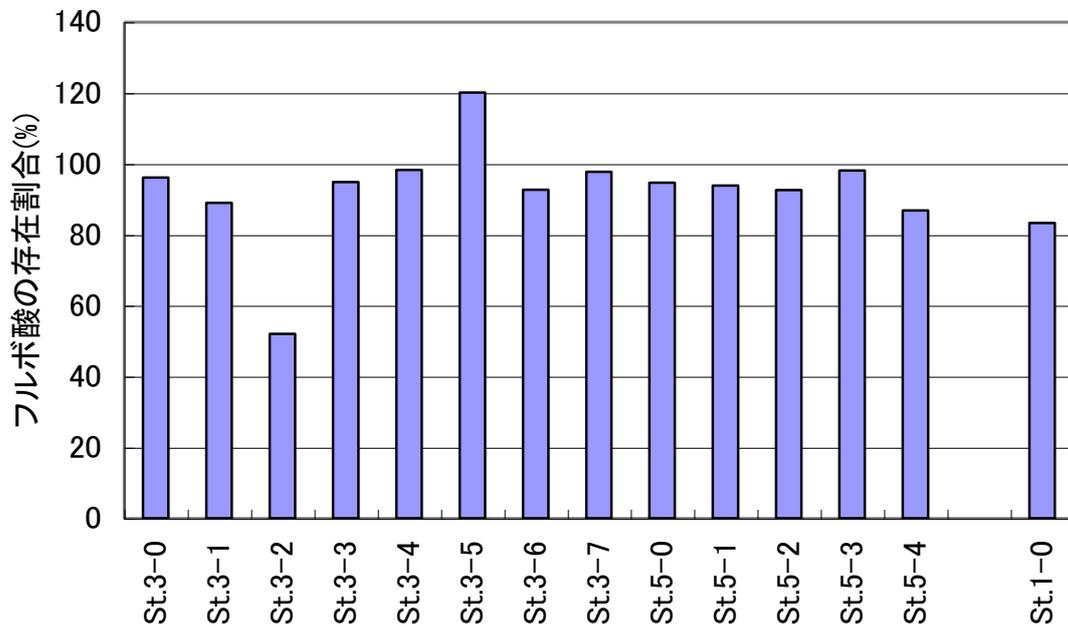


図 15.カヌーでの各採水地点における溶存有機物に占めるフルボ酸の割合

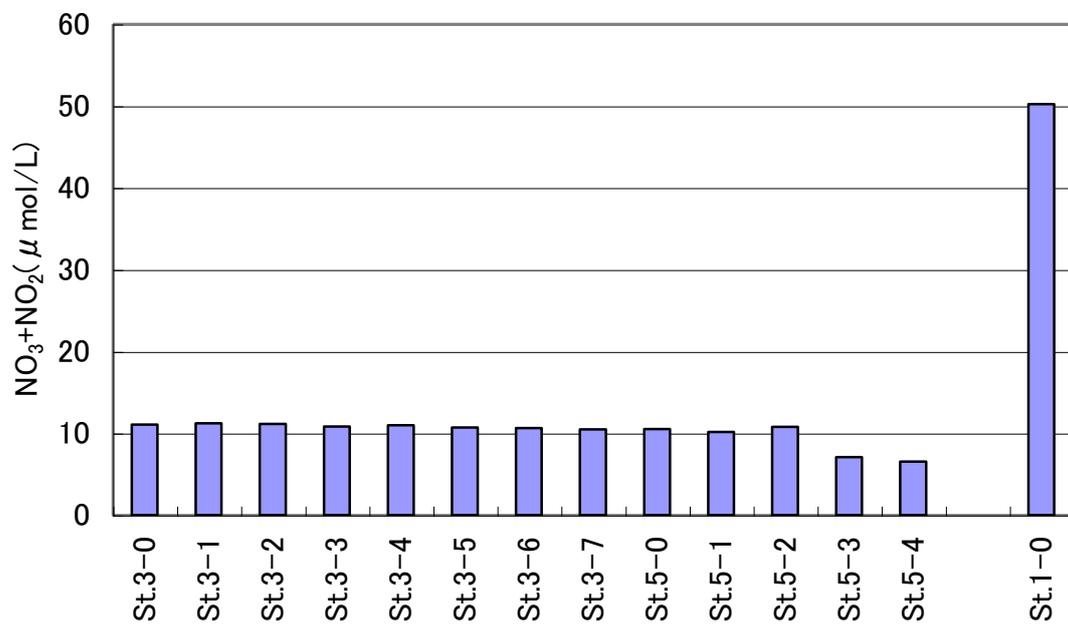


図 16.カヌーでの各採水地点における硝酸・亜硝酸の溶存濃度

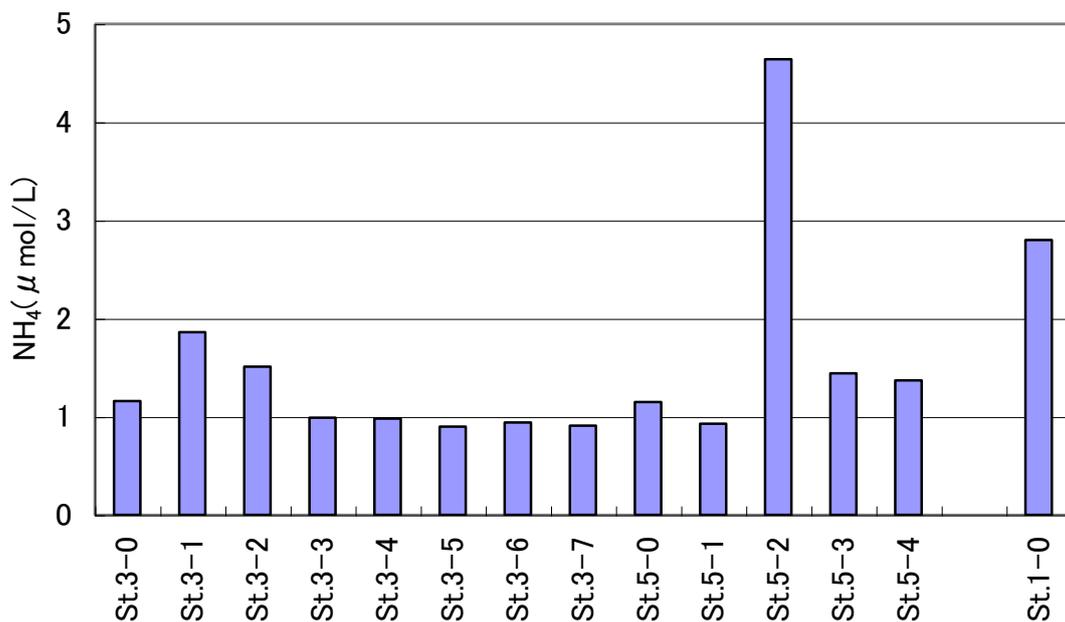


図 17.カヌーでの各採水地点におけるアンモニアの溶存濃度

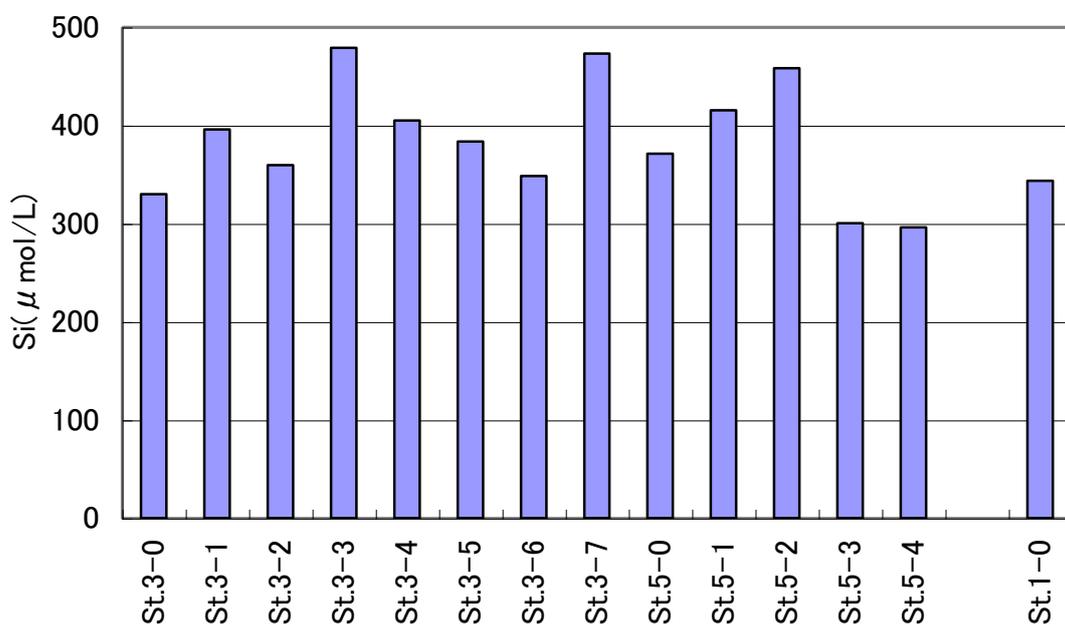


図 18.カヌーでの各採水地点におけるケイ素の溶存濃度

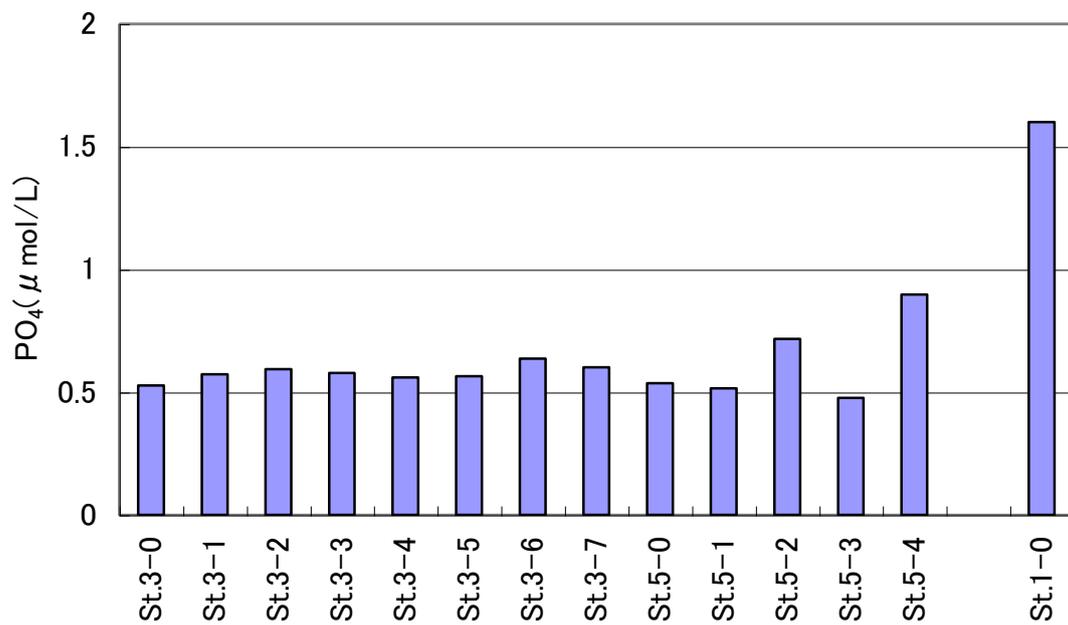


図 19.カヌーでの各採水地点におけるリン酸の溶存濃度