

森林域由来の溶存態有機物が溪流水質に及ぼす影響に関する研究

Effect of Dissolved Organic Matter on Stream Water Quality
in Forested Watershed

林 誠二* ・後藤光亀** ・須藤隆一***

By Seiji Hayashi, Koki Goto and Ryuich Sudo

Runoff and contribution of dissolved organic matter to stream chemistry were examined in Motoki Brook draining small forested watershed in Sendai. Dissolved organic carbon and the absorbance at 260nm raised their concentrations in the brook during episodic events. It was considered that leaching components from the litter layer mainly influenced to it as a source of organic matters. From results of calculation about ion-balance, it was assumed that dissolved organic matter had a role of organic anion in the brook. Chemical aluminum fractionation indicated that dissolved organic matter directly contributed to the runoff monomeric aluminum to work as organic ligand.

Keywords: dissolved organic matter, litter, ion-balance, aluminum, complex

1. はじめに

森林域を由来とする様々な物質の循環および流出に対して、これまで、汚濁負荷発生源として窒素やリンを対象とした調査¹⁾や、無機イオンの流出機構の解明、特に降雨時の溪流水中の濃度の経時変化に着目した研究²⁾は幾つかなされてきた。本研究は、上記の研究事例とは多少観点を变えて森林域表層付近に様々な形態で多量に存在する有機物、特に、流入水域の生態系の維持や変化、浄水過程における凝集阻害等の利水への影響といった背景からE₂₆₀発現成分の様な難分解性の溶存態有機物に着目し、その雨水の浸透に伴う土壌水分の変動により生じる土壌中での挙動や流出特性を評価すると共に、無機物質との流出過程における相互関係を明らかにする事を目的として行ったものである。本報では降雨時の連続観測データを基に、流出過程における溶存態有機物の履歴について検討すると共に溶存態有機物の溪流水質の形成に及ぼす影響として、溪流水のイオンバランスに及ぼす影響と土壌由来であるAl, Feの挙動に及ぼす影響について評価を試みたので、ここにその知見を報告する。

* 学生員 東北大学大学院 工学研究科博士過程後期土木工学専攻 (〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉)

** 正会員 工博 東北大学助教授 工学部土木工学科 (同上)

*** 正会員 理博 東北大学教授 工学部土木工学科 (同上)

2. 調査の概要

2-1. 調査流域

調査は'93年4月より開始しており、調査流域は仙台市作並の広瀬川水系元木沢流域である。流域は人為的な影響を殆ど受けていない自然域であり、流域斜面は比較的急峻な勾配を有している。流域特性の概要は表-1に示す通りである。

表-1 調査流域の概要	
流域面積	0.55km ²
H. W. L	340~761m
植生	ミズナラ、楓等の落葉広葉樹
土壌	褐色森林土壌

2-2. 調査方法

降雨時における森林域由来の溶存態有機物の挙動と流出特性を把握するために、流出に至るまでを降水（林外雨、林内雨）、リター層浸透水、土壌水、渓流水といった各過程に区分し、各々について試料水の採取を行った。各過程における調査手法は以下に示す通りである。

(a) 降水

降水量の測定は林外雨に関しては流域に隣接する仙台市作並簡易浄水場敷地内において、林内雨に関しては流域内の渓流水位測定地点付近において、各々、自記式転倒升型雨量計を用いて行った。また、降水水質についても各々同一地点において採取して分析に用いた。

(b) リター層浸透水

降雨時における溶存態有機物の流出に対する森林土壌表面に堆積したリター（落葉落枝）層からの溶脱成分の影響を評価するために、土壌表面より乱さない様に採取したリターを敷き詰めた簡易ライシメーター（30cm×15cm×5cm）を渓流水の水位測定地点から100m程度下流の森林内の斜面（河岸より約50m斜面上方の地点）に設置し、降雨時におけるその浸透水を採取し分析に用いた。

(c) 土壌水

土壌水分量の測定ならびに土壌水の採取は上記のリター層浸透水採取地点とほぼ同一地点で行った。土壌水分量は簡易的に圧力水頭としてその変動を評価するために、自記式テンシオメーター（DIK-3020、大起理化工業）を鉛直深さ10, 20, 40, 70, 120cmに各々設置し、10分毎に連続的に観測を行った。各鉛直深さは設置地点において、10, 20cmは腐植土壌層（A層、土壌表面~30cm深）、40, 70cmは鉱質土層（B層、30~70cm深）、120cmは母岩を由来とする層（C層、70cm~）での水分変動を各々示すものである。土壌水はポーラスカップを用いた土壌水採取器（DIK-3900、大起理化工業）により、鉛直深さ10, 20, 40, 70cmの計4点から採取を行った。採取間隔は通常、一降雨毎であるが連続観測時には8時間~1日間隔でその採取を試みた。

(d) 渓流水

水位は圧力変換器を用いた水位計による連続測定を行った。渓流水は浄水場内での採取が可能であり、降雨時において降雨強度の変化と水位変動に応じて主に30分~3時間程度の間隔で行った。

2-3. 分析方法

採取した試料は直ちに0.45μmメンブランフィルターを用いる過し、所定の分析に用いるまで4℃で冷蔵保存した。主な分析項目とその手法に関しては表-2に示す通りである。Al, Feについては渓流水中での存在形態とその溶存態有機物との関連性を評価する一手法として、0.45μmメンブランフィルターを用いたろ過の後、更に0.1μmメンブランフィルターによりろ過した試料についても定量を行い、孔径の違う二つのフィルターを用いたろ過による物理的なサイズによる分画を試みた。更にAlについては、

表-2 分析項目および分析手法

分析項目	分析手法
DOC, IC	燃焼-赤外線分析法 (島津製作所 TOC-5000)
E ₇₆₀	紫外吸光光度分析法 (日立製作所 分光光度計200-20形)
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	イオンクロマトグラフ法 (東亜電波工業 ICA-5000)
Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	原子吸光分析法 (日本Jarrell Ash AA-1)
NH ₄ ⁺	インドフェノール法 (BRAN+LUBBE TRAACS800)
Al, Fe	原子吸光分析法 (日立製作所 Z-9000)
pH	ガラス電極法 (東亜電波工業 AUT-201)

Barnes³⁾やDriscoll⁴⁾の手法に準じて陽イオン交換樹脂やオキシンをを用いて全単量体Al (monomer-Al)や溶存態有機物と錯体を形成していると見なし得る不活性単量体Al (nonlabile-Al)の測定を行った。

3. 調査結果および考察

3-1. 流出過程における溶存態有機物の挙動

流出過程における溶存態有機物の挙動を評価検討する指標として、本研究では試料水中の、溶存態有機炭素（以下DOCと略述）と定性的であるが、難分解性成分である不飽和結合を有する有機物量の代表指標とし得る紫外外部260nmでの吸光度（以下E₂₆₀と略述）を用いた。

(a) 降水

表-3は'93年4月から一雨降雨毎に採取した林外雨，林内雨（採取回数は各20回）の主な水質項目の平均値を示したものである。一降雨毎にばらつきはあるが林外雨に比べ林内雨のDOC濃度やE₂₆₀の値は、葉の含有成分であるCa²⁺やK⁺と同様に増加しており、先行無降雨時の樹冠部への乾性沈着物質の洗脱と共に樹冠部葉表面からの溶脱成分が濃度増加に寄与していることが考えられる。また調査結果からこの樹冠通過に伴う雨水水質の質的変換は先行無降雨期間や降雨強度等による影響を強く受け、林外雨に対して林内雨水中に含まれる溶存態有機物の増加は先行無降雨期間が長いほど、一雨降雨量が少ないほど顕著に現れる傾向が得られた。

表-3 元木沢流域における降水水質 ()は標準誤差

	pH	EC	DOC	E ₂₆₀	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	(-)	(μS/cm)	(mg/l)	(-)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
林外雨	6.10 (0.47)	13.1 (5.2)	2.642 (1.236)	0.036 (0.025)	1.349 (1.771)	0.455 (0.424)	1.251 (0.978)	0.320 (0.565)	0.486 (0.390)	0.324 (0.406)	0.348 (0.236)	0.124 (0.058)
林内雨	6.49 (0.22)	18.4 (7.2)	6.628 (3.380)	0.145 (0.077)	1.063 (0.630)	0.430 (0.392)	1.254 (0.978)	0.245 (0.233)	0.419 (0.306)	1.283 (0.904)	1.096 (1.007)	0.236 (0.120)

(b) 土壌中における挙動

土壌中における溶存態有機物の挙動を検討するにあたり、降雨時の土壌中の水分量の変動を併せて評価する必要がある。図-1は、'94年9月28日～10月2日における土壌鉛直方向の各深さでの土壌中の水分分布の変化を圧力水頭により示したものである。29～30日にかけての降雨強度の増加により、土壌表層部のみならず70、120cmの各深さにおいても圧力水頭は低下しており、雨水の土壌鉛直方向への浸透による土壌水分分布への影響がうかがえる。土壌水分のこのような変動に対し、土壌中における溶存態有機物の挙動に関しては図-2 (DOC) および図-3 (E₂₆₀) に示されるような結果が得られた。尚、図中の鉛直深さ方向0cmでの値はリター層浸透水の測定値を表している。リター層浸透水において降雨強度の増加に従い濃度的には希釈されるものの土壌水に比べDOC、E₂₆₀は共に非常に高く、土壌の鉛直深さが増すにつれて指数的に減少することが示された。降雨

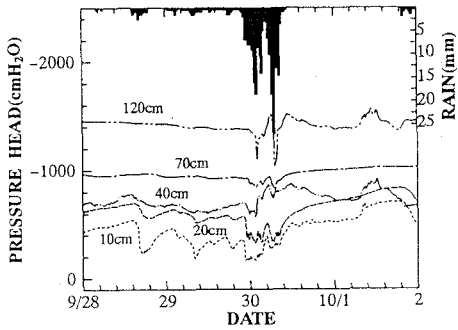


図-1 降雨時における圧力水頭の経時変化

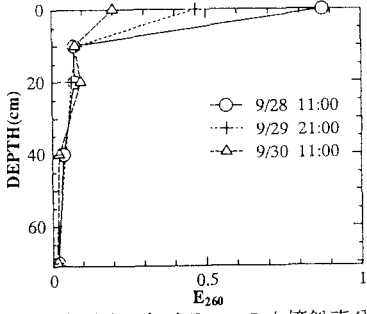
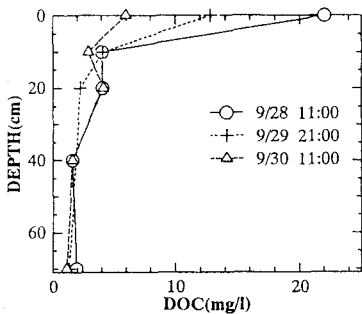


図-2 降雨時におけるDOCの土壌鉛直分布 図-3 降雨時におけるE₂₆₀の土壌鉛直分布

の有無に関わらず週に一度定期的に採取した土壌水の測定結果についても同様な傾向が得られていることから、森林域由来の溶存態有機物の流出に対して土壌表面に堆積したリター層からの溶脱成分が主な供給源となっていることが推測される。また、その一方でリター層通過時に高濃度の溶存態有機物を含んだ雨水の浸透に伴い、土壌水分は鉛直深さ方向各点で降雨前に比べ増加しているのに対して、DOCや E_{260} は殆どその様な傾向は見られなかったことから、リター層から溶脱した比較的高分子な成分を含めた溶存態有機物は、雨水が土壌へ鉛直浸透する過程においては、有機物含有量が多い表層部の腐植土層においてもある程度の、更にはその下層部の粘土成分を主体とした鉱質土層においてはほとんど土壌固相へ吸着されると考えられる。

(C) 降雨時の渓流水中における挙動

図-4は図-1と同時期の元木沢の水位変動を示したものである。この水位変動に対して正確な流量の算定はなし得なかったが、図から降雨強度の増加に伴い流域斜面で斜面流下方向の流れ（側方流）が発生し、流量増加が生じていることが推測される。この時の渓流水中における溶存態有機物の経時変化を示したものが図-5であり、DOC、 E_{260} は共に水位上昇に応じて増加していることが示された。これは'93年に行った数回の降雨時連続観測の結果⁹⁾と一致していることから、降雨時における流量の増加に応じた渓流水中の溶存態有機物濃度の増加は、本流域において普遍的な現象であると思われる。また、併せて図示したDOC/ E_{260} 比はDOC濃度の増加に応じて著しく減少し20~30の値を示しており丹保ら⁹⁾の研究から、渓流水の溶存態有機物の濃度ピーク時におけるその主

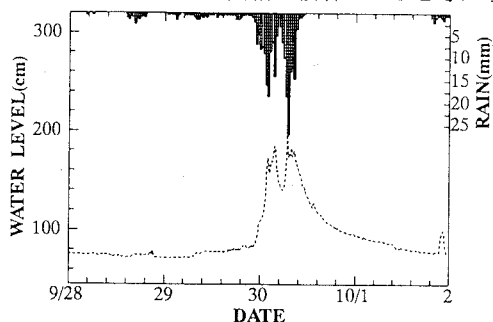


図-4 降雨時における元木沢の水位変化

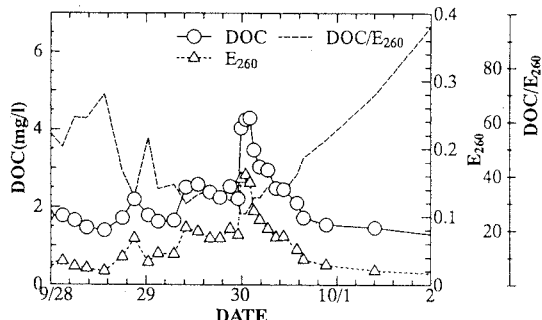


図-5 降雨時の渓流水におけるDOC、 E_{260} の経時変化

な成分は、土壌腐植由来のフルボ酸の様な低分子で生物分解に対して安定な成分ではなく、フルボ酸等 비해高分子で、分解・縮重合が余り生じていない難分解性成分であると考えられる。以上の事に加え、上記した土壌中の溶存態有機物の測定結果からもうかがえるように、降雨時における渓流水中の溶存態有機物の濃度上昇の要因として、従来言われているような先行無降雨時に土壌表層部の間隙水中に堆積した成分の押し出し作用によるものと共に、雨水によるリター層溶脱成分の直接的な影響も考慮する必要があると思われる。

3-2. 渓流水中のイオンバランスに及ぼす影響

土壌由来のフルボ酸やフミンと言った腐植物質に加え、リターからの溶脱成分についても E_{260} の値の大きさから、腐植物質同様その構造は芳香環や鎖状の不飽和二重結合を主体として形成され、端部はカルボキシル基やフェノール基、アミノ基といった官能基を有していると考えられる。これらの官能基はpH等の諸条件により水素イオンの解離や結合を生じることから必然的に森林域由来の溶存態有機物は電荷を有し、渓流水中の無機イオンを含めた全体の電氣的なバランスに影響を与えることが推測される。そこで、本調査において併せて測定した各種無機イオン濃度を基に、以下に示す(1)式を用いて簡易的にその影響の検討を試みた。

$$\text{IPD}(\%) = \frac{\Sigma \text{ANION} - \Sigma \text{CATION}}{\Sigma \text{ANION} + \Sigma \text{CATION}} \times 100 \quad (1)$$

IPD: ION PERCENT DIFFERENCE

$\Sigma \text{ANION} = \text{HCO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$

$\Sigma \text{CATION} = \text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+$

IPDは元木沢において晴天時、降雨時を問わず渓流水中の無機イオン物質総量のほぼ100%を満たす9項目に関するイオンバランスを、陽イオン、あるいは陰イオンの欠損分を9項目の濃度の総和に対する比として表した値である。これによりIPDの値が正であれば無機イオンのバランスだけでは陽イオンが不足していることを示し、逆に負であれば陰イオンが不足していると言える。図-6は、3-1.で示した調査期間の算定結果を、図-7は影響をより顕著に表している事例として'93年8月26~28日における測定値を基にした算定結果を各々DOCの経時変化と併せて示している。前者に関しては分析時の誤差のためか降雨時における渓流水中のDOCの経時変化に対して、濃度ピーク時を除いてIPDの値はプラスとなっているが、そのDOCと対応した変化においては図-7と同様にIPDの値はDOCの濃度増加に対応してマイナス側へ移行しており、降雨時の流量ピーク時における渓流水中の無機イオンの電氣的バランスにおいて陰イオンが不足していることが示された。これは渓流水中の電氣的なバランスは常に中立に保たれていることを考慮すると、森林域より流出し、濃度増加を示している溶存態有機物の構造を成す官能基が渓流水中において、なんらかの反応により負の電荷を有してイオンバランスに寄与しているとみなすのが最も妥当であると考えられ、森林域由来の溶存態有機物は、 Na^+ や Ca^{2+} といった無機陽イオンの対イオンとしてあるいは、水素イオンの解離による酸として機能していると推測される。

3-3. Al, Feの流出に及ぼす影響

'93年に行った調査結果⁶⁾より、降雨時の渓流水中におけるDOCと森林土壌を由来とする溶存態($0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターによりろ過した試水中に含まれているAl, Feを溶存態と定義)のAl, Feの間に正の相関があることが示された。一般に土壌由来のAlやFeは、腐植を中心とする土壌有機物を配位子として錯体を生じ土壌表層部で腐植粘土複合体を形成する等、土壌中での両者の関係は非常に密接である。また、溶存態有機物と同様にAl, Feも流入水域の生態系に対して少なからず影響を与えられとされるため、渓流水中における形態と溶存態有機物との関係について幾つかの手法を用い検討を試みた。図-8, 9は各々、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターによるろ過に加え、更に孔径 $0.10\mu\text{m}$ のメンブランフィルターによりろ過した渓流水中に含まれるAl, Feの経時変化を示したものである。この物理的なサイズによる分画から降雨時の渓流水中のAl, Feには共に、 $0.45\mu\text{m}$ は透過出来ても $0.10\mu\text{m}$ は透過し得ない成分が多量に含まれていることが示された。これは、水酸化アルミニウム、水酸化鉄などが溶存態有機物と結合することによりコロイドとして存在し、その径の大きさが影響している可能性を示唆するものである。また、孔径 $0.10\mu\text{m}$ メンブランフィルター透過水中のAl, Feについてもコロイドの存在は否定しえないが、それと共にその濃度が降雨時の渓流水のDOCの濃度変化に対応する形で増減していることから、Al, Feへの溶存態有機物の配位結合による錯体化合物を形成し、存在していることも考えられる。図-10はその様な観点から化学的な手法を用いAlの形態について分画を行い、降雨時の渓流水中の濃度変化として示したものである。これにより、単分子のAlがイオン化した状態や無機および有機錯体化合物として存在していることを表した単量体Al(monomer-Al)は、降雨時の渓流水において流量や溶存態有機物濃度の増加に対応して濃度増加を示した。更に、その50~100%が森林域由来の溶存態有

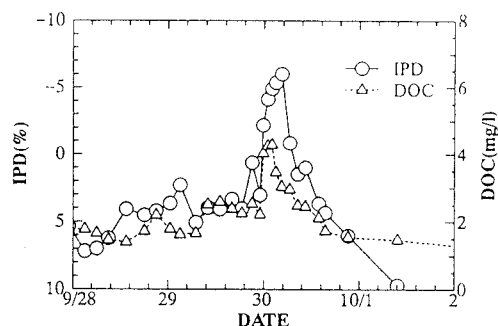


図-6 降雨時の渓流水中のイオンバランスの経時変化(1)
(観測期間'94/9/28~10/2)

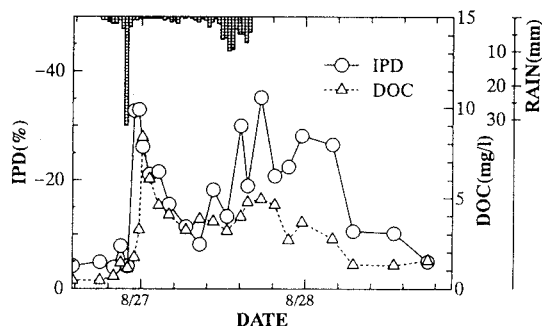


図-7 降雨時渓流水中のイオンバランスの経時変化(2)
(観測期間'93/8/26~28)

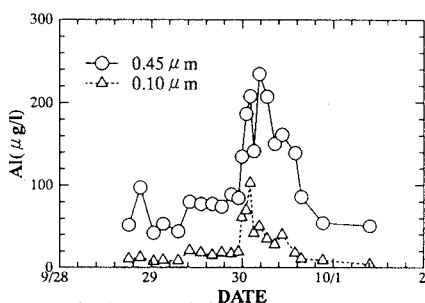


図-8 降雨時の渓流水におけるAlの経時変化(1)
ろ過フィルターによる分画

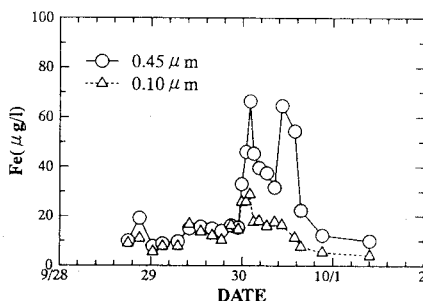


図-9 降雨時の渓流水におけるFeの経時変化
ろ過フィルターによる分画

機物との有機錯体化合物 (nonlabile-Al) であることが判明し、森林土壌由来のAlの流出に対して森林域を由来とする溶存態有機物が直接的に影響していることが明かとなった。今後、Al, Feの流入水域生態系への影響や酸性雨の影響に伴う土壌中での挙動の変化を検討する上でも、森林域由来の溶存態有機物との関係を含めたより具体的な形態の評価が必要であると考えられる。それに対して上記の結果は、ろ過フィルターを用いた物理的なサイズによるAl, Feの形態の分画よりも、操作は煩雑であるものの今回Alについて用いたようなその形態をより具体的に表し得る化学的手法による分画が必要であることを示すものである。

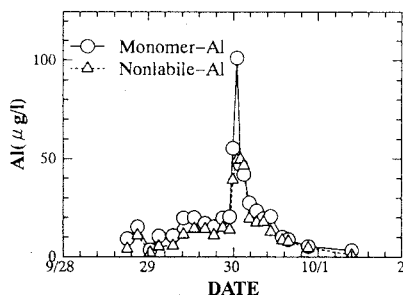


図-10 降雨時渓流水におけるAlの経時変化(2)
化学的手法による分画

4. まとめ

降雨時の渓流水中での溶存態有機物濃度の上昇に対して、森林土壌への雨水の浸透量の増加に伴ない発生する斜面流下方向への側方流や部分的に発生する地表流により、土壌水中からの押し出し作用と共に、土壌表面に堆積したリターからの溶脱成分の直接的な影響が推測された。また、森林域由来の溶存態有機物は、構造的特性から降雨時の渓流水中のイオンバランスに影響すると考えられること、配位子としてAlとの錯体形成より土壌由来のAlの流出に寄与することが示され、その渓流水質形成に対する影響が明かとなった。しかしながら現時点で、溶存態有機物の流出機構に対して降雨特性の影響等を含めた水文学的アプローチは不十分であることから、溶存態有機物の土壌中における質的变化の評価と共に今後検討を試みる予定である。謝辞：本研究を進めるにあたり、Al, Feの分析について株式会社環境科学コーポレーションの助力を得たことをここに記して謝意を表します。本研究の実施に当たり一部、1993年度財団法人住友財団環境研究助成金の援助を受けた。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 例えば、國松孝男・吉良竜夫：山林からの栄養塩の流出と対策，水処理技術，Vol. 27, pp. 721-730, 1986
- 2) 例えば、平田建正・村岡浩爾：山地小流域における溶存物質の降雨時流出特性について，第30回水理講演会論文集，pp. 43-48, 1986.
- 3) R. B. Barnes: The Determination of Specific Forms of Aluminum in Natural Water, Chem. Geol. 15, pp. 177-191, 1976.
- 4) C. T. Driscoll: A Procedure for the Fractionation of Aqueous Aluminum in Dilute Acidic Waters, Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 16, pp. 267-283, 1984.
- 5) 林 誠二・後藤光亀・須藤隆一：降雨時の森林域からの溶存態有機物および鉄，アルミニウムの流出特性に関する研究，第49回年次学術講演会概要集，pp. 1222-1223, 土木学会, 1994.
- 6) 丹保憲仁・亀井 翼：水処理における処理性評価マトリックス，水道協会雑誌，第708号, pp. 28-40, 1993.