

広島県内の河川およびダム湖における鉄の濃度推移とその要因の検討

広島大学大学院 学生会員 ○佐藤太一
 広島大学大学院 正会員 金田一智規
 広島大学大学院 正会員 尾崎則篤

1. はじめに

近年、窒素やリンなどの栄養塩が豊富であるのに植物プランクトンが少ない海域において鉄を散布したところ、植物プランクトンが増加することが知られるようになった。これより窒素やリンの動態だけでは一次生産力の説明が困難になり鉄も、特に海洋において一次生産力を規定する因子と考えられるようになった¹⁾。また、鉄は光合成系や呼吸系の電子伝達、窒素固定などの代謝機構で必須の役割を果たしており、生物にとって必須元素のひとつである。しかし生物が利用できる鉄は溶存態であるといわれているが、一般的な環境中において、鉄はイオン状態で存在することが難しいため、全鉄の中でも非常に少ない割合でしか存在しない。一方で、キレート鉄（有機物+鉄）は溶存鉄として生物に利用されていると考えられている。鉄と錯体形成する有機物は、主に、森林の腐葉土由来のフミン質である。このことから生物利用可能な鉄は森を起源として川から海へと運ばれていると考えられる。

本研究の目的は河川における鉄の定量的把握である。調査対象を広島県内の郊外流域を流れる黒瀬川とする。無降雨時において、上流～下流での濃度推移と月ごとの経日変化を調査する。また、降雨時において、降雨に伴い鉄濃度がどのように変化するかを測定した。また、ダムが鉄の動態に及ぼす影響の解明を目的として広島県内太田川の上流に位置する温井ダムで調査を行った。ダム湖上流～ダム湖～ダム湖下流での鉄の移動とダム湖上層、中層、下層での層別での濃度推移を調査した。

2. 方法

(1) サンプリング方法

黒瀬川は広島県東広島市を流れる河川であり、流域面積121.45km²、上流域の人口は11万人である。温井ダムは広島県北部にあり集水面積253km²。温井ダムを流れる滝山川は太田川の支川である。温井ダムはアーチ式ダムとしては黒部ダムに次ぎ日本で2番目の大きさである。

黒瀬川調査：黒瀬川における調査では無降雨時と降雨時にわけて調査を行った。無降雨時調査では、上流～下流の4地点を採水地点とし、(図1；①～④)10月～1月に月1回採水を行った。降雨の影響を無視できるよう降雨日から3日以降に採水を行った。降雨時調査は、調査地点④を採水地点とし、降雨開始からの経過時間

に伴い採水を行った。10月～1月の間の降雨の4回の降雨についての調査を行った。**温井ダム調査：**温井ダムにおいては、管理事務所の協力のもと、ダム湖上流、ダム湖上層(水深:約0.5m)、中層(水深:約40m)、下層(水深:約80m)、ダム湖下流の5地点で10月～1月にかけて月に1回採水を行った。



図1 黒瀬川における調査地点

(2) 分析方法

採取したサンプルの一部をPTFEメンブレンフィルター(孔径0.5 μm; ADVANTEC社製; H050A047A)を用いて減圧ろ過を行った。ろ過サンプルを全鉄、ろ液を溶存態(≤0.5 μm)とし、その差分を懸濁態とした。続いてサンプルに硝酸を添加し酸分解を行った。次に、キレートディスク(3M社製; 2271)を用いて濃縮を行った。2N硝酸を用いて溶出させ、濃縮した。濃縮による鉄の回収率は100～130%である。濃縮したサンプルは、Ferrozine

を発色試薬とし、比色分析を行った。分析装置は紫外吸光度計(UV-2400 PC SHIMADZU社製)を用いた。また、水質項目としてpH、EC、水温、DOC、E260、SSを測定した。

5. 測定結果

黒瀬川における無降雨時調査の結果を図2に示す。4地点での懸濁態鉄の平均値は316±128 μgFe・L⁻¹(平均±標準偏差; 以下同じ)であり、溶存鉄の平均値は40±19 μgFe・L⁻¹であった。全鉄に占める溶存鉄の割合は約14±10%であった。これより、多くの鉄は懸濁態であることがわかる。懸濁態鉄濃度に関しては10月～1月にかけて明白な変化はみられない。上流(①)～下流(④)にかけては低くなる傾向がみられた。これより上流～下流にかけて鉄濃度が減少することが示唆された。溶存鉄濃度に関しては上流～下流にかけて、明白な変化はみられなかったが、10～1月にかけて濃度が低くなる傾向がみられた。

黒瀬川における降雨時調査の結果を図3に示す。図3に示す鉄濃度は各降雨期間内での鉄濃度(event mean concentration)を平均したものである。全体に無降雨時よりも鉄濃度は高く、流量の増加に伴い懸濁態鉄、溶存鉄ともに鉄濃度が増加する傾向がみられた。つづいて無降雨時、降雨時によらず全測定について、鉄濃度と関連すると考えられるSS、DOC、EC、E260との相関をとった。SSと懸濁態鉄、E260と溶存鉄との相関がみられた(図4)。懸濁態鉄は懸濁物と一致して流出したと考えられる。また、溶存鉄はフミン質とキレートを形成し流出し、そのフミン質をE260が指標として捉えられたと考えられる。いっぽう総溶存有機物であるDOCとはむしろ負の相関が見出され、DOCは鉄とキレートを形成する有機物の直接的な指標としては不適当と考えられる。また、ECと溶存鉄濃度にも相関はみられず、溶存鉄中に存在するイオン鉄は少ないことが示唆された。

温井ダムにおける調査結果を図5に示す。懸濁態鉄濃度は30～666 μgFe L⁻¹であった。溶存鉄濃度は6～18 μgFe L⁻¹であった。懸濁態鉄、溶存鉄ともに11月～1月にかけて明白な変化はみられなかった。懸濁態鉄濃度に関してはダム湖下層でもっとも高い値を示した。ダム湖下層で高い値を示す理由としては底質からの溶出が考えられる。溶存鉄濃度に関しては場所による違いはみられずほぼ同程度であった。全鉄に占める溶存鉄の割合は、1～34%であった。ダム湖上流ではやや高い比率を示したのが特徴的であった。

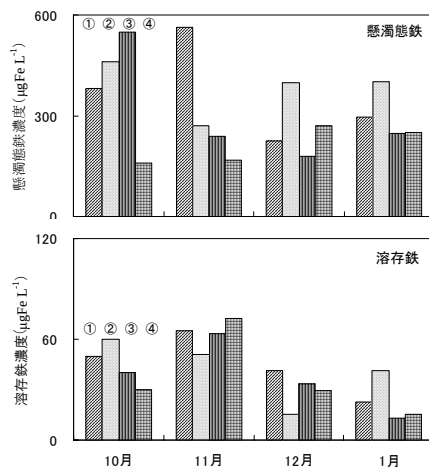


図2 黒瀬川無降雨時での上流～下流での鉄濃度推移

キーワード 鉄、降雨、黒瀬川、温井ダム、年間負荷量、溶存態、懸濁態、E260

連絡先 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1 広島大学大学院工学研究科 TEL082-424-5718

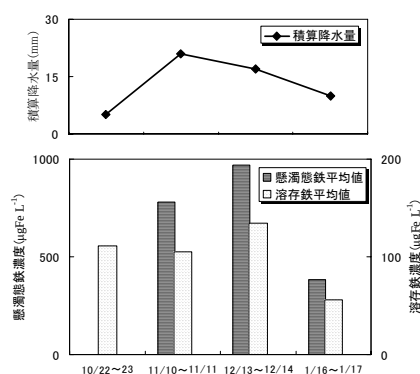


図3 黒瀬川降雨時調査結果(地点④)

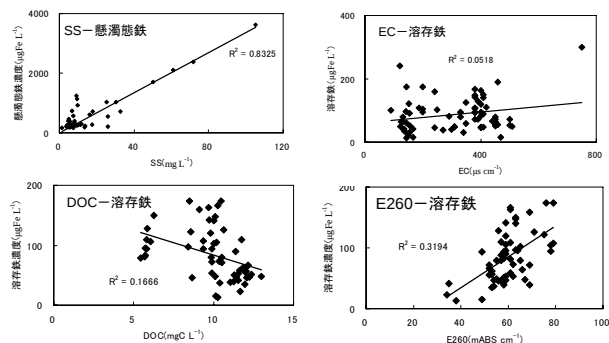


図4 E260、DOC、SSと懸濁態鉄および溶存鉄との関係

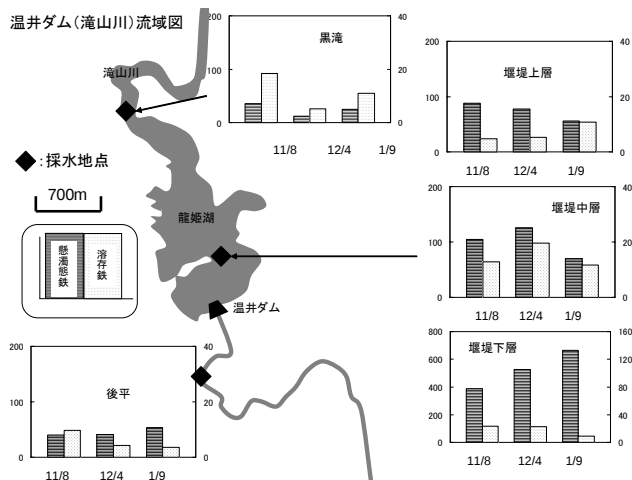


図5 温井ダム各採水地点での鉄濃度

6. 黒瀬川と温井ダムでの鉄濃度比較

以上の測定をもとに黒瀬川と温井ダムでの無降雨時における鉄濃度と文献値として沖縄島における河川中の溶存鉄濃度²⁾都市河川の鉄濃度³⁾とを比較した(図6)。ここに示す黒瀬川の鉄濃度は無降雨時調査における①～④の鉄濃度の平均値である。温井ダムの鉄濃度は無降雨時調査におけるダム湖上流とダム湖下流の鉄濃度の平均値である。

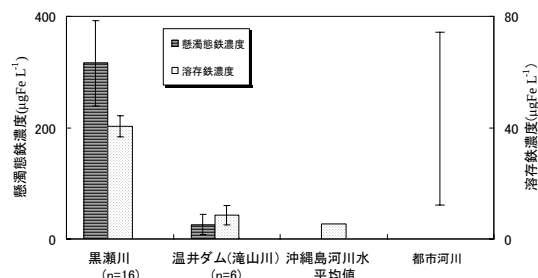


図6 黒瀬川と温井ダムでの無降雨時鉄濃度の比較

懸濁態鉄濃度に関しては、黒瀬川の濃度は温井ダムの約9倍であった。溶存鉄濃度に関しては、黒瀬川の濃度は温井ダムの約5倍であった。黒瀬川と都市河川での溶存鉄濃度はほぼ同程度であった。沖縄島と温井ダムでの溶存鉄濃度はほぼ同程度であった。これより水系により鉄濃度が異なることが示唆された。この濃度の違いは、土壌の性質、森林の被覆率など土地の性質が異なるためだと考えられる。黒瀬川が流れる東広島は昔からたたら鉄の産地として有名であり地質に多くの鉄が含まれることが考えられる。黒瀬川と温井ダムともに全鉄に占める溶存鉄の割合は低く、生物に利用可能とされている溶存鉄は少ない結果となった。

7. 黒瀬川における年間負荷量の算定

黒瀬川での調査結果をもとに調査地点④での年間負荷量を算定した。黒瀬川における年間負荷量の算定に際して、降雨時と無降雨時にわけて負荷量の算定を行った。無降雨時には年間を通して鉄濃度と流量が一定と仮定し算定を行った。降雨時には各降雨における積算降水量と鉄負荷量(降雨時負荷量—無降雨時負荷量)との関係を予測し各降雨について降雨時負荷量を算定した(図7)。これらより2006年での年間鉄負荷量を算定した。年間負荷量と調査地点④での流入域面積(121.45km²)をもとに、流域面積あたりの鉄負荷量を算定結果を表1に示す。

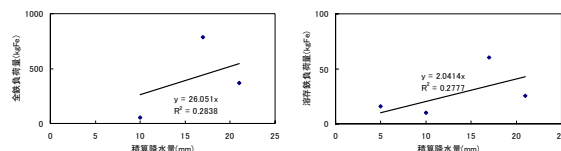
図7 黒瀬川における降雨時鉄負荷量と積算降水量との関係
(左：全鉄、右：溶存鉄)

表1 流入域面積あたりの年間負荷量算定結果(2006年)

	無降雨時鉄負荷量 (kgFe year ⁻¹ km ⁻²)	降雨時鉄負荷量 (kgFe year ⁻¹ km ⁻²)	流入面積あたり年間負荷量 (kgFe year ⁻¹ km ⁻²)
懸濁態鉄	214	362	576
溶存鉄	25	33	58
合計	239	395	634

これらより黒瀬川では流入域面積あたりに年間約580kgの懸濁態鉄が流れている。溶存鉄でいうと約60kgが流れていることがいえる。降雨時と無降雨時における負荷量は同程度という算定結果となった。

8. 結論と今後の課題

本研究では黒瀬川と温井ダムにおいて鉄濃度を測定した。その結果黒瀬川の鉄濃度は温井ダムと比較して高い鉄濃度を示すことが分かった。また、降雨時調査より懸濁態鉄濃度は積算降水量が多い降雨ほど高い濃度値を示す傾向がみられた。今後の予定としては、黒瀬川においてより広範囲な採水地点を設定し、引き続き上流～下流への濃度推移の調査を行い、季節による濃度変動の検討を行う。温井ダムにおいても年間を通じた調査により、季節による濃度変動の検討を行う。また、形態別(キレート鉄、Fe(II)、Fe(III))での測定を行い、どの形態の鉄が生物に利用されやすいかを探っていく。年間負荷量の算定に際して、降雨時負荷量と積算降水量との正確な関係を予測しより正確な年間負荷量を算定する。無降雨時負荷量においては季節性の変動を考慮した負荷量を算定する。

<参考文献>

- 1) J, H, Martin Iron in Antarctic waters Nature Vol.345, 156～158
- 2) 岡田ら Ferrozine 試薬を用いる高速液体クロマトグラフィーによる沖縄島沿岸海水中の鉄(II)の光化学的挙動の研究 分析化学 Vol. 54, No.9, p.861～867 (2005)
- 3) 山下ら 都市河川流域における溶解性の鉄およびシリカの挙動 水環境学会誌, Vol. 41, p256 (2007)