

**投稿論文(和文)
PAPERS**

山地小流域河川における有機物を用いた流出成分の分離とその変動特性について

佐藤 悟*・佐藤敦久**

山地小流域河川における溶解性有機物の流出特性について、ゲルクロマトグラフィーによる分子量分画を併用した検討を行った。同時に、流域内の土壤中有機物の存在形態の特徴と変化についてに触れ、特に高分子有機物が土壤表層付近を起源とする比較的早い中間流出成分のトレーサーとなることを示した。また、降雨流出時の溶解性有機物の分子量変化を利用した降雨流出成分の分離について検討した。

Keywords : storm runoff, organic matter, gel chromatography, run-off component, separation

1. 序論

降雨時の河川水質は、流域内の地質、土壤特性さらには植生等に起因する長期的な変化に加え、主に流量変化に追随した短期的な変化をする。この原因の一つとして、河川の流量が表面、中間および地下水流出などの各成分からなり、それらの比率が特に降雨出水時といった特殊な場において連続的に変化し、各成分に固有の水質が発現、消失することがあげられる。これら各成分の水質変化については、現在なお不明な点が多い。この解明のためには、まず降雨流出成分の分離が必要であり、現在まで数多くの試み^{1), 2)}が積極的になされている。

これには数値フィルターなどの周波数領域で分離するもの³⁾と、ある水質成分をトレーサーとして利用するものがある。後者には¹⁸O, ⁸²Br, ²⁴Na, ³H, ¹³¹Iなどの放射性同位体元素⁴⁾や、電気伝導度⁵⁾、pH、硝酸態窒素⁶⁾(NO₃-N)、FeやCaといった無機イオン⁷⁾、さらにはフミン酸などの有機物を利用したもの⁸⁾があるが、このためには各流出成分が生起する場でのトレーサー物質の存在形態を明確にしておく必要がある。また、トレーサー物質には他の物質との脱吸着が少なく、かつ安定であるほか、分離を目的とする流出成分に固有な物質であることが望まれる。

森林内土壤の表層には、リターとよばれる多量の未分解腐植物質が堆積し、生態系の経路の1つである生物分解を受けつつ、さまざまな分子量からなる多くの有機物を生成している⁹⁾。降雨時には、これらの一部が河道へと流出し、炭素系の自然汚濁物質として流下する¹⁰⁾。このように、森林からの溪流水の水質変化には、生態系が大きな影響を与えており、平田らは¹¹⁾、森林内における

物質循環とその空間的分布を溪流水質と対応づけ評価し、各種溶存物質の流出機構を検討した。溶存物質の中で、NO₃-Nと有機物は土壤中を通過した降雨の情報をもつ、いわゆる中間流出成分の代表的なトレーサー物質であり、現在までに成分分離に関する多くの研究がある。

有機物には分類上、フミン酸、フルボ酸やアルギニン、グリシンといったアミノ酸の名称が与えられるが、それらの分子量の幅はきわめて広く、その数も多い。これら溶解性有機物の検出には、一般に高温触媒下で酸化分解し生じる二酸化炭素を定量する全有機炭素量(DOC)と丹保ら¹²⁾により示された不飽和結合を有する有機物の代表指標とされる紫外部260 nmでの吸光度(E 260)を測定するものがある。ゲルクロマトグラフィー^{13), 14)}(ゲルクロ)は、溶解性有機物を分子量分画するための一液体质クロマトグラフィーであり、水処理施設の設計や原水の高度処理の際に必要とされる水質評価のための手法である。

筆者らは¹⁵⁾ゲルクロを用い、森林内土壤と河川水中の有機物が数種の分子量成分に分画できることを示し、さらに降雨出水時のごく短時間にその組成が大きく変化することを報告した。本研究では、有機物の分子量変化が流域内の流れの変化の詳細な情報を含むものと考え、最初に森林内土壤の有機物の存在形態の特徴と、降雨の前後ににおける変化について検討した。さらに、河川水中の有機物の長期的な変化特性について考察したほか、降雨出水時の有機物の特徴的な変化と土壤中での変化を対応づけ、早い中間流出成分を分離する試みを行い、有機物の分子量レベルでの成分分離の可能性と、それから得られた新しい知見について検討した。

2. 湯の里川流域および調査方法

(1) 湯の里川流域の概要

湯の里川は、秋田市の北東部、太平山系の西側斜面に

* 正会員 秋田工業高等専門学校 講師 土木工学科
(〒011 秋田市飯島文京町1-1)

** 正会員 工博 東北大学教授 工学部土木工学科

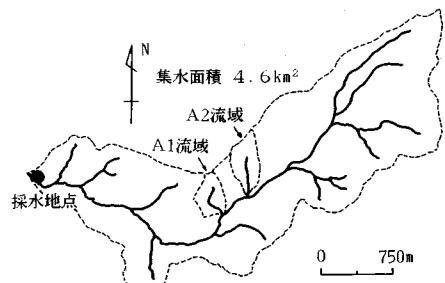


図-1 湯の里川流域の概略

位置し、多くの渓流を合わせても典型的な山地小流域河川である。流域内は大部分がスギで占められ、伐採により生じたごく一部の裸地と、わずかの広葉樹林からなる。本流域には、人家などの施設や施肥もなく、人為的影響はほぼ無視できるものと思われる。図-1にみるように、流下方向へ伸びた流域形状をもち、その集水面積は約4.6 km²である。森林内土壤の表層には、多くの落葉などの柔軟な未分解物質が堆積し、順次深さを増すにつれ黒味を増す。同時にその形状はより細かなものとなり、生物分解が進んでいることを示す。A₀層は2~3 cm程度と思われ、20 cm深付近より小石まじりの粘性をもったやや明るい黄褐色を呈した土壤へと変化する。約1 m深まで掘り下げたが、母岩層であるC層は特に確認されず、これらよりA層は20 cm深まであり、また正確な厚さは不明であるが、それ以下はB層と推察された。

(2) 調査方法

流域内土壤の特性を検討するために、1988年7月と9月に土壤の採取を行った。図-1、A1流域はスギを中心とする自然林であり、A2流域は伐採後約2年を経過した裸地である。双方において、渓流から約10 m離れた地点に定点を設け、現場にて内径100 mmの塩ビパイプを打ち込み、鉛直方向の採取を最大40 cm深まで行うとともに、流域内の5~7カ所を任意に選び、表層土壤の採取を行った。9月においては、降雨直後に再度の鉛直方向の採取を行い、降雨による影響を比較した。

河川については、下流の採水点に転倒マス型雨量計と水位計、ならびに自動採水装置を設置した。河川水位と降雨強度は10分間隔で観測し、およそ週に一度の回収時に解析を行う。採水は、あらかじめ設定された降雨強度時に開始され、1時間間隔の採水を24時間継続する。調査は1989年7月5日~8月15日、9月25日~11月30日まで連続し、その間10回の降雨出水を採水分析した。

(3) 分析方法

採取した土壤は、あらかじめ2 mmのフリイを用いて小石や雑多物を除き、十分な風乾状態とした。鉛直方向

の試料については、パイプより5 cm間隔で取り出し、同様な処理を行った。分析項目は、強熱減量(800°C、4時間)、24時間アンモニア硝化量、総窒素量(N mg/100 g風乾土壤)、硝酸態窒素量(NO₃-N mg/100 g風乾土壤)、およびゲルクロロによる溶解性有機物の分子量分画である。ゲルクロロに添加する試料は、一定量の生土壤を蒸留水に十分懸濁し、さらに恒温室にて24時間放置した上澄みを遠心分離、メンプランろ過(0.45 μm)し、ロータリーエバポレーターにより40°Cの条件下、20倍まで減圧濃縮したものである。

河川水については、すべてメンプランろ過(0.45 μm)し、それぞれ硝酸態窒素(NO₃-N)、溶存態ケイ素(SiO₂)、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、電気伝導度(SC)、全有機炭素量(DOC)を測定した。ゲルクロロによる有機物の分画は、原則として2時間の採水間隔をあけ、この際の濃縮条件、倍率は前述と同じである。NO₃-Nの定量には、有機物による紫外外部領域での影響を受けない二次微分スペクトル法(スキャナ幅190~280 nm)¹⁶⁾を用いた。

ゲルクロロで使用したカラムは、内径25 mm、充填高90 cmであり、押し出しとして蒸留水を約70 ml/時、フラクションは約10 mlを分取した。使用したゲルはセファデックスG-15であり、この条件下での分画可能分子量は最大で1500までとされる。得られたフラクションに対して、それぞれ紫外外部260 nm(E260)と220 nm(E220)での吸光度を測定し、各分画中の有機物量の一指標とした。なお、一定量の土壤を懸濁した溶液中の有機物濃度、いわゆる単位土壤中の有機物量と吸光度との間に良好な比例関係があり、以後これらを吸光度で表現できるものとする。ゲルクロロによる分画結果には、有機物のもつ分子量分布を表わすいくつかのピークが出現する。有機物の分子量が低下するにつれピークの出現は遅れ、その際のフラクションナンバーとピーク量から有機物の特徴を評価する。分画結果に影響を与えるものとして、イオン強度、pH、濃縮倍率などがあげられるが、今回は極力操作条件を同一にするとともに、E260とE220との比を用い、連続する分画結果中のピークの同一性を確認した。また、有機物量を表わす吸光度については、ピークとその前後の値を合計し、分離がブロードになった場合に対処した。

3. 流域内土壤の特徴

森林内には、炭素、窒素、ミネラルなどの物質循環が存在する⁹⁾。炭素の大部分は大気中にあり、森林内には植物の光合成により取り込まれる。炭素は植物体を構成する量的に最も多い物質であり、リターと呼ばれる動植物の遺体となり、土壤へと還元される。森林は一般にリターが分解されにくく、有機物の蓄積の多い生態系である。これらリターは、土壤微生物の作用を受け、分子量

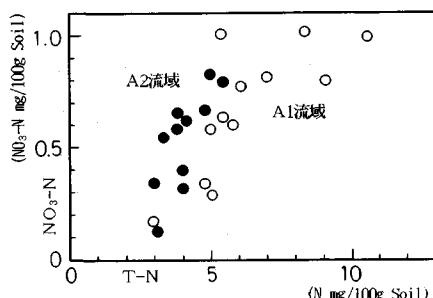


図-2 流域別窒素成分比率の比較

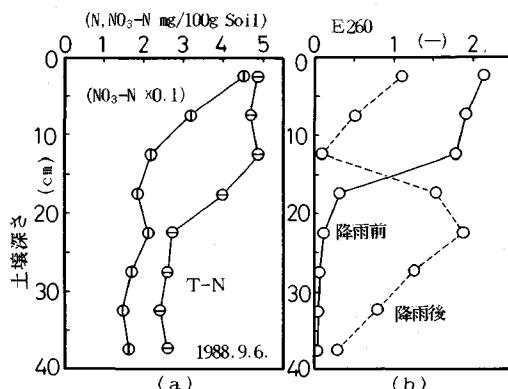


図-3 土壤中の溶存態成分の鉛直分布

の小さな簡単な組成をもつ有機物へと変わり、最終的には無機化される。その過程には複雑な分解と変性が存在し、多種多様な組成をもつ土壤有機物として蓄積し、それらの一部が降雨時に流出するものと考えられる。

森林土壤中の有機物に関しては、堤¹⁷⁾による土壤中の存在形態とその変化過程に関するものがある。これらの堆積、分解過程には、温度、乾湿度、土地、地形、植生などが大きく影響し、各流域ごとに、あるいは同流域内においてもかなりの相違が生じるものと思われる。

図-2に、1988年7月9日と9月6日におけるA1、A2両流域での降雨前の表層土壤中の窒素成分比率を比較した。NO₃-N量では、森林域での量が伐採域を越えたが、これは植生の存在下において、微生物活動が活性化されること、その源であるリターが森林域において豊富に存在するためと推察される。

また、生物による分解を受ける以前の窒素を含むT-N量では、伐採を受けたA2流域で小さくなる。このことは、植生の有無が流域内の物質循環において、その総量と分解に何らかの影響を与えていていることを示すものと思われる。

同様なことは、全有機物量の一指標である強熱減量と、溶解性有機物量を間接的に示す土壤懸濁水の紫外外部吸光度E260との関係でも認められた。図-3(a)は、A1流域における降雨前の土壤中窒素成分の鉛直分布であ

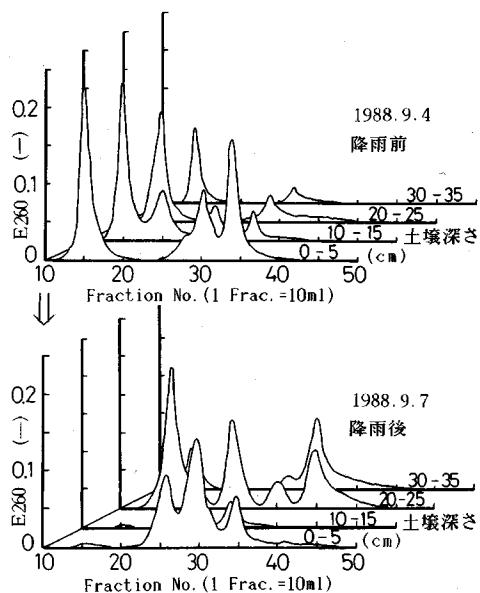


図-4 降雨による土壤中有機物の組成変化

る。表層付近には、リターに起因する多量の溶解性有機態窒素がおよそ20cm深まで存在し、その量は鉛直方向に減少する。NO₃-Nは、土壤面蒸発とともに水分の移動や、硝化菌代謝量の空間分布のために表層への集中が生じるが、多くの研究はこれらNO₃-N濃度のピークが降雨により消失、移動することを指摘している。

図-3(b)に、ゲルクロによるE260での分画結果を分子量方向に積分し、鉛直方向についての溶解性有機物量の変化を降雨の前後に示したが、NO₃-Nと同様、有機物についても降雨の影響と思われるピークの消失、移動が認められる。降雨の前後における分子量分布の変化を図-4に示した。

降雨は最初の土壤採取よりおよそ48時間後の9月6日に観測され、その際降水量は流域よりおよそ2km離れた気象観測点において6mmを得ている。

土壤中には大きくわけ、3~4つの分画ピークをもつ溶解性有機物が存在し、降雨前においては高分子有機物を代表する最初のピーク(第一分画成分、F1成分)が均一多量に存在する。相対的に低分子有機物である以後のピーク(第二分画成分、第三分画成分……、F2成分、F3成分……)は、NO₃-Nと同様比較的表層付近に存在する傾向が認められる。降雨後は、表層付近に存在したいいくつかの有機物ピークが消失、減少するが、これは特にF1成分において顕著である。

なお、降雨後の表層における低分子有機物の分布に若干の変化が認められるが、これは降雨により有機物以外の溶存態物質にも変化が生じ、そのためゲルクロによる分離に影響をおよぼしたためと、採取した位置の微妙な相違を反映したものと考えられる。

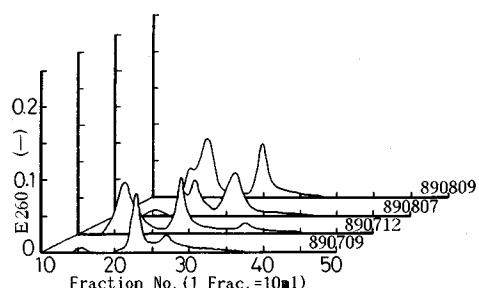


図-5 基底流出成分の有機物組成

齊藤は¹⁰⁾、市街地と林内地における有機ハロゲン化合物前駆物質とトリハロメタン前駆物質、さらに不揮発性有機炭素の降雨時流出機構について検討した。その中で、森林内土壤には各有機物成分に対し強い緩衝機能があること、さらに森林内表層付近の腐植層部で溶脱された有機物は、土壤深層部に至るまでに各分子量固有の抑留を受け、特に高分子有機物については選択的に行われ、基底流出成分の水質に反映することを示した。これらのこととは、土壤表層付近には常に多量の高分子有機物が存在することを示し、今回観測された降雨前後におけるその変化が興味深い。しかし、さらに深部における分子量分布には、微生物の空間分布や分解に関与する接触時間の増加といった要素も考慮する必要があり、きわめて複雑であることが考えられる。

有機物は窒素化合物と同様、生物分解を容易に受ける物質である。ここで降雨出水時といった比較的短期間において、この影響を無視できるものと仮定すれば、有機物は中間流出成分の代表的なトレーサーである $\text{NO}_3\text{-N}$ と異なり、濃度変化と分子量変化の二つの情報を含むことになる。このことは、土壤表層から鉛直方向への有機物の分子量分布の違いを利用して、より詳細な中間流出成分の検討と分離が可能になるものと思われる。

4. 湯の里川における有機物の流出特性

(1) 基底流出成分の長期的変化

長期的な河川水質には、基底流出成分がその性格を決定する場合が多い。この成分は、降雨が地中へと浸透し、地下水位に至るまでの時間も長く、そのため種々の物理的、化学的、生物的変換を受けることになる。このことは表層からの補給物質の特質やその経路となる地質、温度といった環境の条件により、その水質が大きく左右されることを意味する。なお、ここで扱う基底流出成分とは、自動採水装置が所定の降雨を感じ、採水を開始した最初の流量成分であり、今回の観測においては約 50 ~ 150 (l/sec) の流量値をもつ。

三回の連続する出水時の、基底流出成分に関するゲルクロマ分画結果を図-5に示した。本河川水中の有機物に

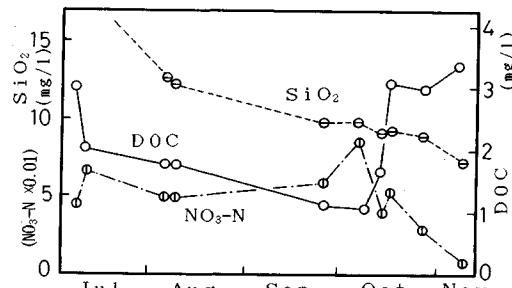


図-6 基底流出成分中の溶解性物質の経時変化

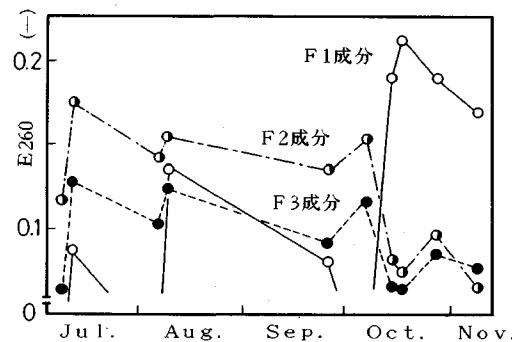


図-7 基底流出成分中の有機物組成の経時変化

はおよそ三つのピークが出現し、特に高分子有機物である F 1 成分の消長が特徴的となる。890712 出水時には、一つ前の 890709 出水時の流量ピークから約 52 時間経過した後にもかかわらず、基底流出成分に前回の出水の影響と思われる F 1 成分が出現する。この F 1 成分と先行する無降雨期間との間には密接な関係があり、十分な無降雨期間の後の基底流出成分には、高分子有機物である F 1 成分がほとんど消失し、F 2, F 3 成分が河川有機物の大部分を構成する。この原因としては、時間の経過とともに表層からの有機物の補給が減少し、さらに次回の降雨出水までに十分な分解が進むことと、F 1 成分の特徴をもつ非常に周期の長い流出成分が存在する可能性を考えられる。今回の観測期間中、F 1 成分は当初 9 日程度の無降雨期間で消失したが、しだいにこの傾向は弱いものとなる。図-6 は、溶解性物質の長期的変化であり、このなかで DOC が秋口より徐々に濃度の増加を始める。図-7 の有機物中の各分画成分の変化からは、DOC 濃度の上昇が主に F 1 成分の増加に起因していることがわかる。このような基底流出成分の有機物組成変化は、土壤中で受ける物理、化学的要因を一定とした場合、その分解過程が $\text{NO}_3\text{-N}$ と同様、主に温度の影響を鋭敏に受けることと、さらに秋口にかけての落葉などに由来するリターの増加に起因するためと推察される。

(2) 降雨出水時の短期的変化

図-8 は、三出水における DOC の流出特性であるが、

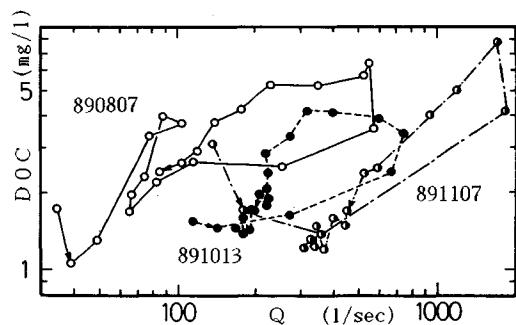


図-8 有機物の降雨流出特性

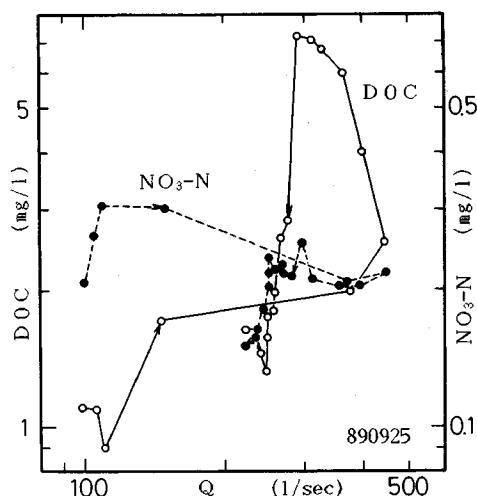


図-9 有機物と硝酸態窒素の降雨流出特性

いずれも左回りのループを示し、また明らかな季節変化の影響が認められる。同流量での比較では、温度に依存する生物分解の速度の差と、リターの増加する秋口にかける特に流量ピーク付近での濃度の上昇が考察される。この様子は、前述の基底流出成分の傾向と同様である。

流量ピーク後に濃度を増す、いわゆる中間流出成分のトレーサーとなる物質は、流量変化にともない左回りのループを描いて変化する。ループの幅は、土壤中の存在量の一つの指標と思われ、先行する降雨や季節変化などの影響を受ける。図-9は、9月24日に総降水量3mmを観測した直後の890925出水において、DOCとNO₃-Nの流出を流量に対して比較したものであるが、NO₃-Nがほとんどループを示さず、むしろ流量ピーク以前より濃度が減少するのに対し、DOCは先行した降雨によって生じた出水による洗い出しの影響を比較的受けない。図-10は、NO₃-NとDOCの流出を流量変化の図とともに、1時間間隔で比較したもので、これによるとDOCは流量の減少時にはNO₃-Nと較べその濃度減少の割合が著しく大きい。同じ土壤中を起源とする物質でありながら、このような違いが生じるのは、有機物が比

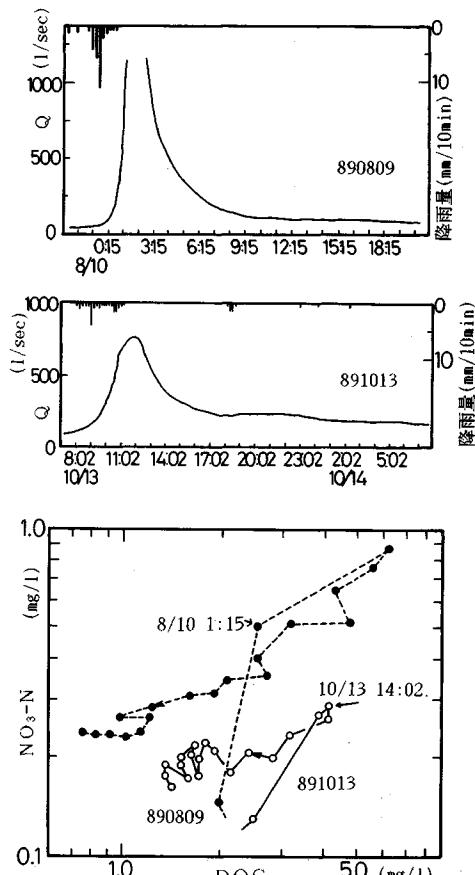


図-10 有機物と硝酸態窒素の降雨流出特性

較的急速に変化する中間流出成分の情報をもち、それとともにうなう特殊な分子量変化が生じているためと考え、次に検討した。

図-11は、890709出水における有機物組成変化である。F1成分が流量ピークの7月10日、8時53分以前より增加をはじめ、その後は他の分画成分と比較しても急速に減衰する。図-12は、890809出水におけるE260と全フラクションを分子量方向へ積分した値との比の経時変化であるが、F1成分が流量ピークの1時45分以後に同様に減衰し、F2、F3成分が増加することがわかる。図-13には、三つの分画成分の挙動をそれぞれNO₃-Nについて比較したが、この図からもF1成分だけが急速な増減をし、他方のF2、F3成分がむしろNO₃-Nと類似した変化パターンをもつことがわかる。F1成分は主にリターの初期分解生成物と思われ、またその分布も先の土壤分析結果から比較的表層付近に多量に存在する。降雨の前後をはさんだ土壤中有機物の組成変化を示した図-4では、F1成分が降雨後に選択的に消失する現象が示されている。これらのこととは本流域においてF1成分で代表される高分子有機物が、深

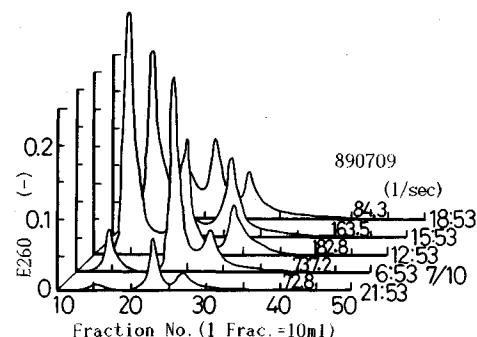
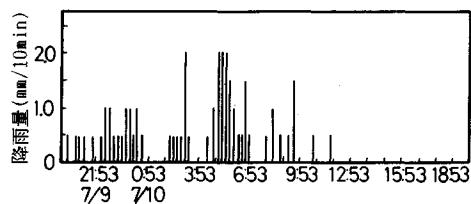


図-11 降雨出水時の有機物組成変化

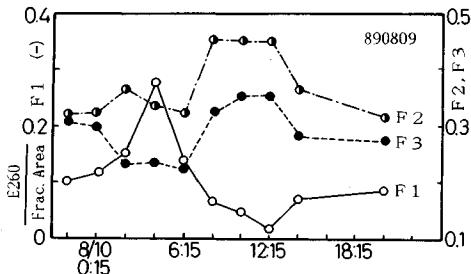


図-12 降雨出水時の有機物組成変化

さ約 20 cm までの土壤表層付近を起源とする比較的早い中間流出成分の一指標となり、その変化特性を利用した新しい概念の成分分離が可能になることを示すものと思われる。

(3) 基底流出成分の除去

基底流出成分のもつ有機物組成は、先行する出水や季節変化の影響を受け、長期的に変化する。ここでは、降雨出水時の有機物フラクション変化から基底流出成分の影響を除去し、中間流出成分の変化を検討する。この際、森林など浸透能の高い場での表面流出現象はほとんど無視できるものとし、さらに流下に至るまでに受ける有機物の脱吸着、生物分解などの影響も考慮しない。ここで基底流出成分の変化については、その出水時の変化を推測するために扱う水質トレーサーにより画一的な分離結果が得られなかったため、観測期間中は一定と仮定し計算を行った。

このために、次の物質収支式を考える。

$$Q_g + Q_i = Q_t \dots \dots \dots (1)$$

$$F_g(n) \cdot Q_g + F_i(n) \cdot Q_i = F_t(n) \cdot Q_t \dots \dots \dots (2)$$

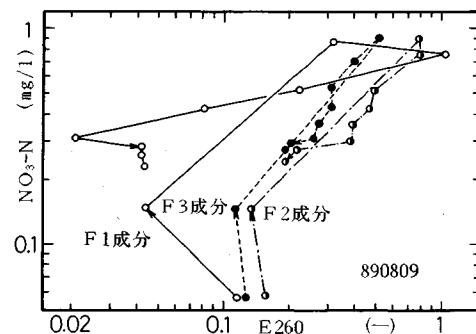


図-13 有機物分画成分と硝酸態窒素の関係

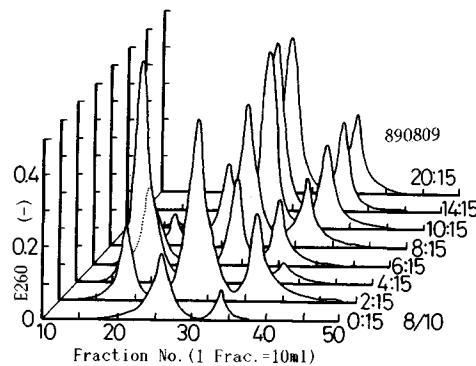


図-14 中間流出成分の有機物組成変化

ここで、 Q ：各流出成分の流量、 $F_t(n)$ ：各流出成分の有機物フラクションのもつ吸光度 ($n=1, \dots, N$)、 N ：分画を行なった最大フラクション数、なお添字の g, i, t は、それぞれ基底、中間および全流出成分を示す。

これら式中ににおいて、 Q_g と $F_g(n)$ には降雨直後の河川流量とその有機物分布を与える、また実測の全流量 Q_t とその有機物分布 $F_t(n)$ より、 Q_i と基底流出成分の有機物分布 $F_i(n)$ の影響を除去した中間流出成分の有機物分布 $F_t(n)$ が算出される。

この式を用いた結果の一例を図-14 に示す。この出水では流量ピークが午前 2 時頃に生じたが、F1 成分のピークはその約 2 時間後に出現し、その後およそ 6 時間程度で消失したことがわかる。一方の F2, F3 成分は徐々に濃度を増し、双方の挙動も図-15 に示すようにほぼ同じである。この手法により基底流出成分の影響を除去したものは、特に F1 成分においてその発現と消失が比較的明瞭なものとなった。次に、この有機物の変化特性を利用して流出成分の分離について検討した。

5. 有機物組成変化を用いた中間流出成分の細分化

土壤中を流下するいわゆる中間流出成分には、表層付近を移動する比較的早い流れと、地中深くを移動する遅い流れの二つの存在が考えられる。しかし、この流れの

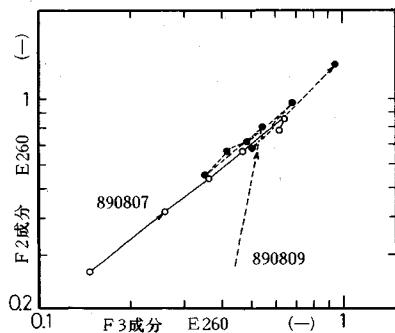


図-15 F2成分とF3成分の関係

分類も決して明確なものとは思われない。早い流出と遅い流出は、降雨出水の規模や土壤特性などにより連続的に変化するものと考えるのが妥当と思われる。この二つの成分の分離には、土壤表層と下層における $\text{NO}_3\text{-N}$ と電気伝導度の違いを利用したものや、 ^{18}O を利用した古い降雨成分の押し出し量を推定したもの¹⁸⁾などがある。ここでは、土壤中の有機物組成が降雨をはさんで大きく変化すること、さらに降雨出水時の、特に高分子有機物の急速な変化を利用して、表層土壤の有機物の特徴をもつ流量成分の挙動について検討する。

このために次の操作を行なう。直前に降雨出水をもつ新たな出水中の基底流出成分には、4.(1)で検討したようにある程度の F1 成分が長いテーリングの形で残存するため、あらかじめ (1), (2) 式を用い、中間流出成分としてのフラクション変化を推定する。ここで、A 層である表層約 20 cm 深までの土壤中有機物組成を、高分子有機物濃度として F_{s1} (F1 成分)、低分子有機物濃度として F_{s2} (F2 成分) とに大きく分類する。F3 成分については、図-15 からも F2 成分とその挙動が類似するため特に考慮しない。同様に、B 層からはじまり、地下水帯までいたる部位での土壤有機物濃度をそれぞれ F'_{s1} 、 F'_{s2} さらに河川で観測される有機物濃度を F_1 、 F_2 とする。さらに今回の A 層となる約 20 cm 深までの有機物の特徴をもつ流量成分を Q_s 、 F'_{s1} と F'_{s2} の有機物濃度を発現する部位からのものを Q_d とする。

有機物に関する分子量別の物質収支式はそれぞれ

$$F_{s1} \cdot Q_s + F'_{s1} \cdot Q_d = F_1 \cdot Q_i \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$F_{s2} \cdot Q_s + F'_{s2} \cdot Q_d = F_2 \cdot Q_i \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$Q_s + Q_d = Q_i \quad \dots \dots \dots (5)$$

となる。ここで、下層土壤中の F'_{s1} 濃度は基底流出成分の分析結果よりほぼ無視できるものと仮定し、(3), (4) 式より

$$Q_d / Q_s = (F_2 / F_1 - F'_{s2} / F_{s1}) \cdot F'_{s1} / F'_{s2} \quad \dots \dots \dots (6)$$

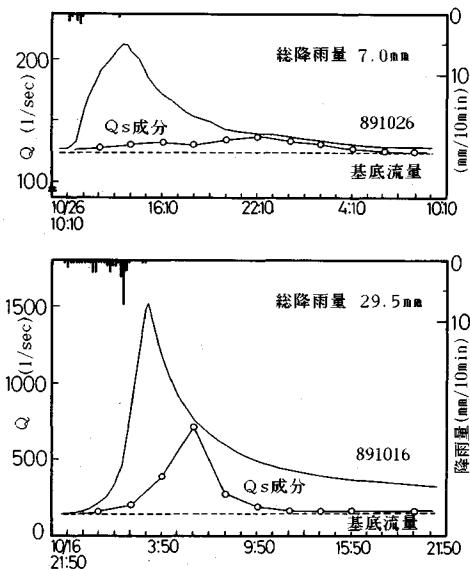


図-16 河川有機物の分子量分画を利用した成分分離結果

が得られる。ここで (6) 式に (5) 式を代入し、

$$Q_s / Q_i = (F_2 / F_1 - F'_{s2} / F_{s1}) \cdot F'_{s1} / F'_{s2} + 1 \quad \dots \dots \dots (7)$$

となる。ここで、 F_2 / F_1 は降雨出水時の河川有機物組成の比率変化であり、(7) 式中の唯一の変数となる。 F'_{s2} / F_{s1} の値については土壤有機物の分画結果を利用し、降雨期間中一定と仮定した。これは土壤表層を側方へと流下し、河道へと至る水の流れには、斜面の上部と下部においてかなりの時間遅れが生じ、その結果常に斜面上部からの補給が、特に短期間においては有機物の分子量比に大きな変化を与えるものと推察されたためである。 F'_{s2} は下層土壤中の低分子有機物濃度であるが、現場での採取分析は困難であり、そのため基底流出成分中の F2 成分を用いた。ここで、下層土壤中の有機物濃度と基底流出成分中の有機物濃度との対応は実際の分析例もなく、その関係は明瞭ではない。このために、時として基底流出成分を除いた全流量 Q_i を超える Q_s 成分が分離される例もあったが、この場合には最大の Q_s 量が Q_i 量を越えない範囲で F'_{s2} 成分濃度を変化させ、最終的な分離結果とした。

図-16 は、縦軸を全流量にとり示した二つの出水における分離結果である。ここで、 F'_{s2} / F_{s1} には表層土壤深 0~20 cm までの分析平均値を利用した。図-17 は、最大流量と、その流量と Q_s 成分のピークが出現するまでの時間遅れ、言い換えるならば表層付近を通過した雨水が河道へと至る時間との関係である。これによると、大部分の降雨出水において Q_s 成分は必ずしも流量の立ち上がり部分には関与しないこと、さらにそのピーク後は特に強降雨時においては急速に、弱降雨時においては

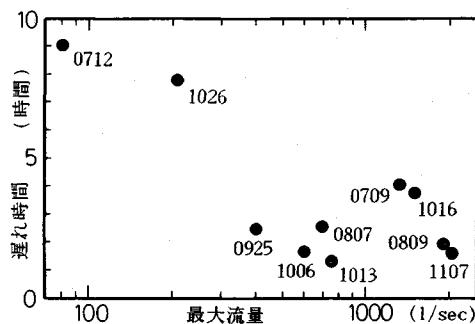


図-17 最大流量と遅れ時間との関係

比較的緩慢に減衰し、出水の後期にはほとんどが消滅する。この Q_s 成分で説明されない流量の立ち上がり部分は、土壤中に抑留された古い雨水成分、いわゆる通気帶水分¹⁸⁾の変化を示すものと思われる。また、降雨、ここでは最大流量の規模により Q_s 成分の出現ピークは流量ピークに対し約 1~9 時間の遅れをもって変化する。これまでの結果は、森林などの特に表面を直接流下する薄層流のような流れを無視できる場において、以下のような考察を可能にするものと思われる。

(1) 降雨初期には、おもに表層からの降雨による古い土中間隙水、いわゆる通気帶水分の押し出しと思われる流量の補給が主体となる。

(2) 表層を通過した新しい降雨成分は、Horton 式などで表現される降雨量に応じた浸透能の連続的変化に従い、その流れの場を変えるとされるが、強い降雨時には比較的早期に表層の浸透能が飽和し、部分流出寄与域の概念¹⁹⁾である土壤表層付近の飽和部分を流れる側方流、いわゆる飽和地表流が生じ、その流出寄与面積を拡大していく。今回の結果からは、表層土壤付近の有機物はこのような飽和地表流や復帰流といった形で急速に河道へと流出し、特に高分子有機物の急速な増減となって観測される。

(3) このような特に高分子有機物の変化特性は、飽和地表流といった土壤表層付近での急速な流れの有効なトレーサーとして利用できる可能性をもつ。

(4) ここで(2)と同様な解釈が可能であれば、土壤浸透能を越えない降雨時には特に飽和地表流は発生せず、大部分の表層付近の有機物は降雨とともに地下深くへと浸透し、流量ピークとかなりの遅れをともないながら緩慢に河道へと流出する。

(5) 流量ピーク後の Q_s 成分の急速な減衰は、降雨終了とともに始まる飽和地表流の著しい減少、消滅と、遅い中間流出成分の相対的な増加を意味する。

(6) 表層からの降雨成分は、一部が常に地下水資源へと達し、基底流出成分の一部を涵養する。そこでは土壤の有機物に対する緩衝作用や、その時の季節と新しい降雨

出水までの時間に依存した有機物組成が発現する。

6. あとがき

以上、おもに有機物の流域内の存在形態とその降雨流出特性、さらには分子量分画を利用した成分分離について検討した。現在までにこのような有機物組成変化を含んだ分析例は、今回報告した湯の里川流域での 10 出水にすぎず、そのため統一的な結論を得ることは難しいものと思われる。また、有機物分画の測定間隔も流域内で生じている現象を推察するには多少大きいと思われ、そのため実際の水の流れを十分に説明できなかったことも考えられる。しかし、このような有機物の分子量変化を利用した成分分離結果などから、わずかではあるが降雨出水現象における新しい考察を得ることができた。今後さらに多くの分析例と、高速液体クロマトグラフィーといった分画操作の簡便化が可能となれば、同様な有機物組成変化の概念を利用したより詳細な流域内での水の流れの変化に関する検討が可能になるものと思われる。

参考文献

- 1) 佐藤 悟・羽田守夫・松本順一郎・佐藤敦久：数値フィルターによる河川水質の成分分離とその特性について、土木学会論文報告集、第 369 号、pp. 271~280、1986.5.
- 2) 日野幹雄・長谷部正彦：地球化学的手法と逆探査法を併用した流出系の成分溶出法則の推定について、土木学会論文報告集、第 319 号、pp. 87~96、1982.3.
- 3) 日野幹雄・長谷部正彦：流量時系列のみによる流出解析について、土木学会論文報告集、第 300 号、pp. 43~56、1980.3.
- 4) Hino, M. and Hasebe, M. : Separation of storm hydrograph into runoff components by both filter-separation AR method and environmental isotope tracers, Journal of Hydrology, Vol.85, pp.251~264, 1986.
- 5) Pilgrim, H. David, Huff, D. Dale and Steele, D. Timothy : Use of specific conductance and contact time relations for separating flow components in storm runoff, Water Resources Research, Vol.15, No.2, pp.329~339, 1979.
- 6) Takeuchi, K. and Sakamoto, Y. : Hydrograph separation using NO_3^- for identifying the interaction between surface and subsurface waters in a small mountain basin, Conjunctive Water Use, IAHS, Publi., No.156, pp.199~209, 1986.
- 7) Kheorvenromme, I. and Gardner, L.R. : Dissolved iron-An indicator of the ground-water component of small streams draining a granite terrain, South Carolina, Water Resources Research, Vol.15, No.1, pp.15~20, 1979.
- 8) 藤田睦博・山田 正・洪 延芳：小流域における降雨流出と融雪流出の比較、第 33 回水理講演会論文集、pp. 115~120、1989.2.
- 9) 堀 利夫：森林の物質循環、東京大学出版会、pp. 13~47, 1987.
- 10) 斎藤方正：市街地、林地における有機ハロゲン化合物前駆物質の降雨時発生機構、水道協会雑誌、第 646 号,

- pp. 33~41, 1988. 7.
- 11) 平田健正・村岡浩爾：森林域における物質循環特性の溪流水質に及ぼす影響，土木学会論文報告集，第399号，pp. 131~140, 1988. 11.
 - 12) 丹保憲仁・堤 行彦：トリハロメタン生成能に関する研究（I），有機成分の紫外外部吸収とトリハロメタン生成能，水道協会雑誌，第574号，1982.
 - 13) 亀井 翼・丹保憲仁：水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー，水道協会雑誌，第519号，pp. 24~41, 1977. 12.
 - 14) 武内次夫，森 定雄：ゲルクロマトグラフィー基礎編・応用編，講談社，1972.
 - 15) 佐藤 恒・佐藤敦久：植生の異なる流域からの溶存物質の流出について，第44回年次学術講演会講演概要集第II部門，pp. 834~835, 1989.
 - 16) 伊藤和廣：2次微分スペクトルによる河川水中の硝酸性窒素の定量，水道協会雑誌，第642号，pp. 20~25, 1988. 3.
 - 17) 堤 利夫：森林生態学，朝倉書店，1989.
 - 18) 日野幹雄・長谷部正彦：地球化学的データ ($\delta^{18}\text{O}$) とフィルター分離 AR 法による流出成分分離について，第28回水理講演会論文集，pp. 553~556, 1984. 2.
 - 19) Dunne, T. and Black, R.D. : Partial area contributions to storm run-off in a small New England watershed, Water Resources Research, Vol.6, pp.1296~1311, 1970.
- (1990.1.20 受付)

SEPARATION OF RUN-OFF COMPONENTS USING ORGANIC MATTER AND ITS FLUCTUATION CHARACTERISTICS IN SMALL MOUNTAINOUS WATERSHED

Satoru SATO and Atsuhsisa SATO

In forest soils, there exist a large amount of dissolved organic matters, such as humic acid, result from decomposition of litters. Organic matter, as well as $\text{NO}_3\text{-N}$, is one of the most effective tracer for separating run-off components from discharge. We separated this organic matter into some molecular weight groups using gel chromatography, and mainly investigated their changes during short period of storm run-off. In this report, it is showed that the concentration of organic matter with high molecular weight changes very quickly, while ones with lower molecular weight and $\text{NO}_3\text{-N}$ changes very slowly, during storm run-off. Using these results, further more, another concept for separating run-off components was considered.