

釧路湿原流域における溶存有機炭素の流出特性に関する検討

Characterization of Dissolved Organic Carbon Transport in Kushiro Mire Watershed

北見工業大学工学部 ○学生員 笠間 基(Hajime Kasama)

北見工業大学工学部 正会員 駒井 克昭(Katsuaki Komai)

神戸大学大学院工学研究科 正会員 中山 恵介(Keisuke Nakayama)

1. はじめに

わが国を代表する昆布の名産地である釧路沿岸域では、寒流である親潮が栄養塩の供給源として考えられる。一方、後背地には屈斜路湖を源流とする森林域、わが国屈指の農業地帯、およびわが国最大の湿原である釧路湿原が流域を形成しており、様々な由来を持つ有機炭素が陸域から沿岸域に供給されている。特に、湿原の泥炭質の土壌には陸生植物の腐食によって蓄積された有機炭素が豊富に含まれることから、沿岸生態系への有機炭素の供給源の一つとして考えられるが、その寄与は明らかでない。そこで、本研究では陸域由来の有機炭素の寄与の推定に先立って、融雪期と秋期の降水による出水時および平水時に焦点を当て、土地利用別の溶存有機炭素(DOC: Dissolved Organic Carbon)の輸送量の推定手法について検討を行った。また、分析感度や物質の選択性において優れた蛍光性溶存有機物(CDOM: Colored Dissolved Organic Matter)を用いたキャラクターゼーションも同時に行い、釧路湿原の源流域における溶存有機炭素の流出特性について考察を行った。

2. 研究手法

(1) 試料採取および処理方法

図1は久著呂川流域と調査地点を示している。調査地点は集水域の土地利用を考慮して配置された流域内の計2地点(境橋、鶴見橋)である。2014年4月24日、5月21日(融雪期)に採取された水試料と2014年10月14日と翌15日の降雨による出水時(最大流量 $8\text{ m}^3/\text{s}$ 、確率規模1.3年)に採取された水試料と同年10月21日の平水時に採取された水試料を水質分析に供した。なお、出水時の水試料は一定時間間隔で計7度採取されている。

(2) 水質分析

a) DOCの分析方法

全有機炭素計(TOC-5000A, Shimadzu 社製)を用いて、まず、水試料を孔径 $0.2\mu\text{m}$ のPTFEフィルター(DISMIC-25HP, ADVANTEC 社製)で濾過した。次に、pHが2.0以下になるように塩酸を添加し、高純度空気でのスパーゲーションを行い無機炭酸を除去し、燃焼触媒酸化方式によってDOCを分析した。

b) 紫外外部波長254nmの吸光度の分析

溶存有機炭素への寄与が考えられる芳香族化合物は紫外外部波長254nmでの吸光を示す。この紫外波長域での吸光度(以下、 a_{254} と記す)をDOC濃度で除した値である SUVA_{254} は芳香族化合物の割合と良い相関を示すことが知られており(Weishaar et al., 2003)¹⁾、水域における陸域由来の有機物の指標として用いられる(Goni et al., 2003)²⁾。本研究では、紫外可視分光光度計(UVmini-1240、

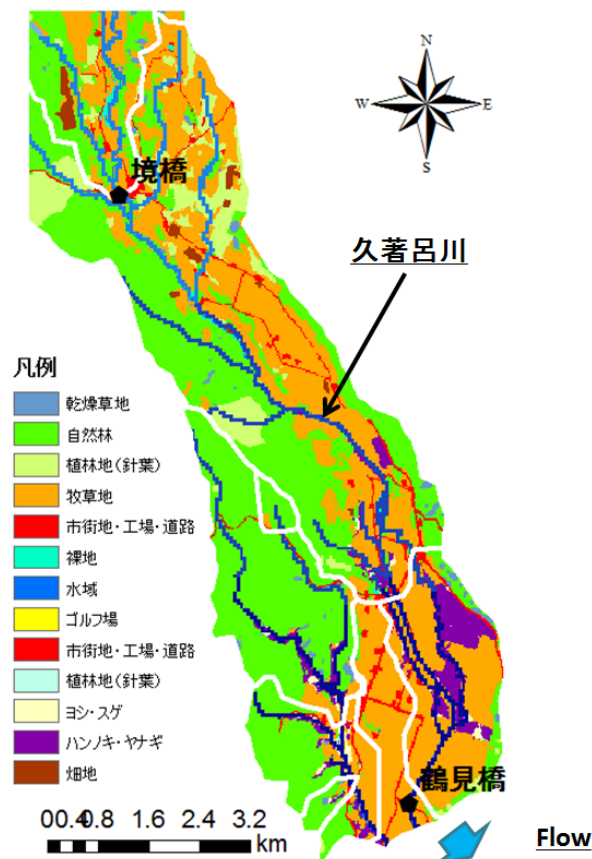


図1 久著呂川・オンネナイ川の土地利用分布，調査分布，および集水域。白線は集水域を示す。

Shimadzu 社製)を用いて a_{254} を測定し、 SUVA_{254} を算出した。なお吸光度のブランク値は精製水によって補正した。

$$\text{SUVA}_{254} = a_{254} / \text{DOC} (\text{Lmg}^{-1}\text{m}^{-1}) \quad (1)$$

c) CDOMの分析方法

CDOMの蛍光強度は蛍光分光光度計(日本分光, FP-6200)を用いて測定した。精製水の蛍光強度をブランクとしてEEMs(Excitation Emission Matrices:3次元励起蛍光スペクトル)を求め、水のラマン光を基準として既往の研究で報告されている4個のCDOMのピーク波長^{3)~8)}での相対蛍光強度Iを求めた。ここに、CDOMのピーク波長はフミン酸様物質($\text{Em/Ex} = 430\text{ nm}/240\text{ nm}:\text{pk3}$, $\text{Em/Ex} = 430\text{ nm}/345\text{ nm}:\text{pk4}$), タンパク質様物質($345\text{ nm}/285\text{ nm}:\text{pk5}$), およびフルボ酸様物質($430\text{ nm}/320\text{ nm}:\text{pk6}$)である。

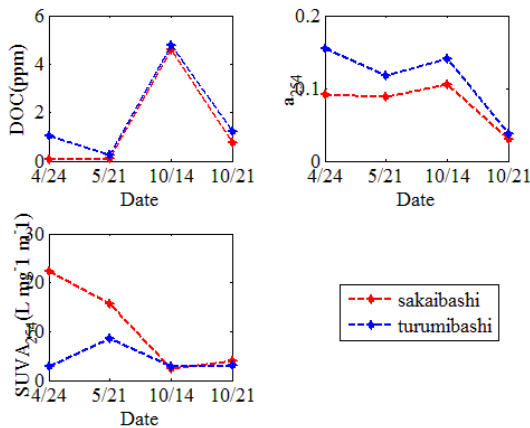


図2 融雪期, 秋期の出水時 (ピーク値), および秋期の平水時における DOC 濃度, $SUVA_{254}$, および吸光度

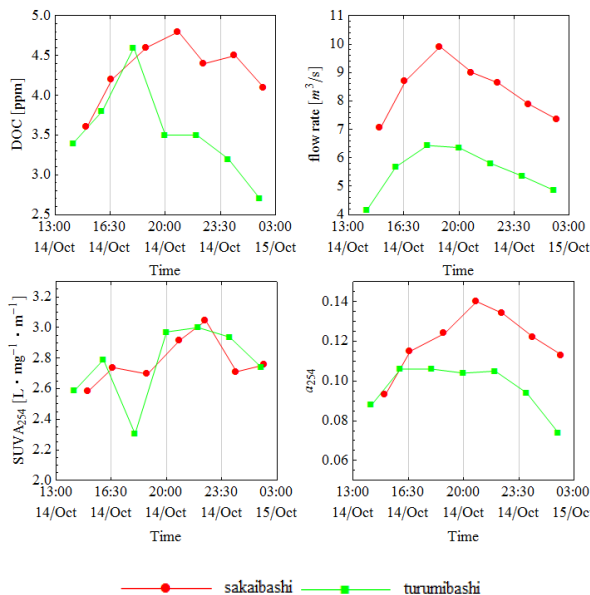


図3 出水時の DOC 濃度, 流量, $SUVA_{254}$, および a_{254} の経時変化

(3) 出水時の L-Q 式に基づく DOC 輸送量の推定

対象試料と流量の変化に基づいて, 土地利用別の面源負荷量の推定を行った. 流出点 K の集水域内における面的な物質の流出量と流出点 K における土地利用別の流出量の関係式(L-Q 式)を求めた.

$$C_{jk}Q_K = \sum_{i=1}^2 a_{ij}Q_{ik}b_{ij} \quad (2)$$

ここに, C_{jk} :流出点 K での物質 j の濃度(mg/L), Q_K :流出点 K での流量(m^3/s), Q_{ik} :流出点 K の集水域内での土地利用 i からの流出量(m^3/s), a_{ij} , b_{ij} :係数である. なお, ここでは GIS を用いて集水域別の土地利用面積を求めており, 主に牧草地と林地が占めている. また, DOC の輸送量は面源負荷の影響のみを考慮している.

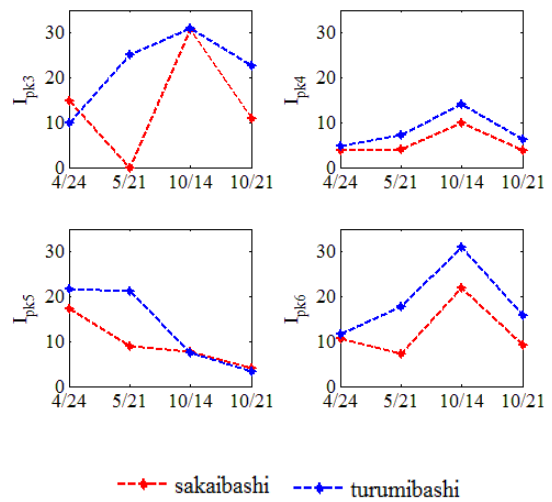


図4 融雪期, および秋期の平水時における CDOM の相対蛍光強度の比較

3. 結果

(1) DOC, $SUVA_{254}$, および a_{254} の季節変化

図2は融雪期, 秋期の出水時, および秋期の平水時における DOC, $SUVA_{254}$, および a_{254} の比較を示している. 10月の出水時では融雪期である4月と5月と比較すると DOC 濃度は最大で 4.8 ppm にも達する. 融雪初期の4月と融雪後期の5月では秋期の平水時(10/21)と比較すると, 境橋で 0.5 ppm を下回るほど小さく, 鶴見橋で融雪後期の5月に境橋と同程度までに減少している. a_{254} は秋期の平水時に2つの地点で一定であるが融雪期や秋期の出水時に比べかなり低い値となった. $SUVA_{254}$ については融雪初期(4月)と融雪後期(5月)には秋期の出水時(10/14~15)と平水時(10/21)より値が大きく, 出水時には値が小さい.

(2) 出水に伴う DOC, $SUVA_{254}$, および a_{254} の経時変化

図3は出水時(10/14~15)における流量, DOC 濃度, $SUVA_{254}$ および a_{254} の経時変化を示している. 流量は18時にピークが生じている. DOC 濃度と流量の変化はよく一致しており, 高い相関($R>0.81$)がみられた. a_{254} は, 各地点で流量変化に伴う DOC 濃度よりも遅れてピークが出現する傾向があった. $SUVA_{254}$ は, 出水初期からしばらく増加の傾向がみられるが流量ピーク時には逆に減少する.

(3) CDOM の季節変化

図4は秋期の平水時と融雪期の CDOM の相対蛍光強度の比較を示している. I_{pk4} , I_{pk5} および I_{pk6} での季節変化のパターンは境橋と鶴見橋で類似の傾向を示している. ただし, I_{pk3} , I_{pk4} , および I_{pk6} については秋期の出水時に他の時期より顕著に相対蛍光強度が大きいが, I_{pk5} については逆に融雪期の方が相対蛍光強度は大きい傾向がみられた.

(4) 出水に伴う CDOM の経時変化

図5は秋期の出水時における CDOM の相対蛍光強度 I の経時変化を示している. 出水に伴って境橋では I_{pk3} は比較的明確なピークを示した. 鶴見橋では I_{pk3} と I_{pk6} はなだらかな変化を示し, 流量ピーク時から遅れて極大となる. I_{pk4} と I_{pk5} は I_{pk3} と I_{pk6} と比べて値は小さいが, 同様に流量ピーク時から遅れて極大となる.

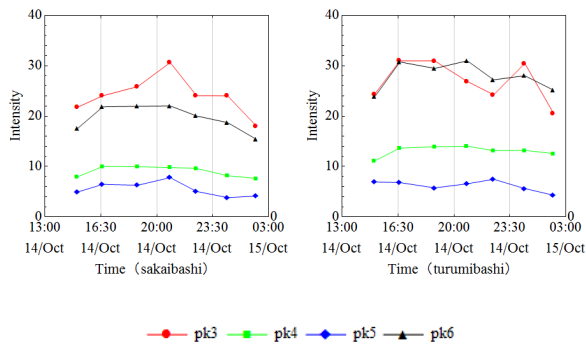
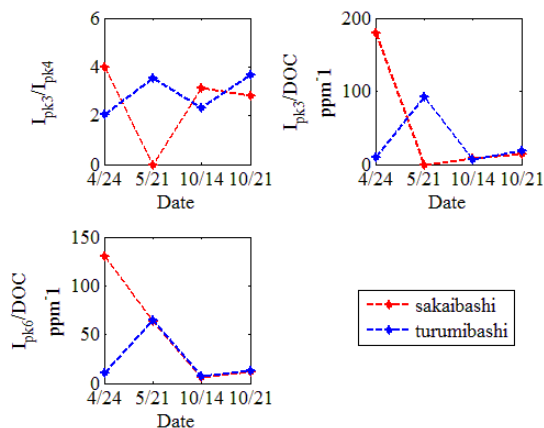


図5 出水時における CDOM の相対蛍光強度の経時変化


 図6 融雪期，秋期の出水時（ピーク値），および秋期の平水時における $pk3/pk4$, $pk3/DOC$, および $pk6/DOC$ の比較

4. 考察

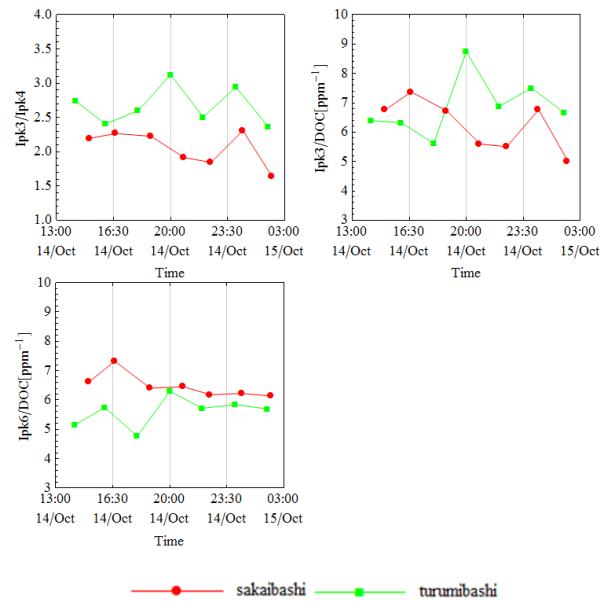
(1) DOC, SUVA₂₅₄, および a_{254} の季節変化

秋期の出水時では融雪期と比較すると DOC 濃度は大きく、最大 4.8 ppm にも達する(図 2)。仮に出水時ピークの DOC 流出量を秋期の平水時の DOC 流出量に換算すると約 30 倍に相当する。このことから、久著呂川流域では出水が DOC の輸送に大きなインパクトを与えていることが推測される。地点ごとの違いが大きい主な原因は土地利用別の DOC 負荷率の違い、流量、および面積の違い等を反映していると考えられる。

SUVA₂₅₄ については融雪初期と融雪後期には秋期の出水時と平水時より値が大きく、融雪期には秋期の数倍の値を示すことがある。SUVA₂₅₄ はリグニンなどの植物由来の芳香族化合物との関係が深いことを踏まえると、融雪期に流出する溶存有機物には芳香族化合物が多く含まれ、秋期の平水時にはその 20%程度しか含まれないことがわかる。

(2) 出水に伴う DOC, SUVA₂₅₄, および a_{254} の経時変化

流量と DOC 濃度の変化はよく一致しており(図 3)、既往の報告(例えば、松本ら(2006))⁹⁾とも一致する。SUVA₂₅₄ は、流量増加初期からしばらくは増加の傾向がみられるが流量ピーク時に減少した(図 3)。DOC 濃度は秋期の出水時の方で著しく大きい(図 2)が秋期の出水時や平水時には芳香族化合物の割合は融雪期の 20%程度しかないこと(図 2)を踏まえると、釧路湿原上流域からの DOC 流出量によ


 図7 出水時における I_{pk3}/I_{pk4} , I_{pk3}/DOC , および I_{pk6}/DOC の経時変化

す秋期の出水時のインパクトは大きいものの、リグニンなどの植物由来の芳香族化合物の形で寄与は小さいことが示唆された。

(3) CDOM を用いた流出特性とその季節変化の分析

I_{pk3}/I_{pk4} 比と I_{pk6}/DOC 比から CDOM の変化について考察を行った。図 6 は融雪初期(4 月), 融雪後期(5 月), 秋期の出水時(10/14~15), および平水時の I_{pk3}/I_{pk4} , I_{pk3}/DOC , および I_{pk6}/DOC の比較を示している。

I_{pk3}/I_{pk4} 比は大きいほど土壌由来物質が多く含まれることが知られている。本研究で対象とした境橋と鶴見橋では、融雪期、秋期の出水時と平水時のいずれにおいてもほとんどの時期において 2.0 以上を示しており、鶴見橋では特に大きい。既往の研究(桜川, 恋瀬川, 小松ら(2008))¹⁰⁾では I_{pk3}/I_{pk4} 比が約 0.5 程度(5 月と 8 月)との報告されており、鶴見橋では土壌由来物質が卓越しているといえる。

一方、 I_{pk3}/DOC と I_{pk6}/DOC の結果から、境橋と鶴見橋でばらつきがあるものの、秋期の出水時や平水時に比べて、融雪期の方が平均的にフミン酸様物質やフルボ酸様物質の割合が大きいことがわかる。ただし、下流側の鶴見橋においては融雪期においても値が小さくなることもあり、フミン酸様物質やフルボ酸様物質とは異なる DOC の発生していることが推測される。秋期の平水時には、境橋と鶴見橋の両地点において I_{pk3}/DOC も I_{pk6}/DOC もどちらも小さいことから、季節的な影響も大きいことが示唆される。

(4) CDOM を用いた出水時の流出特性の分析

図 7 は秋期の出水時(10/14~15)における I_{pk3}/I_{pk4} , I_{pk3}/DOC , および I_{pk6}/DOC を示している。 I_{pk3}/I_{pk4} 比は、出水時を通じてわずかに下流側の鶴見橋のほうが高いが流量のピーク後の方が差は大きくなる。 I_{pk3}/DOC と I_{pk6}/DOC の時間変化においても、出水の流量ピーク前後で境橋と鶴見橋の差が変化、あるいは大小関係が逆転しており、流量の変化に伴って含まれているフミン酸様物質とフルボ酸様

物質の割合がわずかに変化していることを示唆している。

図 8 は、式(2)から推定された DOC 輸送量の再現結果 (1: 境橋, 2: 鶴見橋), 図 9 は流量に対する牧草地由来の DOC 流出量を示している。平水流量があるため、ゼロ付近の値は無視しても、流量が増加するにつれて牧草地由来の DOC の輸送量が減少していることがわかる。このことは、流量変化に伴う CDOM の質的な変化に対応しているものと考えられる。

5. おわりに

本研究では、釧路湿原の源流域における土地利用別の溶存有機炭素の流出特性について考察した。

- (1) 久著呂川流域では出水が DOC の輸送に大きなインパクトを与えていることが推測された。本研究で対象とした確率年 1.3 年の出水時ピークの DOC 流出量の場合、秋期の平水時の DOC 流出量に換算すると約 30 倍に相当する。久著呂川では融雪期には DOC 濃度が減少することが確認された。
- (2) CDOM を用いて各季節における DOC の成分を調べた結果、融雪期には流出する DOC に含まれる芳香族化合物の割合が秋期の平水時に比べて数倍大きくなっていることが考えられた。
- (3) 土地利用を考慮した L-Q 式を用いて秋期の出水時における DOC 輸送量を解析した結果、久著呂川流域では流量変化に伴って流出する DOC の由来が変化することが示唆された。この結果は CDOM を用いて得られた結果に対応しているものと考えられた。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費 (研究課題番号: 15K00514) の助成を受けている。また、北海道開発局釧路開発建設部には本研究の遂行にあたって多大な協力を頂いた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, Fram MS, Fujii R, Mopper K (2003) Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology* 37: 4702-4708.
- 2) Goni MA, Teixeira MJ, Perkey DW (2003) Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57:1023-1048
- 3) Yamashita Y. and Tanoue E. (2003) Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids, *Mar. Chem.*, 82, 225-271
- 4) Ewald M., Bellin C., Berger P. and Weber J.H. (1983): Corrected fluorescence spectra of fulvic acids isolated from soil and water, *Environ. Sci. Tech.*, 17, 501-504

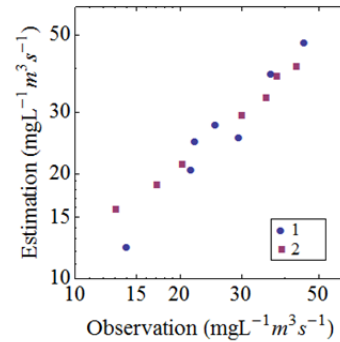


図 8 DOC 輸送量の再現結果 (1: 境橋, 2: 鶴見橋)

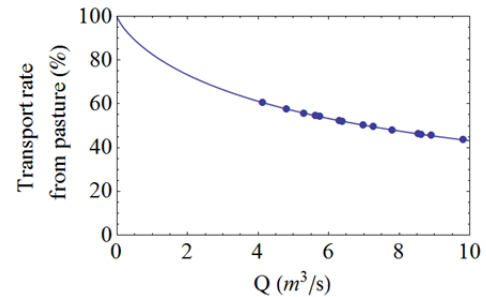


図 9 牧草地由来の DOC 輸送量 (記号は実測流量から求めた計算値)

- 5) Coble P.G., Green S.A., Blough N.V. and Gagosian R.B. (1990): Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy, *Nature*, 348(29), 432-435
- 6) Westerhoff P., Chen W. and Esparza M. (2001): Fluorescence Analysis of a Standard Fulvic Acid and Tertiary Treated Wastewater, *J. Environ. Qual.*, 30, 2037-2046.
- 7) 亀田豊, 橋治国, 清水達雄: 三次元励起・蛍光スペクトルを用いた DOM のキャラクタリゼーション, *環境工学研究論文集*, 1999
- 8) Galapate R.P., Baes A.U., Ito K., Mukai T., Shoto E. and Okada M. (1998): Detection of domestic wastes in Kurose River using synchronous fluorescence spectroscopy, *Wat. Res.*, 32(7), pp. 2232-2239.
- 9) 松本嘉孝, 西田継, 芳賀弘和, 坂本康: 出水時における森林源頭部の湧水中有機炭素濃度変動に影響を及ぼす流出経路と出水前の湧水溶存有機炭素量の検討, *水工学論文集*, 第 50 巻, 2006 年 2 月
- 10) 小松一弘, 今井章雄, 松重一夫, 奈良郁子, 川崎伸之 (2008): 三次元励起蛍光スペクトル法による霞ヶ浦湖水及び流域水中 DOM の特性評価, *水環境学会誌*, Vol31, No.5, pp261-267