山地小流域における森林渓流水中フミン物質の特性

Runoff characteristic of humic substances in stream water from a small afforested watershed.

東 直子*・智和正明*・大槻恭一*

Naoko Higashi, Masaaki Chiwa, Kyoichi Otsuki

1.はじめに

難分解性有機成分のフミン物質は、微量金属と錯体を形成し、また、吸着や溶け込みを 介して農薬や有機塩素化合物などと結合するため(1),水中の様々な物質の挙動・運命に影 響を与える、河川を通しての陸から海への物質輸送において、沿岸域のプランクトンの増 殖に欠かすことのできない栄養塩を運ぶキャリアーとしても,溶存有機物のうちフミン物 質が重要な役割を果たすと考えられている⁽²⁾.下流環境への影響も考えると,どのような 性質のフミン物質がどれだけ森林から流出するのかを把握しておく必要がある.森林渓流 水中の溶存有機物は、土壌との接触が大きいためフミン物質が 65%以上と圧倒的に優占し ているという報告(3)(4)があるが、その定性・定量評価を行った研究は少なく、連続採水に よるフミン物質濃度のモニタリングも行われていない、これは、複雑で多様なフミン物質 を定量するために行う分離精製操作⁽³⁾⁽⁵⁾が,多くの労力・費用と時間を要することも一因 である.したがって,前処理が不要で少ない試料でも検出感度の高いフミン物質の測定方 法が確立できれば,長期連続モニタリングも容易となる.本研究の目的は,人為的な影響 を受けていない森林渓流水に溶存するフミン物質の流出特性を把握することである.渓流 水試料の溶存有機炭素(DOC)濃度測定,および三次元励起・蛍光スペクトル(EEMS)解析を 行い,相対蛍光強度から渓流水中のフミン物質濃度を簡易に推定することを試みた.連続 観測によって流出水量との関係を考察し,山地小流域からのフミン物質の流出特性につい て検討した.

2. 試料および方法

試料となる渓流水は,九州大学農学部附属福岡演習林内の御手洗水流域(約 9.5 ha,ヒノキ人工林)に設置した量水堰の上流側で,2006 年 4 月より毎週 1 回晴天時に採取した.採取した渓流水は加熱処理したガラス繊維ろ紙を用いてろ過し,各種分析の直前まで冷凍保存した.渓流水試料と比較のため,日本腐植物質研究会より頒布されるフミン酸およびフルボ酸標準試料 $^{(6)}$ も使用し,それぞれ $10~{
m mg~L}^{-1}({
m pH7.8})$ として三次元 EEMS 測定試料とした $^{(7)}$.各試料の三次元 EEMS は分光蛍光光度計(日本分光:FP-6200)で測定した.測定範囲は励起・蛍光波長とも 220-550 nm,相対蛍光強度は $10~{
m \mug~L}^{-1}$ 濃度の硫酸キニーネ(0.1M 硫酸溶液)を用いて全て補正した $^{(7)}$.溶存有機態炭素 $({
m DOC})$ 濃度は,全有機炭素計(島津製作所:TOC-V_{CSH})を用い,1.5%塩酸を $150~{
m \muL}$ 自動添加,通気時間 $1.5~{
m min}$ で測定した.フミン物質濃度の簡易推定のため, $5~{
m pg}$ 限 $(0.1~5~{
m mg~L}^{-1})$ に濃度を調整したフルボ酸標準溶液を作製し,それらの DOC 濃度と相対蛍光強度の関係から線形関係式を作成した.渓流水中のフミン物質はそのほとんどがフルボ酸であると仮定し,渓流水試料の相対蛍光強度から線形関係式を用いてフミン物質濃度を推定した.

^{*}九州大学農学部附属演習林, Kyushu University Forests.

キーワード;人工林、渓流水質、フミン物質、流出特性

3. 結果および考察

三次元励起・蛍光スペクトルの特徴 本試験地で採取した渓流水試料では 2 つの蛍光強度ピークを検出した(図 1). 平均ピーク波長位置(n=35)は peak-A:Ex/Em=262/462, peak-B:355/458 nm であった. 一方,標準試料のフミン酸には 3 つ,同フルボ酸には 2 つのピークが検出された. スペクトル等高線図を比較すると,渓流水で検出された蛍光強度ピーク(peak-A,B)の波長が,褐色森林土壌から抽出されたフルボ酸標準試料の蛍光強度ピークの波長に近いことが明らかとなった.

相対蛍光強度からのフミン物質濃度の推定

渓流水試料 35 サンプルを用いて相対蛍光強度からフミン物質濃度の簡易推定を行った.フミン物質は DOC のうち 33~87%,平均 65%を占めており,peak-A,B のどちらを用いて推定しても平均濃度は 0.89 mgL⁻¹で,既往の報告⁽³⁾⁽⁴⁾と同程度の濃度であると示唆された.森林渓流水に限られるが,少量(5 mL 程度)の試料水でフミン物質の濃度を簡易に推定可能となった.今後は年間連続観測結果を用いて,流域からのフミン物質の年流出負荷量を算出する.

フミン物質の流出特性 今回は晴天の平水時に得られた試料の結果のみ用いたが、渓流水採取時の流出水量(10分間流出量)とpeak-A,Bの相対蛍光強度との間には高い正の相関が認められた、流域からの流出水量

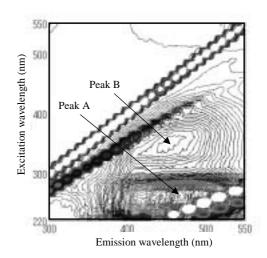


図 1 御手洗水流域渓流水の三次元スペクトル解析の一例. Contour plots of EEM spectra for a stream water collected at Ochozu. (pH 7.89, DOC 1.26mg L⁻¹)

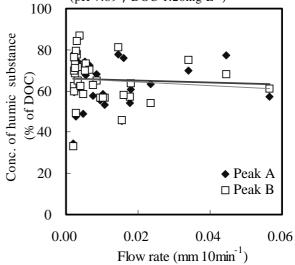


図2 相対蛍光強度から算出した渓流水中のフミン物質 濃度がDOC に占める割合と採水時流量の関係. Relationship between estimated concentrations of humic substances (% of DOC) in stream water and flow rate at the sample-collections.

が多い場合に,フミン物質と示唆される蛍光物質の濃度が上昇した.また,流出水量が増加すると peak-A,B それぞれの相対蛍光強度からの推定濃度の差が大きくなり,DOC に占めるフミン物質の割合もわずかに減少傾向にあった(図 2).流出水量との関係が顕著である peak-B の相対蛍光強度が,フミン物質以外の有機物の流入を反映している可能性もあり,洪水時の渓流水採取を行ってさらに詳細を解析する必要がある.平水時の基底流出や洪水時の直接流出といった山地小流域からの渓流水の流出経路によって,フミン物質を含む溶存有機物の構成割合が変化することが示唆された.

<u>謝辞</u>:本研究は科学振興調整費重要課題解決型研究「有明海生物生息環境の俯瞰型再生と実証 実験」の補助を受けた成果である.記して感謝の意を表する.

引用文献: (1)今井章雄(2004)水環境学会誌 27,2,76-81. (2)松永勝彦(1993)森が消えれば海も死ぬ,講談社プルーバックス.(3)国立環境研究所(2001)国立環境研究所特別研究報告.(4)Thurman E.M. (1985) *In* Organic geochemistry of natural waters, pp.282-285. (5)Imai et.al (2003)Water Res. 35, 4019-4028.(6)Watanabe et al. (1994)Soil Sci. Plant Nutr. 40, 601-608.(7)鈴木康弘ら(1997)地球化学 31, 171-180.