

学位論文題名

Study on transport and characteristics of organic matter
in river waters with different watershed conditions

（流域環境の異なる河川水における有機物の輸送挙動と特徴に関する研究）

学位論文内容の要旨

河川を經由した陸域から海洋への有機炭素の輸送量は、年間 $0.4 \sim 0.9 \times 10^{15} \text{g}$ と見積もられ、炭素循環における重要な移行経路の1つと考えられている。しかし、この見積もりは、世界の主要な河川の有機物濃度の年間の平均値や平均流量を用いた結果であり、河川特有の季節変動や潜在的な重要性が指摘されている小河川の移行量に関する検討が考慮されていない。また、今後の環境変動に対応してどの程度有機物の移行量、起源及びその組成等の特徴が変わるのかを予想するためには、いつの時代に蓄積された有機炭素がどこから、どれだけ、どのような機構での輸送なのか把握する必要がある。

これらの点の解明には、流域環境の異なる河川での1年間以上にわたる観測、溶存及び粒子態有機炭素濃度の同時計測、有機物の質に着目した調査・研究が必要である。これまでの研究では、北米の河川や南米のアマゾン川を対象に、溶存及び粒子態有機炭素濃度の変動やフラックス計算が行われてきた。また、有機物の特徴に関して、リグニン、脂肪酸等のバイオマーカーに着目され、有機成分の詳細な検討が行われてきた。しかし、これらのバイオマーカーは有機物の中では微量な成分であり、有機物全体の特徴を検討できる調査項目が必要である。

炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) は陸上の植生を識別するパラメータとして河川の有機物研究に活用されてきたが、植物によりある程度重複する。放射性炭素 ^{14}C は、1950～1960年代に行われた核実験により大気中へ放出され、大気中の ^{14}C 濃度はそれ以前の約2倍になった。そのため、 ^{14}C 濃度の評価は、「現代」からの試料の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比のずれの度合い、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値として表される。 $\Delta^{14}\text{C}$ 値がプラスの場合は、核実験起源の ^{14}C の寄与、マイナスは核実験以前の ^{14}C の存在量が大いことを意味している。

近年の加速器質量分析器の精度・感度の向上により、炭素循環過程における有機物の動態のトレーサーとして用いる研究が報告され始めた。アマゾン川や北米大陸、欧州の河川水中の溶存有機物の $\Delta^{14}\text{C}$ は $-158 \sim +283\text{‰}$ 、懸濁粒子中の有機物の $\Delta^{14}\text{C}$ では $-980 \sim +227\text{‰}$ と、地域により大きく変動している。これは、流域の植生、土壌での有機物の蓄積・分解過程、腐植化の違い等が関係している。そのため、炭素同位体比、 $\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ の組み合わせにより、河川域における有機物輸送のトレーサーとして活用できる可能性が考えられる。

また、最近では、集中豪雨時の有機物の輸送効果が非常に高い可能性が指摘され始めた。日本をはじめ世界各地で集中豪雨の発生回数が増加していることから、豪雨の影響の評価

も行う必要がある。そのため、雪解けと豪雨時の観測を1つの河川水系で年間を通じての観測から比較検討できる亜寒帯域での観測が必要不可欠である。

本研究では、河川を経由して輸送される溶存及び粒子態有機炭素の移行量及びその特徴、並びに輸送挙動、輸送機構を明らかにするために、亜寒帯域に属する北海道の石狩川と十勝川を主な観測フィールドに設定し、2004～2005年の約2年間、月1回の観測を行った。河川懸濁粒子は連続遠心機により河川水 30 L～100 L から分離し、顕微鏡での粒子の観測を行うとともに、有機炭素含量、見かけの年代情報が得られる放射性炭素 ($\Delta^{14}\text{C}$)、炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を測定した。また、溶存有機物は、溶存有機炭素の大部分を占め、難分解性の高分子電解質の有機酸である腐植物質に着目し、三次元蛍光分光光度法によりその濃度と特徴を検討した。

両河川とも河川の流況に対応して有機炭素含量、有機物の特徴は変動した。粒子態有機物の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は初夏に -100‰ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は -26‰ と重くなり、雪解けと豪雨時に $\Delta^{14}\text{C}$ 値は最大で -370‰ と古くなった。また、石狩川の粒子態有機物の $\Delta^{14}\text{C}$ 値、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動は、それぞれ $-364\text{‰} \sim -103\text{‰}$ と $-23\text{‰} \sim -34\text{‰}$ であり、十勝川に比べて $\Delta^{14}\text{C}$ 値では 120‰ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 値では 10‰ とより大きな変動幅であった。この結果は、流域から河川に供給される有機物の質が両河川間で異なり、流域の土壌特性、土地利用形態等の違いが反映された可能性が考えられる。また、石狩川の粒子態有機物の $\Delta^{14}\text{C}$ 値と $\delta^{13}\text{C}$ 値をプロットした結果、雪解けとその他の季節に分かれた。また、初夏と初冬では異なる値を示し、二成分系の混合の特徴を示した。有機炭素/窒素モル比は、これらの分類されたグループに相当するように雪解け時で 11.9 ± 1.1 、初夏 8.1 ± 1.1 、初冬で 10.6 ± 0.2 であった。また、顕微鏡観察の結果、夏場は藻類の割合が高く他の季節とは異なる状況であった。以上の結果から、雪解け時や豪雨時と平常時では輸送される粒子態有機物の質が異なり、平常時でも供給有機物の違いが存在することが明らかとなった。このことは、河川で輸送される粒子態有機物の起源や移行経路が季節により変動することを意味している。

溶存有機物は、全溶存有機炭素濃度とフルボ酸様成分の有機炭素濃度を測定し比較検討した。平常時にはフルボ酸様有機物の占める割合は、石狩川で $77 \pm 9\%$ 、十勝川では $74 \pm 10\%$ であった。一方、雪解け時には、石狩川は 2004 年で $69 \pm 9\%$ 、2005 年では $44 \pm 1\%$ 、十勝川は $25 \pm 8\%$ と異なる結果であった。また、フルボ酸様有機物の蛍光ピーク位置は、十勝川では年間を通じて励起波長 $331 \pm 6\text{nm}$ 、蛍光波長 $425 \pm 5\text{nm}$ とほぼ一定の値を示したが、石狩川では、1月～6月で励起波長 $331 \pm 6\text{nm}$ 、蛍光波長 $426 \pm 5\text{nm}$ 、7月から12月では励起波長 $339 \pm 4\text{nm}$ 、蛍光波長 $426 \pm 4\text{nm}$ と励起波長で有意の差が存在した。このことは、石狩川では、河川に供給されるフルボ酸様有機物の特徴が季節により異なり、移行経路、移行機構の違いが反映した可能性が考えられる。

このような変動の原因を明らかにするため、河川水の粒子量や溶存成分の濃度を支配する流量との関係を調べた。石狩川と十勝川では、粒子態の有機炭素濃度 (mg/l) が流量の増加とともに増加する傾向を示し、平常時と雪解け・豪雨時の2つの相関性に分類された。一方、粒子態の有機炭素含量 ($\text{wt}\%$) と $\Delta^{14}\text{C}$ 値は流量の増加に対して減少し、平常時と雪解け・豪雨時の2つの関係が認められた。このことは、粒子態有機物は流量に応じて2つの移行経路を存在すると考えられる。一方、フルボ酸様有機物濃度は流量の増加とともに減少し、平常時と雪解け・豪雨時の2つの関係が認められた。これは、流量の増加時には、平常時とは異なる起源あるいは経路から溶存フルボ酸様成分が河川に供給されていることを示唆している。

以上の結果より、河川流域の特徴、流況に応じて河川により輸送される有機物量は異なり、雪解けや豪雨の寄与が比較的大きいことが明らかとなった。また、季節や流量に応じて運ばれる有機物の質が変動していることも明らかとなった。今後は、これら地域レベルのデータをグローバルな炭素フラックスの見積もり、時間軸を導入した有機物の輸送機構に反映させるとともに、流域環境とのより詳細な検討を進め、環境変動に伴う有機物の輸送状況の変動を検討することが期待される。

学位論文審査の要旨

主査	助教授	長尾 誠也
副査	教授	南川 雅男
副査	教授	杉本 敦子
副査	教授	岩熊 敏夫
副査	助教授	山本 正伸

学位論文題名

Study on transport and characteristics of organic matter in river waters with different watershed conditions

(流域環境の異なる河川水における有機物の輸送挙動と特徴に関する研究)

河川を經由した陸域から海洋への有機炭素の輸送量は、年間 $0.4 \sim 0.9 \times 10^{15} \text{ g}$ と見積もられ、炭素循環における重要な移行経路の1つと考えられている。今後の環境変動に対応した有機物の特徴や移行量の変動を予想するためには、有機物の起源と時間軸を導入した輸送機構を把握する必要がある。これらの点の解明には、流域環境の異なる河川での1年間以上にわたる観測、溶存及び粒子態有機炭素濃度の同時計測、有機物の質に着目した調査・研究が必要である。

これまでの研究では、北米の河川や南米のアマゾン川を対象に、溶存及び粒子態有機炭素濃度の変動やフラックス計算が行われてきた。また、有機物の特徴に関して、リグニン、脂肪酸等のバイオマーカーが着目され、有機成分の詳細な検討が行われてきた。しかし、これらのバイオマーカーは有機物の中では微量な成分であり、有機物全体の特徴を検討できる調査項目が必要である。

炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) は陸上の植生を識別するパラメータとして河川の有機物研究に活用されてきた。一方、放射性炭素の同位体比、 $\Delta^{14}\text{C}$ 値は見かけの年代を検討することが可能である。そのため、 $\Delta^{14}\text{C}$ と $\delta^{13}\text{C}$ の組み合わせにより、河川域における有機物の特徴や起源を考慮した輸送挙動を検討することが出来る。

本研究では、北海道の石狩川と十勝川を観測フィールドに設定し、2004～2005年の約2年間、月1回の観測を行った。河川水 30 L～100 L から河川懸濁粒子を分離し、顕微鏡での観察、有機炭素含量、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\Delta^{14}\text{C}$ を測定した。溶存有機物は、溶存有機炭素の大部分を占め、難分解性の高分子電解質の有機酸である腐植物質（フミン酸、フルボ酸）に着目し、三次元蛍光分光光度法によりその濃度と特徴を検討した。

両河川とも河川の流況に対応して有機炭素含量、有機物の特徴は変動した。粒子態有機物の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は初夏に -100% 、 $\delta^{13}\text{C}$ 値は -26% と重くなり、雪解けと豪雨時に $\Delta^{14}\text{C}$ 値は最大で -370% と古くなった。また、石狩川の粒子態有機物の $\Delta^{14}\text{C}$ 値、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動は、それぞ

れ-364‰~-103‰と-23‰~-34‰であり、十勝川に比べて $\Delta^{14}\text{C}$ 値では 120‰、 $\delta^{13}\text{C}$ 値では 10‰とより大きな変動幅であった。この結果は、流域から河川に供給される有機物の質が両河川間で異なり、流域の土壌特性、土地利用形態等の違いが反映された可能性が考えられる。

溶存有機物は、全溶存有機炭素濃度とフルボ酸様成分の有機炭素濃度を測定し比較検討した。平常時にはフルボ酸様有機物の占める割合は、石狩川で $77\pm 9\%$ 、十勝川では $74\pm 10\%$ であった。一方、雪解け時に石狩川では 2004 年で $69\pm 9\%$ 、2005 年では $44\pm 1\%$ 、十勝川は $25\pm 8\%$ と異なる結果であった。また、フルボ酸様有機物の蛍光ピーク位置は、十勝川では年間を通じて励起波長 $331\pm 6\text{nm}$ 、蛍光波長 $425\pm 5\text{nm}$ とほぼ一定の値を示したが、石狩川では、1 月～6 月で励起波長 $331\pm 6\text{nm}$ 、蛍光波長 $426\pm 5\text{nm}$ 、7 月から 12 月では励起波長 $339\pm 4\text{nm}$ 、蛍光波長 $426\pm 4\text{nm}$ と励起波長で有意の差が存在した。このことは、石狩川では、河川に供給されるフルボ酸様有機物の特徴が季節により異なり、移行経路、移行機構の違いが反映した可能性が考えられる。

上記の変動要因を明らかにするため、河川水の粒子量や溶存成分の濃度を支配する流量との関係を調べた。石狩川と十勝川では、粒子態の有機炭素濃度(mg/l)が流量の増加とともに増加する傾向を示し、平常時と雪解け・豪雨時の 2 つの相関性に分類された。一方、粒子態の有機炭素含量 ($\text{wt}\%$) と $\Delta^{14}\text{C}$ 値は流量の増加に対して減少し、平常時と雪解け・豪雨時の 2 つの関係が認められた。このことは、粒子態有機物は流量に応じて 2 つの移行経路を存在すると考えられる。一方、フルボ酸様有機物濃度は流量の増加とともに減少し、平常時と雪解け・豪雨時の 2 つの関係が認められた。これは、流量の増加時には、平常時とは異なる起源あるいは経路から溶存フルボ酸様成分が河川に供給されていることを示唆している。

以上の結果より、河川流域の特徴、流況に応じて輸送される有機物量は異なり、雪解けや豪雨の寄与が比較的大きいことが明らかとなった。また、季節や流量に応じて運ばれる有機物の質が変動していることも明らかとなった。今後は、これら地域レベルのデータをグローバルな炭素フラックスの見積もり、時間軸を導入した有機物の輸送機構に反映させ、環境変動に伴う有機物の輸送状況の変動を検討することが期待される。

審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また、研究者としての誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。