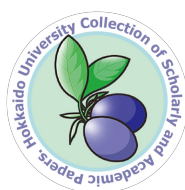




Title	北海道東部の湿原を流れる別寒辺牛川水系における溶存有機物と溶存鉄の流出挙動
Author(s)	長尾, 誠也; 久米川, 雅志; 児玉, 宏樹 他
Citation	低温科学, 74, 1-12
Issue Date	2016-03-31
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.74.1
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/60986
Type	departmental bulletin paper
File Information	001-012.pdf



北海道東部の湿原を流れる別寒辺牛川水系における 溶存有機物と溶存鉄の流出挙動

長尾 誠也^{1), 2)}, 久米川 雅志³⁾, 児玉 宏樹⁴⁾, 寺島 元基^{2)*}

沿岸域における溶存有機物と溶存鉄の重要な供給源と考えられる湿原域の機能とそれらの流出挙動を検討することは、海洋沿岸域の生物生産を維持する機能を評価する観点で重要である。本研究は、比較的人為影響が少ない北海道東部の別寒辺牛湿原を流れる別寒辺牛川水系を対象に、6地点で2003年7月から2005年12月までの計9回調査を行った。その結果、フルボ酸様物質の相対蛍光強度と溶存有機炭素濃度、紫外280 nmの吸光度には正の相関関係が認められた。このことは、フルボ酸様物質が溶存有機物に占める割合が高く、分光学的に同様な特徴を有するフルボ酸様物質が年間を通して移行していることを反映している。また、フルボ酸様物質の相対蛍光強度と溶存鉄濃度は降雨量の多い夏場に高くなり、両者には正の相関関係が存在した。この結果は、溶存鉄が降雨量と流量が高くなる夏場に湿地域から別寒辺牛川へフルボ酸と鉄錯体を形成して流出・移行することを示唆している。

Transport behavior of dissolved organic matter and iron in river waters from the Bekanbeushi River System in eastern Hokkaido, Japan

Seiya Nagao^{1,2)}, Masashi Kumegawa³⁾, Hiroki Kodama⁴⁾ and Motoki Terashima^{2)*}

Wetlands play important roles on biogeochemical reactions and sources of dissolved organic matter and dissolved iron from land to coastal marine environment. For better understanding the processes, it is important to assess sustainable development of primary production in coastal area. This study reports the research results with dissolved iron and organic matter at six sites in the Bekanbeushi River system during July 2003-December 2005. There are positive correlations among dissolved organic carbon concentration, relative fluorescence intensity (RFI) of fulvic-like materials and absorbance at 280 nm in the Bekanbeushi River waters. The results indicate that dissolved organic matter mainly occupied by fulvic-like materials and their spectroscopic properties were almost similar in the period of sampling. The RFI and dissolved iron concentration show a similar variation pattern, especially higher concentration in summer season with higher precipitation. The results suggest that dissolved fulvic-like materials play as carrier of dissolved iron from the wetland to the river system.

キーワード：腐植物質, フルボ酸, フミン酸, 錯体

Humic substances, fulvic acid, humic acid, complexes

連絡先

長尾 誠也

金沢大学環日本海域環境研究センター 低レベル放射能実験施設

〒923-1224 石川県能美市和気町オ 24

Tel. 0761-51-4440

e-mail: nagao37@staff.kanazawa-u.ac.jp

1) 金沢大学環日本海域環境研究センター 低レベル放射能実験施設

Low Level Radioactivity Laboratory, Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, Nomi, Japan

2) 北海道大学大学院地球環境科学研究院

Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

3) 北海道大学大学院環境科学院

Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan

4) 佐賀大学総合分析実験センター

Analytical Research Center for Experimental Sciences, Saga University, Saga, Japan

*現在：日本原子力研究開発機構

*Present: Japan Atomic Energy Agency

1. はじめに

北海道の湿原は、未分解な植物遺体が堆積して形成された泥炭を伴うことが多く、炭素貯蔵の場として重要である（辻井・橘, 2002）。泥炭から浸出する水および泥炭地を流れる河川水は、腐植物質など有機酸類を主とする溶存有機炭素濃度が極めて高く一般に褐色を呈し、植物プランクトンの生産に必須な微量栄養塩として作用する鉄との親和性が高い（谷ほか, 2001a; 長尾ほか, 2012; 楊, 2012; Nagao et al., 2015）。これは河川に溶存している腐植物質が鉄などの微量金属元素と高い錯形成能を示すためである（Stevenson and Fitch, 1986）。腐植物質は、分子量が数百から数百万の暗色の高分子難分解性有機物であり、主に不飽和脂肪族化合物や芳香族化合物で構成され、溶存有機物の主要成分と考えられている（Thurman, 1985; 石渡ほか, 2008）。そのため、湿原を流れる河川水中の腐植物質は、沿岸域への生元素である鉄の寄与と炭素循環を考える上で、湿原内を流れる河川水中の腐植物質の濃度・構造とともに流出挙動を把握することは重要な検討課題である。

本研究では、別寒辺牛湿原を流れる別寒辺牛川水系において水質調査を行い、三次元励起蛍光分光光度法により腐植物質の濃度分布・特性を明らかにするとともに、溶存有機炭素と栄養塩（ NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , $\text{Si}(\text{OH})_4$ ）の濃度を測定し、湿原から河川、さらに沿岸域への腐植物質の移行性について検討した。また、溶存鉄との関係を調べ、溶存鉄の輸送媒体としての腐植物質の役割を考察した。

2. 研究地域

北海道東部の太平洋沿岸には、多くの湿原が分布する。別寒辺牛湿原もその一つで、厚岸郡厚岸町の北部に位置している（図1）。別寒辺牛湿原は、厚岸湖に流入する別寒辺牛川本流と支流のトライベツ川の中・上流域に分布し、総面積は8,320 ha、日本に現存する湿原としては釧路湿原の21,440 haに次ぐ面積である（厚岸町教育委員会, 2001）。湿原の大半は、ヨシ、イワノガリヤス、スゲ類とハンノキ林を主体とする低層湿原（主に地下水と地表水によって涵養される湿原）であるが、厚岸湖から北方に約10 km、別寒辺牛川の中流域に主に雨水によって涵養される高層湿原が分布する（図1）。面積110 haの高層湿原は別寒辺牛川本流とその支流トライベツ川との合流点の北部に位置し、両河川に囲まれた逆三角形の沖積低地に発達したもので、最大長約1.5 km、最大幅約

400 m のややゆがんだ楕円形を呈する（厚岸町教育委員会, 2001）。

湿原は水質の浄化や保水・洪水調整機能をもつほかに、水鳥など多くの野生生物の生息地としても重要である。別寒辺牛湿原では、湿原の大部分が水鳥の生息地として国際的に重要な湿地に関するラムサール条約に登録されている。この地域は6～8月に海霧の発生頻度が高く夏季冷涼多湿、冬季少雪寒冷の海洋性気候に支配されている。別寒辺牛湿原に近接する太田気象観測所1979～1999年の統計データでは、年平均気温が5.3℃、8月の平均気温は17.8℃、1月の平均気温は-6.9℃であり、年降水量は1,113 mm、日照時間は1,797時間/年、降雪量の合計は65～132 cmである（気象庁, 2007）。

研究対象の別寒辺牛川は、人間活動の影響が少なく湿原本来の自然環境が残っている北海道東部の別寒辺牛湿原を流れる主要な河川である。別寒辺牛川本流の流路長は69.9 km、流域面積378.97 km²である。湿原の土地利用形態は農地12%、森林60%、市街地1%以下である（向井, 2012）。Hayakawa et al. (2006)は、別寒辺牛川と標茶川河川水中の硝酸イオン、溶存有機炭素・窒素濃度の流域間の差が、別寒辺牛川流域の土壌の質の違いが反映することを報告している。また、Nagao et al. (2010)は、別寒辺牛川の粒子態有機物動態を炭素同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$, $\Delta^{14}\text{C}$ ）により検討し、雪解け時の洪水時に見かけ上古い粒子態有機物が流出することを明らかとした。一方、別寒辺牛湿原の湿原本体の高層湿原、中間湿原および低層湿原の湿原池水と湿原土壌の鉄及び有機物含量の鉛直分布等について、谷ほか（1999, 2001a, b）が報告している。

3. 試料採取と分析方法

3.1 河川水と湿原土壌水の採取

河川調査は、2003年7月から2005年12月にかけて計9回、別寒辺牛川水系の別寒辺牛川本流の2地点、その支流の大別川、尾幌川、トライベツ川、チライカリベツ川の各1地点で行った（図1）。河川水は橋の上から上流側の流心でバケツにより採取した。橋の上からの採水が困難なところでは、1.5 mの柄杓を用いて川岸から表層水を採取した。冬期間は川が凍結するため、川の中央部付近でアイスドリルにより氷に穴を開けて手動ポンプを使い採水した。2005年8月3日には、St.3からSt.5を経由してSt.1までカヌーで下り表層水を採水した（図1）。2005年12月1日には、流域が草原・森林の上流域の3地点（St.7, 8, 9）で河川水を採取した。採水時にはマル

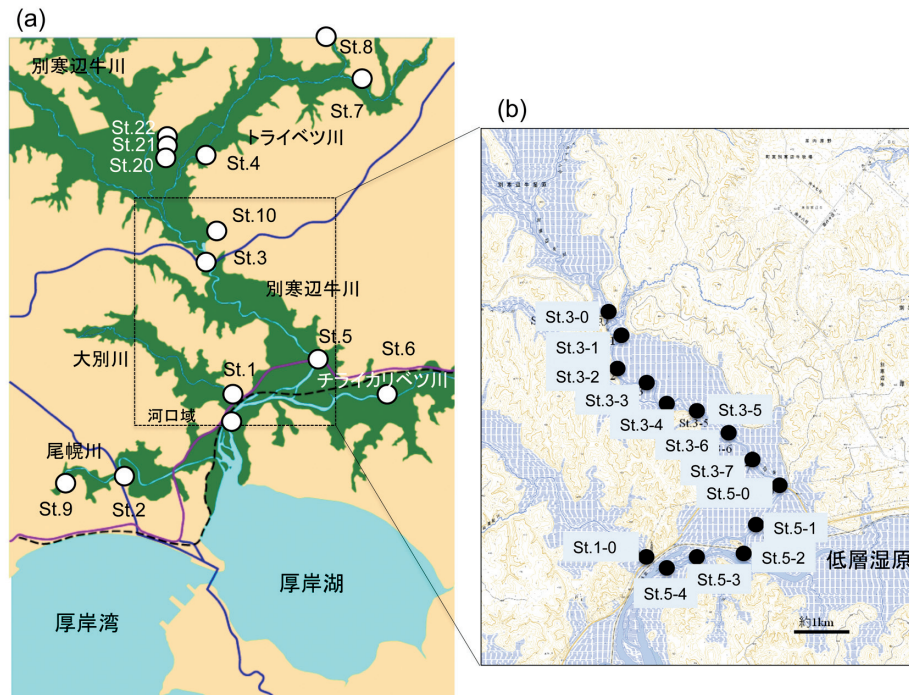


図1：別寒辺牛川水系(a)と2005年8月のカヌーによる観測域(b)。試料採取地点は○と●で表している。別寒辺牛湿原は(a)では緑色、(b)では水色の地域として示している。
 Figure 1: Location maps of sampling sites (open and closed circles) in the Bekenbeushi River System (a) and during the transect research in August 2005 (b). The Bekenbeushi wetland shows green color area (a) and blue color area (b).

チ水質モニタリングシステム堀場 U-21 XD を用いて pH・電気伝導度・濁度・溶存酸素濃度・水温・塩分の6項目について計測を行った。観測期間の水質データは表1に示す。

湿原土壌および湿原水の試料採取は、2004年7月29日に別寒辺牛湿原内の高層湿原の St.20、中間湿原の St.21、低層湿原の St.22 で行った(図1)。湿原水はピートコアサンプラーによる土壌採取時にできた穴から手動ポンプを使い採水した。低層湿原に相当する湖沼環境の St.10 においても、2004年7月27日に採水バケツで湿原水を採取した。湿原内の土壌水の pH は 5.2~5.9、St.10 の湖水では 6.2 であった。

採取した河川水と湿原土壌水は、採水後の24時間以内に GF/F ガラス繊維濾紙(孔径約 $0.7\mu\text{m}$)で濾過し、分析まで 30 ml ガラスビンで冷凍保存した。栄養塩と陰イオンの分析用には、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のセルロースアセテートフィルターを用いてその場で濾過し、10 ml スピッツ管に入れて冷凍保存した。溶存鉄濃度測定用には、酸洗浄した孔径 $0.4\mu\text{m}$ のヌクレオポアフィルターで河川水を濾過し、ろ液に塩酸を添加し pH 2 に調整後に分析まで冷蔵保存した。

3.2 河川水の腐植物質の分離精製方法

腐植物質の分離精製は、XAD-8 樹脂を用いた Thurman and Malcolm (1981) の方法に従い、別寒辺牛湿原の St.3 で 2003 年 11 月 27 日に採取した河川水 100 l に適用した。河川水は St.3 の別寒辺牛川中流域で 20 l のポリタンク 6 本に採取し、厚岸町水鳥観察館で孔径 $10\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ と $0.45\mu\text{m}$ カートリッジフィルターでろ過し、実験室に持ち帰った。河川水試料は塩酸で pH 2 に調整した後、DAX-8 樹脂を詰めたカラムに流し、樹脂に腐植物質を吸着させた。その後、水酸化ナトリウムで脱離させ、塩酸で pH 1 に調整し、沈殿するフミン酸と溶液に溶存するフルボ酸に分離した。フルボ酸は再度 DAX-8 樹脂に吸着させ、その他の有機物と分離し、陽イオン交換樹脂、浸透膜を用いて精製した。最終的には、真空凍結乾燥により粉末状の試料を得た。フルボ酸の元素組成は以下の通りである：炭素 47.22%、水素 4.48%、窒素 1.19%、酸素 46.91%、灰分は 0.2%。左の元素組成は灰分を 0% として計算した。

3.3 分析方法

腐植物質の分析は、 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ の無蛍光石英セルを使い、日立 F-4500 形分光蛍光光度計により三次元蛍光スペクトルを測定した。三次元蛍光スペクトルは、

表1：河川水の水質特性

Table 1: Water quality of river waters

測点	河川	採取日	時間	pH	電気伝導度 (mS/m)	濁度 (NTU)	溶存酸素濃度 (mg/l)	水温 (℃)	天気
St.1	大別川	2003. 7.24	9:20	7.2	21	41	9.4	13.0	…
St.2	尾幌川	2003. 7.24	10:00	7.4	51	33	8.0	14.5	…
St.3	別寒辺牛川	2003. 7.24	10:30	7.2	9	49	9.8	13.3	…
St.4	トライベツ川	2003. 7.24	10:50	7.2	8	50	8.8	12.0	…
St.5	別寒辺牛川	2003. 7.24	11:30	7.2	9	46	9.0	13.2	…
St.6	チライカリベツ川	2003. 7.24	14:10	6.8	11	31	9.3	14.6	…
St.1	大別川	2003.11.27	13:00	6.7	18	41	13.9	2.0	…
St.2	尾幌川	2003.11.27	7:45	6.2	57	58	16.0	3.3	…
St.3	別寒辺牛川	2003.11.27	9:10	6.5	7	77	14.9	1.1	…
St.4	トライベツ川	2003.11.27	10:00	6.5	6	59	14.3	1.2	…
St.5	別寒辺牛川	2003.11.27	12:20	6.5	7	67	14.2	1.9	…
St.6	チライカリベツ川	2003.11.27	12:00	6.4	9	55	14.8	2.3	…
St.1	大別川	2003. 2.25	12:20	6.5	69	…	13.5	0.5	…
St.3	別寒辺牛川	2003. 2.25	10:10	5.7	10	…	14.6	0.8	…
St.5	別寒辺牛川	2003. 2.25	12:20	6.1	10	…	12.8	0.5	…
St.1	大別川	2004. 4.28	12:17	6.7	25	2	9.4	5.3	曇り
St.2	尾幌川	2004. 4.28	8:30	6.2	31	27	11.4	6.0	曇り
St.3	別寒辺牛川	2004. 4.28	9:34	6.1	7	5	9.8	5.1	曇り
St.4	トライベツ川	2004. 4.28	10:22	6.3	6	10	9.7	4.4	曇り
St.5	別寒辺牛川	2004. 4.28	11:40	6.6	7	4	9.4	5.2	曇り
St.6	チライカリベツ川	2004. 4.28	11:08	6.5	8	5	9.5	4.5	曇り
St.3	別寒辺牛川	2004. 7.26	14:26	7.0	13	7	4.8	20.6	曇り
St.3	別寒辺牛川	2004. 7.27	8:58	7.0	12	7	4.9	17.9	曇り
St.3	別寒辺牛川	2004. 7.27	12:51	7.7	11	7	5.8	18.2	曇り
St.3	別寒辺牛川	2004. 7.27	17:01	6.8	12	14	5.8	18.3	曇り
St.3	別寒辺牛川	2004. 7.28	9:32	7.0	12	7	5.9	17.3	曇り
St.3	別寒辺牛川	2004. 7.30	8:50	6.7	13	9	8.2	19.0	晴れ
St.1	大別川	2004. 7.28	11:30	7.1	54	7	5.7	19.0	曇り
St.2	尾幌川	2004. 7.28	8:23	7.2	111	4	5.3	20.1	曇り
St.3	別寒辺牛川	2004. 7.28	9:32	7.0	12	7	5.9	17.3	曇り
St.4	トライベツ川	2004. 7.28	9:05	7.2	10	7	6.3	16.2	曇り
St.5	別寒辺牛川	2004. 7.28	10:27	7.0	12	14	6.2	17.5	曇り
St.6	チライカリベツ川	2004. 7.28	11:00	6.9	17	4	5.7	17.8	曇り
St.1	大別川	2005. 2.15	15:30	6.0	182	18	19.3	0.1	晴れ/雪
St.2	尾幌川	2005. 2.16	11:00	6.6	695	18	17.8	…	晴れ/雪
St.3	別寒辺牛川	2005. 2.15	13:30	5.3	13	12	13.9	0.1	晴れ/雪
St.5	別寒辺牛川	2005. 2.15	15:10	5.4	10	16	14.3	-0.1	晴れ/雪
St.6	チライカリベツ川	2005. 2.16	9:20	5.8	22	10	17.4	0.7	晴れ/雪
河口	別寒辺牛川	2005. 2.16	10:15	6.4	1140	18	19.5	0.1	晴れ/雪
St.1	大別川	2005. 4.15	12:07	6.1	48	81	12.5	5.8	晴れ
St.2	尾幌川	2005. 4.14	8:36	6.2	125	34	16.5	4.6	晴れ
St.3	別寒辺牛川	2005. 4.14	9:45	6.1	7	59	13.4	3.8	晴れ
St.4	トライベツ川	2005. 4.14	10:24	5.9	6	151	13.8	3.5	晴れ
St.5	別寒辺牛川	2005. 4.14	11:30	5.6	7	86	12.8	4.1	晴れ
St.6	チライカリベツ川	2005. 4.14	11:18	5.7	8	97	13.9	4.2	晴れ
St.1	大別川	2005. 8. 2	15:45	6.8	7	0.3	3.0	18.3	曇り
St.2	尾幌川	2005. 8. 2	18:45	6.6	12	13	3.2	15	曇り
St.3	別寒辺牛川	2005. 8. 2	17:40	6.8	8	8	2.9	15	曇り
St.4	トライベツ川	2005. 8. 2	17:26	7.0	7	10	3.4	16.8	曇り
St.5	別寒辺牛川	2005. 8. 2	16:10	6.8	7	4	2.9	17.8	曇り
St.6	チライカリベツ川	2005. 8. 2	16:35	6.2	5	0.0	2.0	18	曇り
St.1	大別川	2005.12. 1	15:39	6.8	427	6	14.2	1.6	晴れ
St.2	尾幌川	2005.12. 1	14:44	6.6	103	20	13.1	2.5	晴れ
St.3	別寒辺牛川	2005.12. 1	13:30	6.5	8	4	13.8	1.7	晴れ
St.4	トライベツ川	2005.12. 1	13:03	6.7	7	3	14.3	2.4	晴れ
St.5	別寒辺牛川	2005.12. 1	9:55	6.4	10	5	13.9	2.0	晴れ
St.6	チライカリベツ川	2005.12. 1	10:25	6.3	9	1	13.6	1.7	晴れ
St.7	トライベツ川	2005.12. 1	11:09	7.1	14	0.5	14.8	2.0	晴れ
St.8	トライベツ川	2005.12. 1	11:32	6.9	7	0.8	14.5	2.2	晴れ
St.9	尾幌川	2005.12. 1	14:25	6.5	13	15	13.1	2.3	晴れ

注 (…) は、欠測である。

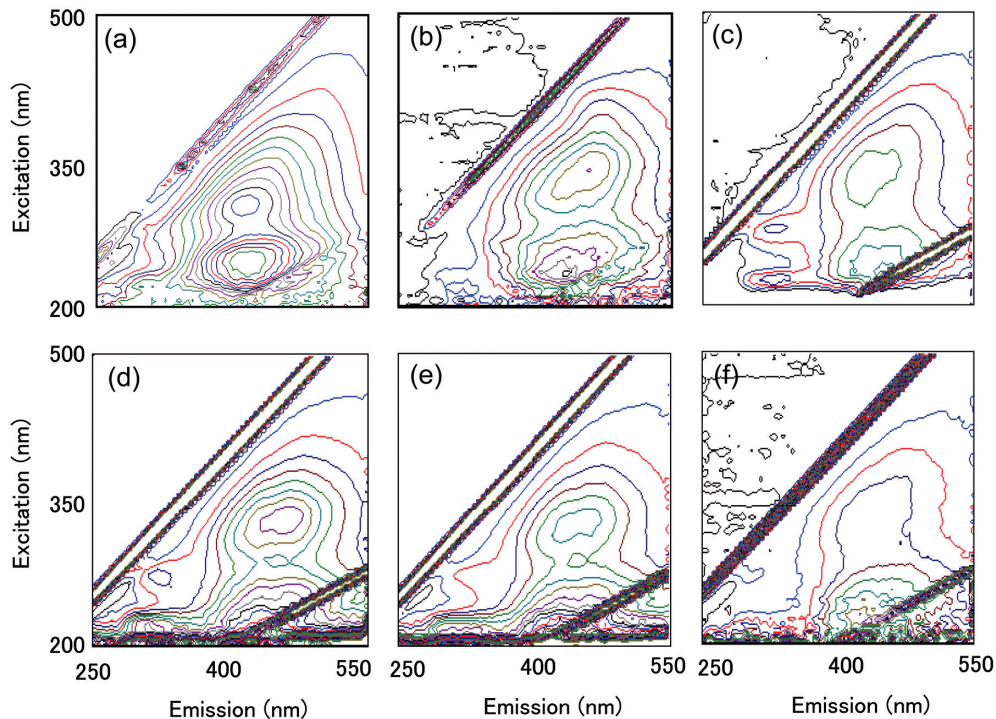


図2：琵琶湖水(a)と別寒辺牛川河川水から分離精製したフルボ酸(b)と別寒辺牛川河川水(c)、湿原水(高層, 中層, 低層湿原水)の三次元蛍光スペクトル
フルボ酸溶液は濃度 10 mg/l, 溶液の pH は 8.0, イオン強度は過塩素酸ナトリウムで 0.01 M に調整した。高層湿原水はミリ Q 水による 3 倍希釈, 中層湿原水は 2 倍希釈の溶液試料で測定した。等高線間隔は(a)~(c)で 5.0 QSU, (e)~(g)で 10 QSU で表示した。

Figure 2 : Three-dimensional excitation-emission matrix (3-D EEM) spectra for fulvic acid of the Lake Biwa (a) and Bikanbeushi River (b). Four spectra of river water and the wetland waters from high moor (d), middle moor (e) and low moor (f). The water samples for high moor and middle moor samples were measured for the diluted samples by a factor of three and two, respectively. Counter intervals of spectra are 5.0 QSU for (a)–(c) and 10 QSU for (e)–(g).

サンプル間の僅かな検出ピーク位置, スペクトル形状の違いを認識することが可能であり, 河川水の簡易計測に有効である (Senesi et al., 1991 ; Coble, 1996 ; 長尾ほか, 1997)。機器により測定強度が異なるため, 0.05 M 硫酸溶液中の 10 μ g/l 硫酸キニーネの励起波長 350 nm 蛍光波長 455 nm の蛍光強度を 10 QSU (Quinine Sulphate Unit) として, 測定試料それぞれの相対蛍光強度 (RFI : Relative Fluorescence Intensity) を計算した。各試料は 1 試料につき 2 回の測定を行い, その平均値として表した。

河川水試料の 200~700 nm 間の紫外可視スペクトルは, 1.0 cm $\times$ 1.0 cm の石英セルを用いて日立 U-3010 形紫外可視分光光度計により計測した。溶存有機炭素濃度は, GF/F フィルターで濾過した河川水に 1 M 塩酸を加えて pH 2 以下にし, 一定流量の窒素を通気して炭酸塩などの無機態炭素を除去した後, 島津製作所 TOC-V CSH 全有機体炭素計により測定した。栄養塩濃度はブラン・ルーベ社製オートアナライザー AACS II を用いて比色分析法にて分析した。河川水の溶存鉄濃度は,

ICP 発光分光光度計により分析した。河川水の δ D と δ^{18} O は, 2005 年 4 月, 8 月, 12 月に採取した河川水試料について質量分析計により分析した。

4. 結果と考察

4.1 河川水腐植様物質の蛍光スペクトル特性

別寒辺牛川河川水から分離精製したフルボ酸を 10 mg/l に調整した溶液と濾過した河川水の蛍光スペクトルのピーク位置は, 励起波長(Ex.) / 蛍光波長(Em.) = 320 nm/430 nm 付近, 340 nm/460 nm 付近, 250 nm/460 nm 付近に存在し, スペクトル形状がほぼ一致している(図 2)。生成環境が違う琵琶湖水のフルボ酸は, ピーク位置が Ex./Em. = 300 nm/410 nm 付近に見られ, 異なる蛍光スペクトル形状を示していた。このことから, 別寒辺牛川河川水中に検出される腐植物質は, 主にフルボ酸に相当するフルボ酸様物質として存在していることがわかる。

高層湿原の土壌水は蛍光ピークが Ex. 330/Em. 460

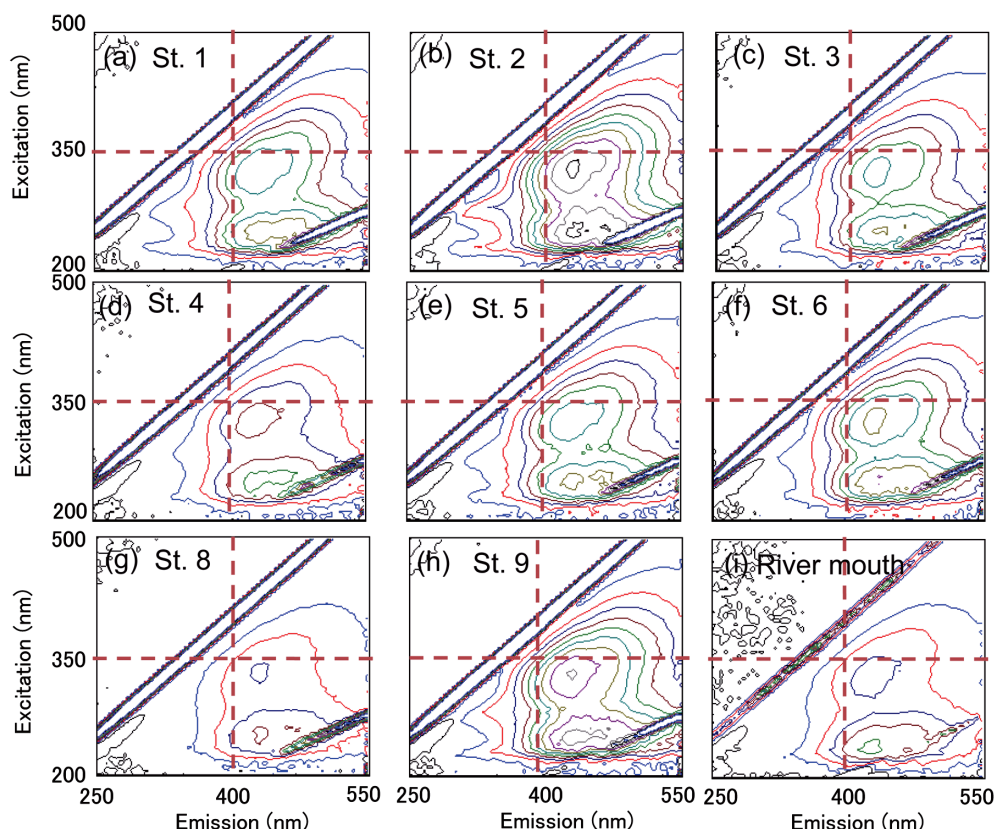


図3：別寒辺牛川河川水の三次元蛍光スペクトル
(a)–(h)は2005年12月1日に採取, (i)は2005年2月16日に採取した試料. すべてのスペクトルの等高線間隔は5.0 QSU.

Figure 3: 3-D EEM spectra of river waters from the Bekanbeushi River System. (a) – (h) 1 December 2005, (i) 16 February 2005. Counter intervals of all spectra are 5.0 QSU.

nm, 中層湿原では Ex. 335/Em. 460 nm, 低層湿原は Ex. 335/Em. 430 nm と, 高層湿原水のピーク位置がより高波長であり, スペクトル形状に差が認められた (図2). また, 河川水と低層湿原水のスペクトル形状が似ていることから, 河川水のフルボ酸様物質の大部分が低層湿原に起因していると考えられる.

図3には2005年12月に採取した8地点の河川水とともに, 2005年2月の別寒辺牛川河口域河川水の三次元蛍光スペクトルを示した. 河川水試料については, 蛍光ピークがブロードなためピーク波長位置に多少ばらつきがあるがスペクトル形状全体として非常に似ている. この結果は, 別寒辺牛川本流と支流の河川水において同様な蛍光スペクトル特性を有するフルボ酸様物質が流域から供給され移行していることが考えられる. 別寒辺牛川支流の上流域地点 (St.7, 8, 9) の河川水に関しては, 下流の測点と比べて三次元蛍光スペクトルに形状の違いは認められなかった.

4.2 別寒辺牛川水系の河川水中溶存成分の濃度変動

4.2.1 フルボ酸様物質

腐植物質濃度と相対蛍光強度には, 正の相関関係が存在することから, 本研究では, フルボ酸様物質の一番明瞭なピーク Ex./Em.=320 nm/430 nm の相対蛍光強度をフルボ酸様物質の濃度指標とした.

フルボ酸様物質の三次元蛍光スペクトルを湿原水と河川水とを比較した結果, 高層湿原水 (278 QSU) > 中間湿原水 (125 QSU) > 低層湿原水 (57 QSU) ≥ 別寒辺牛川河川水 (19~44 QSU, 平均で 30 ± 9 QSU) の順に減少した. 2005年4月14日に St.4 において採取した河川水と近くにある湿原内の表層水に関しては, 三次元蛍光スペクトルの特徴に違いが認められず, 河川水に比べ湿原水が2倍近く高い相対蛍光強度を示した.

別寒辺牛川流域における6測点のフルボ酸様物質の相対蛍光強度 (RFI) は, 2003年~2005年の3年間の観測期間において2月から4月, 7~8月と増加し, 8月から11~12月, 2月に減少する傾向が認められる (図4a). 測定データが欠如している冬場のデータを除く7回の観測結果で比較すると, St.6 > St.1 > St.2 = St.5, St.4 の順に

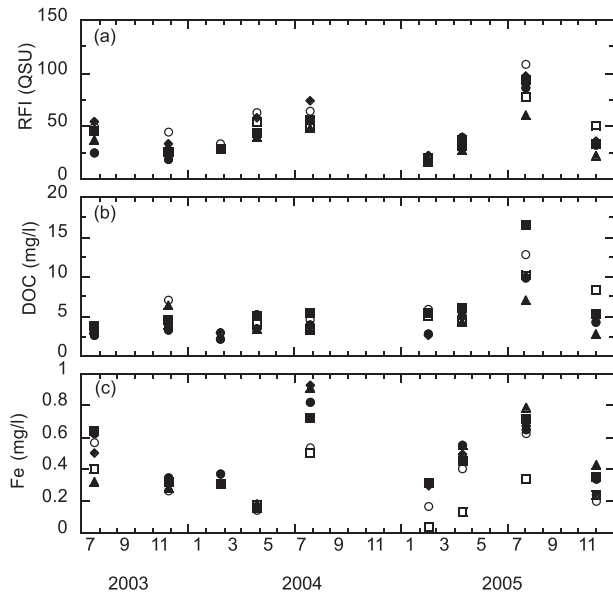


図4：別寒辺牛河川水中のフルボ様物質の相対蛍光強度(a)，溶存有機炭素濃度(b)と溶存鉄濃度(c)の時系列変動
○ St.1, □ St.2, ● St.3, ▲ St.4, ■ St.5, ◆ St.6.
Figure 4: Temporal variations of relative fluorescence intensity (RFI) of fulvic-like materials detected at Ex./E_m = 320/430 nm (a), DOC concentration (b), and dissolved iron concentration (c) of river waters from the Bekanabeushi River System. The symbols indicate as follows:
○ St.1, □ St.2, ● St.3, ▲ St.4, ■ St.5, ◆ St.6.

低くなる。支流の St.6 と St.1 が本流に比べて高い値を示す。全体的には試料数は少ないが、上記の様に季節変動を示唆しており、採水地点間の周辺環境の違いを反映している可能性が考えられる。また、流下方向に対して測点を配置した尾幌川 (St.1, St.9)、別寒辺牛川本流 (St.3, St.5)、トライベツ川 (St.4, St.8) では、中・上流域の採水地点に比べ下流域の方が高い値を示した。さらに、2005 年の 8 月の値が 2003 年と 2004 年に比べ 2~3 倍高かった。2005 年 8 月に関しては、採水日前の 7 日間に 133 mm の降水イベントが存在していた。

4.2.2 溶存有機炭素濃度

流域全体の各測点・採水日における溶存有機炭素濃度の変動を図 4b に示す。溶存有機炭素濃度は 2.17~16.5 mgC/l と森林域を流れる河川水に比べると高い濃度レベルである (e.g., Asakawa et al., 2007; Nakagawa et al., 2008; Suzuki et al., 2015)。観測した年により変動はあるが、河川水中の溶存有機炭素濃度はフルボ酸様物質の相対蛍光強度と同様に冬に低く、夏に高い傾向が見られる。また、中・上流域の St.2, 3, 4, 5 に比べ下流域の St.1, 6 の方が高く、2005 年の夏の値が他の年と比べ非常に高い。特に測点間の変動は 7.0~16.5 mgC/l の範囲で変動し、2003 年と 2004 年の夏に比べて大きな変動を示

した。

4.2.3 溶存鉄濃度

河川水中の溶存鉄濃度は 0.034~0.62 mg/l と北海道東部の森林と畑作・酪農地帯を流れる十勝川や石狩川 (長尾, 2011)、世界の河川水の平均濃度 0.04 mg/l (Haese, 2000) に比べると 5~10 倍高い (図 4c)。測点間では、別寒辺牛川本流の St.3 と St.5、さらに支流のチライカリベツ川の測点 6 では St.1 と St.2 に比べて約 2 倍高く、夏場には溶存有機物と同様に夏場に高い季節変動を示した。また、溶存鉄濃度は 2003 年<2005 年<2004 年の順に変動していた。

4.2.4 栄養塩濃度

栄養塩の濃度は表 2 と図 5 に示した。リン酸イオン濃度は冬に低く夏に高い。硝酸イオン濃度は 2004 年と 2005 年 2 月で高く、7~8 月に低い傾向にある。ただし、水平分布において、支流の大別川と尾幌川は平均値として硝酸イオン濃度は 36~47 μ M、リン酸イオン濃度は 1.3 μ M であり、湿原域が広がるチライカリベツ川、別寒辺牛川本流とその上流のトライベツ川の硝酸イオン濃度は 8~15 μ M、リン酸イオンが 0.38~0.62 μ M に比べて高い。一方、アンモニウムイオン濃度は、2005 年 4 月で高い濃度変動を示した。

4.2.5 河川水の酸素・水素同位体比 (δD と $\delta^{18}O$)

別寒辺牛川水系河川水の δD と $\delta^{18}O$ を図 6 に示した。2005 年 4 月と 8 月は δD と $\delta^{18}O$ の傾きが 6.4、2005 年 12 月では 4 月の測定データと直線関係を結ぶと 9.3 と異なる傾きを示した。この結果は、8 月と 12 月で降水の δD と $\delta^{18}O$ が変動したか、あるいは降水と地下水の寄与が異なる可能性が考えられる。

4.3 別寒辺牛川中流~下流域の河川水の特性

2005 年 8 月 3 日にカヌーを用いて別寒辺牛川本流を St.3 から St.5 を通り St.1 まで河川表の溶存成分の特徴を比較した (図 1(b), 表 2)。別寒辺牛川本流 St.3 から St.5 を通り St.1 までの河川水に関しては、三次元蛍光スペクトルの形状に違いが認められず、フルボ酸様物質の相対蛍光強度は St.3-0 から St.5-2 まで同程度であり (図 7)、チライカリベツ川と合流後には増加した。溶存有機炭素濃度も同様な変動傾向を示した。溶存鉄濃度は、St.3-0 から St.5-4 間で 0.68~0.89 mg/l と比較的高い濃度で変動し、支流の大別川の St.1-0 では 0.38 mg/l と約 1/2 の低い濃度であった。

表 2: 河川水の栄養塩データと蛍光特性, 吸光度, DOC と鉄濃度, 酸素・水素同位対比

Table 2: Nutrient concentration, RFI of fulvic-like materials, absorbance at 280 nm, DOC and iron concentrations and water isotope composition (δD , $\delta^{18}O$) in river waters

測点	河川	採取日	NO ₃ +NO ₂ (μM)	NO ₃ (μM)	NO ₂ (μM)	NH ₄ (μM)	Si (μM)	PO ₄ (μM)	Ex320 nm/Em430 nm RFI(QSU)	吸光度 280 nm	DOC 濃度 (mgC/l)	鉄 (mg/l)	$\delta^{18}O$ (‰) VSMOW	δD (‰) VSMOW	d-excess
St.1	大別川	2003. 7. 24	50.40	50.06	0.340	2.845	410.183	1.540	48.7	0.101	2.62	0.57	...	...	...
St.2	尾幌川	2003. 7. 24	31.80	31.52	0.280	1.935	...	1.220	45.2	0.104	3.52	0.41	...	...	...
St.3	別寒辺牛川	2003. 7. 24	14.10	13.76	0.340	1.780	616.43	0.620	25.5	0.098	2.65	0.63	...	...	...
St.4	トライベツ川	2003. 7. 24	9.53	8.98	0.550	0.530	672.65	0.520	37.4	0.092	3.28	0.32	...	...	...
St.5	別寒辺牛川	2003. 7. 24	37.40	37.09	0.310	1.525	678.75	0.540	46.1	0.112	3.12	0.64	...	...	...
St.6	チライカリベツ川	2003. 7. 24	19.50	19.28	0.220	1.030	214.76	0.350	54.2	0.123	3.71	0.50	...	...	...
St.1	大別川	2003.11.27	54.20	53.67	0.530	...	...	1.710	43.8	0.203	7.10	0.26	...	...	...
St.2	尾幌川	2003.11.27	40.40	39.92	0.480	1.275	350.40	1.620	25.4	0.115	4.00	0.32	...	...	...
St.3	別寒辺牛川	2003.11.27	11.60	11.43	0.170	1.015	222.62	0.410	18.5	0.082	3.34	0.34	...	...	...
St.4	トライベツ川	2003.11.27	9.31	9.12	0.190	1.585	...	0.260	30.7	0.140	6.33	0.28	...	...	...
St.5	別寒辺牛川	2003.11.27	13.30	13.13	0.170	1.220	209.04	0.400	25.9	0.120	3.88	0.32	...	...	...
St.6	チライカリベツ川	2003.11.27	13.00	12.79	0.210	6.715	243.83	0.250	32.9	0.121	4.52	0.32	...	...	...
St.1	大別川	2004. 2. 25	57.50	57.05	0.450	5.110	438.55	0.790	33.5	0.078	2.90	0.31	...	...	...
St.3	別寒辺牛川	2004. 2. 25	18.30	18.11	0.190	...	...	0.310	28.5	0.068	2.17	0.37	...	...	...
St.5	別寒辺牛川	2004. 2. 25	20.20	20.01	0.190	1.335	361.47	0.310	28.1	0.071	2.94	0.31	...	...	...
St.1	大別川	2004. 4. 28	36.10	35.57	0.530	6.905	312.68	1.100	63.0	0.173	5.20	0.14	...	...	...
St.2	尾幌川	2004. 4. 28	29.50	29.29	0.210	7.025	324.95	1.000	53.8	0.103	4.16	0.18	...	...	...
St.3	別寒辺牛川	2004. 4. 28	10.10	9.99	0.110	1.355	456.96	0.310	40.6	0.109	3.44	0.16	...	...	...
St.4	トライベツ川	2004. 4. 28	6.69	6.58	0.110	5.010	...	0.280	39.4	0.107	3.47	0.18	...	...	...
St.5	別寒辺牛川	2004. 4. 28	10.80	10.56	0.240	0.805	283.67	0.380	43.2	0.118	3.46	0.16	...	...	...
St.6	チライカリベツ川	2004. 4. 28	10.80	10.60	0.200	2.370	...	0.350	57.8	0.151	5.04	0.16	...	...	...
St.3	別寒辺牛川	2004. 7. 27 朝	17.36	17.11	0.252	1.095	760.80	1.096	36.7	0.107	6.54	0.84	...	...	...
St.3	別寒辺牛川	2004. 7. 27 昼	16.46	16.23	0.231	1.110	779.52	1.018	37.8	0.116	6.12	0.97	...	...	...
St.3	別寒辺牛川	2004. 7. 27 夕	16.21	16.00	0.204	0.930	...	1.052	40.1	0.124	5.79	0.82	...	...	...
St.1	大別川	2004. 7. 28	33.53	32.93	0.597	1.095	610.84	2.412	64.4	0.160	4.53	0.36	...	...	...
St.2	尾幌川	2004. 7. 28	37.13	36.49	0.640	3.695	547.14	1.579	48.1	0.108	3.38	0.50	...	...	...
St.3	別寒辺牛川	2004. 7. 28	15.34	14.99	0.351	1.170	528.96	1.206	55.0	0.135	3.97	0.82	...	...	...
St.4	トライベツ川	2004. 7. 28	10.03	9.84	0.182	0.780	652.72	0.992	47.5	0.117	3.30	0.91	...	...	...
St.5	別寒辺牛川	2004. 7. 28	15.00	14.63	0.367	1.315	584.88	1.242	55.6	0.137	3.82	0.72	...	...	...
St.6	チライカリベツ川	2004. 7. 28	23.04	22.46	0.578	2.070	518.88	0.858	73.7	0.178	5.45	0.93	...	...	...
St.20	高層湿原水	2004. 7. 29	...	...	...	...	...	...	278.4	0.809	36.09	...	...	...	...
St.21	中間湿原水	2004. 7. 29	...	...	...	...	...	...	125.8	0.323	15.15	...	...	...	...
St.22	低層湿原水	2004. 7. 29	...	...	...	...	...	...	57.1	0.214	...	...	...	...	...
St.1	大別川	2005. 2. 15	61.35	61.12	0.231	2.250	596.01	0.910	20.1	0.028	5.86	0.16	...	...	...
St.2	尾幌川	2005. 2. 16	48.58	48.36	0.219	5.550	486.36	0.788	19.7	0.019	5.16	0.03	...	...	...
St.3	別寒辺牛川	2005. 2. 15	19.39	18.86	0.527	1.390	802.10	0.376	16.6	0.036	2.78	0.31	...	...	...
St.5	別寒辺牛川	2005. 2. 15	19.52	19.37	0.151	1.000	797.94	0.385	16.1	0.033	2.55	0.31	...	...	...
St.6	チライカリベツ川	2005. 2. 16	49.06	48.88	0.180	1.370	710.50	0.228	22.3	0.029	5.36	0.30	...	...	...
河口	別寒辺牛川	2005. 2. 16	18.72	18.61	0.112	2.810	632.78	0.311	15.8	0.030	3.64	0.09	...	...	...
St.1	大別川	2005. 4. 14	45.17	44.66	0.507	7.480	326.51	1.226	39.3	0.137	5.68	0.40	-9.96	-66.7	13.0
St.2	尾幌川	2005. 4. 14	51.46	51.01	0.456	7.670	322.06	1.148	30.6	0.097	4.29	0.13	-10.06	-66.3	14.1
St.3	別寒辺牛川	2005. 4. 14	8.59	7.80	0.791	2.880	436.90	0.584	30.0	0.134	5.11	0.55	-10.33	-68.8	13.9
St.4	トライベツ川	2005. 4. 14	9.27	8.26	1.019	4.160	500.61	0.595	26.9	0.093	4.27	0.55	-10.37	-69.8	13.1
St.4	トライベツ川湿原水	2005. 4. 14	...	...	...	...	...	...	48.2	0.205	9.05	0.44	...	...	...
St.5	別寒辺牛川	2005. 4. 14	10.32	10.03	0.292	2.040	439.12	0.434	36.8	0.138	4.92	0.45	-10.29	-68.8	13.5
St.6	チライカリベツ川	2005. 4. 14	12.04	11.84	0.195	3.420	224.27	0.308	39.8	0.143	6.05	0.49	-9.93	-65.8	13.7
St.1	大別川	2005. 8. 2	8.33	8.04	0.287	1.330	317.00	0.534	107.7	0.379	12.77	0.62	-8.60	-57.9	11.0
St.2	尾幌川	2005. 8. 2	35.86	35.30	0.557	4.470	116.52	1.818	77.4	0.275	10.25	0.34	-8.85	-60.2	10.6
St.3	別寒辺牛川	2005. 8. 2	9.17	8.72	0.453	1.330	366.81	0.632	85.9	0.274	9.83	0.65	-8.87	-59.7	11.3
St.4	トライベツ川	2005. 8. 2	7.66	7.54	0.125	0.810	363.74	0.508	60.0	0.192	7.00	0.79	-8.95	-60.0	11.6
St.5	別寒辺牛川	2005. 8. 2	8.34	8.09	0.251	1.160	278.25	0.574	92.9	0.300	10.08	0.71	-8.76	-59.2	10.9
St.6	チライカリベツ川	2005. 8. 2	1.67	1.43	0.244	0.720	97.45	0.286	97.0	0.495	16.50	0.67	-8.58	-57.7	10.9
St.3-0	別寒辺牛川	2005. 8. 3	11.06	10.76	0.297	1.160	329.91	0.527	84.2	0.245	8.48	0.84	...	...	...
St.3-1	別寒辺牛川	2005. 8. 3	11.22	10.86	0.358	1.860	395.71	0.572	83.4	0.244	9.08	0.80	...	...	...
St.3-2	別寒辺牛川	2005. 8. 3	11.12	10.85	0.274	1.510	359.43	0.593	47.5	0.258	8.84	0.78	...	...	...
St.3-3	別寒辺牛川	2005. 8. 3	10.84	10.58	0.254	0.990	479.02	0.579	85.4	0.256	8.71	0.68	-9.01	-60.8	11.3
St.3-4	別寒辺牛川	2005. 8. 3	10.98	10.62	0.362	0.980	404.94	0.559	85.7	0.254	8.45	0.84	...	...	...
St.3-5	別寒辺牛川	2005. 8. 3	10.71	10.44	0.271	0.900	383.41	0.565	87.1	0.257	7.02	0.85	...	...	...
St.3-6	別寒辺牛川	2005. 8. 3	10.65	10.38	0.271	0.940	348.36	0.636	86.9	0.259	9.08	0.88	-9.03	-60.1	12.2
St.3-7	別寒辺牛川	2005. 8. 3	10.49	10.25	0.238	0.910	472.87	0.601	89.6	0.265	8.87	0.89	...	...	...
St.5-0	別寒辺牛川	2005. 8. 3	10.52	10.19	0.339	1.150	371.11	0.537	89.3	0.273	9.13	0.83	...	...	...
St.5-1	別寒辺牛川	2005. 8. 3	10.17	9.89	0.287	0.930	415.39	0.516	91.5	0.269	9.44	0.87	...	...	...
St.5-2	別寒辺牛川	2005. 8. 3	10.80	10.44	0.362	4.640	458.11	0.717	91.4	0.285	9.55	0.77	-8.95	-60.1	11.5
St.5-3	別寒辺牛川	2005. 8. 3	7.07	6.77	0.301	1.440	300.39	0.476	105.2	0.356	10.38	0.62	...	...	...
St.5-4	別寒辺牛川	2005. 8. 3	6.55	6.13	0.415	1.370	269.09	0.898	106.5	0.356	11.88	0.72	-8.81	-58.7	11.8
St.1-0	大別川	2005. 8. 3	50.22	49.44	0.772	2.800	343.44	1.601	66.4	0.213	7.72	0.38	...	...	...
St.1	大別川	2005.12. 1	28.33	27.98	0.353	3.897	446.14	0.688	33.9	0.137	5.30	0.20	-8.71	-53.8	15.8
St.2	尾幌川	2005.12. 1	94.74	94.10	0.638	14.220	254.20	1.549	50.3	0.196	8.36	0.24	-8.55	-52.9	15.5
St.3	別寒辺牛川	2005.12. 1	21.65	20.84	0.810	1.831	368.76	0.617	31.9	0.126	4.34	0.34	-9.17	-57.3	16.0
St.4	トライベツ川	2005.12. 1	13.11	12.41	0.695	0.644	345.09	0.563	22.3	0.079	2.87	0.43	-9.30	-59.4	15.0
St.5	別寒辺牛川	2005.12. 1	12.39	12.13	0.257	1.558	458.42	0.555	33.5	0.135	4.93	0.35	-9.10	-57.1	15.7
St.6	チライカリベツ川	2005.12. 1	14.43	14.16	0.266	0.880	253.43	0.249	36.3	0.131	5.24	0.24	-8.92	-56.8	14.6
St.7	トライベツ川	2005.12. 1	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	-9.25	-60.4	13.6
St.8	トライベツ川	2005.12. 1	15.79	14.90	0.888	0.805	401.61	0.511	15.3	0.062	2.17	0.32	-9.37	-61.2	13.8
St.9	尾幌川	2005.12. 1	78.95	78.13	0.823	11.135	281.37	1.464	44.7	0.144	5.70	0.34	-8.77	-56.1	14.1

注 (…) は欠測である。

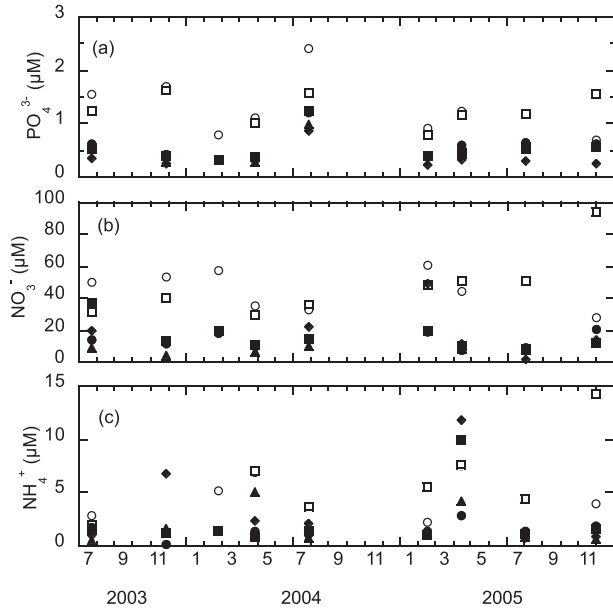


図5：別寒辺牛河川水中のリン酸イオン(a)，硝酸イオン(b)，アンモニウムイオン濃度(c)の時系列変動
○ St.1, □ St.2, ● St.3, ▲ St.4, ■ St.5, ◆ St.6.
Figure 5: Temporal variations of nutrient concentrations of PO_4^{3-} (a), NO_3^- (b) and NH_4^+ (c).
○ St.1, □ St.2, ● St.3, ▲ St.4, ■ St.5, ◆ St.6.

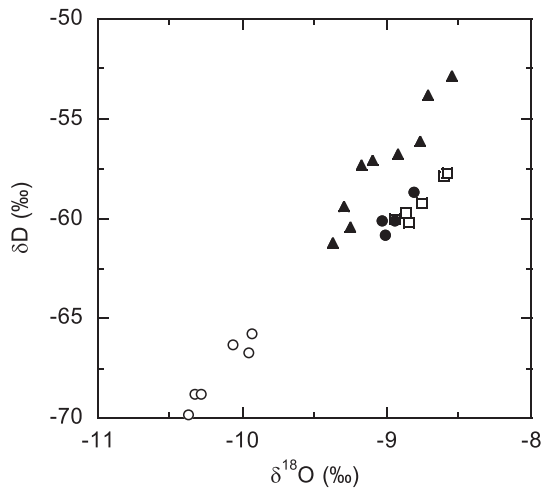


図6：別寒辺牛川水系河川水の δD と $\delta^{18}\text{O}$ との関係
○ 2005年4月14日, ● 2005年8月2日, □ 2005年8月3日, ◆ 2005年12月1日.
Figure 6: Plots of δD - $\delta^{18}\text{O}$ for river waters from the Bekanbeushi River System.
○ 14 April 2005, ● 2 August 2005, □ 3 August 2005, ◆ 1 December 2005.

硝酸イオン濃度は St.3-0 から St.5-2 までは $9.89 \sim 10.9 \mu\text{M}$ とほぼ一定値だが、St.5-3, 5-4 ではそれぞれ $6.13 \mu\text{M}$ と $6.66 \mu\text{M}$ と約 1/2 に減少した。一方、St.1-0 の大別川では $49.4 \mu\text{M}$ と高い値を示した。リン酸濃度は St.5-4 を除くと硝酸イオンとほぼ同じ変動傾向を示した。この結果は、湿原域の河川水は栄養塩濃度が低いというこれまでの報告と矛盾してはいない。

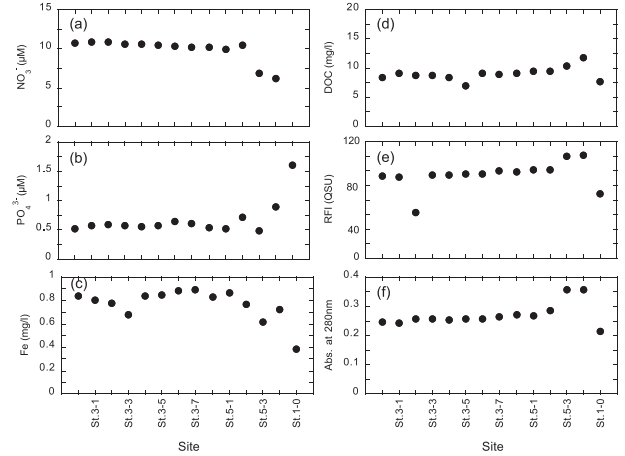


図7：別寒辺牛川中流から下流域の河川水の溶存成分
河川水は2005年8月3日に St.3 から St.5 を通り St.1 までの14地点で採取した。試料採取地点は図1に示した。
Figure 7: Variations of dissolved components in river waters at 14 sites from the middle to lower Bekanbeushi River during transect river research on 3 August 2005. The sampling sites are shown in Figure 1.

測定は St.3-3, 3-7, St.5-2, 5-4 の4測点ではあるが、 $\delta^{18}\text{O}$ は $-8.81 \sim -9.03\text{‰}$ 、 δD は $-58.7 \sim -60.6\text{‰}$ と大きな変動は認められず、同じ水塊が河川の中流から下流にかけて移動していることわかる。

以上の結果より、低層湿地が広がる別寒辺牛川中流から下流において、2005年8月には流域から河川への溶存有機物、フルボ酸様物質と溶存鉄が同様に供給され移行していることが明らかとなった。

4.4 河川における溶存フルボ酸様物質の流出挙動

4.4.1 溶存有機物の特徴

表2に示した各測点毎の溶存有機炭素濃度、紫外280nmの吸光度及びフルボ酸様物質の相対蛍光強度は、いずれも夏場に最大値を示している。別寒辺牛川流域の厚岸町では夏場に降水量が高く（気象庁、2007）、河川流量が増加するため、溶存有機物の河川への供給量が増加することを意味している。腐植物質を構成する構成有機物の基本的な特徴を把握するために、溶存有機炭素濃度、紫外吸光度及びフルボ酸様物質の相対蛍光強度との関係を図8にプロットした。いずれの組み合わせも、相関係数 $0.75 \sim 0.92$ と正の良い相関関係が得られた。このことは、湿原内河川水の溶存有機物の大部分はフルボ酸様物質より構成されていることを示唆している。また、フルボ酸様物質の分光学的な特徴がそれほど大きな変動を示していないため、調査した3年間はほぼ同じような分光学的な特徴を有するフルボ酸様物質が湿原から河川に供給されている。

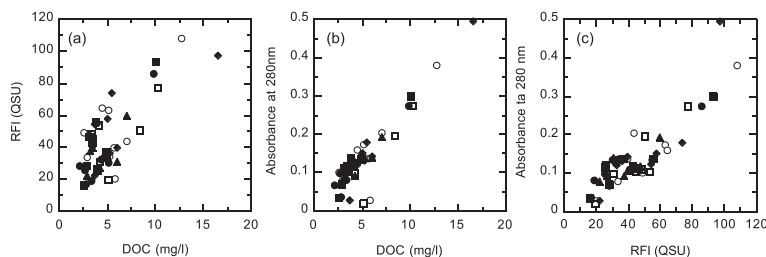


図8：別寒辺牛川水系河川水のフルボ酸様物質の相対蛍光強度（RFI）-溶存有機炭素（DOC）濃度（a）、紫外280 nmの吸光度-DOC濃度（b）、紫外280 nmの吸光度-フルボ酸様物質のRFI（c）の関係
○ St.1, □ St.2, ● St.3, ▲ St.4, ■ St.5, ◆ St.6.

Figure 8: Plots of DOC concentration and spectroscopic parameters (RFI of fulvic-like materials and absorbance at 280 nm) for the river waters from the Bekaubeushi River System. The symbols indicate as follows:

○ St.1, □ St.2, ● St.3, ▲ St.4, ■ St.5, ◆ St.6.

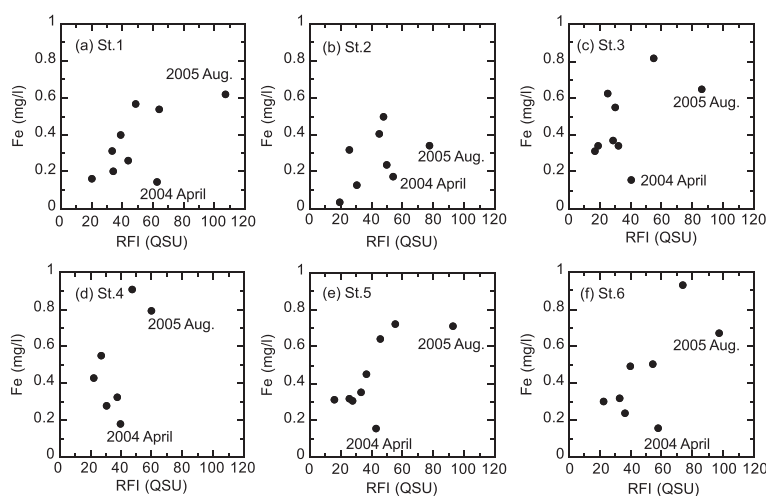


図9：別寒辺牛川水系の6測点で採取した河川水中のフルボ酸様物質の相対蛍光強度と溶存鉄濃度との関係

Figure 9: Plots of dissolved iron concentration as a function of RFI of fulvic-like materials in the river waters from the Bekaubeushi River System.

4.4.2 溶存フルボ酸様物質と溶存鉄との関係

溶存有機炭素濃度と溶存鉄濃度との相関関係は、別寒辺牛湿原の湿原水（谷ほか，1999，2001a），森林の渓流水，ならびに天塩川河川水（Shibata et al., 2004）に関して報告されている。図9では，2003年～2005年の各測点で採取した河川水中の溶存鉄濃度と，鉄との錯形成能を有する溶存フルボ酸様物質の相対蛍光強度をプロットした。全体的にみると，どの測点でもフルボ酸物質の相対蛍光強度と溶存鉄濃度との相関性は高い。St.1, 3, 5, 6で2004年4月の雪解け洪水時期と133 mmの降水が存在した2005年8月を除くと，相関係数はSt.1では0.83, St.2とSt.4で0.61～0.68, St.3で0.79, St.5とSt.6では0.92～0.93であった。

測点毎の回帰直線の傾きは3つのグループに分類できる。グループ1はSt.1の大別川とSt.2の尾幌川，グループ2はSt.3とSt.5の別寒辺牛川，チライカリベツ川，グループ3は別寒辺牛川上流の支流のトライベツ川であ

る。河川流域の環境により鉄濃度との相関性や相関関係の傾きが異なることは，河川流域からの鉄とフルボ酸様有機物の供給量，起源，経路等の違いが反映した結果と考えられる。

図10には，別寒辺牛川のSt.3, St.5における溶存鉄濃度とフルボ酸様物質の相対蛍光強度との関係とともに，溶存有機物の分光学的特徴の関係を示した。2004年雪解け時期と採水前の7日間に降雨が観測された2005年8月の降水イベントを除くと，両者には正の相関関係が存在した。ただし，このように回帰直線より外れたフルボ酸様物質の分光学的特徴は一致していた。このことは，フルボ酸様物質と溶存鉄は親和性が高いが，降水量に依存して河川水位がフルボ酸様物質と溶存鉄濃度の量比を変動させる可能性が示唆された。降雨による湿原域河川の水位変動に伴うフルボ酸様物質と溶存鉄の流出挙動は今後の検討課題である。

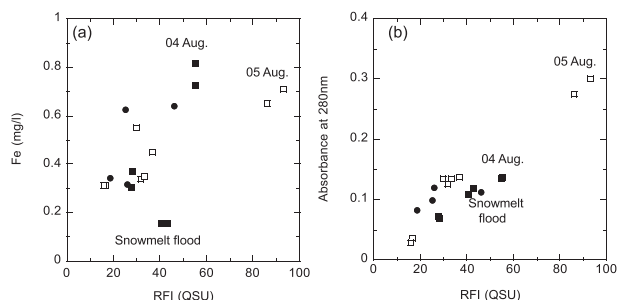


図 10：別寒辺牛河川水のフルボ酸様物質の相対蛍光強度 (RFI) と溶存鉄濃度との関係

河川水は St.3 と St.5 で 2003 年 (●), 2004 年 (■), 2005 年 (□) に採取・分析した測定結果

Figure 10: Relationship between dissolved iron concentration and RFI of fulvic-like materials (a), and absorbance at 280 nm-the RFI from the middle and lower Bekaubeushi River in 2003 (●), 2004 (■), and 2005 (□).

5. まとめ

本研究では、湿原域から沿岸海洋への溶存有機物の移行挙動とともに、沿岸域への溶存鉄の供給プロセスを明らかにするため、北海道東部の別寒辺牛湿原域を流れる別寒辺牛川水系の 6 測点において 2003 年 7 月から 2005 年 12 月の期間で調査を実施した。河川水中のフルボ酸様物質の三次元蛍光スペクトルは、分離精製したフルボ酸溶液のピーク位置とスペクトル形状が似ていた。このことは、流域の違いや季節に関わらず流域の湿原で生成されたフルボ酸様物質が流域から河川水へ供給されていることが示唆している。また、フルボ酸様物質の相対蛍光強度は、2 月から 4 月、8 月と増加傾向を示し、8 月からは減少傾向を示した。観測した 2003～2005 年で同様の変動傾向を示したことから、別寒辺牛川水系河川水においてフルボ酸様物質の河川への供給量が季節変動していることが明らかとなった。河川水の溶存鉄濃度は、溶存フルボ酸様物質と同様な変動傾向を示し、正の相関関係が存在した。湛水状態にある湿原土壌から溶出した腐植物質と溶存鉄が、夏場の降雨時に湿原内の地下水位が上昇し、湿原水が河川へ流入する過程が支配的であると考えられる。ただし、雪解け洪水時と夏の降雨による河川の高水位は、低水位時の溶存鉄とフルボ酸様物質の濃度比に比べて、より多くのフルボ酸様物質が供給されることが示唆される。これは、湿原の流出域の違い、あるいは溶出する深度が異なる可能性が考えられる。

謝辞

別寒辺牛河川調査のサポートや別寒辺牛湿原内の調査に同行して下さった厚岸町水鳥観察館の渋谷辰生専門員

に感謝いたします。河川水の鉄濃度測定では、北海道大学大学院地球環境科学研究院の豊田和弘准教授に、水素と酸素同位体比の測定では北海道大学低温科学研究所の中塚武准教授（現在、総合地球環境学研究所教授）にお世話になった。本研究の一部は、科学研究費基盤研究 B (15310002) と平成 15～17 年度厚岸湖・別寒辺牛湿原学術研究奨励補助研究予算により実施された。感謝いたします。

参考文献

- 厚岸町教育委員会 (2001) 別寒辺牛湿原調査報告書。厚岸印刷, 139pp.
- Asakawa, D., H. Mochizuki, Y. Yanagi and N. Fujitake (2007) Characterization of hydrophobic acid fractions in water-soluble organic matter in Dystric Cambisol and in a stream in a small forested watershed: seasonal and vertical variations in chemical properties. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **53**, 551-561.
- Coble, P. G. (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.*, **51**, 325-346.
- Haese, R. R. (2000) The reactivity of iron. In: *Marine Geochemistry* (eds. H. D. Schulz and M. Zabel): 233-262, Springer, Berlin.
- Hayakawa, A., M. Shimizu, K. P. Woli, K. Kuramochi and R. Hatano (2006) Evaluating stream water quality through land use analysis in two grassland catchment: impact of wetlands on stream nitrogen concentration. *J. Environ. Qual.*, **35**, 617-627.
- 石渡良志, 米林甲陽, 宮島徹 (2008) 環境中の腐植物質：その特徴と研究法。三共出版, 東京, p.291.
- 気象庁 (2007) 過去の気象データ検索。http://www.data.jma.go.jp (2007.12.1 参照)
- 向井宏 (2012) 別寒辺牛川における森と海との関わり。森と海をむすぶ川—沿岸域再生のために (京都大学フィールド科学教育研究センター編)：22-47, 京都大学学術出版会, 京都。
- 長尾誠也 (2011) 河川水の DOM の特徴と生元素の運搬機構。溶存有機物の動態と機能—土壌-河川-海洋を結んで—：119-144, 日本土壌肥科学会編, 博友社。
- Nagao, S., T. Aramaki, O. Seki, M. Uchida and Y. Shibata (2010) Carbon isotopes and lignin composition of POC in a small river in Bekaubeushi Moor, northern Japan. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, **268**, 1098-1101.
- 長尾誠也 (1997) 三次元分光蛍光光度計による天然水腐植物質の蛍光特性の直接測定法。分析化学, **46**, 335-342.
- 長尾誠也, 寺島元基, 関宰, 川東正幸, 児玉宏樹, V. I. Kim, V. P. Shesterkin, S. I. Leveshina and A. N. Makinov (2012) 河川・汽水域における溶存鉄の挙動。海洋と生物, **34**, 42-48.

- Nagao, S., B. Yan, V. I. Kim, V. P. Shesterkin, S. I. Leveshina, M. Yoh, T. Suzuki, H. Kodama, M. Terashima, O. Seki and A. N. Makhinov (2015) Water chemistry of the middle Amur River. In: *Environmental Change and the Social Response in the Amur River Basin* (eds. S. Haruyama and T. Shiraiwa): 105-127, Springer, Tokyo.
- Nakagawa, Y., H. Shibata, F. Sato and K. Sasa (2008) Riparian control on NO_3^- , DOC, and dissolved Fe concentrations in mountainous streams, northern Japan. *Limnol.*, **9**, 195-206.
- Sensi, N., T. M. Miano, M. R. Provenzano and G. Brunett (1991) Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Sci.*, **152**, 259-271.
- Shibata, H., E. Konohira, F. Satoh and K. Sasa (2004) Export of dissolved iron and the related solutes from terrestrial to stream ecosystems in northern part of Hokkaido, Japan. In: Report on Amur-Okhotsk Project, **2**, 87-92, Res. Inst. Humanity and Nature, Kyoto.
- Stevenson, F. J. and A. Fitch (1986) Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In: Interactions of Soil Minerals with Natural Organics and Microbes. *Soil Science Society of America (SSSA) Special Publication No. 17* (eds. P. M. Huang and M. Schnitzer): 29-58, SSSA, Inc, Madison.
- Suzuki, T., S. Nagao, M. Horiuchi, N. Maie, M. Yamamoto and K. Nakamura (2015) Characteristics and behavior of dissolved organic matter in the Kumaki River, Noto Peninsula, Japan. *Limnol.*, **16**, 55-68.
- 谷昌幸, 近藤鍊三, 筒木潔 (1999) 十勝太平洋沿岸泥炭地における湖沼・河川の水質特性. 水環境学会誌, **22**, 232-237.
- 谷昌幸, 近藤鍊三, 筒木潔 (2001a) 泥炭地水中の溶存有機物と溶存鉄との相互作用. 日本土壤肥科学雑誌, **72**, 348-356.
- 谷昌幸, 近藤鍊三, 筒木潔 (2001b) 泥炭土における鉄の形態および分解度指標との関係. 土壤肥科学雑誌, **72**, 180-188.
- 辻井達一, 橘ヒサ子 (2002) 北海道の湿原. 北海道大学図書刊行会, 札幌, 304pp.
- Thurman, E. M. and R. L. Malcolm (1981) Perspective isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463-466.
- Thurman, E. M. (1985) Organic Geochemistry of Natural Waters. Martinus, Nijhoff/Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, 497pp.
- 楊宗興 (2012) 陸面における溶存鉄の溶出・流出. 海洋と生物, **34**, 49-58.