

平成30年6月14日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B) (特設分野研究)

研究期間：2015～2017

課題番号：15KT0022

研究課題名(和文) 持続可能な養殖漁業を支える森から海への有機物と微量必須金属の輸送メカニズム

研究課題名(英文) Transportation mechanism of organic matter and trace metals from forest to coastal area for sustainable aquaculture

研究代表者

渡部 徹 (WATANABE, Toru)

山形大学・農学部・教授

研究者番号：10302192

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：森林、農地、都市など土地利用が異なることで溶存微量金属の負荷量が変化し、特に水田や都市部からの微量金属負荷が高い値を示した。集水域における人間活動も、森林などともに、沿岸域に供給される微量金属の発生源として重要であることが分かった。この微量金属の輸送に関わる有機物について、森林と農地からの土壌有機物の塩分濃度上昇による量的・質的变化を調べ、森林の樹種や農地の作物種に依存することを明らかにした。沿岸域に到達する直前の汽水域では、凝集に伴う金属の挙動が(Fe)、(Mn)、(Al、V)、(Ni、Cu、Zn)の4類型に分類され、特に鉄は懸濁態や凝集体が存在すると不溶態になりやすいことが分かった。

研究成果の概要(英文)：Load of dissolved trace metals was dependent on land use such as forest, farmland and urban area. Especially paddy field and urban area showed a high load, indicating that human activities, as well as forest, in terrestrial area are important sources of trace metals supplied to coastal area. As organic matters playing an important role in transportation of trace metals, quantitative and qualitative changes of soil organic matters collected in forest and farmland, which can happen during the transportation due to increase of salinity, were investigated. The result demonstrates the changes were affected by species of tree and crop. In estuaries, flocculation of organic matter makes metals insolubilized. We revealed that behavior of metals there can be categorized into four types: (Fe), (Mn), (Al, V) and (Ni, Cu, Zn) and that iron becomes insolubilized most significantly in the presence of suspended solids and aggregates.

研究分野：水環境工学

キーワード：有機物 微量必須金属 森から海への輸送 森林 農地 フミン物質 汽水域 凝集沈殿

1. 研究開始当初の背景

森林から河川を経て供給される栄養分は、沿岸域生物のバイオマスと生態系バランスを決定づける極めて重要な環境因子の1つであり、持続可能な沿岸域養殖漁業を担保するためには、沿岸域へ供給される栄養分を、質と量の両面において適正に保っていくことが必要不可欠である。現在、多くの森林や流域河川において、治水・利水設備や現代的生活施設の整備、宅地造成等の開発がなされ、その結果として、沿岸域に供給される栄養分の量と質は人為的な影響を受けている。そのような中、各種供給源から河川・沿岸域へと流入する有機物・微量必須金属の特性を理解することは、将来、持続可能な流域管理を実現する上で欠かせない課題である。

生物生産に必要な栄養分は、窒素・リン等の主栄養素と、鉄、銅、亜鉛等の微量必須栄養素、その他生物に利用可能な有機物とその成分として挙げられる。特に鉄については、微量必須栄養素でありながら、生物生産性と生態系の構成に対する高い重要性が指摘されている。また、環境中における鉄の挙動は、有機物の濃度と錯形成能に対して敏感である。さらに、一次生産者の鉄利用性を評価する上では、供給量のみならず、有機物との反応系の中での鉄の物理化学的形態の変化を評価する必要があることがこれまでに示されている。しかしながら、有機物の物理化学的特性、及び鉄等の微量必須金属に関する研究報告は少なく、陸域由来有機物質や微量必須金属がどのようなプロセスを経て沿岸域まで到達し、沿岸域の生物生産性にどのように貢献しているのか、十分な情報が得られていない。

2. 研究の目的

本研究では、生物生産性が高い沿岸域を将来にわたり永続的に保全・創出していくため、森林等の各種供給源から河川・海域への有機物・微量必須金属の供給について、質と量の両面から解析を行い、土地利用形態が物質輸送と沿岸域生産性に果たす役割を解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 志津川湾と流入河川での鉄の動態

宮城県南三陸町志津川湾とその流入河川および集水域の森林・農耕地において鉄動態に関する野外調査を実施した。湾内ならびに主要流入河川(八幡川・折立川・水尻川)、浄化槽排水、井戸水から水試料を採取した。また、森林および農耕地において土壌を採取し、人工雨水によって土壌から溶出する溶出液を採取した。これらの水試料について、溶存態鉄濃度(ICP-MS)や全有機炭素濃度(TOC計)、紫外・可視吸光度分析(UV-VIS分光計)、蛍光光度分析(蛍光光度計)などに関する水質分析を実施した。また、土壌試料の炭素・窒素含有量分析(元素分析計)を行った。

(2) 鉄の酸化動態

南三陸町志津川湾流域において鉄の酸化動態をケミルミネセンス法により調べた。水試料は志津川湾と流入河川より採取し、第一鉄を添加した後の第一鉄濃度の減衰挙動をルミノール反応により測定し、第一鉄の速度を測定した。また、外来性ならび自生に溶存有機物の割合を測定するため、全有機炭素濃度分析、蛍光分析ならびに吸光度分析を実施した。

(3) 土地被覆が溶存微量金属負荷に及ぼす影響

三陸や関東近郊の複数河川を対象として、土地被覆が溶存微量金属負荷に及ぼす影響についての調査を実施した。具体的には、土地利用被覆の異なる河川上流、中流、下流域において、水試料を採取し、微量金属濃度(主として鉄濃度)、有機物濃度等それぞれICP-MSやTOC計を用いて測定した。また、GISデータを用いた土地被覆解析を実施した。各土地利用からの原単位は、下流域での負荷量(流量と微量金属濃度の積)、ならびに土地被覆面積を用いた重回帰分析により算出した。

(4) 土壌由来有機物の河口域における不溶化の特性

森林および農地土壌から溶出する有機物自然由来の有機物の発生源としての森林と農地の土壌を対象に、土壌からの有機物溶出液と海水の混合実験を行い、河口域において生じる塩濃度上昇に伴う土壌由来の有機物の不溶化に関する質的・量的な変化を調べた。

(5) 河川水中成分の流下時の遷移と河口域における不溶化の特性

河川流下時の変化に関して、熊本県白河の中流域から沿岸域までを調査した。汽水域の到達する直近の河川水を対象に、河川水中の物質の沈殿・不溶化の特性を調べた。

4. 研究成果

(1) 志津川湾と流入河川での鉄の動態

溶存態鉄は、八幡川・折立川・水尻川の3河川において数nMから数百nMの濃度範囲で存在し、浄化槽排水や田面水中では、河川より高濃度の溶存鉄が存在した。このことから、浄化槽排水や田面水などを含む人為起源からの鉄供給により、河川ならびに下流で溶存態鉄濃度が上昇している可能性が示唆された。季節変動については、特に春に溶存態鉄濃度が高く、雪解けの影響が推察された。河川水中での溶存態鉄濃度と溶存態有機物の芳香族性の間に正の相関関係がみられたことから、河川水中に含まれる芳香族性の高い有機物が多く鉄と錯形成することにより溶存態鉄濃度を高めていることが推察された。各種土壌からの鉄の溶出実験について、

針葉樹土壌からは比較的高濃度で溶存鉄(DFe)と溶存炭素(DOC)が溶出した。Fe/DOC比(溶出した単位DOC当たりの鉄の量)は、腐植物質等の有機物量と有機物に錯形成している鉄量の比率をあらわすが、このFe/DOC比は土壌のC/N比と負の相関を示した。土壌のC/N比は、有機物の分解程度を示す。すなわち、有機物の分解が進んだ土壌ほどC/N比が低く、有機物の分解程度が鉄との錯形成に影響を及ぼすことが示唆された。

土壌からの有機物の溶出については、ほとんどの地点で浅い層の溶存有機物濃度が深い土壌よりも高く、表層土壌が河川への有機物供給に大きく貢献することが分かった(図1)。一方、鉄の溶出については、森林土壌よりも耕作地からの溶出量が大きくなる傾向にあった。

吸光度ならびに蛍光度分析からは、鉄の錯形成にかかわる酸性官能基に富む有機物が針葉樹林や農耕地から多く溶出することが分かった。

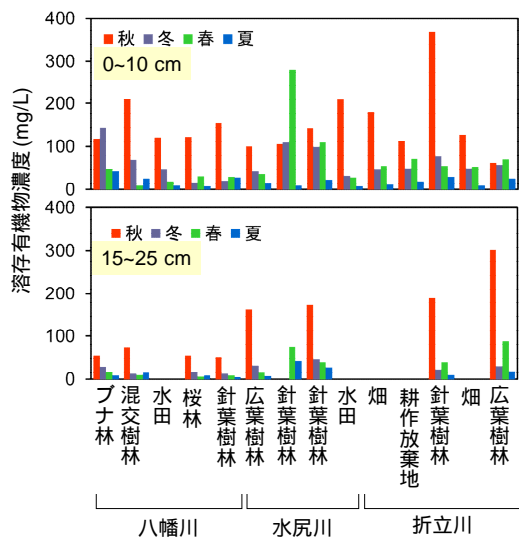


図1. 土地別の土壌からの溶出有機物濃度

(2) 鉄の酸化動態

第一鉄酸化反応における外来性ならび自生の溶存有機物の重要性に関する研究では、淡水域と異なり沿岸域では微細藻類が生産する自生有機物が鉄の酸化反応を減速させる作用があった。このことは、藻類由来有機物は鉄の生物利用性を高めていることを示している。

(3) 土地被覆が溶存微量金属負荷に及ぼす影響

流域土地利用と下流域への微量金属輸送の関係性を明らかにするため、三陸の複数河川を対象として、土地被覆が溶存微量金属負荷に及ぼす影響について検討した。その結果、森林植生、農地、都市など土地利用が異なることで、負荷量が変化し、特に水田や都市部

からの微量金属負荷が高い値を示した(図2)。これは、森林などの自然由来のみならず、集水域の人間活動が微量金属負荷に影響を及ぼすことを示している。一方、相模川水系では下水処理などの人為的負荷の影響を受ける水域において、微量金属の生物利用性が低下した。すなわち、微量金属の環境動態や下流域への供給という観点では、負荷量と同時に化学種も考慮する必要があることを示している。

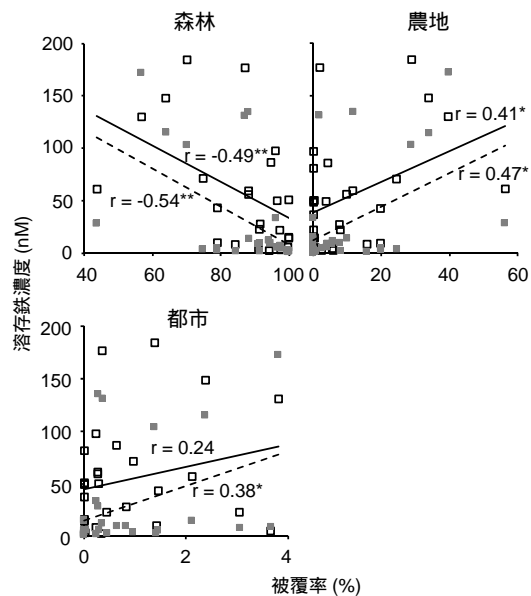


図2. 集水域の土地利用被覆率と河川水の溶存鉄濃度の関係

(4) 土壌由来有機物の河口域における不溶化の特性

様々な植生(ブナ林, 混交林, スギ林, ジャガイモ畑, とうもろこし畑, 大豆畑, 牧草地, 水田)が発達した土壌から、人工雨水によって有機物を溶出させ、人工海水と混合することによって、河口域において生じる有機物の不溶化の特性を調べた。不溶化された有機物の割合は、多いものであっても37%であり、不溶化が認められなかったものもあった。また、鉄を添加して海水混合実験を行ったところ、 μM レベルの鉄によって有機物の不溶化が促進されることが分かった(図3)。具体的には、スギ林土壌からの溶出液に対し $4\ \mu\text{M}$ の鉄を添加することで、不溶化する有機物の割合は4-5%から11-13%に上昇した。

また、光学的特性(吸光および蛍光)は、海水中に豊富に含まれるMgイオンやCaイオンによる競合的有機物錯体形成の影響を受けるため、解釈が難解になる傾向があったが、分子サイズの指標とされるspectral slopeは、いずれの試料についても海水の混合によって大きくなり、汽水域における分子サイズ観察の有用な指標となり得ることが示された。

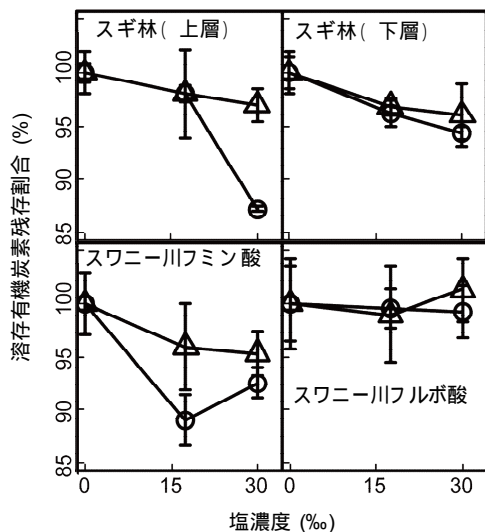


図 3. 海水との混合による有機物の不溶化 (図中の Δ が $4 \mu\text{M}$ の鉄を添加した系, \circ が添加しない系での結果)

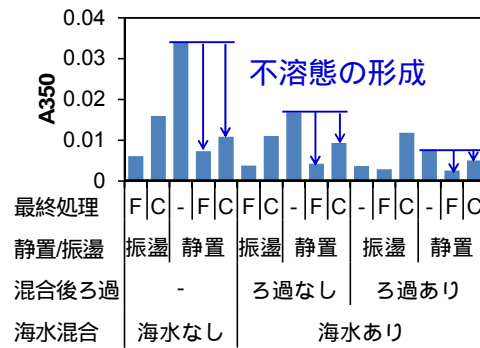
ただし、河口域における有機物濃度減少に関する他の研究では、これより高い有機物の減少率 (e.g., 82%) を示唆しているものもある。これらのことから、河口域における有機物の不溶化は、河川水中における有機物の構成及び鉄濃度に依存すると考えられる。

(5) 河川水中成分の流下時の遷移と河口域における不溶化の特性

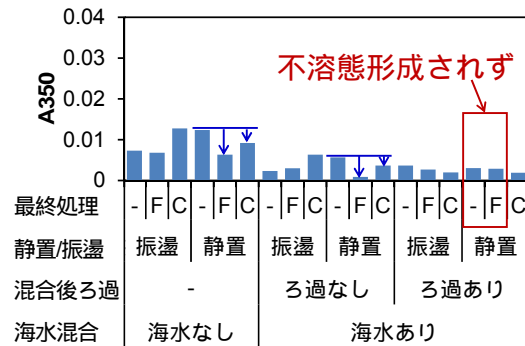
河川を流下していく中で DOC 濃度には増減が見られ、その変化の一部は農地等の人為起源からの流入の影響を示唆するものであった。

汽水域で生じる凝集は、河川淡水域で懸濁態として存在する物質が凝集の主要な因子であり、河川水中で溶解態として存在している有機物がそれに続く因子であった。また、これらの因子が除かれると不溶態がほとんど形成されなくなることが示された。凝集を引き起こす有機物の中では、フミン様有機物のある一部の有機物が、海水混合後の数秒から数分という短時間のうちに凝集を引き起こすことが示唆された。凝集に伴う金属の挙動は(Fe), (Mn), (Al, V), (Ni, Cu, Zn)の4類型に分類された。特に鉄は懸濁態や凝集体が存在すると不溶態になりやすく、また、さらに振盪条件、すなわち粒子同士の衝突が頻繁に生じる場合に不溶態になりやすかった。また、凝集の主因子である河川淡水域で懸濁態として存在する物質が取り除かれると、溶解態として残存する鉄が増えることが示された(図4)。

これらのことは、藻類利用可能な鉄と有機物の沿岸域への供給に関して、森からの供給のみではなく人為起源からの供給の影響も考慮しながら河口付近における状況を把握することも重要であることを示唆している。



(a) 原水ろ過あり



(b) 原水ろ過なし

図 4. 河川・沿岸域における有機物の不溶化への懸濁態および不溶態の影響 (波長 350 nm の吸光度 (A350) を有機物濃度の指標として測定し、最終処理における F と C はそれぞれろ過による不溶態除去と超遠心分離による高密度粒子除去処理を表す)

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計8件)

Susan Praise, Hiroaki Ito, Ying An, Kazuya Watanabe, Toru Watanabe. Dissolved organic matter characteristics along sabo dammed streams based on ultra-violet visible and fluorescence spectral properties. Environmental Monitoring and Assessment, 190, 146, 2018, 査読有
<https://doi.org/10.1007/s10661-018-6518-5>

遠藤雄大, 夏池真史, 宮本真奈美, 吉村千洋, 藤井学, 北上山地水系の冬季における土地被覆の溶存鉄負荷量に対する影響およびその原単位, 土木学会論文集 B1(水工), 74 巻 4 号, I_535-I_540, 2018, 査読有

Lee, Y. P., Fujii, M., Kikuchi, T., Natsuike, M., Ito, H., Watanabe, T., Yoshimura, C. Importance of Allochthonous and Autochthonous Dissolved Organic Matter in Fe(II) Oxidation: A Case Study in Shizugawa Bay Watershed, Japan, Chemosphere, Vol. 180, pp. 221–228, 2017, 査読有

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.008>

Susan Praise, Toru Watanabe, Kazuya Watanabe, Hiroaki Ito, Hiroshi Okubo. Impact of closed sabo dams on manganese concentration change in mountainous streams. *International Journal of River Basin Management*, Vol.15, No.1, pp.61-68, 2017, 査読有
<https://doi.org/10.1080/15715124.2016.1209510>

和田光央, 藤井学, 都市・自然河川ならびに下水処理水中における微量金属スペーシエーション: 相模川流域での事例研究, *土木学会論文集 G(環境)*, 73 巻 7 号, III_17-III_27, 2017, 査読有
https://doi.org/10.2208/jscej.73.III_17

夏池真史, 菊地哲郎, Lee Ying Ping, 伊藤紘晃, 藤井学, 吉村千洋, 渡部徹, 自然水中における鉄の化学種と生物利用性 - 鉄と有機物の動態からみる森・川・海のつながり -, *水環境学会誌*, Vol.39, No.6, pp.197-210, 2016, 査読有
<https://doi.org/10.2965/jsw.39.197>

櫻庭敬之, 伊藤紘晃, 藤井学, Lee Ying Ping, 梶原晶彦, 吉村千洋, 渡部徹, 各種森林及び農耕地から供給される有機鉄の特性比較分析 *土木学会論文集 G(環境)*, 71(7), III_287-III_295, 2015, 査読有
https://doi.org/10.2208/jscej.71.III_287

M. FUJII, A. C.Y. YEUNG and T. D. WAITE. Competitive Effects of Calcium and Magnesium Ions on the Photochemical Transformation and Associated Cellular Uptake of Iron by the Freshwater Cyanobacterial Phytoplankton *Microcystis aeruginosa*. *Environmental Science & Technology*, 49(15), 9133-9142, 2015, 査読有
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01583>

[学会発表](計15件)

伊藤紘晃, 鶴巻慎也, 濱武英, 川越保徳, 熊本県白川河口域における有機物と金属の速い不溶化に関する河川水構成物質の特性, 第52回日本水環境学会年会, 北海道札幌市, 2018年3月15-17日

遠藤雄大, 夏池真史, 宮本真奈美, 吉村千洋, 藤井学, 水工北上山地水系の冬季における土地被覆の溶存鉄負荷量に対する影響およびその原単位, 第62回水工学講演会, 岡山県岡山市, 2018年3月5-7日

小山一稀, 西山正晃, 伊藤紘晃, Pham Viet Dung, Praise Susan, 渡部徹, 森林と農地の土壌から抽出した有機物の塩分濃度上昇による量的・質的变化, 平成29年度土木学会東北支部技術研究発表会, 福島県郡山市, 2018年3月3日

小山一稀, Praise Susan, Pham Viet Dung, 伊藤紘晃, 西山正晃, 渡部徹, 森林と農地から抽出した土壌有機物の沿岸域における量的・質的变化, 第23回庄内・社会基盤技術フォーラム, 山形県酒田市, 2018年1月25日

和田光央, 藤井学, 都市・自然河川ならびに下水処理水中における微量金属スペーシエーション: 相模川流域での事例研究, 第54回環境工学研究フォーラム, 岐阜県岐阜市, 2017年11月17-19日

Toru Watanabe, Eikichi Ichihashi, Jian Pu, Hiroaki Ito. Quantitative and qualitative changes of forest soil organic matters expected in estuaries. 7th IWA-ASPIRE Conference 2017, Kuala Lumpur, Malaysia, September 11-14, 2017

市橋永吉, 伊藤紘晃, 浦剣, 渡部徹, 森林土壌に由来する溶存有機物の塩分濃度上昇による量的・質的变化, 平成28年度土木学会東北支部技術研究発表会, 宮城県仙台市, 2017年3月4日

市橋永吉, 伊藤紘晃, 浦剣, 梶原晶彦, 渡部徹, 河口域で予想される森林由来土壌有機物の量的・質的变化, 第22回庄内・社会基盤技術フォーラム, 山形県酒田市, 2017年1月25日

Praise, S., Ito, H., Watanabe, K., Jian, P., Watanabe, T. Manganese concentration and dissolved organic matter composition changes in surface water of mountainous streams with sabo dams. ASLO 2016 Summer Meeting, Santa Fe, New Mexico, USA, June 5-10, 2016

櫻庭敬之, 伊藤紘晃, 藤井学, 渡部徹, 盛岡市森林及び農耕地から供給される有機鉄の季節別特性, 平成27年度土木学会東北支部技術研究発表会, 岩手県盛岡市, 2016年3月5日

櫻庭敬之, 伊藤紘晃, 藤井学, Lee Ying Ping, 梶原晶彦, 吉村千洋, 渡部徹, 各種森林及び農耕地から供給される有機鉄の特性比較分析, 第52回環境工学研究フォーラム, 福島県郡山市, 2015年11月27-29日

櫻庭敬之，伊藤紘晃，片倉一平，工藤れん，田中梨花，渡部徹，河川流下過程を想定したフミン鉄錯体の解離に対する太陽光照射の影響，第 52 回環境工学研究フォーラム，福島県郡山市，2015 年 11 月 27-29 日

T. Sakuraba, H. Ito, T. Kikuchi, M. Fujii, C. Yoshimura, and T. Watanabe, Relation of land cover to elution characteristics of iron and organic matters from soil The 6th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, Beijing, China, September 20-24, 2015

菊地哲郎，藤井学，吉村千洋，自然水および下水処理水中の微量金属の溶解性に及ぼす溶存有機物の分子特性の影響，日本地球化学会第 62 回年会，愛知県名古屋，2015 年 9 月 14-16 日

Y. P. Lee, M. Fujii, C. Yoshimura and T. Kikuchi, Seasonal and Spatial Variation of Dissolved Iron Transformation Kinetics in Freshwater and Treated Municipal Wastewater, International Symposium on Concept and law of green infrastructure in rivers and coasts, Ecology and Civil Engineering Society, Tokyo, Japan, September 13, 2015

Y. Endo, Y. P. Lee, T. Kikuchi, M. Natsuike, M. Fujii, C. Yoshimura, T. Sakuraba, H. Ito and T. Watanabe, Iron transportation from land to ocean and its impact on primary production -To establish a new method for watershed management, International Symposium on Concept and law of green infrastructure in rivers and coasts, Ecology and Civil Engineering Society, Tokyo, Japan, September 13, 2015

Y. P. Lee, M. Fujii, C. Yoshimura and T. Kikuchi, Seasonal and spatial variation of dissolved iron transformation kinetics in the Shizugawa bay and its adjacent rivers, Japan Geoscience Union Meeting 2015, Chiba, Japan, May 24-28, 2015

6 . 研究組織

(1)研究代表者

渡部 徹 (WATANABE, Toru)

山形大学・農学部・教授

研究者番号：10302192

(2)研究分担者

藤井 学 (FUJII, Manabu)

東京工業大学・環境・社会理工学院・特任准教授

研究者番号：30598503

伊藤 紘晃 (ITO, Hiroaki)

熊本大学・くまもと水循環・減災研究教育センター・助教

研究者番号：80637182