涸沼川流域における平水時河川水の懸濁物質による主要元素濃度

蕪木 佐衣子* 世良 耕一郎** 織田 久男***
 川崎 晃*** 末次 忠司† 二村 貴幸†
 田村 憲司†† 東 照雄††

Elemental Concentrations of Suspended Solids during Ordinary Water Discharge in the Hinuma River System

Saeko KABURAGI*, Koichiro SERA**, Hisao ODA***, Akira KAWASAKI***,
 Tadashi SUETSUGI†, Takayuki FUTAMURA†, Kenji TAMURA†† and Teruo HIGASHI††

* Doctoral Program in Agricultural Sciences, University of Tsukuba, Tennodai 1-1-1, Tsukuba City, Ibaraki, Japan

** Cyclotron Research Center, Iwate Medical University, Tomegamori 348-58, Takizawa, Iwate, Japan

*** National Institute for Agro-Environmental Sciences, Kannondai 3-1-3, Tsukuba City, Ibaraki, Japan

† National Institute for Land and Infrastructure Management, Asahi 1, Tsukuba City, Ibaraki, Japan

†† Institute of Applied Biochemistry, University of Tsukuba, Tennodai 1-1-1, Tsukuba City, Ibaraki, Japan

Abstract

Samples of water and suspended solids (SS) collected from the Hinuma river system over one year were analyzed by PIXE (Particle Induced X-ray Emission) to determine elemental concentrations.

The average SS concentrations at the 11 sampling sites ranged from 1.4 to 12.7mg·l⁻¹ during ordinary water discharge. The SS concentrations were the highest in the upstream reaches of the Hinuma River, but were lower from the middle to downstream reaches, suggesting that the SS may have settled to the riverbed. All of the SS samples contained relatively high concentrations of Al, Fe, Ca, K and Mg, suggesting that the SS consist of particles from the earth's crust. Variations in elemental ratios to Al of Na, Mg, K, Ca and Cu in the SS among the sampling sites may have been due to differences in geology, land use, drainage from quarries, or brackishness of the water. Moreover the highest Fe: Al ratio was observed at a site where a large microbial mat had developed; the Cu: Al ratio was remarkably high at another site where intensive pig farming was practiced.

Key words: elemental concentration, Hinuma River, river water, suspended solids, PIXE analysis

1. はじめに

地表の物質移動現象における営力のなかで、最も大きいのは流水の作用である¹⁾。わが国のように、欧米の2～3倍近い降水量がある湿润地域では、河川などの流水の作用が他の営力に比べて支配的である。

河川による物質移動現象には、溶流 (solution)、浮流 (suspension) および掃流 (traction) の3つの様式がある²⁾。溶流は岩石や土壌の可溶成分をイオンの状態で運搬するものであり、浮流と掃流は水の掃流力により土砂礫を運搬するものである。実測例が極めて限定されるが、増水時には、浮流量は溶流量のおよそ6ないし25倍³⁾もあり、また掃流量は浮流量の4%¹⁾程度と報告されている。本研究で対象とした涸沼川中流部の増水時では、掃

流量は浮流量の約1.5%⁴⁾しかなかった。このように、河川による物質移動に占める浮流 (主として懸濁物質の移動に関わる) の割合は大きく、とくに増水時に顕著であるといえる。従って、廃鉱山や農業環境からの重金属の流出現象では、豪雨による短期出水時の懸濁物質についての研究が多く行われてきた⁵⁻⁷⁾。その結果、懸濁物質の濃度と重金属含量との間には、一般的に負の相関が見出されている。涸沼川流域においても、懸濁物質の重金属含量は、増水時より平水時に比較的高い値を示した⁸⁾。つまり、増水時と平水時では、懸濁物質の組成が異なる可能性が考えられる。しかし、平水時の懸濁物質の組成については、窒素、リン、COD、有機物に関する⁹⁻¹²⁾報告はあるが、地殻を構成する主要元素に関する研究はほとんどない。その理由の一つに、平水時の懸濁物質濃度は、

* 筑波大学大学院農学研究科 〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1 (現 独立行政法人農業環境技術研究所)

** 岩手医科大学サイクロトロンセンター 〒020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森348-58

*** 独立行政法人農業環境技術研究所 〒305-0856 茨城県つくば市観音台 3-1-3

† 国土交通省国土技術政策総合研究所 〒305-0804 茨城県つくば市旭 1

†† 筑波大学応用生物化学系 〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1

一般的に数 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下と極めて低く、大量の試料水を用いなければ元素分析に十分な試料量を得るのが困難であることが挙げられる。

この問題を解決できる分析法として、微量の試料中の多くの元素を同時に高感度分析ができる PIXE (Particle Induced X-ray Emission) 分析法¹³⁾がある。筆者らは、既に PIXE を用いて、平水時の河川水 $100\sim 500\text{ml}$ を供試し、その中の懸濁物質による Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu 濃度を定量し、PIXE 分析法の有効性について言及した¹⁴⁾。

以下に詳しく示すように、調査対象とした涸沼川流域では、主な支川の流域の地質および土地利用が異なり、支川の流入が本川の懸濁物質の量と元素組成に及ぼす影響について、支川ごとに検討することが可能であると考えられた。

そこで、本研究では、平水時河川水の懸濁物質による元素濃度を PIXE 分析法により定量し、それに及ぼす地質、土地利用、水質汚濁物質の流入などの影響を明らかにすることを目的とした。

2. 調査対象流域

涸沼川は、茨城県北西部の鶏足山地を源流とし、上流部の笠間盆地、中流部の洪積台地、下流部の沖積平野を流下し、涸沼を介して那珂川河口部を経て太平洋に注ぐ。その河川延長は約 65km 、流域面積は約 459km^2 で茨城県の一級河川である (Fig. 1)。涸沼は、約 8km の感潮部を通じて、日常的に塩水が潮上する汽水湖である。本川上流部の笠間盆地では支川の片庭川および稲田川が流入し、盆地を過ぎた洪積台地では桜川が流入し、下流の沖積平野では涸沼前川が流入する。流域の地質を、Table 1 に示した。本川上流部では、中・古生代の砂岩、泥岩およびチャートなどで構成される^{15,16)}。笠間盆地の標高 100m 付近には、第四紀層からなる成田層群の連続層である砂礫層が分布し¹⁶⁾、標高 $50\sim 60\text{m}$ 付近には、ハロイサイトを主成分とする笠間粘土層¹⁷⁾が分布している。笠間盆地の南側山地は花崗岩類で構成され、山腹には花崗岩の採石場が多数存在する。本川中流部から下流部の常総平野では、沖積層としての関東ロームが分布している。

河川懸濁物質の量と元素組成は、上記の地質に加えて、その周辺の土地利用に大きく影響を受ける。涸沼川流域を本川上流部と支川ごとに分割したサブ流域¹⁸⁾の土地利用面積⁴⁾を Fig. 2 に示した。本川上流部は、ほぼ8割が

Fig. 1 Hinuma River system and locations of sampling sites.

Table 1 Longitudinal distance from shoreline, channel form and geological environment of sampling sites.

Site	Longitudinal distance (km)	Channel form ¹³⁾	Geological environment
St. 1 Headstream	46.4~	Mountain	Sandstone and Mudstone
St. 2 Raceway			
St. 3 Kasama	46.4	Basin	
Tb. 1a R. Kataniwa-a	-	Mountain	
Tb. 1b R. Kataniwa-b	46.3		
Tb. 2 R. Inada	44.7	Basin	Granite
Tb. 3 R. Sakura	31.0	Diluvium	
St. 4 Observatory	28.6		
Tb. 4 R. Hinumamaekawa	19.1		River-mouth
St. 5 Hinumaohasi	16.4		
St. 6 Onukibasi	6.0	Estuary

Fig. 2 Land use and the area of the sub-watershed of the Hinuma River.

山林で、とくに源流部は水源涵養保安林である。片庭川は、山腹に大規模な採石場があり、裸地面積が流域の10%を占めるため、流域面積が 8.4km^2 ととっても小さいが、本川への懸濁物質供給量が多い。稲田川も、稲田石として有名な花崗岩採石場が多数あり、懸濁物質の供給量が多く、本川との合流点には砂州が形成されている。採石は、桜川上流部でも年間 130万 m^3 程度行われている。桜川は流域面積の約25%が水田、畑、果樹園であり、養豚も盛んである。涸沼前川は、支川の中で最も広い流域面積を有し、その50%以上が水田または畑であり、山地の占める割合が少なく市街地が多い。

3. 試料および方法

3.1 試料採取地点および採取方法

採水地点は、本川上流から下流に向けての6地点 (St. 1~St. 6) および主な流入4河川の5地点 (Tb. 1a~Tb. 4) の合計11地点であった (Fig. 1)。採水は、2001年6月から2002年5月まで、72時間以上継続して降水の無かった日を選び、月1~2回程度の頻度で、合計15回行った。なお、採水は、上流から下流の順に8時間以内に行った。また、各採水地点では、水質調査を行い、周囲の地質・土壌、河川底質、水生植物、河岸などの河川環境も合わせて調査した。試料は、河川横断面中央部の表層水を 5l のポリプロピレン製バケツに採取し、約 100ml から 500

ml をポリプロピレン製容器に保存した。これをメンブレンフィルター (Whatman 製 Nuclepore No. 111106, 孔径: $0.2\mu\text{m}$, 厚み: $10\mu\text{m}$, 濾過面積: 11.7cm^2) を用いて減圧濾過し, フィルター上に捕集された懸濁物質を, 95°C で 2 時間乾燥後, 供試試料とした。

3.2 河川流量および一般的水質測定方法

本川上流部の笠間 (St. 3), 中流部の観測施設 (St. 4) ならびに各支川 (Tb. 1b~Tb. 4) の河川流量は, 自記式水位計による 15 分間隔の測定値を用いて, 水位-流量曲線式¹⁹⁾によって算出した。一般的水質として, 採取した水試料の pH, EC および Eh を, それぞれ東亜電波工業社製 HM-11P, CM-11P および RM-20P を用いて現場でただちに測定した。なお, pH メータの校正は調査開始時に現場で行い, 測定精度を常に確認した。

3.3 メンブレンフィルター上に分離捕集した懸濁物質の PIXE による分析

懸濁物質中の Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu の分析は, 日本アイソトープ協会滝沢研究所の仁科記念サイクロトロンセンター (NMCC) の PIXE ライン (ビーム径 3mm , 照射量 $30\mu\text{C}$, 陽子エネルギー 2.9MeV) で行った。試料から発生した X 線を, 低エネルギー用 (吸収体なし) および高エネルギー用 ($300\mu\text{m}$ のマイラー膜を吸収体として使用) の 2 台の Si (Li) 半導体検出器を用いて測定した¹⁴⁾。X 線スペクトルの解析には, SAPIX (Spectrum Analysis for PIXE)²⁰⁾を用いた。X 線スペクトルの自己吸収による減衰を補正するため, PIXE 法で得られた測定値に ICP-AES 分析法との相関により求めた補正係数¹⁴⁾を乗じて分析値とした。

4. 結果および考察

4.1 流量および一般的水質

Table 2 に, 瀬沼川流域における合計 15 回の採水時の, 流量ならびに試料の一般的水質の平均値と標準偏差を, 流下順の地点ごとに示した。なお参考として, 調査期間 (増水時含む) の 1 年間の河川流量の平均値および最小・最大値も合わせて示した。

採水を行った平水時は, 年平均流量の 35 ないし 83% の範囲にあった。本川上流部 (St. 3) の流量 $0.86\text{m}^3\cdot\text{sec}^{-1}$ に対して, 支川の片庭川 (Tb. 1b) および稲田川 (Tb. 2) の流量は 36 ないし 66% 程度であった。本川中流部 (St. 4)

の河川流量 $3.26\text{m}^3\cdot\text{sec}^{-1}$ に対して, 支川の桜川 (Tb. 3) の流量は 26% 程度であった。瀬沼前川 (Tb. 4) の流量は, 本川中流部とほぼ等しく, 本川水質に与える影響が大きいと考えられた。本川下流部 (St. 5) の流量は, St. 4 と Tb. 4 の流量を合計して求め, Table 2 にはその平均値を示した。

一般に, 河川水の pH は, 主に炭酸濃度とその解離により支配され, pH 6.2~7.2 の範囲にある^{21,22)}。しかし, 瀬沼川流域の河川水の pH は, 一部を除き 7.2 より高い値を示した。この理由の一つに, 植物プランクトンの光合成による溶存 CO_2 の消費²³⁾が考えられる。また, 桜川の平均 pH は, 他の地点よりも低い値を示した。その要因として, 流域の畑地土壌粒子の流出に伴う交換性 Al^{3+} および H^+ の増加²¹⁾などが考えられる。さらに, 大貫橋 (St. 6) では, pH の平均値は 8 を超えた。これは, 日常的に海水が潮上する地点であり, 汽水の影響によると考えられる。

EC は, 瀬沼川上流から下流域に向けて, 高くなる傾向を示した。農地や採石場から, 高塩類濃度の水が河川に流入するためと考えられる。なお, 大貫橋では, EC 値が著しく高かった。瀬沼大橋では, 水位が低下する渇水時に, 汽水の影響により高くなった。

Eh は, 源流 (St. 1) で高く, 桜川で低かった。河川水の場合, 溶存酸素は飽和に近い状態であるとされているが²⁴⁾, Eh 値は地点間で異なる値を示した。

懸濁物質 (SS) は, 瀬沼川本川では源流から中流部に向けて濃度が高くなり, 下流部の瀬沼大橋でやや低くなる傾向が示された。瀬沼川下流部では, 流速が遅くなるため粒子が沈降し, SS 濃度が低くなる⁴⁾。しかし, 大貫橋では, 瀬沼湖内で生産された植物プランクトンの増殖のため²⁵⁾, SS 濃度は高い値を示した。ところで, 浮遊物質の環境基準値は $25\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下 (粒径 $1\mu\text{m}$ 以上)²⁶⁾であり, 本研究で用いた $0.2\mu\text{m}$ 以上の懸濁物質濃度とは一概に比較できないものの, 代かき期および春先のプランクトン異常発生時 (赤潮) に採水した 2 つの試料では, 環境基準値を上回る結果が得られた。

4.2 河川水の懸濁物質による主要元素濃度

合計 15 回の採取試料水から分離した懸濁物質 (試料厚 0.02 ないし $0.28\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) では, Al および Fe は全ての試料で定量可能であった。その他の元素では, Na は試料数の 35%, Mg は 76%, K は 95%, Ca は 99%, Ti および

Table 2 Water discharge (W.D.) at sampling time, pH, EC, Eh and concentrations of SS (suspended solids) from water samples and the annual W.D. of each sampling site.*

Site	W. D. ($\text{m}^3\text{sec}^{-1}$)**		W. D. ($\text{m}^3\text{sec}^{-1}$ ***		pH		EC (mS cm^{-1})		Eh (mV)		SS (mg L^{-1})****	
	Mean	(Min - Max)	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
St.1	—	—	—	—	7.08 ± 0.43	—	0.05 ± 0.00	—	512 ± 31	—	1.45 ± 1.20	—
St.2	—	—	—	—	6.94 ± 0.01	—	0.08 ± 0.01	—	471 ± 24	—	2.74 ± 3.03	—
St.3	2.43 (0.06 - 26.89)	—	0.86 ± 0.43	—	7.26 ± 0.21	—	0.14 ± 0.02	—	442 ± 45	—	4.21 ± 2.98	—
Tb.1a	—	—	—	—	7.21 ± 0.24	—	0.37 ± 0.07	—	498 ± 22	—	5.07 ± 6.20	—
Tb.1b	0.69 (0.10 - 18.81)	—	0.57 ± 0.10	—	7.32 ± 0.18	—	0.29 ± 0.03	—	480 ± 21	—	2.94 ± 2.46	—
Tb.2	0.72 (0.01 - 47.99)	—	0.31 ± 0.19	—	7.15 ± 0.03	—	0.14 ± 0.02	—	461 ± 35	—	7.13 ± 6.25	—
Tb.3	1.73 (0.01 - 66.82)	—	0.85 ± 0.43	—	7.03 ± 0.38	—	0.27 ± 0.08	—	426 ± 36	—	7.22 ± 3.40	—
St.4	5.58 (0.67 - 146.9)	—	3.26 ± 2.23	—	7.40 ± 0.54	—	0.21 ± 0.04	—	466 ± 26	—	5.76 ± 2.36	—
Tb.4	4.71 (0.10 - 95.76)	—	3.30 ± 2.23	—	7.38 ± 0.10	—	0.24 ± 0.02	—	438 ± 52	—	7.55 ± 3.55	—
St.5	10.47 (2.77 - 242.1)	—	6.56 ± 4.70	—	7.36 ± 0.45	—	0.44 ± 0.34	—	477 ± 21	—	5.28 ± 2.18	—
St.6	—	—	—	—	8.05 ± 0.20	—	11.93 ± 5.81	—	448 ± 31	—	12.71 ± 6.50	—

* Values for tributaries shaded., ** Annual W.D. data (2001.6.1~2002.5.31), *** Values at each sampling time.,

**** SS: Particles retained on a $0.2\text{-}\mu\text{m}$ pore-size filter.

Table 3 Concentrations of each element of SS from water samples.*

($\mu\text{g L}^{-1}$)

Site	Al		Fe		Ca		K		Mg		Mn		Ti		Na		Cu	
	Mean	± S. D.	Mean	± S. D.	Mean	± S. D.	Mean	± S. D.	Mean	± S. D.	Mean	± S. D.	Mean	± S. D.	Mean	± S. D.	Mean	± S. D.
St. 1	63.4	± 46.9	17	± 14	14	± 12	6.6	± 7.5	1.2	± 2.6	0.5	± 1.0	2.2	± 3.2	tr		0.04	± 0.09
St. 2	116	± 161	101	± 90	18	± 18	16	± 23	7.4	± 14	5.9	± 7.5	4.4	± 7.5	2.4	± 7.2	0.14	± 0.26
St. 3	328	± 347	267	± 152	42	± 19	44	± 51	28	± 24	21	± 12	11	± 13	2.3	± 8.7	0.29	± 0.22
Tb. 1a	524	± 670	186	± 235	32	± 17	187	± 244	86	± 110	6.9	± 9.2	16	± 21	42	± 69	0.13	± 0.19
Tb. 1b	177	± 183	90	± 94	25	± 16	48	± 52	31	± 29	6.2	± 4.4	6.4	± 7.2	10	± 16	0.10	± 0.23
Tb. 2	625	± 608	524	± 303	99	± 88	92	± 90	35	± 40	43	± 25	21	± 19	32	± 37	0.58	± 0.82
Tb. 3	401	± 218	410	± 156	82	± 34	66	± 37	45	± 27	36	± 22	17	± 10	13	± 17	2.02	± 0.80
St. 4	319	± 200	286	± 113	56	± 20	46	± 27	31	± 18	24	± 14	12	± 7.8	8.5	± 13	0.46	± 0.29
Tb. 4	443	± 520	901	± 450	86	± 42	40	± 40	35	± 23	37	± 23	18	± 21	2.9	± 7.7	0.28	± 0.28
St. 5	290	± 141	398	± 126	51	± 13	36	± 16	31	± 19	41	± 24	9.8	± 5.7	9.7	± 15	0.30	± 0.23
St. 6	801	± 466	437	± 231	102	± 40	138	± 73	141	± 55	37	± 24	26	± 18	256	± 190	0.56	± 0.46

* Values for tributaries shaded.

Mnは98%, Cuは60%から定量可能であった。定量下限値は, Naは $3.2\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Mgは $2.4\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Kは $0.9\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Caは $1.4\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Tiは $0.3\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Mnは $0.04\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, Cuは $0.04\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。定量下限以下をゼロとして計算し, Table 3に河川水の懸濁物質による主要元素濃度の平均値と標準偏差を示した。PIXE分析値の補正係数が得られていないSiを除き, 相対量が多い元素から順に地点別に示した。

Table 3に示したように, 涸沼川流域の河川水の懸濁物質による主要元素としてAl, Fe, Ca, K, Mg²⁷⁾がこの順に高い濃度で含まれることから, 懸濁物質は地殻起源の粒子で主に構成されていることが示された。Naは, 検出限界以下の試料が多くあり, とくに懸濁物質濃度が低い源流(St. 1)ではNaを検出できなかった。各元素濃度が最も上昇する区間は, 上流部のSt. 1~St. 3であった。この区間には目立った支川が無いので, 上流部における土地利用の変化は, 河川水の懸濁物質による各元素濃度に大きく影響することが示された。各支川には, 後で示すような特徴的な元素組成がみられたが, 支川の本川への顕著な影響は確認されなかった。

懸濁物質濃度(SS)と変動傾向が類似していた元素は, Al, Ca, K, Mg, Tiであり, とくにSSと河川水のAl濃度には有意な相関関係が認められた。このことから懸濁物質は主に地殻起源の粒子で構成されると考えられた。

Feも地殻起源粒子の主要成分であるが, AlやTiの変動傾向とFeのそれは異なった。とくに涸沼前川(Tb. 4)では, Feが極めて高い値を示した。これは, 後で述べるFeの濃縮作用がある微生物皮膜の剥離と流送によると考えられた。

Naは, 大貫橋(St. 6)で極めて高い値を示した。汽水の影響がある地点では, 懸濁物質にも海水のNa濃度が反映されることが示された。Cuは, 桜川(Tb. 3)で特異的に高い値を示し, 人為的汚染の影響が推定された。

さらに, 人為負荷量が少なく, それに対して自然存在量が極めて高く, 水環境中で地球化学的にも生物化学的にも比較的不活性とされるAl²⁸⁾を指標に用いて, 懸濁物質による各元素濃度の定量値が得られた試料について, Al濃度との濃度比を算出した。そして, 各地点の地形, 地質, 土地利用に示される人為負荷などが, 懸濁物質の元素組成に及ぼす影響について評価した(Fig. 3)。なお, 参考として高梁川⁷⁾ならびに琵琶湖²⁹⁾の値も示した。

Ti/Al比は, 地点間の変動が最も少なかった。Tiも, 地殻起源粒子の指標によく用いられており²⁸⁾, 流域の土地利用などの人為の影響が小さいためと考えられた。

涸沼川源流(St. 1)から笠間(St. 3)の間についてみると, 他の地点と比較して, St. 1ではFe/Alの値が低く, Ti/Al, Cu/Alの値が高かった。導水路(St. 2)では, 源流よりもMg/Al, Ca/Al, Mn/Alの値が高かった。笠間(St. 3)では, 導水路よりもNa/Alの値が低くなり, 逆にMn/Alの値が高くなった。St. 3の河川水の一般的水質をみると, 上流部よりもEC値が高く, Eh値が低く, SS濃度が高いことから(Table 2), 水質が悪化したと考えられる。St. 3では, 底質の有機物がより還元条件下で分解されることにより, 底質のMnが河川水に溶出するためAlに対するMnの濃度比が高くなったと考えた。なお, 本川上流域のK/Alは類似した値を示した。本川上流域では, 土地利用が水源涵養林(St. 1), 水田(St. 2), 市街地(St. 3)と変化するため, 山地斜面の土壌侵食, St. 2付近の集落からの農業排水や生活雑排水の流入, 市街地における公共下水道の整備状況などが変化する。このため, 目立った流入河川が無いにも関わらず, 懸濁物質のAl濃度に対する各元素濃度の比が変化するものと考えられた。

片庭川(Tb. 1a, Tb. 1b)は, 他の支川に比べてAlに対するNa, Mg, Kの濃度比の値が高かった。また, 稲田川(Tb. 2)のMg/Al比は, 他の支川に比べて低かった。片庭川では中〜古生代の堆積岩(粘板岩)が, 稲田川では花崗岩が分布する。それぞれの岩盤湧水中の溶存イオン濃度を凝灰岩のそれと比較すると, 粘板岩(片庭川流域)ではNa⁺(3.1倍), K⁺(1.6倍), Mg²⁺(6.8倍)濃度が高く, 花崗岩(稲田川流域)ではMg²⁺(0.61倍)が濃度が低い³⁰⁾。このことから推定できるように, 本研究の懸濁物質のAl濃度に対する各元素濃度の比に, 地質ごとの特徴が現れたと考えられる。

桜川(Tb. 3)のCu/Al比は著しく高かった。桜川流域には関東ロームが広く分布する。茨城県農業総合センター(平成15年)によれば, 桜川と涸沼川との合流点付近の押辺字では6軒の養豚農家によって, 6,135頭の豚が飼養され, また, 桜川が位置する岩間町の豚の飼養頭数の約半数が, 涸沼川との合流点付近に集中している。養豚飼料には成長促進剤としてCuが添加されているため³¹⁾, 豚ふんのCu含量は高い³²⁾。豚ふんの一部は, この付近で堆肥として農地に施用されているので, Cuを吸着

Fig. 3 Concentration ratios of each element to Al in SS from the Hinuma river system. Values for the Takahashi (Ta)⁷⁾ River and Lake Biwa (Bi)²⁹⁾ shown for comparison.

した土壌粒子の流出により、桜川の Cu/Al 比が高くなったと考えられる。

涸沼前川 (Tb. 4) では、Fe/Al 比が著しく高かった。これは、河岸の浸水植生群落内の底質表面に確認された赤褐色の微生物皮膜が、Fe の濃集作用があるバイオマツト³³⁾であり、これが剥離して河川を流送していたためと考えられた。なお、バイオマツトを形成するバクテリアは、細胞壁の内外に Fe イオンを取り込んで細胞内に沈着させた後、酸化鉄物として Fe(OH)₃ を作ると言われている³³⁾。

涸沼大橋 (St. 5) では、Fe/Al 比が高い値を示した。これは、涸沼前川の流入の影響によると考えられた。大貫橋 (St. 6) では、Na/Al, Mg/Al の値が高く、Ca/Al, Fe/Al, Mn/Al が低い値を示した。これは、汽水の影響と考えられた。

5. ま と め

平水時 (72 時間以上継続して降水の無かった日) の涸沼川流域において、河川水の懸濁物質による元素濃度を定量し、以下のような結論を得た。

1) 本川と支川の合計 11ヶ所の調査地点の懸濁物質濃度の平均値は、1.4~12.7mg・l⁻¹ の範囲にあった。懸濁物質濃度は、本川上流から中流部に向けて上昇するが、下流部では本川よりも懸濁物質濃度が高い支川が流入するにも関わらず、本川の懸濁物質濃度が低下することが明らかとなった。下流部では、懸濁物質が河床に沈降堆積することが示された。

2) 河川水の懸濁物質による主要元素濃度は、PIXE による非破壊の同時多元素分析により効率的に測定できた。

3) 涸沼川流域の懸濁物質は、Al, Fe, Ca, K, Mg をこの順に多く含み、地殻起源の粒子で主に構成されるこ

とが示された。河川水の懸濁物質による元素濃度が最も上昇する区間は、目立った支川が無い本川上流部であった。上流部の土地利用の変化が、河川水の懸濁物質による元素濃度に大きく影響することが示された。

4) Al 濃度に対する各元素濃度の濃度比によれば、Na/Al は海水の影響がある大貫橋 (St. 6) で、K/Al は粘板岩採石場がある片庭川 (Tb. 1ab) で、Fe/Al はバイオマットが確認された涸沼前川 (Tb. 4) で、Cu/Al は養豚業が盛んである桜川 (Tb. 3) で、いずれも特異的に高い値を示した。このように、各元素濃度に加えて、Al 濃度に対する各元素の濃度比を求めることにより、流域の地質あるいは土地利用などの変動要因をより明らかにできることが見出された。

謝 辞

国土交通省河川局防災課 諏訪義雄課長補佐には、調査地点の設定について助言をいただいた。本研究の一部は、財団法人日本科学協会の笹川科学研究助成 (平成14年4月～平成15年2月) によって行われた。

(原稿受付 2003年8月26日)

(原稿受理 2004年1月15日)

参 考 文 献

- 1) 荒巻孚 (1961) 浮流物質に関する河川地理学的研究, 博士学位論文, p. 2, 132.
- 2) 荒巻孚, 高山茂美 (1978) 陸水, 山本莊毅編, pp.163-179, 共立出版.
- 3) 荒巻孚, 澤野亮一 (1957) 荒廃山地が河床堆積物および運搬物質に与える影響, 地評, **30**, 548-563.
- 4) 国土交通省 (2001) 土木研究所資料第3798号涸沼川洪水観測レポート [2] 1990～2000, pp.15-19.
- 5) 森下豊昭, 月本博明 (1996) 渡良瀬川水系における底質, 懸濁物質および河川水中における重金属等の汚染元素の挙動, 環境科学会誌, **9**, 357-368.
- 6) 出口正夫 (1955) 渡良瀬川の鉍毒に関する研究 (第1報) 灌溉水の性質と水稻被害の実体について, 日本土壤肥料学雑誌, **26**, 81-87.
- 7) 寺岡久之 (1984) 高梁川によって河口へ運ばれる浮遊物質質量および元素量, 陸水学雑誌, **45**, 111-115.
- 8) 蕪木佐衣子, 東照雄, 末次忠司, 諏訪義雄, 横山勝英, 平舘治, 田村憲司 (2001) 涸沼川水系の洪水時における懸濁物質の重金属含量, 日本土壤肥料学会講演要旨集, **47**, p.17.
- 9) Fukushima, T., Aizaki, M. and Ebise, S. (1991) Dynamics of particulate matter near the mouth of influx river in Takahamairi Bay of Lake Kasumigaura, with special reference to nitrogen and phosphorous, *Jpn. J. Limnol.*, **52**, 13-26.
- 10) 橘治国 (1993) 森林河川における栄養塩の流出と懸濁物質の役割, 水環境学会誌, **16**, 450-456.
- 11) 海老瀬潜一, 井上隆信 (1993) 河川における懸濁物質の組成, 水環境学会誌, **16**, 469-473.
- 12) 深山貴文, 金子真司 (1997) 山地小流域における浮遊物質組成の変動, 日本林学会論文集, **108**, 401-402.
- 13) 千葉廉 (1984) PIXE による微量元素分析, 日本原子力学会誌, **26**, 827-853.
- 14) 蕪木佐衣子, 世良耕一郎, 織田久男, 川崎晃, 末次忠司, 諏訪義雄, 二村貴幸, 田村憲司, 東照雄 (2003) PIXE 分析法を用いた河川水の溶存および懸濁物質の元素分析, *RADIO-ISOTOPES*, **52**, 81-93.
- 15) 端山好和 (1986) 日本の地質, pp.63-69, 共立出版株式会社.
- 16) 木村計四郎 (1999) 茨城県地学のガイド (改定7版), pp.150-157, コロナ社.
- 17) 楢井久, 古野邦男 (1986) 日本の地質, p.244, 共立出版株式会社.
- 18) 藤田光一, 平舘治, 服部敦, 山内芳郎, 加藤信行 (1999) 水系土砂動態マップの作成と利用—涸沼川と江合川の事例から—, 土木技術資料, **41**, 42-47.
- 19) 国土交通省 (2002) 年間水位・土砂移動量観測業務報告書.
- 20) Sera, K. and Yanagisawa, T. (1992) Bio PIXE at the Takizawa facility (Bio PIXE with a baby cyclotron), *Int. J. PIXE*, **2**, 325-330.
- 21) 川村静雄, 藤井清志 (1999) 水の分析 (第4版), pp.139-143, 化学同人.
- 22) 飯田貞夫 (1997) やさしい陸水学 (改訂版), p.113, 文化書房博文社.
- 23) King, D.L. (1970) The role of carbon in eutrophication, *J. Water Pollution Control Federation*, **42**, 2035-2051.
- 24) 佐藤敦久 (1987) 水環境工学—浮遊物質からみた環境保全—, p.106, 技報堂.
- 25) 横山勝英, 諏訪義雄, 二村貴幸, 谷口丞, 末次忠司 (2002) 涸沼川下流域における土砂・栄養塩動態の特性, 水工学論文集, **46**, 659-664.
- 26) 環境庁 (1971) 環境庁告示第59号, 水質汚濁に係る環境基準について 別表2 生活環境の保全に関する環境基準.
- 27) Alloway, B.J. (1995) Heavy metals in soils (second edition), pp.38-57, Blackie academic and professional.
- 28) Brewer, P.G., Nozaki, Y., Spencer, D.W. and Fleer, A.P. (1980) Sediment trap experiments in the deep North Atlantic: Isotopic and elemental fluxes, *J. Marine Research*, **38**, 703-728.
- 29) 杉山雅人 (1996) 水中懸濁物質の多元素同時定量, 分析化学, **45**, 667-675.
- 30) 関陽児, 金井豊, 上岡晃, 月村勝宏, 濱崎聡志, 中嶋輝允 (1999) 採石場の湧水からみた地質と地下水質の関係—八溝山地周辺の例—, 地質調査所月報, **50**, 683-697.
- 31) 農林水産省 (1990) 家畜系における微量元素 (特に銅) の動態と意義, 微量元素・化学物質と農業生態系, p.235, 養賢堂, 東京.
- 32) 磯部等, 関本均 (1999) 栃木県における豚用飼料, 豚ふんおよび豚ふん堆肥の重金属含量の実態, 日本土壤肥料学雑誌, **70**, 39-44.
- 33) 田崎和江, 周国平, 牧野裕, 西田佐織, 青木歩, 松本和也 (1996) 河川の生物地球化学—金沢市の河川の環境を例として—, 地質学雑誌, **102**, 1021-1038.