

論文

九州球磨川の SS (suspended solid) と付着藻類の地球化学的検討

林 優子*・石賀 裕明**

Geochemical evaluation of SS (suspended solid) and periphyton samples of Kuma River, Kyushu

Yuko Hayashi * and Hiroaki Ishiga **

Abstract

Biological concentration of elements in fresh water diatom of plankton and periphyton was examined from geochemical analysis using XRF (X-ray fluorescence analysis). This research was carried out in fluvial system of the Kuma River, Kyushu, Japan. Geochemical composition of SS (suspended solid) and periphyton (mainly of diatoms) are useful for evaluation of water environment. Diatom may show quick response to changes of water environment. To understand seasonal variation of water environments, series of samples were collected in February, April, June and October, 2015. Due to the passage of typhoon, sample collection in August was neglected.

To evaluate element concentrations of SS and periphyton, analytical results were normalized by average composition of fluvial sediments collected in 2015. The elements of biological accumulations are Zn, Cu, TS (total sulfur), F and P, which are demonstrated by SS/sediments diagram. SS, however, may contain significant amount of inorganic finer particles shown by positive good correlation between SS and Fe_2O_3 ($r=0.87$). Water quality displayed by SS shows seasonal change, namely that of February sample indicated higher element concentrations in Zn, TS and P_2O_5 than those of other samples. This is related to enrichment of nutrient supply by snowmelt water. The periphyton/sediment diagrams show enrichment in Zn, Cu, Ni, TS, Br, Mn, P, suggesting different pattern of concentrations of elements comparing to those of SS. TiO_2 contents of periphyton samples show variation from 0.21 to 0.84 wt%, some of which exceed concentration of sediments (0.72 wt% in average). This indicated existence of finer minerals on periphytons. Characteristic geochemical feature of SS and periphyton can be observed in absence of iodine and Sr depletion. This contrasts to iodine concentration in higher plants and is suggestive that diatom may not absorb these elements.

Key words: diatom, suspended solid, periphyton, Kuma River, geochemistry

はじめに

ケイ藻類は河川ではプランクトンとして、また、付着藻類として存在する。ケイ藻類は水環境に適応する植物であり、その種類が豊富であるとともに多産する。また、河川水の汚濁度はケイ藻類の種構成に敏感に反映される(安藤, 1990)。そのため、ケイ藻類を用いた水環境指標が設定されている(Watanabe *et al.*, 1986; 渡辺, 1999)。ケイ藻類には生体濃縮により重金属が取り込まれ、河川水の水質を変えらるとともに、堆積物に有機物とともに重金属が濃縮すると考えられる。これは光合成をおこなう生物に含まれる、クロロフィルからポルフィリンが形成され(柏山, 2010)、その中心に配位する金属イオンとして、微量元素が含まれるためである(大河内・柏山, 2009)。有機物に伴い、重金属が堆積物中に濃縮する報

告は多数あり、Tribovillard *et al.* (2012) が海成堆積物について総論をまとめ、Ahmed *et al.* (2010) が汽水湖の場合を議論しているが、淡水植物の場合の報告はまれである。そこでケイ藻類の多元素分析を行い、ケイ藻類に取り込まれる重金属を中心とした、元素の動態を検討した。植物が必要とする生元素は、詳しく論じられているが、ケイ藻類の生体内への元素の濃縮については、一部の重金属について議論がされているにすぎず(Absil *et al.*, 1996; Tokatlia *et al.*, 2013)、本研究は植物の生体濃縮する元素の基礎的資料となる。

調査地域

球磨川は延長 115 km、流域面積 1,880 km² である(国土交通省河川局, 平成 18 年度)。球磨川河口域では前川・南川・球磨川に分水して、三角州を形成し不知火海(八代海)へ流入する。球磨川の中流から河口までには瀬戸石ダム、荒瀬ダム、遥拝堰が存在する。本研究は瀬戸石ダムのダム湖の上流で、この湛水域の影響を受けない白石まで(河口から 45 km)の流域の 16 地点で行った(第 1 図)。調査では SS (suspended solid; 浮遊物質量)、付着藻類および堆積物の検討を行った。

* 690-8504 島根大学総合理工学研究科特別プログラム地球資源環境学コース

Graduate Course In Earth Science and Geoenvironmental Science, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

** 690-8504 島根大学総合理工学研究科地球資源環境学領域

Department of Geoscience, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan



第1図 九州熊本県を流れる球磨川とその河口、八代海を示す (Google earth を用いた). 瀬戸石ダム, 荒瀬ダムおよび遙拝堰と試料採取位置を示す.

球磨川の荒瀬ダム (河口から 19km に位置した) は 2010 年のダムゲートの開放に始まった. この時の河川環境の変化は, 大概ほか (2012) にまとめられ, 河川堆積物の粒度組成が明瞭に変化したことが記されている. 2013 年 6 月には堤体に設置された水位低下装置のゲートが開かれ, 水位がさらに低下し始めた (第 2 図 A). 2014 年 5 月には右岸側ゲート支柱が撤去され, エプロンが現れた (第 2 図 B). そして, 2015 年には堤体が完全に撤去され, もとの河道まで掘削され, 右岸側^{みおすじ}筋が回復した (熊本県企業局, 第 2 図 C). これにより, 荒瀬ダムの上流の瀬戸石ダムまでと, 下流域が流水環境となった. 継続した河川流域環境の調査からは, 河川環境と不知火海の干潟環境が変化したことが報告されている (つる 2011, 2014; 八木ほか, 2013). その変化の地球化学的検討は Young and Ishiga (2014a, b) に示された. ここでは, 堆積物の地球化学組成の変化が, 2003 年から始まり, これが冬季のゲート解放に大きくかわることが, 道前・石賀 (2002) の堆積物試料の分析結果との比較で議論されている. つまり, 2010 年のゲート開放では, 細粒画分の減少は明瞭であったが, 堆積物の重金属濃度の低下は, それ以前から生じていたことが示された.

球磨川流域は四万十帯および秩父類帯に属し, 四万十帯は北縁を仏像構造線で秩父帯と境けられる (九州地方土土地質図編纂委員会, 1985). 球磨川の河川堆積物の組成は, Th/Sc-Zr/Sc 判別図では PAAS (Post-Archaean Australian Shale) に類似することが示されている (Young and Ishiga, 2014b). したがって, ここに述べた地質体からなる後背地の組成は, 大陸の平均的な頁岩組成に類似するといえる.

調査と分析方法

調査は 2015 年 2 月 (水温 10℃前後), 4 月 (水温 17~20℃), 6 月 (水温 19℃前後), 10 月 (水温 18~19℃前後) に試料を採

取した. 6 月は梅雨による長雨により球磨川に新たな洪水堆積物が見られ, 川底の石が磨かれたことにより, 付着生物膜が剥離していた. 8 月は台風 15 号が熊本県に上陸したことにより, 付着生物膜が剥離したと考え調査を行わなかった.

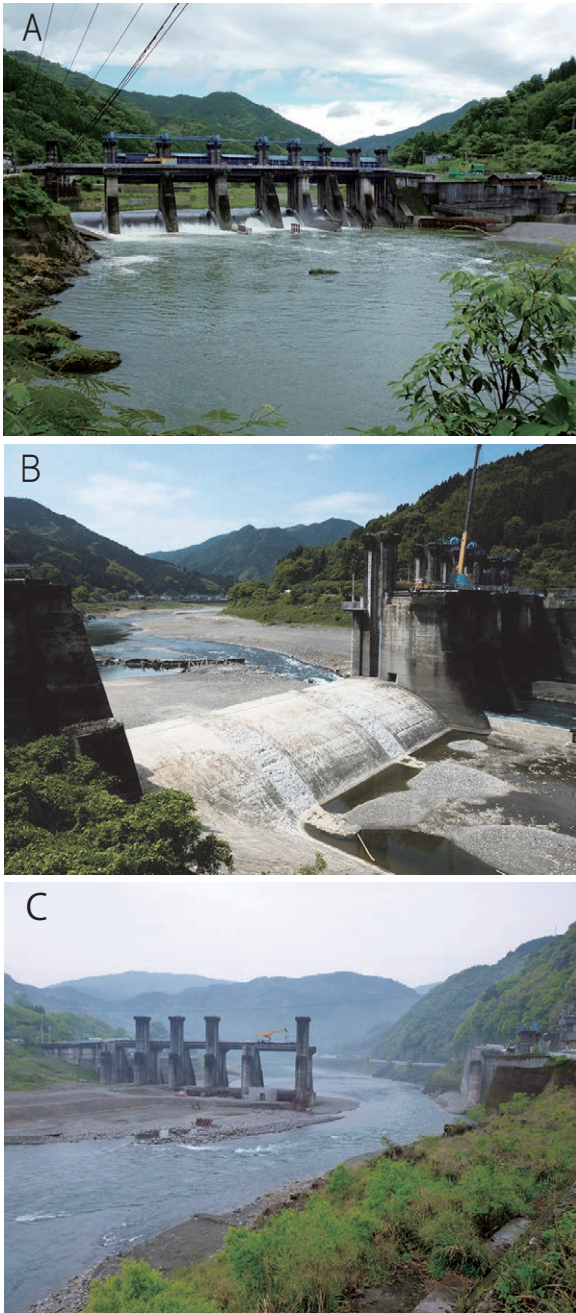
SS

検水の採取は, よどみのある地点を避け, また支流からの流水による影響を考慮して採取した. 各地点にて約 4L (2L のポリ瓶 2 本) を採取した. 試料を保冷バックにて 4℃で保存し, 鳥根大学に持ち帰り, 石英フィルター (ワットマン QM-A, 47mm) を用いてろ過 (減圧ろ過) させ, SS 量を測定し, 蛍光 X 線分析 (XRF) 用試料とした. これまでの閉鎖水域での SS の検討では, 10~20mg/L の高い SS が捕集され, XRF による多元素組成分析では, 十分な X 線強度が得られている (石賀・佐野, 2015; 岡本ほか, 2015). しかし, 河川水では SS 量が低く, XRF 分析で十分な X 線強度が検出されないと考えられるために, 検水量を 4L として, SS>2mg/L で, フィルター上に 8mg 以上の SS が捕集されるようにした. 走査電子顕微鏡でのフィルターの観察では, 微細な碎屑粒子とケイ藻類が観察され, SS の多くが無機的な細粒物質である場合が多い.

付着藻類

各地点にて直径 20cm 程度の 3 個の石をランダムに選択し, ブラシを用いて付着藻類を石の表面から剥離した. 各地点で採取した付着藻類に夏場による腐敗を避けるため, アルコール固定を行った後, ポリ瓶にて 4℃で保存し鳥根大学に持ち帰り分析をした.

付着藻類のサンプルは石英フィルター (ワットマン QM-A, 47mm) にろ過させ, 110℃, 1 時間乾燥させ, XRF 分析用試料とした.



第2図 九州熊本県の球磨川の荒瀬ダム撤去の過程を示す写真。

A：2010年4月のゲート開放に引き続き、ダム堤体に設置された水位低下装置の開放で水位低下が始まった時の写真（2013年6月10日午前12時撮影）。

B：ダム撤去により、ダムのエプロンが現れた段階（2014年5月8日撮影）。C：右岸側堤体が撤去され、滲筋が形成された様子（2015年4月19日撮影）。

多元素分析

ここに記述した試料はXRF（リガク RIX 2000）により、微量元素組成（As, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, V, Sr, Y, Zr, Nb, Th, Sc, TS, Br, I, Cl [ppm]）および主元素組成（TiO₂, Fe₂O₃*, MnO, CaO, P₂O₅ [wt%]）を求めた（第1, 2表）。Fe₂O₃*は全鉄を示す。

分析結果

SS

As や Pb の含有量はほとんどの試料で低く、それぞれ 3 ppm 以下、10 ppm 以下である。Zn は 50 ppm 以下が多い。すべての月の試料の Zn の平均値は、37.4 ppm である。Cu, Ni, Cr および V は平均値ではそれぞれ、23.0, 27.2, 10.1, 28.9 ppm である。Sr はすべての試料で 1 ppm 以下である。Y, Nb, Zr, Th, Sc などは低い。TS はほとんどの試料で 1000 ppm 以上で、平均値では 1037.9 ppm である。F は極めて変化に富む。Br は 4 ppm 以下で低い。I と Cl はすべての試料で検出されない。TiO₂ と Fe₂O₃ は低い。MnO は 0.07 wt% 以下である。CaO は 1.0 wt% 前後である。P₂O₅ はやや高く、全試料の平均値で、0.23 wt% である。季節的には、2月の試料で、Zn, TS および P₂O₅ が高く、これらは後に述べるように生体元素で、雪解け水による栄養塩の負荷に関連すると考えられる。

付着藻類

As や Pb の含有量は、ほとんどの試料で、それぞれ 10 ppm 以下、20 ppm 以下である。Zn は2月の試料では 200 ppm に達するものがあり、多くの試料で他の月に比較して高い。すべての月の試料の平均値は、100 ppm である。Cu, Ni, Cr および V は、平均値ではそれぞれ、27.8, 35.5, 51.2, 109.5 ppm である。Sr はやや変化に富み、2月の試料で最大で 114 ppm に達するものがある。Y, Nb, Zr, Th, Sc などは低い。TS はすべて 1000 ppm 以上で、3000 ppm を超える試料もすべての月で、7 試料ある。最大値は2月の Ku 15-4 で 7365 ppm と高い。F は極めて変化に富む。Br は 10 ppm 以下で低い。I はすべての試料で検出されなかった。TiO₂ と Fe₂O₃ は堆積物に比較して高いものがある。付着藻類の試料で TiO₂ と Fe₂O₃ の含有量が高いのは、微細な鉱物が含まれていると判断されるが、後に検討する。MnO は 0.1 wt% を超えるものがある。CaO は 1.5 wt% 前後である。P₂O₅ はやや高く、全試料の平均値で、0.32 wt% である。

考察

SS を構成するもの

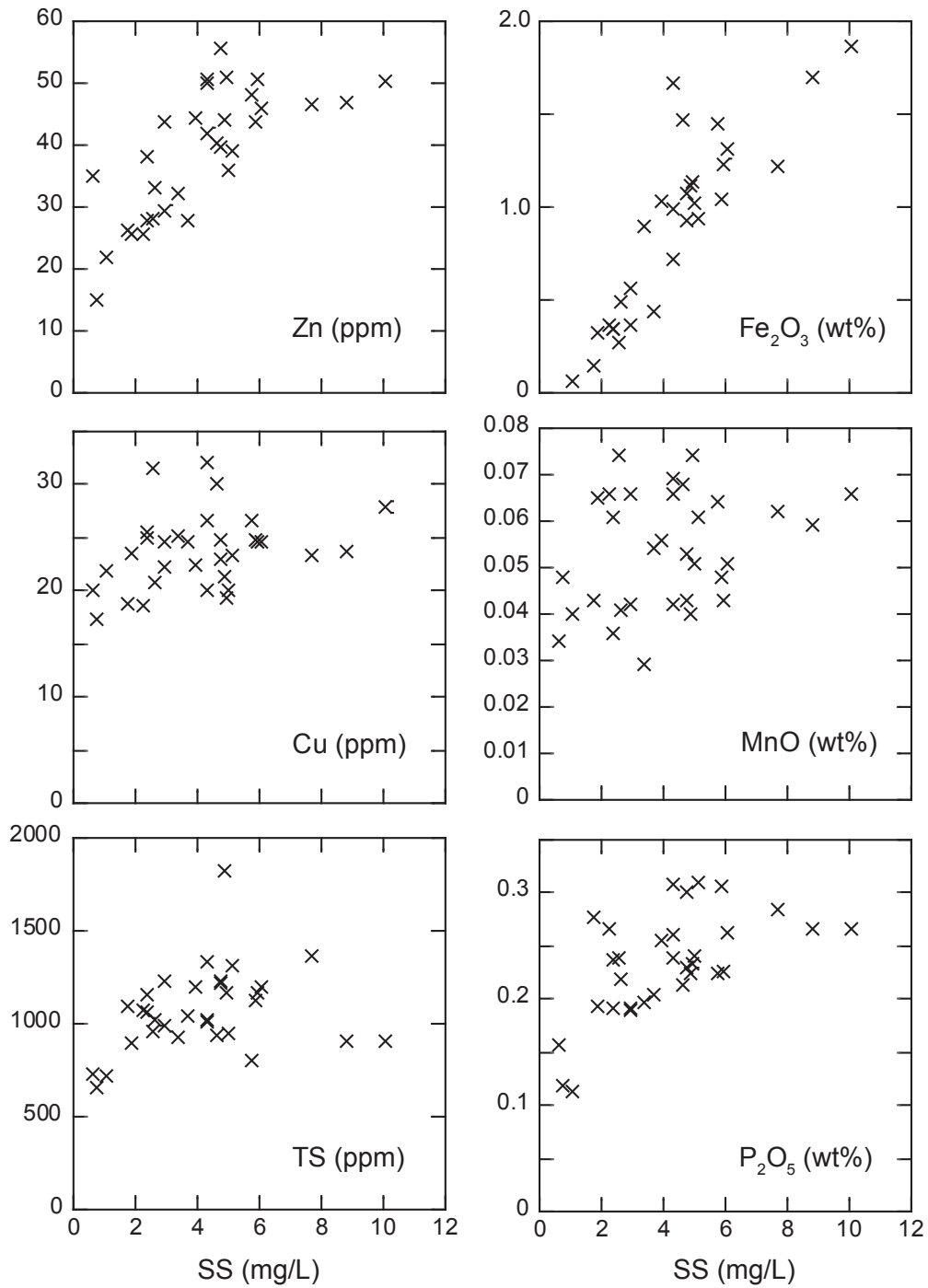
先に述べたように河川水の SS 量は低く、また、構成物は微細な無機的な粒子が多いので、元素組成から SS の構成物を考察した。第3図は SS と Zn, Fe₂O₃, Cu, MnO, TS および P₂O₅ をプロットしたものである。SS と Zn ($r=0.74$), Fe₂O₃ ($r=0.87$) には明瞭な正の相関があり、これら両元素が無機的な細粒物質に含まれることを示す。Shynu *et al.* (2012) は、SS の無機元素分析を行っているが、有機物との関係は議論されていない。より詳しく見ると、Zn では同じ Fe₂O₃ の含有量に対して Zn が高くなる試料がプロットされ、これらは鉄鉱物とは無関係に濃縮を行っていることを示す。したがって、有機物と関連して、選択的な濃縮を生じていることを示す。Cu ($r=0.74$), MnO ($r=0.30$), TS ($r=0.29$) および P₂O₅ ($r=0.59$) ではプロットされた試料の分散は大きく、これらの元素はプランクトンによる寄与が大きいと想像される。

第1表 九州熊本県の球磨川における、河川水のSSの蛍光X線分析結果。
球磨川の2015年の堆積物の平均値も示す。試料採取地点は第1図に示す。

sample	(mg/L) elements (ppm)														Major elements (wt%)									
	SS	As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sr	Y	Nb	Zr	Th	Sc	TS	F	Br	I	Cl	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	P ₂ O ₅
February																								
Ku15-1	2.39	1	11	38	26	37	1	13		2	2	11	1	2	1156	210	2			0.10	0.34	0.04	0.93	0.24
Ku15-2	4.29	2	9	51	27	31	10	36		3	2	13	1	2	1338	363	4			0.26	0.99	0.07	1.03	0.26
Ku15-3	7.70	2	11	47	23	25	13	44		3	2	19	1	5	1365	213	3			0.29	1.22	0.06	1.04	0.29
Ku15-5	5.09	2	9	39	23	32	12	36		3	2	13	0	4	1312	149	3			0.20	0.94	0.06	0.94	0.31
Ku15-6	4.93	2	10	51	19	27	14	36		3	2	19	1	4	1171	69	3			0.32	1.14	0.07	1.02	0.23
Ku15-7	2.63	2	9	33	21	21	5	18		2	2	17	0	1	1024	129	3			0.16	0.49	0.04	0.87	0.22
Ku15-8	3.93	2	12	44	23	25	13	39		3	2	18		4	1202	149	3			0.28	1.03	0.06	1.00	0.26
Ku15-9	6.07	2	10	46	25	25	8	40		3	2	13	2	3	1197	110	3			0.29	1.31	0.05	0.99	0.26
Ku15-10	4.74	2	9	56	23	28	12	32		2	2	13	1	4	1230	89	3			0.24	0.93	0.04	0.94	0.30
Ku15-13	4.30	2	10	42	20	25	9	29		2	2	18	1	3	1020		2			0.18	0.72	0.04	0.85	0.31
Ku15-14	5.89	1	10	44	25	26	13	38		3	2	13	2	5	1130	11	2			0.25	1.04	0.05	0.93	0.31
Ku15-15	8.82	2	10	47	24	26	24	51		3	2	21	1	7	904	49	2			0.37	1.70	0.06	0.97	0.27
Ku15-16	10.09	2	10	50	28	29	24	64		3	2	15	2	5	906		3			0.39	1.86	0.07	0.97	0.27
Ku15-17	4.85	3	9	44	21	28	13	38	1	3	2	19	1	4	1825	186	6			0.28	1.12	0.04	0.79	0.23
Ku15-18	4.76	2	10	40	25	29	12	40		3	2	13		3	1216		3			0.30	1.07	0.05	0.84	0.23
Ku15-19	5.00	2	10	36	20	23	11	36		2	3	18	0	4	953	13	3			0.26	1.02	0.05	0.91	0.24
Ku15-20	5.96	2	9	51	25	27	17	47	1	3	2	13	1	4	1169	154	2			0.32	1.23	0.04	0.83	0.23
Ku15-21	3.39	2	9	32	25	28	10	31		2	2	12	1	3	929	286	2			0.23	0.90	0.03	0.77	0.20
April																								
Ku15-1	2.37	2	9	28	25	26		8		2	2	11		1	1064	289	2			0.10	0.34	0.06	0.85	0.19
Ku15-5	2.96	2	10	44	22	28	4	13		2	2	12	1	1	1226	7	2			0.13	0.37	0.04	0.91	0.19
Ku15-6	1.88	1	9	26	24	26	2	11		2	11	0	1		898	245	2			0.40	0.32	0.07	0.84	0.19
Ku15-7	1.73	1	10	26	19	28	1	11		2	2	17	1		1090		2			0.06	0.15	0.04	0.84	0.28
Ku15-10	2.56	1	10	28	32	34		13		2	2	12	1		961	110	2			0.08	0.27	0.07	0.86	0.24
Ku15-13	2.27	2	8	26	19	24	5	12		2	2	18	1	1	1075	89	2			0.12	0.36	0.07	0.90	0.27
Ku15-15	2.94	2	9	29	25	30	6	21		3	2	13	1	2	995		3			0.19	0.56	0.07	0.93	0.19
Ku15-16	3.66	2	9	28	25	31	4	15		2	2	12	2	1	1039		2			0.13	0.44	0.05	0.88	0.21
June																								
Ku15-2	4.29	4	12	50	32	32	30	65	1	3	2	16	2	7	1014	46	3			0.46	1.67	0.07	1.00	0.24
Ku15-9.1	5.76	2	10	48	27	28	25	57		3	2	21	1	4	801		2			0.39	1.45	0.06	0.96	0.22
Ku15-13	4.65	2	9	40	30	30	40	58		3	2	15	1	6	933	200	2			0.36	1.47	0.07	0.93	0.21
October																								
Ku 15-1	0.60	1	10	35	20	35				2	2	17	1		731	194	2					0.03	0.71	0.16
Ku 15-9	0.75	1	9	15	17	23				2	2	17	1		660	11	2			0.01		0.05	0.74	0.12
Ku 15-13	1.08	1	9	22	22	33		3		2	2	11	1	1	717	89	2			0.04	0.06	0.04	0.76	0.11
平均値	4.01	1.7	9.3	37.4	23.0	27.2	10.1	28.9	0.1	2.4	2.4	14.1	0.9	2.7	1037.9	104.8	2.5			0.22	0.80	0.05	0.87	0.23
堆積物(n=20)	6.3	14.7	78.4	29.0	35.4	87.5	146.6	146.2	21.5	9.6	142.4	8.9	9.8	430.5	97.3	2.4	13.4			0.72	6.18	0.10	1.13	0.10

第2表 九州熊本県の球磨川における、付着藻類の蛍光X線分析結果。試料採取地点は第2図に示す。

sample	Trace elements (ppm)														Major elements (wt%)									
	As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sr	Y	Nb	Zr	Th	Sc	TS	F	Br	I	Cl	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	P ₂ O ₅	
February																								
Ku 15-5	4	13	63	24	27	24	60	6	3	2	22	1	4	1616	13	3			0.44	1.95	0.06	1.14	0.17	
Ku 15-6	10	22	195	39	41	73	155	77	15	6	96	7	13	2149	89	9			0.79	6.90	0.34	1.33	0.27	
Ku 15-7	9	18	172	33	44	66	143	53	11	5	70	5	11	3651	140	7			0.79	5.95	0.30	1.46	0.33	
Ku 15-8	6	15	152	30	38	65	146	36	8	4	52	4	12	2292		7			0.80	5.74	0.27	1.53	0.31	
Ku 15-9	9	18	204	33	78	75	150	62	11	5	81	5	10	4861	89	10			0.80	6.09	0.30	1.58	0.29	
Ku 15-10	8	18	132	34	32	68	148	114	17	7	154	7	11	1838		8			0.84	6.00	0.19	1.40	0.28	
Ku 15-13	5	13	106	28	36	58	129	22	6	3	36	3	10	2957	18	4			0.77	4.60	0.24	1.49	0.27	
Ku 15-14	4	13	98	25	35	42	106	10	4	3	23	2	9	7365	69	3			0.65	3.23	0.28	1.69	0.34	
Ku 15-15	8	16	135	33	39	67	145	51	10	5	70	5	9	3604		8			0.77	5.95	0.31	1.61	0.40	
Ku 15-16	11	26	184	33	47	72	162	95	17	7	115	7	11	3425	89	10			0.80	6.54	0.34	1.60	0.32	
April																								
Ku 15-5	4	10	72	30	29	34	100	8	4	3	24	1	9	3138		4			0.55	2.90	0.15	1.54	0.34	
Ku 15-6	3	12	81	28	38	61	120	20	5	3	43	3	13	2019	31	5			0.72	4.08	0.18	1.54	0.29	
Ku 15-7	5	12	88	26	34	63	138	26	7	3	53	3	9	2391	34	4			0.75	4.92	0.22	1.53	0.40	
Ku 15-10	3	12	66	24	31	42	98	10	4	2	30	2	10	2508	166	4			0.67	2.95	0.18	1.55	0.34	
Ku 15-12	2	10	46	21	23	22	43	11	4	3	29	3	6	1852	68	2			0.35	1.56	0.06	1.07	0.22	
Ku 15-13	3	9	64	31	34	49	96	14	4	3	35	1	10	1868	33	5			0.65	2.96	0.11	1.33	0.26	
Ku 15-15	2	9	63	25	36	37	79	10	4	3	35	1	9	2915	150	4			0.51	2.24	0.14	1.40	0.43	
Ku 15-16	4	12	75	27	29	65	139	32	6	4	73	3	11	3407	34	5			0.75	4.61	0.18	1.57	0.35	
October																								
Ku15-5	5	11	98	29	31	55	120	17	5	3	31	2	13	1676	210	4			0.75	3.99	0.12	1.48	0.21	
Ku15-6	3	10	71	24	35	47	89	10	4	3	35	3	11	2439	110	3			0.57	2.77	0.12	1.50	0.28	
Ku15-7	4	9	72	23	25	46	80	20	5	3	32	2	12	2815	217	3			0.56	3.07	0.16	1.83	0.27	
Ku15-9	2	9	52	23	24	35	73	9	4	3	28	1	7	2604	110	4			0.53	2.13	0.13	1.46	0.39	
Ku15-13	4	11	108	29	43	68	131	25	6	3	45	3	13	1922	126	3			0.77	4.52	0.14	1.49	0.23	
Ku15-15	2	9	56	18	31	11	24	1	3	2	20	1	2	4814	45	4			0.21	0.59	0.07	1.37	0.59	
Ku15-16	2	10	60	26	31	34	66	9	4	2	22	2	7	2822	424	5			0.45	2.10	0.12	1.43	0.38	
平均値	4.9	13.1	100.7	27.8	35.5	51.2	109.5	29.8	6.8	3.5	50.2	3.1	9.6	2917.9	90.6	5.1			0.65	3.93	0.19	1.48	0.32	

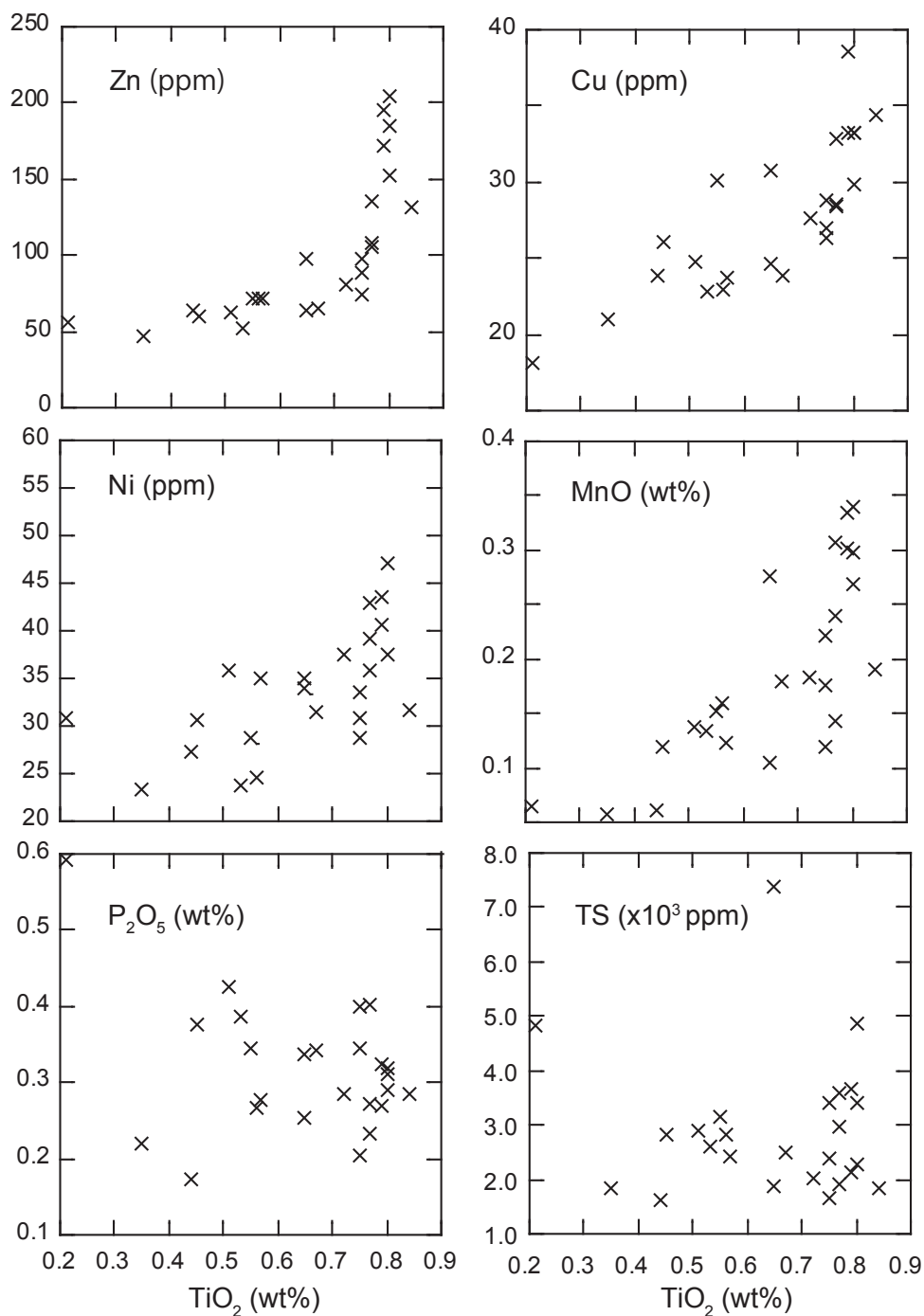


第3図 九州熊本県の球磨川における、河川水のSSの蛍光X線分析結果をもとにSSとZn, Fe₂O₃, Cu, MnO, TSおよびP₂O₅をプロットしたグラフ。分析結果は第1表に示す。

付着藻類を構成するもの

付着藻類は河川中の流水部において、付着藻類の見られる石をブラシで採取したものである。従って、付着藻類が主体であると考えられるが、細粒な無機懸濁物質も含まれる可能性がある。そこで、地球化学的に、付着藻類と無機的付着物質の存在量を検討した。ここで報告した多元素分析には、TiO₂が検出されており(第2表)、この元素は無機物を代表する。そこで、TiO₂とZn, Cu, Ni, MnO, P₂O₅およびTSをプロット

した(第4図)。なおここでの、主元素はTable1の分析値を用いている関係で、酸化物で表示した。TiO₂は0.21wt%から0.84wt%までの範囲にあり(第2表)、堆積物のTiO₂の平均値は0.72wt%であるので(第1表)、明らかに付着藻類として採取した試料には無機物を含む。おそらくTiO₂は極めて細粒な鉱物粒子として存在し、付着藻類の表面に付着している可能性がある。ZnはTiO₂含有量が0.7wt%前後まではほとんど含有量に変化がないが、この値以上では、著しく高くなり、



第4図 九州熊本県の球磨川における、付着藻類の蛍光X線分析結果をもとに、 TiO_2 と Zn, Cu, Ni, MnO, P_2O_5 および TS をプロットしたグラフ。分析結果は第2表に示す。

TiO_2 が 0.8 wt% では Zn は垂直にプロットされ 204 ppm まで高くなる (第4図)。これらのプロットされた試料は、付着藻類に Zn が吸収され、変化にとんだ含有量で試料に含まれることを示す。このような傾向は、多少の分散は示すものの、Cu, Ni および MnO においても認められ (第4図)、これらの3元素が、付着藻類に関連することを示す。 P_2O_5 および TS は堆積物の含有量 ($\text{P}_2\text{O}_5=0.10$ wt%, $\text{TS}=430$ ppm) に比較して、有意に高い値をもつので、付着藻類による寄与が高いことを示す。また、 TiO_2 との相関も弱いので、このことを支持する。

堆積物と比較した SS の元素濃縮

SS は主にプランクトンと細粒な碎屑物から構成されるが、SEM の観察では多数の珪藻が認められる。そのため元素組成から見ると生体濃縮する元素の含有量が高い。各元素の存在量を評価するために 2015 年の堆積物の元素組成で規格化した結果を第5図に示す。グラフでは、季節ごとの結果はほぼ同様の変化を示す。堆積物の組成と比較して、明瞭に低いのは As, Cr, V, Sr, Y, Nb, Zr, Th, Sc, I, Ti と Fe である。これらは陸減起源の碎屑物から供給される、細粒物質に含まれ、河川水

の SS には、堆積物に比較してこのような碎屑物粒子の含有量が低いことを示す。グラフ (第 5 図) のパターンで堆積物に比較して著しく低いのは Sr であり I は含まれない。Sr と化学的動態の類似する Ca については、堆積物よりもやや低いが、Sr の存在量は著しく低い。Ca と Sr は地球化学的にも生化学的にも挙動が同じであるが、ケイ藻類を主とする付着藻類で Sr が著しく低いことの説明については、今後の検討課題である。また、I についても河川水での溶存量が少ないことも考えられるが、付着藻類がほとんどこの元素を吸収しないことを示す。Br と P₂O₅ は海生植物プランクトン (主にケイ藻類) に、I と P₂O₅ は沈水植物や高等植物に取り込まれる傾向があることが報告されており (石賀・佐野, 2015; 岡本ほか, 2015), 付着藻類, 特にケイ藻類についても、I を必要としないといえる。Cr, V および Fe については 6 月と 2 月で高く、その他の月は低くなる。一方、堆積物よりも元素存在量の高いものは、TS, F, P であり、これらが付着藻類に生体濃縮しているか、ケイ藻類が碎屑物として付着している可能性を示す。付着藻類の内容物を検討した結果からは、ケイ藻類が 70% で、碎屑物が 30% であったという報告もある (永塚ほか, 1982)。

堆積物と比較した付着藻類の元素濃縮

付着藻類では突出して存在量が高い元素は、TS, Br, Mn, P であり (第 6 図), これらは生体濃縮することを示し、Zn, Cu, Ni は堆積物と比べほぼ同じか、やや高い月もある (第 6 図)。Zn はこれら 3 元素の中では存在量がやや高く、2 月や 10 月の試料で高い。先に検討したように (第 4 図), Zn は Cu, Ni および Pb に比較して、有機物を多く含む堆積物で濃縮率が高くなることが報告されている (Ahmed *et al.*, 2011)。そのため、Zn は有意に付着藻類に吸収されている可能性がある。しかし、ケイ藻類の Zn 濃度は河川水の水質とはあまり関係しないとする報告もある (永塚ほか, 1982)。SS と同じく著しく堆積物に比較して低くなるのは、Sr, Y, Nb, Zr, Th および I である。もともと I は海洋プランクトン試料では検出されない (石賀・佐野, 2015; 岡本ほか, 2015)。球磨川の堆積物は高等植物を碎屑物として含むため、I の含有量は 14 ppm (平均値, 第 1 表) である。また、As と Fe も有意に低下する試料がある。生体ではこれらの元素を吸収しないこと、付着藻類も海洋プランクトンと同様に I を取り込まないことを示す。

生体濃縮する元素

植物が生育するために必要な栄養素 (必須元素) は 17 種あり、C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, Fe, S, Mn, B, Zn, Cu, Mo, Cl, Ni であり、植物の要求量の違いから多量必須栄養素 (前 8 種) と微量必須栄養素 (後者 9 種) に分類される (不破, 1981)。ここに示される元素のうち、今回、分析を行った P, Ca, Fe, S, Mn, Zn, Cu, Cl, Ni についてみると、Fe と Cl を除いて堆積物の元素組成との比較から、含有量が高く、これらが河川のプランクトンや付着藻類に取り込まれ、また、碎屑物を付着していることを示唆する。今回の検討で明らかとなったのは、Ni が生体に取り込まれることである。自然界では Ni は Cr と

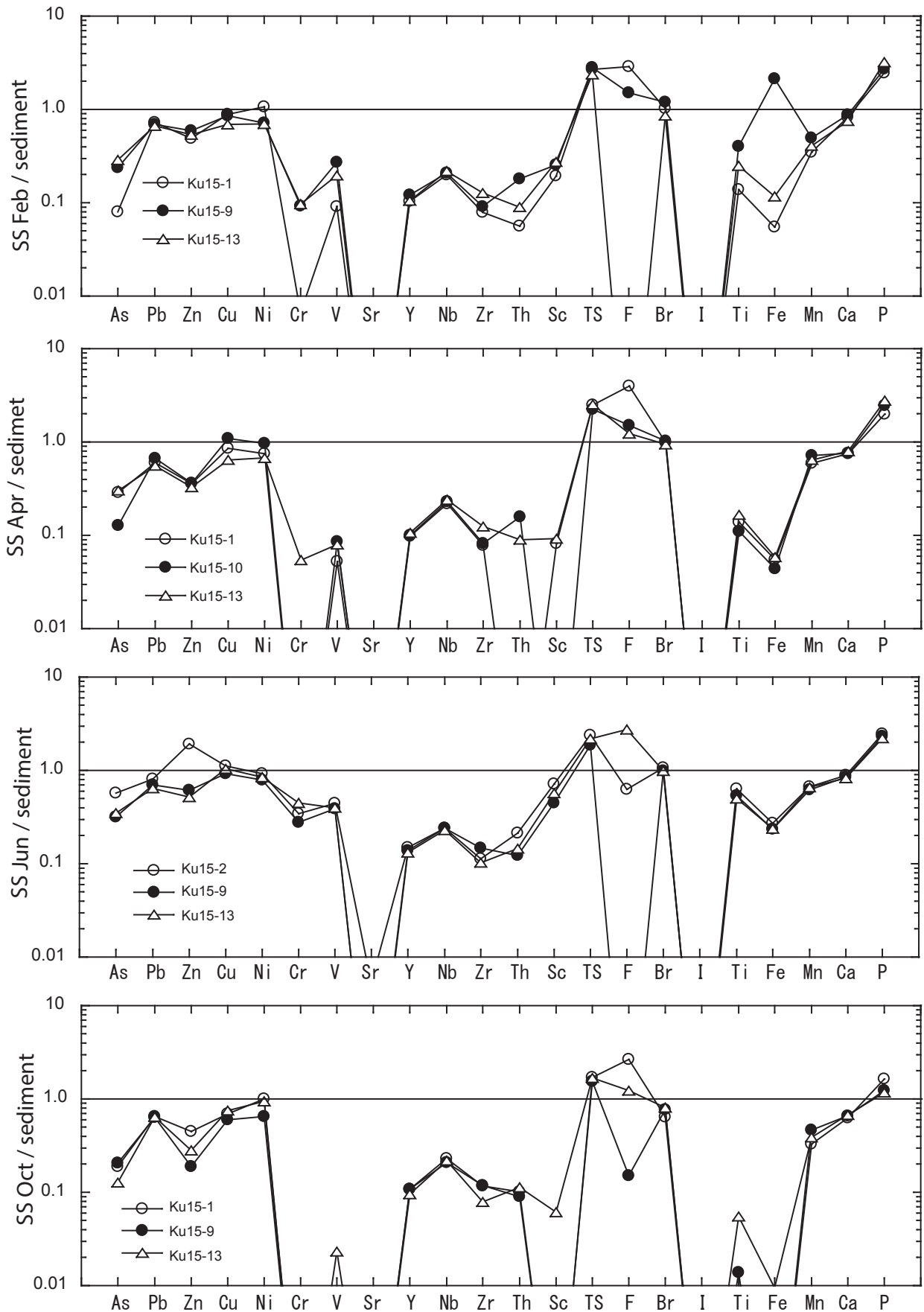
もに重鉍物 (クロム鉄鉍やスピネル) に含まれ、河川水にはほとんど溶解していないと推察される。Ni は植物体に存在するとされている (今井, 1997; 登ほか, 2016)。地質試料に含まれるポルフィリンに金属錯体として多量に含まれる元素としては、V と Ni が知られ、これに続いて、Cu, Fe, Ga, Mn, Zn などが知られている (大河内・柏山, 2009)。したがって、Ni は河川のプランクトンや付着藻類、主にはケイ藻類に摂取されていると推察される。しかし、実際にケイ藻類にどのような形でこれらの微量元素が取り込まれているのか、また、ケイ藻類が碎屑物を生体表面に付着しているのか、などは今後の詳細な検討が必要である。

謝 辞

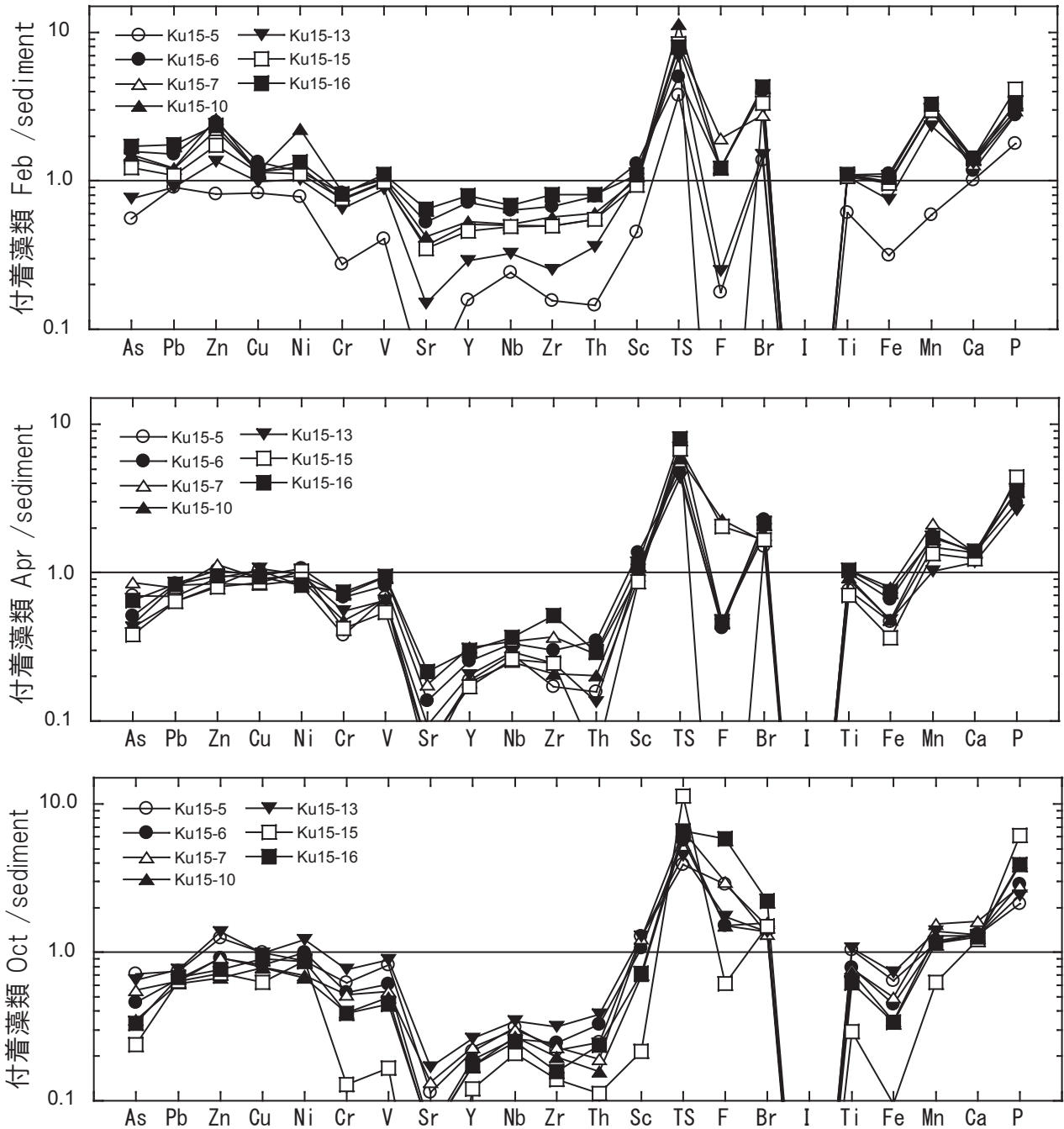
不知火・球磨流域圏学会のつる 詳子氏には球磨川の環境変化について、情報をいただくとともに、討論をいただいた。編集委員からは建設的な指摘をいただき、本稿の推敲に有益であった。記して感謝します。

引用文献

- Abisil, M.C.P. and Scheppingen, Y. van, 1996, Concentrations of Selected Heavy Metals in Benthic Diatoms and Sediment in the Westerschelde Estuary. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **56**, 1008-1015.
- Ahmed, F., Bibi, M.H., Fukushima, T., Seto, K. and Ishiga, H., 2011, Recent sedimentary environment of coastal lagoon in southwestern Japan: evidence from major and trace elements. *Environmental Monitoring and Assessment*, **173**, 167-180.
- 安藤一男, 1990, 淡水産珪藻による環境指標種群の設定と古環境復元への応用. *東北地理*, **42**, 73-88.
- 道前香緒里・石賀裕明, 2002, 堆積物の元素組成から見た球磨川, 川辺川流域の環境評価. 島根大学地球資源環境学研究所報告, **21**, 17-29.
- 不破敬一郎編著, 1981, 生態と重金属, (株) 講談社, 203 p.
- 今井 弘, 1997, 生態関連元素の化学, (株) 培風館, 201 p.
- 石賀裕明・佐野絵里香, 2015, 潮汐変動と浮遊物質量の関係およびアマモの地球化学的検討からみた瀬戸内海笠岡湾干潟の環境評価. 島根大学地球資源環境学研究所報告, **33**, 39-47.
- 柏山祐一郎, 2010, 化石ポルフィリンのタフオノミー: 分子レベル同位体指標としてのポテンシャルを引き出すために. *Research of Organic Geochemistry*, **26**, 39-71
- 国土交通省河川局 (平成 18 年度), 球磨川水系の流域及び河川の概要 (案), 1-76.
- 熊本県企業局, 荒瀬ダム撤去. <http://www.arasedamtekkyo.hinokuni-net.jp/> (2016 年 9 月 30 日取得).
- 九州地方土地質図編纂委員会, 1985, 九州地方土地質図南部. 国土開発技術研究センター発行.
- 永塚澄子・谷崎良之・山崎正夫, 1982, 中性子放射化分析による珪藻中の微量元素の定量. *RADIOISOTOPE*, **31**, 69-73.
- 登めぐみ・岩月栄治・八木明彦, 2016, 深見池における生元素の物質循環. 愛知工業大学研究報告, **51**, 76-87.
- 大河内直彦・柏山祐一郎, 2009, クロロフィルの分子化石ポルフィリンの地球科学. *光合成研究*, **19**, 141-153.
- 大槻順朗・北村直也・二瓶泰雄・石賀裕明・皆川朋子・島谷幸宏, 2012, 荒瀬ダム撤去影響評価に向けた球磨川及び河口干潟の土砂輸送・堆積特性の把握. *土木学会論文集 B2 (海岸工学)*, **68**, 1071-1075.
- 岡本理華子・山下みづ希・坂矢愛美・石賀裕明, 2015, 瀬戸内海備後灘の松永湾およびその周辺地域における干潟環境の水質, 浮遊物質



第5図 九州熊本県の球磨川における、河川水のSSの蛍光X線分析結果を球磨川の2015年の堆積物の平均値で規格化したグラフ。試料採取地点は第1図に、分析結果は第1表に示す。



第6図 九州熊本県の球磨川における、付着藻類の蛍光X線分析結果を球磨川の2015年の堆積物の平均値で規格化したグラフ。試料採取地点は第1図に、分析結果は第2表に示す。

量、堆積物、アマモの多元素組成分析による評価。鳥根大地球資源環境学研究报告, 33, 59-74.

つる祥子, 2011, 日本初のダム撤去の現場からの報告 荒瀬ダムのこの1年 [記録]. 不知火海・球磨川流域圏学会誌, 5, 21-31.

Shynu, R., Rao, V.P., Kessarkar, P.M. and Rao, T.G., 2012, Temporal and spatial variability of trace metals in suspended matter of the Mandovi estuary, central west coast of India. *Environmental Earth Science*, **65**, 725-739

つる祥子, 2014, 日本初のダム撤去の現場からの報告 荒瀬ダムのこの1年 (4) -2013年 大きく進んだ本体の撤去工事-. 不知火海・球磨川流域圏学会誌, 8, 35-39.

Tokatlia, C., Kosea, E., Arzu Cicekb, A. and Uysala, K., 2013, Copper, Zinc

and Lead Concentrations of Epipellic Diatom Frustules in Porsuk Stream (Sakarya River Basin, Turkey)., *Russian Journal of Ecology*, **44**, 349-352.

Tribovillard, N., Algeo, T., Lyons, T. and Riboulleau, A., 2012, Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update, *Chemical Geology*, **232**, 12-32.

渡辺仁治, 1999, 湖・河川共通の水質汚濁指数 DAIPo (付着珪藻群集に基づく有機汚濁指数), クリーン関西 89, 2-21, 関西環境管理技術センター.

Watanabe, T., Asai, K., Houki, A., Tanaka, S. and Hizuka, T., 1986, Saprophylic and Euryaprobic Diatom Taxa to Organic Water Pollution and Diatom Assemblage Index (DAIPo). *Diatom*, **2**, 23-73.

八木裕人・つる祥子・田中 章, 2013, HEPを用いたダム撤去事業に

おける定量的影響評価－球磨川水系荒瀬ダム撤去事業をケーススタ
ディとして－, 不知火海・球磨川流域圏学会誌, 7, 2-7
Young S. M. and Ishiga, H., 2014a, Environmental change of the fluvial-
estuary system in relation to Arase dam removal of the Yatsushiro tidal flat,

SW Kyushu, Japan, *Environment of Earth Science*, **72**, 2301-2314.
Young, S. M. and Ishiga, H., 2014b, Assessment of dam removal from
geochemical examination of Kuma River sediment, Kyushu, Japan.
Environmental Monitoring and Assessment, **186**, 8267-8289.

(受付：2016年10月1日, 受理：2016年12月19日)