

## 西表島浦内川における微量元素 (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) 濃度を支配する要因

高橋理恵\*3・遠藤太郎\*3・横山由香\*3・佐藤義夫\*1・安田訓啓\*1・  
福江正治\*1・澤本彰三\*2

### Factors Controlling the Concentration of Trace Elements (Mn, Fe, Ni, Cu and Zn) in the Urauchi River, Iriomote Island, Okinawa, Japan

Rie TAKAHASHI, Taro ENDO, Yuka YOKOYAMA, Yoshio SATO, Kuniaki YASUDA,  
Masaharu FUKUE and Shozo SAWAMOTO

#### Abstract

In order to elucidate the factors controlling the concentration of trace elements (Mn, Fe, Ni, Cu and Zn), water samples were collected at the ebb and flood tides on Sep. 3 and 6 in 2005 from the Urauchi River, Iriomote Island, Okinawa, Japan. The concentrations of Mn, Fe, Ni, Cu and Zn were about the same as those of the water samples from the unpolluted rivers in Japan. At the ebb and flood tides, it was found that the concentrations of the trace elements on the water samples from the lower and middle parts of the river were 1.3-5.2 times greater than those from the upper part. This may be closely related with the groundwater (underflow water and seepage water, etc.), and with the environmental change due to the decomposition of organic matter in the mangrove sediments along with tidal change in water level.

#### 1. 序 論

沿岸域には自然作用や人間活動の影響を受けたさまざまな物質が河川を經由して運ばれている。河川を經由して沿岸域へ供給された多量の懸濁物質、栄養塩、重金属元素などによって、さまざまな環境問題が生じている。河川と海水が接する境界領域では、特異的な物質循環と複雑多様な環境が形成されている(宇野木, 2001)。特に、閉鎖性内湾への河川からの化学物質の負荷が多い場合、赤潮、貧酸素水塊の発生、有害・有毒プランクトンの発生、重金属汚染、環境ホルモンによる生殖異常など深刻な問題が多発している(神蘭ら, 1995; 橋本, 2000; 田辺, 2001; 工藤ら, 2005)。

我国では、1950年代から各地でイタイイタイ病、水俣病

などの重金属汚染による公害が大きな社会問題となり、河川や沿岸海域における環境保全の重要性が認識された(柳, 1973; 松本・横田, 1977; 和田, 2007)。その結果、河川、湖沼、沿岸海域などの重金属元素の測定がなされて来た(坪田・関, 1973; 北野, 1984; 平山, 1992)。それに基づき、河川、河口域および沿岸域における微量元素の挙動を明らかにするため、懸濁物質への吸着(成瀬ら, 1979)、有機物との錯体形成(松永・五十嵐, 1982)、塩分との関係(赤木・原口, 1984)などの研究がなされた。しかし、このような問題を解決するためには、汚染水域の微量元素濃度を調べるだけでなく、非汚染水域についてもそれらの濃度や変動特性を知ることが重要となる。

沖縄県の西表島中央部を流れる浦内川は、二級河川であるが沖縄県内最長で、中・下流域の両岸にマングローブ林や亜熱帯原生林が広がり、上流域にはマリユドゥの滝やカ

2011年1月7日受付 2011年2月24日受理

\*1 東海大学海洋学部海洋科学科 (Department of Marine Science, School of Marine Science and Technology, Tokai University)

\*2 東海大学海洋研究所 (Institute of Oceanic Research and Development, Tokai University)

\*3 東海大学大学院海洋学研究科大学院生 (Graduate student, Tokai University)

ンピレーの滝がある風光明媚な場所である。浦内川流域は、下流域を除いて人家がなく、人為的な影響をほとんど受けていない。したがって、亜熱帯地域における陸と海の境界領域、自然環境などの基礎的研究を行うのに絶好の場所である。安田ら（2004）は、浦内川と浦内湾での潮汐にともなう水位、潮流および化学成分（pH、DO、栄養塩およびクロロフィル a）の潮汐周期変動について研究を行った。しかし、浦内川の微量元素濃度に関する報告例は現在まで全くない。人為起源物質の影響がほとんど無い水域における微量元素濃度の変動要因を明らかにすることは、水質汚染、底質汚染などの環境問題を理解するうえで重要である。

本研究では、西表島浦内川の下げ潮時および上げ潮時における微量元素（Mn、Fe、Ni、Cu、Zn）濃度を支配する要因について検討を行った。

## 2. 試料採取および分析方法

浦内川は全長 39 km で、両岸にはマングローブ林や亜熱帯原生林が生い茂っている。軍艦岩の上流域にマリュードの滝やカンピラの滝がある（Fig. 1）。河川水試料は、2005年 9 月 3 日（下げ潮時）と 9 月 6 日（上げ潮時）に Fig. 1 に示した軍艦岩船着場上流の A 地点（□印）および軍艦岩船着場の UR5 から河口付近の UR1 にかけての 5 地点（○印）で、表層水および底泥上 1 m の底層水をニスキン採水器で採取した。調査項目は、水温、塩分（S）、pH、溶存酸素量（DO）、栄養塩（ケイ酸塩、リン酸塩、硝酸塩）、COD および微量元素（Mn、Fe、Ni、Cu、Zn）である。水温、塩分および pH は、水質チェッカー（堀場製作所 U-10）を用いて測定した。ケイ酸塩（Si）、リン酸塩（P）および硝酸塩（NO<sub>3</sub>）は、それぞれモリブデン黄色、モリブデン青および銅カドミウム還元ナフチルエチレンジアミン吸光法で測定を行った。DO と COD は、ウィンクラー法と酸性一過マンガン酸カリウム法を用いて滴定によって求めた。なお、COD 測定において試水中に含まれる塩化物イオンは当量の硫酸銀を加え、塩化銀としてマスクした。COD の検出限界はブランク値の標準偏差（ $0.71 \pm 0.04$  ml, n=5）の  $3\theta$  とすると 0.2 mg/L である。

微量元素試料は酸洗浄したポリエチレンビンに採取後、孔径 0.4  $\mu$ m の Nuclepore Filter を用いてろ過を行った。ろ液に Ultra pure HNO<sub>3</sub> 溶液（和光純薬社製）を 5 ml/L 加え、pH2 以下にして大学へ持ち帰った。微量元素（Mn、Fe、Ni、Cu、Zn）の測定にあたっては、イミノ二酢酸キレートディスク法（栗山ら、1998）を用いた。イミノ二酢酸キレートディスクを用いた微量元素の回収率は pH によって大きく変化したが、pH4.5 以上で良好であることが報告されている（新野・古賀、2004）。しかし、海水あるいは汽水試料の場合、多量の Ca や Mg が共存する

ことから、キレートディスクへの保持特性が弱い Mn 等の元素は、回収率が低くなることが指摘されている（栗山ら、1998）。また、試料は pH が高く、試水量が少ないほど回収率が良く、海水試料 1000 ml を pH 6.8 に調整することによって Mn も 90% 以上の回収率が得られることが指摘されている（栗山、2004）。従って、本研究においても試料を pH 6.8 に調整したのちに 50 ml/min 以下の流量で濃縮を行った。脱塩は、0.5M-CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 溶液を用いて行い、3M-NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 溶液 8 ml（4 ml×2 回）で溶離後 10 ml に定容した（100倍濃縮）。測定は ICP-AES（Perkin Elmer Optima 3300DV）で 3 回測定を行い、その発光強度の平均値を用いて計算した。本研究における回収率および検出限界を Table. 1 に示した。なお、回収率は、海水に各微量元素の標準溶液を 0.02 mg/L、0.05 mg/L および 0.1 mg/L になるように添加して 50 倍濃縮をして求めた。検出限界は、Blank 値の標準偏差の  $3\theta$  として求めた。

## 3. 結果および考察

沖縄県における河川の水質は、25 河川において「人の健康の保護に関する項目」および「生活環境項目」が測定されているが、西表島の河川についてはなされていない（沖縄県、2004）。

浦内川の下げ潮時および上げ潮時における化学元素濃度を Table. 2 および Table. 3 に示した。2005年 9 月 3 日の観測時には、台風 13 号（8 月 31 日に先島諸島を直撃）の降水の影響により軍艦岩船着場とその上流域の間にあった 1 m 程度の段差が消滅していた。このため、浦内川の水質は 2003年 8 月（安田ら、2004）と 2005年 9 月では大きな違いが見られた。特に、2005年と 2003年における下げ潮時と上げ潮時の表面水の塩分比は、それぞれ 0.22 および 0.28 と、浦内川が非常に淡水化していた。また、2003年 8 月（安田ら、2004）の UR5（上流域）における底層水中の DO 濃度は下げ潮時および上げ潮時とも 0.5 mg/L 以下であったが、2005年度では 8 mg/L と酸素飽和度も 90% 以上であった。このように、亜熱帯域における河川の水質は台風などの熱帯低気圧の影響によって大きく変化する。2003年 8 月に安田ら（2004）によって行われた浦内川調査から明らかになった物理化学特性を下記に示す。

- 1) 浦内湾と浦内川下流域における水位変動は、半日周期の潮汐変動が卓越し、河口から約 8.5 km 上流の軍艦岩船着場までは浦内川の河床勾配が極めて小さいため容易に潮汐波が遡上していた。
- 2) 浦内川は河口から軍艦岩船着場付近までは感潮域で、水深が浅く鉛直混合の強い河口から浦内橋までのシル状下流域と水深が深く鉛直混合が弱い上流域の 2 つの水域に分けることができた。また、水位や潮流の変動へのマングローブ林の影響はそれほど大きくなかった。
- 3) 浦内湾では、干潮時の 5 m 以浅に、下げ潮時に河口

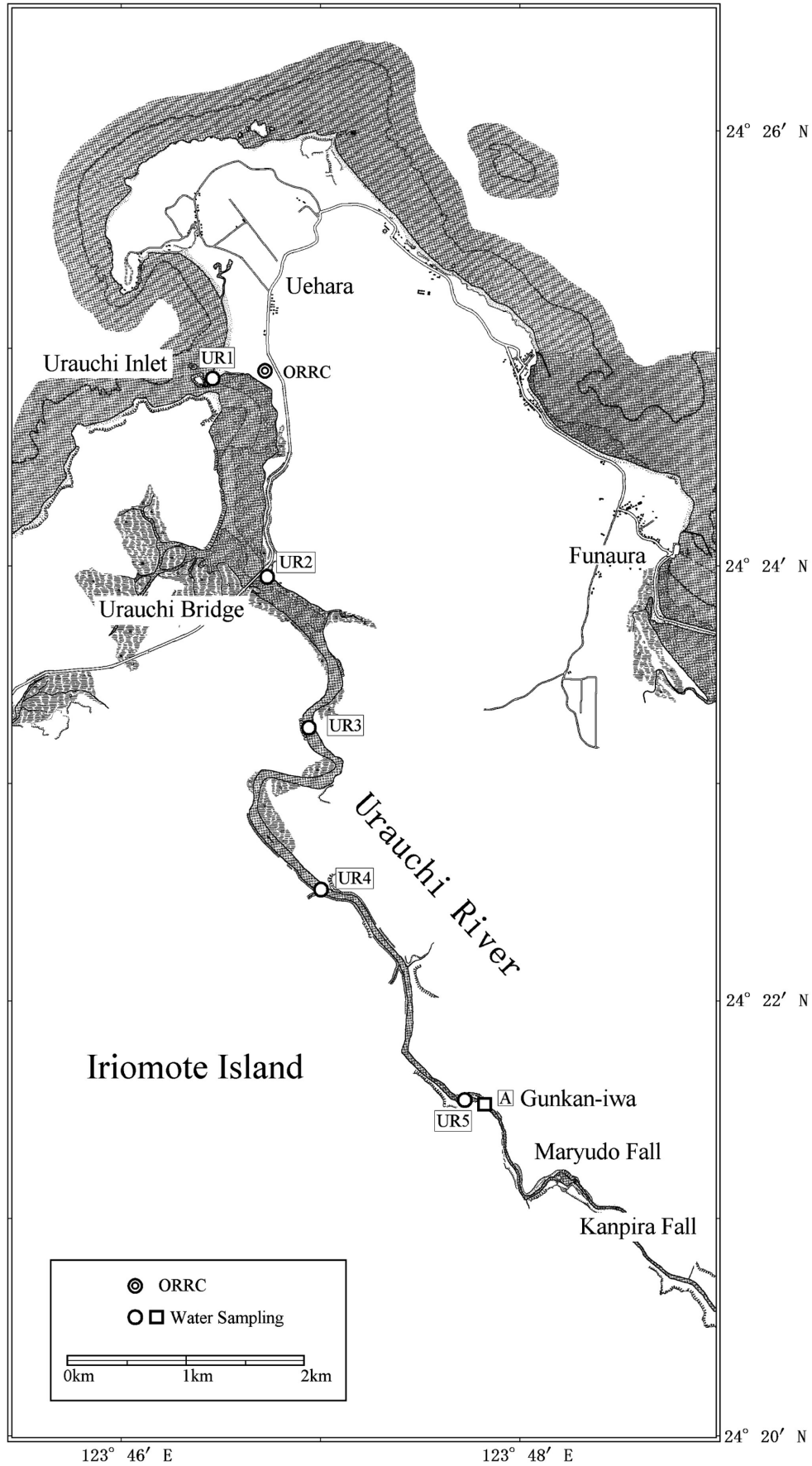


Fig. 1 Location of the sampling stations in the Urauchi river.  
○, □ : Sampling Points.

**Table. 1** The recovery and detection limit of analytical method

Elements	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Recovery (%) (n=3)	101.1±3.6	93.0±4.9	101.4±2.5	100.2±2.2	103.5±6.2
Detection limit (nmol/L)	0.22	0.73	1.56	0.45	0.04

**Table. 2** Concentration of chemical elements in the Urauchi river during the ebb tide

Station Depth(m)	Temp. °C	S	pH	DO (mg/L)	Si	P ( $\mu$ mol/L)	NO <sub>3</sub>	Mn	Fe	Ni (nmol/L)	Cu (nmol/L)	Zn
UR1-0	28.6	16.4	8.16	5.63	94	<0.02	2.04	382	272	7.5	2.5	660
UR2-0	28.4	7.4	7.99	6.17	145	0.03	3.35	419	323	6.6	2.5	857
0.7	28.2	8.3	8.05	6.07	140	0.03	3.25	-	-	-	-	-
UR3-0	28.1	1.1	7.86	7.07	182	0.05	2.25	244	260	6.2	4.2	511
UR4-0	27.4	<0.1	7.56	7.72	197	0.03	2.98	110	255	56.6	47.7	831
2	26.9	<0.1	7.68	7.80	197	0.03	1.57	-	-	-	-	-
UR5-0	26.1	<0.1	7.68	8.21	200	0.03	1.20	54	136	26.3	8.2	761
3	25.7	<0.1	7.72	8.23	200	<0.02	1.62	-	-	-	-	-
A	25.8	<0.1	7.60	8.24	201	0.03	1.26	51	185	4.4	5.4	450

**Table. 3** Concentration of chemical elements in the Urauchi river during the flood tide

Station Depth(m)	Temp. °C	S	pH	DO (mg/L)	Si	P ( $\mu$ mol/L)	NO <sub>3</sub>	Mn	Fe	Ni (nmol/L)	Cu (nmol/L)	Zn
UR1-0	-	-	-	-	3	<0.02	1.06	12	26	2.5	1.5	366
UR2-0	-	-	-	-	11	<0.02	1.13	43	27	2.7	1.9	489
UR3-0	27.4	13.1	7.89	6.16	121	<0.02	1.88	285	106	6.6	2.9	648
3	26.6	29.3	7.90	5.94	39	<0.02	1.50	-	-	-	-	-
UR4-0	26.6	0.8	7.49	6.85	206	<0.02	1.00	212	507	4.9	2.6	743
4	26.9	4.6	7.68	5.86	202	0.03	1.25	-	-	-	-	-
UR5-0	25.8	<0.1	7.69	8.03	215	<0.02	1.00	57	281	3.3	2.8	492
5	25.4	<0.1	7.44	8.01	216	<0.02	1.31	-	-	-	-	-
A	25.7	<0.1	7.48	8.26	215	<0.02	0.94	52	233	4.3	5.3	436

から流出した低塩分・低密度水による密度躍層がみられ、とくに河口付近で顕著であった。

- 浦内川の pH, DO, P, Si, NO<sub>3</sub>, TP (全リン), TN (全窒素) および Chl.a の濃度範囲が明らかになった。下げ潮時では上げ潮時に比べ pH および DO 濃度が高く、Si, NO<sub>3</sub> および TN 濃度が低い傾向がみられた。
- P と TP および NO<sub>3</sub> と TN の比は、上流から下流に向かって減少する傾向を示した。これは浦内川に生息する浮遊性および付着性の植物プランクトン、川岸のマングローブや他の植物等によって P や NO<sub>3</sub> が利用された結果と考えられた。
- 浦内川および浦内湾における P 濃度は、NO<sub>3</sub> 濃度に比べて非常に低く、この水域での基礎生産を制限していた。
- 浦内橋を通過する河川水中の pH や DO の変動は、海水量（河川水の海水比）によるが、Si 濃度や NO<sub>3</sub> 濃度は淡水量（淡水比）によってその変動が支配されていた。

以上のことから、2005年は2003年に比べて淡水化してい

るため、下げ潮時における浦内川の pH と DO は低下し、Si と NO<sub>3</sub> 濃度の増加が予想される。事実、pH 値は2003年に比較して2005年では下げ潮時および上げ潮時でそれぞれ 1.12 および 0.22 低下した。しかし、DO 濃度は下げ潮および上げ潮の両期間でも約 3 mg/L 増加した。Si と NO<sub>3</sub> 濃度は、2005年の方がそれぞれ約 70  $\mu$ mol/L および 1.3  $\mu$ mol/L 高い傾向を示した。P 濃度は両年ともに 0.03  $\mu$ mol/L 以下と枯渇した状態であった。軍艦岩上流域の A 地点では、両年ともに P, Si および NO<sub>3</sub> 濃度は同程度であった。

浦内川の上流域 (A) から下流域の河口 (UR1) に向かって減少する化学成分は、DO と Si であり、反対に増加する成分には S がある。pH は UR4 付近で減少する傾向を示すのに対して、NO<sub>3</sub> 濃度は UR2 と UR3 で増加傾向を示す。これらの変動は上げ潮時よりも下げ潮時で大きい。この要因としては、(1) 底泥からの化学成分の溶出、あるいは (2) 浦内川流域のマングローブ水域からの影響が考えられる。(1) の要因に関しては、Table. 2 に示した UR4 の底泥直上 1 m 層における Si, P および NO<sub>3</sub> 濃度が表面水中のそれらと比べてほぼ同じか低い傾向が見られ

ることから、それに変動要因を求めることはできない。一方、(2) に起因した要因について安田ら (2010) は、潮汐によってマングローブ水域内の水位の昇降に伴って底泥が酸化のおよび還元的環境を繰り返していることを指摘している。その結果、満潮前後において底泥は海水によって蓋をされた状態になるため、底泥間隙水中では有機物の分解に伴い栄養塩、溶存有機物などの濃度が増加する。底泥中で濃度が高くなった化学成分は、下げ潮に伴い底泥から流出する。実際、マングローブ水域における化学成分は潮汐周期で大きな変動を示し、干潮時にそれらの濃度が高まるということが報告されている (安田, 2010)。よって、浦内川中流域の pH が低下する要因としては (2) が該当し、マングローブ水域内での有機物の分解に伴い pH が低下した水が本流へ流れ込んできた結果と考えられる。対照的に NO<sub>3</sub> 濃度が高まる理由は、有機物の分解によって生成したアンモニウム塩が硝酸塩まで酸化された結果と考えられる。

有機物の指標となる COD は、上げ潮に 3 地点で測定した。UR3-0, UR5-0 および A における COD 値は、それぞれ 3.23 mg/L, 3.09 mg/L および 3.74 mg/L であった。この値は「生活環境の保全に関わる環境基準」の類型 C (8 mg/L 以下) に相当するが、下げ潮時にはこれ以上に濃度が高まることが予想される。事実、浦内川河口マングローブ水域における COD 値は潮汐周期に伴い大きな変動を示し、下げ潮時にはその値が約 12 mg/L にまで高まることも報告されている (安田ら, 2010)。したがって、マングローブ水域のような人為的な有機汚濁がない環境下においても、水中の COD 値は底泥中に有機物が豊富に存在すると、潮汐周期に伴い高まることが推察される。

浦内川における Mn, Fe, Ni, Cu および Zn 濃度は、それぞれ 12-382 nmol/L, 26-507 nmol/L, 2.5-56.6 nmol/L, 1.5-47.7 nmol/L および 366-857 nmol/L であった。下げ潮時と上げ潮時における各元素の濃度比は、1.3-5.2 と前者が高かった。浦内川の微量元素の濃度範囲を他の河川水と比較するため、日本の非汚染河川水 (平山, 1992) と世界の河川水 (Martin and Meybeck, 1979) の微量元素濃度を Table. 4 に示した。浦内川の微量元素濃度は下げ潮時と上げ潮時の間で約 1桁の濃度差が見られる。日本の河川水と浦内川の微量元素濃度を比較すると、

ほぼ同程度であるが、Mn および Zn が高い傾向を示した。特に、浦内川の Zn 濃度は日本の非汚染河川水の最高値をはるかに超えている。「水生生物の保全に関わる水質環境基準」の河川における生物 B の類型は全亜鉛濃度が 0.03 mg/L であるが、上流域の A 地点でも溶存態の濃度が 450 nmol/L (0.029 mg/L) と基準値と同じであった。他の地点における Zn 濃度は生物基準を上回るほど非常に高いことが分かった。しかし、世界の河川水の微量元素濃度と比べると、浦内川の Mn および Zn 濃度は低い。この要因は、河川流域の地質、河川水の滞留時間などに起因しているものと推察される。

次に、浦内川表層の微量元素濃度の変動要因について議論する。潮汐周期が及ばない浦内川上流域 A 地点における微量元素濃度は、Table. 2 と Table. 3 のように上げ潮と下げ潮でほぼ同じ濃度を示している。下げ潮時における Mn と Fe 濃度は、下流域 (UR1, UR2) で高いが、Ni, Cu および Zn 濃度は中流域 (UR5, UR4, UR3) で高い傾向を示した。一方、上げ潮時における微量元素濃度は Mn, Fe, Ni および Zn が中流域で高く、下流域で低い傾向を示した。上げ潮の下流域で濃度が低下する要因としては、浦内湾の微量元素濃度の低い海水が遡上するためと考えられる。浦内川河口マングローブ水域の下流域の微量元素濃度は、上げ潮に伴い濃度が低下し、満潮時に最も低くなるという報告 (Mn, 50.4 nmol/L : Fe, 9.9 nmol/L : Ni, 2.6 nmol/L : Cu, 2.2 nmol/L : Zn, 433 nmol/L) からも理解できる (安田ら, 2010)。そこで、浦内川の高い微量元素濃度がどのような要因に起因しているかを検討するため、Table. 5 に各成分間の相関関係を示した。各成分間の相関関係は次のことを意味しているものと考えられる。水温 (Temp.) との相関関係が見られる化学成分は、水中および底泥における有機物の分解 (化学反応速度) に密接に関連しており、S との相関が見られる化学成分は、淡水 (河川水、伏流水あるいは浸透水) と海水の混合に関連しているものと考えられる。また、pH との相関は淡水と海水の混合、有機物の分解、光合成作用あるいは水酸化物の生成と関連している。特に、浸透水 (佐藤ら, 1990) や伏流水 (内藤ら, 2008) などは、マングローブ水域の水質変化に重要な役割を果たしていることも指摘されている。

Table. 4 Concentration of trace metals in the Urauchi River and Other rivers

Element (nmol/L)	Urauchi River (In this Study)	Unpolluted Rivers in Japan (Hiyarama, 1992)	World major Rivers (Martin and Meybeck, 1979)
Mn	12 - 419	64.4 - 280.1	1160
Fe	26 - 507	-	397
Ni	2.5 - 56.6	50.6 - 56.6	53.2
Cu	1.5 - 47.7	9.6 - 151.4	22.6
Zn	366 - 831	29.1 - 264.0	1580

**Table. 5** The correlation coefficient for the concentration of chemical elements

	Temp.	S	pH	DO	Si	NO <sub>3</sub>	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Temp.											
S	0.40										
pH	0.79	0.66									
DO	-0.75	-0.75	-0.73								
Si	-0.53	-0.97	-0.77	0.75							
NO <sub>3</sub>	0.79	0.20	0.60	-0.44	-0.02						
Mn	0.90	0.79	0.82	-0.96	-0.01	0.68					
Fe	0.13	-0.16	-0.17	-0.23	0.64	0.22	0.46				
Ni	0.08	-0.24	-0.24	0.24	0.29	0.46	-0.11	0.05			
Cu	-0.06	-0.29	-0.33	0.26	0.28	0.47	-0.15	0.08	0.95		
Zn	0.49	0.23	0.21	-0.42	0.30	0.66	0.57	0.48	0.58	0.44	

水温との相関係数が0.6以上を示す化学成分は、pH、DO、NO<sub>3</sub>およびMnで、Sと相関が見られる化学成分には、pH、DO、SiおよびMnがある。ただし、上げ潮時における下流域（UR1およびUR2）の水温、S、pHおよびDOは測定されていないため、それらを除いて相関係数を求めた。NO<sub>3</sub>に関しては、水温との関係は見られるものの、Sとはほとんど関係がみられない。また、pHと相関が見られるものに、DO、Si、NO<sub>3</sub>およびMnがある。このうち、Siは栄養塩であるがその起源が淡水にある。しかし、NO<sub>3</sub>はおなじ栄養塩ではあるが、酸化還元反応によってその形態を変化させるためにSとの相関が弱い（ $r=0.20$ ）。微量元素の中でもMnは、上げ潮時の下流域の水温、S、pH、DOおよびNO<sub>3</sub>を除くと、かなり強い相関が見られる。したがって、Mnの供給源は有機物の分解、淡水と海水の混合、酸化還元反応などと密接に関係していることが理解できる。しかしながら、Mn濃度は淡水で高く、海水で低いという一般的な現象と異なる。この現象は、潮汐に伴いマングローブ水域へ侵入した海水が、その水域内の底泥中で生じている酸化還元反応と密接に結びついた結果と考えられる。Znは、NO<sub>3</sub>およびMnとの相関がみられることから、MnやNO<sub>3</sub>の酸化還元反応との関連性が推察される。

FeやCuは淡水と海水の混合時に水酸化物を生成することが知られている。そこで、下げ潮時のUR1におけるMn、Fe、Ni、CuおよびZn濃度を用いてそれらの水酸化物の生成pHを求めると、それぞれ11.6、3.6、10.7、8.8および9.5となる。このことは、今回の観測時のpHは8.16なので、水酸化物を生成している可能性があるのはFeのみである。Feは、Siとのみ関連性が見られた。Feは水酸化物の生成、酸化還元反応に伴う形態変化などによって濃度が大きく変化するが、Siと相関が強く、Sとは弱いことからその起源が底質環境を反映した地下水あるいは伏流水に起因しているものと推察される。CuはNiとの相関関係が強く、下げ潮時に濃度が最も高くなることから、その供給源がマングローブ水域にあるものと考えら

れる。

以上のことから、微量元素間での相関係数の違いは、水酸化物の生成、底泥の酸化還元状態、粒状物質（土壌粒子、水和酸化物、硫化物など）との吸脱着反応の違いに支配された結果と考えられる。

#### 4. まとめ

2003年および2005年における浦内川の干潮時および満潮時における化学成分の変動を通して次のことが明らかになった。

浦内川へ海水が遡上する中流域のUR5における底層水の貧酸素水塊は、熱帯低気圧あるいは台風の直撃がない場合に発生する。UR5の地点は、上層が淡水で下層が海水であり、上流域や下流域から運ばれてきた有機物が蓄積されやすい地形（観測地点中最も水深が深い）であるため、貧酸素水塊が形成される。しかし、この貧酸素水塊は熱帯低気圧あるいは台風の直撃により多量の降水があると浦内川の水量が増大して、成層構造が壊されることにより解消されることが分かった。

有機物の指標であるCOD値は、上げ潮時にのみ測定を行ったが、約3 mg/Lと「生活環境の保全に関わる環境基準」に照らし合わせると類型Cとなるが、下げ潮時にはさらに高くなることが予想された。また、上げ潮と下げ潮時における浦内川のMn、Fe、Ni、CuおよびZn濃度は、それぞれ12-382 nmol/L、26-507 nmol/L、2.5-56.6 nmol/L、1.5-47.7 nmol/Lおよび366-857 nmol/Lであった。これらの濃度レベルは、日本の非汚染河川水中のそれと比べるとほぼ同程度であるが、MnとZn濃度が高い傾向を示した。下げ潮時におけるNO<sub>3</sub>、Mn、Fe、NiおよびZn濃度は、最上流域のA地点よりも下流域のUR1の方が高いが、NO<sub>3</sub>とNiは下流域よりも中流域で最も高いことが分かった。また、Cuもこれらと同様に中流域で最も高い。下げ潮時と上げ潮時におけるMn、Fe、Ni、CuおよびZnの濃度比は、1.3-5.2と前者が高いことが分

かった。このうち Zn 濃度は、最上流域 A 地点では水生生物の保全に関わる環境基準値である全亜鉛濃度 (0.03 mg/L) 以下に当てはまるが、中流域や下流域では溶存態のみで、その基準値を超えていた。

以上のことから、浦内川への微量元素の供給源は河川以外に、マングローブ水域内部における底泥中での有機物の分解、淡水 (地下水あるいは伏流水) と海水の混合、酸化還元反応などに関係した底泥環境の変動と密接に結びついていることが推察された。

## 謝 辞

本研究は、東海大学沖縄地域研究センターのプロジェクト研究の一環として行われた。本研究を行うにあたり、現地観測や実験の便宜を図っていただいた東海大学海洋研究所の河野裕美准教授および東海大学沖縄地域研究センターの崎原健技術員に協力と援助を賜った。また、西表島での実験器材の調達や試料採取にご協力をいただいた卒業生の玉盛志乃さんに感謝いたします。

## 参考文献

- 赤木 右・原口紘丞 (1984) : 多摩川河口-東京湾域における微量重金属元素の分布と挙動。地球化学, **18**, 81-88.
- 橋本伸哉 (2000) : 環境ホルモンの海産魚類に対する影響-東京湾産マコガレイを例として-。沿岸海洋研究, **37**, 85-88.
- 平山光衛 (1992) : 河川水。pp. 90-102, 季刊化学総説陸水の化学, 日本化学会編, 学会出版センター。
- Jean-Marie Martin and Michel Meybeck (1979) : Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. Marine Chemistry, **7**, 173-206.
- 神菌真人・磯辺篤彦・江藤拓也・俵 悟・小泉喜嗣 (1995) : 周防灘南西部における貧酸素水塊形成機構-酸素消費速度の変動要因-。沿岸海洋研究ノート, **32**, 167-175.
- 工藤 勲・宮園 章・嶋田 宏・磯田 豊 (2005) : 噴火湾における低次生産過程と貝毒プランクトンの中長期変動。沿岸海洋研究, **43**, 33-38.
- 北野 康 (1984) : 河口域の地球化学 (総説)。地球化学, **18**, 65-71.

- 栗山清治・欧陽通・王 寧・古庄義明 (1998) : イミノ二酢酸キレート膜による水中重金属類の迅速抽出法。工業用水, **481**, 29-36.
- 栗山清治 (2004) : キレートディスクを用いた固相抽出法による環境水中の微量元素の抽出。環境と測定技術, **31**, 37-45.
- 松本英二・横田節哉 (1977) : 底泥からみた東京湾の汚染の歴史。地球化学, **11**, 51-57.
- 松永勝彦・五十嵐康二 (1982) : 重金属と有機錯体。月刊海洋科学, **14**, 286-291.
- 内藤美菜子・長谷川有花・廣住豊一・甲斐貴光・中西康博・成岡市 (2008) : マングローブ林内における汽水環境-沖縄県宮古島川満マングローブ林の例-。第7回海環境と生物および沿岸環境修復技術に関するシンポジウム, 札幌, 7月, 143-146.
- 成瀬洋児・安藤 良・土山ふみ・杉山博夫 (1979) : 懸濁物質への重金属の吸着について。日本水産学会誌, **45**, 1417-1421.
- 新野 靖・古賀明洋 (2004) : イミノ二酢酸キレートディスク予備濃縮/プラズマ発光分析による塩中の微量金属の定量。日本海水学会誌, **58**, 85-92.
- 沖縄県 (2004) : 平成16年版沖縄県環境白書 (平成15年度報告)。
- 佐藤義夫・松田義弘・岡部史郎 (1990) : マングローブ水域の底層における水質変化とその物理的, 化学的機構。沿岸海洋研究ノート, **28**, 51-62.
- 田辺信介 (2001) : 海洋環境における内分泌攪乱物質問題の現状と課題。日本海水学会誌, **55**, 228-235.
- 坪田博行, 関 文威 (1973) : 東京湾の汚染物質の生物地球化学的研究。沿岸海洋研究ノート, **11**, 13-23.
- 宇野木早苗 (2001) : 川と海の関係-物理的観点から-。沿岸海洋研究, **39**, 69-81.
- 和田 明 (2007) : 海洋環境水理学。丸善株式会社, p. 329.
- 柳 哲雄 (1973) : 水島灘・燧灘の流動と底質に関して。沿岸海洋研究ノート, **11**, 8-12.
- 安田訓啓・佐藤義夫・吉野美紀・稲葉 章 (2004) : 西表島の浦内川と浦内湾の物理的・化学的特性。東海大学海洋研究所研究報告, **25**, 73-89.
- 安田訓啓・澤木千恵・佐藤義夫・横山由香・澤本彰三・福江正治 (2010) : 西表島浦内川のマングローブ水域における海水交換と化学成分の輸送。東海大学海洋研究所研究報告, **31**, 51-63.

## 要 旨

本研究では浦内川の微量元素濃度を支配する要因を明らかにするため、2005年9月3日と5日の下げ潮および上げ潮時に河川水試料を採取し、微量元素を測定した。浦内川におけるMn, Fe, Ni, CuおよびZn濃度は、日本の非汚染河川水中の濃度と同程度であった。浦内川の微量元素濃度は、下げ潮時および上げ潮時の双方において上流域よりも中流域や下流域で1.3-5.2倍高い傾向が見いだされた。この現象は、水位の潮汐周期変動に伴って浦内川流域のマングローブ水域の底泥中で起こっている有機物の分解に伴う底泥環境の変動や地下水 (伏流水, 浸透水など) と密接に関わっているものと推察された。