

	プレイズ スーザン
<b>氏 名</b>	<b>PRAISE Susan</b>
本籍（国籍）	ウガンダ
学位の種類	博士（農学）
学位記番号	連研第連研 694 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当課程博士
研究科及び専攻	連合農学研究科 生物環境科学
<b>学位論文題目</b>	<b>A study on manganese, iron and dissolved organic matter in mountainous streams with sabo dams（砂防ダムを有する山地河川におけるマンガン，鉄，溶存有機物に関する研究）</b>
学位審査委員	主査 山形大学教授 渡部 徹 副査 渡邊 一哉(山形 准教授), 安 嬰(岩手 講師), Lopez Caceres Maximo Larry(山形 准教授), 武田 一夫(帯広 教授)

### 論文の内容の要旨

Damming of rivers is important in various ways such as electricity generation, water supply for agriculture, industrial and domestic uses and mostly control of floods. Sabo dams have been used for many years to prevent the impact of disasters in highland areas, and their use has been expanding worldwide. Rivers and streams, on the other hand, are dynamic systems involving a variety of elements, some of which interact with each other, in continuous water movement linking terrestrial to coastal and finally to ocean ecosystems. Inland water systems receive substantial amounts of organic matter which is accompanied by high metal loading from soil erosion and rock weathering in mountainous areas. Two metals, iron (Fe) and manganese (Mn), have a significant environmental relevance and influence other metals through co-precipitation and are easily affected by changes in environmental condition resulting from damming.

This study examined changes in dissolved organic matter (DOM) composition together with Mn and Fe concentrations along the stream continuum to elucidate how the presence of sabo dams impacts on their behaviors. Water samples were collected along five mountainous streams (Mizunashigawa, Higashiiwamotogawa, Kanosawagawa, Imogawa and Maenokawasawa rivers) in Shonai district, Yamagata, Japan. The water samples were collected at four stations in each stream, which were located at the upstream, dam vicinity and the confluence to the higher order of stream. Among the sampling stations, the confluence stations only had anthropogenic

influences from agricultural and domestic activities. The collected water samples were analyzed for Mn, Fe and other metals using ICP-mass spectrometry, and both total and dissolved organic carbon concentrations. DOM properties and composition in the samples were also analyzed and characterized using ultraviolet absorbance indicators; specific ultraviolet absorbance (SUVA<sub>245</sub>), spectral ratio (SR), molecular weight indicator (E2:E3), alongside excitation-emission fluorescence with parallel factor analysis (PARAFAC).

From the results, total Fe concentration varied between five streams ( $F(4,87)=3.01$ ,  $p=0.022$ ), while total Mn concentration did not do ( $F(4,87)=2.00$ ,  $p=0.101$ ). A statistical analysis of all samples combined demonstrated significantly high concentrations of Mn and Fe at the stations in the dam vicinity, in other words, at the inside and below the sabo dams. The Mn concentration was also found to decrease in the downstream from the dam to the confluent stations, which could be described by the exponential equation:  $[Mn_{Tot}] = [Mn_{Tot}]_0 \exp(-kx)$ , where  $k$  is conditional stability constant for the redox reaction and  $x$  is the distance from the dam.

Three components of DOM, namely fulvic acid-like (C1), humic acid-like (C2) and tryptophan like (C3), were successfully identified by PARAFAC analysis. These components together with fluorescence indices gave further insights into DOM dynamics. Contrary to SUVA<sub>245</sub>, SR, and E2:E3 values, PARAFAC components did not exhibit significant changes around the dam but rather increased at the downstream. As expected, the fulvic acid-like component was more abundant, however, the observed ratio for C1:C2 was less than our expectation ( $>4$ ) based on the previous reports by other researchers. Fluorescence index (FIX) values ( $\geq 1.4$ ) implied that DOM dominated at all stations was from terrestrial origins. Furthermore, values of biological and humification indices emphasized dominancy of terrestrial-derived DOM from vascular plants, soil pore water, and sediment source. Although DOM concentration change, which showed a significantly higher value at the confluence, along the streams was more influenced by anthropogenic activities, its aromaticity and molecular composition was mostly transformed by sabo dams. The impact of sabo dams on Mn concentration was more obvious in Mizunashigawa and Kanosawagawa rivers. Moreover, both Fe and Mn concentrations were significantly high at stations around the sabo dams in Mizunashigawa river, revealing that sabo dams may intensely affect metal transformations along the continuum through alteration of environmental conditions enhancing dissolution of stable hydroxides and oxides.

Various statistical analyses on association between Fe, Mn and DOM composition at different sections of the stream manifested strong relationships among

these elements. For example, we found a significant correlation ( $r=0.60$ ,  $p<0.05$ ) between EEM component C1 and dissolved Mn, while dissolved Fe was not associated with this EEM component. SUVA<sub>245</sub> was significantly correlated with both dissolved Mn ( $r=0.66$ ,  $p\leq 0.001$ ) and Fe ( $r=0.79$ ,  $p=0.001$ ). Principal components analysis demonstrated that the 1st and 2nd components composed of dissolved Mn and Fe, together with DOM concentration and properties, and accounted for 42.5% variation in all samples. Also, a positive linear relation was found between fulvic acid-like fractions and dissolved metals at the two stations inside and below the sabo dams, whereas, the correlation was negative at the upstream and downstream stations. Based on hierarchical cluster analysis using dissolved metals, DOM concentration and properties, the stations inside and below the dam in Mizunashigawa river were classified into a different cluster from other stations in both Mizunashigawa and Higashiiwamotogawa rivers. These two major clusters did not only emphasize the high impact of sabo dams but also further disclosed the site-specific factors such as dam size, capacity, and nature of retained materials. One of the unique characteristics of the sabo dam, which may contribute to association between metals and DOM, in Mizunashigawa river is that the reservoir nearly filled with sediments has become like a wetland, as well as that reservoir water was discharged from outlet vents in the dam wall.

This thesis revealed that sabo dams surely affect environmental dynamics of both trace metals and DOM through modifying DOM characteristics which enhance solubilization of metals, resulting in the increase in their concentrations. In sabo dams without overflows and large reservoirs, the impacts may be more evident and stronger than anthropogenic inputs as observed in Mizunashigawa river, however, this relies upon watershed characteristics such as vegetation and sediment delivery. Changes in these physico-chemical characteristics of watershed have a potential to alter the stream environment and ecosystem as a consequence of fates of many elements highly influenced by DOM especially in the presence of Mn and Fe. To further elaborate on this important topic, I recommend incorporating analytical techniques that can quantify both temporal and spatial changes in watershed characteristics, and other factors such as hydrological events, light penetration and residence time within the dam reservoir, and those that can examine DOM compounds in detail such as high-performance liquid chromatography (HPLC).

#### 【和訳】

ダムを造ることは、発電、農業や工業、都市への水供給、洪水調整などの様々な用途で重要である。砂防ダムは、高地における災害のインパクトを防ぐために使われており、そ

の利用は世界的に広がってきた。一方で、大小の河川は、陸域から沿岸、海洋の生態系を結びつける水の連続的な動きの中で、相互作用すら有する種々な元素を巻き込んだ動的なシステムである。陸水のシステムは、山岳地帯における土壌の浸食や岩石の風化作用からの高い金属のローディングと関連する大量の有機物を受け入れている。そのうち2つの金属（鉄とマンガン）は環境への関連性が著しく、共沈作用によって他の金属に影響を与える一方で、ダムによって生じる環境条件の変化によって容易に影響を受ける。

本研究では、砂防ダムの存在が溶存有機物（DOM）とマンガン、鉄の挙動にどのように影響を与えるかを解明するために、連続する流れに沿って DOM の組成やマンガン、鉄の濃度の変化を調べた。山形県庄内地方の5つの山地河川（水無川、東岩本川、鹿の沢川、芋川、前の川沢）に沿って、水試料が採取された。その試料は、それぞれの河川で4地点（ダムの上流、ダム周辺の2地点、次の河川との合流地点）から採取された。それらの採取地点のうち、次の河川との合流地点だけは、農業や都市の活動による人為的な影響を受けていた。採取された試料からは、ICP 質量分析法によってマンガン、鉄、その他の金属が分析され、総有機炭素および溶存有機炭素濃度が測定された。試料中の DOM の特性や組成も分析され、紫外吸光に関する指標（SUVA<sub>254</sub>, SR, E2:E3）と、PARAFAC 解析法と組み合わせた三次元励起蛍光スペクトル法によって特徴づけられた。

その結果より、総鉄濃度は5つの河川の間で変動が見られた。一方、総マンガン濃度には変動がなかった。すべての河川からの試料をまとめた解析では、マンガンと鉄の濃度がダム周辺（砂防ダムの内部と直下の2カ所）の採取地点で有意に高いことが示された。マンガン濃度はまた、ダムの下流から次の河川への合流地点にかけて減少し、それが指数関数（ $[Mn_{Tot}] = [Mn_{Tot}]_0 \exp(-kx)$ 、ここで、 $k$  は酸化還元反応の条件安定度定数、 $x$  はダムからの距離）で表現できることが分かった。

PARAFAC 解析により、溶存有機物の3つの要素（すなわち、フルボ酸様（C1）、フミン酸様（C2）、トリプトファン様（C3））がうまく抽出された。これらの要素と蛍光に関する指標は、DOM の動態に関するさらなる洞察を与えた。SUVA<sub>245</sub>, SR, E2:E3 の結果に反して、PARAFAC 要素はダム周辺で有意な変化を示さず、ダムの下流でむしろ増加した。フルボ酸様の要素は、予想していた通りにもっとも豊富に存在したが、C1:C2 比は、他の研究者による先行研究にもとづく我々の予想（ $>4$ ）よりも小さかった。蛍光指標（FIX）の値（ $\geq 1.4$ ）は、すべての採取地点において卓越する DOM が陸域由来であることを示した。その上、生物学的な指標や腐植化の指標の値は、陸域の維管束植物、土壌間隙水、そして底質に由来する DOM が卓越することを強調した。DOM 濃度は次の河川への合流点で有意に高い値を示し、この変化は人間活動の影響をより受けていたのに対して、DOM の疎水性や分子組成は砂防ダムによって変えられていた。砂防ダムのマンガン濃度に対する影響は、水無川と鹿の沢川でより明らかであった。さらに、鉄とマンガンの濃度は、水無川の砂防ダム周辺の採取地点で有意に高かった。このことは、砂防ダムが、安定な金属水酸化物や酸化物の溶解を促進するように環境条件を変えることで、河川連続体における金属の形態

変化に集中的な影響を与えていることを示している。

河川の異なる区域における鉄、マンガンと DOM の組成の関連に関する種々な統計解析により、これらの要素の間に強い関係があることが示された。例えば、EEM 要素の C1 と溶存態のマンガンには有意な相関 ( $r=0.60$ ,  $p<0.05$ ) があった。一方、溶存態の鉄はこの EEM 要素との関連がなかった。SUVA<sub>245</sub> は溶存態のマンガン ( $r=0.66$ ,  $p\leq 0.001$ ) と鉄 ( $r=0.79$ ,  $p=0.001$ ) の両方に有意な相関があった。主成分分析では、第 1 主成分と第 2 主成分が溶存態のマンガンと鉄、DOM の濃度と特性で構成され、すべてのサンプルの変動の 42.5% を説明していた。また、砂防ダム内部と直下では、フルボ酸様のフラクシオンと溶存態金属の間には正の直線関係が見られたのに対して、ダムの上流と下流（合流点）では両者には負の相関が見られた。溶存態金属、DOM 濃度と性質を用いた階層的クラスタ解析にもとづくと、水無川のダム内部と直下の採取地点は、水無川と東岩本川の他の地点とは異なるクラスターに分類された。これらの 2 つの主要なクラスターは、砂防ダムの強い影響を強調しただけでなく、ダムのサイズや容積、堆積物のような地点特有な因子も明らかにした。水無川の砂防ダムにおいて、金属と DOM の関係に貢献するであろう固有な特徴の一つに、その水がダムの壁に設けられた排水口から放流されていることとともに、貯水池に土砂がたまっていて湿地のようになっていることが挙げられる。

この論文は、砂防ダムが、DOM の特徴を変えて金属の溶解を促進することによって、確かに両方の金属と DOM の環境中での動態に影響を与えていることを明らかとした。その結果として、これらの金属濃度はダム周辺で上昇した。越流がなく大きい貯水池を有する砂防ダムでは、水無川で見られたように、その影響は人為的な流入の影響よりも明確で強いかもしれない。しかし、この比較は流域の植生や土砂輸送のような特徴に依存する。流域の物理化学的な特徴の変化は、特にマンガンや鉄の存在下で多くの要素のフェートが DOM に強い影響を受ける結果として、河川の環境や生態系を変えてしまう可能性を秘めている。この重要な課題をさらに解明するためには、流域の特徴の時間的、空間的な変化、水文学的イベント、ダム湖内での日光の透過、滞留時間などの因子を定量できる分析技術、DOM をより詳細に調べることができる HPLC のような分析技術を取り入れることを推奨する。

## 論文審査の結果の要旨

砂防ダムは、高地で発生する土砂災害を軽減するための構造物である。砂防ダムはまた、陸域から沿岸、海洋に至る水や物質の連続的な動きを妨げる点で、地球化学的または生態学的な観点からも重要な構造物である。本論文は、山地河川におけるマンガンと鉄、溶存有機物 (DOM) の挙動に対する砂防ダムの影響を解明することを目的に、山形県庄内地方の 5 つの河川で、マンガンと鉄の濃度、DOM の濃度と性質の変化を連続する流れに沿って

調べた。マンガンと鉄は、共沈作用によって水中の他の金属の挙動にも影響を与える重要な金属である。本論文で得られた結果を以下にまとめる。

1. 溶存態のマンガンと鉄の濃度は、砂防ダム周辺（ダムの内部と直下）で有意に高かった。マンガン濃度はその後、ダム直下からさらに下流に向けて指数関数的に減少した。
2. DOM の濃度はダム上流からダム直下までは変化せず、さらに下流の地点（次の河川への合流点）で、おそらく周囲の人間活動の影響を受けて有意に高い値を示した。DOM の性質に関しては、ダム周辺で芳香族性と分子量の上昇、光分解性の低下を示す結果が得られた。
3. 三次元励起蛍光スペクトル（EEM）に多変量解析 PARAFAC を適用することにより、すべての調査地点で卓越する DOM が陸域由来であることが分かった。また、DOM の3つの要素（フルボ酸様、フミン酸様およびトリプトファン様）が抽出された。どの地点でもフルボ酸様の要素が最も豊富に存在したが、その割合は他の河川での報告に比べると少なかった。3要素ともダム周辺では顕著な変化を示さず、ダムの下流で増加した。
4. ダム周辺では DOM のフルボ酸様要素と溶存態金属に正の相関が見られ、金属の溶解に対する同要素の寄与が明確となった。この関係は、ダムから離れた地点では見られなかった。
5. 水無川および東岩本川のデータにもとづく階層的クラスター解析では、水無川のダム周辺のみ孤立したクラスターに分類され、このダムが山地河川における DOM や金属の挙動により大きな影響を与えていることが分かった。

以上のように、本論文は、これまでほとんど注目されてこなかった砂防ダムにおける水質の変化、特に有機物と金属の挙動に関する貴重なデータを報告し、河川連続体の出発点である山地河川からの物質供給を考える上で重要な新しい知見を提供している。よって、本審査委員会は、「岩手大学大学院連合農学研究科博士学位論文審査基準」に則り審査した結果、本論文を博士（農学）の学位論文として十分価値のあるものと認めた。

学位論文の基礎となる学術論文

主論文

1. 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*, 15(1), 61-68, 2017