

地質学雑誌 第102巻 第12号 1021-1038 ページ, 1996年12月  
*Jour. Geol. Soc. Japan*, Vol. 102, No. 12, p. 1021-1038, December 1996

## 河川の生物地球科学—金沢市の河川の環境を例として—

Environmental biogeology of aquatic ecosystem—In the case of the rivers in Kanazawa—

田崎和江\* 周国平\*  
 牧野 裕\* 西田佐織\*  
 青木 歩\* 松本和也\*

*Kazue Tazaki\*, Gouping Zhou\*,  
 Yutaka Makino\*, Saori Nishida\*,  
 Ayumi Aoki\* and Kazuya Matsumoto\**

1995年11月13日受付。

1996年9月20日受理。

\* 金沢大学理学部地球学教室。

Department of Earth Sciences, Kanazawa University, Kanazawa 920-11, Japan

### Abstract

Water and clay minerals of sediments in rivers around Kanazawa were twice analyzed during two years to assess water pollution and the role of microbial remediation. For both Saigawa and Asanogawa the average pH was 7.6, whereas 8.3 for Morimotogawa and Kanakusarigawa. Water temperature, pH and  $\text{NO}_2\text{-N}$  concentration increased from upstream to downstream, whereas Eh decreased contrastly. DO,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4\text{-N}$ , and EVAS changed largely during two years. Besides the effects of human daily life drainage from the residence areas, the geological environments, underground water and microorganisms had a considerable impact on the quality of river water. Rapid exploitation of soils caused the oxidation of underground water from Omma formations which contained high concentrations of Mn, Fe, Ca and K ions, resulting in a large development of microbial mat. SEM and TEM observations revealed that organic matter in water was decomposed, Fe and Mn ions in water were concentrated and retained by bacteria, causing the precipitation of iron and manganese oxide minerals. Smectite gradually decreased with the increasing of kaolin minerals from upstream to downstream, suggesting that these clay minerals could have reacted with drainage water by cations exchange and affected partially the pH of river water. Contributions of bacteria and clay minerals in the remediation of polluted river water have been proved through this study.

*Key words : water quality, clay minerals, microbial remediation, precipitation of metal oxides, Kanazawa*

### はじめに

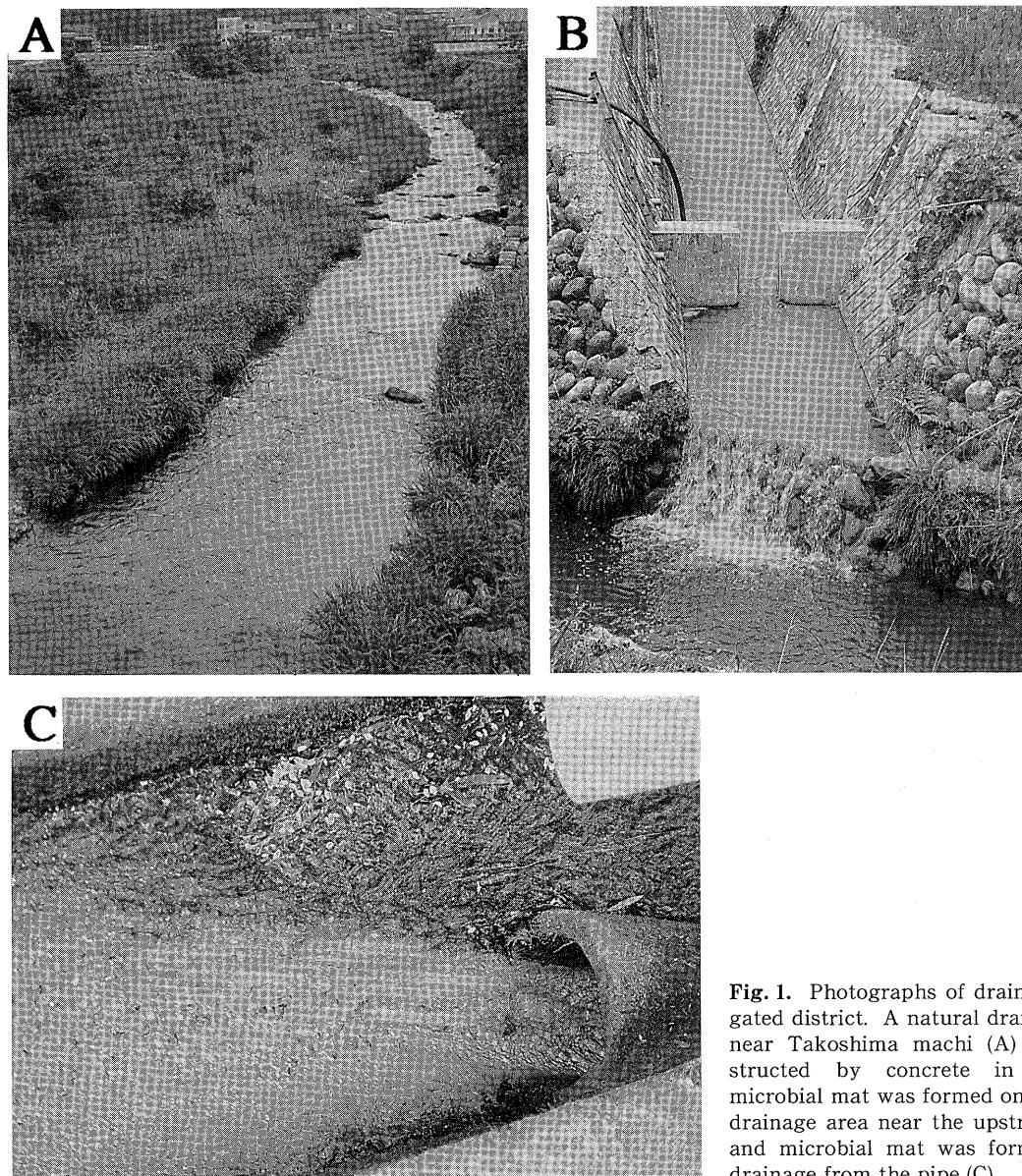
日本における水質汚染の歴史は長く、1890年代後半の栃木県足尾銅山の鉛毒、1920年代前半の神岡銅山の富山県イタイイタイ病はその代表的なものである（北野, 1969；鈴木, 1993）。また、化学工場からの重金属汚染も深刻で、熊本県不知火海、新潟県阿賀野川の水俣病がそれである（松尾・奥園, 1990）。水質汚染は近年もタンカーや石油コンビナートからの重油流出、紙パルプや澱粉工場からの有機質ヘドロの排出などさまざまな環境破壊を生みだしている（生嶋, 1987；近藤, 1994）。このような状況は法的規制や排水処理施設の建設、下水道の普及によりある程度改善されてきたが、人口の集中化による生活排水による河川や湖沼の富栄養化や有機溶媒のトリクロロエチレンなどによる土壤および地下水の汚染、ゴルフ場の農薬による水質汚染も深刻化してきている（郷原, 1977）。

一方、市民レベルで、生活周辺の水環境をさまざまな角度から調査する試みもなされている（食品産業グリーンエコシステム技術研究組合, 1993）。例えば、合成洗剤研究会による

神奈川県相模川水質汚濁調査では1982年から、大小すべての支流、排水口での水質チェックや水道水の水質調査がなされ、相模川の水質汚濁の原因が都市排水であることを明らかにし、洗剤中のリン酸塩の影響を指摘した。また、新潟県鳥屋野潟における新潟水俣病研究会の調査では、家庭や企業の排水および河川からの汚染物質の流入が湖全体に影響を与えることを明らかにした（合成洗剤研究会, 1966）。

河川の環境の浄化には、汚染源を断つことはもちろんであるが、大気、水、土壤、生物などの相互作用を総合的に理解する必要がある（Mann et al., 1989；楠田, 1994）。従来、水質の化学的側面はよく研究されてきたが（日本分析化学会北海道支部, 1966；金沢市下水道部, 1994；日本水環境学会, 1994；角皆・乗木, 1994），土壤、地質学・鉱物学的側面からの水質の研究はほとんどなされていない上、微生物の自浄作用の側面をあわせた、いわゆる生物地球科学的研究は非常に遅れている。

そのような中、金沢大学理学部地球学教室地球環境学研究室では、大気、土、水、微生物に関するさまざまな地球環境学的研究を行って論文を公表してきた（田崎, 1993；



**Fig. 1.** Photographs of drainage areas in the investigated district. A natural drainage area of Asanogawa near Takoshima machi (A); A drainage ditch constructed by concrete in which reddish-brown microbial mat was formed on the concrete wall (B); A drainage area near the upstream of Kanakusarigawa and microbial mat was formed only in the branch drainage from the pipe (C).

Tazaki, 1993; Tazaki and Watanabe, 1993; Tazaki, 1994a, b; 田崎ほか, 1995b). そして現在では、3年時に授業の一環として地球環境に関する実験や実習を行っている。1993年～1995年は金沢市300か所の大気中のNO<sub>2</sub>測定と、大気中の浮遊塵の電子顕微鏡観察を行い、その結果を報告した(田崎ほか, 1995b)。また、1994年と1995年は金沢市を流れる河川の169～187か所の水質調査を行い、金沢大学角間キャンパスにある調整池のバイオマット(微生物被膜)が河川水の浄化に関わっており、鉄やマンガンの濃集作用があることを明らかにした(田崎ほか, 1995a)。今回、水の化学組成のみならず、河底の堆積物とそこに生息する微生物の生体鉱物の観察から、金沢における河川の水質汚染について研究し、水環境の生物地球科学的考察を行ったので報告する。

#### 水質の調査・実験方法

##### 1. 河川の環境

金沢市は北西側が日本海に面しており、南東側には白山から連なる山々が海岸線と平行にそびえている。その山々を源流とした河川水は市内を横断して日本海に注ぐ。金沢市内の地質については紹野(1993)により、地質図が公表されている。金沢市を流れる主な河川は犀川、浅野川、金腐川、森下川などがあり、どの河川も短く、傾斜が急であり、日本海側の河川の特徴を備えている。各河川の長さは、犀川が47km、浅野川が35km、金腐川が18km、森下川が30kmである。いずれの河川もほとんど人家の見られない上流では川幅も狭く、川岸は護岸工事もない状態である。中流ではアシなどの水草が生い茂り、水も透明で、川底の石や水草がよく見える。Fig. 1Aは浅野川田子島町の様子を示しており、整備されていない河岸には水草が茂り、すぐ横には水田がある。市街地

が近くなるにつれ、河川の護岸にはコンクリートの堤防が作られ、市街地では側面のみならず、川底までコンクリートにより整備されている。しかし、河川の中流、浅野川彦三大橋、犀川大橋などでは魚の泳ぐ姿もまだ見られ、浅野川鈴見橋付近では鴨も見られる。近年、下水道が普及し、以前よりも、家庭排水の量は減少しているものの、泡立っている所、生活排水による影響があちこちに見られる。また、金腐川は大桑累層を流れおり、赤茶色のバイオマット（微生物被膜）が数多く見られる。一方、卯辰山層を流れる流域には赤茶色のバイオマットは観察されない。金沢市を流れる河川の水質とバイオマットの形成は密接に関連している。Fig. 1B は三面コンクリート張りのセントラルゴルフクラブ入り口の様子である。流れ込んでいる支流の川底は一面に赤茶色のバイオマットに覆われている。Fig. 1C は金腐川上流に位置する夕日寺町の河川の様子である。ここでも大桑層を流れる支流の川底だけに赤茶色のバイオマットが付着しており、その土管より上流の水にはバイオマットの生成は認められない。なお、この Fe と Mn を含むバイオマットについては田崎ほか（1995a）に詳しく報告してある。

## 2. 試料の採取方法

実験に用いた河川水の採取は、1994年6月13日および、1995年6月12日の2回にわたり、金沢市内とその近郊の169～187か所で同時に、1時間以内と決めて手分けして採取し、各地点における8項目の相対値を比較検討した。採取地点では水温の測定、地質、動植物の生態系、護岸の材質など河川の周囲の環境を観察し、現地の写真撮影も行った。河川水の採取は、川岸から手のとどく範囲（60～100 cm）、水深20～30 cmで行った。また、堆積物-水質-微生物の相互関係を知るために、30か所の河川堆積物と水をいっしょにプラスチックビンに採取し、培養実験を行った。なお、河川水を採取した1994年6月13日の天候は曇りのち雨であり、1995年6月12日は曇りであった。この日の12時の気温はいずれも25±2°Cであった。

## 3. 水質検査法

採取した水はただちにスポット式比色計を用いた天谷式簡易測定法（天谷、1989）で分析し、亜硝酸性窒素（NO<sub>2</sub>-N）、アンモニア性窒素（NH<sub>4</sub>-N）、オルトリン酸リン（PO<sub>4</sub>-P）、陰イオン界面活性剤（EVAS）の濃度を求めた。これらの検査項目のうち、PO<sub>4</sub>-P は溶存無機態リンであり、プランクトンの直接の栄養源である。また、堆積汚泥からも PO<sub>4</sub>-P は放出される。プランクトンは、優先的に NH<sub>4</sub>-N を摂取するが、これがなくなると NO<sub>3</sub>-N を NH<sub>4</sub>-N に還元して摂取する。富栄養化した水質分析では NH<sub>4</sub>-N は、環境指標として重要である。さらに、NH<sub>4</sub>-N が NO<sub>3</sub>-N に酸化される過程で NO<sub>2</sub>-N が生成することがある。また、NH<sub>4</sub>-N は、堆積汚泥からも放出される。流入汚濁物質に含まれる窒素も、最終的にはバクテリアにより分解されてこの形態になるが、硝化バクテリアによって酸化されて亜硝酸イオン、硝酸イオン、ときには窒素ガスにもなる。EVAS は、合成洗剤等の人工汚染の指標として重要である。また、溶存酸素（DO）は、有機物の

分解状態、酸素の欠乏を知る上で重要な水質の指標となる。この天谷式簡易測定法は試料水中に特定の試薬を加えて発色させ、その発色の濃さによってその試料水に含まれる物質の量（濃度）を求めるものである。分析精度は相対誤差で2～3%であり、各々の成分の標準液を用いて測定し、ユニメーターごとの検量線を書いて濃度を求める（杉浦、1976；大塚ほか、1978；天谷、1981；苗村・中根、1996；杉浦、1996）。このユニメーターは、CdS 光導電セルを光検出器として用い、CdS に入射する光の強さによって変化する抵抗値をホイートストンブリッジで検出する。この発色反応は、基本的に JIS 法に基づき、濃度-出力の関係が近似的に直線となり、ランベルト-ベールの法則（Lambert-beer Law）が成立する。なお、試料数が180個と膨大なため、プラスチックビンを密封して実験室に持ち帰った後、採取試料の水素イオン濃度（pH）、溶存酸素（DO）、酸化還元電位（Eh）の測定を1～2時間以内に行った。なお、採集してから測定するまでの時間による変化を予備実験したが、1～2時間以内では、約1割以下の変化が見られた。また、0.45μm メンプランフィルターで濾過したあと、原子吸光分析（日立 Z-6100）による定量分析も大桑層、卯辰山層、高窪層の3か所の湧水について行った。

## 4. 堆積物-水-微生物の相互作用を知るための培養実験

30か所で採取した堆積物と水はプラスチックビンに入れ、日光の当たる場所に静置し、1週間ごとに pH、DO、Eh の変化を測定した。この方法は田崎ほか（1995a）に報告した実験と同様であり、堆積物-水-微生物の三者の関係を知るのが目的である。ビンの水面に浮遊させておいたカバーガラスは無処理で微分干渉偏光顕微鏡により付着物、生成物質、微生物の観察と写真撮影を行った。また水の中のマイクログリッドについても同様に透過型電子顕微鏡で観察を行い、30か所のうち8か所の pH と Eh をグラフにプロットし、比較検討した。

## 5. X 線粉末回折（XRD）による分析

河川堆積物の鉱物組成と自浄作用を知るための X 線粉末回折分析は、全岩試料と 2 μm 以下の粘土分について行った。試料は未処理、エチレングリコール処理、加熱処理（600°C）を行い、粘土鉱物の同定を行った。粘土鉱物の含有量は Robert and Kennet (1992, 1994) の半定量法に従った。エチレングリコール処理した試料のスマクタイト（17 Å）、緑泥石（14 Å）、イライト（10 Å）、カオリナイト（7 Å）の各々の反射強度（cps）から相対的な含有量を求めた。なお試料は珪素の無反射板に塗布し、理学電機製 RINT 1200 型 X 線回折装置で、CuKα 線を用いて、加速電圧 40 kV、電流 30 mA で測定を行った。

## 6. 電子顕微鏡による観察とエネルギー分散分析による化学分析

走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散分析（EDX）により水の中の浮遊物やカバーガラスの付着物を観察し、その含有元素を分析した。カバーガラスの一部を両面テープで試料台に接着させ、炭素蒸着を施し、SEM-EDX 観察を行った。走査型電子顕微鏡は日本電子製低真空走査電子顕微鏡

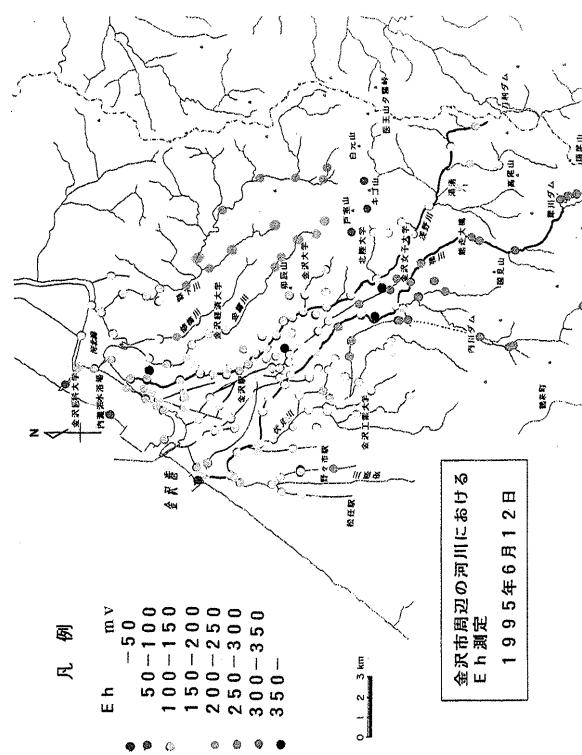


Fig. 3. Eh distribution of the rivers and human daily life drainage in the investigated district.

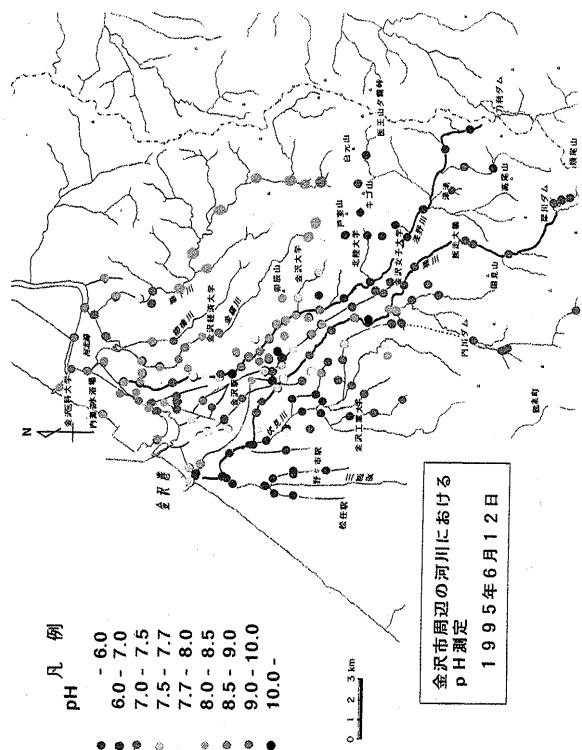


Fig. 2. pH distribution of the rivers and human daily life drainage in the investigated district.

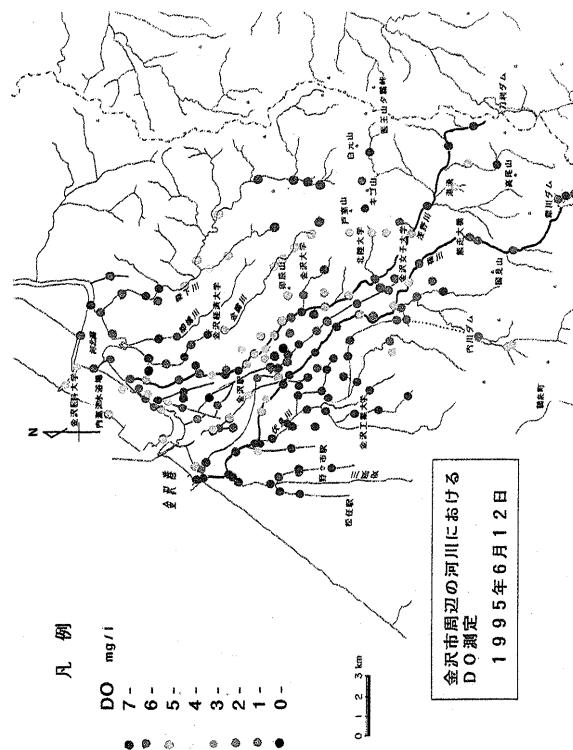


Fig. 4. DO distribution of the rivers and human daily life drainage in the investigated district.

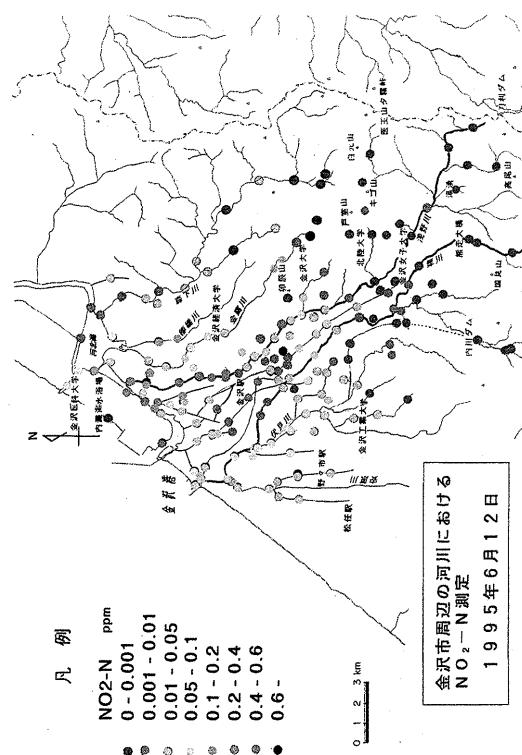


Fig. 5. NO<sub>2</sub>-N distribution of the rivers and human daily life drainage in the investigated district.

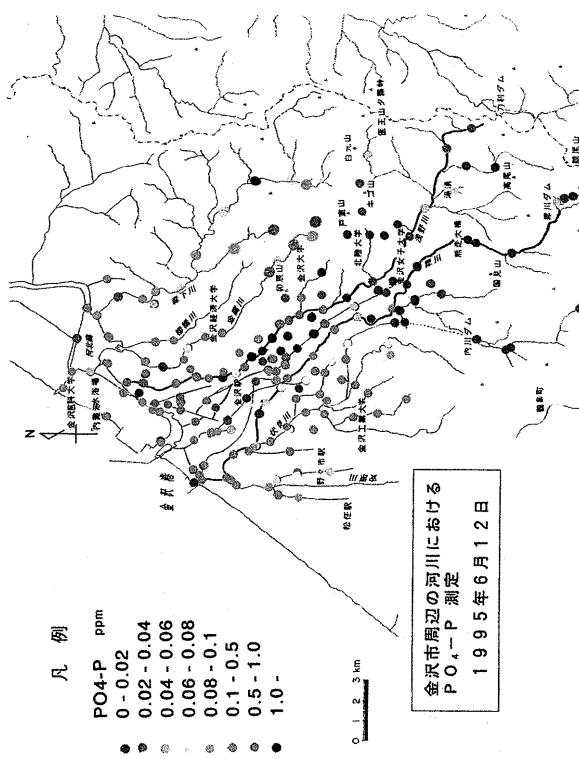


Fig. 7. PO<sub>4</sub>-P distribution of the rivers and human daily life drainage in the investigated district.

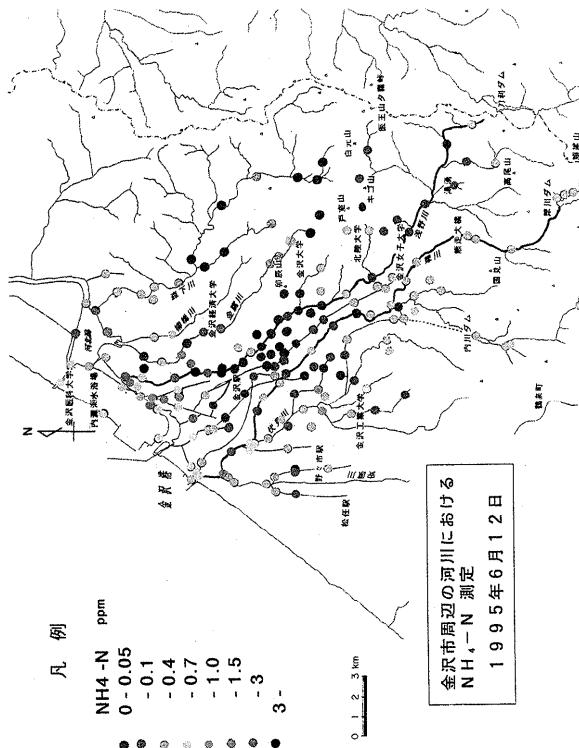


Fig. 6. NH<sub>4</sub>-N distribution of the rivers and human daily life drainage in the investigated district.

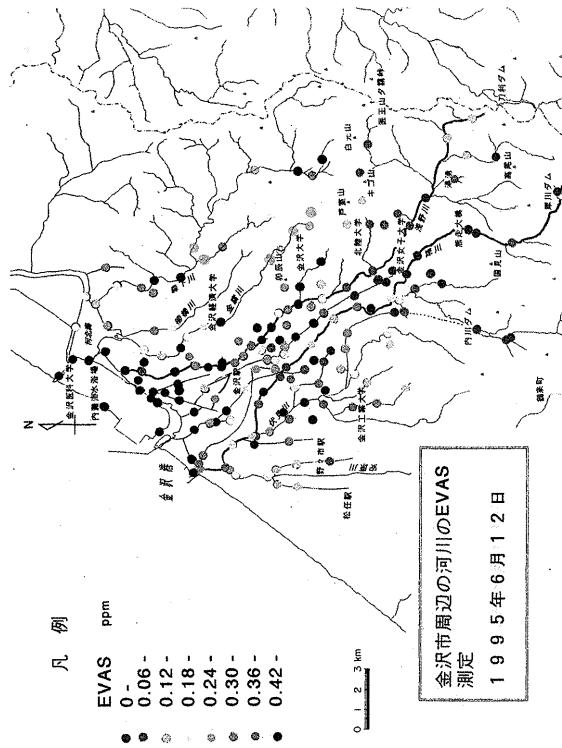


Fig. 8. EVAS distribution of the rivers and human daily life drainage in the investigated district.

JSM-5200LV 型を用い、加速電圧 15-20 kV で観察した。エネルギー分散分析は、走査型電子顕微鏡に取り付けられたフィリップス社製 EDAX-PV9800STD 型エネルギー分散型 X 線分析装置を用いた。さらに、水中のマイクログリッドの付着物は透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子製, JEOL2000 EX) を用いて、加速電圧 200 kV で観察した。

## 結 果

### 1. 水質検査の結果

金沢市内（近郊を含む）の河川および用水等で採取した水の水温、pH、Eh、DO、NO<sub>2</sub>-N、NH<sub>4</sub>-N、PO<sub>4</sub>-P、EVASについての二年分（1994 年、1995 年）の結果のうち、1995 年度の値のみを Fig. 2 から 8 に色分けして、地図上にプロットした。

#### 1-1. pH 測定の結果 (Fig. 2)

調査地域全体における pH の平均値（現場および実験室）は、1994 年度、1995 年度ともに 7.6 である。この値は、環境庁（1992）が定めた pH における生活環境基準値の 6.5-8.5 の範囲内である。しかし、局地的にはこの範囲を大きく上回る地点も存在した。例えば、最高値を示した雀谷川野町 3 丁目（No. 56）の pH 10.3（1994 年度）、最低値を示した田島川上流（No. 169）の pH 5.7（1994 年度）などである。

河川ごとの平均 pH は犀川、浅野川とも 7.6 であるが、浅野川は上流から下流に向かってアルカリ性になる。一方、大桑累層地帯を流れている金腐川、柳橋川、森下川の平均 pH は 8.3、7.8、8.0 といずれもアルカリ性を示す。

#### 1-2. Eh 測定の結果 (Fig. 3)

調査地域全体の平均 Eh 値は 179 mV で、最高値は末浄水場（No. 27）内の精製後の水道水の 420 mV、最低値は金石港（No. 85）の 48 mV であり、かなり局的に変動する。前者は平均 Eh 値の 2 倍以上を示しており、継続的な観察が必要である。全体的には上流の山側より下流の海側に向けて、Eh は緩やかに減少する傾向が見られる。犀川について見ると、平均値は 183 mV であるが上流の 230 mV 前後から徐々に減少していく、下流では 150 mV となる。森下川については下流に向けて急激な減少は認められず、上流から 250 mV の値を示し続け、河口付近でようやく 194 mV と減少する。そのため森下川の平均値は 239 mV と高い。浅野川は他の河川と異なり、上流では 150 mV 程度であるが、中流から金沢市内を通る地点では 180 mV 程度に上昇し、河口では再度 140 mV に減少する。浅野川の平均 Eh 値も 164 mV と他の河川に比較して低い。

#### 1-3. DO 測定の結果 (Fig. 4)

調査地域全体の平均 DO 値は、1994 年度は 5.1 mg/l、1995 年度は 6.8 mg/l である。環境庁（1993）が定めた生活環境基準値は 7.5 mg/l 以上であるが、両年ともその基準値以下であった。ただし、上流のみについていえば生活環境値を満たしている。最低値は要川金石西一丁目（No. 86）の 0.5 mg/l（1994 年度）、最高値は浅野川板ヶ谷橋（No. 2）の 9.1 mg/l（1995 年度）と局的に変化する。1994 年度は 7.0 mg/l 以上の地点が 2 か所であるのに対し、1995 年度には約 75 か所と

急激に増加している。

#### 1-4. NO<sub>2</sub>-N 測定の結果 (Fig. 5)

調査地域全体の平均 NO<sub>2</sub>-N 値は 1994 年度は 0.09 ppm、1995 年度は 0.06 ppm であった。NO<sub>2</sub>-N の最高値は石川県青年会館横の下水（No. 149）で、4.59 ppm（1995 年度）を示している。そして最低値は主に川の上流で見られ、1994 年度で 35 か所、1995 年度で 63 か所において 0.00 ppm を示している。全体的に見ると、各河川とも上流の方が NO<sub>2</sub>-N 値が低く、下流に向けて値が上昇していく傾向が見られるが、その上昇の程度は河川ごとに異なっている。上流はほとんどの河川で 0.00 ppm であるのに対し、下流では犀川、森下川が 0.10 ppm 以下、浅野川については、金沢駅付近までは 0.05 ppm 以下、それより下流では 0.40 ppm 以上の値を示している。唯一の例外は金腐川の上流で NO<sub>2</sub>-N 値が一番高く、下流にいくに従いその値が低下する。なお、金腐川は大桑累層地帯を流れている点が他の河川と異なる。

#### 1-5. NH<sub>4</sub>-N 測定の結果 (Fig. 6)

調査地域全体の平均 NH<sub>4</sub>-N 値は 1994 年度は 0.53 ppm、1995 年度は 0.44 ppm である。最低値は鞍月用水大隅橋（No. 136、1995 年度）と 1994 年度の 2 か所（No. 88 大徳川畠田中 3 丁目と No. 156 長町田ノ橋）であり、0.01 ppm を示し、最高値は金腐川角間の奥の交差点（No. 181）で平均値より 1 衍多い 5.33 ppm である。なお、この地点では、産業廃棄物処理の浸出液の流入が認められた。浅野川下流周辺では NH<sub>4</sub>-N 値がやや高い傾向がある。市街地、浅野川上流、森下川上流では NH<sub>4</sub>-N 値がやや低くなる。

#### 1-6. PO<sub>4</sub>-P 測定の結果 (Fig. 7)

調査地域全体の平均 PO<sub>4</sub>-P 値は 1994 年度は 0.07 ppm、1995 年は 0.31 ppm と一年間で約 4.5 倍に上昇している。最高値は森下川市瀬町（No. 171）で平均値より 1 衍高い 6.76 ppm（1995 年度）であった。最低値の 0.00 ppm を示した所は、1994 年度は 11 か所であったが、1995 年度では金沢ゴルフクラブため池（No. 8）の 1 か所のみとなっている。全体的に河川の上流では PO<sub>4</sub>-P 値が低く、住宅が多くなる中流から河口付近では高い値を示す。しかし、森下川ではその傾向は認められず、最上流でも 0.06 ppm 以上の値を示す。また特記すべき点は、繁華街において PO<sub>4</sub>-P の高い値が集中していることである。さらに、繁華街より下流の金沢駅周辺では低い値を示し、河口では再度高い値を示している。全体的には各河川とも、市街地に入った時点で PO<sub>4</sub>-P 値に急激な上昇が見られる。

#### 1-7. EVAS 測定の結果 (Fig. 8)

調査地域全体の平均 EVAS 値は 1994 年度は 0.16 ppm、1995 年度は 0.42 ppm と約 3 倍高くなっている。最高値は森下川橋（No. 121）の 1 衍高い 4.51 ppm である。最低値は 1994 年度の犀川水淵町（No. 25）のほか 4 か所で 0.00 ppm を示した。犀川、浅野川の上流はいずれも比較的低い値を示している。EVAS は合成洗剤など、人工汚染の存在を示すもので、人口密集地において高くなっている。

#### 1-8. 水温測定の結果 (Fig. 9)

調査した現地における 12 時から 1 時の水温の平均値は、

1994年度は19.9°C、1995年度は19.1°Cである。最高値は湯涌温泉(No. 162)の温泉水の42.0°C(1995年度)最低値は犀川支流高尾山系(No. 20)とやまご町涌き水(No. 39)の2か所でともに10.0°C(1995年度)である。主要な四つの河川(犀川、浅野川、金腐川、森下川)について上流から河口に向けての水温をFig. 9に示した。その図から上流の水温が最も低いのは、犀川の13.0°C、逆に最も高いのは金腐川の17.0°Cであった。下流の水温の最低は犀川の18.0°C、最高は金腐川の27.0°Cである。川ごとの平均水温は浅野川20.8°C、犀川16.8°C、金腐川21.7°C、森下川19.6°Cであった。水温は一般に上流から河口にかけて徐々に上昇し、浅野川、犀川、金腐川、森下川の全ての河川で同じ傾向を示した。その河口から上流に向けての温度勾配は、浅野川と森下川はよく似ており、一方、15km内の犀川は金腐川に比べ上流と下流の温度勾配が緩い。犀川および金腐川における地域的な水温変化の原因については考察述べる。

## 2. 河川堆積物のXRD結果(Figs. 10, 11)

30試料のうち、代表的な河川堆積物の粘土分のXRDの結果をFig. 10に示す。浅野川の堆積物は犀川と比べ、スメクタイト(15Å)が多いのが特徴である。犀川および浅野川の上流と下流を比較すると、いずれも、下流ではスメクタイトが減少し、カオリノ鉱物(7Å)が増加する傾向が認められる(Fig. 10)。両河川には少量のイライト(10Å)も存在する。

30試料のうち8地点について、スメクタイト(+緑泥石)、イライト(+イライト・スメクタイト混合層鉱物)およびカオリノ鉱物の三つのピークの半定量値を地図上にプロットした(Fig. 11)。犀川、浅野川、金腐川においては15Åが上流から下流にかけて減少し、反対に7Åが増加しているのが明らかである。森下川については、その逆の傾向が認められる他、イライトの含有量が他の河川に比較し高いのが特徴である。

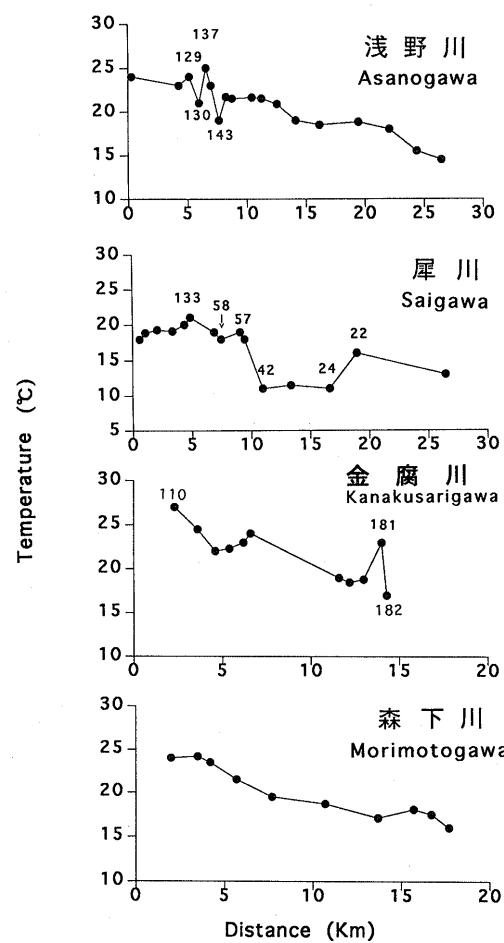


Fig. 9. Water temperature of main rivers from upstream to downstream in the investigated district. The 0 km in the graphs indicates the gushing points, respectively.

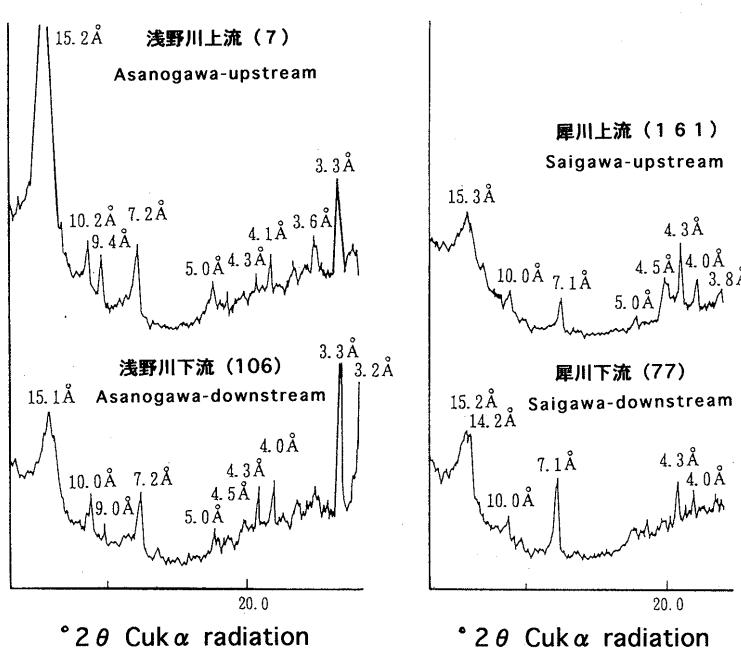


Fig. 10. XRD patterns of clay minerals in representative river sediments in the investigated district, showing major smectites and chlorites (15Å), kaolin minerals (7Å) and small amount of illites (10Å).

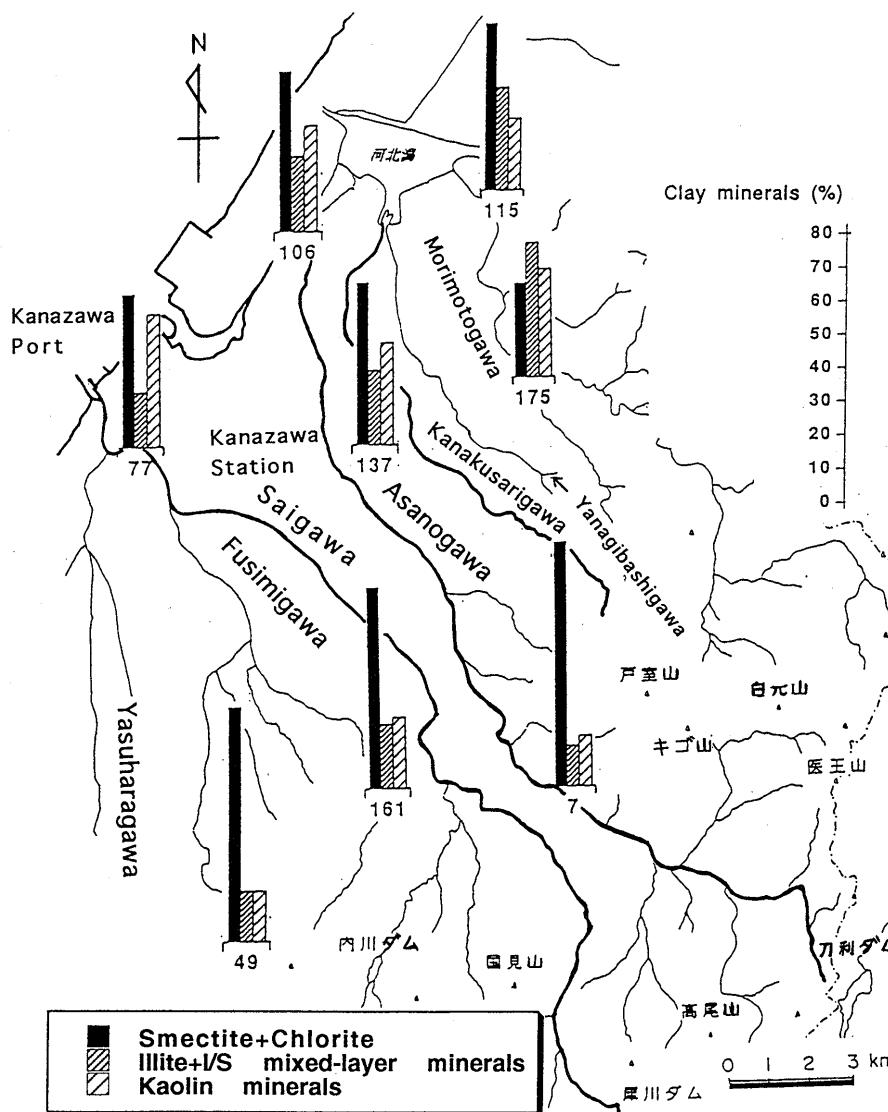


Fig. 11. Compositional variation of major clay minerals in the river sediments from upstream to downstream, showing the decrease of smectite + chlorite and the increase of kaolin minerals.

### 3. 堆積物-水-バクテリアの培養実験結果 (Figs. 12-14)

採取した 30か所のうち 8か所の堆積物と河川水を入れたプラスチック瓶の pH, DO, Eh を一週間ごとに約 2か月間測定した結果を各々 Figs. 12, 13, 14 に示した。8か所の初生 pH は金腐川の 8.8 を最高に (◇印), 屋川の pH 6.3 (□印) までさまざまであるが、約 1週間後には pH 7付近に収束してくる。その後約 1か月間、8か所とも pH はあまり大きく変動せず、2か月を過ぎる頃からいくつかは初生の pH に戻る傾向を示した (Fig. 12)。各河川における 8か所の初生 DO 値は 5.5~8.0 mg/l の間にあり、1~2週間後には、1.0~6.0 mg/l へと急激に減少する。その後も下降の一途をたどり、1か月後にはいずれも 3.0 mg/l 以下となり、プラスチック瓶の中が酸欠状態を示した。約 3か月後には再度 DO 値は、いずれも上昇はじめる (Fig. 13)。各河川における 8か所の初生 Eh は、180 mV 付近に集中しているが、1週間後には -200~+200 mV と大きく差が開き、その後、各々上下しながらも 2か月半後には 150~300 mV へと上昇し、収束してくる。なお、大桑累層地帯の試料は初生 Eh が 180 mV である

が、1週間後の落ち込みが一番大きく -220 mV まで急激に減少するのが特徴である。しかし 2か月半後には再度、初生の -200 mV まで復活する (Fig. 14)。

#### 3-1. カバーガラスの付着物の光学顕微鏡観察 (Fig. 15)

河川水とともに採取した堆積物をプラスチック瓶に入れ、実験 1週間後 (6月 19日) と、3週間後 (7月 3日) のカバーガラスの付着物を微分干渉偏光顕微鏡で観察したところ、球菌、桿菌、纖維状の微生物、各種珪藻の生息を多数認めた。

いずれの河川においても上流の試料では、透明な珪藻、球菌、桿菌が少量見られるのみであるが、中・下流ではさまざまな緑色の生物が多く見られる傾向があり、しばしばそれらは不透明な物質を多く含んでいた。また 6月 19日と 7月 3日の試料を比較すると 3週間後の 7月 3日の試料の方が、不透明な物質が多く存在し、微生物の量や付着物の量も増加している。Fig. 15A は浅野川若松橋 (No. 146) の 6月 19日の試料である。中心に穴のあいたドーナツ状の直径 0.01~0.02 mm の沈着物が多く見られる。これらは、非常に均一に分布

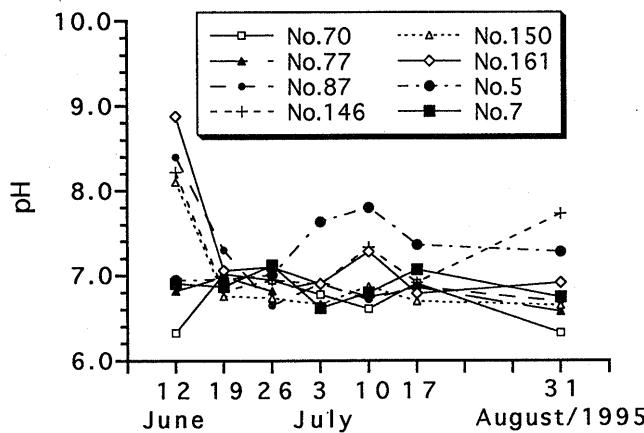


Fig. 12. pH change of river water containing sediments after the cultivation experiment of microorganisms during two months. The sampling areas are indicated by the numbers as follows: No. 70 : Kamiaraya bridge over Yasuharagawa, No. 77 : Shime-no bridge over Saigawa, No. 87 : Kibikigawa, No. 146 : Wakamatsu bridge over Asanogawa, No. 150 : Tenjin bridge over Asanogawa, No. 161 : Omma formation section place near Saigawa, No. 5 : Iouzen, No. 7 : Nishichinosemachi near Asanogawa.

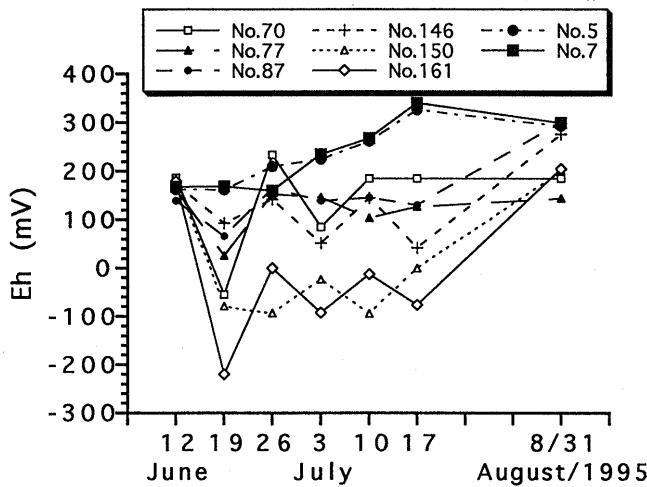


Fig. 14. Eh change of river water containing sediments after the cultivation experiment of microorganisms during two months. The sampling areas indicated by the numbers are same as Fig. 12.

しており、大部分が濃緑色を呈するが、一部に光学的に不透明な部分がある。他に、透明感のある桿菌も多数見られ、少量ながら珪藻も見られる。Fig. 15Bは浅野川下流の東湊橋下町 (No. 106) の6月19日の試料である。幅0.01 mm以下の繊維状の微生物が主に見られる。なお、この繊維状の表面には透明な微細粒子が付着している。幅が0.01 mm程度の微細な部分は、しばしば光学的に光を通さない物質が付着している。また、その試料には少量の珪藻も見られた (Fig. 15B右はし)。

### 3-2. カバーガラスの付着物のSEM観察 (Figs. 16-19)

Fig. 16のAは、湧波川下湧波町 (No. 175), Bは浅野川京町北陸本線鉄橋 (No. 137) のカバーガラスに付着した物質の

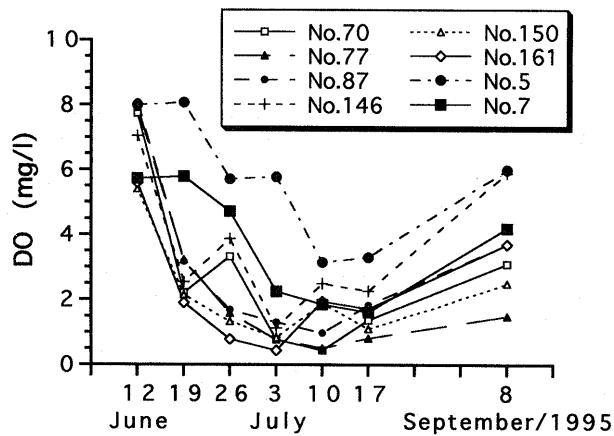


Fig. 13. DO change of river water containing sediments after the cultivation experiment of microorganisms during two months. The samplings areas indicated by the numbers are same as Fig. 12.

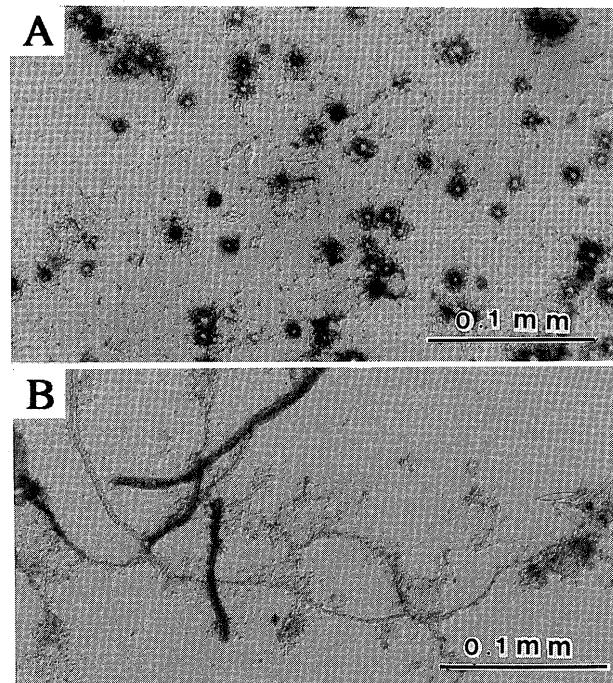


Fig. 15. Optical photographs of microorganisms and precipitates collected from the Asanogawa. Doughnut-like precipitates (A) and fibrous microorganisms attached by fine particles (B).

走査型電子顕微鏡および、そのエネルギー分散分析である。Aは長細い淡水性のもの、Bは円盤状の珪藻であり、ともにSiを主成分とする。この試料にはさまざまな珪藻が多く見られ、Aは幅2.5 μm、長さ31.8 μmの幅広いタイプの珪藻である。BはSiを主成分とする直径約14.7 μmの円盤状の珪藻である。その周辺にはフレーク状の粘土鉱物が見られる。しばしば珪藻の殻の内外には、イオウや鉄の濃集が認められるが、Fig. 16A殻のほぼ中央にはSiの沈着のみが認められる。Fig. 17Aは浅野川若松橋 (No. 146) で採取された河川水と堆

1030

田崎和江・周 国平・牧野 裕・西田佐織・青木 歩・松本和也

1996-12

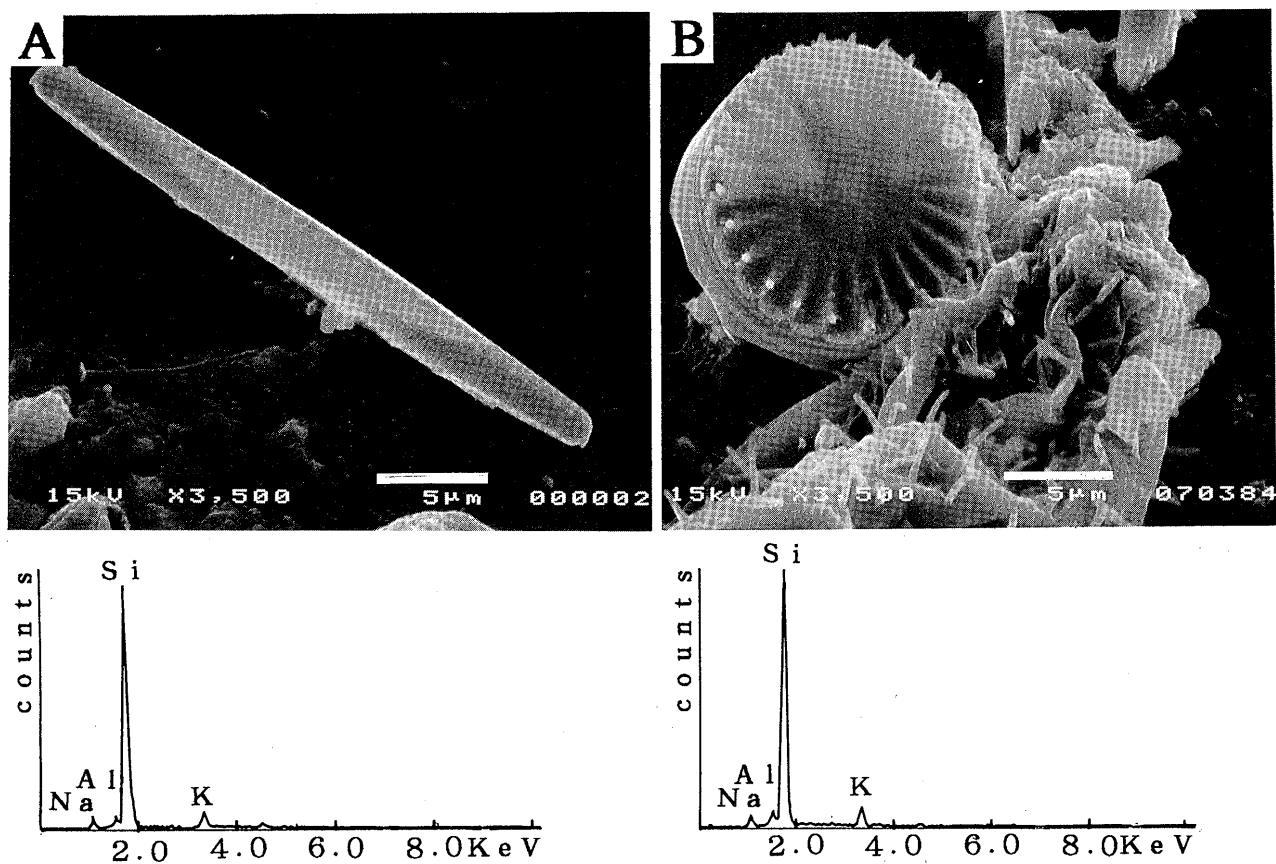


Fig. 16. Scanning electron micrographs of diatoms attaching on a cover glass and the result of EDX analyses. A long diatom (A) and a circle diatom associated with flaky clays (B).

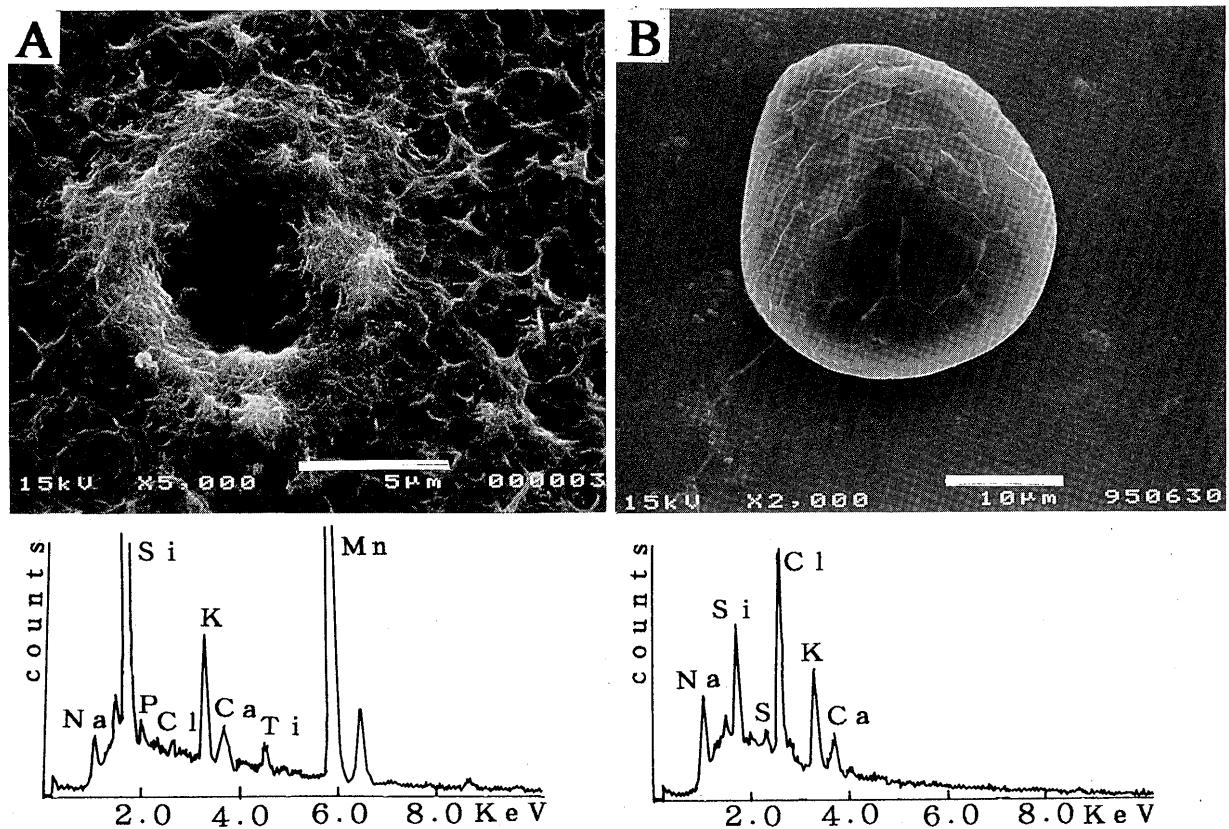


Fig. 17. Scanning electron micrographs and the result of EDX analyses of attached materials on the cover glass after cultivation experiment for 14 days, showing Mn-rich fibrous precipitates (A). A spherical material collected from Saigawa with Na and Cl as major compositions (B).

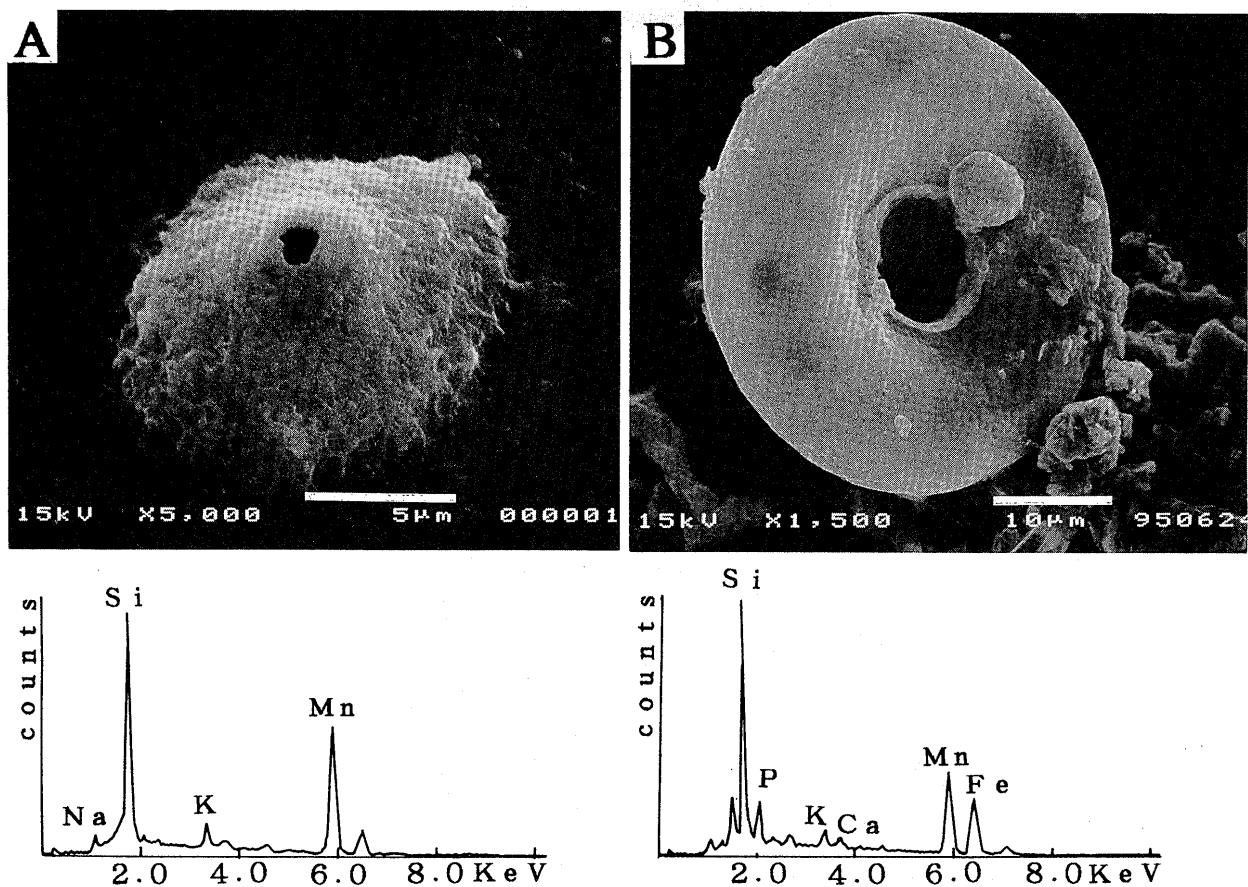


Fig. 18. Scanning electron micrographs and the result of EDX analyses of doughnut-like precipitate rich in Mn, collected from Wakunamigawa (A) and a torus-like material rich in Mn and Fe, collected from Asanogawa (B).

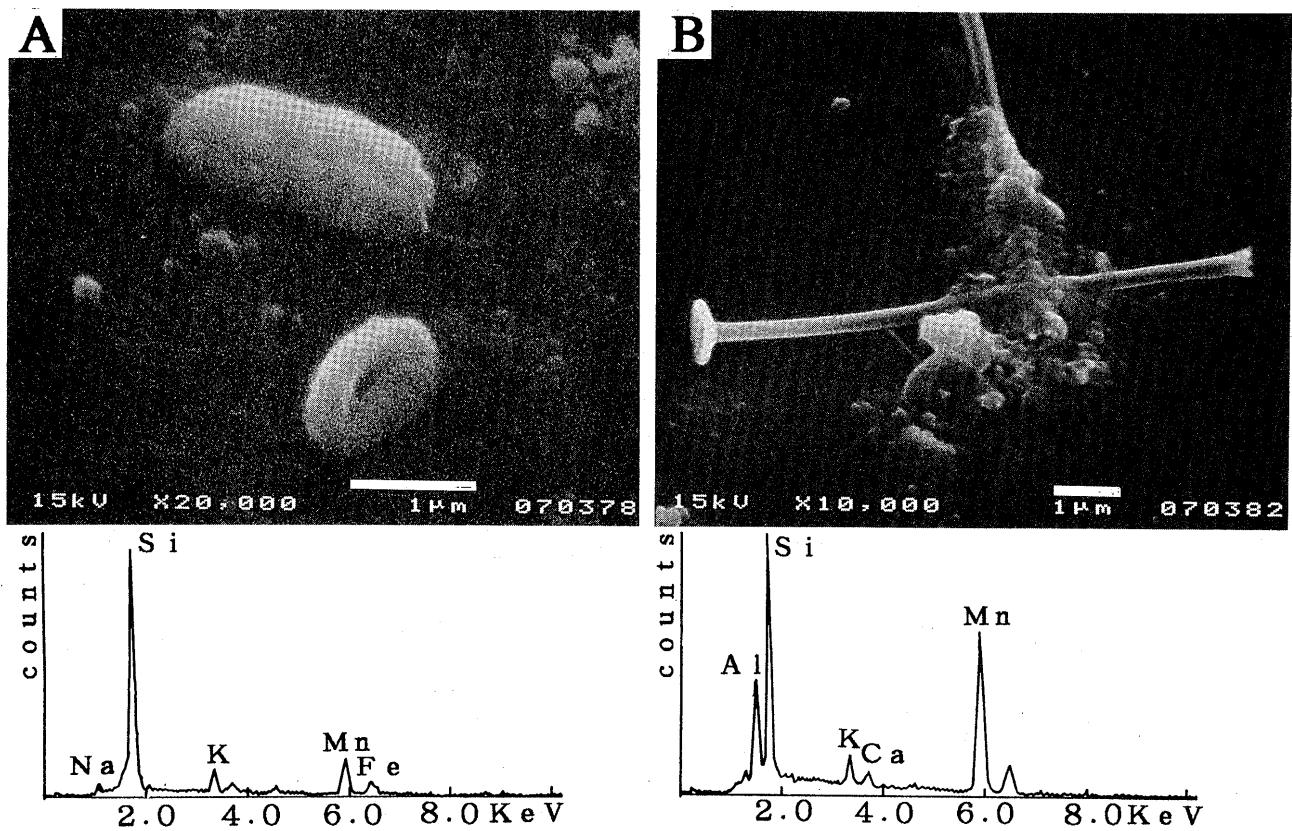
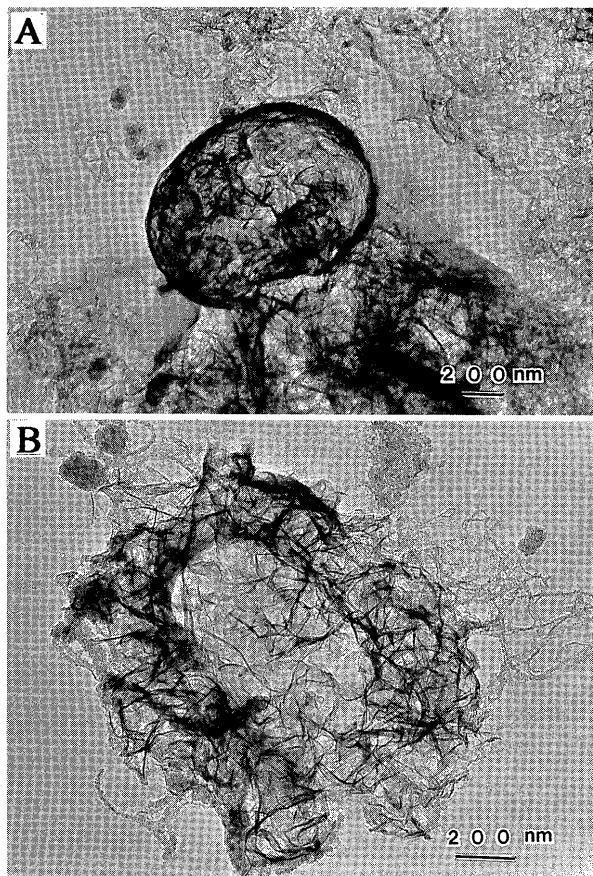
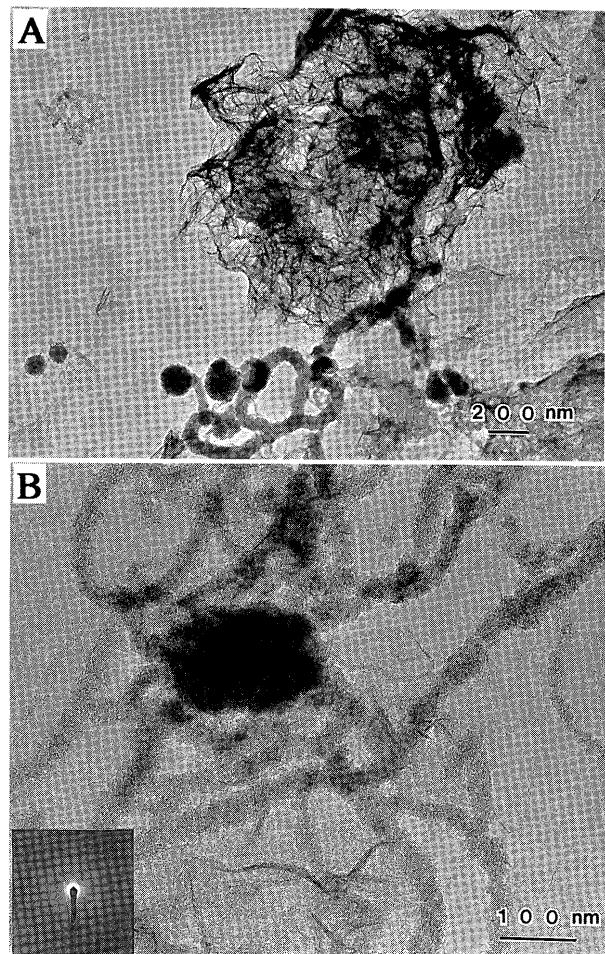


Fig. 19. Scanning electron micrographs and the result of EDX analyses of bacteria containing Mn and Fe, collected from Saigawa (A); Planktons collected from Asanogawa, were also detected to contain Mn (B).



**Fig. 20.** Transmission electron micrographs of bacteria in the attached materials after the cultivation experiment. Bacterial cells are covered by flaky materials (A); a pseudomorphous cell of dissolved bacteria is covered by flaky materials (B).

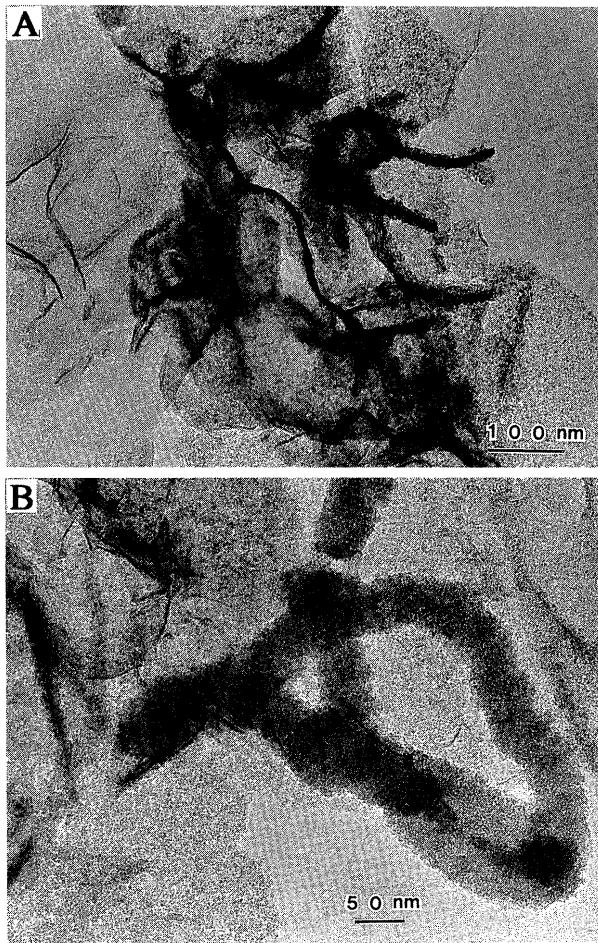
積物の実験 14 日目の付着物で、Fig. 17B は犀川大桑橋 (No. 47) で採取された試料の走査型電子顕微鏡とエネルギー分散分析の観察結果である。Fig. 17A では纖維状の物質が直径約 6  $\mu\text{m}$  の円形に集積し、エネルギー分散分析から Si が濃集していることがわかる。この纖維状の物質は Fig. 15A の光学顕微鏡で認められたドーナツ型の沈着物に相当する。Fig. 17B では直径 25  $\mu\text{m}$  の球状の物体が認められ、その主成分は Na と Cl である。A, B ともにエネルギー分散分析のバックグラウンドが高く、有機物の存在を示唆している。なお、エネルギー分散分析に見られる多量の Si や少量の K は付着物の下のカバーガラスの成分である。Fig. 18A は湧波川下湧波町 (No. 175) で採取されたもの、Fig. 18B は浅野川東港橋下 (No. 106) で採取された試料の走査型電子顕微鏡と、エネルギー分散分析の観察結果である。Fig. 18A は Fig. 15 の光学顕微鏡によるドーナツ状の沈着物のより発達したものであり、直径約 10  $\mu\text{m}$  のフジツボ型に厚く堆積しているのが認められる。エネルギー分散分析により、Mn が顕著に濃集していることがわかる。このフジツボ型の中心ではしばしばバクテリアが生息しているのが観察され、周囲に向かって付着物が拡大成長していく様子が認められる。Fig. 18B は直径約 56  $\mu\text{m}$  のドーナツ状の物質であり、その本体には Mn と Fe が



**Fig. 21.** Transmission electron micrographs of bacteria in the attached materials after the cultivation experiment. Aggregates of bacteria formed the chain-like films (A); under the high magnification, these chain-like films are composed of granular matters, an electron diffraction pattern shows the poor crystallinity (B).

濃集している。しかし、中心より少し右上の直径約 10  $\mu\text{m}$  の球体は、本体よりも Fe の含有量が高い。Fig. 19A は犀川示野橋 (No. 77) で採取した試料の付着物のうち、バクテリアを観察したものである。写真の上方の物質はエネルギー分散分析が示すように、少量の Mn が認められ、大きさ約 2.3  $\mu\text{m}$  のバクテリアである。下方には中央に孔を持つ大きさ約 1.3  $\mu\text{m}$  の物質が観察される。Fig. 19B は浅野川京町北陸本線鉄橋 (No. 137) で採取した試料の浮遊物を観察したものである。棒状の部分は長さ約 8.9  $\mu\text{m}$ 、先端部分は約 1.1  $\mu\text{m}$  であり、エネルギー分散分析では棒状の部分は Si に富み、他の元素をほとんど含まない。先端の部分は Mn や Al に富んでいる。また、棒と棒をつなぐように微細な付着物が濃集している。

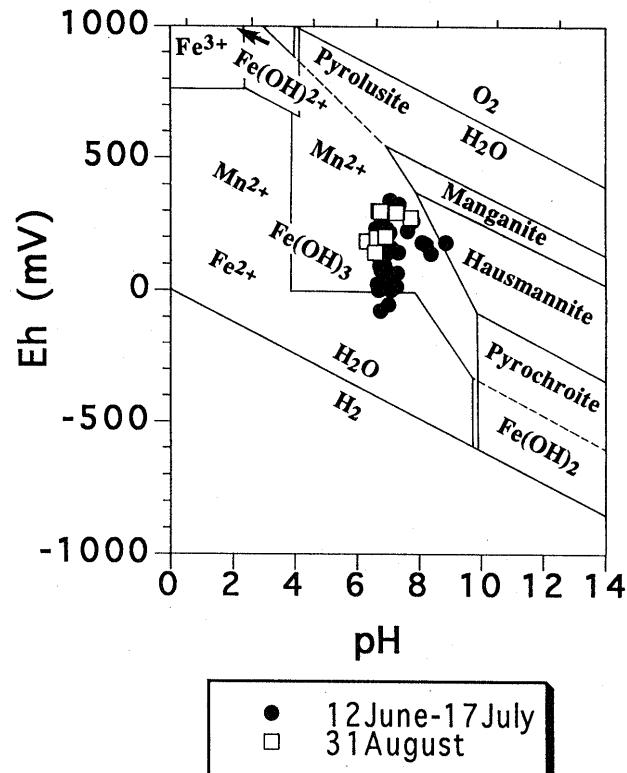
3-3. TEM による付着物の観察結果 (Figs. 20-22)  
河川水と堆積物を入れたプラスチック瓶にマイクログリッドを浮かべ、3 日後、7 日後、14 日後、1 か月後の付着物を観察した。光学顕微鏡による観察結果と同様に、浅野川の



**Fig. 22.** Transmission electron micrograph of bacteria in the attached materials after the cultivation experiment. Most of granular matters are associated with flaky materials (A); a high resolution transmission electron micrograph of granular matters and flaky materials, showing the relation of gradual conversion between both (B).

試料中には大小さまざまの珪藻が多量に認められた。その珪藻の羽状殻は、下流の試料および実験日数が多くなるに従って、不透明物質が付着し、目づまりを起こすようになる。また、管状または纖維状の微生物は浅野川、犀川の両方に多量に認められた。いずれもそれらの周囲には微細粒子が付着している。光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡で認められたドーナツ型やフジッポ型の沈着物 (Fig. 15A, Fig. 17A, Fig. 18A) が特に金腐川の試料に大量に認められた。

透過型電子顕微鏡では、それらの初期過程の  $1\mu\text{m}$  前後のものも観察され、しばしばバクテリアの細胞本体やその溶出した抜け殻の形態が顕著に認められる (Fig. 20A, B)。そのバクテリア細胞内外を埋めて発達するフレーク状の薄膜の高分解能写真は、グラニュラーな粒子の集合体が徐々に配列し、薄膜へと移行する様子を示している (Fig. 21A)。一方、そのグラニュラーな粒子はヒモ状に連結したり、球状粒子を形成する (Fig. 21B)。このフレーク状の薄膜は Mn を主とし、ヒモ状や球状の粒子は Fe を主成分とする。ともに電子線回折



**Fig. 23.** Facies diagram of Eh vs pH, showing the precipitation area of Fe and Mn ions. Black circles show the data from June 12 to July 17, 1995; white blocks show the data of August 31, 1995. (After Pracejus and Bolton, 1992)

では、ブロードなリングを示し、低結晶性の物質であることを示している (Fig. 21B 左下)。走査型電子顕微鏡による Fig. 19A, B のバクテリア細胞とその周囲に付着する Mn, Fe 物質は透過型電子顕微鏡観察の Fig. 22A, B に見られるように、フィルム状物質とグラニュラーな粒子は、独立に存在するのではなく、両者は混合し、または漸移していることを示している。

## 考 察

### 1. 河川水の pH, DO と地質および微生物について

金沢市内を流れる犀川、浅野川の平均 pH はともに 7.6 であり、一方、金腐川、柳橋川、森下川は pH 8 前後である。後者の三つの河川は大桑累層と呼ばれる更新世前期の海成層の露頭が多く見られる場所であり、その影響を受けていると考えられる。特に、大桑累層が広く分布する金腐川周辺の河川では赤茶色のバイオマットが河床に多く見られる。本論文では 2 年間の平均 pH をとっているが、年間を通してこの地層からの湧水の測定も行っており、その結果は北戸・田崎 (1996) に報告した。なお、河川水の上層部では、植物プランクトンが光合成により二酸化炭素を消費して酸素を放出するので、下層部より若干アルカリ性となる。また、酸素は水温が低いほどよく溶け (10 ppm 程度)、酸素の飽和率はその水温における飽和溶存量を 100 として表されるが、河川水の上

**Table 1.** Freshwater chemistry of atomic absorption analyses from Omma, Utatsuyama and Takakubo Formation, respectively. The water samples were filtered through <0.45 µm filter paper.

	Omma F.	Utatsuyama F.	Takakubo F.	
	Jun-95	Oct-96	Jun-95	Oct-96
pH	6.7	7.1	7.3	7.1
Fe (ppm)	0.25	1.90	0.00	0.20
Mn (ppm)	1.03	1.10	0.01	tr.
Ca (ppm)	76.00	50.10	6.40	4.30
Mg (ppm)	-	14.10	-	2.80
K (ppm)	18.00	-	0.76	-

層部では植物プランクトンの光合成により 100% 以上となる。一方、下層部では堆積汚泥中の有機物が微生物によって分解されるときに酸素が消費されるので、生活排水やヘドロの多いところでは、無酸素状態になる。本研究の DO の測定結果は、各々の河川の中流、下流においては、水温 20°C 以上で微生物の活動が顕著であることを示している。さらに、NO<sub>2</sub>-N や NH<sub>4</sub>-N の測定結果は、DO 値と関連しており、堆積汚泥や河川水中の微生物が有機物を分解する過程で、NO<sub>2</sub>-N や NH<sub>4</sub>-N を放出することを示唆している。

一方、卯辰山層と呼ばれる更新世中期の陸成層を流れる犀川、伏見川などでは pH がほぼ中性であり、バイオマットの生成は認められない。金沢市の河川周辺の地質図（紹野、1993）にバイオマットの生成している場所を重ねてみると、大桑累層の分布とバイオマットの形成している地域とがほぼ一致していることが明らかである。卯辰山層と大桑累層の地下水中の成分は大きく異なり、大桑累層は Mn (1.03~1.10 ppm), Fe (0.25~1.90 ppm), Ca (50.10~76.00 ppm), K (18.00 ppm) に富んでおり、卯辰山層の地下水の成分よりいずれの元素も 1~2 衍も高い値を示す (Table 1)。この Mn と Fe が大桑累層の上を流れる河川のあちこちで認められる赤茶色のバイオマットを発生させる主成分となっている。特にバイオマットの発生が顕著に見られる場所は、ゴルフ場、採土場、産業廃棄物処理場、金沢大学周辺であり、いずれも土地開発との関連が明らかに表わされている。ひとたび切り崩された大桑累層地帯には 1~2 か月で赤茶色のバイオマットが生成する。これは本来還元環境にあった地下水が開発により急激に酸化され、微生物の活動が活発になっていることを示している。すなわち、バイオマットは地質-水質-微生物-開発の総合的産物である。

## 2. pH-Eh 相平衡図について (Fig. 23)

Hem and Lind (1983) の図をもとに Pracejus and Bolton (1992) がモディファイした Mn-Fe のダイアグラムに Fig. 12 の pH と Fig. 14 の Eh をプロットした図を Fig. 23 に示した。6 月 12 日から 7 月 17 日の値を黒丸、8 月 31 日の値を白い四角で示し、個々の黒丸や白角は、同一試料についての測定回数を示している。測定値はいずれも、pH 7~8, Eh 0~300 mV の範囲に集中しており、Mn<sup>2+</sup> と Fe(OH)<sub>3</sub> の混合する相に位置することがわかる。また、実験日数を経るに従って pH はあまり変化せず、Eh のみが 6 月 12 日測定の黒丸か

ら 8 月 31 日測定の白角へと上昇傾向を示している。すなわち、この範囲では水の中の Mn<sup>2+</sup> と Fe<sup>2+</sup> のイオンが微生物によって水酸化物が生成されていることを示唆している。この結果は、SEM-EDAX や TEM 観察でバクテリアの細胞周辺に Mn や Fe の沈着物が認められ、ドーナツ型またはフジツボ型のバイオマットを生成していることにより証明される。pH-Eh 平衡図は、水や堆積物中のバクテリアが水中から Mn<sup>2+</sup> や Fe<sup>2+</sup> のイオンを取り込み、一部分を酸化し Fe(OH)<sub>3</sub> を作り、徐々に Mn<sup>2+</sup> をも 4 倍に酸化しつつあることを示している。さらに TEM 観察により、前駆物質に相当するグラニュラーな微細粒子やヒモ状、球状粒子が Fe(OH)<sub>3</sub> に、また、フレーク状の薄膜が MnO の生体鉱物を形成する過程が観察される。この時、水や堆積物中に存在するバクテリアは、外界よりこれらのイオンを摂取し、細胞の内外に沈着させ、その後、細胞に鉱物を析出、集積させて酸化を促進する。その結果、短期間に大量のバイオマットが生成すると考えられる。微生物の細胞壁は、陰イオンの性質を持っているために陽イオンを容易に吸収し、微生物は金属イオンにより染色され、茶褐色のバイオマットを形成する。なお、バクテリアの関与で Fe, Mn, Si, Ca を持つ生体鉱物の生成については、田崎 (1994a, b), Tazaki et al. (1994a, b, c), 田崎 (1995a, b), 田崎ほか (1995a) に報告してある。

## 3. 水質検査結果と下水道完備について

Fig. 2 から 8 に示した市内の水質検査結果と市の下水道の完備状況（金沢市下水道部、1994）を照らし合わせると、下記に述べるような、一連の関係が認められた。すなわち、NO<sub>2</sub>-N 値は各河川とも上流で低く、河口にいくに従い値が上昇するが、これは生活排水により水中に汚濁物質が増え、富栄養化した水質中の NH<sub>4</sub>-N が NO<sub>3</sub>-N に酸化される過程で、NO<sub>2</sub>-N が生成されたためと考えられる。この上昇率の違いは各河川の流速、川幅、支流の数や水量、川底の環境などによって左右されるが、浅野川下流周辺の場合は NO<sub>2</sub>-N 値がやや高い理由は下水道が未発達のためであると考えられる。一方、金腐川は上流で NO<sub>2</sub>-N 値が高く、下流では低くなっているが、これは排水処理場、採土場などが上流にあり、水を汚染させているためと思われる。浅野川下流で NH<sub>4</sub>-N 値がやや高いが、これも下水道が未発達であるためと考えられる。富栄養化度を示す PO<sub>4</sub>-P は、全体的に河川の上流では値が低く、住宅が多くなる中流から河口付近で、急激な上昇が見られる。特に繁華街において高い値が集中しており、一年で 4.5 倍の上昇を示している。繁華街より下流の下水道が完備されている金沢駅周辺では、PO<sub>4</sub>-P 値が低い値を示し、さらに下流の河口付近では、下水道の不備のため再度高い値を示している。

合性洗剤等の人工汚染の指標となる界面活性剤量を示す EVAS は、上流では住宅地が少ないために生活排水も少なく、したがって、EVAS の値も低い。中流になり住宅の数が増えるにしたがい、EVAS 値が高くなっていく。しかし、市街地など下水道が完備されている所、例えば、犀川大橋や野町駅前では低い値となっている。合成洗剤の主成分である、アルキルベンゼンズルホン酸塩 (ABS) は、鎖状化合物残基

であるため、分子全体は微生物分解に対して著しく抵抗性があり、ほとんど未処理のまま下水処理施設を通過していた。1960年代初期に直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸塩が合成されるようになり、微生物分解を受けやすくなつたといわれるが、本研究結果はまだ合成洗剤による河川の汚濁が高いことを示している。

市内には4つの下水処理場があり、浅野本町にある、同市域北水質管理センターは昭和44年から稼働、下水道普及に伴い、処理量は毎年増え、現在は一日10万トン以上の下水を処理している。金沢市では昭和30年頃から生活排水による水質汚濁が進んだため、下水道整備が進められた。現在その下水道の普及率は67.8%に達している。下水道の完成により、浸水の減少、用水、河川の浄化、汚水の衛生的な処理、伝染病の予防、水質保全などさまざまな効果が見られた。市街地中心の下水道整備はすでに終了し、また川への不法投棄が減ったことなどにより、最近では、浅野川にコイ、フナ、ナマズ、ウグイなどの魚類が多数生息し、清流復活の兆しを見せている。さらに本研究では、河川の護岸を川底までコンクリートで整備することは、土壤や岩石の自浄作用を阻害することを示した。

#### 4. 水温と地域の環境について

各河川ごとの水温をグラフにした結果、下流に行くに従い温度が上昇すること、川によって水温勾配が異なることが明らかになった(Fig. 9)。このことから、水量が多く、水流の速い場所では水の温度上昇は少なくなると推察される。犀川に比べ森下川は、水温勾配は大きくなっているが、これは相対的に犀川流域は森下川流域よりも河川勾配がきつく、水量が多いうえ、上流の地形が険しいことに起因する。さらに水温は、河川の護岸設備の違いによる影響も考えられる。三面コンクリート張りの河川ではコンクリートの太陽光線の吸収率が高いため、河床が土壤堆積物であったり、水草が生えている河床に比べ、流れる水は暖められやすい(田辺、1995)。森下川中流域では下流に向かうに従って、三面コンクリート張りの場所が増加する。しかし犀川は、繁華街を流れているにもかかわらず、川幅が広く、かつ水草が多く見受けられるために水温はあまり上昇しない。

Fig. 9において部分的に水温が上下する原因是、浅野川を例にとると磯部大橋(No. 129)および京町北陸本線鉄橋(No. 137)では河川が淀んでおり、流速が極端に遅くなり、水温と気温の差が少ないと考えられる。特に、京町北陸本線鉄橋(No. 137)付近では臭気も感じられ、淀みによって水質が悪化していることが推測される。田辺(1995)は、ダムのように水が停滞するところでは、水の環境に変化が起こることを報告している。流れのない静水域ができると、上流から絶えず流れ込む有機物が川底にたまり、水深が深いところでは酸素が不足するため有機物が分解されにくくなる。また流れが止まることによって、植物プランクトンが発生し、それが成長することにより、さらに水温が上昇し、水質が悪化しやすい(楠田、1994; 三瓶、1995)。一方、同じ浅野川の七ツ屋大橋(No. 130)、彦三大橋(No. 143)では水草が観察され、水温が前後の測定地点と比べ、0.5°C~1.0°Cと大きな変化が見

られない。彦三大橋(No. 143)では流れは速くないものの約100m上流に水門からの支流が流れ込んでいるために低温を示していると考えられる。生物環境的には、彦三大橋(No. 143)ではコイなどの大型の魚も見られ、植物性大型プランクトンの繁殖は抑えられていると考えられる。

一方、犀川でも顕著な水温の変化が見られる。Fig. 9の犀川相合谷町付近(No. 24)では犀川ダムから導引された発電用水が排水されている。この用水はダムからすぐにトンネルの中を約5km流れ、発電所を通った後排水されるため、水温がかなり低く、この水が犀川本流に流れ込むときに、水温の低下が生じたと推察される。また、犀川天池橋(No. 42)では、犀川最大の支流である内川が流れ込んでいるために水温が低くなつたと考えられる。さらに、犀川御影大橋(No. 58)では、周囲と比べ、約0.5°Cの水温の低下が見られるが、ここでは繁華街を通ったときに水温がいったん上昇し、その後再び、水草が生い茂り、鴨の姿も観察できる下流において水温が低下したと考えられる。先に述べた浅野川七ツ屋大橋(No. 130)と同様、水草が存在する環境では水温が低下する傾向がある。一方、同じ犀川でも若宮大橋(No. 133)では顕著に水温が高くなつておらず、この付近の下水処理場からの処理水が水温を上昇させることが示唆される。この地点と同様に金腐川角間の奥の交差点(No. 181)も、汚水処理の影響が顕著に現われていると考えられる。

このように、水温変化は河川の水量、流速、支流、護岸設備などに影響される他、部分的に水温が上昇する場所は、その地域の周辺の環境や生態系を反映している。また、今回のDO値が不飽和になっている点と水温の変化は関連しており、すなわちDO値は、中・下流の水温20°C以上における堆積汚泥中の有機物が微生物により分解された酸素の消費状態を示している。例えば、よどみのある浅野川磯部大橋(No. 129)では周辺より2°Cほど温度が高く、水草が密集している七ツ屋大橋(No. 130)では、温度が周辺より1~2°C低い。京町北陸本線鉄橋(No. 137)では、臭気がある他淀みがあり、温度が前後の測定地点に比べ、3°Cも高い。彦三大橋(No. 143)では、100m上流に閉じた水門があり、周辺と比べ水温が2~3°C高く、魚が群をなしている。犀川では天池橋(No. 42)から相合谷町付近(No. 24)にかけて前後の測定地点と比べ温度が5~7°Cも低いが、これはダムの放水口が近くにあり、冷たい水が入り込んでいるためと考えられる。護岸に三面コンクリートを使用している金腐川の千田橋(No. 110)では、周囲より2~3°Cの温度の上昇が見られる。また産業廃棄物処理場と角間の奥の交差点(No. 182, 181)では周囲と比べ6°Cも急激に温度が上昇する。水温の上昇は、微生物の活動を高める要因となっていることは、河川水中の溶存酸素の欠乏、微生物による有機物の分解とNO<sub>2</sub>-N量からも明らかであり、かつ、培養実験による金属イオンの濃集でも明らかである。

#### 5. 河床堆積物と微生物の自浄作用について

「水質の悪化」とは一般に水中の有機物量が増加し、水環境が富栄養化することをいうが、富栄養化が河川の自浄能力を超えると水塊は嫌気状態となり、硫化水素ガス、メタンガス、

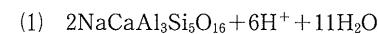
アンモニアガスが発生する。富栄養化は植物性プランクトンにとっての栄養塩、すなわち、硝酸やリン酸の増加によって引き起こされ、栄養塩の供給源には、主に河川と底泥が挙げられる(Heinz and Stephen, 1989; 太田ほか, 1993)。本論文においても、Fig. 5-8 に示すように、 $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{PO}_4\text{-P}$ , EVAS は、水質の悪化している地域で高くなっている。一方、大桑累層からの湧水には Fe, Mn イオンの濃度が高いことが知られているが、大桑累層が一たび切り崩されると、含有する鉄分が急激に酸化され、露出した地層の表面とその下流の河床に、赤褐色のバイオマットが形成される。下流になるにつれ、その Eh 値が減少するのは、バクテリアによる Fe, Mn イオンの吸着とそれに引き続いて起こる生体鉱物化作用のためであると考えられる。浅野川の Eh 値は生活排水等が流れ込んでいる下流でも比較的低い値を保っており、あまり変化がないように見えるが、堆積物や河川に生息する微生物の周囲に Fe, Mn の吸着物質も見られる(Fig. 18)。これらのことから、河川における生体鉱物化作用により、河川水の自浄作用が行われていると考えられる。今回の堆積物-水-微生物の培養実験の観察から、河川堆積物の表層とその下部とでは酸化・還元状態が異なり、有機物の分解と溶出、そして二次生成物やイオンの種類が異なることが容易に理解できる。電子顕微鏡による水中の浮遊物の観察は、溶存酸素の豊富な状態で、好気性バクテリアが浮遊物質の酸化分解を促進し、茶褐色のバイオマットを生成することを明らかにした。

有機物は堆積物の最表面の酸化層で、好気性バクテリアによって分解されるほか、堆積物内の還元環境下でも嫌気性バクテリアによって有機物が分解される(Barry et al., 1986)。Fig. 23 に示したように、酸化・還元分解生成物は、pH-Eh 相平衡図のようく表わされる。ここで、嫌気性バクテリアは、酸化還元電位により棲み分けが起こり、Berner (1984), Suga and Nakahara (1991), Holt et al. (1994), 角皆・乗木 (1994), Sampei et al. (1994), 三瓶 (1995) らの研究によれば、堆積物の上位から硝酸還元菌、硫酸還元バクテリア、メタン細菌の順に活動していることが考えられる。大桑累層地帯の土壤が開発により空気と接触すると、好気性バクテリアによって地層中に含まれていた水の酸化が促進され、多量の Mn, Fe の酸化物が沈殿し、バイオマットが形成されるが、このような細菌による有機物の分解や金属イオンの沈殿は河川の浄化に大きく貢献している(Skinner and Fitzpatrick, 1992; Tazaki et al., 1994a, b, c; 田崎, 1994a, b; 田崎ほか, 1995a)。

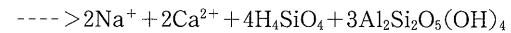
#### 6. 酸性排出物の粘土鉱物による中和作用

河底堆積物の XRD 分析の結果から、犀川および浅野川において、相対的にスメクタイトは上流から下流に向かって減少し、一方、カオリナイトは下流に向かって相対的に増加していることが明らかになった(Figs. 10, 11)。河川水の pH は両者とも上流から下流に向かってアルカリ性を示しているが、生活排水の影響のある市街地では高い pH を示す。さらに、pH が増加している原因のひとつに、河底堆積物中の粘土分が酸性物質に対し中和能力を示していることが考えられ

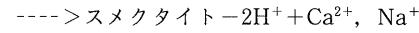
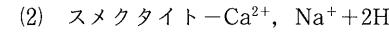
る。即ち、上流から下流にかけてスメクタイトが減少し、カオリナイトが増加している原因是、河底堆積物と水の相互作用で、陽イオン交換が起こっている可能性が考えられる。河底堆積物は外部からの酸、あるいはアルカリの負荷に対して緩衝能力を持っている(佐藤, 1992; 大羽, 1993)。さらに、金沢は、降水量が蒸発散量を越える湿潤気候下の土壤であるため、下方への水の浸透による溶脱作用も起こり、河底堆積物中に  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  などの交換性塩基は、 $\text{H}^+$  により失われる。一方、地層における母岩の風化に伴う塩基類の供給が、河川水の pH を中性からアルカリ性に変化させることも考えられる。地層における酸性水の反応は、主に(1)式に示す一次鉱物の化学的風化および(2)式に示すスメクタイトの陽イオン交換反応(佐藤, 1992)により、地層中の成分を変化させる。



斜長石



カオリナイト



さらに、二次鉱物の風化により、スメクタイトは徐々に陽イオンを溶脱し、カオリナイトに変化する(大羽, 1993)。ここで、スメクタイトは陽イオン交換能を低下させながら、陽イオンを持たないカオリナイトへと構造を変える。

また、土壤から解離したイオン  $\text{HCO}_3^-$  が、河川水へ流れ込み、等量の  $\text{H}^+$  を生成する(池田・宮永, 1992)。解離した  $\text{H}^+$  および人為的に排出された酸性物質に含まれる  $\text{H}^+$  は主に(1), (2)式の反応により消費される(佐藤・藤田, 1994)。これは、上流から下流に向けてスメクタイトの含有量が低くなり、相対的に、カオリナイトの含有量が高くなる原因のひとつと考えられ、長期的な変化の関係を示唆している。なお、土壤が酸化する原因は、降水、酸性排水、施肥、有機酸、黄鉄鉱の酸化などがある(大羽, 1993)。また、酸性物質の還元は、土壤微生物や植物による吸収もあげられる(佐藤・藤田, 1994)。今回の研究結果からも、水や堆積物中のバクテリアは水中から  $\text{Mn}^{2+}$  や  $\text{Fe}^{2+}$  のイオンを取り込み、一部分を酸化し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$  を作り、徐々に  $\text{Mn}^{2+}$  をも酸化しつつあることが明らかになった。これらのことは、粘土鉱物とそこに生息する微生物が、酸性排出物の中和作用として重要な役割を持っていることを示唆している。

#### ま と め

河川の環境について、水の化学分析、微生物の生態系、底質堆積物の粘土鉱物、地層の特徴とバイオマット分布などを通して、金沢市の河川を総合的に研究し、下記のような結果を得た。

1. 金沢市を流れる河川水の約 180 か所の平均 pH は、犀川と浅野川が 7.6, 森下川が 8.3 であり、市街地の生活排水による pH の変化に加え、流域の地質環境が大きく pH を左右させることが明らかになった。特に大桑累層地帯を流れる河川水は pH 8 前後とアルカリ性を示す。

2. 大桑累層の地下水には高濃度の Mn, Fe, Ca, K イオンが含まれ、土地開発による急激な酸化環境への変化で地層の表面と下流の川底に赤茶色のバイオマットが形成されている。

3. このバイオマットの電子顕微鏡観察は、バクテリアによる Fe や Mn の濃集を明らかにし、水中からのイオンのとり込みと酸化の促進は、pH-Eh 相平衡図に集約される。バクテリアによる有機物の分解や金属の沈殿は、河川の浄化に大きく貢献している。

4. 河川の上流から下流に向けて、スメクタイトの減少とカオリナイトの増加が認められた。河川堆積物中の粘土鉱物、特に、スメクタイトの陽イオン交換能や中和能力は、市街地からの酸性排出物を中和するのに役立っている。

5. 上流から下流への、水温の上昇、Eh と pH の変化、DO, NO<sub>2</sub>-N, NH<sub>4</sub>-N, PO<sub>4</sub>-P, EVAS などの値は、周囲の地質、生活排水の流入、堆積物の種類、地下水の組成、微生物の種類といった要因の他、周囲の排水処理状況（下水道の普及）、コンクリートの護岸設備や建造物（堤防、ダム、発電所など）、土地開発などの影響を大きく反映している。

6. 180 か所における水質検査と実験室での培養実験、さらに電子顕微鏡による観察と化学分析のデータから、地質-水質-人間生活-微生物は相互に密接に関連し、マクロからミクロの河川の生態系を作っている。

### 謝 辞

地球環境学実験、実習に参加、協力していただいた金沢大学理学部地球学教室の 3, 4 年生、および地球環境学研究室の皆様に感謝申し上げる。この研究の一部に文部省科学研究費補助金（試験研究 B）を使用した。

### 文 献

- 天谷和夫, 1981, 大気汚染簡易測定法の現状と今後の課題. 人間と環境, 7, 2-26.
- 天谷和夫, 1989, みんなでためす大気の汚れ. 合同出版, 東京, 84p.
- Barry, S., Leadbeater, C. and Robert, R., 1986, *Biomineralization in lower plants and animals*. Clarendon Press, Oxford, 401p.
- Berner, R. A., 1984, Sedimentary pyrite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 605-615.
- 郷原保真（監修），1977，自然と人間. 東海大学出版会, 178p.
- 合成洗剤研究会, 1966 編, みんなでためす洗剤と水汚染. 合同出版, 東京, 157p.
- Heinz, A. L. and Stephen, W., 1989, *On biomimetic mineralization*. New York, Oxford, Oxford University Press, 324p.
- Hem, J. D. and Lind, C. J., 1983, Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 2037-2046.
- Holt, J. G., Krieg, N. R., Sneath, P. A., Staley, J. T. and Williams, S. T., 1994, *Bergey's manual of determinative bacteriology*. Williams and Wilkins, Baltimore, U. S. A., 787p.
- 池田英史・宮永洋一, 1992, 流域内での酸性降下物中和機構に関する検討—山地流域を対象とした水文・水質調査—. 環境工学研究論文集, 29, 103-114.
- 苗村晶彦・中根周歩, 1996, 天谷式 NO<sub>2</sub>濃度簡易測定の野外における精度の検討. 平成 7 年度科学研究費補助金（一般研究 B）（代表. 中根周歩), 研究成果報告書, 5-14.
- 生嶋 功, 1987 編, 水の華の発生機構とその制御. 東海大学出版会, 東京, 182p.
- 金沢市下水道部, 1994, 金沢市の下水道事業. 金沢市下水道部, 金沢,

- 75p.
- 環境庁, 1992, 環境要覧'92. 富士総合研究所, 577p.
- 絹野義夫, 1993, 石川県地質誌. 石川県北陸地質研究所, 321p.
- 北戸丈晴・田崎和江, 1996, 金沢市に分布する大桑累層中の微生物被膜. 北陸地質研究所報告, No. 5, 311-325.
- 北野 康, 1969, 水の化学. 日本放送出版協会, 東京, 205p.
- 近藤純正, 1994, 水環境気象学—地表面の水収支・熱収支. 朝倉書店, 348p.
- 楠田哲也, 1994 編著, 自然の浄化機構の強化と制御. 技報堂出版株式会社, 東京, 242p.
- Mann, S., Webb, J. and Williams, R. J. P., 1989, *Biomimetic mineralization—chemical and biochemical perspectives*, 541p.
- 松尾嘉郎・奥蘭壽子, 1990, 地球環境を土からみると. 社團法人農山漁村文化協会, 東京, 153p.
- 日本分析化学会北海道支部, 1966 編, 水の分析—第四版—. (株)化学同人, 京都, 493p.
- 日本水環境学会, 1994 編, 水環境と洗剤. 株式会社ぎょうせい, 東京, 149p.
- 大羽 裕, 1993, 酸性雨の土壤への影響. 資源環境対策, 29, 621-626.
- 太田次郎・石原勝敏・黒岩澄雄・清水 視・高橋景一・三浦謹一郎, 1993 編, 基礎生物学講座 9 生物と環境. 朝倉書店, 224p.
- 大塚幸雄・村上武弘・金子幹弘・佐野貞雄・和田 裕, 1978, トリエタノールアミンろ紙を用いる大気中の二酸化窒素、二酸化硫黄およびホルムアルデヒドの大気汚染度測定法. 大気汚染学会誌, 13, 233-238.
- Pracejus, B. and Bolton, B. R., 1992, Interdependence of Mn, Fe, and clay mineral formation on Groote Eylandt, Australia: A model for modern and ancient weathering environments. *CATENA SUPPLEMENT*, 21, 371-397.
- Robert, C. and Kennett, J. P., 1992, Paleocene and Eocene kaolinite distribution in the South Atlantic and Southern Ocean, Antarctic climatic and paleoceanographic implications. *Mar. Geol.*, 103, 99-110.
- Robert, C. and Kennett, J. P., 1994, Antarctic subtropical humid episode at the Paleocene-Eocene boundary: Clay-mineral evidence. *Geology*, 22, 211-214.
- Sampei, Y., Yomura, H., Otsuka, M. and Suzuki, N., 1994, Decomposition of organic matter and the organic carbon content of sediments in Lake Shinji, Southwest Japan. *Earth Science (Chikyu Kagaku)*, 48, 317-332.
- 三瓶良和, 1995, 底泥有機物の分解と栄養塩の溶出. 島根大気水域研究センター報告, 2, 9-14.
- 佐藤一男, 1992, 酸性雨の土壤による中和. 資源環境対策, 28, 547-553.
- 佐藤一男・藤田慎一, 1994, わが国の酸性雨の実態と地下土壤への影響. 地熱エネルギー, 19, 126-1313.
- Skinner, H. C. W. and Fitzpatrick, R. W., 1992, *Biomimetic mineralization—Processes of iron and manganese*. A cooperating Journal of the International Society of Soil Science, 432p.
- 食品産業グリーンエコシステム技術研究組合, 1993 編, 食品産業のための最新バイオ水処理技術. 恒星社厚生閣, 355p.
- Suga, S. and Nakahara, H., 1991, *Mechanisms and phylogeny of mineralization in biological systems*. Springer-Verlag, 505p.
- 杉浦公昭, 1976, 二酸化窒素による大気汚染—その実態と健康破壊—. 人間と環境, 2 卷, 20-29.
- 杉浦公昭, 1996, 中国への環境調査技術移転による環境教育実践. 日本環境教育学会第 7 回大会, 研究発表要旨集, 72.
- 鈴木静夫, 1993, 水の環境科学. 内田老舗, 305p.
- 田辺和治, 1995, 生物と環境—生物と水土のシステム—. 東京教学社, 134p.
- 田崎和江, 1993, 地球環境中のイオウと微生物—人間活動と環境地質学の接点. 地球科学, 47, 251-270.
- Tazaki, K., 1993, Processes of formation of bacterial iron and carbon minerals. *Sci. Rep. Kanazawa Univ.*, 38, 59-77.
- Tazaki, K. and Watanabe, H., 1993, Electron microscopic observations of oil-derived fly ash particles from Kuwait origins on Matsue, Japan. *Proceedings of International Symposium, Univ. Osaka Pref. on Global Amenity (ISGA OSAKA '92)*, 1993, 184-

- 189.
- 田崎和江, 1994a, ミクロの世界が示したグローバルチェンジ. 写真測量とリモートセンシング, **33**, 50-57.
- Tazaki, K., 1994a, We can see global change with electron microscopy. *Proceedings of the International Symposium on Geoenvironments, the Road from Rio*. 1994, 19-24.
- Tazaki, K., 1994b, Observation of carbon by electron microtechniques. *Earth Science (Chikyu Kagaku)*, **48**, 395-411.
- 田崎和江, 1994b, バクテリアを用いた環境汚染の浄化. 地質雑, **100**, 436-441.
- Tazaki, K., Fyfe, W.S., Iizumi, S., Sampei, Y., Watanabe, H., Goto, M., Miyake, Y. and Noda, S., 1994a, Clay aerosols and Arctic ice algae. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 402-408.
- Tazaki, K., Fyfe, W.S., Iizumi, S., Sampei, Y., Watanabe, H., Goto, M., Miyake, Y. and Noda, S., 1994b, Aerosol nutrients for Arctic ice algae. *Research and Exploration*, **10**, 116-117.
- Tazaki, K., Zhou, G. and Koiwazaki, K., 1994c, Mineralogical and chemical characteristics of biomats from the mining and drainage area. *Sci. Rep. Kanazawa Univ.*, **39**, 47-63.
- 田崎和江, 1995a, 微生物がつくる鉱物. 地質ニュース, no. 489, 17-30.
- 田崎和江, 1995b, 間欠泉バイオマット中のバイオミネラリゼーションの電子顕微鏡観察. 地質雑, **101**, 304-314.
- 田崎和江, 1995, 地球環境問題と環境地質学—大気, 水, 土, そしてバクテリア. 土壤肥料研究会, **82**, 1-11.
- 田崎和江・服部竜哉・岡美登子・飯泉 滋, 1995a, 微生物関与による淡水性マンガンノジュールの初期生成. 地質雑, **101**, 87-98.
- 田崎和江・周 国平・馬飼野光治・宮田 統・吉津 研・木暮 崇・北世晃一・牧野 裕・松田大輔・中川静佳・根塚みのり・氏家由利香・保谷 熱, 1995b, 酸性降下物の特性—金沢市の大気汚染を例にとって—. 地質雑, **101**, 367-386.
- 角皆静男・乗木新一郎, 1994, 海洋化学—化学で海を解く—. 産業図書, 286p.

付記: 詳しい観測地と分析値については、希望があれば、直接著者に問い合わせ願いたい。

### (要旨)

田崎和江・周 国平・牧野 裕・西田佐織・青木 歩・松本和也, 1996, 河川の生物地球科学—金沢市の河川の環境を例として—. 地質雑, **102**, 1021-1038. (Tazaki, K., Zhou, G., Makino, Y., Nishida, S., Aoki, A. and Matsumoto, K., 1996, Environmental biogeology of aquatic ecosystem—In the case of the rivers in Kanazawa—. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **102**, 1021-1038.)

金沢市周辺を流れる犀川と浅野川の河川水の平均pHは7.6, 森下川と金腐川は8.3である。これらの水温, pH, NO<sub>2</sub>-N量は上流から下流に向けて上昇し, 一方, Ehは下降する。DO, NH<sub>4</sub>-N, PO<sub>4</sub>-N, EVASはこの二年間で大きな変化を見せ, 河川の水質は生活排水の影響および流域の地質環境と微生物の影響を反映している。特に人間により開発された大桑累層地帯を流れる河川水は, Mn, Fe, Ca, Kイオンを多く含み, バクテリアによる微生物被膜を生成しやすく, 酸化鉱物を沈殿させている。河川の堆積物中の粘土鉱物は上流でスメクタイトが多く, 下流になるに従って, カオリナイトが卓越することは, 粘土鉱物の陽イオン交換能が, 河川水のpHを変える一つの要素であると考えられる。本研究は河川水の環境が地質-水質-人間生活-微生物の相互作用で成り立っていることを明らかにした。