

# 河川有機物を利用した流量成分の分離について

佐藤 悟・佐藤 敦久\*

## Separation of Run-off Components Using Organic Matters in a Small Mountainous Basin

Satoru SATO and Atsuhisa SATO\*

(平成3年10月31日受理)

In forest soils, there exist a large amount of dissolved organic matters, such as humic acid, result from decomposition of litters. Organic matter, as well as  $\text{NO}_3\text{-N}$ , is one of the most effective tracer for separating run-off components from discharge.

We separated this organic matter into some molecular weight groups using gel chromatography, and mainly investigated their changes during short period of storm run-off.

In this report, it is showed that the concentration of organic matter with high molecular weight changes very quickly, while ones with lower molecular weight and  $\text{NO}_3\text{-N}$  changes very slowly, during storm run-off.

Using these results, further more, another concept for separating run-off components was considered.

### 1. はじめに

河川は私たちの貴重な水資源であるとともに、最近ではウォーターフロントなど、近隣住人に最も身近な自然環境の場である。これを健全なまま保全管理するためには、降雨出水時の洪水制御の他に、水質の挙動を十分に把握する必要がある。この目的のためには継続的な水質調査に加え、河川流量を構成する表面、中間及び地下水流出成分を考慮した解析が必要であり、現在まで多くの試み<sup>1)2)3)</sup>がなされている。

これには周波数領域で流量を分離するもの<sup>4)</sup>と、特定の水質成分をトレーサーとして利用するものがある。後者には $^{18}\text{O}$ 、 $^{82}\text{Br}$ 、 $^{24}\text{Na}$ 、 $^3\text{H}$ 、 $^{131}\text{I}$ などの放射性同位体元素<sup>5)</sup>や、電気伝導度<sup>6)</sup>、pH、硝酸態窒素、 $\text{Fe}^{2+}$ や $\text{Ca}^{2+}$ などの無機イオン<sup>7)</sup>、フミン酸などの有機物を利用したもの<sup>8)</sup>がある。これらの物質は流域内での存在形態が比較的単純であると共に、土壌との脱吸着が少なく、分離を目的とする各流出成分に固有な物質である。

森林内土壌の表層には、落ち葉や生物の遺骸からなる多量の未分解腐植物質 (litter) が堆積している。これらは活発な生物分解を受け、さまざまな分子量の有機物を生成している<sup>9)</sup>。降雨時には一部が流出し、炭素系の自然汚濁物質として流下する<sup>10)</sup>ことになる。有機態窒素も同様な生物分解を受け、一部は $\text{NO}_3\text{-N}$ となり、河道を流下する。このように、森林から流れ出る河川の水質変化には、生態系が大きな影響を与える場合が多い。

平田らは<sup>11)</sup>、森林内の物質循環を渓流水質と対応づけて評価し、各種溶存物質の流出機構を検討した。溶存物質の中で、 $\text{NO}_3\text{-N}$ と有機物は土壌を通過した降雨の目印、いわゆる中間流出成分の代表的なトレーサー物質であり、現在までにこの特質を利用した成分分離に関する多くの研究がある。

有機物には分類上、フミン酸、フルボ酸やアルギニン、グリシンといったアミノ酸の名称が与えられるが、それらの分子量の幅はきわめて広く、数も多い。溶解性有機物の検出には、一般に高温触媒下で酸化分解し、生じた二酸化炭素を定量する有機炭素量 (DOC) と、丹保ら<sup>12)</sup>により示された不飽和結合有機物の代表的な指標とされる紫外部260 (nm)

\*) 東北大学工学部土木工学科

河川有機物を利用した流量成分の分離について

での吸光度 (E 260) を測定するものがある。また、高速液体クロマトグラフィーを利用した分子量分画を交えた検討もごく一般的なものである。

ここでは河川水中の有機物の分子量変化が重要な水文情報を含むものと考え、最初に土壌中の有機物の存在形態と、降雨による変化について詳細に検討した。さらに、降雨出水時の河川水中の分子量変化とを対応づけ、中間流出成分をさらに複数の成分に分離する全く新しい概念の流量成分分離法を提案すると共に、それから得られる興味深い知見について報告した。

2. 流域の概要と調査方法

2.1 湯ノ里川流域

湯ノ里川流域の概要を図-1に示した。本流域は秋田市北東部に位置し、太平洋系の北西側斜面の一部を形成する。流域面積は約4.6 (km<sup>2</sup>)、およそ20あまりの溪流を集め、最下流部で川幅約2 (m)、水深約50 (cm)の流れを形成する。植生は大部分が杉などの針葉樹に覆われる他、人為的施肥や汚濁の影響もなく、降雨時の水質応答を検討するには好適な流域である。流域は流下方向に細長く伸びた形状をもち、洪水時の流量ピークと降雨重心との遅れは約10分程度と、比較的シャープな応答を示す。

平水時の流量はほぼ0.05 (m<sup>3</sup>/sec)であり、今回までに観測された最大流量はおよそ2.5 (m<sup>3</sup>/sec)である。河床は河道屈曲部に若干の付着藻類が認められる他は、大部分が小石と砂からなる。湯ノ里川の流下時間はおよそ2時間程度と推定され、生物分解、代謝による影響はほぼ無視できるものと思われる。

本流域内の表層土壌には、落葉などの柔軟な未分解物質が多量に堆積している。代表的な森林土壌の断面は地表の有機物からなるA<sub>0</sub>層と、無機物を主とする鉱質土層に区別される。A<sub>0</sub>層は植物遺体の分解程度によりL、F、H層に細分化され、鉱質土層はA<sub>0</sub>層の直下にある腐植に富む暗色のA層と、その下位にある腐植に乏しく明るい色調のB層、さらに最下位の母材層であるC層に区別される。湯ノ里川流域ではA<sub>0</sub>層は2~3 (cm)程度と思われ、20 (cm)深付近より小石まじりのやや明るい黄褐色を呈した土壌へと変化する。現場で約1 (m)深まで掘り下げたが、母岩層のC層は確認されず、これらよりA層は20 (cm)深までであり、それ以下はB層と思われた。

2.2 調査分析方法と採水装置

採水地点は、集水域末端より約1 (km)上流に位置するP地点であり、ここには1989年7月から11月まで、図-2に示す構造の自動採水・水位測定装置を設置し、詳細な採水と各種水文諸量の収集を行った。装置は直径20 (cm)の転倒ます型雨量計と触針式水位センサー、各種制御ボックスからなり、本体には採水ポンプとバッテリー、不揮発性メモリー、採水瓶が24本格納されている。採水は降雨強度が毎時3 (mm)時に自動的に開始され、その間隔は1時間に設定した。流量を決定する水位測定は10分毎に行い、降雨に関係なく常時測定した。

分析項目は、有機物組成、硝酸性窒素 (NO<sub>3</sub>-N)、ケイ酸イオン (SiO<sub>2</sub>)、硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、電気伝導率 (S.C.)、塩素イオン (Cl<sup>-</sup>)、溶解性有機物量 (DOC)、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>イオンである。分析に際しては予め0.45 μmのメンブランろ過を行った。硝酸性窒素の定量には二次微分スペクトル法<sup>13)</sup>を用いた。本法のスキャン幅は190nm~280nmとし、この場合の定量範囲は約0.01 (mg/l)~10 (mg/l)である。陽イオン物質の定量には原子吸

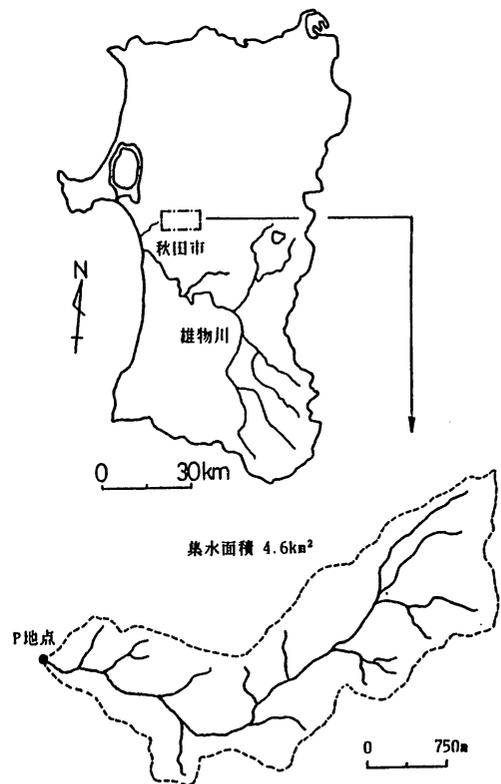


図-1 湯ノ里川流域の概要

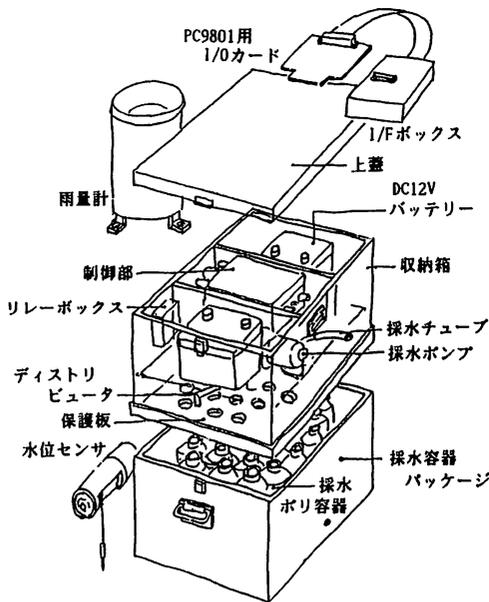


図-2 自動採水器の概要

光法を用い、他はすべて上水試験方法に準拠した。有機物組成の決定には液体クロマトグラフィーの一種であるゲルクロマトグラフィー<sup>14)</sup>を利用した。以下ゲルクロと称す。試料の濃縮にはロータリーエバポレーターを用い、減圧下40℃で20倍にまで濃縮した。分画に使用したカラムは内径25 (mm) の硬質ガラスであり、これにセファデックスゲルG15 (分画分子量約1500) を高さ90 (cm) まで充填した。溶質の押し出しには定量ポンプを利用し、蒸留水を毎時70 (ml) で供給した。カラム下部から得られるフラクションは10mlを分取し、紫外部260 (nm) と220 (nm) の吸光度を測定した。

### 3. 土壌有機物の特徴

森林土壌中の有機物に関しては、堤<sup>12)</sup>による存在形態とその変化過程に関する詳細な研究がある。有機物の堆積、分解過程には、温度、乾湿度、土地、植生が影響し、同じ流域内でもかなりの相違が生じる場合が多いとされる。

降雨前後の土壌有機物の分子量変化を、土壌深さ方向に図-3に示した。降雨は初めの土壌採取時より48時間後の1989年9月6日に観測され、この際の降雨量は流域よりおよそ2 (km) 離れた気象観測点で6 (mm) を得ている。これによると、土壌中には3~4つの分画ピークをもつ溶解性有機物が存在し、

降雨前は高分子有機物を代表する最初のピーク (第一分画成分,  $F_1$ 成分) が均一多量に存在し、相対的に低分子の以後のピーク (第二分画成分, 第三分画成分...,  $F_2$ 成分,  $F_3$ 成分...) は $NO_3-N$ と同様、比較的表層付近に存在することがわかる。降雨後は表層付近のいくつかの有機物ピークが消失、減少するが、これは特に高分子有機物である $F_1$ 成分に顕著である。

斎藤<sup>10)</sup>は、市街地と林内地の有機ハロゲン化合物前駆物質とトリハロメタン前駆物質、不揮発性有機炭素の降雨時流出機構について検討した。その中で、森林内土壌には各有機物成分に対して強い緩衝能があること、森林内表層付近の腐植層部で溶脱された有機物は、土壌深層部に至るまでに各分子量固有の抑留を受け、特に高分子有機物については選択的に行われ、地下水流出成分の水質に反映することを示した。これらは土壌表層付近には常に多量の高分子有機物が存在することを示し、今回観測された降雨前後の変化が興味深い。しかし、さらに深部での分子量分布には微生物の空間分布や接触時間の増加などが影響し、きわめて複雑であることが考えられる。

有機物は窒素化合物と同様、生物分解を受け易い物質である。しかし、有機物には中間流出成分の代表的トレーサーである $NO_3-N$ と異なり、濃度変化と分子量変化の二つの情報が存在すると言える。こ

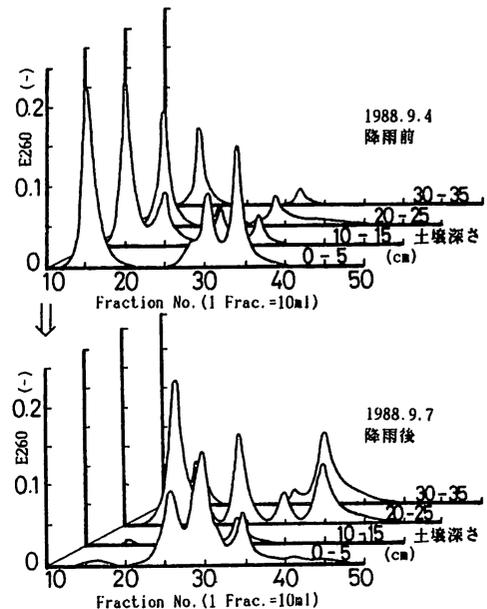


図-3 降雨による土壌中有機物の組成変化

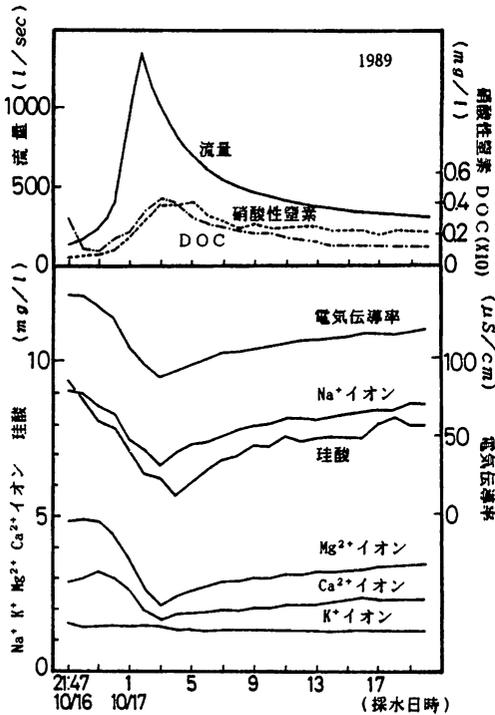


図-4 降雨出水時の水質変化

これらの特徴を有効に利用するならば、従来にないより詳細な中間流出成分の分離が可能になるものと思われる。

#### 4. 降雨出水時の水質変化

##### 4・3 溶存態物質の流出特性

図-4に、最大流量約1.4 (m<sup>3</sup>/sec)を観測した891016出水を示した。降雨出水時の水質変化は大きく分けて2つのグループに分類できる。ひとつは洪水初期の流量増加時に濃度が減少し、引き続き流量の減少時には再び以前の濃度に回復するもので、これにはSiO<sub>2</sub>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>イオン、電気伝導率がある。ふたつは流量ピーク後の減少時に降雨前の濃度を上回るもので、代表的なものにNO<sub>3</sub>-Nや溶解性有機物量(DOC)があげられる。両者に共通の特徴としては、流量ピークまでは濃度が減少することであり、これは洪水初期に地表面付近を流れる成分、いわゆる飽和地表流の希釈効果である。降雨後の河川流量変化が、主に地中からの中間流出成分に由来するものと仮定すれば、このような流出パターンの相違は、土壤中の存在形態の特徴が間接的に現れたものとしてとらえる事ができる。

##### 4・2 有機物の流出特性

図-5は溶解性有機物DOCの流出特性であるが、いずれも明瞭な季節変化が存在する。また、流量変化に対し大きな左回りのループを描く場合が多いが、その幅は土壤中の存在量の指標と思われ、先行降雨や季節変化の影響を受けるものと思われる。図-6に1989年9月24日に総降水量3 (mm)を観測した直後の890925出水時のDOCとNO<sub>3</sub>-Nを流量に対

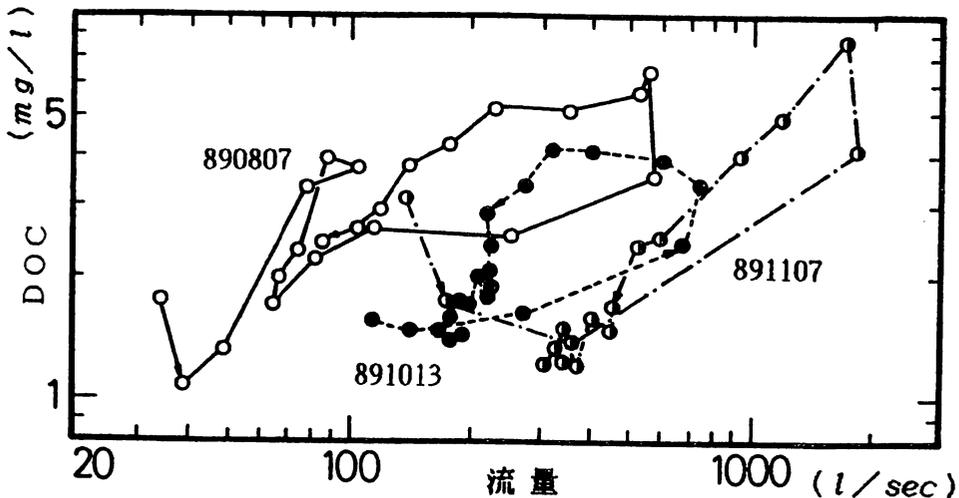


図-5 有機物の降雨流出特性

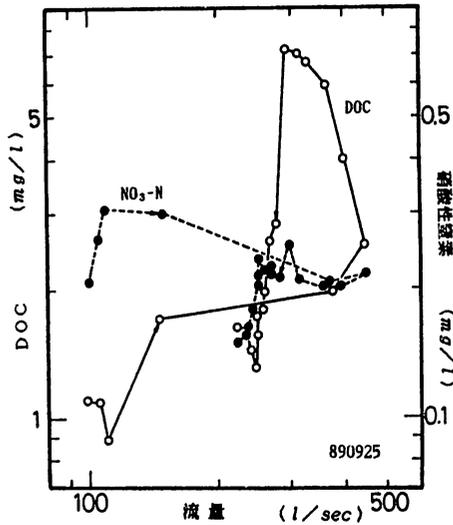


図-6 有機物と硝酸性窒素の降雨流出特性

して比較したが、 $\text{NO}_3\text{-N}$  がほとんどループを示さず、むしろ濃度が減少するのに対し、DOCは先行した降雨の影響を比較的受けないことが分かる。これは有機物の存在量が窒素成分に較べて著しく多く、また土壤間隙水へ供給される機構が異なるためと思われる。

図-7は、890709出水時の有機物組成変化である。 $F_1$ 成分だけが流量ピークの1989年7月10日8時53分以前より増加を始め、その後は急速に減少することが分かる。降雨前後の組成変化を示した図-3では、 $F_1$ 成分だけが降雨のあとに消失する現象を示したが、これらの事実は、 $F_1$ 成分で代表される高分子有機物が、土壌表層付近を起源とする比較的早い中間流出成分の指標であり、その変化特性を利用した新しい概念の成分分離が可能になることを示すものと思われる。

#### 4・3 地下水流出成分の除去

河川流量のベースを構成する地下水流出成分の有機物組成は、先行する出水や季節変化の影響を受け、長期的に変化する場合が多い<sup>2)</sup>。ここではこれらの有機物の影響を除去し、詳細な流量成分の分離に不可欠な、純粋な中間流出成分の挙動を数学的に抽出する。ここでは、森林など浸透能の高い場での表面流出現象は無視できるものとし、さらに有機物の脱吸着、生物分解の影響も考慮しないものとする。

このためには次の物質収支式を考える。

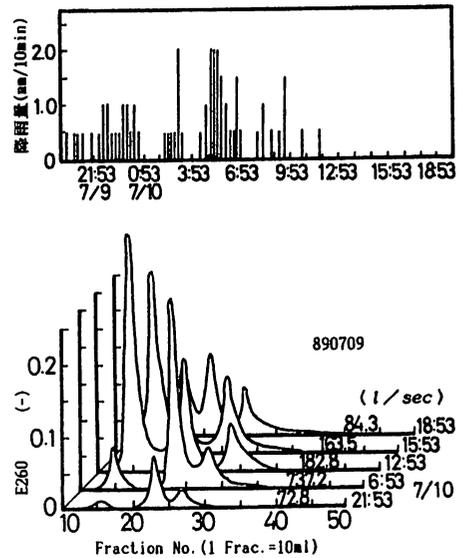


図-7 降雨出水時の有機物組成変化

$$Q_g + Q_i = Q_t \quad (1)$$

$$F_g(n) \cdot Q_g + F_i(n) \cdot Q_i = F_t(n) \cdot Q_t \quad (2)$$

ここで、 $Q$ ：各流出成分の流量、 $F(n)$ ：各流出成分の有機物フラクシオン、 $(n=1, \dots, N)$ 、 $N$ ：分画を行った最大フラクシオン数、なお添え字の  $g, i, t$  は、それぞれ地下水、中間、全流出成分を示す。

上式において、 $Q_g$ と $F_g(n)$ には降雨直後の河川流量とその有機物分布を与え、また実測の全流量 $Q_t$ とその有機物分布 $F_t(n)$ より、 $Q_i$ と地下水流出成分の有機物分布を数学的に除去した、純粋な中間流出成分の有機物分布 $F_i(n)$ が算出される。

この結果の一例を図-8に示す。この出水では流量ピークが午前2時頃に生じたが、 $F_1$ 成分のピー

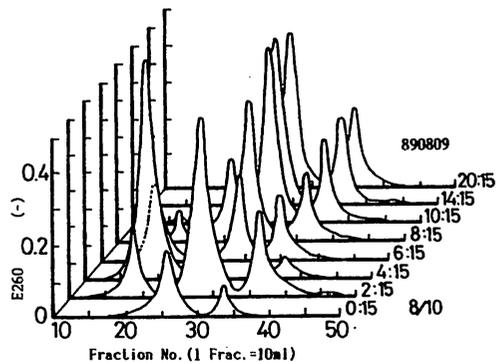


図-8 中間流出成分の有機物組成変化

河川有機物を利用した流量成分の分離について

クはその約2時間後に出現し、その後およそ6時間程度で完全に消失したことがわかる。一方のF<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>成分は徐々に濃度を増し、双方の挙動はほぼ同じであった。

5. 有機物を用いた中間流出成分の分離

土壤中を流下する中間流出成分には、表層付近を移動する比較的早い流れと、地中深くを移動する遅い流れの二つの存在が考えられる。しかし、このような明確な分類は現実的ではない。早い流出成分と遅い流出成分の比率は、降雨出水の規模や土壌特性の影響を受け、連続的に変化するものと思われる。二つの成分の分離には、土壌表層と下層のNO<sub>3</sub>-N、電気伝導率の違いを利用したものや、<sup>18</sup>Oを利用した古い降雨成分量を推定したもの<sup>19)</sup>がある。ここでは降雨前後の土壌中の有機物組成変化と、河川水中の高分子有機物の急速な変化を利用した、全く新しい手法を提案する。

このために次の操作を行う。(1), (2)式を用い、予め純粋な中間流出成分の分子量分布を推定する。次に表層土壌の有機物組成を、高分子有機物濃度としてF<sub>S1</sub> (F<sub>1</sub>成分)、低分子有機物濃度としてF<sub>S2</sub> (F<sub>2</sub>成分)に分類する。同様に、地下水帯までの土壌有機物濃度をそれぞれF<sub>S1'</sub>, F<sub>S2'</sub>, さらに河川で観測される有機物濃度を、F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>とする。さらに、比較的表層付近の有機物の特徴をもつ流量成分を、

Q<sub>S</sub>, F<sub>S1'</sub> と F<sub>S2'</sub> の有機物濃度を発現する部位からの流量をQ<sub>d</sub>とする。

有機物に関する分子量別の物質収支式はそれぞれ

$$F_{S1} \cdot Q_S + F_{S1'} \cdot Q_d = F_1 \cdot Q_i \quad (3)$$

$$F_{S2} \cdot Q_S + F_{S2'} \cdot Q_d = F_2 \cdot Q_i \quad (4)$$

$$Q_S + Q_d = Q_i \quad (5)$$

となる。ここで、下層土壌中のF<sub>S1'</sub>濃度は地下水流出成分の分析結果よりほぼ無視し、(3), (4)式より

$$Q_d / Q_S = (F_2 / F_1 - F_{S2} / F_{S1}) \cdot F_{S1} / F_{S2'} \quad (6)$$

が得られる。ここで、(6)式に(5)式を代入し、

$$Q_S / Q_i = \{ (F_2 / F_1 - F_{S2} / F_{S1}) \cdot F_{S1} / F_{S2'} + 1 \}^{-1} \quad (7)$$

となる。ここで、F<sub>2</sub>/F<sub>1</sub>は降雨出水時の河川有機物組成の比率変化であり、(7)式での唯一の変数である。F<sub>S2</sub>/F<sub>S1</sub>の値は土壌有機物の分画結果を利用し、降雨期間中一定と仮定した。この根拠は以下の通りである。土壌表層を側方へと流下する水の流れには、斜面の上部と下部にかなりの時間遅れが生じる。その結果、河道近辺では常に斜面上部からの補給を期待でき、そのため降雨出水時などの短期間には有機物の分子量比に大きな変化は生じないためである。

F<sub>S2'</sub>は下層土壌中の低分子有機物濃度であるが、現場での採取分析は困難であり、そのため地下水流出成分中のF<sub>2</sub>成分を用いた。ここで、下層土壌中の有機物濃度と地下水流出成分中の有機物濃度との対応は実際の分析例もなく、その関係は明瞭ではない。一部、全流量Q<sub>i</sub>を越えるQ<sub>S</sub>成分が分離され

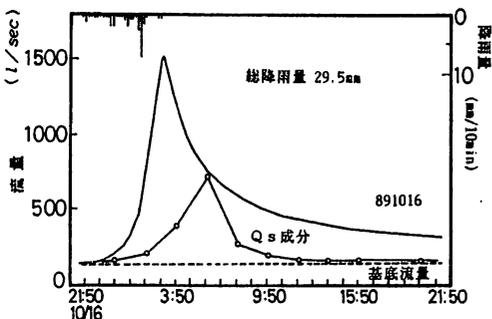
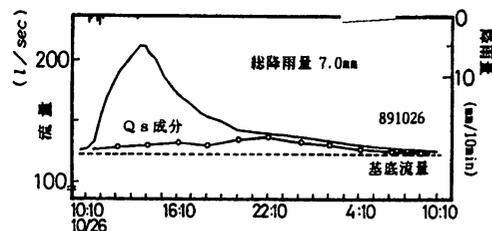


図-9 有機物を利用した流量成分の分離結果

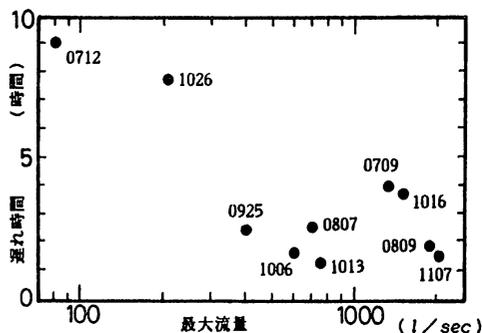


図-10 最大流量と遅れ時間の関係

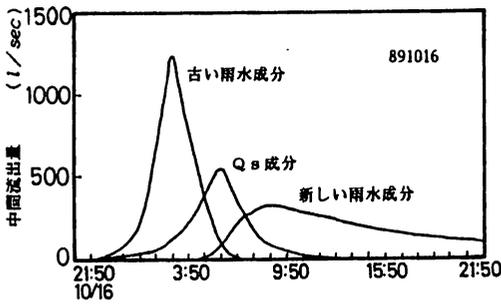


図-11 分離された各流出成分の挙動

る例もあったが、この場合には最大  $Q_s$  量が  $Q_i$  量を越えない範囲で  $F_{s_2}$  成分濃度を変化させ、最終的な分離結果とした。

図-9はこの手法による実際の分離結果である。図-10は最大流量と、その流量と  $Q_s$  成分のピークが出現するまでの時間遅れ、言い換えるならば表層付近を通過した雨水が河道へ到達する時間と最大流量との関係である。これによると、大部分の降雨出水では  $Q_s$  成分は流量の立ち上がり部分には直接関与しないこと、そのピーク後は強降雨時においては急速に、弱降雨時においては緩慢に減少し、洪水の後期にはほとんどが消滅することが分かる。また、降雨、ここでは最大流量の規模により  $Q_s$  成分の出現ピークは流量ピークに対し約1~9時間の遅れを伴って変化する。

ここで  $Q_s$  成分を差し引いた  $Q_i$  成分の挙動の概念を図-11に示した。従来の分離法では流量ピークの前半には地表付近を流れる表面流出成分が、後半には中間、地下水流出成分が現れるが、この図ではこれとは異なる概念の流出波形を示す。 $Q_s$  成分とは、土壤のごく表層付近を通過した流量成分であることから、次のような考察が可能になる。

すなわち、流量の立ち上がりを占める初期の  $Q_i$  成分は、土壤中に抑留された古い雨水成分、いわゆる通気帯水分<sup>15)</sup> (Vadoes Water) の押し出しを示すものと思われる。通気帯水分については、長谷部らが同位体元素  $\delta^{18}O$  を利用して降雨出水時の挙動を検討したが、このような有機物による分離でも同様な解釈が可能であった。同様に後半の  $Q_i$  成分は、直前に降った比較的新しい雨水成分と思われる。

## 6. 結論

本文の結論を要約すると以下ようになる。

- (1) 河川水中の有機物は、およそ3つの分子量成分に分類できる。また有機物組成は降雨出水時に短期的に変化する。この様子は特に高分子有機物に顕著である。
- (2) 有機物の分子量変化を利用した新しい概念の成分分離が可能であり、その方法を示した。
- (3) 降雨初期には、おもに表層からの降雨による古い土中間隙水、いわゆる通気帯水分の押し出しによる流量の補給が主体となる。
- (4) 強い降雨時には比較的早期に表層の浸透能が飽和し、飽和地表流が生じる。表層土壌付近の有機物はこの流れにより急速に河道へと流出し、特に高分子有機物の急速な増減となって観測される。
- (5) 弱い降雨時には飽和地表流は発生せず、大部分の表層付近の有機物は降雨とともに地下深くへと浸透し、流量ピークと遅れをとめない、緩慢に河道へと流出する。今回の観測では最大で9時間程度の遅れとなった。
- (6) 流量ピーク後の  $Q_s$  成分の急速な減少は、飽和地表流の著しい減少、消滅と、遅い中間流出成分の増加を意味する。

以上、秋田市湯ノ里川流域での有機物の存在形態とその降雨流出特性、分子量変化を利用した流量成分の分離について検討した。現在まで有機物分画を含む分析例は本流域での10出水にすぎず、また、測定間隔も流域内での現象を推察するには多少大きいものと思われる。しかし、わずかではあるが降雨出水現象に関する二、三の知見を得ることができた。今後さらに多くの分析例と、高速液クロマトグラフィーといった分画操作の簡便化が可能となれば、より詳細な評価が可能と思われる。

## 参考文献

- (1) 佐藤 悟, 羽田守夫, 松本順一郎, 佐藤敦久: 数値フィルターによる河川水質の成分分離とその特性について, 土木学会論文集, 第369号, pp.271-280, 1986. 5
- (2) 佐藤 悟, 佐藤敦久: 山地小流域河川における有機物を用いた流出成分の分離とその変動特性について, 土木学会論文集, 第429号, pp.17-25, 1991. 5
- (3) 日野幹雄, 長谷部正彦: 地球化学的手法と逆探法を併用した流出系の成分溶出法則の推定について, 土木学会論文報告集, 第319号, pp. 87-96,

河川有機物を利用した流量成分の分離について

1982. 3
- (4) 日野幹雄, 長谷部正彦: 流量時系列のみによる流出解析について, 土木学会論文報告集, 第300号, pp.43-56, 1980. 3
- (5) Hino, M. and Hasebe, M. : Separation of storm hydrograph into runoff components by both filter-separation AR method and environmental isotope tracers, J. Hydrol., Vol.85, pp.251-264, 1986
- (6) 佐久間敏雄, 飯塚文男, 岡島秀夫: 畑土壌における水分と無機塩類の挙動 (第2報), イオン交換をともなう流出過程の検討, 日本土壤肥料学雑誌, 第47巻, 第1号, pp.470-476, 1976
- (7) kheorvenromne, I. and Gardner, L. R. : Dissolved iron-An indicator of the groundwater component of small streams draining a granite terrain, South Carolina, Water Resources Research, Vol.15. No1, pp.15-20, 1979
- (8) 藤田睦博, 山田 正, 洪 延芳: 小流域における降雨流出と融雪流出の比較, 第33回水理講演会論文集, pp.115-120, 1989. 2
- (9) 堤 利夫: 森林の物質循環, 東京大学出版会, pp.13-47, 1987
- (10) 斎藤方正: 市街地, 林地における有機ハロゲン化合物前駆物質の降雨時発生機構, 水道協会雑誌, 第646号, pp.33-41, 1988. 7
- (11) 平田健正, 村岡浩爾: 森林域における物質循環特性の溪流水質に及ぼす影響, 土木学会論文集, 第399号, pp.131-140, 1988.11
- (12) 丹保憲仁, 堤 行彦: トリハロメタン生成能に関する研究 (I), 有機成分の紫外部吸収とトリハロメタン生成能, 水道協会雑誌, 第574号, 1982
- (13) 伊藤和廣: 2次微分スペクトルによる河川水中の硝酸性窒素の定量, 水道協会雑誌, 第642号, pp.20-25, 1988. 3
- (14) 武内次夫, 森 定雄: ゲルクロマトグラフィー基礎編, 講談社, 1972
- (15) 日野幹雄, 長谷部正彦: 地球化学的データ ( $\delta^{18}O$ ) とフィルター分離 AR 法による流出成分分離について, 第28回水理講演会論文集, pp. 553-556, 1984. 2