

石狩川河口沿岸域における底質の巻上げと水質変動

山崎 真一*・本間 志歩**・山下 俊彦***

開放性海域の沿岸域では貧酸素化はほとんど生じないことから平常時には底質から $D-PO_4-P$ はほとんど溶出せず、波による多量の底質の巻き上げが頻発することにより底質から溶出するものと考えられることから、底質の栄養塩供給特性を明らかにするためには巻き上げによる現象を把握することが重要である。このことから自動採水器を用い、開放性の高い石狩湾において高波浪時の現地調査及び室内試験を実施し底質の巻き上げに伴う栄養塩の溶出現象を調査した。その結果、巻き上げ時には $D-PO_4-P$ が急激に上昇し NO_3-N の濃度上昇は遅れること、 PO_4-P の溶出特性は Langmuir の吸着等温式により説明できることがわかった。

1. はじめに

河川から流出する懸濁物質には豊富な栄養塩が含まれ海域環境に重要な役割を果たしており、海底に堆積した河川由来の底質からも栄養塩は海域に供給される。開放性水域は一般に貧栄養で底層の貧酸素化は発生せず、閉鎖性水域のように平常時に底質からオルトリン酸が溶出することではなく、表層付近に存在する浮泥からの溶出が原因と考えられる(山崎・山下, 2000)。開放性水域では、底質からの栄養塩の溶出は波により頻繁に発生する底質の巻き上げに伴い生じていると考えられる。しかし、底質が巻き上げられるような波高が高い条件下の採水調査が困難であることから、新開発の採水器を用い現地において巻き上げ時の水質変動調査を実施した。また、現地でなるべく乱さない状態で採取したコアを用い現地の巻き上げを再現した溶出試験を室内で実施し、巻き上げに伴い生じている現象について検証した。

2. 調査概要

(1) 現地観測

現地観測は 2002 年 11 月の 1 月間、図-1 に示す石狩湾河口沖 5 km、水深約 20 m の St. A において実施した。新開発の採水器を用い波高が高く底質が巻き上げられている状態で採水を実施し、1 月間流況、濁度、波高の連続観測を実施した。採水器は 1 回に任意時間の 15 個の採水(1 個当たり約 300 cc)を自動で行うことができ、高波浪時の採水が可能である。採水サンプルは、SS 濃度、粒径、 NH_4-N 、 NO_3-N 、 NO_2-N 、 $D-T-P$ 、 $D-PO_4-P$ を分析するため、8 時間毎に 2 サンプルずつ 600 cc 採取し、1 回の調査で合計 8 試料(最後は 300 cc)を採取した。採水は 11 月 18 日 16 時～20 日 10 時及び 26 日 6 時～28 日 0 時の 2 回実施した。また、調査期間前の 10 月に採泥調査を行い、TOC、T-N、強熱減量、硫化物、酸化還元

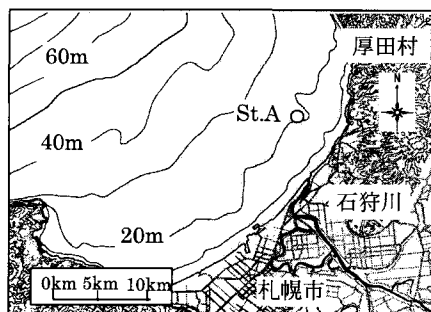


図-1 調査地点

電位、及びリンの形態別の分析(田中, 1994)を実施している。また、底質中の間隙水を抽出し、直上水の水質を含め DO 、 pH 、 $D-PO_4-P$ 、 $D-T-P$ 、 $D-T-N$ 、 $D-NH_4-N$ 、 $D-NO_2-N$ 、 $D-NO_3-N$ を分析した。

(2) 室内試験

St. A の 2003 年 10 月下旬に採取した試料を用い、底質が巻き上げられたときのリンの溶出・吸着特性を把握する試験、なるべく乱さない状態で採取したコアを用い巻き上げを再現した溶出試験を実施した。

リン溶出・吸着特性試験は、 $D-PO_4-P$ 濃度を 0, 0.04, 0.1 mg/l 程度に調整したろ過海水に SS 濃度を 100, 400, 1,000 mg/l 程度になるように底質もしくは SS を混合し、4 時間攪拌した後の $D-PO_4-P$ の濃度変化から $D-PO_4-P$ 溶出・吸着量を求めた。なお、 pH は 8.0、塩分濃度は 33 psu とし、実験には St. A の海底付近に存在する浮泥、表層～2.5 cm、7.5～10 cm の底質及びこの時期に発生した石狩川の洪水時に採取した SS を試料として用いた。

溶出試験は、なるべく乱さない状態で円筒状に採取した試料(直径 18 cm、高さ 35 cm)を用いた。試験開始時の上水はろ過海水 ($[D-PO_4-P] < 0.003$ mg/l) を約 80 l (水柱で換算すると 3.14 m) 使用した。現地の水深が 20 m と大きく溶出した栄養塩類は希釈されるため、試験においても極端に上水の水質濃度が上昇しないように極力

* 正会員 工修 (独法)北海道開発土木研究所河川研究室副室長

** 学生会員 北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻

*** 正会員 工博 北海道大学助教授 大学院工学研究科環境資源工学専攻

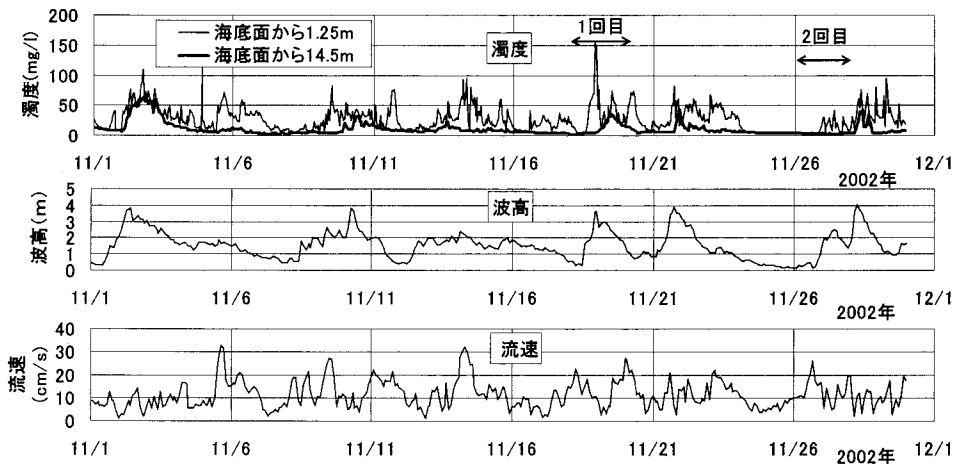


図-2 巻き上げ調査時の濁度、波高、流速

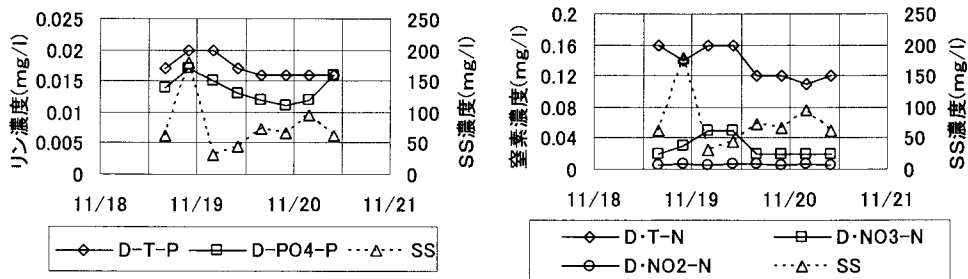


図-3 巻き上げ時の水質

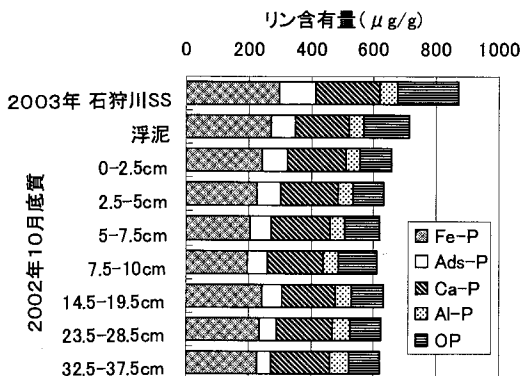


図-4 底質及び石狩川のSSの形態別リン含有量

上水を多くした。実験は、表層付近の底質が巻き上げられるように1日間強撹拌し、その後は底質が巻き上がらないように、なおかつ水質が均一になるように緩やかに2週間撹拌を行い、その間に採水を実施し水質の分析を行った。分析項目は、T-P、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、D-T-P、D- $\text{PO}_4\text{-P}$ 、T-N、D-T-N、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、TOC、chl-

a, フェオフィチン, SSとした。

3. 現地調査結果

(1) SS濃度、波高、流速、砂面高

図-2に調査期間中のSt. Aの海底面から1.25 m, 14.5 mの濁度、波高、海底面から1.25 mの位置の1時間平均流速を示す。石狩湾では11月には季節風の影響で頻繁に波高が4 m近くまで上昇する。流速は波高とは波形が異なりこの期間の最大流速は0.33 m/sである。濁度分布は波高、流速との関係が認められる。海底面から1.25 mでは頻繁に濁度が上昇し、波高、流速が大きな場合に上昇し、海底面付近に生じる擾乱によって浮泥・底質が頻繁に巻き上げられているものと考えられる。しかし、海底面から14.5 mの濁度が上昇するのは波高が2 mを越えるような場合で、論文には記載しないが砂面計の値が変動するのも波高が高い場合であり、浮泥より下層の底質が巻き上げられるのは波高が2 m以上の場合と考えられる。

(2) 採水試料分析

自動採水器を用いた採水は第1回目は2002年11月

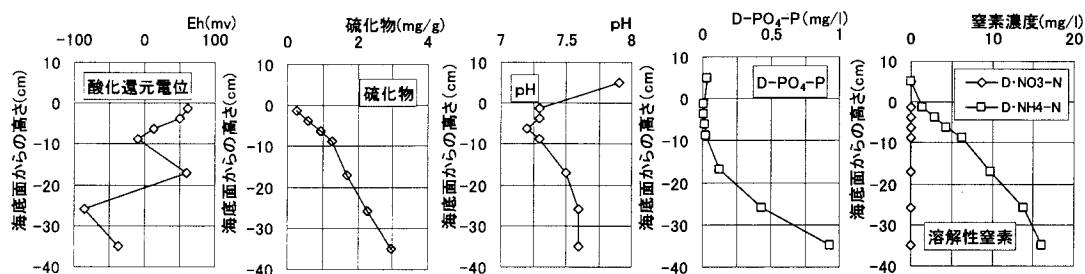


図-5 底質及び間隙水の分析結果

18日～20日。第2回目は26日～28日に実施した。第1回目は波高が最大3.8mまで上昇しており巻き上げのピーク前後の採水が行われた。第1回目の水質分析結果を図-3に示す。SS濃度は18日18時にピークを示し、その後急激に低下する。D-PO₄-Pは波高、SSのピーク付近で最大0.017 mg/lまで上昇し、その後徐々に値が低下するが、20日には流速が上昇し再びSS濃度、D-PO₄-Pの上昇が見られる。NO₃-NはD-PO₄-Pのピークよりやや遅れて濃度が0.05 mg/lまで上昇するがその後低下する。NH₄-Nは定量下限値(0.02 mg/l)以下であるがNO₂-Nは0.005～0.007 mg/lの値を示した。

(3) 底質分析結果

巻き上げ調査前の2002年10月に採取したSt. Aの底質の分析結果、及び2003年10月の石狩川の洪水時の懸濁物質の形態別リン分析結果を図-4示す。懸濁物質中の形態別のリンの分析は田中の論文を参考に実施した。Al-P、Ca-Pは海域では安定しているがCDB-Pには反応性があり、好気条件下で海水中に溶出させたものがAds-Pでありその多くが懸濁物質の表面に吸着しているPO₄-Pと考えられる。CDB-PからAds-Pを差し引いた成分はFe-Pであると考えられ、嫌気条件下で海水中に溶出し、底質中では溶出する成分と考えられる。T-PからAl-P、Ca-P、CDB-Pを差し引いたものがO-Pと考えられる。河川から流出したSS中には反応性のAds-P、Fe-P及びO-Pが多く含まれている。底質、浮泥のAds-P、Fe-P、O-Pは河川のSSに比べ減少しており、海域に流出し沈降する間に海水中にPO₄-Pが供給されていると考えられる。底質のAds-Pは海底面に近いほど含有量が高くなる傾向がみられ、巻き上げが生じることにより海水中にPO₄-Pが溶出することが考えられる。図-5に間隙水中の酸化還元電位、pH、D-PO₄-P、NH₄-N、NO₃-N、底質の硫化物の値を示す。底質は酸化還元電位、硫化物からみると海底面に近い層ほど酸化環境にあるものと考えられる。pHは海底面下0～10 cmでは値が低下している。D-PO₄-Pは、海底面下10 cmより深い層では濃度が上昇するが、10 cmより浅い層では濃度が急激に低下する。PO₄-Pは、還元環境下では底質から間隙水中に溶

出するが、酸化環境下では逆に底質に吸着されること、土壌のPO₄-Pの吸着能はpHが低下すると上昇することが知られており、海底面下0～10 cmの間隙水中のD-PO₄-Pが低いのはこのためと考えられる。NH₄-Nは深度が大きいほど濃度が高く、NO₃-Nはほとんど検出されない。この原因は、酸化還元電位が低く、NO₃-Nはほとんどが還元される環境となるためと考えられる。

4. 室内試験結果

(1) リン溶出・吸着特性試験

2003年10月にSt. Aで採取した試料の浮泥、海底面下0～2.5 cm、5～7.5 cmの底質、及びこの時期に石狩川で採取したSSを用い、底質自体のPO₄-Pの溶出・吸着特性を調査した。底質と海水のPO₄-Pの溶出吸着現象を土粒子表面で生じるリン酸イオンの吸脱着現象と考え、Langmuirの吸着等温式が成立すると仮定すると以下の式となる。

$$\Gamma_i/(\Gamma_s - \Gamma_i) = bC_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 Γ_s :飽和吸着量、 Γ_i :PO₄-Pの吸着量、 b :自由エネルギー一定数項、 C_i :PO₄-Pの溶液中の濃度である。今回の試験での溶液の濃度変化を ΔC 、底質の吸脱着量を $\Delta \Gamma$ 、溶液中のSS濃度を[SS]とすれば、(2)式が成立する。

$$\Delta C = -[\text{SS}] \cdot \Delta \Gamma \quad \dots\dots\dots (2)$$

実験開始前の吸着量を Γ_0 、溶液の初期濃度を C_0 とすれば、実験終了後は以下のように表すことができる。

$$\Gamma_i = \Gamma_0 - \Delta \Gamma \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$C_i = C_0 + \Delta C \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 Γ_0 は試験開始前のAds-Pと考えることができる。以上の関係を用い海底面下0～2.5 cmの底質の試験終了時の平衡状態から Γ_s 、 b を求め試験結果を整理すると図-6に示す結果となり、底質、懸濁物質からのPO₄-Pの吸着・溶出現象はLangmuirの吸着等温式にほぼ従う現象と考えることが出来る。吸着・溶出が生じない平衡濃度 $\bar{C}_0$ はAds-P含有量[Ads-P]を用いると(5)式で示される。

$$\bar{C}_0 = [\text{Ads-P}] / (b \cdot (\Gamma_s - [\text{Ads-P}])) \quad \dots\dots\dots (5)$$

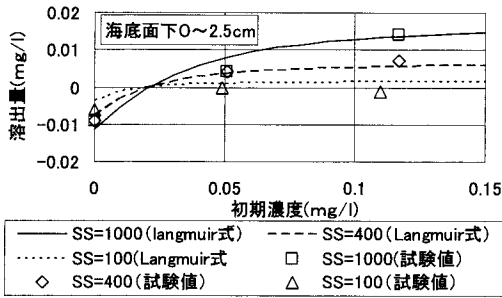


図-6 溶脱・吸着特性試験結果

平衡濃度は、SS 濃度には関係しないが、底質等に吸着している Ads-P 量により変化するため、巻上げに伴い SS が $\text{PO}_4\text{-P}$ を吸着すると平衡濃度は変化する。

試験に用いた試料について、塩分濃度が 33 psu, pH が 8.0 の条件下で実施した溶出・試験結果から Langmuir の吸着等温式に基づき作成した C_i と F_i の関係を図-7 に示す。底質は浮泥、河川の懸濁物質に比較して F_i の値が小さく、濃度変化に対し底質の溶出・吸着量が他の試料に比べ小さくなっていることが示されている。このように河川から海域に流出した後で底質の溶出・吸着特性が変化すると考えられる。

(2) 溶出試験

2003 年 10 月になるべく乱さないように採取した直径 18 cm, 高さ約 35 cm のコアを用い、巻き上げを想定した溶出試験を実施した。試験は暗条件で実施し、採取した試料を好気条件下で 1 日間攪拌し、その後底質が巻き上がらないような条件で緩やかに攪拌を継続した。採取し

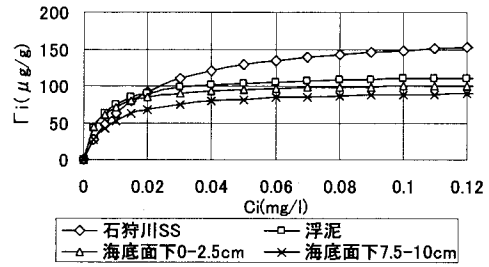


図-7 Langmuir の吸着等温曲線

た上水进行分析した結果を図-8 に示す。D- $\text{PO}_4\text{-P}$ は底質を攪拌した直後から上昇し 1 日目に最大 0.035 mg/l まで上昇し、その後 5 日目まで低下するがその後再び上昇した。NH₄-N は 1 日目に最大値を示すがその後急激に低下し 5 日目には定量下限値以下に低下した。NO₂-N は、NH₄-N に比べやや遅れて濃度が上昇し、NO₃-N については 3 日目以降から濃度が上昇した。Chl-a の値は強攪拌開始から 2 日目まで高い値を示すが 3 日目以降には徐々に値が低下しており、暗条件下においても底質中に植物プランクトンが生息していると考えられる。フェオフィチンは強攪拌が終了した 2 日目以降には急激に低下するが、5 日目以降にはやや上昇し植物プランクトンの分解が進んでいるものと考えられる。

底質の $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出・吸着試験の結果を用い、懸濁物質からの $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出量を推定した。ここでは、海底面下 0~2.5 cm の底質の試験結果を用いて検討する。実験開始時の溶液濃度は D- $\text{PO}_4\text{-P}$ が 0.004 mg/l で、底質の Ads-P が 85.8 $\mu\text{g/g}$ である。底質が巻き上げられると、

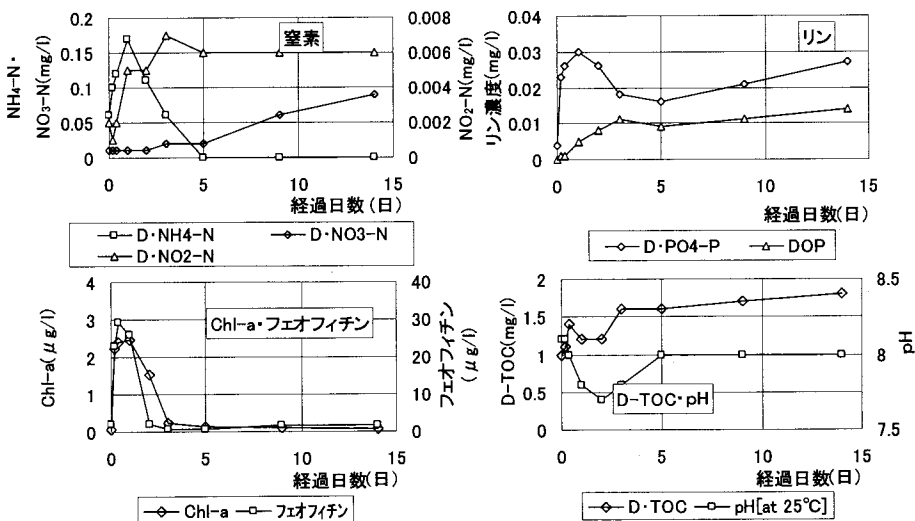
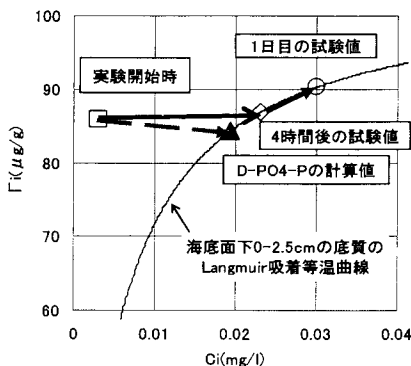


図-8 溶出試験結果

図-9 溶出試験時の C_i , Γ_i の関係

初期状態から (1) 式の曲線上で (2) 式が成立するような平衡状態が成立するはずである。試験では強撹拌に伴い底質が巻き上げられたが、底質の表層から約 3 cm の範囲はもやもやとした状態となり、上水と底質間の $\text{PO}_4\text{-P}$ の交換が行われ得る状況となっていた。従って、相当量の底質が巻き上げられたと考えられ、ここでは表層付近での底質の浮上した厚さから約 10,000 mg/l の懸濁物質が溶出・吸着に関わったと考え計算した。計算結果及び試験結果を図-9 に示すが、撹拌後の上水は $[\text{D-PO}_4\text{-P}] = 0.019 \text{ mg/l}$ 、底質は $\Gamma_i = 84.2 \text{ } \mu\text{g/g}$ になると計算された。試験結果では、撹拌 4 時間後の $\text{D-PO}_4\text{-P}$ が 0.023 mg/l となり、初期の濃度上昇はほぼ懸濁物質からの $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出によるものと考えられる。しかし、試験ではその後 0.035 mg/l まで $\text{D-PO}_4\text{-P}$ が上昇しており、底質、浮泥中に存在する有機物が分解したと考えられる。植物プランクトンは $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 CO_2 等に分解されるが、試験結果でも $\text{NH}_4\text{-N}$ が溶出し、 pH 、 D-TOC の変化も生じており有機物の無機化が生じていると考えられる。なお、河合 (1981) によれば底質には $\text{NH}_4\text{-N}$ が吸着しており、巻き上げによって溶液中に $\text{NH}_4\text{-N}$ が溶出したことも考えられる。1 日目以降には $\text{D-PO}_4\text{-P}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ が低下しているが、底質の吸着、溶液中に残存する植物プランクトンによる消費等が原因と考えられる。1 日間巻き上げられた底質が沈降し、間隙水の pH 、酸化還元電位等が変化すれば、十分に圧密されていない底質であれば、上水の $\text{PO}_4\text{-P}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を徐々に吸着することも考えられる。 Chl-a は 1 日目以降の底質の巻き上げが生じていない時間でも残存しており、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ を植物プランクトンが消費したことも考えられる。また、5 日目以降には $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の値が上昇するが、これは有機物の分解が原因と考えられる。

懸濁物質に吸着している $\text{PO}_4\text{-P}$ 量は Langmuir の吸着等温曲線から考えると、 pH 、酸化還元電位等の影響がなければ、溶液の濃度が上昇すると吸着量が増加することになる。試験の最終の $\text{D-PO}_4\text{-P}$ 濃度 0.027 mg/l に対する Γ_i は $89.0 \text{ } \mu\text{g/g}$ に相当し、 $3.2 \text{ } \mu\text{g/g}$ 含有量が増加していることになる。底質の分析結果で海底面に近いほど Ads-P の値が大きいの、底質に $\text{PO}_4\text{-P}$ が吸着したことが原因のひとつと考えられる。

5. 考 察

室内試験から底質は巻き上げられることにより底質に吸着している $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出、有機物の分解により、 $\text{D-PO}_4\text{-P}$ 濃度が一時的に上昇する。2002 年の現地観測で得られた水質変動についても室内試験と類似した傾向がみられることから、同様の現象が生じているものと考えられる。その後の $\text{D-PO}_4\text{-P}$ 低下については、海域では植物プランクトンによる消費が主たる原因ではないかと考えられる。底質の吸着による $\text{PO}_4\text{-P}$ の低下の可能性については、今後確認する必要があると考えられる。また、試験では $\text{NH}_4\text{-N}$ の上昇が確認されたが、現地では $\text{NH}_4\text{-N}$ はほとんど検出されていない。これは、底質から溶出した $\text{NH}_4\text{-N}$ が海域では速やかに硝化され $\text{NO}_3\text{-N}$ の上昇しているものと考えられる。また、試験では底質上の上水の量には制約があり実現象に比較し、やや大きな濃度変化を生じさせていることも原因と考えられる。

6. おわりに

石狩湾の底質、河川から供給される SS は、Langmuir の吸着等温式により溶出・吸着量が推定でき、巻き上げ時における溶出現象が概ね説明できると考えられる。しかし、実験室の溶出試験でも巻き上げに伴い生じる水質変動が十分に説明できているかについては、特に有機物の挙動が明確ではないこと、底質が海水中の $\text{D-PO}_4\text{-P}$ を吸着する現象については検証が不十分であり、今後検討が必要と考えられる。

参 考 文 献

- 山崎真一・山下俊彦 (2004): 融雪期に石狩川から流出する懸濁物質が沿岸海域の水質に及ぼす影響, 水工学論文集, 第 48 巻, pp. 1231-1236.
- 田中勝久 (1994): 沿岸・河口域のリン循環過程に及ぼす土壌物質の影響, 南水水研研報, No. 28, pp. 73-119.
- 河合 章 (1981): 水域底泥からのアンモニア態窒素などの溶出, 沿岸海洋研究ノート, 第 18 巻, 第 2 号, pp. 106-111.