

海域に供給される河川のSSに含まれる リンの形態別含有量に関する調査

INVESTIGATION ON CONTENT OF PHOSPHOROUS ABSORBED IN SUSPENDED SEDIMENT TRANSPORTED TO THE COAST

山崎真一¹・山下俊彦²・渡邊康玄³

Shin-ichi YAMAZAKI, Toshihiko YAMASHITA, Yasuharu WATANABE

¹正会員 工修 北海道開発土木研究所河川研究室 副室長 (〒060-8602 札幌市豊平区平岸1条3丁目)

²正会員 工博 北海道大学助教授 北海道大学大学院工学研究科 (〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

³正会員 工博 北海道開発土木研究所 河川研究室長 (〒060-8602 札幌市豊平区平岸1条3丁目)

Conditions of watershed and rivers are closely connected with coastal environments. Suspended sediment is important to water quality on the coast. In particular, at times of flooding a large quantity of suspended sediment is transported to the coast, and the majority of phosphorus is transported in particle form rather than dissolved form. But not all sediment phosphorus circulates to the coast, for example apatite phosphorus. For this reason, a quantitative analysis on the chemical form of phosphorus was conducted. Suspended sediment was sampled during flooding of the Ishikari, Shiribetsu and Mukawa rivers, and the phosphorus chemical combined forms of the samples were analyzed. The results show that more than 60% of the phosphorous in the suspended sediment is circulating phosphorous, and that the total phosphorous content is related to the suspended sediment diameter and is different for each river according to land use.

Keywords: chemical nature of phosphorus, wash load, diameter of suspended sediment

1. はじめに

沿岸海域は陸域及び河川の影響を反映することとなる。閉鎖性の強い内湾等では汚濁した河川水が海域を富栄養化させ、また荒廃した流域からは大量の土砂が海域に流入し、生態系、生産活動に大きな影響を及ぼすような事例もある。一方で貧栄養の水域においては栄養塩が大量に流出する融雪期に漁獲量が多くなるなど、流域、河川が海域に果たしている役割は沿岸海域の環境にとって重要なものであると考えられる。このような海域と流域を結びつける媒体は水及び、水によって輸送されている土砂と考えられる。洪水時に海域に流出する土砂、特に粒径の小さなウオッシュロードには、リン、窒素等植物プランクトンの成長に欠かせない栄養塩類が含まれており、海域に広く拡がり海域の水質・生態環境との関わりが大きいことが想像出来る。このことから洪水時に河川のウオッシュロードを採取し、懸濁態リンの形態につ

いて詳細に分析を行い、海域において利用されるリンについて調査した。沿岸海域におけるリンの供給の可能性は河川からの供給、底質からの供給、有機体の分解、外洋の影響等が考えられるが、今回の分析結果により河川からの影響について推定が可能となる。

海域における懸濁物質の輸送は粒径に大きく依存しており、粒径の小さいいわゆるシルト、粘土は河口周辺より沖合いに輸送されることとなる。このため、海域で溶出する懸濁態リンの含有量が粒径に依存する場合には、海域に与える影響も懸濁物質の粒径に関係することとなるため、採取したウオッシュロードの粒径を分画し分析を行った。

また、平成12年の融雪期に、河川が海域に及ぼす影響を把握するために、鶴川及び周辺海域で水質、底質、沈降物、流動等の調査を行っており、平成13年度に実施した分析結果を用いて海域におけるリン濃度の変化について考察を行った。

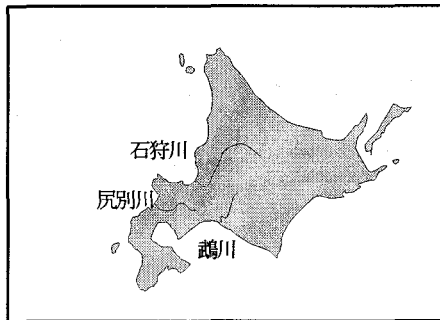


図-1 調査対象河川

表-1 採取したSS試料

河川名	試料名	試料採取地点	採取日	採取時の最大流量(m³/s)	流量観測地点
石狩川	7/24石狩川SS	札幌大橋	H13.7.24	1,970	石狩大橋
	9/12石狩川SS		H13.9.12	6,600	
尻別川	8/23尻別川SS	宝橋	H13.8.23	200	名駒
	9/11尻別川SS		H13.9.11	570	
鶴川	8/23鶴川SS	鶴川橋	H13.8.23	540	鶴川橋

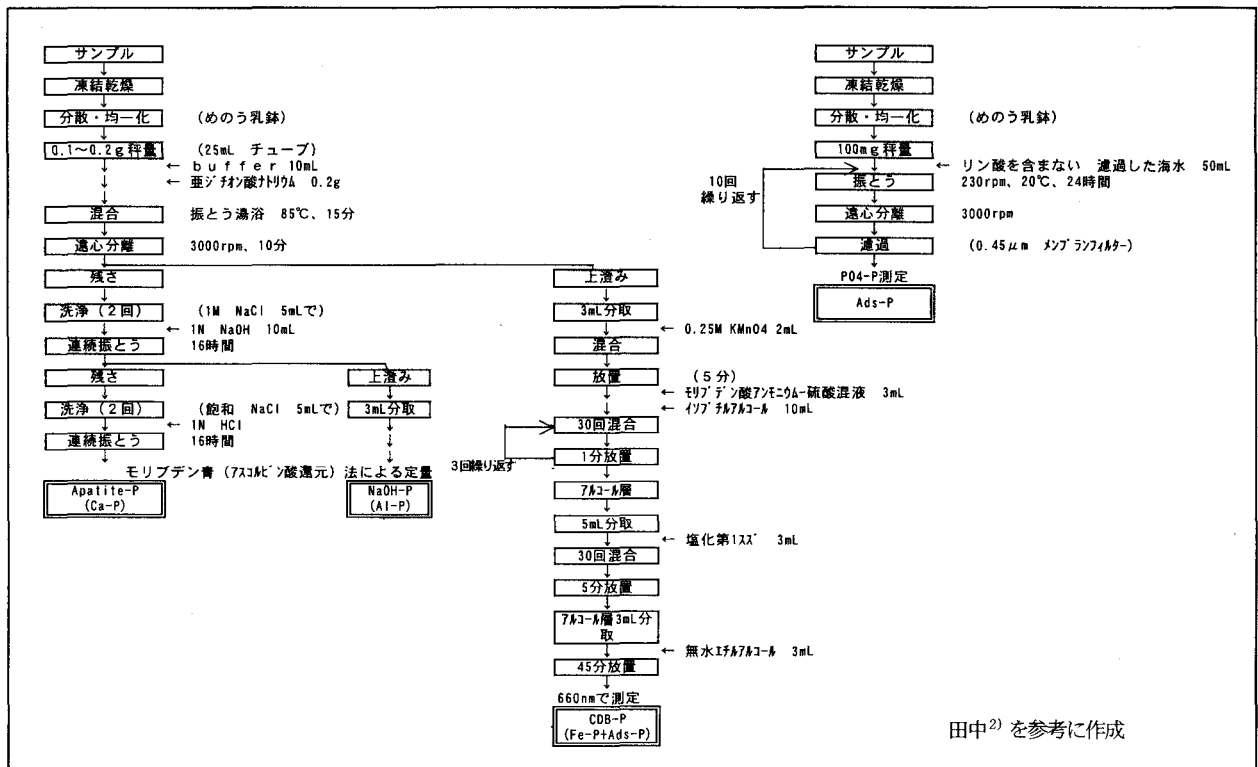


図-2 形態別のリン分析方法

2. 調査概要

平成13年の夏季に、図-1に示す石狩川、尻別川、鶴川で採取した懸濁物質について形態別リンの分析を行った。各河川で試料を採取した地点、日時、河川流量を表-1に示す。

分析に用いる試料は、洪水のピーク流量付近で0.5m³程度の河川水を流心の水面付近で深井戸用のポンプを用い採取した。採水した試料は約1週間冷所に静置し懸濁物を沈降させ、上水を除去した沈降物を凍結乾燥させた後に粒径毎に分画した。

また、鶴川では、洪水の初期に海域に流出することが想定される河岸堆積物を融雪出水後に鶴川橋付近の上下流2地点で採取し、凍結乾燥し粒径毎に分画した。

(1) 分析したリンの形態

リンは、無機態及び有機態に分類されるが、無機態のリンは特にCa、Al、Feと選択的に結合しリン酸塩として存在しており、それらをCa-P、Al-P、Fe-Pと表記する。Ca-Pはアパタイトリンと呼ばれ、リン鉱石、及び肥料として用いられるリン酸塩の変化生成物として存在している。これに対しAl-P及びFe-Pは土壌成分に吸着し存在している¹⁾。田中²⁾によればこれらのリンの内、海域において溶出し循環可能なリンは、CDB (Citrate, Dithionite, Bicarbonate) 抽出によって分析されるが、溶媒のDOの値によって溶出する形態が異なる。嫌気状態で溶出する形態のものは主としてFe-Pである。好気状態での海域における無機態の懸濁態リンの溶出可能量は、海水自体を抽出液として用い溶脱するリン酸量から求めAds-P (Adsorbed phosphate) と表記することとする。

今回、田中の論文を参考に実施したリン酸の分析方法

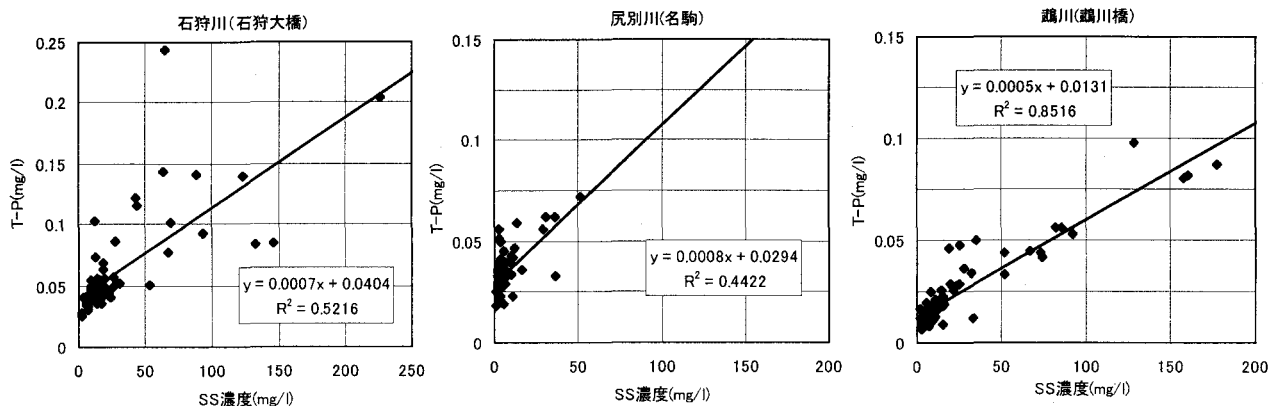


図-3 SS 濃度と総リン濃度の関係

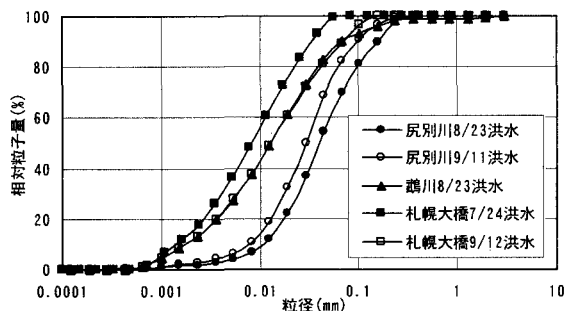


図-4 SS 試料の粒度分布

表-2 洪水時に採取した SS 試料

河川名	試料名	d_{50}	$<5\mu m$	$5\sim74\mu m$	$74\mu m<$
		μm	%	%	%
石狩川	7/24石狩川SS	8.2	35.1	64.8	0.1
	9/12石狩川SS	12.9	26.2	64.7	9.1
尻別川	8/23尻別川SS	40.0	3.9	69.1	27.0
	9/11尻別川SS	29.0	6.0	78.7	15.3
鶴川	8/23鶴川SS	12.9	25.9	65.1	9.0

を図-2 に示す。分析は、まず試料をクエン酸・重炭酸緩衝液中で強い還元材である亜ジチオン酸と反応させ CDB-P (Fe-P 及び Ads-P) を抽出し、次に 1N-NaOH により Al-P, 1N-HCl によって Ca-P を抽出する手順で行った。Ads-P については、リン酸を含まない過海水を溶媒とし 24 時間振とうを 10 回繰り返した後リン酸を定量した。

(2) 河川から流出するリンの特性

河川から流出するリンは、平水時には溶存態の比率が高いが洪水時には懸濁態が卓越する。溶存態のリン濃度は洪水時においてもあまり変化しないが、懸濁態のリン濃度は浮遊砂量が流量の 2~2.5 乗に概ね比例することから、流量の増加に従い増加することとなる。

水質の定期観測を実施している石狩大橋 (石狩川)、名駒 (尻別川) 及び鶴川橋の平成 9 年~13 年の定期観測データから SS 濃度と全リン濃度の関係をプロットしてみると図-3 のようになる。特に鶴川では海域に流出する SS とリン濃度には相関関係が確認でき、縦軸の切片の値が溶存態のリン濃度を、勾配が懸濁態のリン含有量を示しているものと考えられる。この結果からすると、鶴川橋の溶存態リン濃度は他の河川に比べ低く、また SS のリン含有量についても 3 河川の内一番低い事がわかる。また、尻別川は SS のリン含有量が高く、石狩川は溶存態のリン濃度が高い特徴があるが、これらの原因は流域の土地利用と関わりがあるものと考えられる。

3. 分析結果

SS 試料の粒度分布 (レーザー回折/散乱法) を図-4、中央粒径を表-2 に示す。石狩川の 2 回の出水で採取した試料の分析結果を見ると、流量規模の大きな 9 月の試料の粒径がやや大きい。これは洪水時の掃流力の違いによるものと考えられる。鶴川の SS は石狩川の 9 月の粒度分布とほぼ等しい。これに比べ尻別川の粒径は大きく、 $5\mu m$ 以下の粘土の含有量は 9 月の出水でも 6% 程度で、逆に $74\mu m$ 以上の粒径の割合が他の河川に比べて大きい。

図-5 にリンの分析結果を示すが、SS に関しては各河川共に Fe-P、有機態リン (以下 Org-P と記す) の割合が多く Ads-P を加えた海域において循環可能な形態のリンの含有量は 60% を越えることがわかった。

各河川の特徴は以下のとおりである。

(1) 洪水時の SS

a) 石狩川

札幌大橋において採取した 2 試料は表-1、図-4 に示すとおりの洪水の流量規模が大きく異なり粒度分布もやや異なるが、リンの組成には大きな違いはなかった。リンの含有量は、粒径が小さくなるに従い大きくなるが、その原因は、Al-P、Fe-P、Ads-P の吸着性のリン含有量が上昇しているためである。一方で Ca-P は $5\mu m$ 以下では含有量が小さくなり、他の無機態のリンとは異なった性質を持つ。また、有機態リン含有量は、約 20% であった。

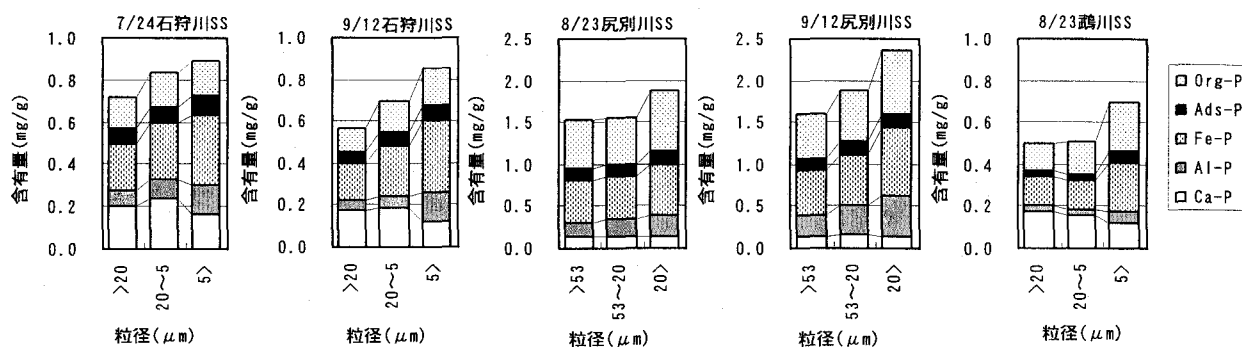


図-5(1) SS試料の分析結果

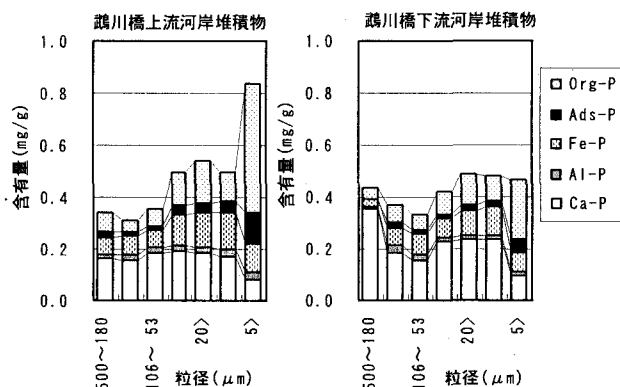


図-5(2) 鶴川の河岸堆積物の分析結果

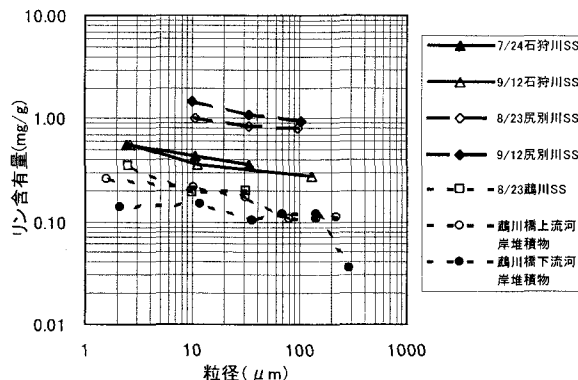


図-6 吸着性のリン含有量と粒径の関係

b) 尻別川

尻別川のSSは、粒径が大きく、またリンの総含有量が1.5~2.3mg/gと大きい特徴がある。石狩川と同様に粒径が小さくなると、吸着性のリンの含有量が増加し、2試料でリンの組成は大きく変化していない。形態別ではFe-P及び有機態リンの値が高く、それぞれ30~40%の割合である。また、Al-Pの割合も高く10~15%であるが、Ca-Pは10%以下である。

c) 鶴川

鶴川のSSのリン総含有量は、0.5~0.65mg/gと石狩川、尻別川に比べ低いことがわかる。しかし、2河川と同様に粒径が小さくなるに従い含有量が増加しており、その原因が吸着性のリンの増加であることがわかる。

(2) 鶴川の河岸堆積物

河岸堆積物では、5μm以下の粒径の試料でCa-Pの値が小さくまた有機態リンの含有量が多いが、それ以外の粒径の試料については次のような特徴がある。リンの総含有量は0.3~0.55mg/gと河川のSSに比べ低く、その内Ca-Pが0.2mg/g以上と総リン含有量の40~80%を占めている。また、有機態リンは10~30%程度であるが含有量は河川のSSに比べ低い。

4. 懸濁物質のリン含有量について

(1) 粒径とリン含有量の関連について

前節で述べたとおり粒径が小さくなるほどリンの含有量が増加する傾向があり、その原因が主としてCa-P以外の吸着性の無機態リンの増加にあることがわかった。各試料の吸着性のリンと粒径の関係を図-6に示すが、吸着態のリンが粒子の表面積に比例して含有量が増加するのであれば、粒径の-1乗の勾配を持つはずであるが、分析結果ではそれよりも小さな勾配となった。また、図-5よりCa-Pは、粒径が小さくなるのに従いリン含有量が増加していないことがわかる。

(2) 河川毎の比較

各河川で採取した試料を比較すると、尻別川の懸濁態リン含有量がCa-Pを除く形態で高い値を示していることがわかった。尻別川の懸濁態のリン含有量が大きな原因としては、石狩川、鶴川との土地利用の違いが考えられる。図-7に各河川の流域面積に占める森林、農地等、及び農地の内の水田、畑の比率を示す。それぞれの河川の流域面積に占める農地面積の割合及び農地面積に占める畑の割合は尻別川が特に高いことがわかる。畑では施肥により土壤中に蓄積されたリン酸が、降雨によって土砂と共に河川に流出しやすく、その影響が大きいものと考えられる。鶴川は農地面積が少なく、また水田が多く農地からの土砂の流出量が少ないため、リンの含有量が低いと考えられる。一方で出水時のSS濃度は鶴川の値が大きく、出水時には5,000mg/lにも達する。農地面積の比率が小さいことから鶴川におけるSSは、森林からの土砂流出が主であると考えられる。

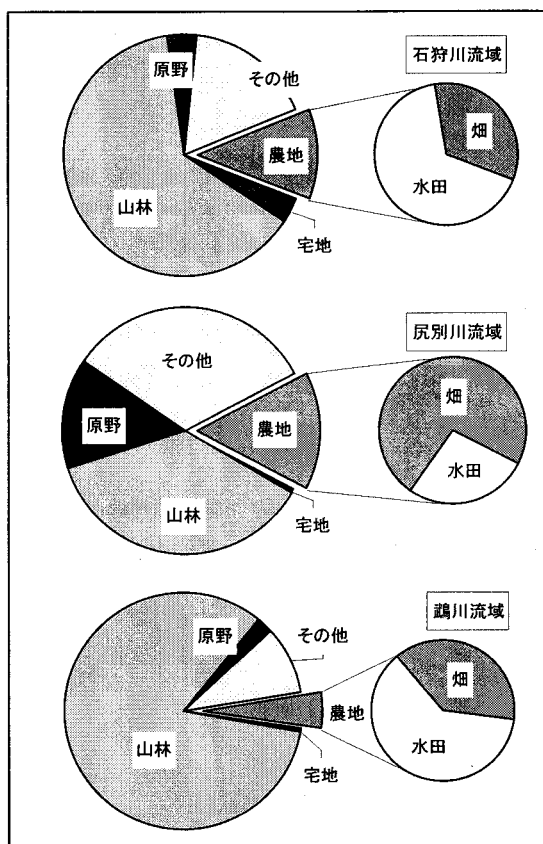


図-7 各河川流域の土地利用

5. 鶴川から海域に流出するリンについて

平成12年4月初旬から5月下旬の融雪期に、鶴川及び鶴川河口周辺海域の図-8に示す地点で水質、底質、沈降物、海域の流動等の調査を実施した。このとき観測された海域の溶存態オルトリン酸濃度(以下 $D-P O_4-P$ と記す)の変動について、平成13年度に実施した分析結果も含め考察することとする。

平成12年4月10日～4月30日にLine-A上の各地点で水面下1m及び中間水深で採取した海水の $D-P O_4-P$ の平均値を図-9に示す。 $D-P O_4-P$ は4月10日から13日の間に平均で 0.006mg/l 上昇し、その後4月18日には下降し始め30日には4月10日と同様の値になっている。鶴川では図-10に示すように4月11日にピーク流量 $960\text{m}^3/\text{s}$ の融雪出水が発生しており、このために $D-P O_4-P$ 濃度が上昇したものと考えられる。洪水時の諸量は表-3に整理した。

まず、河口周辺海域で $D-P O_4-P$ 濃度を 0.006mg/l 上昇させるために必要とするリンの量を推定する。4月14日に図-8に示す各測線で観測した塩分濃度は、Line-BではSt.15とSt.16の中間程度まで河川水の影響が及んでいることが明らかになっている³⁾。またLine-Cの方向は苦小牧東港が境界となっていることから、図-8の点線で囲

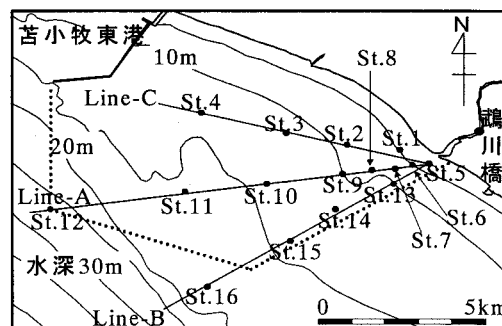


図-8 平成12年度鶴川調査地点

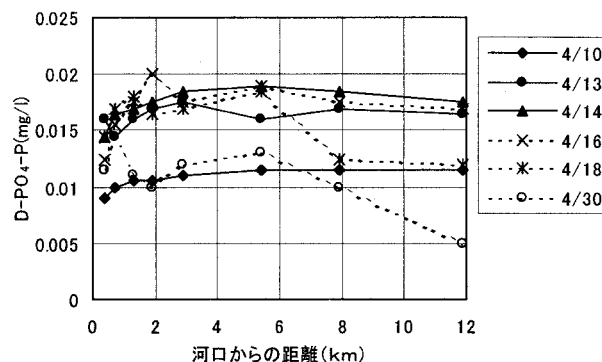


図-9 Line-Aの溶存態オルトリン酸濃度の変動

まれた範囲を影響範囲として考える。この範囲の水量は平均水深を15mと考えると $0.93 \times 10^9\text{m}^3$ で、 $D-P O_4-P$ 濃度を 0.006mg/l 上昇させるためには5.6tのリンが必要となる。実際にはこの範囲よりも遠方にも河川水の影響は及んでいると考えられるが、洪水時に流出するリンは懸濁態の割合が高く、また図-11に示すとおり沖合いではSS濃度も低下しており想定した範囲に懸濁物質の多くが沈降していると考えられることから、河川由来のリンの影響が及ぶのはこの範囲程度と考えた。

(1) 懸濁態リンからの供給量

無機態リンの溶出量については河川から流出するSS中のAds-Pにより評価する。融雪出水前後で水質観測を実施している4月10日と13日の間に鶴川から流出したSS量は、山下らの算定式⁴⁾を用いれば15.3万tとなる。表-4に示すとおり、この時の鶴川の洪水時における全懸濁態リンの含有量は平均で 0.43mg/g で無機態リンの含有量は平均で 0.27mg/l であった。平成13年の無機態リンの含有量は 0.39mg/g と平成12年に比べるとやや大きな値であるが、ここではこの無機態リンの形態別含有量の比率を用いて平成12年の融雪出水時の海域へのリンの溶出量を推定する。鶴川のSSの無機態リン全含有量に対するAds-Pの比率は9%であることから、 0.024mg/g のAds-PがSS中に含まれ好気条件下では海域で溶出する可能性がある。実際には海水のオルトリン酸濃度との平衡状態が得られるように溶出するため、すべてが海域で溶出するとは限らないが、Ads-Pがすべて溶出すると仮定すると、およそ3.6tの負荷量に相当する。河川から

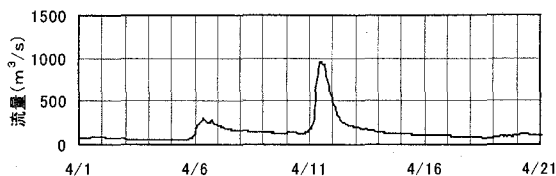


図-10 鵜川橋の流量（平成12年4月）

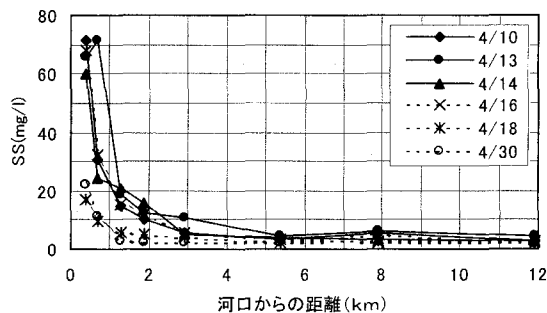


図-11 Line-AのSS濃度の変化

流出する懸濁態有機態リン（以下P-0rg-Pと記す）は懸濁態全体の40%を占め、海域ではバクテリアなどによって分解され最終的にD-P0₄-Pとなることから、この量についても算定することとする。P-0rg-Pの分解速度については、鵜川での調査データがないため池田ら⁵⁾の文献から0.035/dayとした。4月10日から13日に河川から流出したP-0rg-Pの量は、含有量が0.17mg/gであることから26tに達し、3日間に分解しD-P0₄-Pとなる量は1.6tとなる。

従って懸濁態のリンによる供給可能なリンの量は無機態と有機態をあわせ5.2tとなり、この河口周辺海域のリン濃度を上昇させる量にほぼ匹敵することとなる。

(2) 溶存態リンからの供給量

洪水時に河川から供給されるリンの量は懸濁態が量的に多いが、溶存態についてもその量を評価してみる。河川から流出するD-P0₄-Pは0.008mg/lで、4月10日の海域の値0.01mg/lに比べて低い値であり、海域のD-P0₄-P濃度を上昇させる要因とはならないと考えられる。

溶存態の有機態リン（以下D-0rg-Pと記す）については、河川流出水量から流出したリンの量を推定することとする。4月10日から13日の間に流出した河川水は約 $0.94 \times 10^8 \text{ m}^3$ で、この間に観測した鵜川橋のD-0rg-P濃度は平均で0.012mg/lであることから、3日間に流出したリンの総量は1.13tであった。懸濁態リンと同様に分解速度を0.035/dayとするとD-0rg-Pの分解量は0.061tとなり、懸濁態に比べ流出量は少ない。このように溶存態リンによる供給量は無機態、有機態ともに少ないものと考えられる。

このように河口周辺におけるD-P0₄-P濃度の上昇については、河川から流出する懸濁態リンが支配的であると考えられる。

表-3 平成12年4月11日融雪洪水の鵜川橋データ

項目	単位	数量
総流出水量	m ³	0.94×10^8
総流出SS量	t	1.53×10^5
P-PO ₄ -P	平均含有量 mg/g	0.27
	総流出量 t	41.3
P-0rg-P	平均含有量 mg/g	0.17
	総流出量 t	26.0
D-PO ₄ -P	平均濃度 mg/l	0.008
	総流出量 t	0.75
D-0rg-P	平均濃度 mg/l	0.012
	総流出量 t	1.13

表-4 鵜川のSSの懸濁態リンの形態別含有量

採取時期	総リン含有量 (mg/g)	有機態含有量 (mg/g)	無機態含有量 (mg/g)	無機態リンの内訳			
				Ca-P (mg/g)	Al-P (mg/g)	Fe-P (mg/g)	Ads-P (mg/g)
平成12年融雪出水	0.43	0.17	0.26				
		40%	60%				
平成13年夏期出水	0.56	0.17	0.39	0.150	0.038	0.160	0.036
		30%	70%	40%	10%	41%	9%

註) Ca-P, Al-P, Fe-P, Ads-Pの比率の母数は無機態含有量

6. まとめ

洪水時のSS中に含まれる循環可能な形態であるFe-P、Ads-P及び0rg-Pはリン含有量全体の60%以上を占めること、リンの含有量は粒径が小さくなるに従い大きくなる傾向があり、その原因が吸着性のリン含有量の増加にあることがわかった。また、河川毎にリンの形態別含有量、比率が異なり、土地利用の違いがその要因と考えられる。

鵜川海域における平成12年4月のD-P0₄-Pの変化は、融雪出水により河川から海域に流出した懸濁態リンからの溶出及び分解が原因と考えられる。

謝辞： 本研究を進めるにあたり、水産庁中央水産研究所田中勝久氏にリンの分析方法について、詳細に御指導をいただいたことに感謝いたします。

参考文献

- 1) シェファー、シャハトシェーベル：土壌学、佐々木清一、長谷川寿喜訳、博友社、1979。
- 2) 田中勝久：沿岸・河口域のリン循環過程に及ぼす土壌物質の影響、西南水研技報、No. 28, pp. 73-119, 1994。
- 3) 山崎真一：河川・海域における土砂移動特性検討成果報告書、北海道開発土木研究所環境水工部、2002。
- 4) 山下俊彦、宮下将典、菅沼剛、森田真郷、山崎真一、渡邊康玄：寒冷地河川から供給された物質の河口沿岸域での挙動、寒地技術論文・報告集 vol. 16, pp98-103, 2000。
- 5) 池田三郎、中田英明：赤潮の科学 岡市友利編、恒星社厚生閣、PP255-285, 1987。

(2002. 9. 30受付)