

河川水中におけるコロイドリンの動態

DYNAMICS OF COLLOIDAL PHOSPHORUS IN RIVER WATER

児玉 真史¹・田中 勝久²・澤田 知希³・都築 基⁴・柳澤 豊重⁵
Masashi KODAMA, Katsuhisa TANAKA, Tomoki SAWADA,
Motoi TSUZUKI and Toyoshige YANAGISAWA

¹正会員 博士(工) 独立行政法人 水産総合研究センター 中央水産研究所 海洋生産部 (〒236-8648 神奈川県横浜市金沢区福浦2-12-4)

²農博 独立行政法人 水産総合研究センター 中央水産研究所 海洋生産部 (〒236-8648 神奈川県横浜市金沢区福浦2-12-4)

³財団法人 愛知県水産業振興基金 栽培漁業部 (〒460-0002 愛知県名古屋市中区丸の内3-4-31)

⁴愛知県水産試験場 内水面漁業研究所 (〒444-0425 愛知県幡豆郡一色町大字細川一の割56-6)

⁵愛知県水産試験場 漁業生産研究所 (〒470-3412 愛知県知多郡南知多町大字豊浜字豊浦2-1)

Dynamics of colloidal phosphorus (colloidal-P) in river water after the Tokai Heavy Rainfall was investigated in the Yahagi River. The highest concentration of colloidal-P was observed one week after the Tokai Heavy Rainfall in which colloidal-P accounted for almost 80 % of dissolved total phosphorus (DTP). Only at this period, the colloidal-P concentration exceeded that of molybdate reactive phosphorus (MRP), and it means a significant amount of phosphorus in colloidal fraction was eroded from the soil. Colloidal-P concentration was 12.4 % of DTP in average during the observation period (from Jun.2000 to Jul. 2002). The yearly load of colloidal-P from Jun. 2000 to Jun. 2001 (including Tokai Heavy Rainfall) was 2.65 times greater than the next year. High concentration of colloidal-P was observed over many months after the Tokai Heavy Rainfall, due to the effects of its accompanied events such as landslides, restoration works and soil runoff.

Key Words : colloidal phosphorus, river water, Tokai Heavy Rainfall, soil runoff, restoration work

1. はじめに

コロイド粒子は粒子径が1 nm~1 μ mの微細な粒子を指し、その種類としては土壤中に含まれる粘土粒子やフミン酸、高分子有機化合物のような有機コロイドが挙げられる¹⁾。このコロイド粒子は砂などの粗大粒子に比べて表面積が大きく、吸着能が高い為にダイオキシン類や金属類などの難溶性物質のキャリアー(担体)として重要であることが最近の研究から明らかにされつつある^{2),3),4)}。水田に蓄積したダイオキシン類は、代かき時または降雨時に懸濁物質に強く吸着した形態で流出して河川・湖沼・海洋を汚染していることが懸念されている⁵⁾。

一般に、河川水中における溶存態と懸濁態の物質の区別は0.45 μ mのメンブランフィルターを過によって行われている。しかしながら、河川水の場合、実際には溶存態物質として分析される0.45 μ mのフィルターを通過したろ過水中にも0.45 μ m以下のコロイド粒子が含まれて

いる²⁾。0.45 μ mのフィルターでろ過され、溶存態として分析されるリンはモリブデン酸反応性リン(molybdate reactive phosphorus ; MRP) または soluble reactive phosphorus (SRP) と呼ばれ、溶存態、生物利用可能(bioavailable) なリンを表すとされている。しかしながら、モリブデン青法による分析は溶存態の正リン酸(orthophosphate; PO₄-P)のみならず、コロイドなどの微細粒子に吸着したリンの一部も分析されてしまい、正リン酸としては過大評価となっていることが指摘されている⁶⁾。Stainton⁷⁾は³²P標識を用いて湖水試料の分析を行い、コロイド粒子として存在するリン(以下コロイドP)の一部もMRPとして分析されることを示した。MRPとして分析されるコロイドPは土壌微細粒子の表面に吸着した形で存在すると考えられるため、正リン酸(PO₄-P)とは生物利用性が異なっており⁸⁾、物質循環を考える上では分けて取り扱う必要がある。

河川から海域へ負荷される栄養物質のうち窒素は溶存態での流入が多く、リンは出水時に集中する土壌物質中のリン負荷が大きな割合を占めている⁹⁾。田中ら¹⁰⁾は2000年9月東海豪雨時の矢作川において高濃度の懸濁物が流出し、平水年負荷量推定値の3.3年分の懸濁態リンが海域へ負荷されたことを報告している。豪雨などの出水後には土砂とともに大量の微細なコロイド粒子が流出し、ダム湖内に蓄積される。砂などの粗大粒子は水域において速やかに沈降・堆積しやすいの 비해、コロイド粒子はそれらの効果が小さく、長期間浮遊したまま環境中を長距離移動することが可能である。このためコロイドPは下流域へのリン負荷に対しても重要な役割を果たしていると考えられることから、河川下流から沿岸域へのリン負荷の実態を明らかにする上では、河川水中のコロイドPの挙動を把握することが必要不可欠である。前述のようにダイオキシン類や金属類に関する報告はいくつかあるものの、河川水中におけるコロイドPの挙動に関する報告はきわめて少なく¹¹⁾、特に膨大な土砂崩壊をともなう豪雨後を対象としたものは国内においては皆無である。

著者らは愛知県の矢作川下流において2000年6月より濁度の連続観測を含む形態別栄養塩負荷のモニタリングを継続しており、2000年9月11日未明から12日の朝にかけては上流部における最大時間雨量80 mm、累計雨量600 mmに達する東海豪雨が発生し、流量約4000 m³/sと既往最大の流量を記録した。本報では、矢作川において行われている長期連続観測結果のうち、2000年6月の調査開始時から2002年7月までの約2年間の結果を用いて、東海豪雨による記録的出水後のコロイドP濃度の変動実態について報告する。

2. 方法

本研究で対象とした矢作川の流域は、大都市近傍の人口密集地を含む一方、林業・農業の発達した地域でもあり、全国的にも有数の都市近郊型農業、畜産の盛んな地域である。さらに矢作川集水域は水資源開発が進み、明治用水に代表されるようなきわめて高度な水利用がなされた結果、日本でも有数の河川利用率を示すに至っている¹²⁾。一方、矢作川が流入する三河湾（知多湾）はノリ、アサリをはじめとして良好な漁場となっているが、近年、河川からの流入負荷の増大、大規模な埋め立て事業による干潟・浅場・藻場の消失にともなう自浄力の低下によって、赤潮や貧酸素水塊の発生など慢性的な水質汚濁に曝されている海域である。

著者らは図-1に示す矢作川米津橋近傍の国土交通省豊橋工事事務所流量水質観測施設（河口より12 km上流）において月1回から2回の頻度での定期採水ならびに増水時の採水調査を実施するとともに、メモリー式濁

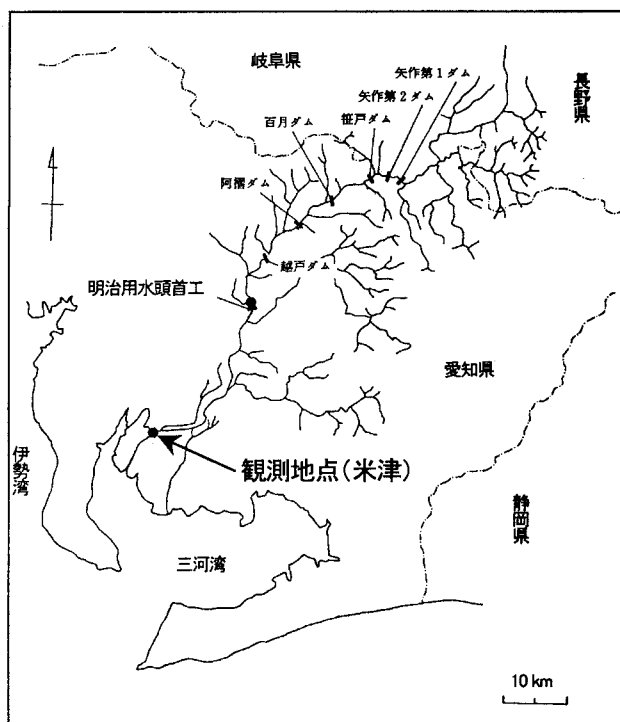


図-1 矢作川流域図および観測地点。

度計（ATU40-8M：アレック電子）を川底から1 mの水深に設置し10分間隔で濁度の連続観測を実施している¹⁰⁾。矢作川の流域面積は1830 km²で知多湾の全集水面積（1911 km²）の約96 %を占める。また、米津における流域面積は1657 km²で矢作川流域面積の90 %である。

自動観測により得られた濁度は採水試料の懸濁物濃度（SS）との関係からSS (mg/l)に換算した。試水をメンブランフィルター（ミリポアMillex HV ポアサイズ0.45 μmまたはミリポア Millex VVポアサイズ0.1 μm）でろ過した後、過硫酸カリウム分解法による全溶存態リン（DTP）¹³⁾の分析ならびにモリブデン酸反応性リン（MRP）の分析をTRAACS 800（Buran Luebbe 社製）自動分析装置を用いて行った。0.45 μm以下の土壌コロイドに含まれるコロイドPについては、0.45 μmフィルターでろ過した試料水中の全溶存態リン（DTP）濃度から0.1 μmフィルターでろ過したDTP濃度を差し引いたものとした。実際のコロイド粒子には0.1 μm以下のものも含まれると考えられるが、ここではコロイド画分のリン量の指標として0.1 μm～0.45 μmのDTPを用いた。

3. 結果

図-2に矢作川米津定点における懸濁物濃度観測結果（SS換算値）と国土交通省豊橋工事事務所提供の流量（米津：2000年および2001年は確定値、2002年は暫定値）の時系列変化を示す¹⁴⁾。ただし、東海豪雨後（2000

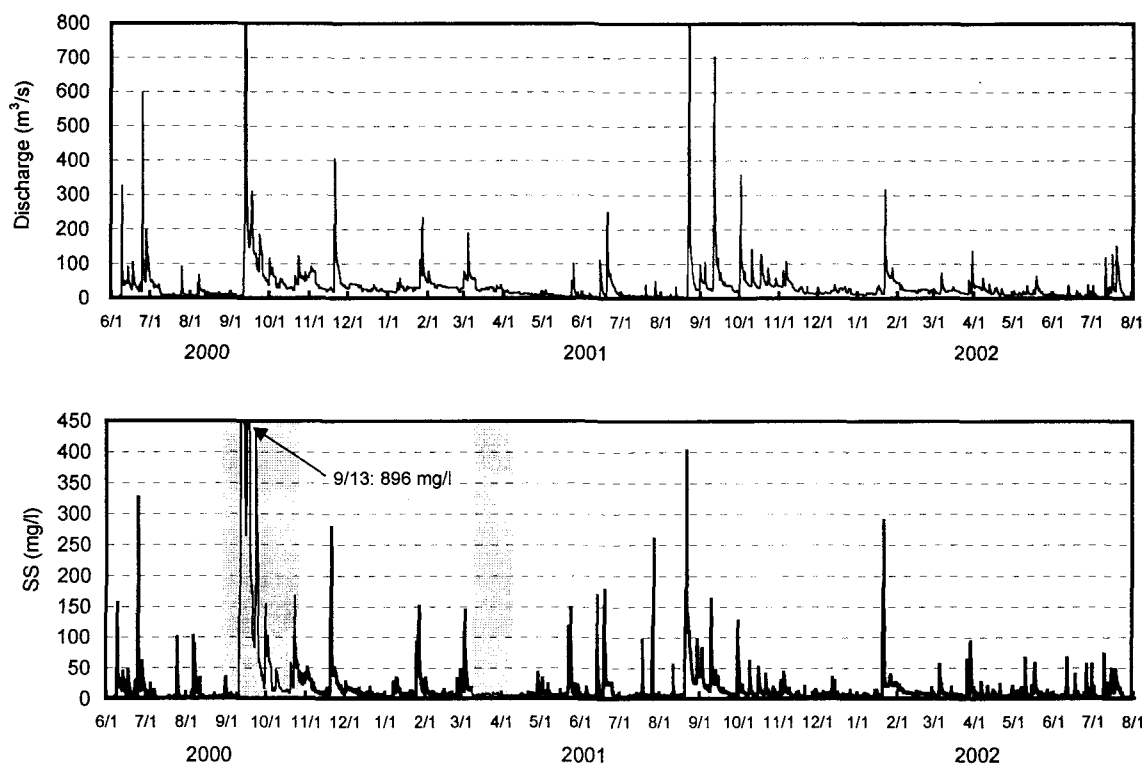


図-2 米津定点における流量および懸濁物濃度（SS）の時系列変化¹⁴⁾

ただし、図のハッチの部分は流量から推定したSS濃度を表す。

年9月10日～10月27日）および2001年3月9日～4月6日の期間は測器異常によりデータが得られなかったため、東海豪雨にともなう出水直後（9月13、14日）の流量と定期観測時の採水によるSS測定値と流量の関係からSS濃度を推定した。東海豪雨時を除き、SSは2000年の梅雨増水により6月25日に最高325 mg/lを記録したが300 mg/l以上の高SS濃度の持続時間は2時間のみであった。2001年8月22日には台風0111号による豪雨によりSSは最高404 mg/lに達したが、300 mg/l以上の高SS濃度の持続時間は6時間のみであった。また、2002年1月22日にも比較的大きな出水およびSSの増加が認められるが、同様に持続時間は短い。これに対し、東海豪雨後の2000年9月13日および14日のSSはそれぞれ896 mg/l、571 mg/lであり、9月20日の時点でも180 mg/lと非常に高い濁りが長期間持続している。この米津定点におけるSSの変動は上流の矢作ダムの濁度変動¹⁵⁾とよく対応していることから、上流のダム湖からの放流水が下流の濁度変動に強く影響しているものと考えられる。

図-3に米津定点におけるコロイドP濃度およびDTPに対するコロイドPの割合（%）を示す。東海豪雨後にコロイドP濃度の急激な上昇がみられるが、その挙動は図-2のSSとは若干異なっている。コロイドPは濃度、割合ともに流量・SSの最大値を記録した9月13日ではなく、むしろ豪雨一週間後（2000年9月20日）に最も高い値を示し、この時のコロイドPのDTPに対する割合は

80%近くに達している。これは東海豪雨時に上流の土砂崩壊にともなってダム湖内に大量に流入した土壌物質のうち、沈降しにくいコロイド成分が豪雨後時間を経るにしたがって次第にダム湖内に集積し流出したことを示すものと考えられる。その後一旦濃度が低下した後、2001年冬季から2001年夏季にかけてそれほど大規模な出水が無いにもかかわらずコロイドP濃度は高く、DTPに対する割合も10～20 %前後の高いレベルで推移している。矢作川ダム上流域では東海豪雨後に100 ha（矢作ダム上流の流域面積の0.2 %）にも及ぶ大規模な土砂崩壊が生じており、2001年2月頃から愛知県、同4月頃より岐阜県がそれぞれ災害復旧工事を実施している¹⁵⁾。矢作ダム内の濁度¹⁵⁾は東海豪雨以前に比べて以後は平水時においても高く、矢作川本流では2002年1月まで15～25 ppmの高濁度が観測されている¹⁶⁾。増水時には荒廃地からの浸食土壌の流出の占める割合が高いと考えられ¹⁰⁾、また、攪乱土壌では不攪乱土壌に比べて降雨時のコロイド粒子の流出量が多いことから¹⁷⁾、豪雨後約1年間にわたる高いレベルのコロイドP濃度には土砂崩壊や災害復旧工事等にもなう土壌流出が長期間にわたって影響しているものと考えられる。2001年8月の台風0111号後の増水時には再びコロイドP濃度およびDTPに対する割合の増加がみられ、2001年11月以降は東海豪雨以前のレベル（DTPに対する割合で10 %以下）にまで低下している。2002年1月22日には短期的な流量・SSの増加があるがコロイド

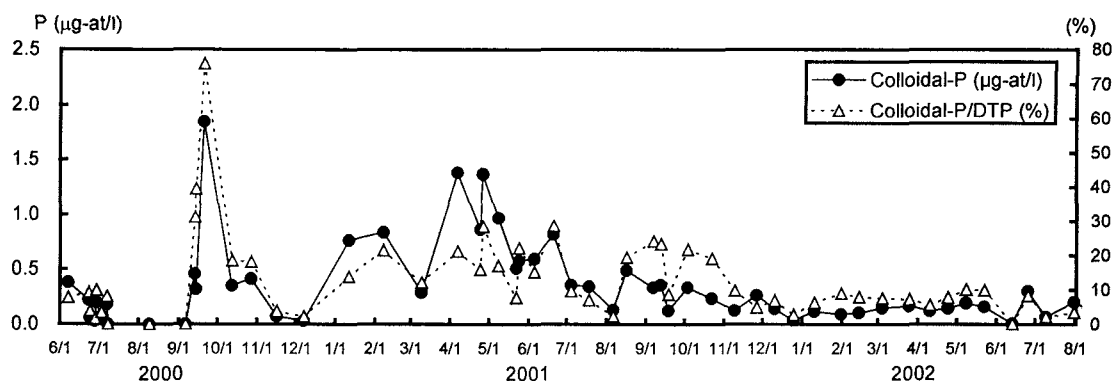


図-3 米津定点におけるコロイドP (0.1~0.45μm) 濃度およびそのDTP (<0.45μm) に対する割合 (%) の時系列変化。

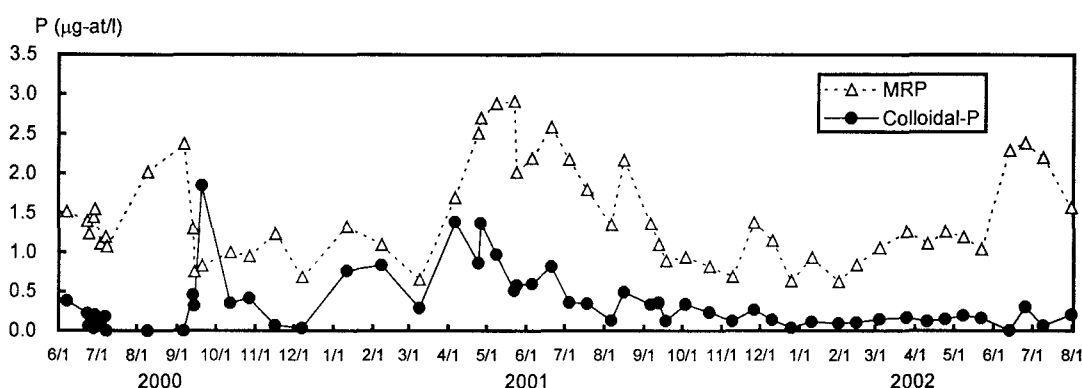


図-4 米津定点におけるモリブデン酸反応性リン (MRP) 濃度およびコロイドP (0.1~0.45μm) 濃度の時系列変化。

表-1 2000年6月7日から2002年6月6日までの流量、SSおよび形態別リンの負荷量 (*は田中ら¹⁴⁾ を一部改変)

	river flow* x 10 ⁸ m ³	SS* (ton)	Colloidal-P (ton)	DTP* (ton)	MRP (ton)	PP* (ton)	TP* (ton)
(A) 8 June 2000- 7 June 2001	13.7	307000	23	113	51	410	523
(B) After the Tokai Heavy Rainfall (12-18 Sep. 2000)	3.3	255000	5	17	13	322	339
(C) 8 June 2001- 7 June 2002	10.3	53000	9	59	36	83	142
(A)/(C)	1.33	5.79	2.65	1.92	1.42	4.93	3.68
(B)/(A)	0.24	0.83	0.24	0.15	0.25	0.78	0.65

Pの増加には繋がっていない。以上のことから河川水中のコロイドPの増加は単発的な出水ではなく、東海豪雨や台風0111号のような大規模出水によって引き起こされるものと考えられる。調査全期間中の矢作川の米津定点におけるコロイドP濃度は、溶存態リン (DTP) 濃度の平均12.4%を占めた。

図-4に米津定点におけるモリブデン酸反応性リン (MRP) およびコロイドP濃度の時系列変化を示す。基本的にコロイドP濃度はMRP濃度よりも低くなっているが、東海豪雨一週間後にはコロイドP濃度がMRPを上回っていることが分かる。このことは豪雨後には土壌流出にともなって大量のコロイド画分の無機態リンが流出している可能性を示唆している。また、2000年冬季から

2001年夏季にかけてのコロイドP濃度はMRP濃度に匹敵するほど高く、それ以外の期間でも両者は類似した変動パターンを示す。このことはコロイドPの一部がMRPとして評価されていることを示しているものと考えられる。

表-1に流量と観測結果から推定した2000年6月7日から2002年6月6日までの2年間についてのSSおよび形態別リンの負荷量を示す¹⁴⁾。東海豪雨年 (2000-2001) は翌年 (2001-2002) と比べ流量が1.33倍に増加しているのに対し、MRP負荷量は1.42倍、コロイドP負荷量は2.65倍に増加している。MRPの負荷量は流量と比べてそれほど大きな増加を示さないのに対し、コロイドPの負荷量はSSや懸濁態のリンや窒素と同様に¹⁰⁾、流量比に比較して大きな増加を示した。一方、東海豪雨後1週間 (2000年9

月12～18日)における懸濁態リン(PP)の負荷量はその年の約8割を占めるのに対し、コロイドPの負荷量は約2割と流量の増加分と同程度である。このようにコロイドPの負荷量は豪雨後短期間での増加分が少ないにもかかわらず年間では大きな増加を示すことから、速やかに流出する懸濁態のリンとは異なり、コロイドPの負荷には豪雨にともなう上流域の荒廃が長期間にわたって影響するものと考えられる。

4. 考察

本研究の調査期間中における河川水中のコロイドP濃度は、豪雨後に最大で溶存態リン(DTP)濃度の約80%、平均で12.4%を占めており、その挙動が下流へのリン負荷変動に大きな影響を及ぼしていることが示された。0.45 μm フィルターを通過したろ液の全リン(DTP)からモリブデン酸反応性リン(MRP)を差し引いた残りは通常、溶存有機態リン(DOP)として取り扱われる事が多い。しかしながら、本研究の結果から上記のような形でDOPとされるものの中にもモリブデン反応性でないコロイド画分の無機態リンが多く含まれている可能性が考えられる。また、MRPも溶存態の正リン酸(orthophosphate; $\text{PO}_4\text{-P}$)すなわち生物利用可能(bioavailable)なリンとして取り扱われるが、これも過大評価となっている可能性が高いと考えられる。田中ら¹⁰⁾は全国の主要な河川懸濁物の形態別リン組成を示している。これによると、いずれの河川においても平均的には有機態リンの割合は50%以下であり、河川懸濁物による無機態リン、特に鉄と結びついたリンや粘土鉱物に吸着した形のリン(CDBリン)の負荷量は有機態リンに匹敵するもしくはそれを上回るものと推定されると述べている。コロイドPについても懸濁態リンと同様にこのような形態のリンが大きな割合を占めるものと推察される。

Ran *et al.*²⁾は河川水試料の懸濁物質について分析を行った結果、粒径分布は0.14 μm 付近にピークを持ち、全懸濁物質の約70%(重量比)が粒径0.006 μm ～1 μm の範囲に含まれることを報告している。また、同時にFeやAlなどの金属類の濃度もこの範囲で大部分を占めていることを示した。Hong & Kester⁴⁾は河川水試料について0.4 μm のフィルターを通過した“溶存鉄”の約7割が0.1 μm ～0.4 μm のコロイド画分の鉄であり、その多くがリンの吸着母体である水酸化鉄であったことを報告している。水酸化鉄は高いリン吸着能を有することが知られており¹⁸⁾、コロイドPとコロイド鉄は類似した挙動を示すことが考えられる。従って、本研究でコロイド画分のリン量の指標として用いた0.1 μm ～0.45 μm のDTP濃度はコロイドPの指標としては妥当であると考えられる。しかしながら、今回0.1 μm 以下のDTPとして分析されたものの中にも0.1

μm 以下の微細なコロイドPも含まれている可能性があり、また、0.1～0.45 μm のDTPも様々な形態で存在していると考えられることから、こうした点については今後より多くのデータの蓄積と詳細な分析によって明らかにしていく必要がある。

河川水中のコロイドP濃度ならびにその負荷量が東海豪雨直後のみならず、その後約1年間近くにわたって継続的に高いという本研究の結果は、環境中のコロイドPの動態には豪雨そのものに加えて、災害復旧工事や豪雨にともなう引き起こされる上流域での土砂崩壊が強く影響することを示唆している。上流山間部における森林伐採や近年急速に進行しつつある開発による荒廃地や水田の耕作放棄地の増加は、豪雨時に斜面崩壊や農地崩壊を引き起こす地域を拡大させ、コロイド粒子を含めた土砂流出量を増大させているものと考えられる。特に、休耕田などの耕作放棄地からは長期間の施肥によって農地の土壌中にリンが過剰に蓄積している¹⁹⁾。こうしたリンが出水時に懸濁態やコロイドPとして流出し、河川を通じて沿岸海域への負荷に重大な影響を及ぼす可能性が懸念される。河川から負荷された土壌コロイドは河川感潮域で海水と接触することによって急速に凝集・沈降し堆積する。干拓や埋め立てによって干潟・浅海域が消失し、貧酸素水塊が発生する内湾では、堆積したリンが嫌気的な環境下において一挙に可溶化し溶存態リン酸として海水中に放出される恐れがある¹⁰⁾。このような現状は沿岸域の環境に重大な影響を及ぼしているものと考えられる。

5. おわりに

本報では、矢作川において行われている長期連続観測結果に基づき、2000年の東海豪雨による記録的出水後の河川水中におけるコロイドP濃度の変動実態について明らかにした。得られた内容を要約すれば以下の通りである。

- ・矢作川の米津定点におけるコロイドP濃度は、東海豪雨直後ではなく豪雨一週間後に最も高濃度となり、この時コロイドP濃度がDTPに占める割合は最高80%近くに達した。
- ・東海豪雨後の2000年冬季から2001年夏季にかけては大規模な出水が無いにも関わらず、コロイドP濃度は高く、そのDTPに占める割合も10～20%と高いレベルで推移した。このことから上流域での土砂崩壊や災害復旧工事にともなう土壌流出の影響が長期間にわたって持続することが示唆された。
- ・調査全期間中のコロイドP濃度は、全溶存態リン(DTP)濃度の平均12.4%を占めた。
- ・東海豪雨一週間後のコロイドP濃度はMRP濃度を上回っていることから、土壌流出にともなう大量のコロイド画分の無機態リンが流出している可能性が示唆された。

- ・東海豪雨年（2000-2001）は翌年（2001-2002）と比べ、流量が1.33倍に増加しているのに対し、コロイドP負荷量は2.65倍に増加し流量比に比べて大きな増加を示した。
- ・東海豪雨後1週間における懸濁態リンの負荷量はその年の約8割を占めるのに対し、同じ期間のコロイドP負荷量がその年に占める割合は2割程度であった。
- ・豪雨直後一週間でのコロイドPの負荷量は比較的少ないにも関わらず年間では大きな増加を示すことから、コロイドPの負荷変動に対しては、豪雨にともなう上流域の荒廃が長期間にわたって影響するものと考えられる。

謝辞：本稿をまとめるにあたり、矢作川における濁度観測のご便宜および河川流量データのご提供をいただいた国土交通省中部地方整備局豊橋河川事務所の方々に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 足立泰久, 岩田進午: 土壌のコロイド, 学会出版センター, 2003.
- 2) Ran, Y., Fu, J. M., Sheng, G. Y., Beckett, R. and Hart, B. T.: Fractionation and composition of colloidal and suspended particulate materials in rivers, *CHEMOSPHERE*, Vol. 41 (1-2), pp. 33-43, 2000.
- 3) 本下晶晴, 小松登志子, 下所諭, Moldrup, P., 尾崎則篤, 福島武彦: 降雨による表層土壌カラムからのコロイド粒子と溶存有機物の流出特性, 土木学会論文集, No. 706/VII-23, pp.61-76, 2002.
- 4) Hong, H. and Kester, D. R.: Chemical forms of iron in the Connecticut River Estuary, *Estu. Coast. Shelf Sci.*, Vol. 21, pp.449-459, 1985.
- 5) 斎藤雅典, 加藤英孝: これからの環境負荷物質研究: 溶存態から懸濁態へ, 第20回土・水研究会資料, pp.1-11, 2003.
- 6) Jones, R. I.: Phosphorus transformation in epilimnia of small humic forest lakes, *Hydrobiologia*, Vol. 243/244, pp. 105-111, 1992.
- 7) Stainton, M. P.: Errors in molybdenum blue methods for determining orthophosphate in freshwater, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, Vol. 37, pp.472-478, 1980.
- 8) Bradford, M. E. and Peters, R. H.: The relationship between chemically analyzed phosphorus fraction and bioavailable phosphorus, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 32(5), pp.1124-1137, 1987.
- 9) Inoue, T. and Ebise, S.: Runoff characteristics of COD, BOD, C, N, P loadings from rivers to enclosed seas, *Mar. Poll. Bull.*, Vol. 23, pp.11-14, 1991.
- 10) 田中勝久, 豊川雅哉, 沢田知希, 柳沢豊重, 黒田伸郎: 土壌流出によるリン負荷の沿岸環境への影響, 沿岸海洋研究, Vol. 40(2), pp.131-139, 2003.
- 11) Haygarth, P. M., Warwick, M. S. and House, W. L.: Size distribution of colloidal molybdate reactive phosphorus in river waters and soil solution, *Wat. Res.*, Vol. 31, pp.439-448, 1997.
- 12) 今井勝美: 矢作川の水収支の概要, 矢作川研究, (1), pp.45-58, 1997.
- 13) Menzel, D. W. and Corwin, N.: The measurement of total phosphorus in seawater based on the liberation of organically bound fractions by persulfate oxidation, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 10, pp.280-282, 1965.
- 14) 田中勝久, 村上眞裕美, 澤田知希, 都築基, 黒田伸郎, 柳澤豊重: 2000年6月～2002年6月の矢作川から知多湾への形態別窒素・リン負荷の実態 ―東海豪雨の影響―, 水産海洋学会創立40周年記念大会講演要旨集, pp.52-53, 2002.
- 15) 国土交通省中部地方整備局: 矢作川の水源・土砂源の管理, 矢作川流域の上下流連携, 矢作川の環境を考える懇談会資料, http://www.cbr.mlit.go.jp/toyohashi/kondan/f_11.html.
- 16) 愛知県水産試験場内水面漁業研究所: 矢作川漁場の水質変化と支流の影響, 愛知県水産試験場ニュース, 308号, 2002.
- 17) 本下晶晴, 小松登志子, Moldrup, P., 尾崎則篤, 福島武彦: 降雨時における土壌カラムからのコロイド粒子の流出挙動, 土木学会論文集, No. 678/VII-19, pp.111-122, 2001.
- 18) Ruttenberg, K. C.: Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 37(7), pp.1460-1482, 1992.
- 19) 農林水産技術会議: 土壌蓄積リンの再生循環利用技術の開発, 研究成果シリーズ259, 農林弘済会, 東京, 1991.

(2003. 9. 30受付)