

石狩川河口沿岸海域の溶存態リン酸の変動に及ぼす懸濁物質の影響

EFFECTS OF SUSPENDED SEDIMENT ON BEHAVIOR OF DISSOLVED PHOSPHATE IN ESTUARY OF THE ISHIKARI RIVER

山崎真一¹・山下俊彦²

Shin-ichi YAMAZAKI and Toshihiko YAMASHITA

¹正会員 工修 北海道開発土木研究所 河川研究室 (〒062-8602 札幌市豊平区平岸1条3丁目)

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

Field observations were carried to investigate effects of suspended sediment on the behavior of dissolved phosphate in estuary of the Ishikari river during the snowmelt season in 2004. Suspended sediment was sampled during the snowmelt flood at Sapporo Oh-hashii, at the same time water quality was observed in the coastal area near the river mouth. The phosphorus chemical combined forms of the samples were analyzed, and experiments were conducted to study variation of the release of phosphate to salinity and pH change. Behavior of the phosphate adsorption from the suspended sediment was followed the Langmuir relation in each salinity and pH condition. At the flood dissolved phosphate concentration changed at the estuary, and was highest at 1km from the river mouth. And the behavior of the dissolved phosphate in estuary was explained by the Langmuir relation.

Key Words : *suspended sediment, estuary, dissolved phosphate, phosphate adsorption, Langmuir relation*

1. はじめに

河川から海域に流出するリン酸の多くは洪水時に懸濁態として輸送され¹⁾, 河口周辺海域のリン酸濃度の変化は懸濁態リンの性質に依存する。懸濁態リンの内、無機態のリンは海域で溶出しうる反応性のあるリン酸と化学的に強く結合し安定しているリン酸に分けられる²⁾。反応性のあるリン酸の吸着特性はLangmuirの吸着等温式に従うと考えられる³⁾が、吸着特性は塩分、pHにより変動し、また懸濁物質中に含まれるリンの含有量も懸濁物質の流出域、季節の違いにより変化すると考えられることから、現象は単純には整理できない。このため、今回は特に融雪期を対象とした調査を実施した。融雪洪水時に石狩川で懸濁物質を採取し、同時に石狩川、及び河口周辺海域で水質調査を実施した。採取した懸濁物質を用いた室内試験により塩分、pHの変化に伴うリン酸の吸着特性の変化を調査した。また、石狩川下流域で底質分析を実施し、石狩川下流域の底質と海域の水質との関連について検討した。これらの調査データをもとに河口周辺部の水質変化を検証した。

2. 現地調査結果

(1) 現地調査結果

石狩川で2004年4月21日の融雪洪水のピーク流量時(約2,000m³/s)に河口から14kmに位置する札幌大橋で懸濁物質の採取を行った。懸濁物質は深井戸用のポンプを用いて表層付近の約2m³の河川水を採取した後、遠心分離器により河川水と分離し凍結乾燥装置により乾燥処理し低温で保存した。融雪洪水のピーク流量直後の4月22日に、図-1中の海域の河口から1km, 2km, 3km, 4km, 5km, 7.5km, 10kmの7地点の水面下1m及び中間水深で採水を行い、SS, pH, 塩分, T-P, D-T-P, D-PO₄-P, PO₄-P, chl-a, フェオフィチンを分析した。なお、水深は河口から1kmで12.5m, 10kmで26.5mである。海域採水時に投入式の水質測定器により計測した塩分を図-2に示すが、河川水が流下しているのは水面下約2mの範囲で、それより水深が深くなると急激に塩分は上昇する。札幌大橋及び海域の水質分析結果を図-3に示す。SS濃度は石狩川の札幌大橋地点では350mg/lで出水時としてはやや低い値であるが、海域では河口から1kmの地点で70mg/lまで低下しており、河口周辺で河川水が海水と混合することに

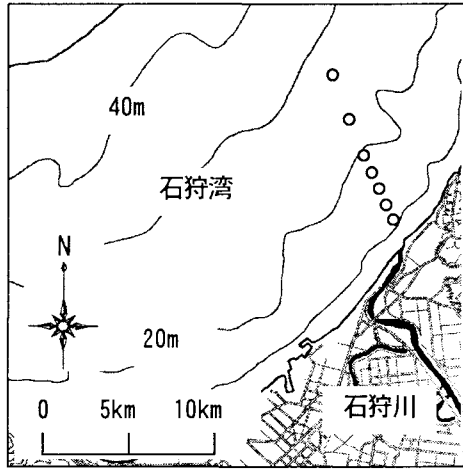


図-1 海域の調査地点

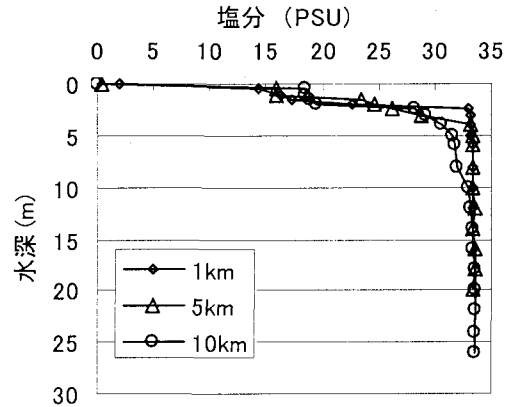


図-2 海域の塩分の分布

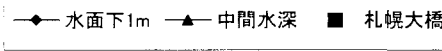
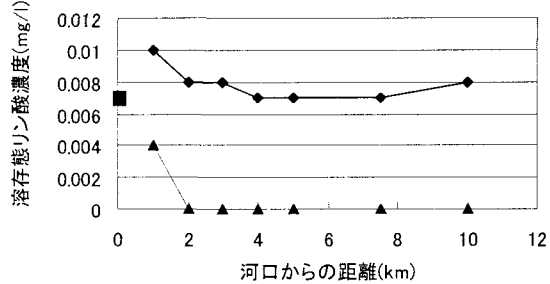
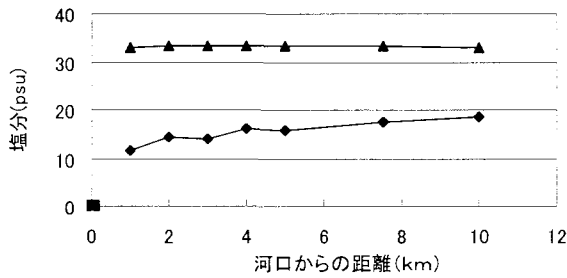
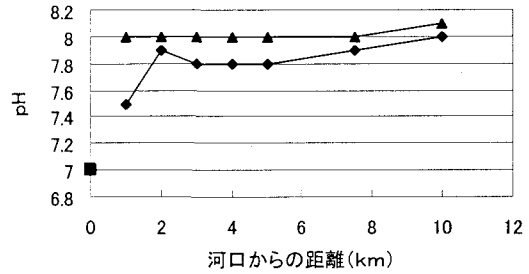
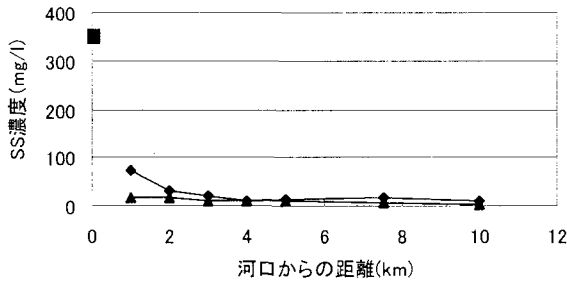


図-3 海域及び札幌大橋地点の水質調査結果

より急激に凝集・沈降していると考えられる。中間水深のSSは表層に比べ濃度が低く河口から1kmでも20mg/l程度であった。水面下1mの塩分は、河口から1kmの地点では11.7psuまで急激に上昇するが、それより沖では濃度上昇は緩くなり河口から10kmの地点では18.5psu程度である。中間水深での塩分は32.9psu以上で河川水の混合量は少ない。pHは石狩川では7.0であったものが海域では河口から2kmで7.8程度まで上昇し、それより沖では8.0を超える。水面下1mの溶存態リン酸は、札幌大橋の値が0.007mg/l程度であったものが河口から1kmの地点で0.01mg/lまで上昇するが沖では0.007mg/lまで減少する。中間水深の溶存態リン酸は殆どが定量下限値0.003mg/l以下であった。

石狩川の底質は8月25日、26日に河口、河口橋、札幌大橋、石狩大橋、岩見沢大橋で採取した。各地点の河口

からの距離は0.1km, 5.5km, 14.5km, 26.6km, 44.5kmで石狩大橋までは塩水が遡上する。石狩川下流部の平均河床高及び河床材料の d_{50} を図-4に示すが、下流部の河口橋、札幌大橋地点では河床勾配も緩く、また粒径が小さく石狩川を流下する懸濁物質の粒径20~30 μm とほぼ同様の値を示している。下流域では、河川を流下する懸濁物質は流量が少ない場合には塩分と接触し凝集・沈降していると考えられる。洪水時には、上流から流下する懸濁物質に加え下流部に堆積しているこのような粒径の小さな懸濁物質が巻き上げられ海域に流出していると考えられる。清水⁴⁾は1次元河床変動計算により石狩川の流量規模毎の河床材料の粒径の変化を検証し、平均的な融雪洪水に相当する2,000 m^3/s 程度の流量では下流部は粗粒化すると述べており、粒径の細かな下流域の河床材料は海域に流出するものと考えられる。

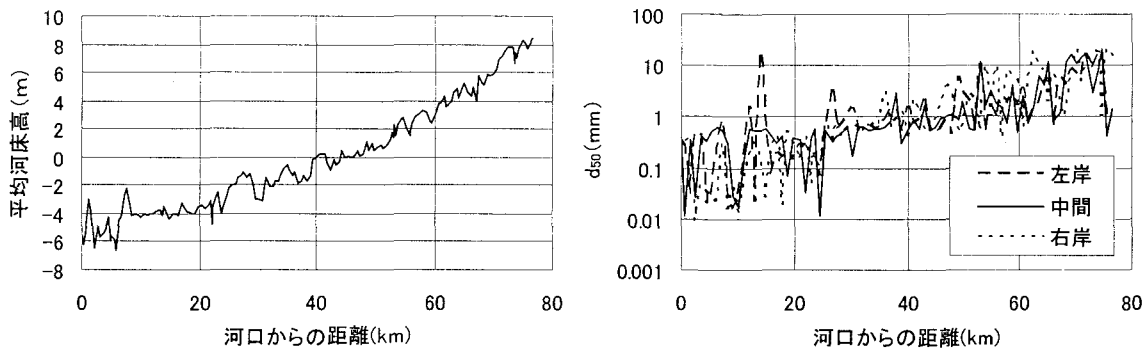


図-4 石狩川の平均河床高及び d_{50} (平成9年度調査)

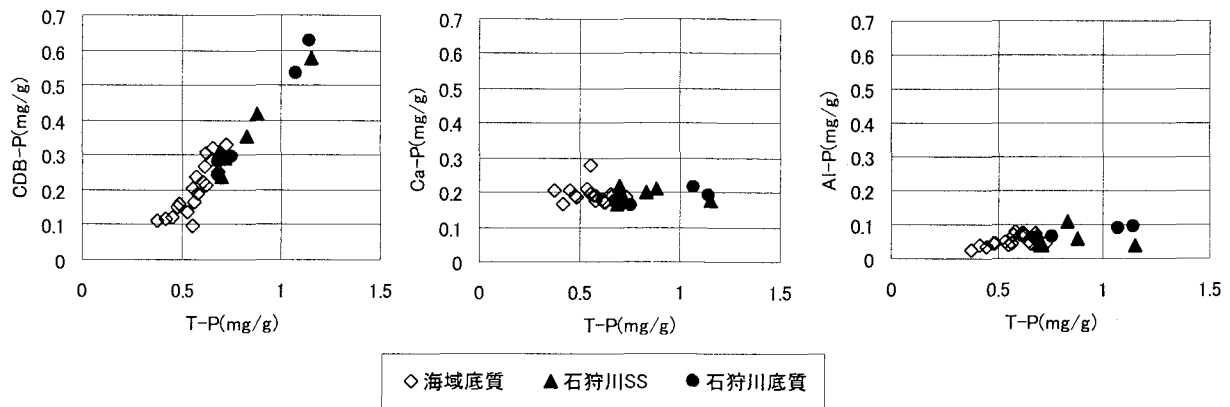


図-5 過去からの形態別リン含有量分析結果

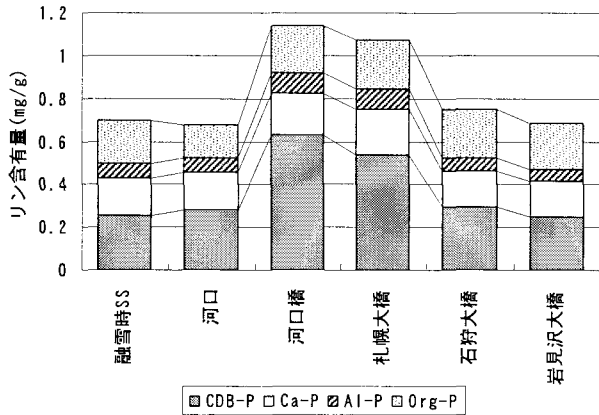


図-6 石狩川の懸濁物質及び底質の分析結果

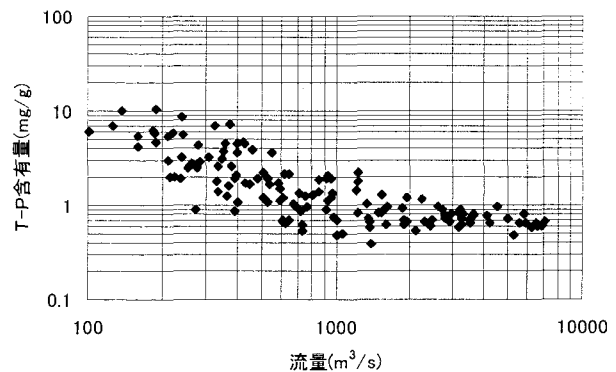


図-7 札幌大橋地点の流量と懸濁物質中のT-P含有量の関係 (2000~2004年)

(2) 懸濁物質及び底質分析結果

懸濁物質及び底質の形態別のリン含有量の分析は田中の論文²⁾を参考に実施した。Ca-P、Al-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溶出する成分と嫌気条件下で溶出する成分があるといわれている。過去の調査で採取した石狩川の懸濁物質、石狩湾の表層付近の底質のCDB-P、Ca-P、Al-Pを図-5に整理したが、Ca-P、Al-Pの値は河川、海域を通してほぼ一定であるが、CDB-PについてはT-Pの変化と相関が見られ、また0.1mg/g程度が下限値で、これ以下のCDB-P成分は嫌気状態で溶出し好気条件下では難溶解性の成分と推定され

る。リン含有量の分析結果を図-6に示すが、河口橋、札幌大橋地点のT-P及びCDB-Pが洪水時に採取した懸濁物質に比べ大きな値を示している。石狩川下流の底質中には多くのリンが含まれているが、融雪洪水時に上流から輸送される懸濁物質中のリン含有量が小さいことから、灌漑期等にリン含有量の大きな懸濁物質が流出し凝集・沈降したと考えられる。図-7に2000~2004年に札幌大橋で実施した水質調査から流量と懸濁物質のリン含有量の関係を示すが、流量の減少と共にリンの含有量は上昇する傾向がみられ低流量時にリン濃度の高い懸濁物質が凝集・沈降により河床に蓄積されていると考えられる。洪

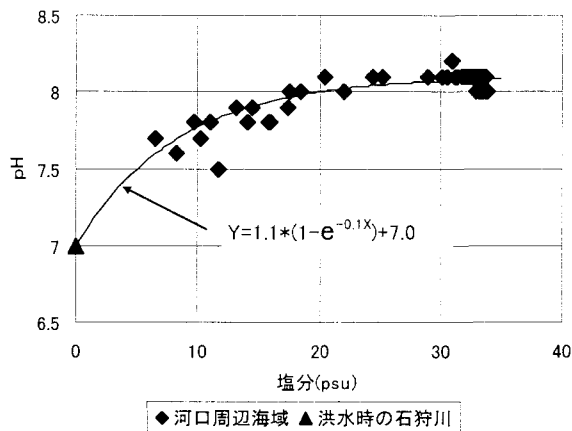


図-8 石狩川河口周辺海域の塩分と pH の関係

水時には、上流から流下する懸濁物質に加え下流部の河床に堆積している底質が海域に流出していると考えられ、多くのリン酸が海域に流出すると考えられる。

3. 室内試験結果

海水中の懸濁物質中のリン酸は塩分、pHの変化に伴い吸着特性が変化し、溶存態リン酸濃度も変化することが知られている²⁾。河口周辺海域の溶存態リン酸の水質変化を明らかにするためには懸濁物質のこのような吸着特性を把握する必要がある。そのため、塩分、pHを変化させた溶液中に融雪出水時に採取した懸濁物質を投入し、その間の溶存態リン酸濃度の変化からリン酸の溶出・吸着量を求め、塩分、pHの違いによる吸着特性の変化を調べた。初期の溶存態リン酸濃度を0、0.02、0.04、0.1mg/l、溶液中のSS濃度を200、700、2,000mg/lとし、攪拌時間は4時間として実験を行った。塩分はろ過海水と脱イオン水を混合し調整した。

懸濁物質と海水のリン酸の溶出・吸着現象を懸濁物質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が成立する。

$$\Gamma_i / (\Gamma_s - \Gamma_i) = b C_i \quad (1)$$

ここで、 Γ_s ：飽和吸着量、 Γ_i ： $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着量、 b ：自由エネルギー一定数項、 C_i ： $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶液中の濃度である。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 $[\text{SS}]$ とすれば、(2)式が成立する。

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

初期の吸着量を Γ_{i0} 、溶液濃度を C_{i0} とすれば、平衡状態での Γ_i 、 C_i は以下のように表すことができる。

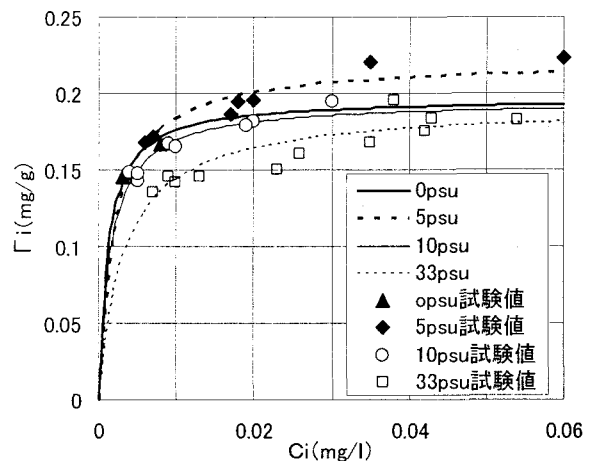


図-9 試験結果及びLangmuirの吸着等温曲線

$$\Gamma_i = \Gamma_{i0} - \Delta \Gamma \quad (3)$$

$$C_i = C_{i0} + \Delta C \quad (4)$$

Γ_{i0} を好気条件下で溶出することが可能なCDB-Pの成分と考え、融雪出水時に採取した懸濁物質では約0.150mg/gに相当する。試験結果から吸着等温式の飽和吸着量 Γ_s 及び定数 b の値を塩分、pHの変化により整理することとした。ただし、pHは懸濁物質の投入前後で値が大きく変化するため、結果的に同一の塩分に対するpHの値の変化に対する Γ_s 、 b の変動を示すことはできなかった。現地の石狩川河口周辺海域の出水時の塩分とpHの関係は、図-8に示すとおり塩分が低い場合には7.0程度であるが、海水の塩分に近づくと従って8.0に漸近する傾向があることから、この塩分とpHの関係に近いデータを用い整理を行うこととした。試験結果及びLangmuirの吸着等温曲線を図-9に示すが、懸濁物質からのリン酸の吸着現象はLangmuirの吸着等温式にほぼ従う現象と考えることができる。図-10に塩分と Γ_s 、 b の関係を示す。塩分が0psuの場合は Γ_s 、 b 共に塩分が存在する場合は異なる傾向があり、飽和吸着量は大きくはないが飽和吸着量に急激に漸近する傾向がみられる結果となった。塩分が1psu以上では、塩分が高いほど Γ_s は低下し懸濁物質がリン酸を吸着する能力が低下しリン酸が溶出しやすくなる。また、 b は塩分が10psu付近で高い値を示している。田中²⁾が調査した底質では塩分が海水の1/50の濃度でリン酸の吸着量が最大となることが示されており同様の傾向となった。

4. 河口周辺海域における溶存態リン酸濃度変化

室内試験によって得られた懸濁物質のリン酸の吸着特性を用い、河口周辺海域の水質変動について検証するこ

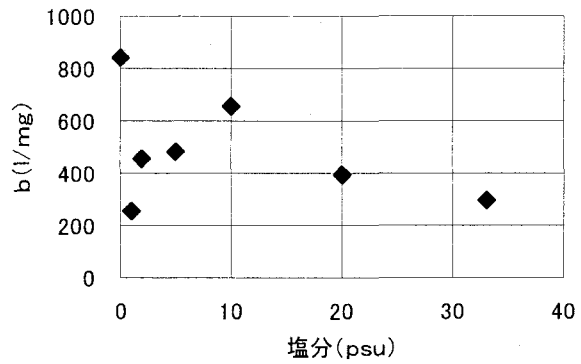
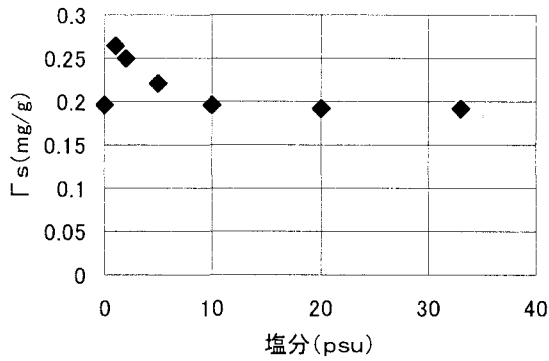


図-10 塩分と Γ_s , b の関係

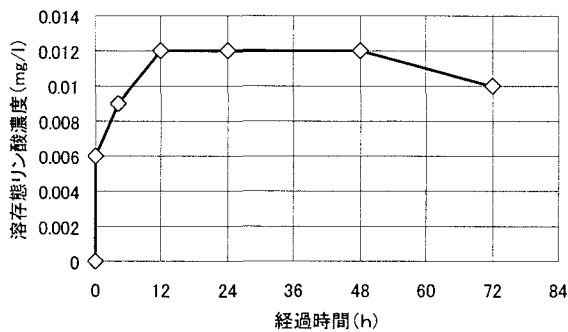


図-11 海水中に懸濁物質を投入したときの
溶解態リン酸の濃度変化

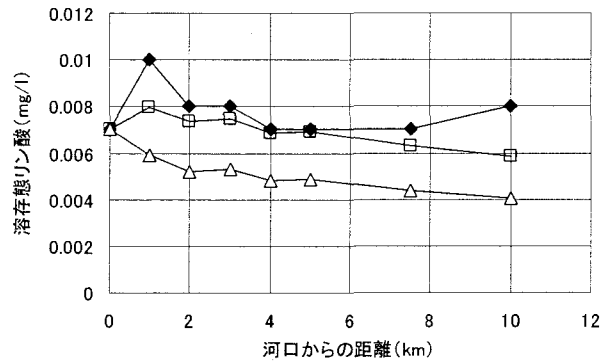


図-12 河口周辺海域の溶解態リン酸の再現結果

ととする。式(1)～(4)に示される関係から、ある条件下におかれた懸濁物質の Γ_0 , C_{i0} , SS濃度から平衡状態に達した時の C_i , Γ_i は計算することができる。これを繰り返すことによって塩分, pHが変化する河口周辺海域の溶解態リン酸の濃度変化が計算することができる。沖方向の塩分の変化から地点毎の河川水への海水の混入率を求め、懸濁物質がないと仮定して溶解態リン酸濃度を求め C_{i0} とし、これと反応前の懸濁物質中のリン酸含有量 Γ_0 、各地点のSS濃度を用いて懸濁態が存在する海域における C_i , Γ_i を計算した。それぞれの塩分における Γ_s , b の値は、図-10中の傾向の異なる塩分0psu以外の値から得られる3次の多項式の回帰式から求めた。なお、室内試験の試験時間は4時間と短時間における平衡条件を用いているが、これは洪水時には河口に近い領域では海水と河川水が混合し短期的な平衡条件が水質変化を支配していると考えられるからである。これに対し同一条件の塩分, pHが長時間継続すると考えられる領域は沖で既にSS濃度が低下し、実質的に懸濁物質からの溶出現象が支配的ではない領域と考えられる。塩分33psu, SS濃度500mg/l, 初期溶解態リン酸濃度が定量下限値0.003mg/l以下の条件で行った溶出試験では溶解態リン酸濃度の時間変化は図-11に示すとおりで、24時間程度ではほぼ一定値を示すが初期の数時間で平衡状態の約7割以上のリン酸が溶出する。実測データ及び計算結果を図

-12に示す。実測データでは河口から1km地点で溶解態リン酸の濃度が上昇するがその沖では濃度が徐々に低下しており、単純に河川水と海水の混合比率から計算される希釈による現象と考えると海域で溶解態リン酸濃度が上昇する傾向は示すことができないが、懸濁物質の溶脱現象を組み込むことにより河口付近での水質変動が概ね再現することができる。現地観測を実施した地点毎のLangmuir吸着等温式及び平衡状態の変化を図-13に示す。石狩川の河川水中では、溶解態リン酸濃度が0.007mg/lであることから平衡状態は①にあると考えられる。河口から1kmの地点では等温吸着曲線が河川水中から変化するが、SS濃度が高くトータルリン酸溶出量が大きいため、河川水に混合する海水の溶解態リン酸濃度は低いにもかかわらず溶解態リン酸濃度が上昇し平衡状態は②に遷移する。それより沖では塩分が上昇するのに従って徐々に等温吸着曲線が変化するが、SS濃度が低下しているためリン酸の溶出量に比べ海水により希釈される効果が大きくなり溶解態リン酸濃度は低下しリン酸の平衡状態は②～⑧へ遷移することになる。なお、河口のリン酸の含有量が0.17mg/gと懸濁物質の分析結果0.15mg/gに比べ大きくなっているが、この原因は石狩川下流部の底質が混合したためと考えられる。また、無限遠、もしくは中間水深の河川水の混合が少なく塩分が高くSS濃度、溶解態リン酸濃度が低い条件を仮定し平衡状態の変化を計

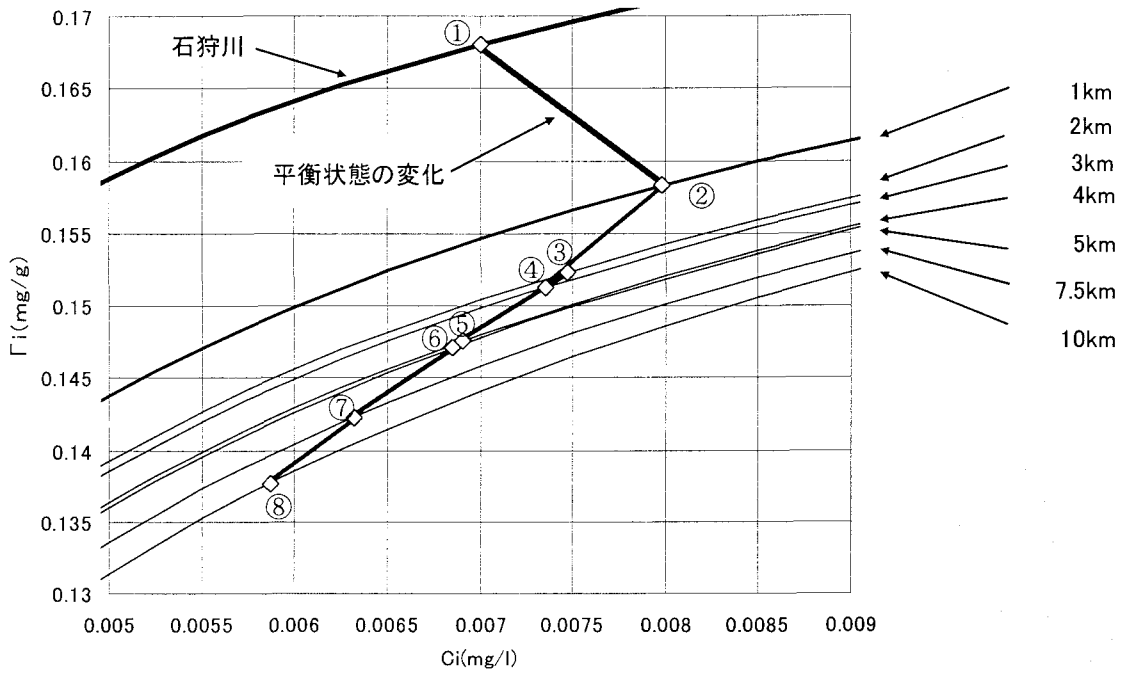


図-13 各地点の Langmuir 吸着等温曲線と平衡状態の変化

算すると図-6から推定した好気条件下で溶出すると考えられるCDB-Pが殆ど溶出する結果となる。以上のように石狩川から流出した懸濁物質は、溶存態リン酸の濃度が低い融雪期の石狩湾においてリン酸を供給する役割を果たしていることになる。河口から1km以内の領域は、急激な塩分の変化、懸濁物質の凝集・沈降、底質の巻き上げ等が生じているが、この間の低塩分条件では図-9、図-10から Γ_s が大きく懸濁物質がリン酸を吸着していることが想定される。

5. おわりに

リン酸の吸着特性は河口周辺海域の水質条件ではLangmuirの吸着等温式により示すことが可能で、河口周辺海域の塩分、pHの変化に対する吸着特性の変化を現地調査、室内試験により明らかにした。その結果を用い河口周辺海域での溶存態リン酸の変動を懸濁物質の吸着特性を用い定量的に再現することができた。その結果、石狩川から融雪洪水時に流出する懸濁物質からリン酸が海水中に溶出していることが確かめられた。しかし、今回の調査データは2004年度の融雪期の懸濁物質の性質を説明しただけで、夏期の出水等石狩川から流出する懸濁物質全体の性質を明らかにするためには、継続的な調査が必要である。Langmuirの吸着等温曲線を決定する Γ_s 、 b は今回の試験では、塩分濃度、pHに対する変動を整理したが、例えば低塩分条件下の懸濁態リン酸の吸着特性が

温度により変化することが指摘されており⁵⁾水温の変化も Γ_s 、 b を決定する要因と考えられる。また、夏期の出水を考えた場合、懸濁態物質には無機態のリン酸の他に有機態のリンも考慮する必要がある。有機態成分は直接分析することは容易ではなく、また難分解性の成分等の存在、変質等により、T-P、D-T-P、 PO_4 -P、D- PO_4 -Pの水質分析データから差し引き計算により求めた有機態成分の含有量の値と、懸濁物質の形態別のリンを分析して得られた値には誤差があり、有機物の分析方法が今後の課題であると考えられる。

参考文献

- 1) 山下俊彦・新山雅紀・菅沼剛，早川哲也：石狩川から供給された粒径別土砂の囲う沿岸域での堆積特性と土砂収支の試み，海岸工学論文集，第47巻，pp.676-680，2000。
- 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，南西水研研報，No28，pp.73-119，1994。
- 3) 山崎真一・山下俊彦，石狩川河口沿岸域における底質の巻き上げと水質変動，海岸工学論文集，第51巻，pp.966-970，2004。
- 4) 清水康行：沖積河川の縦断形と河床材料分布形の形成について，土木学会論文集 No.521/II-32，pp.69-78，1995。
- 5) A. J. Bale, A. W. Morris: Laboratory Simulation of Chemical Processes Induced by Estuarine Mixing: The Behavior of Iron and Phosphate in Estuaries, Estuaries, Coastal and Shelf Science 13, pp.1-10, 1981。

(2004. 9. 30 受付)