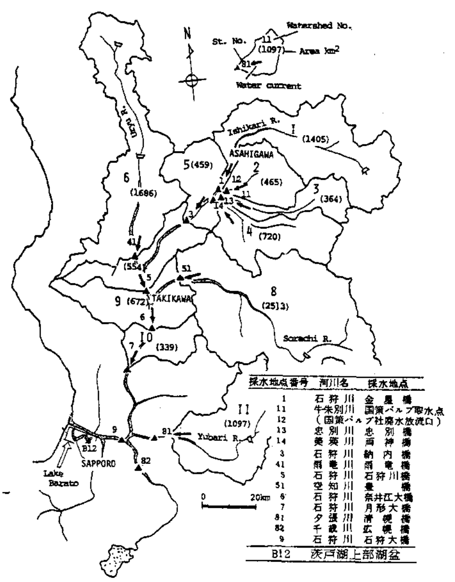
II-376　自然水域におけるリンの存在状態と挙動

北海道大学工学部　正会員　○橘　治国，正会員　那須義和，　小柳木　修　他*

1．研究目的　自然水域において，リン・窒素等の栄養塩は，地理的・水文的条件さらには生物代謝と関連して，複雑・多様な形態で存在する。したがって，このような存在状態の把握とその原因の究明は，藻類異常増殖のメカニズムを解明する第一歩といえよう。本研究では，特にリンについて着目し，石狩川・茨戸湖等を対象にまず形態別に分画定量し，その存在状態と挙動を明らかにすることを目的とした。また石狩川の降雨増水時における水質成分の流出特性から，リン供給源の性質と特徴についても検討した。

2．研究方法　2.1　調査方法　対象水域は，石狩川水系内の水質および水理条件の異なる河川（石狩川本流および空知川・雨竜川などの支川，9地点），湖沼（茨戸湖上・下部湖盆，4地点）および都市内河川（札幌市創成川と旭川市内の小河川，数地点）とし，各種排水（札幌市下水処理場放流水，旭川市し尿・下水処理場放流水，パルプ工場排水など）についても調査した。図1には石狩川水系の概況を示した。調査は昭和53～55年にかけて実施した。代表地点については，季節的変動を把握するため，年数回の採水を行なった。流出特性については，昭和54年10月1～6日の台風16号による降雨増水時の調査を例として解析した。



採水地点番号	河川名	採水地点
1	石狩川	金星橋
11	牛朱別川	国策パルプ取水点
12	（国策パルプ社廃水放流口）	
13	忠別川	忠別橋
14	美瑛川	両神橋
3	石狩川	納内橋
41	雨竜川	雨竜橋
5	石狩川	石狩川橋
51	空知川	豊橋
6	石狩川	奈井江大橋
7	石狩川	月形大橋
81	夕張川	清幌橋
82	千歳川	広幌橋
9	石狩川	石狩大橋
B12	茨戸湖上部湖盆	

図1　石狩川水系の概況

2.2　分析方法　リンの分析については，存在形態に対応して数多くの分析法が提案されている。今回は，もっとも基本的なものとして，Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater（APHA-AWWA-WPCF, 1975）に準じて分画定量した結果について報告する。表1には，リン分画の概略を示した。懸濁成分は，粒径0.45μより大きいものとし，それ以下のものを溶存成分とした。各形態ごとに，分解後のリン酸イオンの定量は，J.Murphy & J.P.Riley（Anal. Chim. Acta, 27, 31, 1962）によった。

表1　リンの形態別分画

懸濁成分

PRP：懸濁態反応リン
PCP：懸濁態縮合リン　} PP：懸濁態リン
POP：懸濁態有機リン

溶存成分

DRP：溶存態反応リン
DCP：溶存態縮合リン　} DP：溶存態リン
DOP：溶存態有機リン

3．結果および考察　3.1　リンの形態別分画定量結果について　表2に代表地点についての分析結果の一例を示した。特定排水については，し尿処理場放流水でDPが91％を占めているように，溶存態特にDRPの割合の高い傾向にあるが，自然水域ではDPが10％以下で，ほとんどPPとして存在していることが認められる。懸濁態としては，石狩川のような流水域ではPRPの割合が高いが，都市排水を多く含む水域ではPCPの割合も高くなる傾向が認められた。停滞水域については，夏期の茨戸湖にみられるように，POPとPCPが合せて80％以上に達し，生物体としての存在が考えられ，流水域とは著しく異なる内容である。なお自然水域のDPについては，流出あるいは流下過程で大部分が吸着され低濃度になるものと考えられ，その内容については(D)RPの割合が幾分高いが，PPほど明確ではなかった。以上の結果を藻類増殖に関連して考えると，易可溶性であるPRPの藻類への移行のメカニズムの解明が今後の重要な課題と考えられる。

＊　3名以外に，佐藤茂え，河西正美，江口久登（北海道大学工学部）が共同研究者である。

3.2 自然水域における懸濁態リンの存在状態と挙動　自然水域で存在割合の高いPPの内容とその挙動について，他成分との関係から検討した。図2には，SSとPPの関係の一例を示した。両者に正の相関が認められるが，石狩川と茨戸湖では，両者の比率に差がある。図3に示したSSとPRPの関係からは，石狩川では高い相関が認められるが，茨戸湖ではSS当りのPRP濃度は高いものの，良い相関は認められない。PRPの割合を考慮すると，リンの存在状態は水域の特性（主に水理的）と関連しており，流水域では吸着あるいは無機的に化学結合した状態で多くは存在し，停滞水域では主に有機態として存在するものと考えられる。茨戸湖では，POP，PCPがCOD(Cr)ssやChl-aと高い相関があり，Pが有機体特に藻類の増殖・代謝と密接に関連することが認められた。なおPRPは，両水域で酸可溶性Fe ss とよい相関が認められ（石狩川，R = 0.92(n=16)，R = 0.77(n=18)），Feの挙動と密接に関係しているようである。また石狩川でのPCPについては，良い相関を示す成分がなく，供給源の分布や化学的特性が他と異なるものと推測された。

表2　分画定量結果の一例

	年月日	SS mg/l	COD(Cr) mg/l	TPの内訳 mg/l (%) DP	PP	PPの内訳 mg/l (%) PRP	PCP	POP
石狩川 (St.1)	'79. 8.30	36	2.0	0.001 (2.6)	0.037 (97.3)	0.019 (51.4)	0.001 (2.7)	0.017 (45.9)
石狩川 (St.3)	'79. 8.30	20	7.6	0.002 (5.4)	0.035 (94.6)	0.023 (65.7)	0.009 (25.7)	0.003 (8.6)
茨戸湖 (St.B12上層)	'79. 9. 4	63	86.9	0.052 (9.8)	0.478 (90.2)	0.043 (12.5)	0.218 (43.2)	0.217 (44.3)
創成川 (茨戸橋)	'79.12.18	26	26.0	0.014 (4.9)	0.272 (95.1)	0.165 (59.4)	0.046 (17.1)	0.061 (23.4)
旭川市忠和し尿処理場放流水	'79. 8.30	38	89.0	9.107 (91.1)	0.895 (8.9)	0.190 (21.2)	0.430 (48.0)	0.275 (30.8)

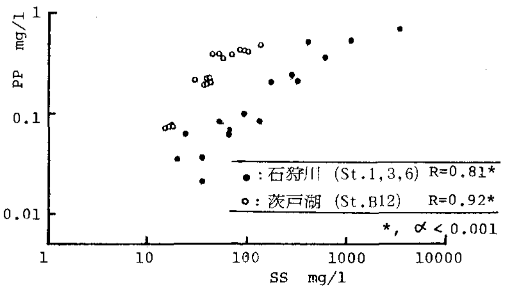


図2　SSとPPの関係（石狩川'79,8～12，茨戸湖'79,7～12）

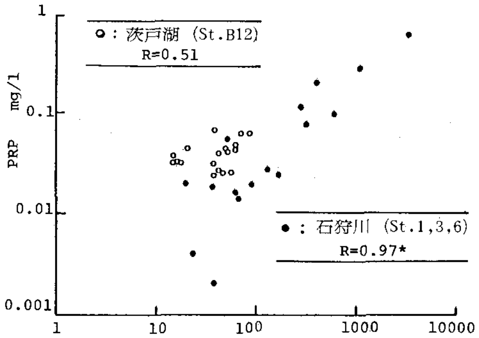


図3　SSとPRPの関係（期間は図2に同じ）

3.3 リンの流出特性　降雨増水時の比流量（Q/A, m³/s/km²）と比成分流出量（L/A, mg/s/km²）の関係から，流出特性について検討した。図4には，一例として昭和54年10月台風16号による降雨増水時における両者の関係を，流量安定時のデータ（2点）も併せて，石狩川St.3について示した。DPに比較し，形態別には若干の差はあるが，懸濁態リン流出量の流量に対応した著しい増加が認められる。流出パターンを $(L/A) = a(Q/A)^n$ 型で示し，全般的な傾向をみると，PPはSS同様，$n = 2 \sim 3$ の高次関数的な流出を示した。形態別にnをみると，PCPの分布巾が少し大であるが，その他はPPとほぼ同じ範囲にあった。以上のように，リンの供給源は，SS同様広く分布しており，貯留量の多いことが認められた。なおDPはnが約1で，供給量の増加は少ない。

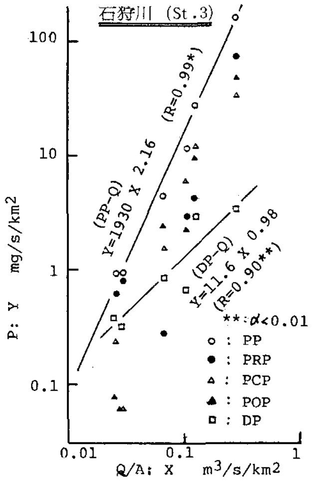


図4　比流量と比成分流出量（一例）
（'79,8 30,10 1～6,12 14）

4. 結論　自然水域におけるリンを形態別に分画定量し，その存在状態を明らかにし，原因についても検討した。流出特性からは，自然水域には多量の反応性リンの存在することを明らかにした。水域へのリン流出制御のためには，広く土地の利用計画から検討してゆく必要がある。各水域でのリンの挙動の詳細については別の機会に報告する。