

(1) 水域におけるリンの存在状態と挙動

—石狩川流域を例として—

北海道大学工学部 ○橘 治国 江口久登 佐藤茂之

河西正美 小棚木 修

1 緒 言

水域の人為的富栄養化に伴う藻類の異常増殖などにみられるような生態系の異常な変化を防止するためには、まずこれらの現象の解明、特に通常の汚濁状況を仮定した場合、リンの挙動との関連を明らかにすることが重要である。しかし実水域においてのリンは様々な化合物として存在し、また生物・物理・化学的作用を受け易いので、その挙動の実態については不明確な部分が多い。本研究においては、衛生工学的立場、すなわちこのような実態の早急な把握と原因の究明という立場から、著者等が十数年来調査を続けている石狩川流域内の河川、各種排水、湖沼等を対象に、リン化合物の分画定量を行ない存在状態のアウトラインを示すとともに、その原因や水域への流出機構について検討することを目的とした。

2 研究 方 法

2・1 対 象 水 域

対象水域は、水質と汚濁の状況や水理条件との関連を把握できるよう、石狩川流域内を広範囲に選択した。図-1に流域の概略と調査地点を、表-1に研究目的に対応した水域区分について、調査水域名と地点名およびその概況を示した。

2・2 調 査 期 間

本報告では、昭和54年～55年に実施した調査データに基づいて解析した。採水は、主要地点について年数回を原則としたが、流出特性を重点に調査する場合は、流量変化に対応させてその頻度を増した。

2・3 分 析 方 法

リン化合物の分画・分析方法は、理学・医学・陸水学の分野で、それぞれの目的に対応した種々の方法が提案されている。本報告は、汚濁水を対象としたものの我国では利用されることの少ない Standard Methods¹⁾による方法を全試料に適用し、さらに湖沼水に対しては生化学の分野で用いられる STS 法 (Schmit-Thanhauser-Schneider 法)²⁾を

応用した。表-2に Standard Methods による分画方法、図-2に STS 法のフロートを示した。Standard Methods は汚濁物質の内容に対応させて、反応性 (いわゆるリン酸態リン)、縮合性、有機性に分画するのに対し、STS 法では微生物の構成成分の区分と関連して懸濁成分を酸可溶性、RNA 態、DNA 態、脂質態、蛋白態に分画する。本研究では、酸

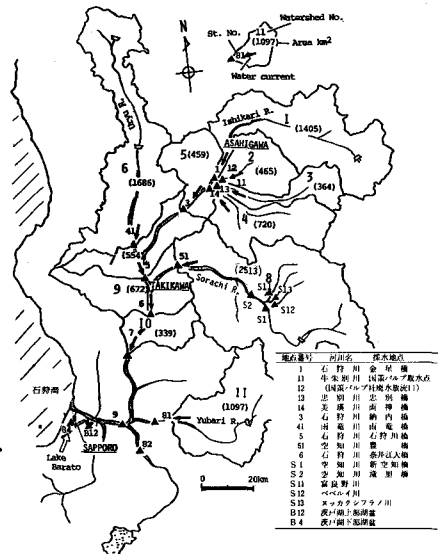


図-1 石狩川流域と調査地点

表-1 調査水域と調査地点 () 中の n は今回用いたデータ数

区 分	水 域 名 (調査地点 St.No)	概 況
一般河川(石狩川水系) (n=30)	石狩川本流 (St.1, St.3, St.6) および 支流 (雨竜川: St.41, 空知川: St.51) (流域面積: 1,400 ~ 8,800 km ²)	St.1: 上流部は澄澄、St.3: 旭川市内の都市・工場排水の流入によって汚濁、St.41: 周辺農業地帯、St.51: 周辺炭鉱地帯。
(空知川水系) (n=19)	空知川中流部 (St.S1, St.S2) (流域面積: 1,200 ~ 1,600 km ²)	富良野盆地内の農業・都市排水が流入するが比較的澄澄。
小 河 川 (n=19)	空知川流域富良野盆地内の富良野川 (St.S11)、ベベルイ川 (St.S12)、ヌッカシフラノ川 (St.S13) (流域面積: 90 ~ 150 km ²)	周辺農業地帯、St.S11, St.S13 は上流に酸性泉があるため pH 4 ~ 6。
都市内河川 (n=3)	札幌市: 創成川、旭川市: 近文オホツナイ川、基北川	生活排水の流入によって有機汚濁が著しい。
各種排水 (n=3)	旭川市: 旭吉下水処理場放流水および忠和し尿処理場放流水	
湖 沼 (n=18)	茨戸湖 (St.B4, St.B12)	石狩川の三ヶ月湖、札幌市の都門排水の流入により富栄養化、夏期に Microcystis 大量発生。

可溶性リンをさらにリン酸態リン、7分リン、安定性リンに区分した。リン以外の分析項目は、SS、COD(Cr)、Org-N、Chl-a、Fe、Cl⁻、SiO₂等計29項目であるが、各分析方法については省略する。(以後の文中では、分画した各形態のリンを、表-2、図-2で示した英字の略号で示すこととする。)

3 結果および考察

3・1 リン化合物分画定量結果の概要

(1) 全リンの構成について(Standard Methodsによる)

代表地点についての分析結果の一例を表-3に示した。全般的な特徴として、PP(懸濁態リン)のTP(全リン)に対する割合が、下水・し尿処理場で10~20%、都市内河川では40~70%であるが、自然水域である河川、湖沼では80~90%と高くなる傾向が認められる。すなわち溶存態リンの多くは、河川や湖沼に流出後すみやかに懸濁化することがわかる。懸濁態リンについては、その濃度はSS濃度に比例しているようであるが、河川においてはPRPが80%に達するほど割合が高く、一方湖沼ではPCP、POPの割合が高くなり、流水系と停滞水系では内容におおきな差異が認められる。ただし富良野川のような酸性河川では、PRPの割合が低いようである。また表には示さなかったが、下水処理場放流水や近文オホーツナイ川などの都市内河川では、生活活動に伴う構成比の変化が著しい場合があり、連続観測による質の同定が必要と考えられた。図-3には、石

表-2 Standard Methodsによるリンの分画

懸濁態反応リン: PRP ----	$\{PO_4^{3-}-P(P)\}$	} --- 懸濁態リン: PP
懸濁態縮合リン: PCP ----	$\{AHP(P)^*-PRP\}$	
懸濁態有機リン: POP ----	$\{PP-AHP(P)\}$	
溶存態反応リン: DRP ----	$\{PO_4^{3-}-P\}$	} --- 溶存態リン: DP
溶存態縮合リン: DCP ----	$\{AHP(D)^*-DRP\}$	
溶存態有機リン: DOP ----	$\{DP-AHP(D)\}$	

* Acid-hydralizable phosphorus

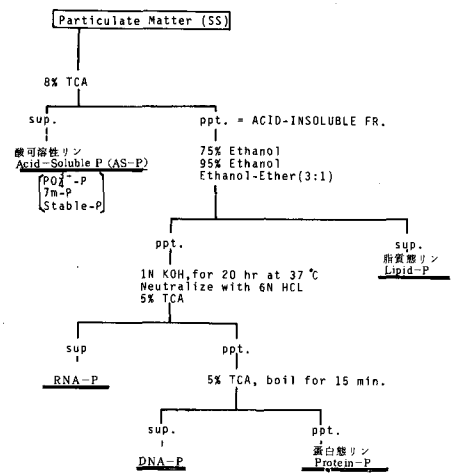


図-2 STS法のフローシート

表-3 分画定量結果の一例(Standard Methodsによる)

St.No.	年月日	Q mg/s	SS mg/l	COD(Cr) mg/l	SS Fess mg/l	TP mg/l (%)		PP mg/l (%)			DRP/DP (%)	
						DP	PP	PRP	PCP	POP		
石狩川	1 '79. 8.30	27.7	36	2.0	0.61	0.005 (11.9)	0.037 (88.1)	0.019 (51.4)	0.001 (2.7)	0.017 (45.9)	20	河川
石狩川	3 '79. 8.30	77.8	20	7.6	0.40	0.017 (32.7)	0.035 (67.3)	0.023 (65.7)	0.009 (25.7)	0.003 (8.6)	12	
石狩川	6 '79. 8.30	143.4	53	3.0	1.66	0.024 (22.2)	0.084 (77.8)	0.057 (67.9)	0.006 (7.1)	0.021 (25.0)	63	
空知川	S2 '79. 6.22	56.7	24	1.7*	1.31	0.006 (13.3)	0.039 (86.7)	0.015 (38.5)	0.012 (30.8)	0.012 (30.8)	17	小河川
富良野川***	S11 '79. 8. 3	3.8	7	0.9*	0.03	0.004 (17.5)	0.021 (82.5)	0.001 (3.9)	0.013 (61.8)	0.007 (34.3)	100	
ベベルイ川	S12 '79. 8. 4	4.9	13	1.1*	0.78	0.017 (29.6)	0.040 (70.4)	0.014 (36.0)	0.017 (43.1)	0.008 (20.9)	13	
創成川(茨戸橋)	'79. 9.29	4.8	26	1.5	2.10	0.103 (30.9)	0.230 (69.1)	0.177 (77.0)	0.030 (13.0)	0.023 (10.0)	65	都市内河川
近文オホーツナイ川 (第813号橋)	'80.12. 8	0.056	50	25.9**	0.75	1.728 (56.2)	1.345 (43.8)	0.740 (55.0)	0.163 (12.1)	0.443 (32.9)	34	
基北川(九条橋)	'80.12. 8	0.29	36	8.2***	3.53	0.152 (26.6)	0.419 (73.4)	0.174 (41.4)	0.079 (18.8)	0.112 (26.7)	30	
旭川亀吉下水処理場	'80.12. 8	0.98	26	37.4	0.28	2.34 (75.2)	0.77 (24.8)	0.589 (76.6)	0.069 (9.0)	0.109 (14.2)	53	各種排水
旭川忠和し尿処理場	'79. 8.30	0.034	38	85.7	0.28	9.11 (89.5)	0.90 (10.5)	0.190 (21.2)	0.430 (48.0)	0.275 (30.7)	97	
茨戸湖上層	B4 '79. 9.29	—	29	16.0	1.01	0.016 (6.4)	0.234 (43.6)	0.049 (20.9)	0.122 (52.1)	0.063 (27.0)	50	湖沼
茨戸湖上層	B4 '79.10.31	—	18	4.2	2.18	0.019 (11.7)	0.144 (88.3)	0.068 (47.2)	0.059 (41.0)	0.017 (11.8)	42	

* COD (Mn) SS、 ** Org - C *** pH : 5.8

狩川 St.3 における昭和54年台風16号による降雨増水時の各態リン濃度の経時変化を示したが、減水時にPRPの割合が低下するなど、河川についても流況に対応して若干の構成比率の変化が認められ、供給源の寄与率を解析する場合には、慎重に検討しなければならない。溶存リンについては、一般に低濃度で分析誤差の問題もあり各態の比率の計算に無理のある場合があったので、今回は概要を述べるに留める。表-3のDRD/DP(%)に示すように都市内河川や各種排水で反応性リンの割合が高く、し尿処理場放流水では90%以上にもなるが、表-4に示すとおり、自然水域においてはDRP30~50%、DOP40~50%となり、供給源から水域へ流出する過程で、懸濁物質への吸着あるいは同化、代謝され質的に変化することは明らかである。

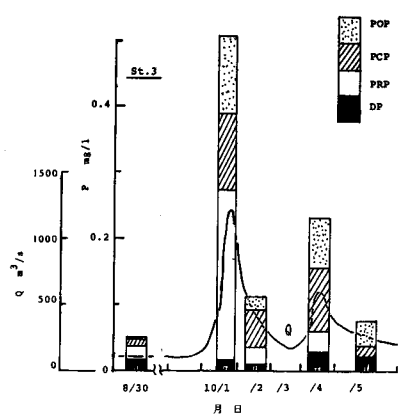


図-3 昭和54年台風16号増水時のリン濃度変化(石狩川、St.3)

(2) 湖沼における懸濁態リンの構成について

表-5に茨戸湖 St.B4 および創成川の分析結果を示した。底層水など低酸素試料については、サンプリング

中の酸化で質的な変化が著しくデータに信頼性がないので、表には示さなかった。(以後の考察でもこの種のデータは除いてある。)茨戸湖では、PPにChℓ-aと対応した季節的濃度変化が認められるが、内容的にはAS-P(酸可溶性リン)の割合のが高いのが特徴的で、St.B4の9月には50~60、10月には70%近く存在し、微生物構成成分外のものがかなり存在することがわかる。都市内河川の創成川では90%近くに達する。さらにAS-P中のPO₄-Pが茨戸湖や創成川で40

表-4 溶存態リンの割合 * COD (Mn) による

	COD (Cr)F mg/l	PP mg/l	DRP %	DCP %	DOP %
石狩川水系 n 市 平均	30 0.9~11.5 6.9	30 0.003~0.054 0.014	30 0~100 26.3	30 0~80.0 27.7	30 0~83.3 46.0
空知川水系 n 市 平均	17 0.9~4.2* 2.0*	17 0.002~0.021 0.010	17 0~100 53.9	7 15.4~50.0 33.2	7 7.7~66.7 33.8
小 河 川 n 市 平均	19 0.9~2.5* 1.6*	19 0.002~0.017 0.009	19 8.3~100 41.8	7 0~50.0 19.3	7 0~72.7 40.7
茨 戸 湖 n 市 平均	18 16.8~26.7 20.3	18 0.014~0.023 0.017	18 12.5~65.0 11.5	18 0~35.7 49.5	18 33.3~62.5 20.3

~50%を占め、3・2でも述べるがPRPとはほぼ同濃度あることから、非生物性の吸着性リンが多いことがわかる。一方微生物構成成分としての各態リンは表-5にも明らかのように、(PP-AS-P)に対して(n=18)、RNA-P(57.1~72.8、平均64.6%)、DNA-P(12.6~20.2、平均15.1%)、Lipid-P(1.9~16.0、平均15.1%)、Protein-P(5.3~21.4%、平均13.1%)で変動巾が小さく、季節的变化や地域的条件の差が組成に与える影響は少ないと考えられた。

3・2 懸濁態リンの存在状態と挙動

自然水域においては、リンの多くが懸濁態として存在する。ここではその存在状態と挙動を微生物特に藻類構成成分や供給源と関連ずけて考察する。

表-5 分画定量結果の一例(STS法を含む。)(A) Standard Methods, (B) STS法

	Sampling Depth m	SS mg/l	Chℓ-a μg/l	TP mg/l (%)		(A) PP mg/l (%)			(B) PP mg/l (%)**					
				PP	DP	PRP	PCP	POP	AS-P	(PO ₄ -P)	RNA-P	DNA-P	Lipid-P	Protein-P
茨 戸 湖 (St.B4) 79.9.29 水深 6.5m 水温 (0.2m) 19.4℃	0.2	29	114	0.234	0.016	0.049	0.122	0.063	0.132	0.045	0.067	0.015	0.012	0.008
				(93.6)	(6.4)	(20.9)	(51.1)	(27.0)	(56.4)	(19.2)	(28.6)	(6.4)	(5.1)	(3.4)
			DO 148%				(65.9)	(34.1)			(65.7)	(14.7)	(11.8)	(7.8)
	2.5	27	116	0.270	0.020	0.074	0.138	0.058	0.167	0.117	0.075	0.013	0.006	0.009
			DO 67%	(93.1)	(6.9)	(27.4)	(51.1)	(21.5)	(61.9)	(43.3)	(27.8)	(4.8)	(2.2)	(3.3)
							(70.4)	(29.6)			(72.8)	(12.6)	(5.8)	(8.7)
	5.0	21	171	0.228	0.018	0.098	0.084	0.058	0.155	0.085	0.048	0.011	0.007	0.007
			DO 3%	(92.7)	(7.3)	(43.0)	(36.8)	(20.2)	(68.0)	(37.3)	(21.1)	(4.8)	(3.1)	(3.1)
創 成 川 (茨戸橋) 79.9.29 水温 (0.2m) 16.6℃	0.2	26	3.2	0.230	0.103	0.177	0.030	0.023	0.203	0.117	0.015	0.006	0.002	0.004
			DO 32%	(69.1)	(30.9)	(77.0)	(13.0)	(10.0)	(88.3)	(50.9)	(6.5)	(2.6)	(0.9)	(1.7)
							(56.6)	(43.4)			(55.6)	(22.2)	(7.4)	(14.8)

* () 上段: Each form of P/(PP-PRP) × 100 ** () 下段: Each form of P/(PP-AS-P) × 100

(1) 懸濁態リンの存在状態

PPはSSとの間に図-4に示すような良い正の相関が認められ、自然水域における懸濁物質には比較的一定の割合でリンが含まれていることがわかる。しかし河川と湖沼ではその割合が異なり、河川ではかなり低いようである。これは表-6の各形態リンとSSとの相関にも明らかのように、河川ではPRP、茨戸湖ではPCPとPOPに良い正の相関が認められ、またこれらの占める割合が高いなど、流水系と停滞水系ではPPの内容に大きな差があるためである。同じ表-6でFessがPRPと、河川で良い相関、茨戸湖では若干の相関性が認められるが、河川ではSSとFessに良い正の相関が認められることから（河川：n=72、R=0.88、茨戸湖：n=18、R=0.31）、河川には土壌由来の比較的低含量の懸濁物質が流出しているものといえる。さらに表-7には、石狩川水系と茨戸湖についての各形態リンとOrg-Nss（懸濁態有機窒素）とCOD(Cr)SSの相関係数を示した。データに欠損値がある場合リスト単位で除去したため表-6よりデータ数が少ない。これによると、河川ではPRPとPOP、特にPRPが各成分との相関性が強いが、SS同様PCPには全く認められないことから、河川には、比較的有機物を多く含む土壌由来のPRPとPOPが含まれ、地域の特性に応じて人為的寄与率の高いPCPが含まれると考えられる。一方湖沼においては、存在割合の高いPCP、POPがOrg-Nss、COD(Cr)SSと高い相関関係が認められることから、懸濁態有機物にかなりの量で含まれる有機・縮合リンに若干の土壌由来の外来性のリンが含まれているものと推測される。図-5、図-6には、PPおよび各形態リンとChl-aの関係を示したが、PPおよびPCP、POPに正の相関が認められ、湖沼ではPRPを除くと、ほとんどが藻類に由来していることは明らかである。

(2) 湖沼における藻類構成成分としてのリンの存在状態

STS法によって分画したリンについて、Chl-aとの関係を図-7～9に示した。7m-PとStable-Pについては相関関係を図-7中に示した。これらの図から、

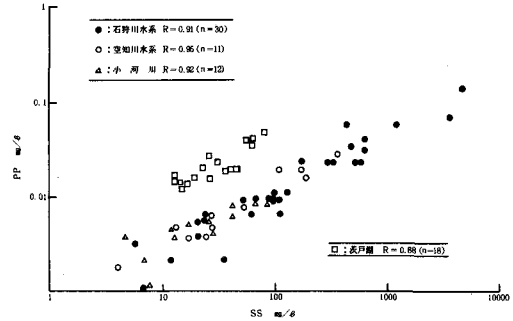


図-4 PPとSSの関係

表-6 各形態リンとSS, Feとの相関

	石狩川水系	空知川水系	小 河 川	茨 戸 湖
n	30	11	12	18
PRP-SS	0.95*	0.94*	0.79*	-0.27
PCP-SS	0.04	0.52	0.09	0.86*
POP-SS	0.67*	0.92*	0.85*	0.85*
PRP-Fess	0.74	0.90*	0.51	0.52*
PCP-Fess	0.32	0.70*	0.22	-0.03
POP-Fess	0.52*	0.84*	0.68*	-0.04

注) 有意性*: <0.01, **: <0.05, 他の図表もこれに準ずる。

表-7 各形態リンとCOD, Org-Nとの相関

	PP	PRP	PCP	POP
COD(Cr)SS (I)	0.87*	0.86*	0.09	0.69*
COD(Cr)SS (II)	0.91*	-0.44	0.92*	0.93*
Org-Nss (I)	0.58*	0.57*	0.08	0.46**
Org-Nss (II)	0.90*	-0.37*	0.86*	0.97*

(I) 石狩川水系 (n=28)、(II) 茨戸湖 (n=13)

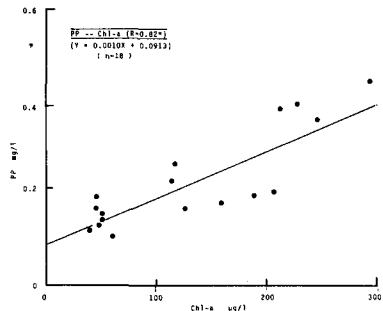


図-5 PPとChl-aの関係

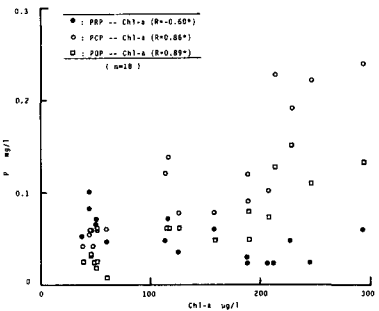


図-6 各形態リン (Standard Methods) とChl-aの関係

AS-P中の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ を除いた成分は Chl-a と正の比較的良い相関関係があり、いずれも藻類の主要が構成成分であることが認められる。またこのことから、自然水域においては生物相の変化に伴うリン含量や組成の変化の少ないことが推測される。なお、AS-P中の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ は、図-10中のPRPとの回帰式や相関係数から、ほぼPRPと同じ内容と考えられる。以上の事実を参考にすると、懸濁物質中の藻類構成体としてのリン含量は通常、PPからAS-P中の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ あるいは、PRPで除いたもので充分把握できるものと考えられ、事実図-10に示すように、PPそのものより Chl-a との回帰直線のP軸切片が小さくなり相関係数も若干大きくなるなど、より正確に藻類中のリンを表現している。この点は、汚濁水中の藻類増殖の研究を行なう場合、充分認識しておく必要がある。ここで(1)で用いたStandard Methodsによる分画方法との関連について触れておきたい。参考までに重回帰分析によって検討してみたところ、PRPに関してAS-P中の $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ および負の要因としてのDNA-P、PCPに関してはStable-PとDNA-P、POPに対してはDNA-Pの濃度や変動の寄与率が高く、一連の水質調査を実施する場合、Standard Methodsによってもかなり藻類中のリンの存在状態の把握できることがわかった。

③ 水域におけるリンの挙動

(1)、(2)の結果を総合すると、定性的ではあるがリンの挙動は図-11のように整理することができる。この図を念頭におくと、リンの挙動のメカニズムを明らかにするためには、供給源においては、土壌中のリンの挙動や人為汚濁源における形態別の溶存態リンの供給量など、流水系においては吸着・分解過程、停滞水系においては藻類を中心とした微生物体への質的変換過程、特に酸可溶性リンの藻類増殖への影響などについての解析が重要となろう。汚濁制御の立場からは、これらをシステムとして量的な把握が必要なことは言うまでもない。

＊重回帰式における回帰係数 (I) 回帰係数
(II) 標準化回帰係数

	PRP mg/l		PCP mg/l		PRP mg/l	
	(I)	(II)	(I)	(II)	(I)	(II)
AS-P { $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	0.77	0.83	0.31	0.11	-0.08	-0.04
7 m -P	0.25	0.19	0.87	0.21	-0.12	-0.05
Stable-P	-0.25	-0.29	1.03	0.39	0.23	0.13
RNA-P	-0.22	-0.40	0.29	0.17	0.94	0.85
DNA-P	-1.77	-0.85	2.06	0.33	0.71	0.18
Lipid-P	2.46	0.52	-1.11	-0.08	-0.32	-0.03
Protein-P	1.70	0.43	0.09	0.01	-0.79	-0.10
Const.	0.008		-0.011		0.002	
R	0.92		0.98		0.99	

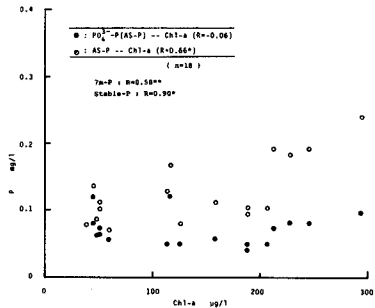


図-7 酸可溶性リンと Chl-a の関係

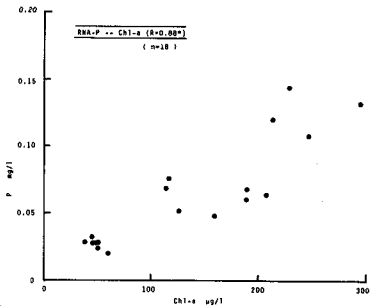


図-8 RNA-Pと Chl-a の関係

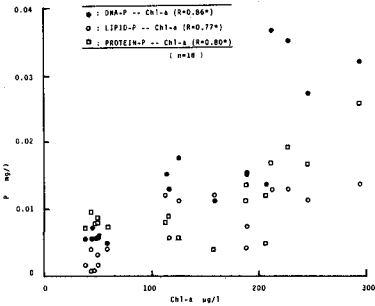


図-9 DNA-P、Lipid-P、Protein-Pと Chl-a の関係

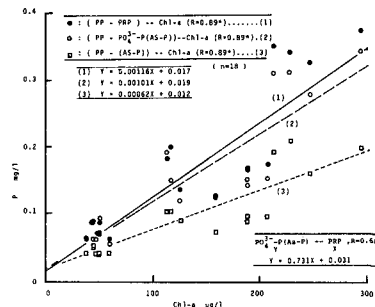


図-10 生物構成リンと Chl-a の関係

3・3 水域におけるリンの流出特性と流出機構

河川について、比流量 ($Q/A : X$) と各形態の比成分流出 ($C \cdot Q/A : Y$) の関係を図-12、13に示した。表-8には、両者の相関係数 (Log-Log) と $Y = C \cdot X^N$ 型で整理した回帰直線式を示した。これらから、全般的な傾向として、両者の相関係数が小河川、空知川水系→石狩川水系と流域面積の拡大に伴って大きくなり、流出に地域特性の少なくなるのがわかる。このことは小流域において汚濁源でのリン流出管理が重要であることを意味する一方、土壤中に含有されるリン流出の制御がかなり困難であることを意味している。N値は、PPについて石狩川 1.85、空知川 1.38、小河川 1.47でSS同様高次関係型に近い流出が認められ、DPについてもそれぞれ 1.04、0.75、1.46と希釈効果の少ないことがわかり、リンの供給量すなわち地表での貯留量は、土地利用の進んだところでは、当分の間無制限型と考えられる。形態別にみると、懸濁態ではN値が1.27～2.70で成分間に明確な差はないものの、いずれも流量の増加とともに濃度が増加するパターンを示し、溶存態では石狩川でN値がそれぞれ $N \approx 1$ でDP同様の傾向を示したが、空知川・小河川ではデータ数が少なく信頼性に問題もあるが、N値が小さく、流出に単一供給源の性格も認められる。

4 結 言

本研究では、石狩川流域を例に、自然水域におけるリンの存在状態と挙動を、供給源から停滞水域への質的变化を中心に調査・解析した。個々の現象の詳細よりも、マクロ的に全体像を記述することを目的としたが、その結果リンはPRPを中心に自然界に多量に存在することから、個々の人為汚濁源はもちろん、面的・広域的な流入制御対策の必要がわかった。また藻類増殖防止と関連し、流水系から停滞水系へのリンの移行過程の解明が重要であることも明らかとなった。この点の室内実験の結果は今後に報告したく思う。いずれにしても、環境におけるリン、についての調査・研究例が少なく、また本調査も一例であるため、今後同様なデータが各地で蓄積されることを期待したい。本研究に除し、データの分析・解析上、院生吉田寛氏、研究遂行上、那須義和教授の協力を得た。また研究費の一部は昭和54年北海道科学研究費と昭和55年北海道新聞学術文化奨励金によった。ここに記して謝意を表します。

- (1) APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1975
- (2) W.C. Schneider. J. Bio. Chem. 164, p 747, 1946

表-8 相関係数と回帰直線

$R(\text{Log-Log}), Y = CX^N : Y = \text{mg/s/km}^2, X = \text{m}^3/\text{s/km}^2$

Y X	石狩川水系				空知川水系				小 河 川			
	n	R	C	N	n	R	C	N	n	R	C	N
PP-Q	(1)30	0.92*	1145	1.85	(4)17	0.61	214	1.38	19	0.88*	198	1.47
PRP-Q	(2)30	0.79*	226	1.64	10	0.86*	7413	2.70	11	0.69*	536	2.07
PCP-Q	28	0.89*	589	2.11	10	0.68*	1671	2.05	12	0.72*	57.5	1.50
POP-Q	29	0.89*	276	1.88	10	0.59	2999	2.38	10	0.63	40.7	1.27
DP-Q	(3)30	0.83*	11.7	1.04	(5)16	0.47	3.58	0.75	19	0.82*	33.1	1.46

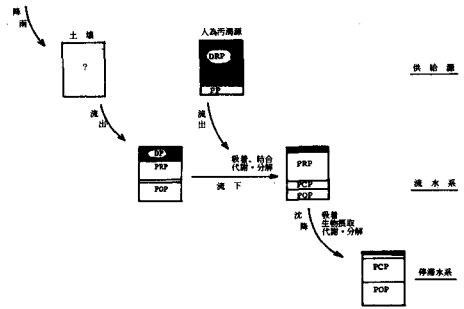


図-11 水域におけるリンの挙動

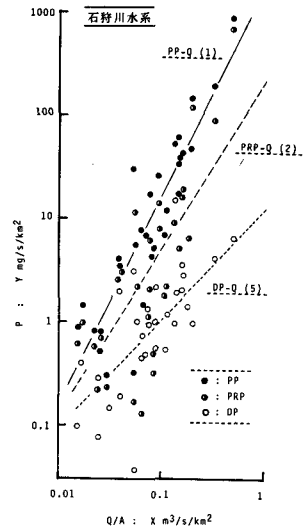


図-12 比流量と比成分流出量(1)

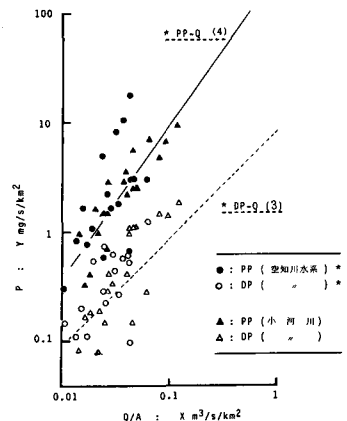


図-13 比流量と比成分流出量(2)