

# 河川増水時の懸濁物による沿岸海域への吸着態 $\text{PO}_4\text{-P}$ 負荷

田中 勝久\*

## Adsorbed $\text{PO}_4\text{-P}$ Load by Riverine Suspended Matter to the Coastal Sea during High Discharge Periods

Katsuhisa TANAKA\*

### Abstract

Phosphate desorption from the suspended matter in Ohta River water samples collected during high discharge periods was investigated under aerobic conditions using seawater. Adsorbed phosphate was also fractionated from the estuarine sediment of Hiroshima Bay and the suspended matter samples collected from the Ohta River and Fushino River.

Desorbed phosphate from the suspended matter increased with increasing salinity. This suggests that the desorption of phosphate from riverine suspended matter will proceed more extensively when transported into the sea. The suspended matter of the Ohta River released 4–12  $\mu\text{g}\cdot\text{at g}^{-1}$  of phosphate in seawater (above 10  $\mu\text{g}\cdot\text{at g}^{-1}$  during high discharge periods). On the other hand, surface sediments in the estuary released 1–4  $\mu\text{g}\cdot\text{at g}^{-1}$ . Assuming riverine suspended matter contains 10  $\mu\text{g}\cdot\text{at g}^{-1}$  of adsorbed  $\text{PO}_4\text{-P}$ , the rivers could transport some 610 ton  $\text{yr}^{-1}$  of adsorbed  $\text{PO}_4\text{-P}$  into the Hiroshima Bay during approximately 10 days of high discharge. This adsorbed  $\text{PO}_4\text{-P}$  load would reach up to 47% of the annual estimated load of phosphorus runoff.

### 1. はじめに

河川から瀬戸内海に負荷される栄養塩類のうち、懸濁物の栄養塩類の負荷については、懸濁物負荷の大部分が梅雨時期と台風時期の大出水時に集中するため、その実態は依然として不明な点が多い。

一般に、窒素は溶存態の形で流入が多く、増水時にも濃度変化は小さいが、リンは流量増大時に多量に流入し、その多くは懸濁成分の増加によっていることが明らかになりつつある (INOUE and EBISE, 1991; CHASE and SAYLES, 1980)。従って、リンの流入負荷量の把握にあたっては、増水時の観測が不可欠であると言える。さらに増水時の懸濁態リンが海域に流入した後の挙動の解明は、内湾・河口域のリン循環の解明のための重要な課題である。

増水時の懸濁物の大部分をしめる土壌物質中には、有機態リン以外にもカルシウムと結び付いたアパタイト-

P (apatite-P) と、鉄、アルミ等と結び付いた非アパタイト-P (non-apatite-P) が存在する。このうちアパタイト-P は海域で安定であり、非アパタイト-P の一部が貧酸素状態で溶出することが明らかとなっている (YAMADA and KAYAMA, 1987)。一方、土壌にはリン酸イオンの特異吸着現象 (溶液中の特定のイオンを選択的に吸着し保持する現象) が知られており、土壌環境中のリン酸イオンを土壌粒子中に固定する強い働きがある (和田, 1981)。この働きによって土壌中の非アパタイト-P には、吸着態のリン酸態リン (吸着態  $\text{PO}_4\text{-P}$ ) が含まれている。このような土壌粒子中の吸着態  $\text{PO}_4\text{-P}$  が海域へ負荷された時にはどのような挙動を示すのであろうか。

有明海筑後川河口域では、土壌物質を主成分とする懸濁物は、潮汐によって沈降・再浮上を繰り返す浮泥 (re-suspended sediment) として存在し、 $\text{PO}_4\text{-P}$  の吸着 (adsorption)・溶脱 (desorption) 現象を通じて河口域の  $\text{PO}_4\text{-P}$  濃度の変動に重要な役割を果たすとともに、吸着態  $\text{PO}_4\text{-P}$  の沖合域への輸送は  $\text{PO}_4\text{-P}$  の海域への負荷過程にも重要な役割を果たすものと推定された (TANAKA, 1988)。

1991年8月2日受理

\* 南西海区水産研究所 Nansei National Fisheries Research Institute, Ohno-cho, Saeki-gun, Hiroshima 739-04, Japan

本報告では広島湾奥部に流入する太田川と、周防灘に流入する山口県樞野川下流において採取した増水時の懸濁物からの吸着態  $PO_4\text{-P}$  の海水中での溶脱実験を行うことにより、淡水から海水へ水質変化と溶脱特性との関係を明らかにするとともに、河川懸濁物および河口域表層泥試料の形態別のリンの定量から、現場環境における吸着態  $PO_4\text{-P}$  負荷の実態を明らかにすることを旨とした。

## 2. 試料と方法

太田川および広島湾における試料採取点をFig. 1に示した。採水は太田川大芝水門直下(1990年6月15日, 8月22日)または大芝水門上流400m地点(1990年9月20日, 11月7日)および山口県樞野川百間橋(1990年6月16日)で行った。ナイロンネット(網目 $200\mu\text{m}$ )を通して採水し、大型浮遊物を除いた河川水から遠心分離( $2,800\text{rpm}$ , 遠心加速度: $1,600\times g$ )によって懸濁物を集め試料とした。

懸濁物採取時の太田川流量(建設省太田川工事事務所資料)を採取時の10日前からFig. 2に示した。降雨状況は以下のとおりである。6月15日は梅雨時の豪雨による増水初期で広島県, 山口県全般で $100\text{mm}$ 以上, 多いところで $200\text{mm}$ 以上の降雨があった。8月22日は台風14号の上陸によって広島県北部を中心に $100\text{mm}$ 以上の降雨があった。また, 9月20日は秋雨前線の停滞による増水(広島県北部で $100\text{mm}$ 以上の降雨)に続き19日に台風19号が上陸した。11月7日は晴天時である。山口県樞野川(6/16)については河川流量資料は得られていないが,

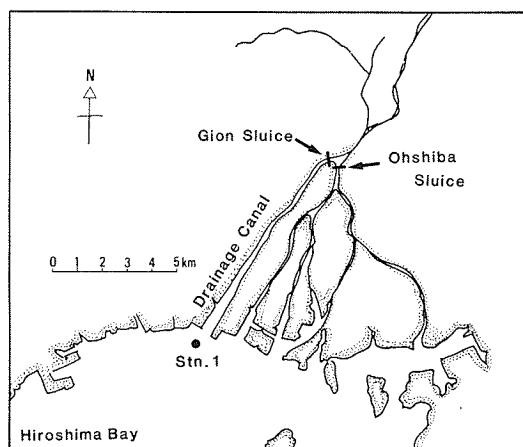


Fig. 1. Map of sampling station in the Ohta River and its estuary.

降雨の状況からみて太田川と同様の流量変化が予想され, 6月15日の増水開始から24時間程度経過したケースであると考えられる。Fig. 2からもわかるように太田川の流量は平水時には $50\text{m}^3\text{ s}^{-1}$ 前後で増水時には数 $100\text{m}^3\text{ s}^{-1}\sim 1,000\text{m}^3\text{ s}^{-1}$ に達する(30年平均流量 $78\text{m}^3\text{ s}^{-1}$ :湯浅ほか, 1987)。

また, 1990年6月19日, 7月26日, 8月27日には, 太田川放水路河口(Stn. 1)において底泥コアサンプルから表層泥(0-2 cm)を採取した。太田川においては増水時には流量の大半を太田川放水路から流し, 平水時は放水路1, その他9の割合で放出される(湯浅ほか, 1987)。

得られた懸濁物および底泥試料は凍結乾燥後, リンを含まない黒潮海水(Sal.: 34.4, PH: 8.2)との溶脱実験に用いると共に, ANDERSEN (1976)による全リンの分析およびCHNコーダー(柳本MT-3型)による有機炭素・全窒素分析に供した。溶存態  $PO_4\text{-P}$  の定量はミリポアHAフィルター(孔径 $0.45\mu\text{m}$ )でろ過したのち, STRICKLAND and PARSONS (1972)の方法に準じてTrAAcs 800(Buran Lubbe社)自動分析装置を用いて行った。

形態別のリンの分析手法は種々提案されているが, 井澤・清水(1983)は, WILLIAMS *et al.* (1976)の方法のCDB(Citrate, Dithionite, Bicarbonate)抽出によって, 非アパタイト-Pのうち嫌気状態で溶出するリン画分と好気状態で吸着・溶脱するリン画分(吸着態  $PO_4\text{-P}$ )の両画分が抽出されることを示した。このため, ここではCDB抽出性のリン(以下CDB-Pと略す)を定量した。

## 3. 結果と考察

海水または希釈海水中(Sal. 2.0, 15.0, 34.4)に増水時(8/22)の太田川懸濁物を加え(2,000ppmまたは500ppm)好気的条件下でロータリーシェイカーを用いて振とう( $230\text{rpm}$ )し,  $20^\circ\text{C}$ で溶存態  $PO_4\text{-P}$  濃度の時間変化を調べた。(Fig. 3)。

実験開始から数時間の急速な溶脱反応はすべてに共通して認められるが, Sal. 2.0の例では12時間でほぼ平衡状態に達したのに対し, Sal. 15.0, 34.4の例ではその後数日にわたるほぼ直線的な溶脱反応が存在することがわかる。しかし, 4日目以降は濃度の増加はゆるやかで, ほぼ平衡状態に達している。溶脱反応におよぼす塩分の影響は大きく, 従って, 懸濁物が河川淡水中から高塩分, 低  $PO_4\text{-P}$  濃度の河口域に輸送された場合には, 吸着態  $PO_4\text{-P}$  の溶脱が進行する。また, 最終濃度から計算し

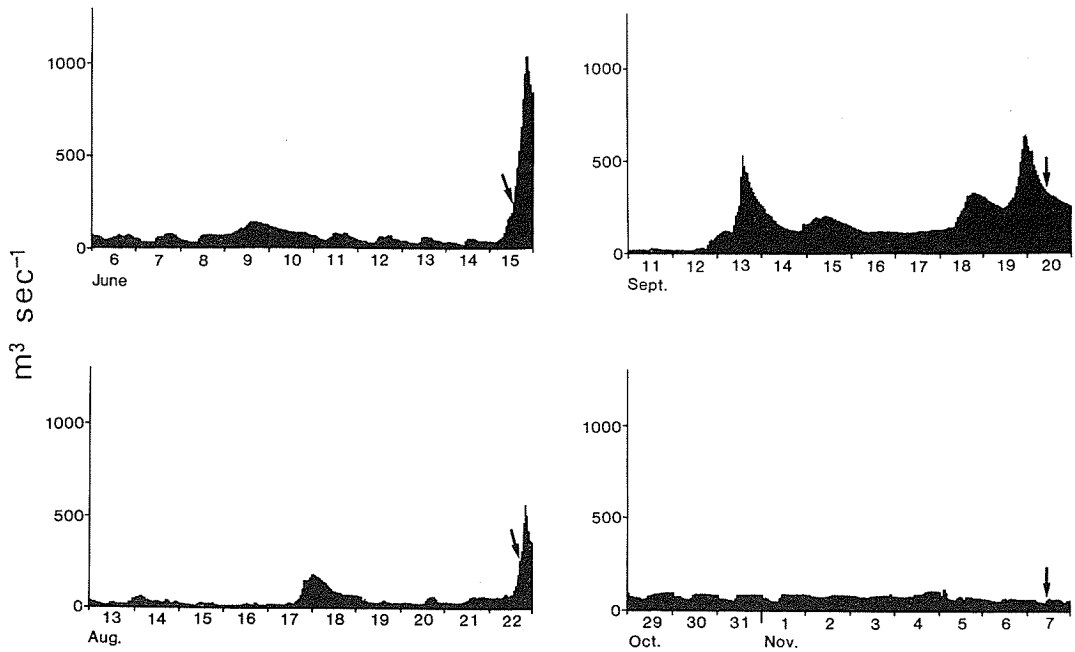


Fig. 2. Time series records of discharge ( $m^3 s^{-1}$ ) of the Ohta River for 10 days before the sampling. Arrows designate the sampling time.

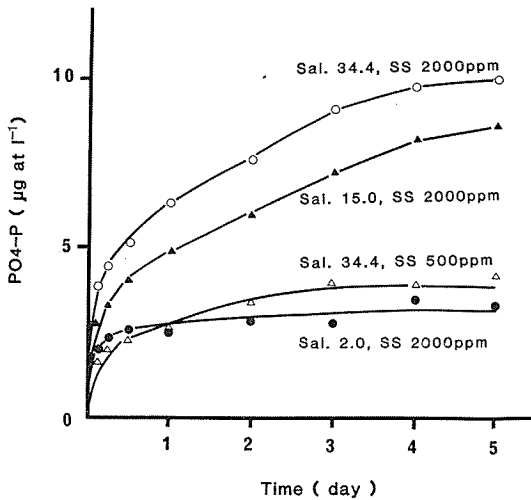


Fig. 3. Phosphate desorption at 20°C in seawater and diluted seawater from the suspended matter of the Ohta River collected during a high discharge period (22 Aug. 1990).

た海水中での5日目までの $PO_4$ -P 溶脱量は懸濁物濃度 2,000ppmの場合、約  $5 \mu g \cdot at g^{-1}$ 、懸濁物濃度 500ppm の場合、約  $7 \mu g \cdot at g^{-1}$  で懸濁物濃度によって異なる。

実際の河口域においては溶存態  $PO_4$ -P 濃度の平均値は  $1 \mu g \cdot at l^{-1}$  以下であり (伊達・星野, 1982), この実験の最終濃度よりかなり低いことから、海域においては  $PO_4$ -P の溶脱はさらに進行するものと考えられる。

このため、 $PO_4$ -P を含まない海水で懸濁物から  $PO_4$ -P を繰り返し洗い出す方法 (Fig. 4) によって、懸濁物から海水中で溶脱する  $PO_4$ -P の総量を求めた。Fig. 5 に増水時の懸濁物 (6/15) と河口表層泥 (6/19, 7/26) の実験結果の例を示した。いずれの場合も抽出回数とともに  $PO_4$ -P 濃度は減少するが、増水時の懸濁物 (6/15) と出水直後 (6/19) の表層泥では抽出回数10回目前後から  $PO_4$ -P 濃度の減少が止まった後も、 $PO_4$ -P の溶脱が微量ながら17回目まで続いた。これに対し、増水から一ヶ月以上経過した7月26日の底泥の場合、処理5回目で  $PO_4$ -P の溶脱はほとんど止まっている。これは、河川懸濁物中に数日で溶脱する画分と、10日以上にわたって徐々に溶脱する比較的難溶性の画分が存在することを示している。ここでは、抽出10回目までの溶脱総量を積算し、これを吸着態  $PO_4$ -P 量として Table 1 に示した。

河川懸濁物中の吸着態  $PO_4$ -P 量は河口底泥に比較して高く、増水初期 (6/15, 8/22) の太田川懸濁物の全

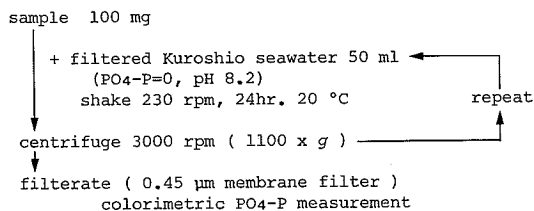


Fig. 4. Experimental procedure for determining adsorbed phosphate.

リン中に占める吸着態  $PO_4\text{-P}$  量の割合は20%以上で、吸着態  $PO_4\text{-P}$  量は  $10 \mu\text{g} \cdot \text{at g}^{-1}$  以上に達した。これは、ほぼアマゾン川の懸濁物の吸着態  $PO_4\text{-P}$  量 ( $12 \sim 17 \mu\text{g} \cdot \text{at g}^{-1}$ ) に匹敵する (CHASE and SAYLES, 1980)。しかし、増水が1週間以上続いた後の9月20日の懸濁物では、増水初期の観測例に比較して吸着態  $PO_4\text{-P}$  量はかなり低い値を示し、吸着態  $PO_4\text{-P}$  量の割合も11%に低下している。また、山口県楳野川 (6/16) の試料は6月15日に始まった増水が24時間以上続いた後の懸濁物であると考えられるが、吸着態  $PO_4\text{-P}$  量は増水直後の太田川試料より若干低い。一方、増水後のStn. 1の表層泥 (6/19) では、他の底泥採取日の例に比較して高い吸着態  $PO_4\text{-P}$  量を示しており、増水時の吸着態  $PO_4\text{-P}$  を多く含んだ懸濁物が河口付近で沈降したことを示す

ものと考えられる。

ここで示した吸着態  $PO_4\text{-P}$  には当然のことながら、懸濁物や底泥中の有機態リン起源の  $PO_4\text{-P}$  が含まれるものと考えられるが、吸着態  $PO_4\text{-P}$  量とTable 1の有機態炭素量との間には明瞭な関係はなく、塩分の違いによる  $PO_4\text{-P}$  溶脱量の大きな違い (Fig. 3) からも、そのほとんどが無機リン起源であるものと推定される。Fig. 6に懸濁物および底泥の海水による繰り返し抽出法によって求めた吸着態  $PO_4\text{-P}$  量とCDB-Pとの関係を示した。両者には切片  $5.6 \mu\text{g} \cdot \text{at g}^{-1}$  で傾きがほぼ1の直線関係が認められた。CDB-Pには好氣的条件下で吸着・溶脱するリン画分 (吸着態  $PO_4\text{-P}$ ) と、嫌気条件下で溶出するリン画分の両方を含むと考えられ (井澤・清木, 1983), 吸着態  $PO_4\text{-P}$  量の割合の高い河川懸濁物が河口域で底泥となる過程で  $PO_4\text{-P}$  を溶脱し、河口底泥ではCDB-Pのうち好気条件下で溶脱しにくい画分が残ったものと推定される。また、この様にCDB-Pが河口域の淡水側から高塩分域にかけて急激に減少する例は、STROM and BIGGS (1982) によっても報告されている。

河川から負荷された土壌物質は、一旦海底に沈降したのちも、河口域において再浮上・沈降を繰り返す浮泥として存在する (代田・田中, 1981; 平野ほか, 1984)。また、沖合で堆積物となつてからも、人為的な底泥の攪乱や、波浪・潮汐等の自然作用によって巻き上がり海水と

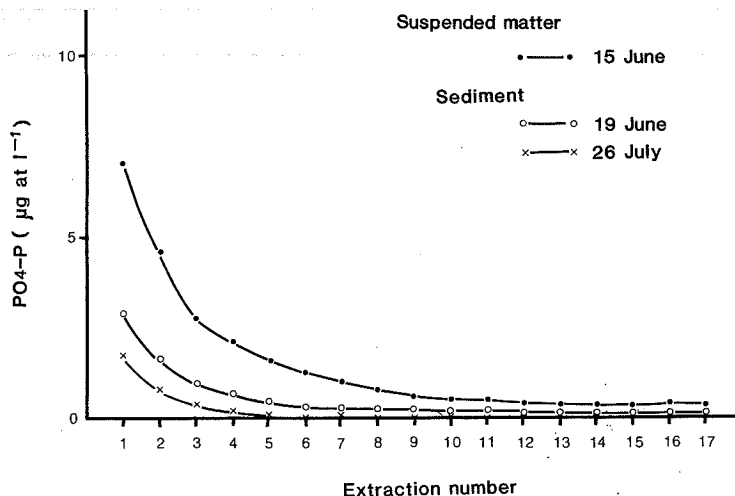


Fig. 5. Phosphate desorption from riverine suspended matter and estuarine sediments into seawater. Note that with each extraction, the fresh ( $PO_4\text{-P}=0$ ) seawater was added according to the procedure shown in Fig. 4.

Table 1. C, N, P and adsorbed  $PO_4$ -P (Ads-P) content of riverine suspended matter and surface sediments in the estuary (Stn. 1).

			Org.C (mgC g <sup>-1</sup> )	Total-N (mgN g <sup>-1</sup> )	Total-P (μg · at g <sup>-1</sup> )	Ads-P (μg · at g <sup>-1</sup> )	Ads-P (%)
Suspended matter	Ohta R.	(6/15)	38.9	2.88	54.1	11.3	20.9
	Fushino R.	(6/16)	36.5	2.95	39.2	7.1	18.1
	Ohta R.	(8/22)	33.5	2.83	56.2	12.0	21.4
	Ohta R.	(9/20)	50.2	3.59	35.7	4.0	11.2
	Ohta R.	(11/7)	61.7	5.26	51.8	8.9	17.2
Surface sediments	Stn. 1	(6/19)	32.9	2.12	26.6	4.1	15.4
	"	(7/26)	37.2	2.31	25.0	1.7	6.8
	"	(8/27)	33.3	2.35	25.9	2.5	9.6

接触する。この過程で河川から負荷された土壤粒子の吸着態  $PO_4$ -P の大部分は、最終的に海水中に放出されることになろう。一方、底泥からのリン酸塩の溶脱反応は、底層水が無酸素状態となった場合に著しく促進されることが明らかになっている(城, 1983; YAMADA and KAYAMA, 1987)。このため、CDB-P のうち好気条件下で溶脱しにくい画分についても、東京湾や大阪湾等の底層水が貧酸素化した海域では比較的急速に海水中に放出されるであろう。

星加・塩沢 (1990) によれば、洪水によってもたらさ

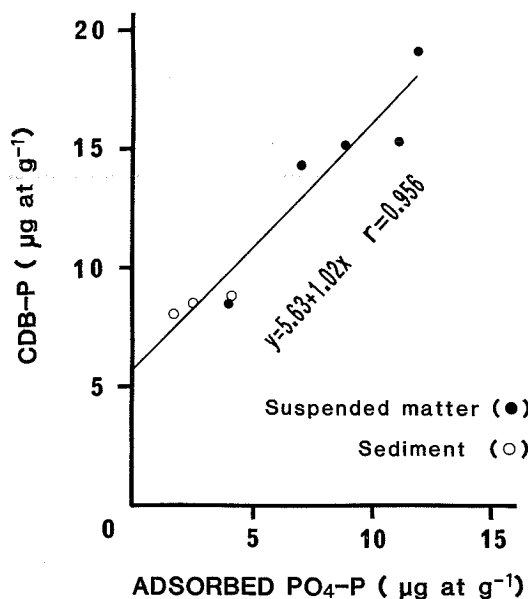


Fig. 6. Relationship between the CDB-P and adsorbed  $PO_4$ -P in riverine suspended matter and estuarine sediments.

れる懸濁物 (SS) 流入量は堆積物に移行するSSの85%に達すると推定されている。広島湾の堆積物へのSS負荷量 ( $2.3 \times 10^6$  ton yr<sup>-1</sup>) から計算すると、広島湾への洪水時のSS負荷量は  $2.0 \times 10^6$  ton yr<sup>-1</sup> となる。増水時の河川懸濁物に含まれる吸着態  $PO_4$ -P 量を  $10 \mu\text{g} \cdot \text{at} \cdot \text{g}^{-1}$  と仮定し、最終的にこれらがすべて海域に溶脱するとすれば、増水時の吸着態  $PO_4$ -P の広島湾への負荷量は約  $610$  ton yr<sup>-1</sup> となる。この値は広島湾の排出負荷原単位計算によるリン流入負荷量の推定値  $1,300$  ton yr<sup>-1</sup> ( $3.56$  ton day<sup>-1</sup>) (広島県, 1982) の47%に達する。しかし、一般には、原単位負荷量の算出にあたって降雨時流出分の評価が十分なされていないことが多く、リン負荷に対する吸着態  $PO_4$ -P の割合は実際にはこの数値より若干低いものと考えられる。

1982年から1988年の7年間の太田川流量データ(建設省河川局, 1984-1990年)によれば、日平均流量が  $300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  をこえる増水は平均年間約10日間である。また、広島県において1回の降雨あたり100mm以上の降雨は平均して年5回程度である。広島県の年間降水量は2,000mm前後であり、年間全降水量の3分の1近くは、年に5回程度の大雨時に集中することになる。さらに、洪水時に瀬戸内海に流入する河川水中の懸濁物濃度(SS濃度)は、平均的にみて平時の60倍程度増加することが見込まれる(星加・塩沢, 1990)。このように、懸濁物に吸着した  $PO_4$ -P 負荷が、年間10日間程度の出水時に集中することを考えれば、沿岸・内湾域の栄養塩環境に及ぼす影響の大きさが想像できよう。

一方、塩沢ほか(1984)は広島湾における底泥からのリンの溶出負荷量を  $400 \sim 750$  ton yr<sup>-1</sup> と推定しており、河川からの増水時の吸着態  $PO_4$ -P 負荷量はこれに匹敵するものであると言えよう。ここで示した広島湾への吸着態  $PO_4$ -P 負荷量の推定値は予期以上に大きな印象を

与えるかもしれないが、この問題を地球規模で考えた FROELICH (1988) の試算においても、全海洋に河川から負荷される吸着態の  $PO_4\text{-P}$  負荷量は、溶存態で負荷される量の 2~5 倍に達すると推定されている。

近年、山林や農耕地を守って土壌流出を防ぐ提唱がなされているが、このことは河川を通じての海域へのリン負荷を軽減する上でも意義があると思われる。今後、より正確な吸着態  $PO_4\text{-P}$  負荷量を明らかにし、負荷過程を解明することが重要な課題であるといえる。

#### 4. 要 約

広島県太田川増水時の懸濁物からの好氣的条件下での  $PO_4\text{-P}$  の溶脱過程を検討するとともに、太田川および山口県樺野川の懸濁物と太田川河口表層泥の吸着態  $PO_4\text{-P}$  を分画定量した。

河川増水時に負荷される懸濁物からの  $PO_4\text{-P}$  の放出(溶脱)は塩分の増加にともなって増加する。従って、懸濁物が淡水中から高塩分の河口域に輸送された場合には、 $PO_4\text{-P}$  の溶脱が進行する。太田川の懸濁物から海水中で溶脱する  $PO_4\text{-P}$  量(吸着態  $PO_4\text{-P}$ )は  $4\sim 12\ \mu\text{g}\cdot\text{at}\ \text{g}^{-1}$  (増水時では  $10\ \mu\text{g}\cdot\text{at}\ \text{g}^{-1}$  以上)、太田川河口の底泥では  $1\sim 4\ \mu\text{g}\cdot\text{at}\ \text{g}^{-1}$  であった。増水時の懸濁物に含まれる吸着態  $PO_4\text{-P}$  量を  $10\ \mu\text{g}\cdot\text{at}\ \text{g}^{-1}$  と仮定すれば、年間10日程度の増水時の広島湾への吸着態  $PO_4\text{-P}$  の負荷量は約610ton  $\text{yr}^{-1}$  となり、この値は原単位計算法によるリン流入負荷量の推定値に対して47%に達する。

#### 5. 謝 辞

太田川流量データの提供と、試料の採取に御便宜を頂いた建設省太田川工事事務所大芝出張所職員の皆様に厚く御礼申し上げます。また、本稿をとりまとめるにあたり、ご教示と原稿の校閲を頂いた南西海区水産研究所赤潮環境部玉井恭一博士並びに今井一郎博士に深謝申し上げます。

#### 文 献

- ANDERSEN, J. M. (1976) An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Water Res.*, **10**, 329-331.
- CHASE, E. M. and F. L. SAYLES (1980) Phosphorus in suspended sediments of the Amazon River. *Estu. Coast. Mar. Sci.*, **11**, 383-391.
- 伊達悦二・星野 響 (1982) 広島湾の物質循環機構の解明に関する研究(第2報) - 栄養塩類の季節変化について。広島県環境センター研究報告, **3**, 72-81.
- FROELICH, P. N. (1988) Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 649-668.
- 平野敏行・杉本隆成・伊藤喜代志 (1984) 太田川放水路における懸濁粒子の挙動。環境科学研究報告書, B204-R01-2, 25-38.
- 広島県 (1982) 広島湾栄養塩収支挙動調査報告書。広島県栄養塩収支検討委員会, 120pp.
- 星加 章・塩沢孝之 (1990) 瀬戸内海における重金属元素および懸濁物の収支。中工試報告, **34**, 77-87.
- INOUE, T. and S. EBISE (1991) Runoff characteristics of COD, BOD, C, N and P loadings from rivers to enclosed coastal seas. *Mar. Poll. Bull.*, **23**, 11-14.
- 井澤博文・清水 徹 (1983) 海底泥中のリンの挙動に対する CDB (Citrate, Dithionite, Bicarbonate) 抽出の評価。広島県環境センター研究報告, **5**, 44-47.
- 建設省河川局 (1984-1990) 流量年表昭和57年度版-昭和63年度版。日本河川協会。
- 城 久 (1983) 大阪湾底泥中に含まれるリンの存在形態と溶出分画。日水誌, **49**, 447-454.
- 塩沢孝之・川名吉一郎・山岡到保・星加 章・谷本照己・滝村 修 (1984) 瀬戸内海における海水中の汚染物質の分布と底質からの溶出-I。リンと窒素。中工試報告, **21**, 13-43.
- 代田昭彦・田中勝久 (1981) 有明海における懸濁物質の研究-I。筑後川懸濁粘土粒子の河口域への輸送。西水研研報, **56**, 27-38.
- STRICKLAND, J. D. H. and T. R. PARSONS (1972) A practical handbook of seawater analysis. 2nd ed. *Bull. Fish. Res. Bd. Canada*, **167**, 310pp.
- STROM, R. N. and R. B. BIGGS (1982) Phosphorus distribution in sediments of the Delaware River Estuary. *Estuaries*, **5**, 95-101.
- TANAKA, K. (1988) Phosphate adsorption and desorption by the sediment in the Chikugo River estuary, Japan. *Bull. Seikai Reg. Fish. Res. Lab.*, **66**, 1-12.
- 和田光史 (1981) 土壌粘土によるイオンの交換吸着反応。土壌の吸着現象(日本土壌肥料学会編), 博友社, 東京, 5-57.
- WILLIAMS, J. D. H., J.-M. JAQUET and R. H. THOMAS (1976) Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Board Can.*, **33**, 413-429.
- YAMADA, H. and M. KAYAMA (1987) Distribution and dissolution of several forms of phosphorus in coastal marine sediments. *Oceanol. Acta*, **10**, 311-321.
- 湯浅一郎・上島英機・宝田盛康・橋本秀資 (1987) 太田川感潮域の水質変動。中工試報告, **29**, 1-13.