



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	河川水中懸濁物質と流域土壌の連続抽出法による分画とその特性
Author(s)	井上, 隆信; 中野, 亮平; 松井, 佳彦 他
Description	第12回衛生工学シンポジウム (平成16年11月4日 (木) -5日 (金) 北海道大学クラーク会館) . 一般セッション . 2 水環境 . 2-2
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 12, 61-64
Issue Date	2004-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/1230
Type	departmental bulletin paper
File Information	2-2_p61-64.pdf



2-2 河川水中懸濁物質と流域土壌の連続抽出法による分画とその特性

○井上隆信（豊橋技術科学大学）、中野亮平、松井佳彦、松下 拓（岐阜大学）
山田俊郎（豊橋技術科学大学）

1. はじめに

面源からの栄養塩の流出負荷に関しては、降雨に伴う流量増大時に窒素・リンの流出負荷量が増加すること、特にリンでは懸濁態リンの流出負荷が大きいことがわかってきている¹⁾。このため、降雨時に多量に流出する懸濁物質が、下流域のダム湖や天然湖沼での藻類増殖に用いられる栄養塩の供給源となり得るかは重要である。懸濁態リンの一部は藻類に利用可能であることは理解されるようになってきている^{2),3)}が、その詳細については不明な部分が多い。このため、長良川流域の河川において晴天時と降雨時に採取した河川水中懸濁態物質と流域土壌中のリンを形態別に分画し、各分画成分の比率や由来について検討を行った。

2. 研究方法

2.1 調査方法

調査は平 2003 年 9 月 10 日と 11 月 11 日、2004 年 1 月 6 日の 3 回、図-1 に示した長良川の上流・下流およびその支川である武儀川、津保川、伊自良川、糸貫川を対象として実施した。長良川上流では山崎大橋、下流では長良川大橋、支川ではそれぞれ長良川に合流する直前の地点である千疋橋、小金田橋、寺田橋、苗田橋で採水した。

2003 年 12 月 12 日と 2004 年 1 月 5 日の 2 回、図-1 に示した武儀川流域、津保川流域、伊自良川流域の 3 河川の流域で、森林土壌と水田土壌を採取した。

2.2 懸濁態リン分析方法

懸濁態リンは、連続抽出法を用いて分画した。連続抽出法は土壌や底質の分析で用いられている⁴⁾⁻⁶⁾が、本研究では、Pacini らの方法⁷⁾を用いて河川水中懸濁物質に適用した。表-1 に示すように、試水を GF/F を用いてろ過し、ろ紙上の懸濁物質を 1M 塩化アンモニウム溶液、0.11M BD 溶液（炭酸水素ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム混合水溶液）、1M 水酸化ナトリウム溶液、0.5M 塩酸溶液を用いて順次振とう抽出し、最後に過硫酸カリウム分解を行い全リンの分析を行った。それぞれの抽出溶液についてリン酸態リン濃度を定量するとともに、過硫酸カリウム分解後のリン濃度も測定した。リンの分析はアスコルビン酸還元モリブデンブルー法で行ったが、BD 抽出液は抽出試薬による還元反応の阻害があったためイソブチルアルコール抽出塩化スズ還元モリブデンブルー法により定量した。また、BD 抽出液の過硫酸カリウム分解後のリンの定量については様々な方法を検討したが、妨害物質の存在により定量ができなかった。そのため本研究では、全部で 8 つの成分に分画を行った。本分析法による抽出率は全懸濁態リンに対して 70% 以上であった。この方法では生物に利用されやすいリンから順次抽出することが可能である。

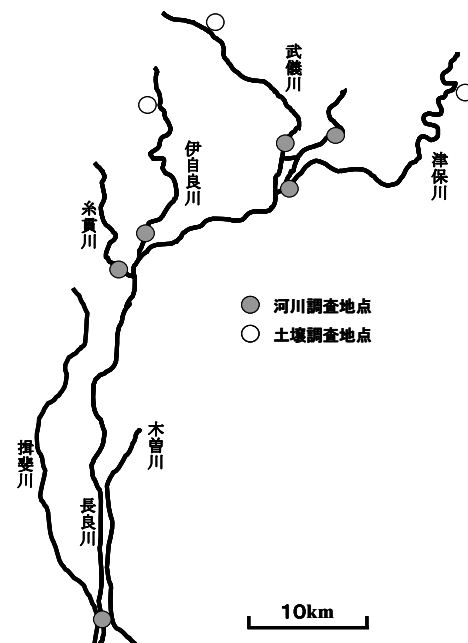


図-1 調査流域

表-2には、自然界に存在する懸濁態リンの形態を示したが、本研究で用いた各抽出分画とリンの形態との対応は以下のようになっている。土壌、岩石鉱物相を起源とするものとしてはリン酸がカルシウムと結合したアパタイトがある。アパタイトは、生物の骨の主成分としてよく知られているが、岩石鉱物としても自然界に存在する。また、リン酸は鉄やマンガン、アルミニウムなどと結合しやすくストレンジャイト、バリスカイトなどとしても多く自然界に存在し、本抽出法ではBD-SRPやNaOH-SRP、HCl-SRPとして抽出される。このBD-SRPやNaOH-SRP、HCl-SRPは主に無機リン化合物を抽出し、BD-SRP、NaOH-SRPは岩石鉱物相起源に限らず、農地で施用される無機化学肥料の成分なども抽出する。また、リンは自然界において吸着、脱離を繰り返しており、粘土やシルトなどに吸着するほか、金属水酸化物などに吸蔵されているものもある。吸着されているリンは本法ではNH₄Cl-SRP、NH₄Cl-NRPとして抽出される。懸濁

態リンは無機態のものだけでなく有機態としても存在し、動物の発育に必要とされるイノシトールと結合しリン脂質を構成したり、タンパク質にも含まれる。植物体の発育にもリンは欠かせず植物体内にはリン貯蔵物質であるフィチン（イノシトール六リン酸エステルMn、Ca塩）として多く存在しており、植物遺体、動物の遺骸、デトリタス、また有機態ではないが骨成分などとして存在する。有機態リンは、本法ではBD-NRP、NaOH-NRP、HCl-NRP、最終段階の過硫酸カリウム分解で抽出される。骨成分のリンなどのアパタイトは無機起源のものと同様にHCl-SRPで抽出される。また、NaOH-NRPにはフミン酸の一部を構成するリンなども抽出される。

3. 結果および考察

9月10日は岐阜地方気象台で6時～8時に46mmの降雨が観測され糸貫川、津保川では水位は上昇していたが、長良川上流域の八幡では7時～10時に27mmと降雨量が少なかったため、長良川の山崎大橋、長良川大橋では水位の上昇はみられなかった。11月11日は降雨時に採水を行ったが、11月9～11日の間の降水量は八幡で50mm、岐阜で51mmであった。1月6日は晴天時に採水

表-1 リンの連続抽出法

抽出試薬、順序	SRP : 過硫酸カリウム分解前	NRP : 過硫酸カリウム分解後
① NH ₄ Cl	反応性の高い吸着リン	反応性の低い吸着リン
② Bicarbonate and Dithionate (BD)	Fe, Mn 結合無機リン	—————
③ NaOH	塩基可溶性無機リン	有機態リン
④ HCl	Ca結合無機リン	反応性の低い有機リン
⑤ 過硫酸カリウム分解	—————	抽出不可能なリン

表-2 自然界に存在する件濁態リンの形態

土壌、岩石鉱物相	アパタイト ストレンジャイト ブルッシャイト バリスカイト	Ca(PO ₄) ₆ (OH, F, Cl) FePO ₄ ·H ₂ O CaHPO ₄ ·H ₂ O AlPO ₄ ·2H ₂ O
吸着物質、その他	粘土-リン酸塩 金属水酸化物-リン酸 粘土-有機リン酸塩 その他	Si ₂ O ₅ Al ₂ (OH) ₄ ·PO ₄ など Fe(OH) _x (PO ₄) _{1-x/3} Si ₂ O ₅ Al ₂ (OH) ₄ ·ROP
不溶性有機リン	細菌細胞物質 プランクトン物質 植物遺体 タンパク質 その他 ヘキサリン酸イノシトール、フィチン リン脂質、リン蛋白、核酸 など	

を行った。

図-2には糸貫川・伊自良川のSS濃度とSSあたりのリンの量を、図-3には調査した6地点のSS濃度ごとの懸濁態リンの組成比と森林土壌・水田土壌・藻類の懸濁態リンの組成比を示した。森林土壌・水田土壌の乾燥土壌1gあたりのリンの含量は1.0~1.5mg-P/gであり、藻類ではSSあたりのリンの量は5.8mg-P/gであった。河川懸濁物質はSS濃度が増加するとSSあたりのリンの量が減少した。これは河川流量が増加する降雨時には、

多くの土壌が流域から流入しSS濃度が増えるが、流入した土壌のSSあたりのリンの量が低いいため、SS濃度が増加するとSSあたりのリンの量が減少したものと考えられる。特に、汚濁が進んでいる糸貫川でその傾向が顕著であり、低流量時の糸貫川ではリンの含有比率が非常に高い値であった。

河川水中懸濁態リンは、Fe, Mn 無機態リン(BD-SRP)、塩基可溶性無機態リン(NaOH-SRP)、有機態リン(NaOH-NRP)が主な形態であった。SS濃度が低い場合は、Fe, Mn 無機態リンの比率が高かったが、SS濃度が高い場合は、Fe, Mn 無機態リンの比率が減少し、塩基可溶性無機態リン、有機態リンの比率が増加した。また、脱離しやすい吸着リン(NH₄Cl-SRP)、脱離しにくい吸着リン(NH₄Cl-NRP)も、SS濃度が低い場合が高い場合に比べて、組成比率が大きくなった。長良川上流と下流では、SS濃度の高いときに採水できなかったため、明確な傾向は見られなかった。

森林土壌と水田土壌では懸濁態リンの組成比に明確な違いが見られた。森林土壌では塩基可溶性無機態リンと有機態リンの比率が高いのに対して、水田土壌ではFe, Mn 結合無機態リンの割合が高くなった。肥料に含まれるリンはFe, Mn 結合無機態リンとして抽出される比率が高いことから、肥料由来のリンが多く含まれるためにFe, Mn 結合無機態リンの比率が高くなったものと考えられる。藻類は脱離しやすい吸着リンと脱離しにくい吸着リン、Fe, Mn 結合無機態リンの割合が高く、これらが主成分であった。

河川水中懸濁物中の組成比と森林土壌、水田土壌、藻類の組成比を比較すると、河川水中懸濁物質はSS濃度が低いときには藻類の比率に近い値になった。低流量時のSS濃度が低い場合は、藻類等生物由来の懸濁物質が河川懸濁物質の主要な成分であると考えられた。これに対して、降雨に伴う流量増大時のSS濃度の高いときの比率は、森林土壌の比率に近くなり、降雨時に流出する懸濁物質は、主に森林から流出しているものと考えられた。河川周囲には水田地帯が広がっているものの、森林面積の比率が高いこと、平地に位置するため、降雨時にも森林土壌に比べて流出しにくいことから、水田土壌の影響が見られなかった。

4. おわりに

連続抽出法によるリンの形態別分画を、SS濃度の異なる河川水中懸濁物質、流域土壌、藻類に適用したが、それぞれで特徴が見られた。このリンの形態別分画を用いることで、河川流出懸濁態リンの流出源別比率を求めることが可能になると考えられる。また、藻類利用可能態リンとの対応がとれれば、富栄養化に寄与するリンの主要な流出源を求めるための有効な手段になると考えている。

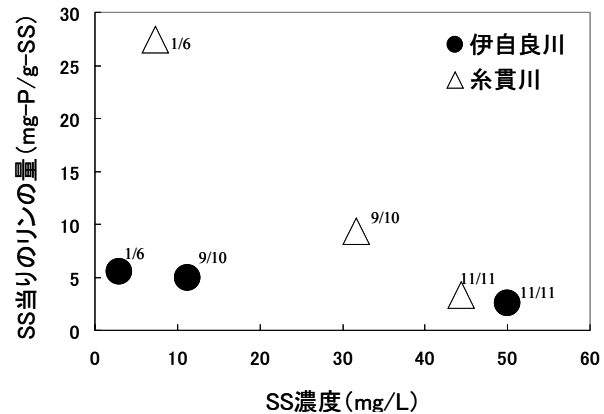


図-2 SS濃度とSS当りのリンの量

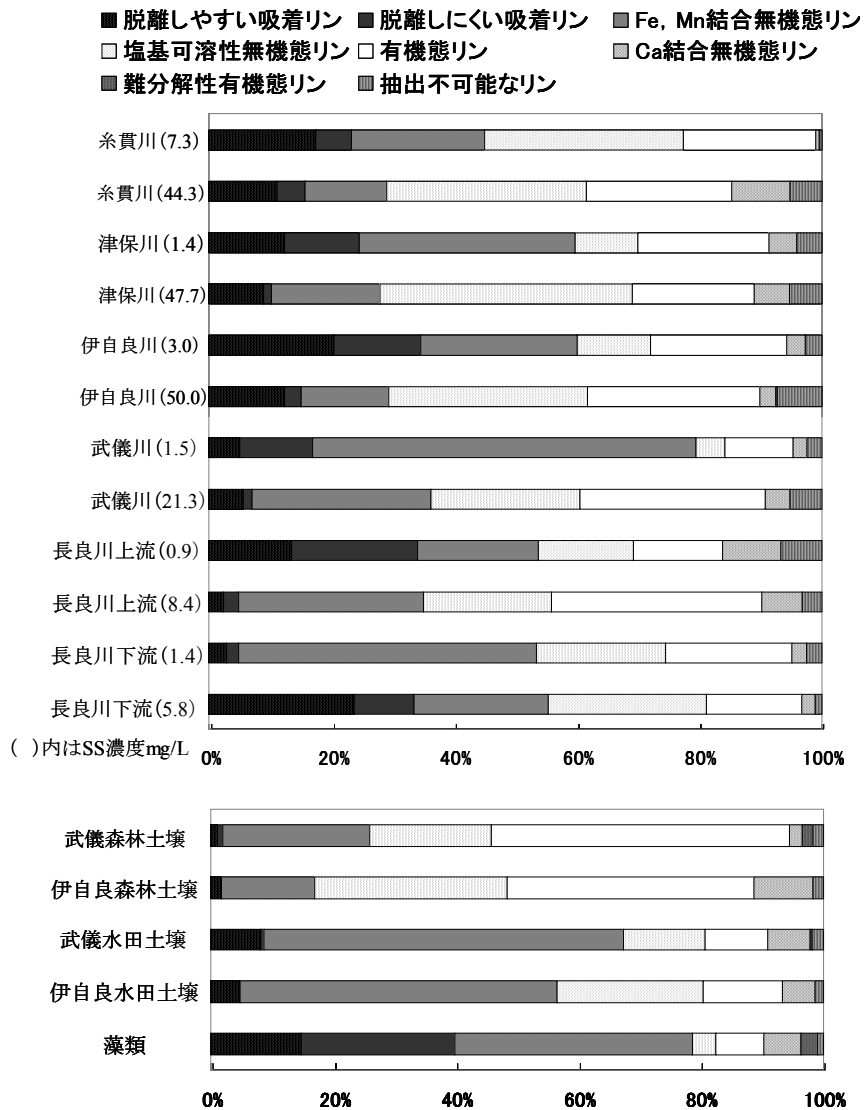


図-3 河川懸濁物質、土壌、藻類中のリンの組成比

引用文献

- 1) Inoue, T. and Ebise, S. (1991) Runoff characteristics of COD, BOD, C, N and P loadings from rivers to enclosed coastal seas, *Marine Pollution Bulletin*, 23, 11-14.
- 2) 橋治国, 森口明彦, 井上隆信, 今岡孝之(1986)藻類増殖能力の推定に関する一考察(Ⅱ)-自然河川水中の懸濁態栄養塩による藻類増殖効果-, *衛生工学研究論文集*, 22, 151-161.
- 3) 大久保卓也(1996)懸濁態リンの生物利用可能性, *用水と廃水*, 38, 228-240.
- 4) Groot, C.J. and Golterman, H.L. (1990) Sequential fractionation of sediment phosphate, *Hydrobiologia*, 192, 143-148.
- 5) Ruttenberg, K.C. (1992) Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediment, *Limnology and Oceanography*, 37, 1460-1482.
- 6) Mechael, R.P. and Martin, T.A. (1997) sasonal variability in phosphorus speciation and deposition in a calcareous, eutrophic lake, *Marine Geology*, 139, 47-59.
- 7) Pacini, N. and Gachter, R. (1999) Speciation of riverine particulate phosphorus during rain events, *Biogeochemistry*, 47, 87-109.