

## 沿岸・河口域のリン循環過程におよぼす土壤物質の影響

田 中 勝 久

### **Effects of Soil Loading on the Phosphorus Cycle in Estuarine and Coastal Marine Environments**

Katsuhisa Tanaka\*

It is well known that phosphorus is an important component in the eutrophication of coastal marine environments and the major source of phosphorus are from the input of rivers and from the release from coastal sea sediments. However, little is known about the nature of phosphorus in riverine suspended matter and in the sediments and their behavior in estuarine and coastal marine environments. The release of phosphorus from sediments under anaerobic conditions in eutrophic coastal waters has been investigated experimentally in order to explain the origin of the eluted phosphate. The results indicate that the origin is inorganic phosphorus rather than organic phosphorus. Terrestrial soil substances contain a large amount of inorganic phosphorus together with organic phosphorus. Therefore, the origin of inorganic phosphorus in sediments and its loading process can not be clearly understood without further information on riverine suspended matter.

In this study, phosphorus in riverine suspended matter was investigated for its chemical nature and its behavior in coastal marine environments. Phosphorus both in the suspended matter and in coastal marine sediments was divided into four forms: CDB-P (citrate-dithionite-bicarbonate extractable phosphorus), NaOH-P (1N-NaOH extractable phosphorus), HCl-P (1N-HCl extractable phosphorus), and organic phosphorus (Org-P), following the fractionation scheme of Williams *et al.* (1976a). Adsorbed phosphate (Ads-P) which desorbs rapidly in sea water was also measured by the seawater extraction technique. The results obtained are summarized below:

(1) Phosphate desorption and forms of phosphorus were investigated in the suspended matter of the Ohta river and surface sediments in its estuary. Desorbed phosphate from the suspended matter increased with increasing salinity. This suggests that the desorption of phosphate will occur more extensively when the riverine suspended matter reach the sea. In the suspended matter, CDB-P was the major constituent, in which more than 50% was Ads-P. Concentrations of CDB-P were higher in the suspended matter than the surface sediments on the river mouth and Ads-P decreased markedly during the deposition of suspended matter to the sediments. These results indicate that the origin of CDB-P in the sediments is of riverine suspended matter during high discharge periods, and that desorption of Ads-P takes place during the deposition of the suspended matter to the sediments.

(2) Field observations and laboratory experiments were made to examine phosphate buffering capacity of suspended sediments in the turbid Chikugo River Estuary. Maximum

adsorption and minimum desorption was found in the range of salinity 1.7–3.4. Desorption of phosphate increased and adsorption decreased with increasing pH. The equilibrium phosphate concentrations (EPC) of the suspended sediments in diluted sea water were lower than in sea water. EPC in the low salinity range coincided with the maintained phosphate concentration in the low salinity turbid region of the estuary. From these results the behavior of phosphate in the estuary can be summarized as follows. First, dissolved phosphate is removed by mutual flocculation with colloidal soil substances in area of the extremely low salinity region. Secondly, the phosphate concentration is buffered by suspended sediments in the turbid water in the low salinity region. Finally, desorption of phosphate takes place with the increase of the EPC in the high salinity and low turbidity region.

(3) The process of soil runoff into Hiroshima Bay from the Ohta River and the composition of phosphorus forms in several major rivers in Japan during periods of high water discharge were investigated. In the Ohta River, most of the soil runoff occurs by terrestrial soil erosion resulting from heavy rainfall over only several days in a year. In Hiroshima Bay, the load of CDB-P during these periods reach up to 68% of the annual estimated load of phosphorus runoff, in which Ads-P comprises more than 50% on average. In several major rivers in Japan, 25 to 56% of the phosphorus in the suspended matter during these periods is CDB-P, suggesting that the CDB-P load equals or exceeds that of Org-P.

(4) A comparison of the distribution of phosphorus forms in surface sediments between Hiroshima Bay, Osaka Bay and Beppu Bay was made in order to investigate the effects of phosphorus loading by soil substances and its role in the phosphorus cycle in each bay. In the sediment of the inner Hiroshima Bay, the major source of CDB-P was suspended matter in the runoff of Ohta River. Imported CDB-P was stored in the estuarine sediments after the desorption of Ads-P with increasing salinity. The remainder of CDB-P, reductant soluble phosphate (Red-P), decreased during its dispersion into the bay. In the offshore area, the liberation of phosphate from the sediments occurs mainly by the decomposition of Org-P. This phosphate is re-adsorbed onto the surface sediments from the pore-water under anaerobic conditions. In Osaka Bay, only the concentration of CDB-P decreased markedly in the anaerobic estuary, showing that the liberation of phosphate from the sediments is dependent on the dissolution of CDB-P originating from riverine suspended matter under the anaerobic condition. In the anoxic bottom water area of Beppu Bay, the concentration of CDB-P in the surface sediments was also low compared with the aerobic estuarine sediments. In general, the concentration of NaOH-P decreased gradually from the estuary to the offshore area with the decrease of mud content of the sediment and did not change with the dissolved oxygen concentration. The concentration of HCl-P was higher in fine sand sediments.

From the results of this study, it is confirmed that the runoff of soil substances plays an important role in the phosphorus cycle in the coastal marine environments through the desorption of Ads-P in sea water and dissolution of Red-P under anaerobic conditions.

**Key words:** sediments, suspended matter, estuary, soil erosion, phosphorus loadings, phosphate adsorption, phosphorus forms

## 目次

第Ⅰ章	序論	75
第Ⅱ章	懸濁土壌物質、底泥中の形態別リンの分別と吸着態リン酸の定量	77
第Ⅲ章	沿岸・河口域における土壌吸着態リン酸の挙動	83
第1節	河口・干潟域における土壌物質の挙動と溶存リン酸分布	83
第2節	河口域の土壌物質による溶存リン酸濃度の吸着平衡作用	86
第Ⅳ章	河川からの懸濁態リン負荷の実態	90
第Ⅴ章	内湾域表層泥中の形態別リン組成と無機態リン循環	98
第1節	広島湾湾奥部表層泥の形態別リン組成	99
第2節	大阪湾表層泥の形態別リン組成	103
第3節	別府湾表層泥の形態別リン組成	108
第Ⅵ章	総括	112
謝辞		115
文献		116

## 第Ⅰ章 序論

赤潮による漁業被害は依然として多発している。近年の瀬戸内海における赤潮発生件数は年間100~200件で、ピーク時の299件(1976年)からは減少しているが、より広域的かつ継続的に発生する傾向にある(代田 1990)。赤潮の頻発する海域では植物プランクトン生産のかなりの部分が特定の赤潮プランクトン種の発生によって占められているものと考えられる。赤潮プランクトンの死滅後の海底への沈降は、陸上から負荷された有機物とともに底泥環境の悪化(貧酸素化)をもたらしている(湯浅 1990)。このため、赤潮の頻発する海域では、赤潮による被害は直接的な魚類の斃死現象のみならず、貧酸素水塊の発生によるベントス群集の死滅、

多様性の低下など、生態系そのものが大きな影響を受けている(玉井 1990)。

沿岸域における赤潮の発生は、栄養塩類の陸上および底泥からの供給過程と密接なつながりを持っている。河川から海洋に負荷される栄養塩のうち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、その多くは土壌物質を主成分とする懸濁物質に含まれるリンの負荷によっていることが明らかになりつつある(Chase and Sayles 1980, Matsukawa and Suzuki 1985, Inoue and Ebise 1991)。河川から海域への土壌物質の負荷は河川の増水時に集中し、ひとたび豪雨が発生し、鉄砲水的な河川流量の激増が起こると非常に高濃度の土壌物質が懸濁物として河川から海に運ばれることになる。瀬戸内海に流入する河川の場合、洪水時の懸濁土壌物質濃度は平均的にみて平水時の60倍程度に達すると見積もられている(星加・塩沢 1990)。

このような豪雨時のリン負荷の集中は負荷される栄養塩の窒素とリンのバランス(N:P比)の点でもある種の植物プランクトンの増殖に好適な条件を作り出すものと考えられ(Matsukawa and Suzuki 1985)、リンの集中的な負荷によるN:P比の低下が、大規模な赤潮の被害をもたらす渦鞭毛藻類(*Gymnodinium nagasakiense*)の増殖に影響をおよぼすことが指摘されている(山口 1993)。

河川増水時の懸濁物の主体は陸上起源の土壌物質であり、土壌物質中のリンの存在形態としては有機態リンとともに種々の形態の無機態リンが大きな割合で含まれることが特徴的である。土壌中の無機態リンは、Caと結合したアパタイトリン(apatite-P:リン灰石)と鉄やアルミニウムと結びついた非アパタイトリン(non-apatite-P)に分けられる(Williams *et al.* 1976a)。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吸着(adsorption)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リンには吸着態のリン酸が含まれている。土壌物質に

吸着されたリン酸イオンは、環境水中の溶存リン酸イオン濃度が平衡濃度以下に低下すると再び環境水中に放出され（溶脱反応：desorption）、反対に環境水中の溶存リン酸イオン濃度が平衡濃度以上に上昇すると溶存リン酸イオンを吸着し、環境中の溶存リン酸濃度の変化を緩和する働きを行う。このような土壤物質の持つ溶存リン酸濃度の緩衝作用は河口域のリン酸濃度の非保存的分布の原因と考えられ（Liss 1976）、河口域のリン酸濃度を植物プランクトンの生産維持に十分なレベルに保つ働きがあるとされている（Pomeroy *et al.* 1965）。河川の懸濁土壤物質の吸着態リン酸濃度の実測例はほとんどなく、その定量法についても検討される必要があるが、キレート物質（NTA: nitrilotriacetic acid）を用いた抽出法による南米アマゾン川懸濁物の例では、吸着態リン酸濃度は  $12\sim 17\ \mu\text{mol/g}$ （平均  $15.0\ \mu\text{mol/g}$ ）に達しており（Chase and Sayles 1980）、懸濁土壤物質中の無機態リンの中でもかなりの割合を占めているものと考えられる。

農耕地からの土壤流出にともなうリン負荷については、水田からの土壤流出量が少ないことから従来はあまり大きな問題とされていなかった。我が国の畑土壌の約50%は火山灰土壌であり、この土壌はリン酸肥料を大量に必要とする。これは土壌に施用されたリン肥料の大部分が吸着態リン酸等の非アパタイトリンとして蓄積されるためであり、全国的にみても化学肥料の施肥による農耕地土壌中のリンの蓄積傾向は明らかである（農林水産技術会議 1991）。しかし、リンの作物に対する過剰障害が出にくいために、農耕地土壌中にリンがかなり蓄積されている場合にも従来通りの施肥が続けられる場合が多い。土壌に無計画に過剰のリンが投入されれば土壌無機リンの流入を通じて内湾の富栄養化を促進する恐れがあり、農耕地土壌中のリン含量を適正なレベルに制御することが望まれている（南條 1989）。

近年の休耕地面積の増加による農地の荒廃にともなう農耕地からの流出土壌の増加と、排水水質規制の強化による都市排水からのリン負荷の低下により、相対的に流出土壌のリン負荷源

としての重要性が増しつつあるものと思われる。また、1987年6月「総合保養地整備法」、通称「リゾート法」の施行を契機に、山林農耕地地域の乱開発とも言える状況が日本各地で進行した。これは水産業にとっても広範囲な沿岸環境の破壊による直接的な影響を生み出し問題となっているが、一方では、陸上の大規模開発によって海域への土壤物質の流出の増加をもたらしている。開発や休耕地化による荒廃地からの土壌の年間浸食量は、林地や草地に比較して150倍にも達し、大量の肥沃な表土が河川に流出している（眞弓 1991）。これは単純に計算すれば国土の1%が開発により荒廃すれば土壌の浸食量は2.5倍になることを示している。

陸地の開発による土壌流出の問題は、熱帯域でも最も重大な海洋問題のひとつとなっており、流出土壌の河口や湾への堆積、サンゴ礁への影響などが問題とされている。内陸部の開発の結果マングローブ河口域に流入する大量の懸濁土壌物質はマングローブ林に堆積しマングローブを枯死させる。さらに、近年のマングローブ林の伐採の進行の結果、汽水域の土壌貯留機能は著しく失われ、大雨にともなって開発地域から浸食され河川に運ばれる大量の懸濁土壌物質は、周辺の藻場やサンゴ礁に直接流出している。サンゴ礁生態系は、栄養塩濃度から見れば外洋域と同様に貧栄養な環境であり、栄養塩負荷の影響を非常に受けやすい。しかも、リンは窒素と異なり固定により大気から取り込まれないため、サンゴ礁における1次生産の制限要因となっている場合が多いものと考えられている（山室 1991, Bell 1991）。従って、土壌流出によるリン負荷の問題は、熱帯沿岸域の富栄養化の面でも重大であると考えられ、陸上開発の沿岸環境におよぼす地球規模の問題として位置付ける必要がある。

河川からの増水時に見られる土壌流出による濁りが、魚類の逃避行動におよぼす影響や赤土流出によるサンゴの死滅など、懸濁土壌物質の生物におよぼす直接的な影響についてはすでに多くの研究報告が発表されているが（田代 1989, 渡久山 1991）、河川からの懸濁土壌物質の負荷過程やその吸着態リン酸量や形態別リン

組成、また、負荷された無機懸濁態リンの海域における挙動について報告された例は少ない。また、リンの河川負荷過程を論じた報告のほとんどはリンを溶存態と懸濁態のみに区分し、その負荷量を論じたものに限られてきた。このように、河川増水時に負荷される懸濁土壌物質の化学組成に関しては、その重要性が指摘されているにもかかわらず、採集の困難さのゆえにまとまった研究はほとんどない状況にある。

一方、もう1つの重要な供給源である富栄養化した内湾域底泥からのリンの溶出過程に関しては、貧酸素化の進行にともなう底層水中の著しい溶存リン酸濃度の増大が観測されている。これが降雨後の栄養塩負荷とともに赤潮発生原因のひとつとして大きく採り上げられるようになり(柳田 1976)、湖沼、沿岸海域底泥からのリン溶出メカニズムの究明が室内実験を中心に進められた。その結果、貧酸素環境下では有機態リンよりむしろ無機態リンが溶出源であり、このうちアパタイトリンは安定であるがリン酸鉄や吸着態リン酸を主体とする非アパタイトリンの一部が貧酸素状態で溶出することが明らかになった(Ishio and Kondo 1980, Hosomi *et al.* 1982, 城 1983, 井澤・清木 1983, Yamada and Kayama 1987)。しかしながら、底泥からのリン酸の溶出源である非アパタイトリンの起源やその負荷過程の解明は、すでにのべたように無機態リンを大量に含む河川増水時に負荷される懸濁土壌物質の特性の解明なしには不可能である。

これらの点をふまえ、本研究では河川増水時に負荷される懸濁土壌物質の形態別リン組成とその負荷過程を解明し、海域に負荷された土壌物質中の無機態リンが海域でどのような挙動をするのかを明らかにしようとした。第Ⅰ章の序論に続き、第Ⅱ章では増水時の懸濁土壌物質、海底泥の形態別リンの定量法について述べ、特に分析法の確立していない吸着態リン酸の定量法を検討するとともに、増水時の懸濁土壌物質と河口域底泥のリン組成から増水時の懸濁無機態リン負荷の沿岸域への影響を検討した。第Ⅲ章では、吸着態リン酸の海域での挙動とその生物生産過程への影響を解明するために有明海筑

後川河口域における現場調査と室内実験をもとに、懸濁土壌物質のリン酸の吸着・溶脱作用が河口・干潟域のリン循環におよぼす影響を考察した。第Ⅳ章では、広島湾とその湾奥部に流入する太田川をモデルとして、土壌物質の河川からの流入過程の実態を解明し、さらに、日本の主要数河川から増水時に採取した懸濁土壌物質の形態別リン組成を明らかにすることによってリン負荷源としての懸濁土壌物質による無機態リン負荷の重要性を検証した。さらに第Ⅴ章では、瀬戸内海の代表的な赤潮多発内湾域である広島湾、大阪湾、別府湾の表層泥中の形態別リン組成とその分布から、現場環境中での河川から沿岸域底泥に至る土壌無機態リンの負荷、循環過程を明らかにしようとした。

## 第Ⅱ章 懸濁土壌物質、底泥中の形態別リンの分別と吸着態リン酸の定量法

海底、湖沼底泥の無機態リンの存在形態については、土壤化学の分野から発展した形態別定量法を用いた試みがなされてきた。井澤・清木(1983)は、Chang and Jackson(1957)の方法を改良したWilliams *et al.*(1976a)の方法を海底泥に適用し、CDB(Citrate, Dithionite, Bicarbonate)抽出によって、非アパタイトリン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(吸着態リン酸)の両画分が抽出されることを示し、海域で循環可能なリン(溶出性リン)がCDB-Pにあたることを明らかにした。このWilliams *et al.*(1976a)の方法(Fig. 2-1)では、まず底泥乾燥試料をクエン酸・重炭酸緩衝液中で強い還元剤である亜ジチオン酸と反応させ非アパタイトリンのうち主に鉄(Fe)と結びついたリン酸鉄や鉄吸着態リン酸を抽出する(CDB抽出リン)。その後、1N-NaOH処理によってアルミニウム(Al)と結合したリンを分画し、最後に1N-HCl処理によってカルシウム(Ca)と結合したアパタイトリン(リン灰石)を逐次分画するものである。この方法は再現性が高く、目的と

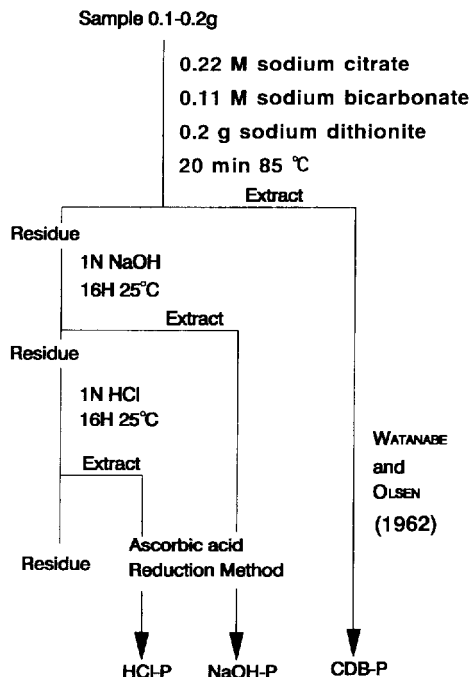


Fig. 2-1. Fractionation scheme of inorganic phosphorus after the method of Williams *et al.* (1976a).

する画分の選択性の点で最も優れたものとされている (Lucotte and d'Anglejan 1985)。

一方、吸着態リン酸の定量については、1N-NH<sub>4</sub>Cl (Hosomi *et al.* 1982), 1N-NH<sub>4</sub>COOH (Lucotte and d'Anglejan 1985), およびキレート試薬 (Chase and Sayles 1980) などを用いた抽出法が試みられているが、従来行われている抽出法では、加える溶液と土壌物質の比を大きくするとリン酸抽出量も増加する傾向がある (農林水産技術会議 1991)。しかも、これら各種の抽出液を用いた方法によって得られたリン抽出量が、実際に海水中においても溶脱可能な吸着態リン酸であるという保証はない。従って本章では、まず、海水そのものを抽出液として用い、海水中で溶脱する吸着態リン酸量を求める方法を検討した。さらに、河川増水時に海域に流入する懸濁土壌物質と河口表層泥からの吸着態リン酸の溶脱過程を調べた。さらに、これらの試料の Williams *et al.* (1976a) の方法による形態別リン組成との比較から増水時の懸濁

無機態リン負荷の重要性を明らかにすることを目指した。

## 方 法

太田川および広島湾における試料採取点を Fig. 2-2 に示した。太田川は、広島県西部の中国地方の大川であり、瀬戸内海に注ぐ河川の中でも淀川、吉野川につぐ大きな水量を持つ流長 110 km の一級河川である。流域面積は約 1700 km<sup>2</sup> に達し、これは広島湾に流入する河川の全流域面積の50%近くを占める。太田川における採水は海水の遡上限界である大芝水門直下 (1990年 6月15日, 8月22日), または大芝水門上流 400 m 地点 (1990年 9月20日, 11月7日) で行った。採水試料はナイロンネット (網目 200 μm) を通して大型浮遊物を除き、遠心分離 (2800 rpm, 遠心加速度: 1600 × g) によって懸濁物を集め試料とした。

1990年の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. 2-3 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にあたり、広島県、山口県全般で 100 mm 以上、多いところで 200 mm 以上の降雨があった。8月22日には台風14号の上陸によって広島県北部を中心に 100 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 mm 以上の降雨) に続き19日に台風19号が上陸した。11月7日は晴天時であった。Fig. 2-3 からわかるように太田川の流量は平水時には 50 m<sup>3</sup>/s 前後であるが増水時には数 100 m<sup>3</sup>/s~1000 m<sup>3</sup>/s に達する (30年平均流量 78 m<sup>3</sup>/s: 湯浅他 1987)。

また、1990年 6月19日, 7月26日, 8月27日, および1992年 7月22日には、太田川放水路河口 (Stn. 1) において内径 4 cm の KK 式コアサンプラー (木俣他 1960) を用いて表層泥 (0~1 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 (湯浅他 1987)。

得られた懸濁物および底泥試料は凍結乾燥後、リン酸を含まないろ過海水 (黒潮表層水; 塩分

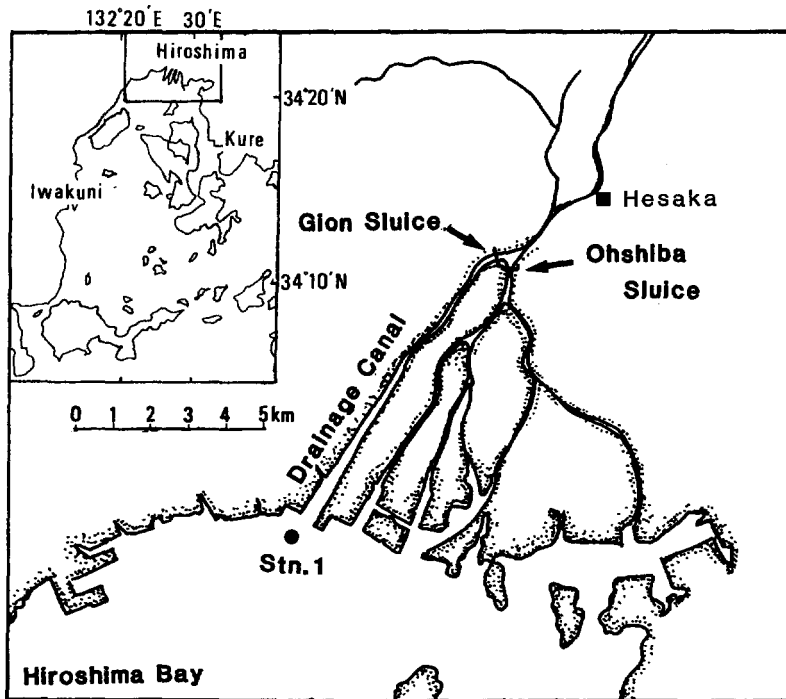


Fig. 2-2. Sampling stations in Ohta River and its estuary.

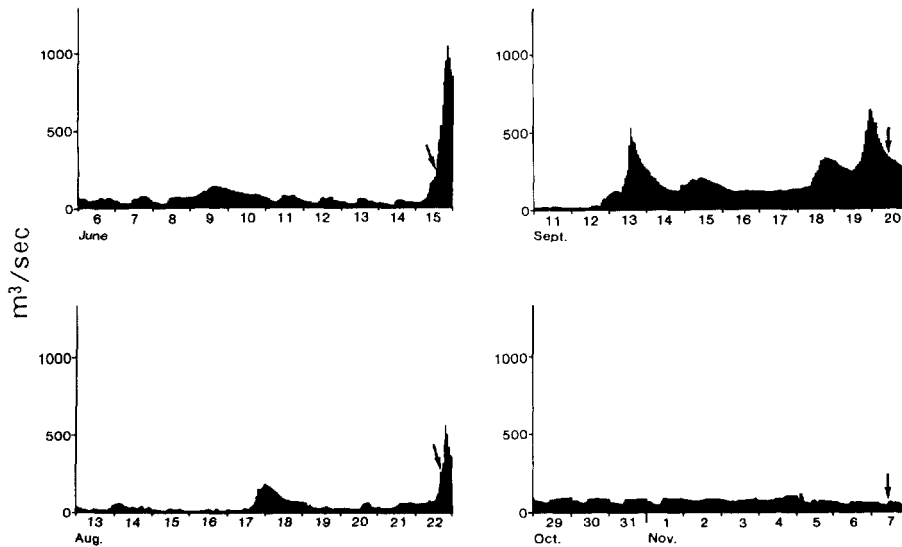


Fig. 2-3. Time series records of discharge ( $m^3/s$ ) of Ohta River for 10 days before the sampling in 1990. Arrows designate the sampling time. (from Data of Ministry of Construction, Japan)

(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 (Org-C) ・全窒素 (Total-N) の分析を行った。CHN コーダーによる分析に用いた試料は、Hedges and Stern (1984) による塩酸

蒸気処理によって試料中の無機態炭素を除去した。溶存リン酸の定量はミリポア HA フィルター (孔径  $0.45 \mu\text{m}$ ) でろ過した後、Strickland and Parsons (1972) の方法に準じて TrAAcs 800 (Buran Luebbe 社) 自動分析装置を用いて行った。また、増水時の懸濁物濃度 (SS) の定量は試水を孔径  $0.4 \mu\text{m}$  のヌクレオポアフィルターでろ過し、乾燥秤量して求めた。

形態別無機リンの分析手法は Fig. 2-1 の Williams *et al.* (1976a) の方法に従い、CDB 抽出リン (CDB-P), 1N-NaOH 抽出リン (NaOH-P), および 1N-HCl 抽出リン (HCl-P) に分別した。CDB 抽出試料のリン酸の分析は  $\text{KMnO}_4$  による分解後 (Petersen and Corey 1966), Watanabe and Olsen (1962) のイソブチルアルコール抽出法によった。また 1N-NaOH 抽出, および 1N-HCl 抽出試料のリン酸の分析は試料を中和したのち Strickland and Parsons (1972) の方法に準拠した。一部の特殊な無機リン化合物はこれらの分別処理によっても抽出されないが, これらは土壌, 底泥中では微量であるとされている (Williams *et*

*al.* 1980)。このため, 全リンとこれら無機態リンの総和の差を有機態リン (Org-P) とした (Lucotte and d'Anglejan 1985)。この方法を用いて1992年7月22日に採取した太田川河口表層泥 (Stn. 1) の試料の形態別定量を行い, 各分画に抽出されるリン量の再現性が高いことを確認した (Table 2-1)。

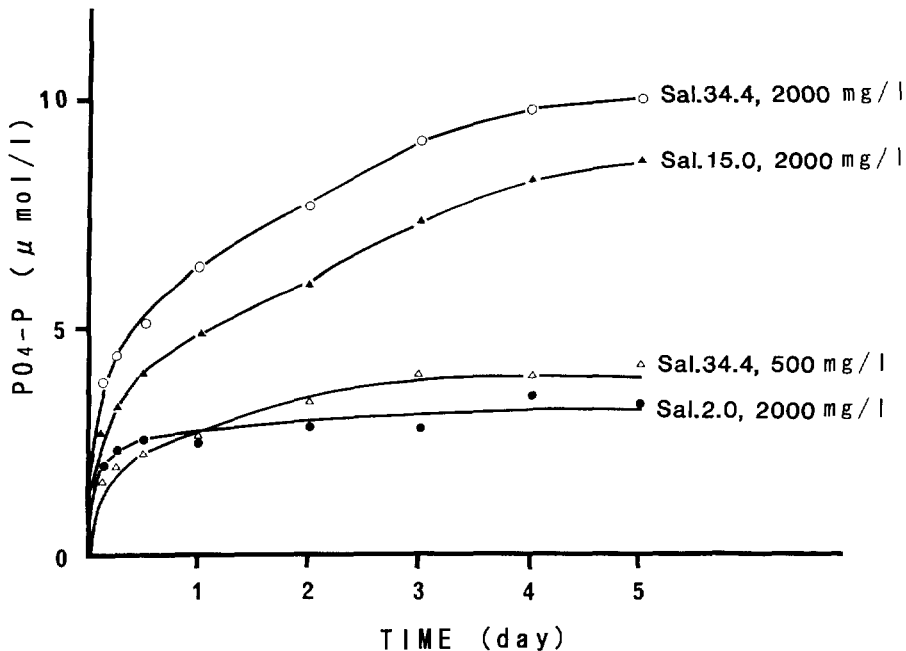
**Table 2-1.** Statistical values of each phosphorus fraction in the sediment samples at Stn. 1 (22, July, 1992) using the method described in Fig. 2-1 ( $n=8$ ).

	CDB-P	NaOH-P	HCl-P	Org-P
Mean ( $\mu\text{mol/g}$ )	8.26	2.54	2.76	6.75
S. D.	0.32	0.16	0.13	0.51
C. V. (%)	3.85	6.30	4.75	7.56

## 結果と考察

### 吸着態リン酸の定量法の検討と吸着態リン酸量の変動

海水 (塩分量: Sal. 34.4) または希釈海水



**Fig. 2-4.** Phosphate desorption at  $20^\circ\text{C}$  in sea water and diluted sea water from the suspended matter collected in the Ohta River during a high discharge period (22, Aug., 1990).



(Sal. 2.0, および15.0) の3通りの塩分濃度の海水に増水時(1990年8月22日)に採取した太田川懸濁物を加え(2000 mg/l または 500 mg/l) 好氣的条件下でロータリーシェイカーを用いて振とう(230 rpm)し, 20°Cで溶存リン酸濃度の時間変化を調べた(Fig. 2-4)。

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, 塩分2.0の例では12時間でほぼ平衡状態に達したのに対し, 塩分15.0および34.4の例ではその後数日にわたってほぼ直線的な溶脱反応が起っていることがわかる。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, 高塩分水で最大の溶出が見られる。従って, 懸濁物が河川淡水中から高塩分, 低リン酸濃度の河口域に輸送された場合には, 吸着態リン酸の溶脱が進行するものと考えられる。また, 最終濃度から計算した海水中(塩分34.4)での5日目までのリン酸溶脱量は懸濁物濃度 2000 mg/l の場合, 約  $5 \mu\text{mol/g}$ , 懸濁物濃度 500 mg/l の場合, 約  $7 \mu\text{mol/g}$  で懸濁物濃度によって異なり, 加える溶液と懸濁物質の比による溶脱量の違いが認められる。太田川河口域における実測値では溶存リン酸濃度の平均値は  $1 \mu\text{mol/l}$  以下であり(伊

達・星野 1982), この実験の後期の平衡濃度よりかなり低いことから, 海域においてはリン酸の溶脱はさらに進行するものと考えられる。

このため, リン酸を含まない海水(黒潮表層水)で懸濁物から吸着態のリン酸を繰り返し洗い出す方法(Fig. 2-5)によって, 懸濁物から海水中で溶脱するリン酸の総量を求めた。Fig. 2-6に増水時の懸濁物(1990年6月15日)と河口表層泥(1990年6月19日, 7月26日)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リン酸濃度は減少し, 底泥試料では抽出回数5回目, 懸濁物では10回目前後ではほぼ溶脱が終了している。増水時の懸濁物(6月15日)と出水直後(6月

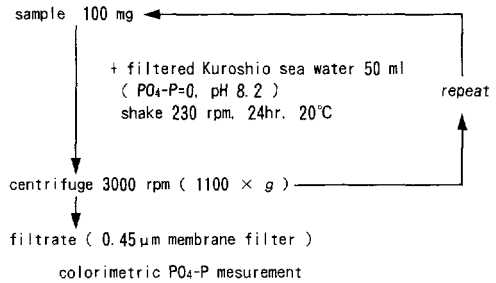


Fig. 2-5. Experimental procedure for determining adsorbed phosphate.

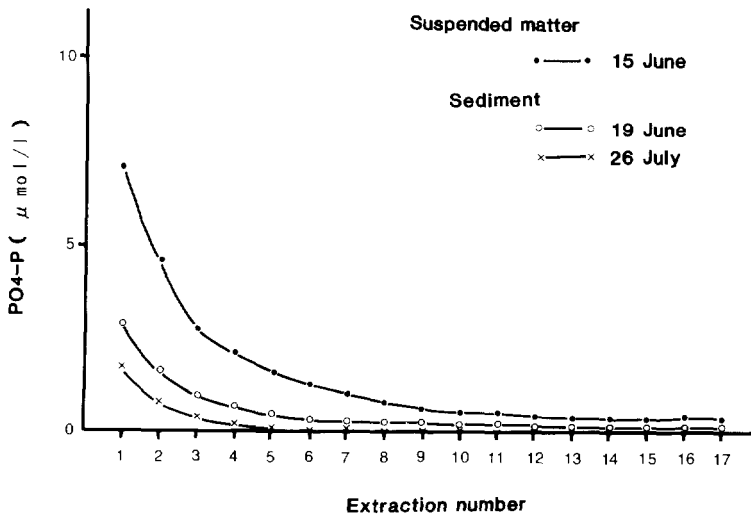


Fig. 2-6. Phosphate desorption from riverine suspended matter and estuarine sediments into sea water. Note that with each extraction, the fresh ( $\text{PO}_4\text{-P}=0$ ) seawater was added according to the procedure shown in Fig. 2-5.

19日)の表層泥では抽出回数10回目前後からリン酸濃度の減少が止まった後も、リン酸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回目でリン酸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海水中に溶脱する比較的難溶性の画分が極微量ながら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、これを吸着態リン酸量(Ads-P)とした。

太田川増水時懸濁物と河口表層泥の吸着態リン酸量をC, N, P組成とともにTable 2-2に示した。太田川懸濁物の有機態炭素量は平水時を含めても3~5 mmol/g程度で、有機物量は数%と考えられ、そのほとんどが土壤物質である。ここで示した吸着態リン酸には、懸濁物や底泥中の有機態リン起源のリン酸も含まれるものと考えられるが、吸着態リン酸量と有機態炭素量との間には明瞭な関係はなく、塩分の違いによるリン酸溶脱量の大きな違い(Fig. 2-4)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。河川懸濁物中の吸着態リン酸量は河口底泥に比較して高く、増水初期(6月15日, 8月22日)の太田川懸濁物の全リン中に占める吸着態リン酸量の割合は20%以上で、吸着態リン酸量は10  $\mu$ mol/g以上に達した。これは、ほぼアマゾン川の懸濁物の吸着態リン酸量(12~17  $\mu$ mol/g)に匹敵する(Chase and Stayles 1980)。しかし、増水が1週間以上続いた後の9月20日(Fig. 2-3)の懸濁物では、

増水初期の観測例に比較して吸着態リン酸量はかなり低い値を示し、吸着態リン酸量の割合も11%に低下している。これに対し、河口域表層泥では吸着態リン酸量は懸濁物に比較して低く、増水直後の6月19日(15.4%)を除いて10%以下となっており、増水時の吸着態リン酸を多く含んだ懸濁物が河口付近で沈降し、次第に溶脱する過程を示しているものと考えられる。SS濃度50 mg/l以上(6月15日, 8月22日)の高濁度時の懸濁物のN:P比は4以下で、9月20日と平水時の11月7日の7以上に比較して著しく低く、無機態リンを大量に蓄積した陸上土壤物質の流入を反映したものと考えられる。一方、平水時(11月7日)のTotal-P量は高濁度時と同様50  $\mu$ mol/g以上に達しているが、Org-C濃度が高く、増水時の懸濁土壤物質に比較して、土壤物質以外の有機デトリタスの割合が高いことがうかがえる。

#### 増水時懸濁土壤物質と河口表層泥の形態別リン組成

Table 2-3に太田川の増水時の懸濁物試料と河口表層泥の形態別リン組成を示した。増水時の河川懸濁物ではCDB-Pが無機態リンの大部分を占め、その50%以上がAds-Pである。CDB-Pは懸濁物の濃度が河口底泥に比較して高く、このうち底泥ではAds-P濃度の低下が著しい。これらは、底泥のCDB-Pの負荷源が増水時に大量に流入する河川懸濁物であることと、負荷されたCDB-Pが底泥に沈降する過程で吸着態リン酸を溶脱することを示唆している。また、NaOH-PとHCl-Pでは懸濁物

**Table 2-2.** C, N, P composition and adsorbed phosphate (Ads-P) content of riverine suspended matter in the Ohta River and of surface sediments in the estuary (Stn. 1).

Sample	Date 1990	SS (mg/l)	Org. C (mmol/g)	Total-N ( $\mu$ mol/g)	Total-P ( $\mu$ mol/g)	Ads-P ( $\mu$ mol/g)	Ads-P (%)	C:N ratio	N:P ratio
Suspended matter	15 June	70.0	3.24	205	54.1	11.3	20.9	15.8	3.8
	22 Aug.	138	2.79	202	56.2	12.0	21.4	13.8	3.6
	20 Sept.	20.3	4.18	256	35.7	4.0	11.2	16.3	7.2
	7 Nov.	3.7	5.14	375	51.8	8.9	17.2	13.8	7.2
Surface sediments	19 June	—	2.74	151	26.6	4.1	15.4	18.1	5.7
	26 July	—	2.66	158	25.0	1.7	6.8	16.8	6.3
	27 Aug.	—	2.77	167	25.9	2.5	9.6	16.6	6.4

**Table 2-3.** Phosphorus fractions of suspended matter during periods of high discharge in the Ohta River and of surface sediments in the estuary in 1990 ( $\mu\text{mol/g}$ ).

Sample	Date	CDB-P	(Ads-P)	NaOH-P	HCl-P	Org-P
Suspended matter	15 June	15.2	(11.3)	3.5	4.1	31.3
	22 Aug.	19.1	(12.0)	3.3	4.6	29.1
	20 Sept.	8.5	( 4.0)	2.2	2.5	22.6
Surface sediments	19 June	8.3	( 4.1)	2.9	2.9	12.5
	26 July	8.0	( 1.7)	2.7	3.2	11.1
	27 Aug.	8.6	( 2.5)	2.9	3.2	11.2

と底泥の濃度差は小さく、比較的安定な成分であることがうかがえる。一方、Org-Pでは増水時懸濁物に比較して底泥の濃度が低い。この原因としては、懸濁態有機物の河川から河口域への輸送堆積過程で易分解性のOrg-Pが分解されることや、増水時の懸濁態有機物に含まれる陸上植物起源の大型デトライタスの海域における堆積、輸送過程が土壌物質と大きく異なることが考えられるが、これらの問題点の解明には懸濁態有機物組成を明らかにする必要がある。

以上の結果から、①増水時の懸濁土壌物質中に含まれるリンの約20%を占める吸着態リン酸は海水中で急速に溶脱し、沿岸域へのリン負荷源として注目する必要があること、②貧酸素の内湾底泥からの主なリンの溶出源であるCDB-Pの起源が増水時の河川懸濁物である可能性が高いこと、の2点が示唆された。これらの問題については、第Ⅲ章および第Ⅳ章において詳細に検討する。

### 第Ⅲ章 沿岸・河口域における土壌吸着態リン酸の挙動

河口域の淡・鹹水混合域は種々の溶存物質の懸濁物、底泥への吸着や凝集による除去など複雑な化学的諸過程を通じて特異な役割を果たしている(Sholkovitz 1976)。特に、溶存リン酸の吸着・溶脱現象は河口域のみならず広く内湾・河口域のリン循環を論ずるにあたって見過すことのできない問題である(Liss 1976, Watanabe and Tsunogai 1984, Sundby *et al.*

1992)。しかし、リン酸の吸着・溶脱現象についての研究は少なく、pH、塩分、酸化還元電位等の複雑な影響や、懸濁物や底泥中のリン酸の吸着体(adsorbent)の多様性もあってその実態には不明な点が多い。また、土壌物質の吸着作用による溶存リン酸濃度の調節作用は、潮汐作用によって底泥が再浮上し、土壌物質による高濁度域が形成される強混合型または緩混合型の河口域では、リン循環過程に大きな影響を及ぼしているものと考えられるが、強混合型河口域や干潟域におけるその重要性を検討した例は少ない。

有明海筑後川河口域は、沿岸から6~7 kmにおよぶ本邦最大の干潟が出現し、緩混合型~強混合型の特性を示す河口域であり(杉本1990)、最大潮差6 mに達する潮汐作用による底泥の再浮上により、周年100~4000 mg/lの懸濁土壌物質による高濁度水域が形成される(満田1968, 代田1980)。この高濁度域中の土壌物質は潮汐とともに沈降・再浮上を繰り返しながら河川感潮域から河口干潟域に至る広い範囲を移動する(代田・田中1981)。従って、懸濁土壌物質はリン酸吸着・溶脱現象を通じて、河口域全域のリン循環に影響をおよぼすものと考えられる。本章では、筑後川河口域をモデルとし、土壌物質のリン酸吸着・溶脱作用が河口・干潟域のリン循環におよぼす影響を調べ考察した。

#### 第1節 河口・干潟域における土壌物質の挙動と溶存リン酸分布

本節では、筑後川河口域の感潮河川域から干

潟域に至る縦断観測を行い、強混合型河口域における溶存リン酸濃度分布と土壌物質の挙動との関連を検討した。

### 方 法

調査は、1981年9月15日（大潮）から9月21

日（小潮）に筑後川感潮河川域から干潟域にかけての滞筋と筑後川沖海底水道に沿った計9定点（Fig. 3-1）で実施した。Stn. CE-5に西海区水産研究所調査船陽光丸を投錨し、搭載調査艇によって主に満潮時または干潮時前後3時間以内に河口域の縦断観測を実施し、濁度、塩分

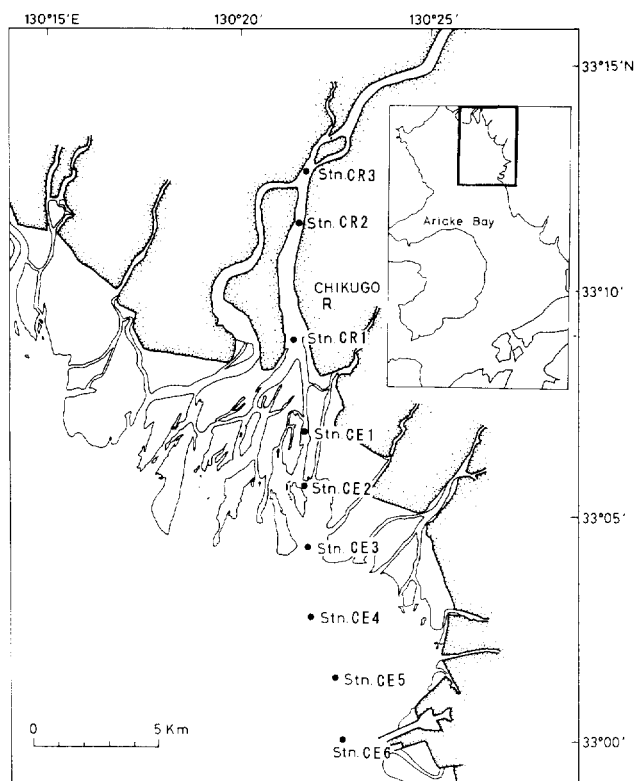


Fig. 3-1. Sampling stations in the Chikugo River Estuary.

Table 3-1. Sampling dates and tide levels. (S: spring tide; N: neap tide)

Date 1981	Days before/after spring/neap	Time	Tide level		Sampling time	Stn.	
			High (cm)	Time			Low (cm)
Sep. 15	S+1	09 : 55	548	03 : 54	68	10 : 00-11 : 40 16 : 00-18 : 00	CR1-CE4 CR2-CE6
				16 : 08	31		
17	S+3	11 : 10	547	05 : 04	50	10 : 00-13 : 00	CR2-CE6
				05 : 39	57		
18	N-3	11 : 48	492	06 : 16	76	09 : 30-12 : 30	CR2-CE6
				07 : 57	140		
19	N-2	12 : 28	492	07 : 57	140	10 : 00-13 : 30	CR2-CE6
				14 : 33	404		
21	N	14 : 33	404			13 : 00-15 : 00	CR2-CE6

および溶存リン酸濃度の測定を行った。Table 3-1 に観測時と観測日の月齢および潮位差を示す。得られた試水は陽光丸船上で直ちに Whatman GF/C フィルターでろ過し、分析時まで  $-20^{\circ}\text{C}$  で凍結保存した。試水の濁度の測定は、10 mm 角の石英セルを用い最大吸収波長 (400 nm) における吸光度 (O.D.) で表示した。吸光度1.0は懸濁物質濃度 (SS) に換算して約 700 mg/l に相当する (代田・田中 1981)。溶存リン酸濃度の分析は Strickland and Parsons (1972) の方法に従い、テクニコンオートアナライザー AA-II 型を用いた。

### 結 果

9月15日 (大潮) から9月21日 (小潮) にかけての塩分および濁度の分布変化を Fig. 3-2

に示す。潮差が 4 m を超える大潮から中潮の15日~19日では、塩分フロントが発達しており、フロント付近の塩分の変化は著しく、鉛直混合の強い強混合型の河口域の特徴を示している。濁度 (O.D.) 0.5以上の高濁度域は満潮時に Stn. CR1 から CR2 にかけて底層を中心に分布するが、大潮干潮時 (9月15日) には Stn. CE2 より海側に移動する。塩分30以上の水域では O.D. は0.05以下であり、塩分25前後のフロント域で濁度は急速に低下している。一方、小潮時 (9月21日) では、濁度0.5以上の高濁度域は Stn. CR1 から CR2 の底層のみに分布しており、フロントの塩分変化は緩やかである。

Fig. 3-3 に大潮 (9月15日), 中潮 (19日), および小潮 (21日) の溶存リン酸濃度と塩分の関係を示した。潮位差の大小 (大潮, 小潮) に

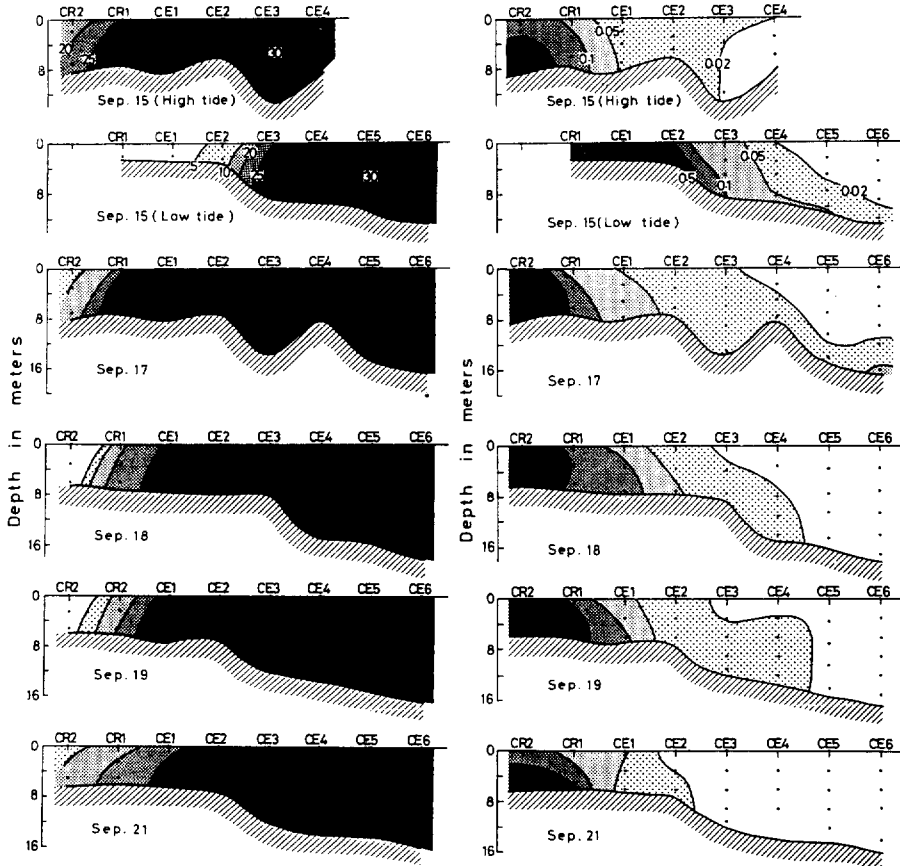


Fig. 3-2. Vertical profiles of salinity (left) and turbidity in O. D. (right) in the Chikugo River Estuary during the period between spring and neap tide in 15-21 Sept., 1981.

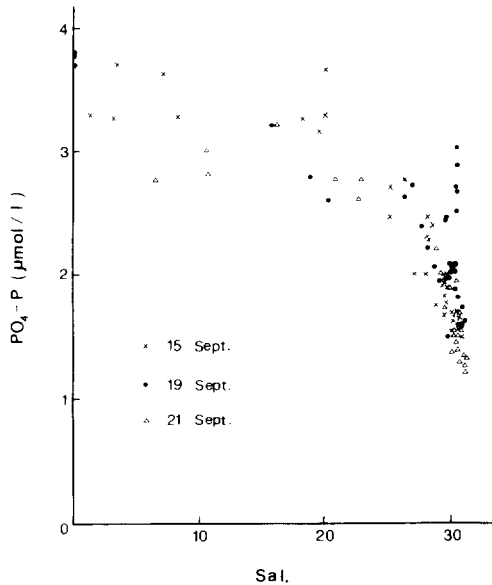


Fig. 3-3. Phosphate vs. salinity profiles in the Chikugo River Estuary during the period between spring and neap tide in 15-21 Sept., 1981.

よる分布傾向の変化は小さく、塩分0~25の範囲では観測期間を通じて溶存リン酸濃度は3  $\mu\text{mol/l}$  前後で安定している。これとは対照的に、低濁度の塩分25以上では溶存リン酸濃度は塩分30付近の約1  $\mu\text{mol/l}$  まで、ほぼ直線的に低下している。

### 考 察

世界の多くの大河川河口域では、溶存栄養塩濃度と塩分の関係が硝酸、ケイ酸濃度などでは保存的混合を示す場合が多いのに対し、リン酸濃度の変動が広い塩分範囲で比較的小さくなる現象がしばしば観測されている(コロンビア川, Stefansson and Richards 1963, Tamar 川, Butler and Tibbitts 1972, 揚子江, Edmond *et al.* 1983, ミシシッピー川, Fox *et al.* 1985等)。これらの現象は、大河川に特徴的な高濃度の土壤懸濁物によるリン酸の吸着平衡作用が原因であると考えられている。筑後川河口域においても塩分25以下の広い塩分範囲にわたって溶存リン酸濃度が3  $\mu\text{mol/l}$  前後に安定しており、その範囲は高濁度域の分布範囲と一致している(Fig. 3-2)。また、溶存リン酸濃度の直線的な

減少が始まる塩分25付近は、塩分、濁度のフロントにあたり、フロントより沖合では急激な濁度の減少が観測された。濁度0.5はSS量にして約360 mg/lに相当し、塩分25以下の範囲では大潮時から小潮時を通じて数百 mg/l~数 g/lの高濃度の懸濁土壤物質が分布していた。高濁度の土壤物質は大潮時にはフロントとともに河川感潮域から河口干潟域までの約15 kmの範囲を移動する(代田・田中 1981)。太田川増水時の負荷土壤物質の場合には1 gの懸濁状態の土壤物質から海水中に1時間で、数  $\mu\text{mol}$  のリン酸が溶出する(Fig. 2-4)。従って、筑後川河口域の懸濁土壤物質の分布と溶存リン酸濃度の対応から、土壤物質による溶存リン酸濃度の緩衝作用が、実際に河口低塩分域におけるリン酸濃度の変動に影響を及ぼしている可能性が予想される。

多くの河口域での安定した溶存リン酸濃度は、1  $\mu\text{mol/l}$  前後の場合が多い(Liss 1976)が、筑後川河口域の例(2.5~3.0  $\mu\text{mol/l}$ )のように、この値はより高い場合や揚子江(Edmond *et al.* 1983)の例(0.5  $\mu\text{mol/l}$  前後)のようにより低い場合もある。土壤によるリン酸の吸着能は粘土鉱物の違いによって異なり、日本に特徴的な火山灰土壤に多く含まれる非晶質や準晶質の酸化鉄およびアルミ鉱物にリン酸塩が特異吸着することが知られている(和田 1981)。また、土壤の持つ平衡リン酸濃度は、その土壤が吸着しているリン酸量によっても変化する。淡水中での平衡リン酸濃度はリン酸濃度の低い深層土壤で概ね1.5  $\mu\text{mol/l}$  以下であるのに対し、養豚場の近くなどのリン酸濃度の著しく高い土壤では平衡リン酸濃度は10  $\mu\text{mol/l}$  以上に達する(Taylor and Kunishi 1971)。従って、高濁度河口域における平衡リン酸濃度は、土壤物質の違いよると同時に、その土壤物質に含まれている吸着態リン酸量の違いによっても影響を受けるものと考えられる。

### 第2節 河口域の土壤物質による溶存リン酸濃度の吸着平衡作用

前節の筑後川河口域の懸濁土壤物質の分布と

溶存リン酸濃度の対応から、土壌物質のリン酸吸着・溶脱反応による溶存リン酸濃度の緩衝作用が、実際に河口低塩分域におけるリン酸濃度の変動に影響を及ぼしていることが示唆された。本節では、これを検証するために、筑後川河口域の懸濁土壌物質のリン酸吸着・溶脱特性を室内実験によって検討した。

## 方 法

1985年10月の小潮時に Stn. CR3 (Fig. 3-1) においてエクマン・バース採泥器を用いて採泥した試料から表層泥 (0~1 cm) を採取した。筑後川河口域では潮差 6 m に達する大潮時に巻き上がった底泥土壌物質は、小潮時には再び河川感潮域および干潟域において堆積する (田中他 1982)。Stn. CR3 は河川感潮域の最上流部に位置し、小潮時には大潮時に高濁度水を形成する土壌物質が本来の砂質の底質の上部に数センチの層になって堆積している (Fig. 3-4)。採泥後、遠心分離 (4000 rpm, 15 min.) して間隙水ならびにその中の溶存リン酸をできるだけ除去した湿泥をそのまま吸着・溶脱実験に用い、乾泥 1 g あたりの吸着・溶脱量に換算した。実

験はリン酸を含まない過海水 (黒潮表層水; 塩分 34.4, pH 8.2) とこれに蒸留水を添加し希釈した海水にリン酸 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) を添加し (0, 2.5, 5, 7.5  $\mu\text{mol/l}$ )、湿泥を加えて振とう (230 rpm, 4 時間) し、塩分, pH を変化させて溶存リン酸濃度の変化と 1 g 乾泥あたりのリン酸吸着または溶脱量を求めた。pH の調整には HCl または NaOH 溶液を用いた。また、すべての実験には生物活性を抑えるために塩化水銀 ( $\text{HgCl}_2$ ) を加えた (最終濃度 0.01%)。

すべての実験および溶存リン酸の分析は底泥採取から 1 週間以内に行い、その間底泥試料は冷蔵保存 (4°C) した。採泥時の底層水中の水温、塩分はそれぞれ 20.2°C, 5.2 であった。このため実験は 20°C で行った。

## 結 果

溶存リン酸濃度 0, および 10  $\mu\text{mol/l}$  に調整した 20 ml の海水, 希釈海水 (1/2, 1/4, 1/10, 1/20, 1/50) および蒸留水に、遠心分離して間隙水を除いた湿泥 0.5 g を加え、リン酸の吸着・溶脱量と塩分の関係を調べた結果を Fig. 3-5 に示した。塩分 3.4 (1/10 希釈海水)



Fig. 3-4. Vertical section of sediment at Stn. CR3 at neap tide showing the deposition of resuspended matter on the sand sediment.

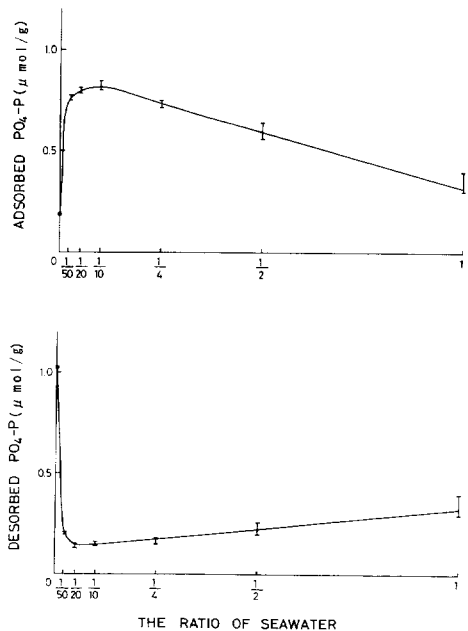


Fig. 3-5. Variation of phosphate adsorption (upper) and desorption (lower) against the ratio of sea water to the total solution. Vertical bars represent the range of the duplicate samples.

以上では塩分の増加とともにリン酸の溶脱量は増加し、吸着量は減少した。一方、塩分1.7以下でも同様にリン酸の溶脱量の増加と吸着量の減少が観察され、吸着量の最大値と溶脱量の最小値を示す塩分は塩分2前後に存在した。

Fig. 3-6 に、pH を6.5~8.5の範囲で変えた時の pH (実験終了時) と海水または1/2希釈海水のリン酸吸着・溶脱量の関係を示した。実験開始時の pH と終了時の pH の変動は概ね ±0.1以内であった。pH の上昇とともにリン酸の吸着量は減少し、溶脱量は増加した。河川淡水中の pH の pH 6.5~7.3 の範囲では塩分の違いによるリン酸吸着・溶脱量の変化の差は小さいが、pH の上昇とともに差が広がり、海水中の標準的な pH の pH 8~8.5 では海水と1/2希釈海水の差は2倍近くに達した。

実験開始時の溶存リン酸濃度を横軸、リン酸の吸着、または溶脱量を縦軸とし、実験開始時のリン酸濃度を变化させた時の実験結果を塩分ごとにプロットして Fig. 3-7 に示した。各塩分における吸着または溶脱量を結んだ直線と吸

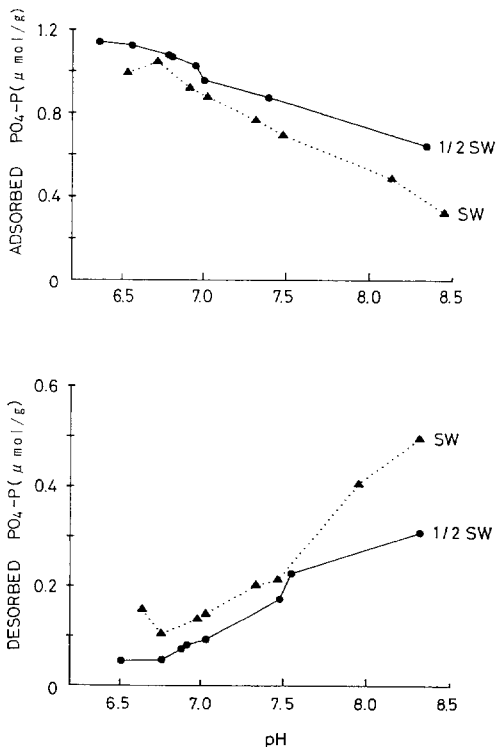


Fig. 3-6. Effect of pH on the adsorption (upper) and desorption (lower) of phosphate in sea water (SW) and 50% diluted sea water (1/2 SW).

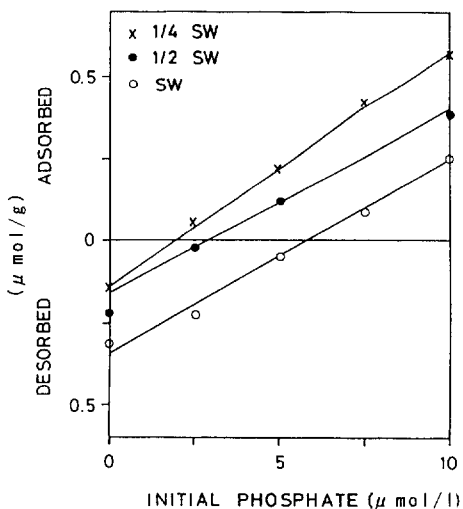


Fig. 3-7. Effect of salinity on the phosphate adsorption isotherm (sea water: SW, 50% diluted sea water: 1/2 SW, 75% diluted sea water: 1/4 SW).



着・溶脱量 0 の横線との交点におけるリン酸濃度は、平衡リン酸濃度（各塩分において土壌物質による吸着反応も溶脱反応も起こらない濃度）である。すでに示したように筑後川河口域においては塩分25以下の範囲で溶存リン酸濃度は  $3 \mu\text{mol/l}$  前後で安定しているが (Fig. 3-3), 低塩分 (1/2, 1/4 希釈海水) における平衡リン酸濃度は、ほぼこの河口高濁度域における安定したリン酸濃度と一致し、 $2\sim 3 \mu\text{mol/l}$  の範囲にあった。また、実験に用いた湿泥中に含まれる間隙水のリン酸濃度は  $2.6 \mu\text{mol/l}$  で、この範囲内であった。一方、海水中 (塩分34.4) では平衡リン酸濃度は  $5 \mu\text{mol}$  を超えており、河口沖におけるリン酸濃度は通常これ以下であることから、土壌物質が高塩分域に輸送された場合には土壌物質からのリン酸の溶脱が進行することがわかる。

## 考 察

すでに述べたように、太田川河口域では懸濁物と河口域底泥の形態別リン組成から、増水時の負荷土壌物質が海水中で吸着態リン酸を溶脱することが示唆されたが、前節の筑後川河口域のリン酸分布と塩分の関係、並びに本節の筑後川河口域の土壌物質のリン酸吸着・溶脱量と塩分・pH の関係からも、河川懸濁土壌物質が海域に負荷された際に吸着態リン酸の溶脱が進行することが確認された。

塩分2以上での塩分の増加に伴うリン酸の溶脱量の増加 (平衡リン酸濃度の上昇) は、リン酸イオンと競合する海水中的陰イオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等) による土壌物質中のリン酸吸着部位のブロック作用による影響とされている (Liss 1976)。塩分0 (蒸留水に近いイオン強度) の実験条件下では、懸濁土壌物質は海水中での凝集態から再びコロイド態に変わり、その電気化学的性状が著しく変化する。土壌物質中に含まれるリン酸の吸着体 (adsorbent) としては、鉄水和物や粘土鉱物粒子が主体であると考えられるが (和田 1981)、淡水と鹹水の境界域では懸濁土壌物質が鉄水和物等のコロイド物質とともに凝集現象 (flocculation) により凝集態に変化し (Sakamoto 1972)、この凝集現象にとも

なって溶存リン酸の吸着量が増加する (Bale and Morris 1981)。従って、塩分2前後から塩分0における吸着量の減少と溶脱量の増加は凝集状態からコロイド態への変化によるものと考えられる。

一方、pH の増加にともなうリン酸吸着能の減少は、鉄水和物や粘土鉱物粒子等のリン酸吸着体 (Edzwald *et al.* 1976, Crosby *et al.* 1981) や河川底泥 (Carritt and Goodgal 1954) でも共通して認められる現象であり、土壌物質へのリン酸の吸着が吸着部位に存在する  $\text{OH}^-$  イオンとの交換反応によって起こることが原因と考えられる (Nanzyo and Watanabe 1981)。

このような土壌物質によるリン酸の吸着作用によって、小潮時に土壌物質が底泥に堆積した状態では、堆積物間隙水中の溶存リン酸濃度と溶出量の調節を行うことになる。底泥深部の還元層で溶出し、拡散により表層に運ばれた間隙水中の高濃度の溶存リン酸は、表層泥中の酸化的環境下で再び吸着される (Watanabe and Tsunogai 1984)。従って、土壌物質によるリン酸の吸着は単に水中で行われるのみならず、底泥表層に堆積した土壌物質が、底泥深部の還元環境下で溶出し表層に運ばれた間隙水中の高濃度のリン酸を吸着し、再浮上の際にリン酸濃度の低い河口域水中で溶脱する作用も重要である。また、河口域のみならず東シナ海や瀬戸内海においても海底近傍層で荒天時の波浪や潮流による表層泥の巻き上がりによる高濁度層が観測されており (Kawana and Tanimoto 1981, 田中 1992)、底泥の再浮上にともなうリン酸の吸着・溶脱現象は浅海域のリン循環に果たす役割も無視できないものがある。

以上の結果から推定される筑後川河口域のリン酸の吸着・溶脱過程を Fig. 3-8 に模式図として示した。河川から供給された溶存リン酸は河口感潮域上流で土壌物質や鉄水和物の凝集体に吸着され、河川負荷土壌物質中に既に吸着していたリン酸とともに沈降する。この土壌物質は大潮時には潮汐によって巻き上がり、沈降・再浮上を繰り返しながら感潮河川部から干潟域を移動する。この過程で土壌物質は吸着平衡作用により河口低塩分域 (塩分0~25) の溶存リ

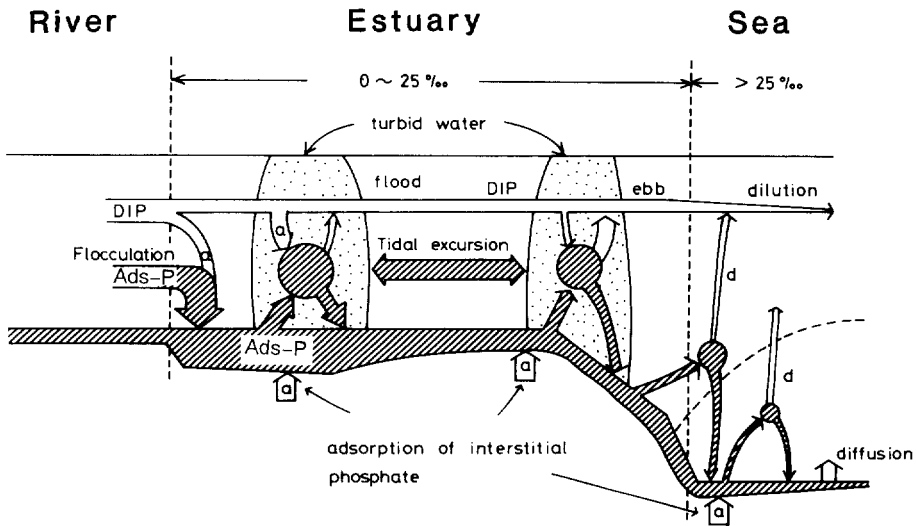


Fig. 3-8. Schematic diagram of the phosphate cycle in the Chikugo River Estuary (Ads-P: adsorbed phosphate, DIP: dissolved phosphate, a: adsorption, d: desorption)

ン酸濃度変化を緩衝する働きを行う。河口高塩分域（塩分25以上）では、海水中の土壌物質の平衡リン酸濃度の増加と溶存リン酸濃度の減少に伴って、土壌物質からの吸着態リン酸の溶脱が進行する。また、小潮時に底泥表層に堆積した土壌物質は間隙水中の溶存リン酸を吸着し、大潮時の再浮上の際に水中に供給する。

河口・干潟域のリン酸を吸着した土壌物質の存在は、リン酸の河口域での滞留効果の面でも重要である。河川から負荷された溶存リン酸は直接沖合に運ばれることなく、土壌物質により吸着され河口・干潟域を循環することにより、干潟域の高い生物生産を支える一因となっているものと考えられる。また、日本では大部分を占める緩混合型から弱混合型の河口域（杉本1990）においても、河川増水時に海域に負荷される大量の土壌物質のリン酸の吸着・溶脱現象は、河口域のリンの挙動への関与が大きいものと推定される。

#### 第Ⅳ章 河川からの懸濁態リン負荷の実態

前章までの結果から、増水時の負荷土壌物質中の吸着態リン酸は海水中で溶脱し、沿岸域へ

のリン負荷源として注目する必要があること、ならびに、貧酸素の内湾底泥からの主なリンの溶出源である CDB-P の起源が増水時に負荷される懸濁土壌物質である可能性が示唆された。

Inoue and Ebise (1991) による茨城県酒沼川の例では、窒素の河川負荷の84%が溶存態で負荷されるのに対し、リンではその88%が懸濁態で負荷される。また、アマゾン川河口では懸濁態の有効態無機リン（吸着態リン酸）負荷量が溶存態無機リン負荷量の15倍に達するという報告もある（Chase and Sayles 1980）。さらに、懸濁物の負荷量についてみると、懸濁物の河川の流量が平常時の百倍近くに達する洪水のような場合には、ピーク時の懸濁物濃度は 1000 mg/l 以上となり、その累積総流出負荷量は晴天時の数百倍にもなる（海老瀬 1985）。チェサピーク湾では、1回のハリケーン時の懸濁物負荷が平年の50年分の負荷量に達する例も報告されている（Schubel and Hirschberg 1978）。従って、リンの河川からの流入負荷量の把握にあたっては、土壌物質負荷の大部分が集中する増水時の観測が不可欠である。

しかしながら、増水時に河川から負荷される土壌物質中の形態別無機態リン組成について報告された例はなく、リン負荷についても、その大部分が全リンについて溶存態と懸濁態を区別

したもので、増水時の河川負荷懸濁態リンについて有機態、無機態の区別をした報告は、ほとんどない状況である。

本章では、まず、広島県太田川における濁度の長期観測によって梅雨増水期の土壌物質負荷の実態と負荷土壌物質の形態別リン組成を明らかにした。得られた結果を基にして、広島湾への懸濁物質の堆積物への負荷量の推定値（星加・塩沢 1990）と広島湾への種々の負荷源からのリン負荷量の推定値から、河川無機懸濁態リン負荷の広島湾における重要性を検討した。さらに、太田川以外の代表的な国内大河川（吉野川、利根川、信濃川、筑後川）の増水時の負荷土壌物質の形態別リン組成を把握した。

## 方 法

河川増水時の懸濁土壌物質負荷の実態を把握するために、海水の混入しない太田川最下流地点（大芝水門）から約 3 km 上流の戸坂上水取水施設（流域面積：1500 km<sup>2</sup>）にアレック電子製メモリー濁度計（MTB-16K）を設置し、30 分ごとの濁度を自動測定した（Fig. 4-1）。観測は1991年 6 月11日～7 月21日の梅雨期間に行い、期間中、激しい降雨時には同地点において揚水ポンプで採水し、懸濁物の採取を行った。得られた濁度と採水試料の SS との関係（Fig. 4-2）から濁度を SS に換算した。

河川流量は建設省太田川工事事務所の継続観測データのうち矢口川下流地点における流量を用いた（建設省河川局 1993）。流量観測地点と

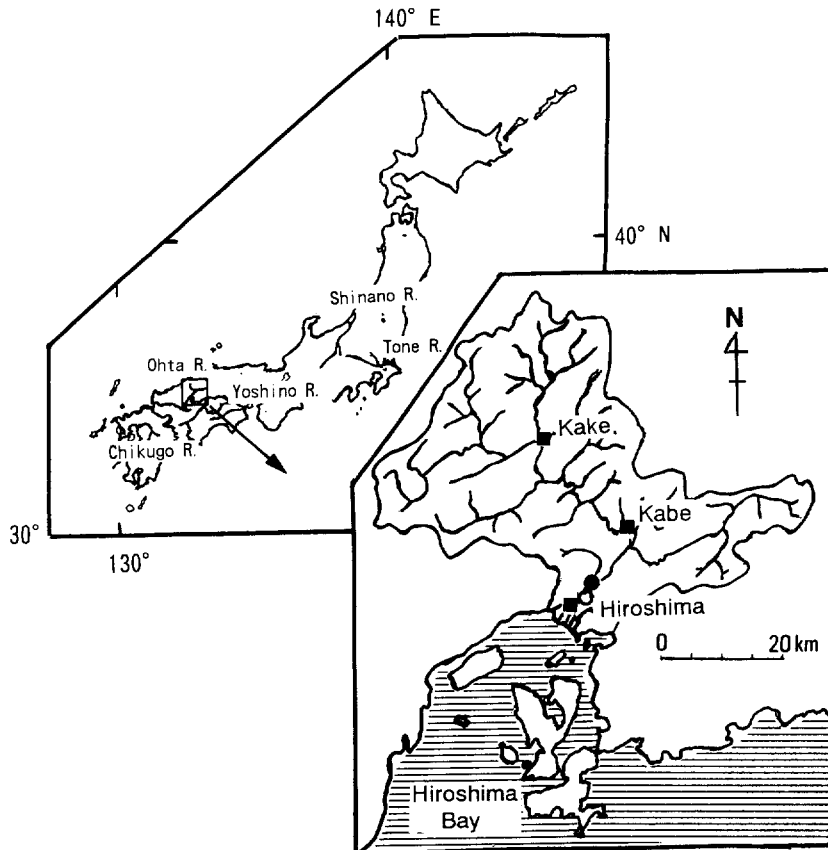


Fig. 4-1. Location of several major rivers in Japan where water samples were taken during high discharge periods and sampling stations in the drainage area of the Ohta River for measurements of turbidity (○), discharge (●) and precipitation (■).

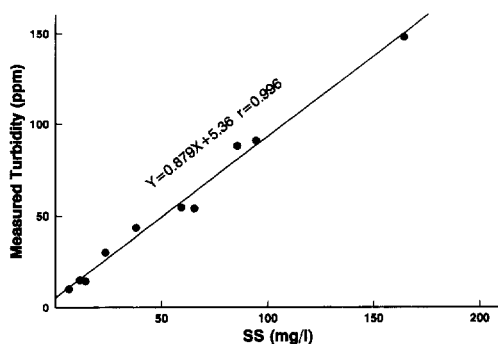


Fig. 4-2. Relationship between measured turbidity and dry weight of the suspended solids (SS) in the Ohta River.

濁度観測地点間ではほとんど流量の増減はなく、両地点を同じ流量と仮定しても問題はないものと考えられる。また、降水量は広島地方気象台のアメダス記録（広島気象台 1991）から太田川上流の加計、中流の可部、および下流の広島市のデータを使用した。

一方、1991年～1992年には Fig. 4-1 の日本の代表的な大河川（吉野川：1991年9月28日、利根川：1992年10月22日、信濃川：1992年4月28日、7月6日、筑後川：1992年10月21日）において高濁度時の河川水の採水を行った。一般に河川の増水は6～7月の梅雨期または8～10月の台風期が中心となるが、北陸の豪雪地帯を流域に持つ信濃川では3～5月の融雪期の増水が最も重要である。各河川における採水地点は海水の混入しない最下流地点付近とした。採水した河川水は遠心分離、または自然沈降（24時間）による濃縮後遠心分離して懸濁物試料を採取した。

懸濁物試料の吸着態リン酸、形態別リン組成ならびに懸濁物濃度（SS）の分析は第Ⅱ章と同様にして行った。

## 結 果

### 河川増水時の懸濁土壌物質負荷の実態

Fig. 4-3 に1991年梅雨期の太田川戸坂上水取水施設における懸濁物濃度（SS）、流量、ならびに、これらから計算した懸濁物負荷量の変動を示した。この期間中の主な増水（流量 400 m<sup>3</sup>/s 以上）は6月13日～14日、7月1日～5

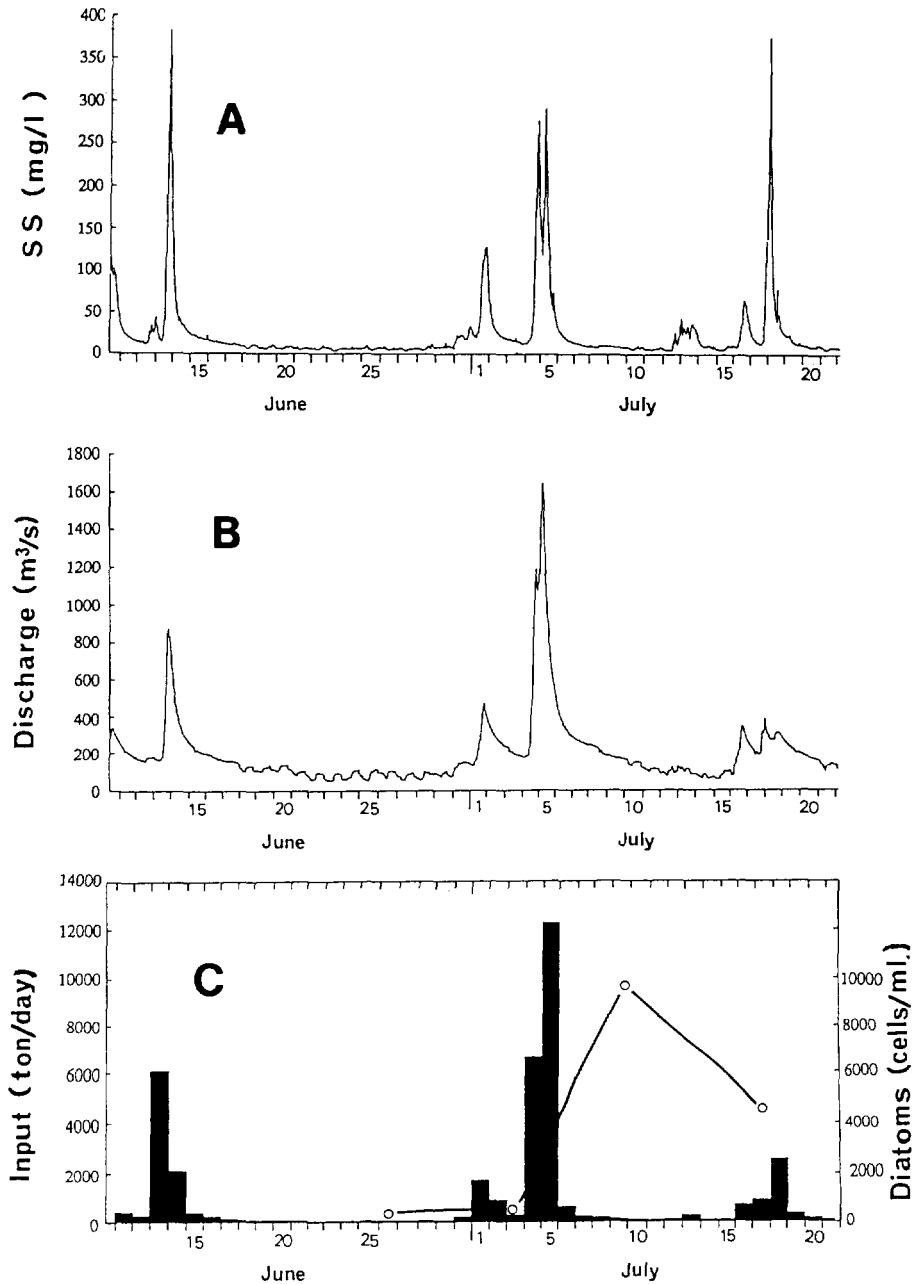
日、および7月16日～20日の3回観測された。懸濁物濃度の変動は流量の変動と対応が認められるが、その変動は流量の変動より激しく、7月18日の場合のように流量値が極端に大きくない期間でも高濃度となるケースが見られる。

7月4日から5日にかけては、流量の変化ではそれほど顕著には現れないが、懸濁物濃度に特徴的な2つのピークが認められる。この部分の2日間を拡大してアメダスの時間雨量のデータとともに Fig. 4-4 に示す。7月4日の19時30分と7月5日5時30分の2つの濁度ピークに対応して、7月4日の12時～15時の太田川中流域（可部）と下流域（広島）を中心とする降雨、ならびに7月5日の0時から1時の上流域（加計）、下流域（広島）を中心とする降雨の2回の25 mm/h 以上の集中豪雨が観測されている。7月4日19時30分の懸濁物濃度のピークは降雨のピークから約6時間後、5日5時30分の場合は約5時間後に観測されている。一方、流量の変動は降雨と関連した増減が認められるが、一回目の降雨に対応する流量のピークは明瞭ではなく、2回目の懸濁物濃度ピークと流量ピークには若干のずれが認められる。

これらの観測結果から河川中の懸濁物濃度がその時の流量そのものより、それより一定時間前にどれくらいの降雨（降雨強度）があったかによって左右される場合が多いことが推察される。Fig. 4-5 に、観測期間を通じて 50 mg/l 以上の懸濁物濃度が観測された時の、懸濁物濃度のピーク値とその時点の流量の関係、ならびに懸濁物濃度のピーク値とその4～6時間前に観測された太田川流域の3地点での最大時間雨量との関係を示した。最大時間雨量と懸濁物濃度のピークには直線関係が認められる（ $r=0.905$  有意水準 1%）が、懸濁物濃度のピークと流量との相関は認められない。このことから、増水時に海域に負荷される懸濁土壌物質の発生源は、河川の河道内に堆積した土壌物質の流量の増加による流出（flush out）より、降雨によって浸食された陸上表土が、直接河川に流出して輸送された土壌物質の割合が高いものと思われる。

### 増水時負荷土壌物質の形態別リン組成

Table 4-1 に1991年の梅雨期に採取した試料



**Fig. 4-3.** Time series records of the concentrations of suspended solids (A), discharge of water (B) and input of suspended solids (C) during the rainy season in the Ohta River at Hsaka, June - July, 1991. Changes in diatom cell number (open circles) in Hiroshima Bay after the maximum input flux of suspended solids are also shown in (C).

のうち、高濁度時 (SS>50 mg/l 以上) に採取することができた太田川の懸濁土壌物質の形態別リン組成を、1990年の高濁度時のデータ

(Table 2-3) とともに示した。1990年～1991年梅雨期の太田川増水時の高濁度土壌物質中のCDB-P量の平均値は14.2 μmol/gで、この

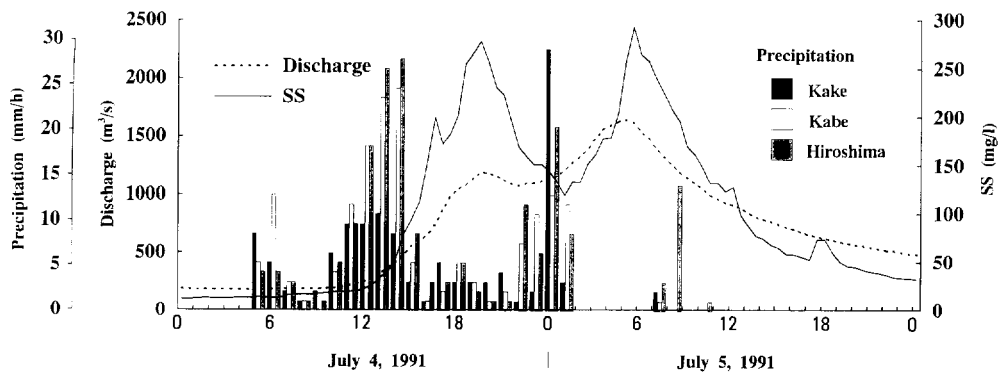


Fig. 4-4. Time series records in concentrations of suspended solids (SS), discharge, and precipitation in the Ohta River drainage area, July 4 – July 5, 1991.

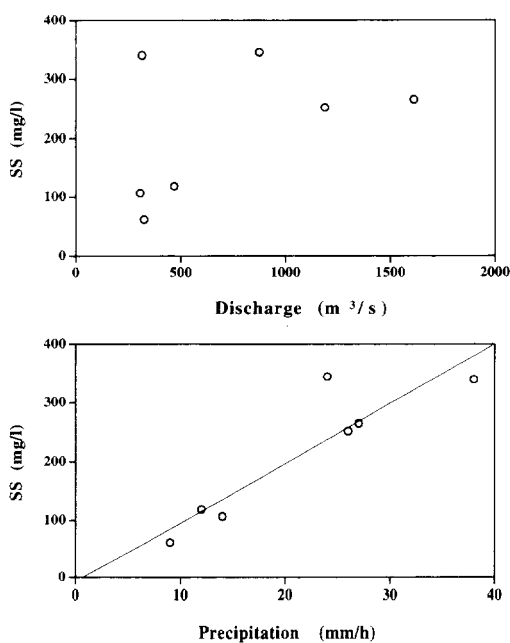


Fig. 4-5. Relationship between peak SS concentrations and discharge (upper) and with peak precipitation observed in 4-6 hours before the peak SS concentrations (lower).

うち吸着態リン酸量の平均値は、 $7.7 \mu\text{mol/g}$  (約54%)であった。無機態リンは全リンの約50%を占め、その大部分はCDB-Pであった。

また、1991年～1992年にかけて、増水時に採取された全国の主要な河川懸濁物の形態別リン組成を太田川のデータとともに Fig. 4-6 に示した。信濃川と太田川のデータ (Table 4-1) は

平均値を用いている。河川によって全リン濃度には、吉野川の  $20 \mu\text{mol/g}$  から利根川の  $71 \mu\text{mol/g}$  まで大きな違いがあるが、いずれの河川においても有機態リンの割合は50%以下である。無機態リンのうち海域で循環可能なCDB-Pの割合は信濃川、利根川などの流域面積の広い大河川で高く、全リンの50%以上を占めている。また、太田川、筑後川でも無機態リンの中ではCDB-Pが主成分となっている。これに対し、吉野川では無機態リンの主成分はHCl-Pであり、他の河川とは大きく異なっている。

#### 考 察

1991年の梅雨期全期間の太田川の懸濁物負荷量は約4万tonであったが、7月4日～5日の2日間のみで、梅雨期期間の全懸濁物負荷量の半分の約2万tが集中して負荷された (河川水負荷量では18%)。この期間の懸濁態リンの負荷量は Table 4-1 の平均的な高濁度増水時の懸濁物のリン濃度 ( $42 \mu\text{mol/g}$ ) から約26tonと推定され、懸濁態リン負荷のみで、太田川戸坂における溶存態と懸濁態を含めた全リンの日平均負荷量 (0.4 ton/day; 橋本他 1990) の65日分に相当する。

7月4日～5日の増水期間の最大流量は  $1600 \text{ m}^3/\text{s}$  であるが、太田川では昭和47年の梅雨期には  $6800 \text{ m}^3/\text{s}$  に達する流量が記録されており、 $1600 \text{ m}^3/\text{s}$  を超える増水例は多い。また、台風時には梅雨期以上に大きな増水が発生し、時間雨量も梅雨期を超えるケースが多い。1982

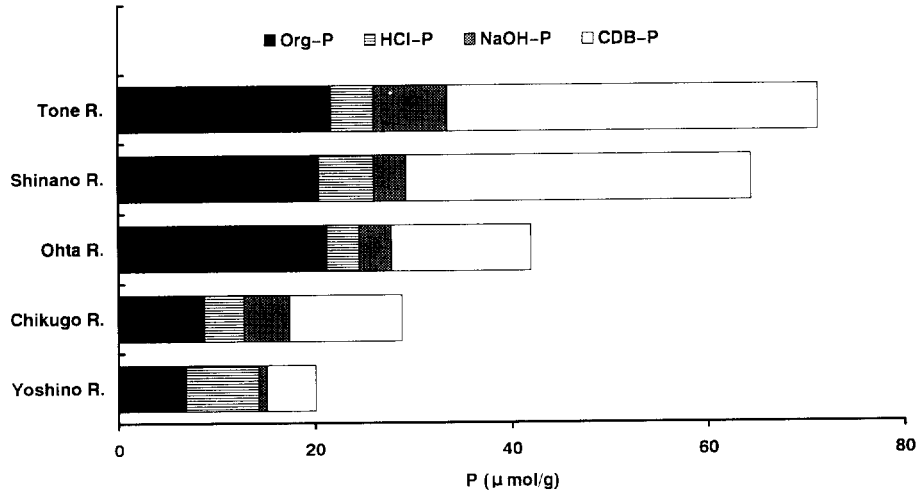


Fig. 4-6. Phosphorus fractions of suspended matter during periods of high discharge in several major rivers in Japan.

Table 4-1. Phosphorus fractions of suspended solids in the turbid water (SS > 50 mg/l) during periods of high discharge in the Ohta River.

Sample	SS mg/l	μ mol/g					Total-P
		CDP-P	(Ads-P)	NaOH-P	HCl-P	Org-P	
15 June 1990	70	15.2	(11.3)	3.5	4.1	31.3	54.1
22 Aug 1990	138	19.1	(12.0)	3.3	4.6	29.1	56.2
1 July 1991	59	17.1	( 8.3)	3.1	3.3	21.0	44.5
5 July 1991	164	8.7	( 2.1)	2.3	2.7	10.8	24.4
16 July 1991	65	11.0	( 4.9)	2.9	2.8	14.0	30.8
$\bar{X} \pm SD$		14.2 ± 4.3	(7.7 ± 4.2)	3.0 ± 0.5	3.5 ± 0.8	21.2 ± 9.0	42.0 ± 14.0

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）によれば、日平均流量が  $300 \text{ m}^3/\text{s}$  を超える増水は平均して年間約10日間である。また、広島県において1回の降雨あたり  $100 \text{ mm}$  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  $2000 \text{ mm}$  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。従って、1991年7月4日～5日の例は著しく特殊なケースではなく、年に数回はこれに匹敵、または上回る土壌物質の負荷があるものと推定される。このように、土壌物質負荷の大部分は年間数日間の集中豪雨時に集中的に負荷され、この結果、内湾の栄養塩環境に重大な影響をおよぼすものと考えられる。実際に、Fig.

4-3 に示したように1991年7月4日～5日の降雨の後、広島湾内（南西区水産研究所棧橋付近）の珪藻類の細胞数は著しく増大した（板倉他 1993）。Kamiyama (1994) によれば1991年3月から6月には広島湾湾奥部の溶存態窒素濃度と溶存リン酸濃度の比 (N:P 比) は7月以降に比較して高く、リン欠乏の状態にあったとされている。従って、1991年7月4日～5日の降雨後の珪藻類の増殖には豪雨時の懸濁態リン負荷が重要な役割を果たしたものと考えられる。

また、実際に広島湾の豪雨に伴う赤潮の発生例は多数観測されている。Table 4-2 に1982年～1988年に発生した広島湾の大規模赤潮（発生面積が湾奥部の全域を占めるもの）のすべての記録（水産庁瀬戸内漁業調整事務所 1983-

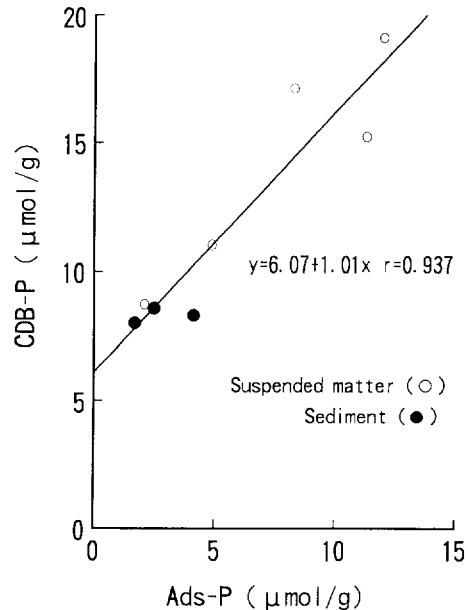
**Table 4-2.** Large-scale red tide outbreaks in Hiroshima Bay (1980 to 1988) and records of the high discharge rate in the Ohta River within 10 days before the outbreaks.

Year	month/day	Genus of red tide plankton	Dialy mean (m <sup>3</sup> /sec) discharge (month/day)
82	6/ 1	<i>Heterosigma</i>	—*
	7/29	<i>Chaetoceros, Skeletonema</i>	412(7/24), 444(7/25)
	9/27	<i>Skeletonema</i>	443(9/25)
83	6/22	<i>Heterosigma, Skeletonema</i> <i>Chaetoceros, Leptocylindrus</i>	640(6/21)
	7/27	<i>Skeletonema, Chaetoceros</i> <i>Leptocylindrus, Gymnodinium</i>	589(7/21), 687(7/22) 1344(7/23), 443(7/24)
	10/ 3	<i>Skeletonema, Chaetoceros, Asterionella</i>	1065(9/28), 448(9/29)
85	7/15	<i>Prorocentrum, Chaetoceros</i>	1762(7/ 6), 608(7/ 7)
86	6/ 6	<i>Heterosigma</i>	370(5/30)
	7/17	<i>Skeletonema</i>	711(7/15), 403(7/16)
87	6/ 1	<i>Heterosigma, Gymnodinium</i>	—
	7/28	<i>Chaetoceros</i>	590(7/19), 745(7/20) 470(7/21)
88	6/ 2	<i>Heterosigma</i>	296(6/ 2)

\*: No record of high discharge rate.

1989) と、発生前10日間以内に観測された太田川の増水記録（建設省河川局 1984-1990）を示した。*Heterosigma* の赤潮では、対応する増水記録が認められないケースもあるが、これ以外の大規模赤潮は、発生初日以前に日平均 400 m<sup>3</sup>/s 以上の増水が記録されている。太田川の平均流量は 80 m<sup>3</sup>/s 程度であり、河川の増水が大規模赤潮と密接な関係があることがわかる。なお、広島湾では *Heterosigma* の赤潮の最初の発生は小規模のものを含めれば毎年（1980～1988年の期間）5月下旬から6月初旬にかけて記録されており、水温の上昇がその発生に重要な役割を果たしているものと考えられている（矢持 1989）。

赤潮発生の引き金としての豪雨の重要性については広島湾以外にも大村湾での *Gymnodinium* の7月赤潮の発生例があげられる（飯塚 1972）。また、伊勢湾でも赤潮発生の条件として豪雨による栄養塩供給が指摘されている（太田 1991）。*Heterosigma* 赤潮の例のように、赤潮の発生は栄養塩条件以外の要因に支配される面も大きいですが、赤潮生物の増殖に必要な条件としての生物量をささえるリンの負荷については、



**Fig. 4-7.** Relationship between the CDB-P and adsorbed phosphate (Ads-P) in suspended matter of the Ohta River during periods of high discharge and the estuarine sediments.

その大部分が豪雨時の懸濁態リン負荷によるものと考えられる。



太田川増水時の高濁度土壌物質中の吸着態リン酸 (Ads-P) は平均して CDB-P の 50% 以上を占めているが、その濃度の変動が著しいのが特徴的である。CDB-P には好氣的条件下で吸着・溶脱するリン画分 (吸着態リン酸) と、嫌気条件下で溶出するリン画分の両方が含まれる (井澤・清木 1983)。増水が 1 週間続いた後の 1990 年 9 月 20 日の試料では他の試料に比較して負荷土壌物質の各形態別リン濃度が低いが、このうち CDB-P、特に CDB-P に含まれる吸着態リン酸濃度の減少が顕著である (Table 2-3)、これと同様に、1991 年 7 月 1 日の増水初期の吸着態リン酸量が  $8.3 \mu\text{mol/g}$  と高いのに対し、増水が続いた後の 7 月 5 日には  $2.1 \mu\text{mol/g}$  まで低下し、他のリン成分に比較して著しい濃度の低下が認められた (Table 4-1)。これらは降雨の過程で雨水によって陸上表土の吸着態リンが徐々に洗い出される結果 (洗脱現象)、河川の懸濁土壌物質の吸着態リン酸濃度も低下することによるものと考えられる。

Fig. 4-7 に太田川河口域表層泥 (Table 2-3) と増水時懸濁物の吸着態リン酸量と CDB-P との関係を示した。両者を一連のもののみなせば切片が  $6.1 \mu\text{mol/g}$  で傾きがほぼ 1 の直線関係が認められた。陸上土壌物質の吸着態リン酸濃度は降水状況によって大きく変化するが、塩分の高い河口域における吸着態リン酸の溶脱の結果、CDB-P のうち土壌物質にはほぼ一定量 ( $6 \mu\text{mol/g}$  前後) 含まれる好氣的条件下で溶脱しにくい画分が河口域表層泥中に堆積し、残るものと推定される。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おり、吸着態リン酸の河口域での溶脱過程を反映したのと考えられる。

全国の主要な河川において CDB-P は懸濁物中の Total-P の 25~56% を占め、増水時の河川懸濁物のリンの主要な成分となっている。太田川の観測例では増水時の河川懸濁物の起源は、主に豪雨によって浸食された陸上土壌であると考えられる。一般に、農耕地土壌にはリン酸肥料の施用により無機リンが大量に集積している。陸上土壌の全リン含量は土壌の種類に

よって大きく異なるが、全国の未耕地土壌の全リン濃度が数  $\mu\text{mol/g}$  から数  $10 \mu\text{mol/g}$  の範囲であるのに対し、農耕地では数  $10 \mu\text{mol/g}$  から数  $100 \mu\text{mol/g}$  に達する。また、キレート抽出リン (EDTA 可溶態無機リン, pH=5) では、未耕地土壌が数  $\mu\text{mol/g}$  以下であるのに対し、農耕地土壌では  $100 \mu\text{mol/g}$  を超える場合もある (農林水産技術会議 1991)。この EDTA 抽出液にはフッ化ナトリウムが含まれているため、CDB-P のみならず NaOH-P の一部も抽出されるが (井澤・清木 1982)、本調査の結果からも推察されるように、NaOH-P の割合は CDB-P に比較してかなり低く (Williams *et al.* 1976b)、EDTA 可溶態無機リンは Williams *et al.* (1976a) の方法による CDB-P 画分に比較的近いリン画分と考えられる。従って、信濃川、利根川などの大河川で CDB-P 濃度が高い理由としては関東平野や新潟平野の広い農耕地域からの農耕地土壌の負荷の影響があげられよう。

太田川の例に見られるように、懸濁物中のリン成分のうち CDB-P と Org-P は観測ごとの差が大きく、今回の報告例のみでは一般的な議論を行うためには十分ではないが、増水時懸濁物の CDB-P の負荷量は有機態リンに匹敵もしくはそれを上回るものと推定することができよう。太田川の増水時の懸濁土壌物質の形態別リン組成が広島湾に流入する土壌物質の形態別リン組成を代表するものであると仮定して、既存のデータから広島湾へのリンの年間負荷量と負荷過程の概略を模式的に Fig. 4-8 に示した。増水時の溶存態リン (DTP) の負荷については、広島湾に流入する全河川の増水時の流量を、太田川の流域面積と増水時流量 (建設省河川局 1984-1990) の関係から類推し、増水時の溶存リン濃度を太田川における増水時の観測例 (橋本他 1990) から  $1 \mu\text{mol/l}$  と仮定し算出した。また、星加・塩沢 (1990) によれば、瀬戸内海全域における増水時の SS 流入量は、堆積物に移行する SS の 85% と見積もられており、広島湾においても同様に 85% であると仮定すれば、広島湾の堆積物への SS の移行量 ( $2.3 \times 10^6 \text{ ton/yr.}$ ) から、広島湾への洪水時の SS 負荷量

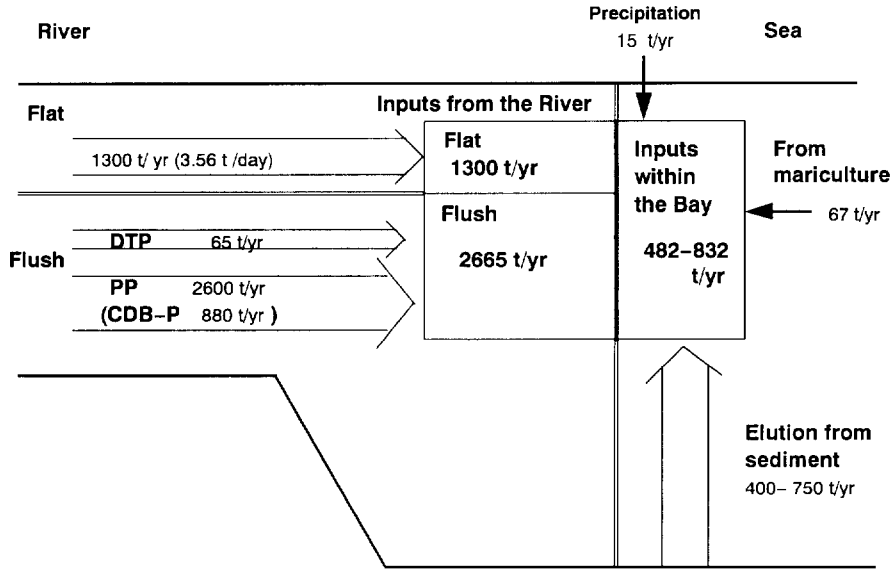


Fig. 4-8. Annual inputs of phosphorus into Hiroshima Bay.

は  $2.0 \times 10^6$  ton/yr. となる。増水時の負荷土壌物質に含まれる CDB-P 量と吸着態リン酸量を、それぞれ太田川の平均値の  $14.2 \mu\text{mol/g}$  と  $7.7 \mu\text{mol/g}$  とすれば (Table 4-1), 増水時の広島湾への CDB-P 負荷量は約 880 ton, そのうち吸着態リン酸によるリン負荷量は 477 ton となる。広島湾への排水負荷原単位計算によるリン流入負荷量の推定値は 1300 ton/yr. (3.56 ton/day) とされており (広島県 1982), 増水時の CDB-P, 吸着態リン酸の負荷量は、それぞれこの 68%, 37% に達する。

一方、塩沢他 (1984) は、現場用溶出量測定装置と室内溶出量測定装置を用い、広島湾における底泥からのリンの溶出負荷量を 400~750 ton と推定している。河川からの CDB-P 負荷量はほぼこれに見合うものであり、河川起源の CDB-P が底泥から溶出するリンの起源として重要であることが推察される。この他の負荷源として、海域における降雨負荷は、集中的な降雨時には表層水の溶存リン酸濃度に一時的な影響をおよぼすが (湯浅 1991), 降雨によるリンの年間負荷総量は約 15 ton/yr. (湯浅 1991) で増水時の河川負荷に比較すれば無視し得るものと考えられる。同様に、広島湾の養殖魚類生産量 (約 1000 ton: 広島統計情報事務所 1992)

とハマチの飽食給餌養殖でのリン負荷量 (坂本 1986) から推定した養殖業によるリン負荷量は約 67 ton で、養殖場周辺での局地的影響は大きいと思われるが土壌負荷に比較すればその割合は小さい。

このように、海水中で急速に溶脱する吸着態リン酸や貧酸素環境下で溶出するリンを含む CDB-P は、増水時の河川懸濁物中のリンの主要な成分となっており、その負荷量は底泥からのリンの溶出負荷量に匹敵する。従って、河川から負荷された CDB-P は吸着態リン酸の溶脱後、底泥に沈降し、沿岸域底泥からのリン酸の溶出源となっているものと考えられる。この点については第 V 章で瀬戸内海沿岸域の表層泥の形態別リン組成とその分布から、さらに考察を進める。

## 第 V 章 内湾域表層泥中の形態別リン組成と無機態リン循環

河川から内湾域に負荷された土壌無機態リンの挙動や、底泥からのリンの溶出機構を解明するためには、底泥中の形態別リン組成とその分

布を明らかにし、負荷源やリンの底質中での集積形態を解明することは非常に重要である。Williams *et al.* (1976b) はエリー湖底泥の形態別リン組成とその分布から、流入したリンは好氣的状態が保たれる限り、底泥中に固定されるとしているが、海洋では前述のように高塩分環境下での吸着リン酸の溶脱や、富栄養化した内湾域に形成されることの多い貧酸素底層水の影響によって、その分布と挙動は湖沼の場合とは大きく異なるものと考えられる。

海域底質の無機態リンの形態別組成を広域的に調査した例は、わが国では非常に少なく、わずかに Chang and Jackson (1957) の方法を用いた城 (1986) による大阪湾の例と、Williams *et al.* (1976a) の方法を用いた駒井 (1988) の播磨灘の測定例があるのみである。しかし、リンの溶出源と考えられる CDB-P の起源やその挙動に関する考察は少なく、河川懸濁物と沿岸域底泥のリンの形態別組成の関連について報告された例はほとんどない。底泥中の形態別リン組成の鉛直分布に関しては、大阪湾 (城 1986)、別府湾 (Yamada and Kayama 1987)、ならびに広島湾 (清木・井澤 1982) の報告があり、溶出しやすい形態のリン (CDB-P または鉄結合態リン) は、表層から数センチの層に最も多く存在しており、それ以深では急激な濃度の減少が見られる場合が多い。底泥表層に沈降堆積した河川起源のリンや海産植物プランクトン起源のリンは、生物・化学的作用によってその形態を変えながら一部分は海水中に急速に回帰しているものと考えられる。

本章では、現在も赤潮の頻発する瀬戸内海の代表的な閉鎖性内湾域であり、沿岸海洋学的にもそれぞれ河川の影響や海底地形等の点で際だった特色を持つ広島湾、大阪湾ならびに別府湾において、表層泥中の形態別リン組成とその分布を比較検討し、沿岸内湾域の底泥中の無機態リンの動態とこれに対する河川負荷懸濁物の影響を解明することを目的とした。

## 第1節 広島湾湾奥部表層泥の形態別リン組成

広島湾は面積 946 km<sup>2</sup>、平均水深 25.6 m (村上 1976) で湾内は島々によって湾中央部と湾奥部に分けられ、湾奥部は瀬戸内海の中でも特に閉鎖性の強い海域で大部分が水深 20 m 以下となっている (Fig. 5-1)。また、広島湾には最奥部の太田川、湾西部の小瀬川、錦川の一級河川が流入しており、河川水の影響の非常に強い海域である。このため、底泥への懸濁物の堆積負荷量は  $2.3 \times 10^6$  ton/yr. と見積もられており (星加・塩沢 1990)、これは、瀬戸内海最大の河川である淀川が流入する大阪湾の堆積負荷量の推定値  $2.0 \times 10^6$  ton/yr. を上回っている (星加・塩沢 1990)。広島湾の湾面積が大阪湾の面積 (1,529 km<sup>2</sup>) よりかなり狭いことを考慮すれば、広島湾は瀬戸内海でも河川負荷土壌物質の負荷の影響を特に強く受ける内湾であると推定される。

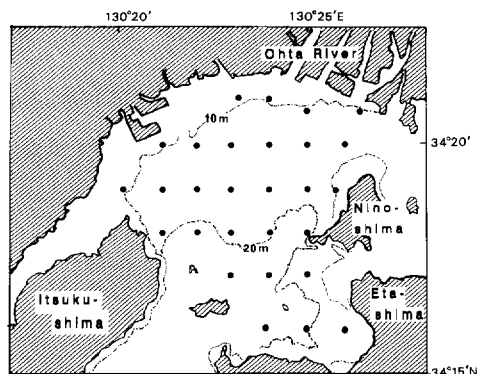


Fig. 5-1. Sampling stations in the inner part of Hiroshima Bay.

本節では、瀬戸内海に流入する河川の中で第3位の流量を持つ太田川が流入する広島湾湾奥部における梅雨増水期の表層泥中の形態別リン組成を明らかにし、各リン成分に対する太田川から負荷される土壌物質の影響を解明することを目的とした。

## 試料と方法

1992年の梅雨期後期 (7月22日~23日) に広

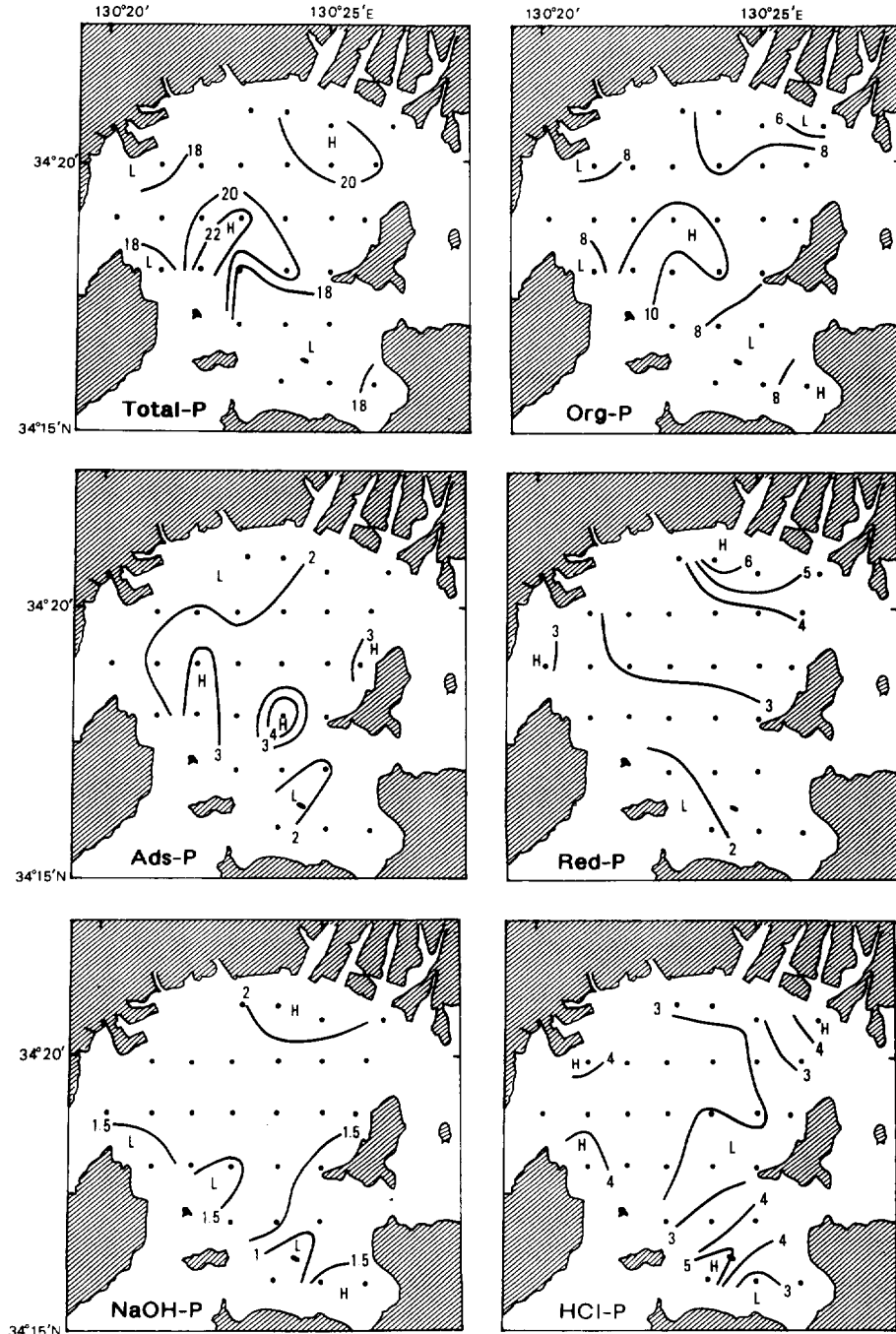


Fig. 5-2. Distribution of phosphorus fractions in the surface sediments in the inner part of Hiroshima Bay on 22-23 July, 1992 (unit;  $\mu\text{mol/g}$ ).

島湾湾奥部全域の計28定点 (Fig. 5-1) で、南西海区水産研究所調査船「せと」によって、内径 4 cm の KK 式コアサンプラーを用い表層泥

(0-1 cm) を採取した。採泥地点の平均含泥率 (粒径  $63\ \mu\text{m}$  以下の重量%) は88%で、定点の底質の大部分は90%以上の含泥率であった。採

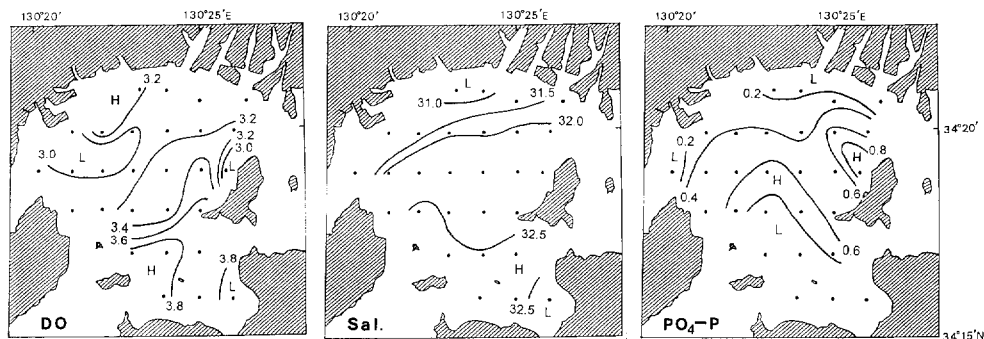


Fig. 5-3. Distribution of DO (ml/l), salinity and  $\text{PO}_4\text{-P}$  ( $\mu\text{mol/l}$ ) in bottom water in the inner part of Hiroshima Bay on 22-23 July, 1992.

泥時にはコア試料から底泥直上水をサイホンを用いて採取し、溶存酸素濃度 (DO)、塩分、溶存リン酸濃度を分析した。採取した底泥は凍結保存後、凍結乾燥し、メノウ乳鉢で粉砕し試料とした。得られた底泥試料を用い形態別リン組成、全リン (Total-P)、有機態炭素 (Org-C)、全窒素 (Total-N) の分析を行った。溶存リン酸濃度、形態別リン組成、Org-C、ならびに Total-N の分析は第 II 章と同様の方法を用いて行った。

### 結果と考察

Fig. 5-2 に広島湾湾奥部表層泥の Total-P と各形態別のリン分布、Fig. 5-3 に底泥表層水中の溶存酸素濃度 (DO)、塩分 (Sal.) および溶存リン酸濃度 ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) を示した。Total-P 量は  $16\sim 23\ \mu\text{mol/g}$  の範囲にあり、太田川河口付近と沖合に  $20\ \mu\text{mol/g}$  以上の高濃度域がある。一方、Org-P は沖合で  $10\ \mu\text{mol/g}$  以上の高濃度を示し、Total-P の 50% 前後を占めており、沖合域の高濃度の Total-P は高い Org-P 濃度によるものである。Ads-P の分布は Org-P の分布と同様に沖合で高濃度を示している (Fig. 5-2)。

清木・井澤 (1982) によれば、広島湾沖合と太田川河口の表層泥間隙水中のリン酸濃度の平均値は  $10\ \mu\text{mol/l}$  以上に達し、また、間隙水中のリン酸濃度は、河口から沖合になるほど増加する傾向があると報告されている。従って、本調査における沖合表層泥中の高濃度の Ads-P の分布は間隙水中の溶存リン酸濃度の分布を

反映しているものと考えられる。広島湾湾奥部では高水温期 (8~9月) に貧酸素化が進行し、底層水の溶存酸素濃度が  $1\sim 2\ \text{ml/l}$  以下に達する場合があるが (湯浅 1990)、7月下旬に実施された本調査時には、底泥直上水中の溶存酸素濃度は沿岸の最も濃度の低い点でも  $2.7\ \text{ml/l}$  で大部分の定点が  $3\sim 4\ \text{ml/l}$  を保っていた (Fig. 5-3)。このため、底泥間隙水中の溶存リン酸は底泥表層の酸化層で一部は吸着され、一部は吸着平衡反応により溶脱し、底層水中の溶存リン酸濃度を上昇させるものと考えられる。実際に表層泥の Org-P 濃度と Ads-P 濃度の高い沖合では、同時に底層水中の溶存リン酸濃度も周辺に比較して高い濃度が観測されている (Fig. 5-3)。

沖合の高濃度の Org-P は湾内での一次生産

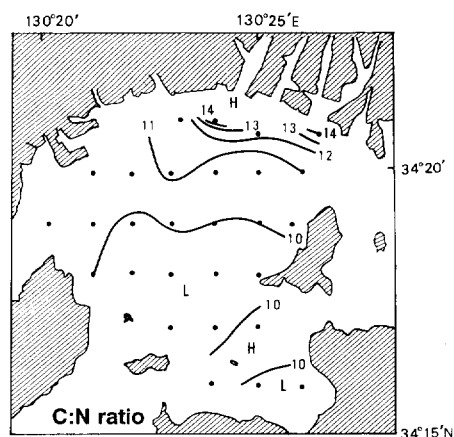


Fig. 5-4. C:N atomic ratio in the surface sediments in the inner part of Hiroshima Bay on 22-23 July, 1992.

起源の有機物の堆積によるものと考えられるが、Org-C と Total-N の原子比 (C:N 比) の分布 (Fig. 5-4) を見ると、C:N 比は河口付近 (14 以上) に比較して沖合の Org-P 濃度の高い海域で低い (10 以下) 値となっている。河川から負荷される増水時の懸濁物の C:N 比は 13.8~16.3 であり (Table 2-2)、河口域表層泥の有機物は主に陸上起源の難分解性有機物の割合が高いものと思われる。一方、Seiki *et al.* (1991) によれば広島湾の植物プランクトン起源の粒状有機物の C:N 比は 6 前後であり、100 日以上の分解実験後も分解実験開始時の C:N 比に近い値を示した。従って、沖合域表層泥の有機物では植物プランクトン起源の有機物の割合が河口域に比較してより高いものと推定される。このため、本調査の沖合表層泥中の高い Ads-P 濃度は、沖合域に沈降集積した植物プランクトン起源の有機物の分解によって底泥表層の間隙水中の溶存リン酸濃度が高まり、表層泥の好気的条件下で再吸着されたものと考えられる。

CDB-P の分布は河口沿岸域と沖合で高濃度となっており (Fig. 5-2)、河川からの CDB-P 負荷と沖合での Ads-P 濃度の増大を反映したものと考えられる。CDB-P 濃度と Ads-P 濃度との差は結晶性の強いリン鉄化合物などの還元状態でのみ溶出するリン量 (Reductant soluble phosphate: Red-P) を示すものと考えられるが、この Red-P の分布 (Fig. 5-5) は塩分の低い河口域から高塩分の沖合にかけて次第に濃度が低下し、河川負荷の影響を強く受けていることがわかる (Fig. 5-3)。同様に、量的には Red-P に比較して小さいが、NaOH-P も河口域から沖合にかけて次第に濃度が低下し、河川負荷の影響を示している。一方、HCl-P 濃度

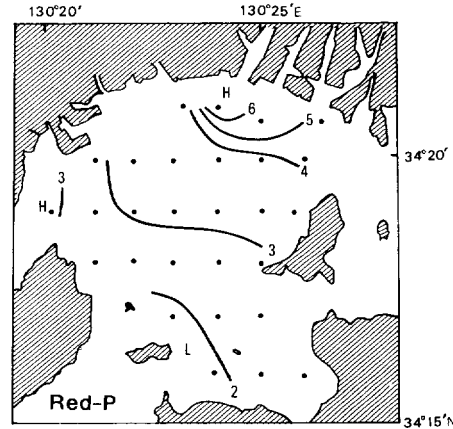


Fig. 5-5. Distribution of Red-P (Reductant soluble phosphate: the difference between CDB-P and Ads-P) in the surface sediments in the inner part of Hiroshima Bay on 22-23 July, 1992 (unit:  $\mu\text{mol/g}$ ).

分布では沿岸に高濃度域が散在するが、その濃度変化は小さい (Fig. 5-2)。

これらの広島湾奥部表層泥の形態別リン濃度と底泥直上水の諸特性および底質の含泥率との相関係数を Table 5-1 に示した。DO (溶存酸素) と Total-P, NaOH-P 濃度は逆相関を示したが、これは沖合に比較して貧酸素化の傾向の強い沿岸域 (湯浅 1990) が、同時にリンの河川負荷の影響を強く受け、底泥のリン濃度が高い水域であることが原因と思われる。Red-P, NaOH-P は広島湾奥部でのこれらと塩分の分布 (Fig. 5-2, 5-3, 5-5) からもうかがえるように、塩分と強い逆相関が認められる。

一方、Ads-P, Org-P は直上水の溶存リン酸濃度と相関が高く、前述のように沖合の比較的溶存酸素濃度の高い海域では、Org-P の分

Table 5-1. Correlation coefficients (r) of phosphorus fractions in the surface sediments with some parameters of the overlying water. \* and \*\* represent significance levels of  $P > 0.05$  and  $P > 0.01$ , respectively.

	Total-P	Ads-P	Red-P	NaOH-P	HCl-P	Org-P
DO	-0.41*	-0.01	-0.28	-0.41*	0.22	-0.30
Sal.	-0.12	0.44*	-0.69**	0.66**	0.10	0.26
PO <sub>4</sub> -P	0.26	0.51**	-0.42*	-0.31	-0.15	0.53**
Mud Content	0.31	0.12	0.19	0.46*	-0.45*	0.29

解に伴って溶出したリン酸が底層水の溶存リン酸濃度に影響をおよぼすとともに、表層泥への再吸着が進行することを示している。この点は、湯浅他 (1990) が広島湾における夏季の底層栄養塩の高濃度化は沈降した新生有機物の分解にともなう栄養塩の再生である可能性が高いと指摘したことと符合している。

CDB-P と環境諸特性の間には有意な相関は認められないが、これは、CDB-P が河口域で高濃度の Red-P と沖合域で高濃度の Ads-P の両方の成分を含んでいることによるものである。播磨灘においても河口付近と、Org-P の高い沖合域で CDB-P 濃度の高い例が報告されており (駒井 1988)、広島湾と同様の原因によるものと推察される。また、CDB-P は貧酸素環境下で溶出するが、CDB-P と DO との関係も明瞭ではなく、前述のように、本調査期の DO 濃度が CDB-P からのリン溶出に十分なほど低下していなかったことを示すものと思われる。この点については貧酸素水塊の発達する 8 月～9 月の調査による検討が必要であろう。

HCl-P と直上水の諸特性間には有意な相関は認められない。しかし、他のリン成分とは異なり含泥率と逆相関を示した。Williams *et al.* (1976a) によれば、HCl-P (アパタイト型リン) の主成分であるリン酸カルシウム (リン灰石) は鉱物粉砕物に由来するため、他の無機リン成分の割合が低い細粒砂質域で高濃度となることがこの原因と考えられる。

以上のように、太田川から負荷された懸濁物の CDB-P は、海域に堆積する過程で、まず大部分の Ads-P が塩分変化にともなって溶脱し、残った Red-P が底泥に蓄積するが、貧酸素水塊が形成されやすい河口域から湾内に拡散する過程で濃度が低下する。一方、沖合では、溶存リン酸の底泥から底層水への負荷は、一次生産起源の有機態リンの分解にともなう溶出が中心で、溶出した高濃度の間隙水中のリン酸は表層泥に吸着・蓄積する。表層泥へ吸着したリン酸は、吸着平衡反応により、間隙水中の溶存リン酸濃度と溶出量の調節を行うとともに (Sundby *et al.* 1992)、生物・物理作用による巻き上がりの過程で、間隙水中に比較してリン

酸濃度の低い底層水中に再び溶脱する部分も多いものと考えられる。

## 第 2 節 大阪湾表層泥の形態別リン組成

大阪湾は瀬戸内海東端部に位置し、面積 1,529 km<sup>2</sup>、平均水深 27.5 m の閉鎖的な湾であり (村上 1976)、瀬戸内海でも特に富栄養化の著しい海域である。瀬戸内海に流入する全河川流量の約 30% を占める大河川の淀川をはじめとして、湾全域流入量の 90% 以上を占める河川水が流入する湾奥部では、夏季には成層の発達によって貧酸素化が進み (城 1983)、ほぼ定常的に赤潮が頻発している (水産庁瀬戸内海漁業調整事務所 1982-1993)。従って、大阪湾では栄養塩の河川負荷と、貧酸素水塊の形成による栄養塩の底泥からの溶出が、赤潮の発生と密接な関係にあるものと考えられる。

本節では、大阪湾における貧酸素期の表層泥中のリンの存在形態と分布特性を明らかにすることにより、貧酸素環境下でのリン循環におよぼす河川負荷土壌物質の重要性を検討した。

### 試料と方法

調査は最も貧酸素水塊の発達する高水温期の 1993 年 9 月 2 日～11 日に大阪湾全域の 108 定点において、南西海区水産研究所調査船「しらふじ丸」によって、内径 4 cm の KK 式コアサンプラーを用い採泥を試みた。このうちコア底泥試料の採取が可能であった 91 定点 (Fig. 5-6) において表層泥 (0～1 cm) を採取した。

採泥地点の含泥率 (粒径 63 μm 以下の粒子の重量%) を Fig. 5-7 に示した。大阪湾における底泥粒子の分布は、海峡部での流速と対応しており、海峡部での巻き上げと輸送の結果を反映している (中田・平野 1989)。湾奥から湾東部にかけての定点の底質は沿岸の一部をのぞき 90% 以上の含泥率であったが、明石海峡や友ヶ島水道周辺の強流域では、含泥率は大きく低下している。

採泥時にはコア試料から底泥直上水をサイホンを用いて採取し、溶存酸素濃度 (DO)、塩分、溶存リン酸濃度を分析した。採取した底泥は凍

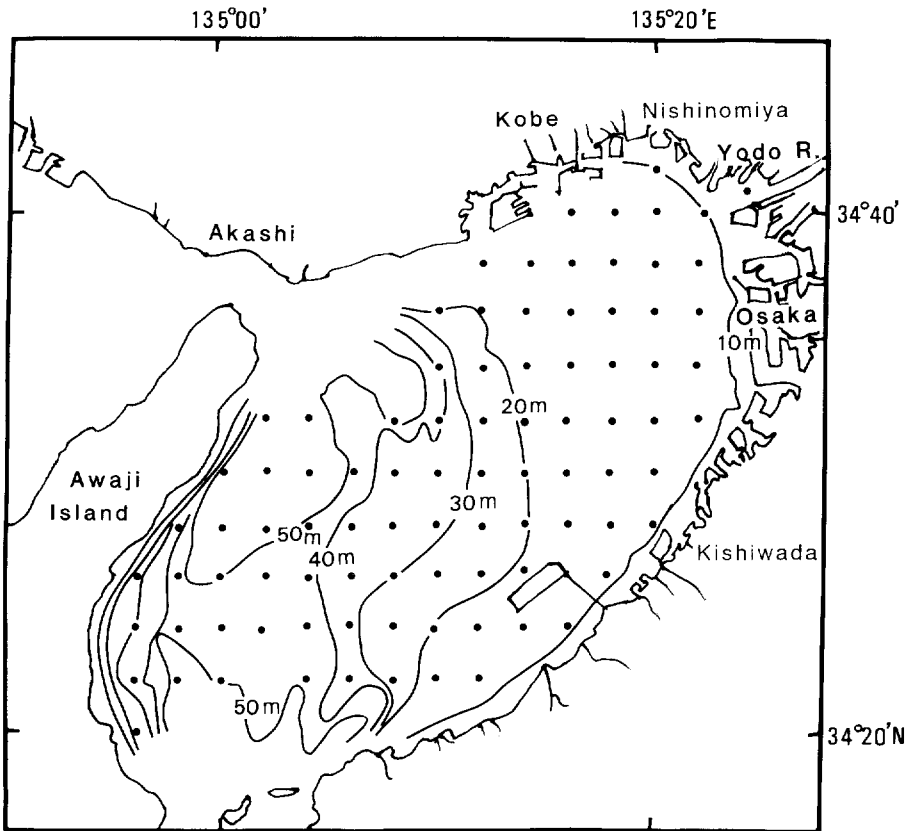


Fig. 5-6. Sampling stations in Osaka Bay (Sept., 1993).

結保存後、凍結乾燥し、メノウ乳鉢で粉碎し網目  $500\ \mu\text{m}$  の篩で礫や砂粒子などの大型粒子を除いたものを試料とした。得られた底泥試料を用い形態別リン組成、全リン (Total-P)、有機態炭素 (Org-C)、全窒素 (Total-N) の分析を行った。溶存リン酸濃度、形態別リン組成、Org-C、ならびに Total-N の分析は第 II 章と同様の方法を用いて行った。

### 結果と考察

Fig. 5-8 に大阪湾表層泥の CDB-P 濃度、Total-P に対する CDB-P の割合 (%), および底泥直上水の DO の分布を示した。CDB-P の濃度 (Fig. 5-8 上) は淀川河口で最も高く、河口周辺では急激な濃度の低下が見られる。最高濃度を示した淀川河口では CDB-P 濃度は  $25\ \mu\text{mol/g}$  に達し、Total-P に対する割合も 72% を占め、Total-P の大部分が CDB-P である (Fig. 5-8 中央)。淀川河口の CDB-P 濃

度 ( $25\ \mu\text{mol/g}$ ) は、前節の広島湾の太田川河口の  $8.2\ \mu\text{mol/g}$ 、播磨灘の兵庫県沿岸の市川河口の  $8.9\ \mu\text{mol/g}$  (駒井 1988) に比較すると著しく高い値であるが、淀川と同様に広い流域面積を持つ利根川、信濃川の増水時の懸濁土壌物質の CDB-P 濃度は  $30\sim 40\ \mu\text{mol/g}$  の高濃度であり (Fig. 4-6)、広い平野部を流域に持つ大河川から負荷される懸濁物に共通した特徴であると考えられる。また、淀川河口から大阪湾湾奥部にかけての CDB-P 濃度の低下は著しく、特に淀川河口からわずか約 10 km の西宮沿岸では CDB-P 濃度は  $4\ \mu\text{mol/g}$  程度まで低下し、淀川河口の 1/6 以下となっている。また、Total-P に対する CDB-P の割合も湾奥部から沖合にかけて急激に低下している。底泥直上水の DO 分布は大阪湾湾奥部で低く、著しい CDB-P 濃度の低下が認められる西宮沖は、最も貧酸素化が進行している水域である (Fig. 5-8 下)。従って、これらの観測結果は、河川起



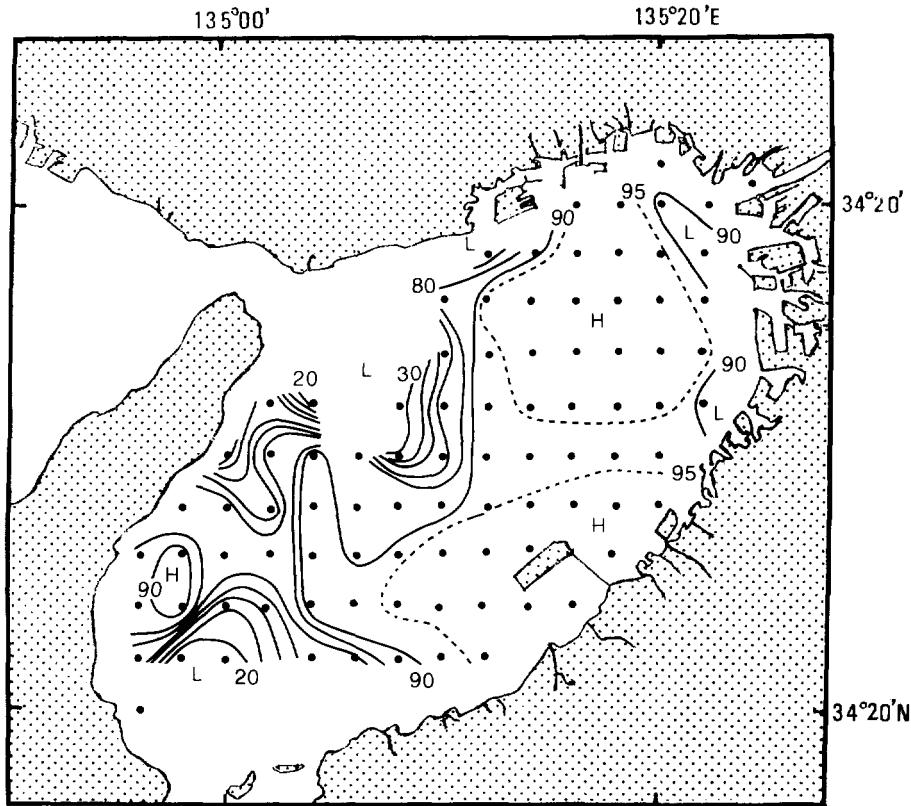


Fig. 5-7. Distribution of mud content (%) in the surface sediments in Osaka Bay (Sept., 1993).

源の CDB-P が西宮沿岸を中心に広がる強い貧酸素水域で急速に溶出していることを示しているものと考えられる。また、岸和田沿岸の定点においても DO の低下と対応した CDB-P 濃度の低下 ( $4 \mu\text{mol/g}$  以下) が認められる。

前節の1992年7月の広島湾の調査においても太田川河口から沖合への CDB-P の低下が観測されているが (Fig. 5-2), 大阪湾のような急激な濃度の低下はなく, DO 濃度の違いを反映しているものと考えられる。CDB-P 濃度の低下は, DO 濃度の増加する湾中央部から沖合では緩やかとなり, 底質が泥質から砂質へと大きく変化する含泥率が90~70%の範囲を境界として含泥率が90%以上の泥質域では  $4 \mu\text{mol/g}$  以上であるが, 含泥率が70%以下の南部友ヶ島水道周辺や, 北西部明石海峡付近では  $4 \mu\text{mol/g}$  以下となっており, 含泥率の分布パターン (Fig. 5-7) とほぼ一致している。エリー湖においても, CDB-P 濃度はシルトや粘土など微細

な粒子の蓄積域で高い傾向があり (Williams *et al.* 1976a), 沖合域での河川起源の CDB-P の減少とともに, 底泥の比表面積の低下によって, 吸着態リン酸量が低下することがこの原因であると考えられる。

以上のような貧酸素期の表層泥の CDB-P 濃度および Total-P に対する CDB-P 濃度の割合の低下は, 大阪湾において底泥中の無機態リンからの活発なリン酸の溶出が進行していることを示している。Fig. 5-9 に底泥直上水の AOU (Apparent Oxygen Utilization) とリン酸濃度の分布を示した。AOU は飽和酸素量から実測された溶存酸素量を減じたものである。植物プランクトン起源の有機物の好氣的分解過程では, 約 3 ml の AOU に対してリン酸濃度  $1 \mu\text{mol/l}$  の割合で増加するとされているが (Sugiura and Yoshimura 1964), 大阪湾底泥直上水ではこれに無機態リンの還元状態での溶出が加わり, より勾配が増加する (城 1986)。本

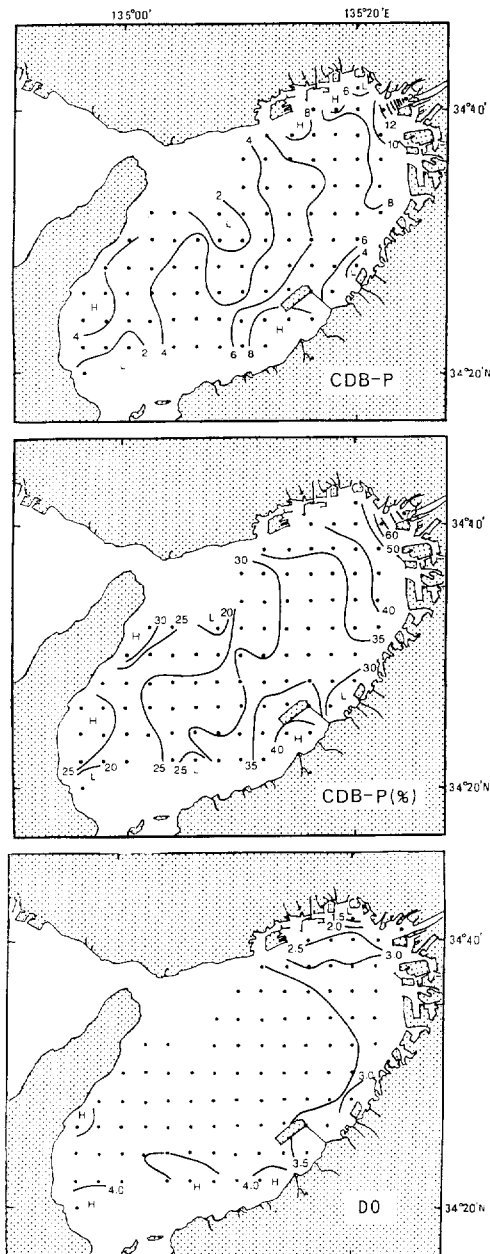


Fig. 5-8. Distribution of CDB-P ( $\mu\text{mol/g}$ ), ratio of CDB-P to Total-P (%) in the surface sediments and the DO ( $\text{ml/l}$ ) content in the bottom water of Osaka Bay (Sept., 1993).

調査時にはこの勾配（直線の傾き）は約1となり、有機物の好氣的分解によらないリン酸の溶出の割合が大きいことを示している。大阪湾の貧酸素水域は、明石海峡と友ヶ島水道からの流

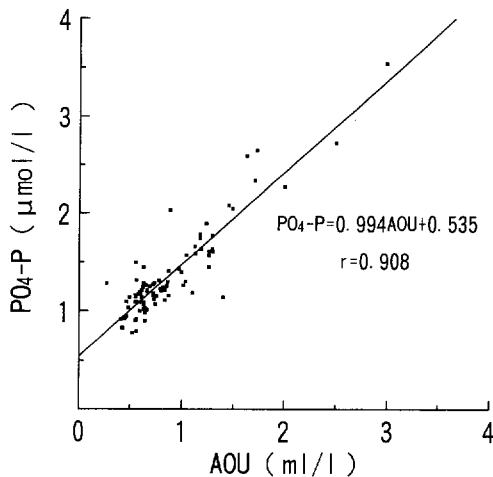


Fig. 5-9. Relationship between AOU and  $\text{PO}_4\text{-P}$  in the bottom water in Osaka Bay (Sept., 1993).

れによって形成される循環流に影響された停滞性水域にあたり（上嶋他 1991）、淀川から供給される大量の CDB-P は、この海域の強い貧酸素環境下で急速に溶出しているものと考えられる。

Fig. 5-10 に大阪湾表層泥の NaOH-P と HCl-P の分布を示した。NaOH-P の分布は CDB-P と同様に淀川河口域付近で高いが、最高濃度を示した淀川河口においてもその濃度は  $3.9 \mu\text{mol/g}$  で、CDB-P に比較して著しく低い。また、広島湾奥部と同様に、河口から沖合にかけての濃度の低下も緩やかであり、沖合域では含泥率 (Fig. 5-7) との分布パターン的一致が見られ、泥質域で濃度が高い。

一方、HCl-P 濃度は大阪湾東部沿岸域と明石海峡付近で低く、神戸沿岸で高い濃度となっているが、他のリン成分に比較して、濃度分布の変化は少なく、広島湾の場合とは異なり、含泥率との対応も明らかではない。しかし、詳しく検討すると底質が泥質から砂質へ移行する境界域で濃度が高い傾向が認められ、含泥率が 80% 以上の範囲では含泥率の低下とともに濃度が増加するが、含泥率が 80% 以下の範囲では、HCl-P 濃度は再び低下する (Fig. 5-11)。これは、広島湾の場合と同様に、HCl-P は細粒砂質域で高濃度となる (Williams *et al.* 1976a) が、

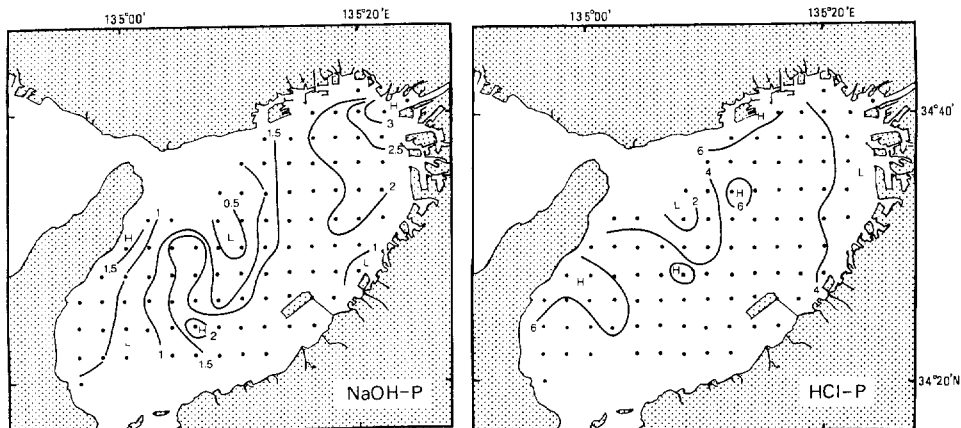


Fig. 5-10. Distribution of NaOH-P and HCl-P (unit;  $\mu\text{mol/g}$ ) in the surface sediments in Osaka Bay (Sept., 1993).

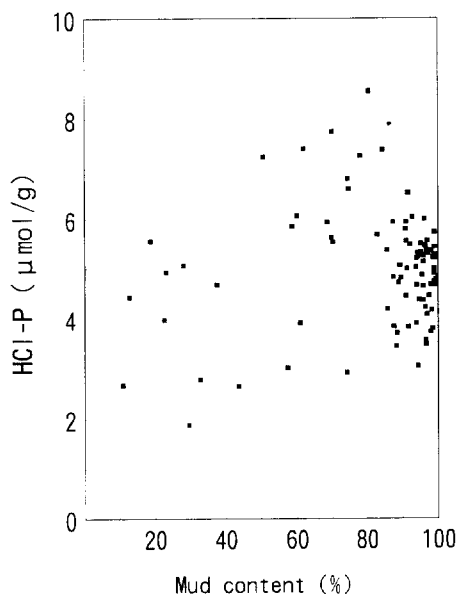


Fig. 5-11. Relationship between mud content and HCl-P in the surface sediments in Osaka Bay (Sept., 1993).

含泥率が80%からさらに低下し、細粒砂から粗粒砂へと粒径が増大するにつれて、再び濃度が低下することを示しているものと思われる。また、含泥率が80%以下の砂泥質の定点ではHCl-P濃度の変動は非常に大きくなる。大阪湾に流入する鉱物粒子の起源は、広く近畿中北部の地質の影響をうけた淀川からの負荷や、花崗岩質の六甲山地の影響など、広島湾に比較して多様であると考えられ、また、明石海峡部で

は播磨灘からの鉱物粒子の輸送も考慮する必要がある。従って、このような鉱物粒子の起源の多様性が砂泥域のHCl-P濃度の分布に影響を及ぼしているものと推定される。

次に、大阪湾表層泥のOrg-PとC:N比の分布をFig. 5-12に示した。Org-Pの分布は、沿岸部よりやや沖合の含泥率の高い水域で高濃度で、含泥率(Fig. 5-7)の分布と類似した分布を示している。C:N比の分布は、広島湾の太田川河口域の場合と同様に(Fig. 5-4)、湾奥部淀川河口域で最も高く、沿岸域から沖合湾口部にかけて次第に低下しており、淀川河口域周辺の表層泥の有機物組成が、C:N比が高く、Org-P濃度の低い陸上起源の難分解性有機物を高い割合で含むことを示している。一方、沖合では水深20m~30mを境界として、その内側にOrg-P濃度の高い水域が分布している。これは、この付近に発達する潮汐フロントの内側では、外側に比較してリン濃度の高い有機沈降粒子の割合が高い(Montani *et al.* 1991)ことが原因となっているものと考えられる。

以上のように、大阪湾表層泥の各リン成分のうち、湾奥部貧酸素水域で急激な濃度の減少が認められるリン成分はCDB-Pのみであった。井澤・清木(1983)は、広島湾の底泥を用いた嫌気的実験条件下での底泥からのリン酸の溶出源がCDB-Pであることを示したが、本節で示した大阪湾表層泥の形態別リン組成は、貧酸素河口域におけるリン酸塩の溶出源が主に河川起

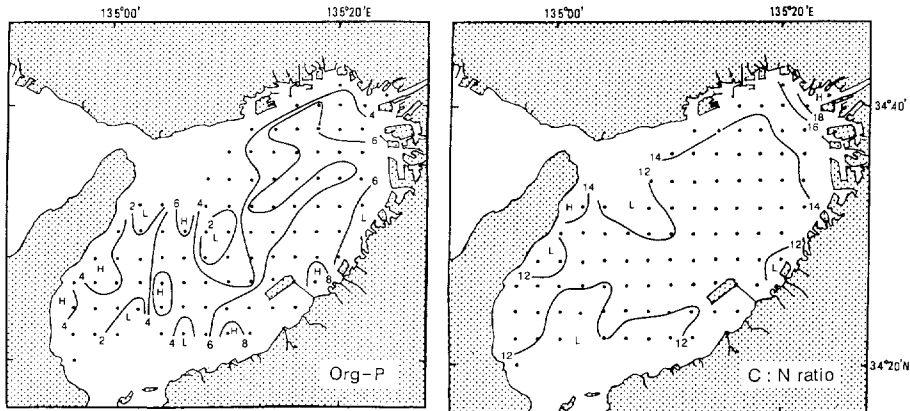


Fig. 5-12. Distribution of Org-P ( $\mu\text{mol/g}$ ) and C : N atomic ratio in the surface sediments in Osaka Bay (Sept., 1993).

源の CDB-P であることを裏付ける調査結果であると言えよう。このように、淀川から負荷される土壌物質に含まれる高濃度の CDB-P は、大阪湾湾奥部の西宮沖から東部沿岸に広がる強い貧酸素水域で急速に溶出し、夏季のリン循環に重要な役割を果たしているものと考えられる。

### 第3節 別府湾表層泥の形態別リン組成

別府湾 (Fig. 5-13) は面積  $475 \text{ km}^2$ 、平均水深  $36.1 \text{ m}$  で湾口部は速吸瀬戸を通過して豊後水道から入る外洋水の影響によって外洋性が強い (村上 1976) が、湾奥部は、閉鎖性循環流により停滞性が強く (上嶋 1991)、湾奥南部の水深  $60 \text{ m} \sim 70 \text{ m}$  の播り鉢状の深部では、初夏から冬にかけて強固な水温躍層によって底層部に無

酸素水塊が形成される。湾口の南岸沿いには大野川 (流域面積  $1,381 \text{ km}^2$ )、大分川 (流域面積  $601 \text{ km}^2$ ) の一級河川があり、湾の南側から別府湾へ流入する河川水の大部分が流入している。

大阪湾や広島湾では、貧酸素域は高水温期に河口部周辺に形成されるが、別府湾ではその地形的特徴から、貧酸素域の分布は湾奥最深部に限られ、湾奥部をのぞけば貧酸素化の進行は大阪湾に比較して軽微 (湯浅他 1991) である。本節では、長期間にわたる無酸素水塊が河口から離れた最深部で形成される点で、広島湾、大阪湾とは異なった特徴を持つ別府湾底泥の形態別リン組成を、貧酸素化の最も顕著な9月初旬の調査によって明らかにしようとした。

### 試料と方法

調査は1992年9月9日～11日にFig. 5-13に示す別府湾の30定点において南西海区水産研究所調査船「しらふじ丸」によって行った。各定点ではKK式コアサンプラーを用い表層泥 (0～1cm) の採取を行った。底泥試料の含泥率 (粒径  $64 \mu\text{m}$  以下の粒子の重量比) は平均96%で、95%以上の定点が大部分を占めている (Fig. 5-14)。採泥時にはコア試料から底泥直上水をサイホンで採取し、溶存酸素濃度 (DO)、塩分、および溶存リン酸濃度を分析した。

採取した底泥は凍結保存後、凍結乾燥し、メ

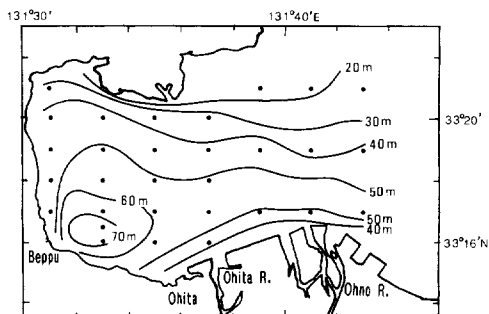


Fig. 5-13. Sampling stations in Beppu Bay on 9-11 Sept., 1992.

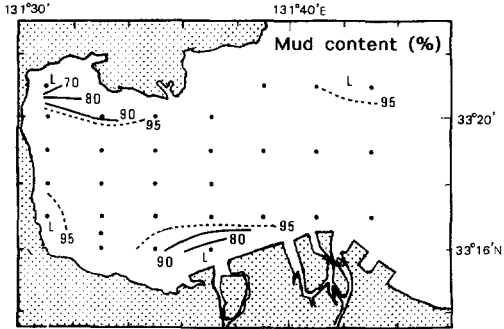


Fig. 5-14. Distribution of mud content (%) in the surface sediments in Beppu Bay on 9-11 Sept., 1992.

ノウ乳鉢で粉碎したものを試料とした。得られた底泥試料を用い形態別リン組成、全リン (Total-P)、有機態炭素 (Org-C)、全窒素 (Total-N) の分析を行った。溶存リン酸濃度、形態別リン組成、Org-C、ならびにTotal-Nの分析は第II章と同様の方法を用いて行った。

### 結果と考察

Fig. 5-15 に別府湾表層泥の Total-P と CDB-P の分布を示す。Total-P 濃度は、13~32  $\mu\text{mol/g}$  の濃度範囲で、西部沿岸を除く湾奥部と、湾口北部で低く (18  $\mu\text{mol/g}$  以下)、大野川河口域から北部にかけて高濃度で、特に大野川河口東部では 32.0  $\mu\text{mol/g}$  の最高濃度を示した。別府湾のモデル拡散実験の結果によれば、河川水は河口から反時計回りの循環流によって国東半島に向けて北上することが知られ

ており (上嶋 1991)、河川起源の懸濁物は河口から北側へこの流れによって輸送されるものと思われる。CDB-P は沿岸部で高い傾向があるが、特に大野川河口で最高濃度 (11.3  $\mu\text{mol/g}$ ) を示した。これは、大阪湾の淀川河口に次ぐ濃度である。大野川は別府湾に流入する最大の一級河川であり、その年平均流量 (61.5  $\text{m}^3/\text{sec}$ ) は大分川 (30.7  $\text{m}^3/\text{sec}$ ) の約 2 倍である (建設省河川局 1993)。従って、大野川河口では、河川から負荷された土壌物質起源の CDB-P の影響を最も強く受けているものと考えられる。

CDB-P 濃度は大野川河口から湾奥の最深部にかけて急激に濃度が減少し、3  $\mu\text{mol/g}$  以下の低濃度域は水深60m以上の最深部とほぼ一致している。Fig. 5-16 に表層泥の Org-C と Total-N の原子比 (C:N 比) の分布を示す。C:N 比は CDB-P 濃度の高い大分川および大野川河口で高く、16以上の値を示している。また、河口沖における C:N 比の減少傾向は CDB-P の河口沖における減少傾向と類似しており、CDB-P 濃度の高い河口付近の表層泥が C:N 比の高い陸上起源の有機物質の影響を強く受けていることがわかる。

別府湾奥最深部には貧酸素水塊が分布しており、調査時にはほぼ無酸素状態となっている。同時に底層水中の溶存リン酸濃度も溶存酸素濃度と対応して無酸素水域で高濃度 (3  $\mu\text{mol/l}$  以上) を示している (Fig. 5-17)。これらは、Fig. 5-15 に見られる湾奥最深部の CDB-P 濃

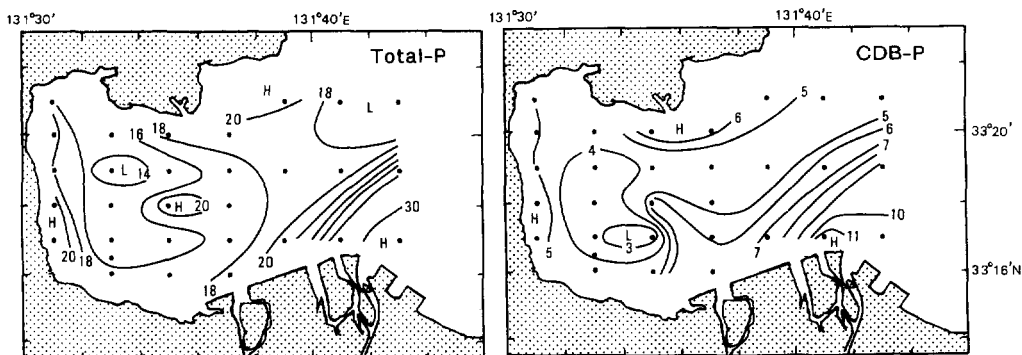
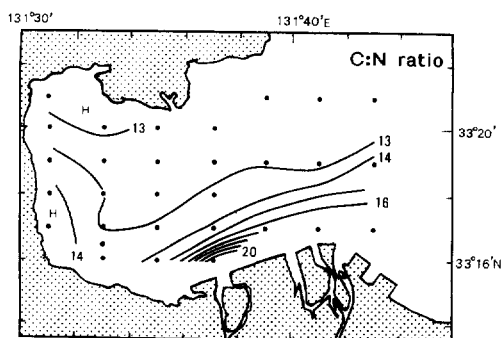
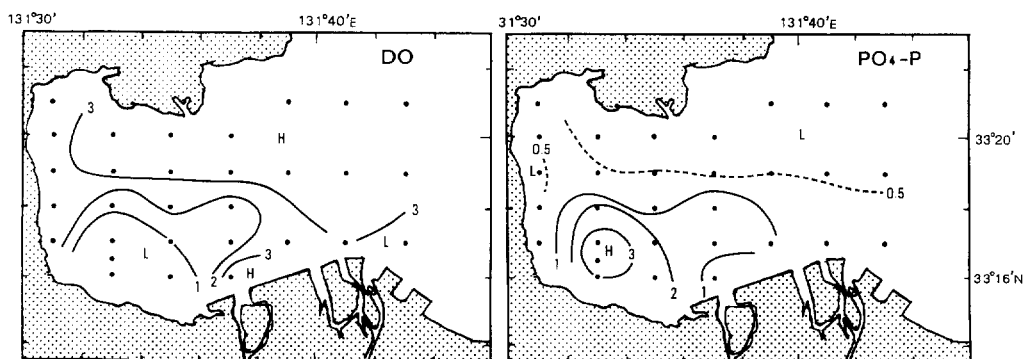


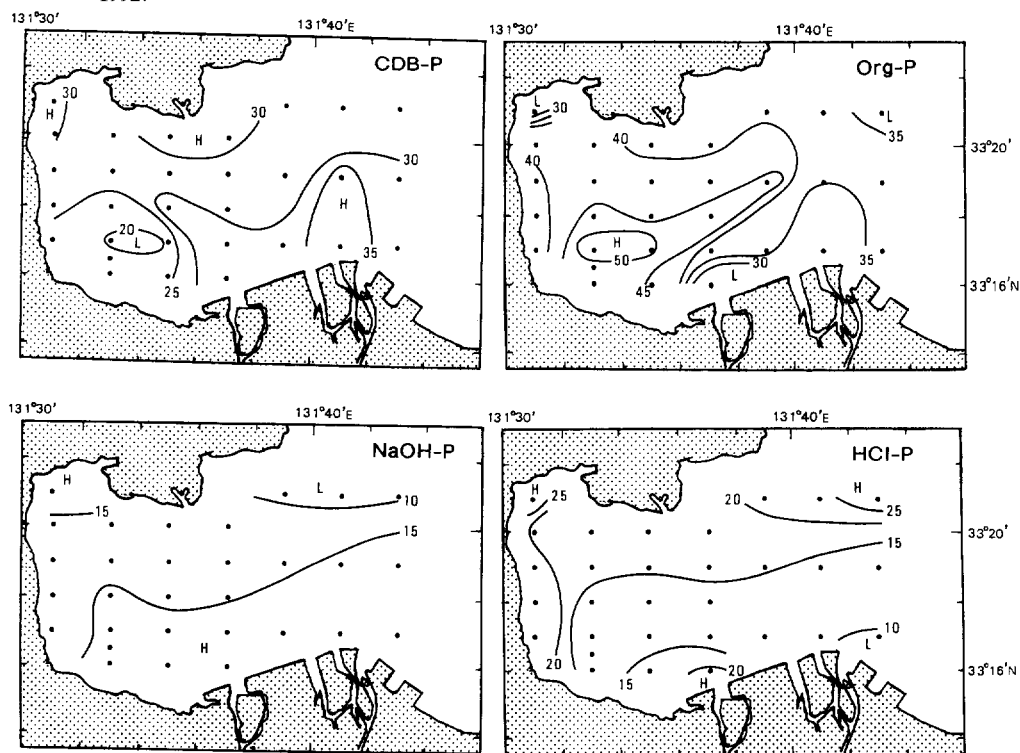
Fig. 5-15. Distribution of Total-P and CDB-P in the surface sediments in Beppu Bay on 9-11 Sept., 1992 (unit;  $\mu\text{mol/g}$ ).



**Fig. 5-16.** Distribution of C:N atomic ratio in the surface sediments in Beppu Bay on 9-11 Sept., 1992.



**Fig. 5-17.** Distribution of DO (ml/l) and phosphate ( $\mu$ mol/l) in the bottom water in Beppu Bay on 9-11 Sept., 1992.



**Fig. 5-18.** Percentage distributions of CDB-P, Org-P, NaOH-P and HCl-P in the surface sediments in Beppu Bay on 9-11 Sept., 1992.

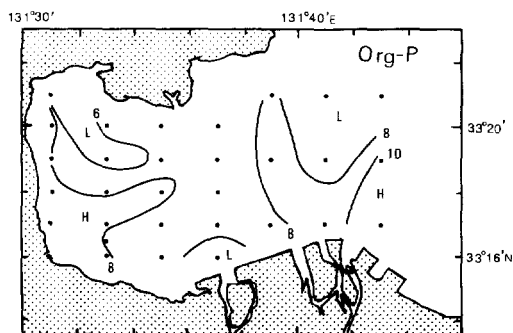


Fig. 5-19. Distribution of Org-P in the surface sediments in Beppu Bay on 9-11 Sept., 1992. (unit;  $\mu\text{mol/g}$ ).

度の低下が還元環境下での CDB-P の溶出によることを示している。実際に、Total-P に対する割合で見ると (Fig. 5-18), CDB-P では最深部無酸素域で最低 (20%以下) となっているのに対し、Org-P では湾中央部、特に貧酸素域で高い割合を示しており、無酸素域では 50%以上となっている。貧酸素域の Org-P 濃度自体は周辺域に比較して特に高い値ではなく (Fig. 5-19), Org-P の貧酸素域での高い割合は、CDB-P の溶出の結果、相対的に Org-P の割合が上昇したことによるものであろう。

しかしながら、無酸素の環境が長期間にわたって継続する別府湾奥最深部においても、表層泥の CDB-P 濃度は  $3\mu\text{mol/g}$  前後の値を保っている。この原因としては、無酸素環境下においても底泥中の粘土鉱物粒子や炭酸カルシウム粒子は、水和鉄酸化物に比較して吸着能は低いがリン酸を吸着することや (Krom and Berner 1980), 底泥から底層水に溶出し上方に拡散したリン酸が、無酸素層の境界で同時に溶出する鉄の酸化によって再び粒子化し、表層泥に沈降することが原因であると思われる (Yamaoka *et al.* 1983)。

一方、NaOH-P, HCl-P の割合では NaOH-P で 20%以下, HCl-P ではほぼ 25%以下と CDB-P, Org-P に比較して低い。また、湾奥部無酸素水域においても、CDB-P とは異なり割合の低下は認められないことから、これらは貧酸素環境下でも CDB-P に比較して安定な成分であるものと考えられる。NaOH-P

は河口沿岸域で高い割合を示し、広島湾や大阪湾と同様に河川負荷の影響が認められる。HCl-P の割合については湾口部と沿岸の含泥率の低い定点で高い割合 (20%以上) を示しており、広島湾と同様の傾向を示したが、大野川河口では HCl-P の割合は 10%以下と最も低く、これに対し大分川河口では 20%以上となっており、大分川・大野川の両河川によって運ばれてくる陸起源粒子のリン組成に違いがあるものと予想される。

以上のように、CDB-P の濃度が河口域で高い濃度と割合を示すこと、HCl-P が含泥率の低い水域で高いことなど、別府湾における形態別リンの分布傾向は、各成分ともほぼ前々節および前節の広島湾、大阪湾と同様の傾向を示した。また、別府湾湾奥部の無酸素域は、形態別リン組成 (CDB-P, Org-P の割合) から見て周辺海域と明瞭な違いが認められた。Yamada and Kayama (1987) は別府湾底泥の Org-P 分布が鉛直的にほとんど濃度変化がないことから、Org-P はリン酸の溶出源ではないと推定している。Seiki *et al.* (1991) によれば、広島湾における植物プランクトン起源の粒状有機物中の易分解性有機リンの大部分は 40 日以内に分解されると報告されており、広島湾より水深の深い別府湾沖合では、粒状有機物中のリンは沈降過程で、または沈降初期に分解され、無酸素環境下では CDB-P として表層泥中に蓄積されることなく、底泥中ではその後の Org-P の分解はほとんど進まないものと推察される。

さらに、広島湾の太田川河口域や大阪湾の淀川河口域と同様に、別府湾大野川河口域の底泥の高い CDB-P 濃度は、河川負荷 CDB-P の重要性を示すものである。前述のように全国の主要な河川において河川懸濁物による CDB-P の負荷量は Org-P に匹敵もしくはそれを上回ると推定され、沿岸域における貧酸素水塊の大規模な発生はリンの循環に大きな影響をおよぼすことが理解される。従って、河川懸濁物の負荷量や貧酸素水塊の発生状況の変化は、海域のリン濃度の変動と密接な関係があるものと考えられる。

## 第Ⅵ章 総 括

河川から海洋へのリン負荷は、流量増大時に集中し、その多くは懸濁成分の増加によって生じている。河川増水時の懸濁物の主体は陸上起源の土壤物質であり、陸上土壤物質中には、有機態リンとともに無機態リンが大きな割合で含まれる。しかし、河川増水時に海域に負荷される懸濁土壤物質の形態別リン組成に関しては、その重要性が指摘されているにも関わらず研究はほとんどない状況にあった。また、富栄養化した内湾域底泥からのリンの溶出過程に関しては、底層水の貧酸素化の進行にもなって溶存リン酸濃度の著しい増大が観測され、これが降雨後の栄養塩負荷とともに赤潮発生原因のひとつとして大きく取り上げられるようになり、底泥からのリン溶出源の究明が室内実験を中心に進められた。その結果、貧酸素環境下では有機態リンよりむしろ無機態リンがリン酸の溶出源であることが示された。しかしながら、この無機態リンの起源や内湾域への負荷過程については、無機態リンを大量に含む河川負荷土壤物質の特性の理解なしには不可能であり、その解明が待たれていた。

筆者は、以上のような背景から、河川増水時に海域に負荷される土壤物質の形態別リン組成とその負荷過程、ならびに、土壤物質中の無機態リンの海域における挙動の解明を目的として本研究を遂行した。得られた成果の概要は以下のとおりである。

1. 広島湾に流入する太田川から増水時に河口域に負荷される懸濁土壤物質と河口域表層泥の形態別リン組成と吸着態リン酸の溶脱特性について予備的な検討を行い、リン酸を含まない海水（黒潮表層水）で土壤物質から吸着態のリン酸を繰り返し洗い出し、海水中で溶脱するリン酸の総量（吸着態リン酸量：Ads-P）を求める方法を開発した。

太田川増水時に河口域に負荷される懸濁土壤物質からの吸着態リン酸の溶脱量は塩分の増加とともに増加する。従って、負荷された土壤物質が河川淡水中から高塩分、低リン酸濃度の河

口域に輸送された場合には、吸着態リン酸の溶脱が進行するものと考えられる。増水時の太田川懸濁物では Citrate-Dithionite-Bicarbonate 抽出リン（CDB-P）が無機態リンの大部分を占め、その50%以上が Ads-P である。CDB-P は懸濁物の濃度が河口底泥に比較して高く、このうち Ads-P 濃度の低下が著しい。これらの結果から、底泥の CDB-P の負荷源が増水時に流入する土壤物質を主成分とする河川懸濁物であることと、負荷された懸濁物の吸着態リン酸が底泥に沈降する過程で溶脱することが推察された。

2. 大潮時に潮汐による底泥の巻き上がりによって高濁度域の形成される有明海筑後川感潮河口域における現場調査と室内実験をもとに、土壤物質のリン酸の吸着・溶脱作用が河口・干潟域のリン循環におよぼす影響を考察した。その結果、筑後川河口域におけるリン酸濃度と塩分の関係から、土壤物質による溶存リン酸濃度の緩衝作用が、実際に河口低塩分域におけるリン酸濃度の変動に影響を及ぼしていることが示唆された。筑後川河口域の土壤物質によるリン酸吸着量の最大値と溶脱量の最小値を示す塩分は塩分1.7~3.4の範囲に存在し、塩分の増加とともに土壤物質のリン酸の吸着能は低下した。また、pHの上昇とともにリン酸の吸着量は減少し、溶脱量は増加した。低塩分における室内実験から求めた平衡リン酸濃度は、ほぼ河口高濁度域における安定したリン酸濃度（2~3  $\mu$ mol/l）と一致したが、海水中では平衡リン酸濃度は5  $\mu$ mol/lを超えた。従って筑後川河口域の土壤物質が高塩分域に輸送された場合には土壤物質からのリン酸の溶脱が進行するものと考えられた。

以上を要約すると、河川から供給された溶存リン酸は河口感潮域上流で土壤凝集体に吸着され沈降する。この土壤物質は大潮時には潮汐によって巻き上がり、沈降・再浮上を繰り返しながら感潮河川部から干潟域を移動する。この過程で土壤物質は吸着平衡作用により河口低塩分域の溶存リン酸濃度変化を緩衝する働きを行う。河口高塩分域では、土壤物質からの吸着態リン酸の溶脱が進行する。



3. 広島湾とその湾奥部に流入する太田川をモデルとして、土壤物質の河川からの流入過程の実態を解明し、さらに、日本の主要数河川から増水時に採取した懸濁土壤物質の形態別リン組成を明らかにすることによってリン負荷源としての土壤物質による無機態リン負荷の重要性を検証した。

太田川増水時に海域に負荷される懸濁土壤物質の発生源は、河道内に堆積した土壤物質の流出より、陸上表土の降雨浸食による河川への直接の流出の割合が高いものと推定され、土壤物質負荷の大部分は年間数日間の集中豪雨時に集中的に負荷される。太田川増水時の高濁度土壤物質中の CDB-P の負荷量は、広島湾への排水負荷原単位計算によるリン流入負荷量の68%に達し、そのうち吸着態リン酸は、平均して CDB-P の50%以上を占める。負荷された CDB-P は、塩分の高い河口域における吸着態リン酸の溶脱の結果、CDB-P のうち好気的条件下で溶脱しにくい画分 (Reductant soluble phosphate: Red-P) が底泥に沈降する。全国の主要な河川において増水時河川懸濁物中の CDB-P は Total-P の25~56%を占める主要な成分となっており、その負荷量は懸濁態有機リンに匹敵、もしくはそれを上回るものと推定された。

4. 瀬戸内海の代表的な赤潮多発内湾域である広島湾、大阪湾、別府湾の表層泥中の形態別リン組成とその分布から、現場環境中での河川から沿岸域底泥に至る土壤無機態リンの負荷、循環過程を検討した。

梅雨増水期の広島湾では河川から負荷された懸濁物の CDB-P は、海域に堆積する過程で、まず大部分の Ads-P が塩分変化にともなって溶脱し、残った Red-P が底泥に蓄積するが、貧酸素水塊の形成されやすい河口域から湾内に拡散する過程で溶出し、濃度が低下する。一方、溶存酸素濃度の高い沖合では、溶存リン酸の底泥から底層水への負荷は、一次生産起源の有機態リン (Org-P) の分解にともなう溶出が中心で、溶出した高濃度の間隙水中のリン酸は表層泥に吸着・蓄積する。

夏季の大阪湾河口貧酸素水域で急激な濃度の

減少が認められるのは CDB-P のみであり、貧酸素河口域におけるリン酸塩の溶出源が主に河川起源の CDB-P であることが明らかになった。別府湾深部無酸素環境下では CDB-P 濃度の低下が還元環境下での CDB-P の溶出によるものと考えられ、沈降粒子中の易分解性有機リンは沈降過程で、または沈降初期に分解され、底泥中ではその後の Org-P の分解はほとんど進まないものと推察された。

一般に、1N-NaOH で抽出される Al 結合型リンは、CDB-P と同様に河川負荷の影響を受け河口域で高く、沖合では含泥率の低下にともない次第に濃度が低下するが、CDB-P の場合とは異なり、貧酸素環境下でも顕著な濃度低下は認められなかった。従って、これらは貧酸素環境下でも CDB-P に比較して安定な成分であるものと考えられる。また、1N-HCl で抽出されるアパタイト型リンは細粒砂質域で高濃度となる傾向が認められた。

このように、貧酸素水塊の発達する富栄養化した内湾河口域では、河川増水時の懸濁土壤物質起源の CDB-P の負荷が溶存リン酸の供給源として重要であると考えられる。Fig. 6-1 に富栄養化によって河口域が貧酸素となる内湾域における、河川負荷懸濁土壤物質および海域底泥から水中への溶存リン酸の供給過程を模式的に示した。

河川から負荷された土壤物質中の CDB-P は、海域に堆積する過程で塩分、pH の増加により Ads-P が溶脱した後、河口域に堆積するが、河口域の貧酸素環境下で溶出する。一方、比較的溶存酸素濃度の高い沖合では溶存リン酸の底泥から底層水への負荷は、海域における1次生産起源の Org-P の分解にともなう溶出が中心で、溶出したリン酸は間隙水から表層泥に吸着・蓄積する。これに対し、筑後川河口域のような干潟や、アシ原の発達する自然海岸の残った好気的な河口域では、河川から負荷される土壤物質は、リンの貯留機能と Ads-P の吸着・平衡作用による溶存リン酸の濃度調節機能により、河口域の生物生産に重要な役割をはたしているものと考えられる。このようにして河口域における干潟や湿地 (アシ原) では、河川

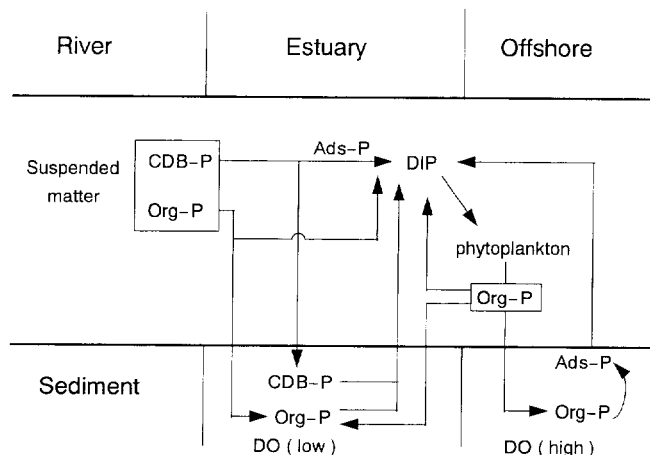


Fig. 6-1. The loading processes of dissolved phosphate (DIP) in a eutrophic estuary from riverine suspended matter and from the sediments.

から負荷された懸濁物が長期間滞留することによって土壌物質中の CDB-P が直接海域に運ばれることが阻げられ、盛んな生物生産が行われている。干潟や湿原は、河川と海域の間にある、いわば陸上からの汚濁物質のフィルターとしての重要な役割を果たしてきたわけである。干潟や湿原の破壊は河川からの負荷を直接に海域にもたらす結果となる。

以上の結果から、沿岸域の栄養塩環境、特にリン環境は土壌物質による負荷を通じて陸上環境の変化と密接な関係にあることが明らかとなった。栄養塩負荷源としての都市排水や工場排水を規制することは当然のことであるが、それ以上に土壌物質の沿岸域への負荷についても適切な管理を行っていく配慮が必要である。また、海域への土壌負荷による栄養塩環境への影響の問題は、降雨に伴うもの以外に埋め立てや、浚渫泥の投棄に伴うものについても検討される必要がある。

河川由来のリンのうち、植物プランクトン生産に直接影響を与える溶存リン酸の負荷とは異なり、CDB-P は底泥に蓄積する過程で一部 (Ads-P) は高塩分環境下で溶脱し、一部 (Red-P) は一旦堆積した後、貧酸素水塊の形成にもなって溶出することにより、植物プランクトン生産に間接的に利用される。特に、河川流量が梅雨期に比較して低く、栄養塩の河川

負荷の少ない夏季から初秋に貧酸素水塊の発達する大阪湾、広島湾等の河口域では近年も赤潮が頻発しており、この原因のひとつとして貧酸素化にともなう底泥からのリン酸の溶出が考えられる。従って、貧酸素水塊の発達する河口域では、河川から負荷される土壌物質によるリン負荷、特に CDB-P 負荷が溶存リン酸の負荷以上に重要であると言えよう。

最も基本的な富栄養化対策は陸上からの流入負荷を少なくすることであろう。このためには、土壌流出によるリン負荷を防ぐことが不可欠であり、平水時の水質規制みならず増水時の土壌負荷対策を講じる必要がある。しかし、水域の富栄養化の問題の最終的解決を目指すためには、単に、規制の強化のみでは問題の本質的解決に結びつくものではなく、負荷物質を生態系の中で再循環させ、再利用し、水域の富栄養化に結びつかないように管理していかなければならないであろう。従って、河川から負荷される土壌物質中のリンに関する研究が今後さらに進み、土壌物質中のリンの存在形態に応じて効率的に設計された懸濁態リンの捕集システム (土壌沈降池、人工干潟および土壌リンの濃縮装置等) が開発され、捕集されたリンの再利用が可能になれば、土壌物質の人類による積極的管理手法の発展につながっていくことが期待される。

## 摘 要

河川増水時に海域に負荷される懸濁土壌物質の形態別リン組成に関しては、その重要性が指摘されているにも関わらず研究はほとんどない状況にあった。また、富栄養化した内湾域底泥からのリンの溶出源の究明が室内実験を中心に進められた結果、貧酸素環境下では底泥中の有機態リン (Org-P) よりむしろ無機態リンが溶出源であることが示された。しかしながら、この無機態リンの起源や内湾域への負荷過程については、無機態リンを大量に含む河川負荷土壌物質の特性の理解なしには不可能であり、その解明が待たれていた。

本研究では、河川増水時に海域に負荷される土壌物質の形態別リン組成とその負荷過程、ならびに、土壌物質中の無機態リンの海域における挙動の解明を目的とした。得られた成果の概要は以下のとおりである。

海水で土壌物質から吸着態のリン酸を繰り返し洗い出し、溶脱するリン酸の総量 (吸着態リン酸量: Ads-P) を求める方法を開発した。増水時に河口域に負荷される懸濁土壌物質からの吸着態リン酸の溶脱量は塩分の増加とともに増加する。土壌物質は吸着平衡作用により河口低塩分域の溶存リン酸濃度変化を緩衝する働きを行い、河口高塩分域では、土壌物質からの吸着態リン酸の溶脱が進行する。

広島湾とその湾奥部に流入する太田川をモデルとして、土壌物質の河川からの流入過程の実態を調査した結果、太田川増水時に海域に負荷される懸濁土壌物質の発生源は、河道内に堆積した土壌物質の流出より、陸上表土の降雨浸食による河川への直接の流出の割合が高いものと推定された。また、土壌物質負荷の大部分は年間数日間の集中豪雨時に負荷され、太田川増水時の高濁度土壌物質による Citrate-Dithionite-Bicarbonate 抽出リン (CDB-P: Ads-P および鉄結合型リン) の負荷量は、広島湾への排水負荷原単位計算によるリン流入負荷量の68%に達し、そのうち Ads-P は、平均して CDB-P の50%以上を占める。一方、全国の主要な河川に

おいて増水時河川懸濁物中の CDB-P は全リン (Total-P) の25~56%を占める主要な成分となっており、その負荷量は懸濁態有機リンに匹敵、もしくはそれを上回るものと推定された。

梅雨増水期の広島湾では河川から負荷された懸濁物の CDB-P は、海域に堆積する過程で、まず大部分の Ads-P が塩分変化にともなって溶脱し、CDB-P のうち好氣的条件下で溶脱しにくい画分 (Reductant soluble phosphate: Red-P) が底泥に蓄積するが、Red-P は貧酸素水塊の形成されやすい河口域から湾内に拡散する過程で溶出し、濃度が低下する。一方、溶存酸素濃度の高い沖合では、溶存リン酸の底泥から底層水への負荷は、一次生産起源の Org-P の分解にともなう溶出が中心で、溶出した高濃度の間隙水中のリン酸は表層泥に吸着・蓄積する。

夏季の大阪湾河口貧酸素水域で急激な濃度の減少が認められるのは CDB-P のみであり、貧酸素河口域におけるリン酸塩の溶出源が主に河川起源の CDB-P であることが明らかになった。別府湾深部無酸素環境下では、表層泥中の CDB-P 濃度の低下が還元環境下での CDB-P の溶出によるものと考えられ、沈降粒子中の易分解性有機リンは沈降過程で、または沈降初期に分解され、底泥中ではその後の Org-P の分解はほとんど進まないものと推察された。

NaOH-P (Al 結合型リン) は、CDB-P と同様に河川負荷の影響を受け河口域で高く、沖合では含泥率の低下にともない次第に濃度が低下するが、CDB-P の場合とは異なり、貧酸素環境下でも顕著な濃度低下は認められなかった。従って、これらは貧酸素環境下でも CDB-P に比較して安定な成分であるものと考えられる。また、1N-HCl で抽出されるアパタイト型リンは細粒砂質域で高濃度となる傾向が認められた。

## 謝 辞

本稿をまとめるにあたり、懇篤なるご指導と

ご鞭撻を賜りました、京都大学農学部石田祐三郎教授、田中 克教授、前南西海区水産研究所赤潮環境部長代田昭彦博士（現社団法人マリノフォーラム21）、ならびに現南西海区水産研究所赤潮環境部長本城凡夫博士に、深く感謝の意を表すと共に、本論文についてご助言とご校閲の労を賜った京都大学熱帯農学専攻中原紘之教授に深厚な謝意を表します。

本研究に対し、多くのご協力と有益なご意見を戴いた国際農林水産業研究センター水産部長福所邦彦博士、早瀬茂雄博士、前西海区水産研究所漁場保全研究室長（現海洋科学技術センター）宇野史郎博士、南西海区水産研究所赤潮環境部漁場保全研究室長王井恭一博士、赤潮生物研究室長山口峰生博士ならびに京都大学熱帯農学専攻今井一郎助教授に深謝します。

また、信濃川、利根川、吉野川における試料の採集に多大な労力を費やして戴いた日本海区水産研究所木暮陽一氏、水産工学研究所足立久美子氏、日向野純也氏、ならびに徳島県水産研究所鳴門分場の皆様にご心からお礼申し上げます。

さらに、試料の採集にあたって海上作業にご協力戴いた南西海区水産研究所神山孝史博士、板岡 睦氏ならびに調査船「しらふじ丸」の土谷貞征船長をはじめとする乗組員の皆様、および調査船「せと」の後藤幹夫技官に厚くお礼申し上げます。本研究の遂行に献身的なご協力を戴いた枅上命子氏に、記して感謝の意を表します。

なお、本研究の一部は水産庁の水産業振興事業委託費による「栄養塩類構成比変化影響調査」の一環として行われた。

## 文 献

- Andersen J. M., 1976: An ignition method for determination of total phosphorus in lake sediments. *Water Res.*, 10, 329-331.
- Bale, A. J. and A. W. Morris, 1981: Laboratory simulation of chemical processes induced by estuarine mixing: The behaviour of iron and phosphate in estuaries. *Estu. Coast. Shelf Sci.*, 13, 1-10.
- Bell, P. R. F., 1991: Status of eutrophication in the Great Barrier Reef lagoon. *Mar. Poll. Bull.*, 23, 89-93.
- Butler, E. I. and S. Tibbitts, 1972: Chemical survey of the Tamar Estuary I. Properties of waters. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 52, 681-699.
- Carritt, D. E. and S. Goodgal, 1954: Sorption reactions and ecological implications. *Deep-Sea Res.*, 1, 224-243.
- Chang, S. C. and M. L. Jackson (1957) Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci.*, 84, 133-144.
- Chase, E. M. and F. L. Sayles, 1980: Phosphorus in suspended sediments of the Amazon River. *Estu. Coast. Shelf Sci.*, 11, 383-391.
- Crosby, S. A., E. I. Butler, D. R. Turner, M. Whitefield, D. R. Glasson and G. E. Millward, 1981: Phosphate adsorption onto iron oxyhydroxides at natural concentrations. *Environ. Technol. Letters*, 2, 371-378.
- 伊達悦二・星野 馨, 1982: 広島湾の物質循環機構の解明に関する研究 (第2報) 一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.
- 海老瀬潜一, 1985: 汚濁物質の降雨時流出特性と流出負荷量。水質汚濁研究, 8(8), 409-504.
- Edmond, J. M., A. Spivak, B. C. Grant, H. Minghui and C. Zexia, 1983: Chemical dynamics of the Changjiang estuary. In "Proc. Int. Symp. Sediment. Cont. Shelf", China Ocean Press, Beijing, 229-239.
- Edzwald, J. K., D. C. Toensing and C-Y. Leung, 1976: Phosphate adsorption reactions with clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 10 (5), 485-490.
- Fox, L. E., S. L. Sager and S. C. Wofsy, 1985: Factors controlling the concentrations of soluble phosphorus in the Mississippi estuary. *Limnol. Oceanogr.*, 30, 826-832.
- 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.
- 橋本敏子・井澤博文・中富文雄, 1990: 太田川における降雨時の流出汚濁負荷量。全国公害研究誌, 15(1), 17-23.
- Hedges, J. I. and J. H. Stern, 1984: Carbon and nitrogen determination of carbonate-containing solids. *Limnol. Oceanogr.*, 29(3), 657-663.
- 広島地方気象台, 1991: 広島県気象月報。平成3年7月, 24 pp.
- 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, 120 pp.
- 広島統計情報事務所, 1992: 広島農林水産統計年報 平成2年~3年 水産編. 中国四国農政局, 225-279.
- 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.
- Hosomi, M., M. Okada and R. Sudo, 1982: Release of phosphorus from lake sediments. *Environmental International*, 7, 93-98.
- 飯塚昭二, 1972: 大村湾における *Gymnodinium* 65年型赤潮の発生機構. 日プ学報, 19(1), 22-33.
- 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・清木 徹, 1982: 海底泥における無機リンの形態別定量法の検討. 広島県環境センター研究報告, (3), 19-25.
- 井澤博文・清木 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.
- Ishio, S. and K. Kondo, 1980: Study on the scarcity of red tide in the eutrophicated waters of Ariake Bay-I. Dissolution of phosphate ion from bottom mud by hydrogen sulfide. *Bull. Japan Soc. Sci. Fish.*, 48(8), 977-989.
- 板倉 茂・上野正樹・今井一郎, 1993: 広島湾における植物プランクトンの種交替現象. 第9回日本微生物生態学会講演要旨集, p. 63.
- 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(3), 447-454.
- 城 久, 1986: 大阪湾における富栄養化の構造と富栄養化が漁業生産におよぼす影響について. 大水試研報, (7), 1-174.
- Kamiyama, T., 1994: The impact of grazing by microzooplankton in northern Hiroshima Bay, the Seto Island Sea, Japan. *Mar. Biol.* 119, 77-88.
- Kawana, K. and T. Tanimoto, 1981: Temporal variation of resuspended matter for one tidal cycle in the Hiuchi-Nada area. *J. Oceanogr. Soc. Japan.* 37, 173-178.
- 建設省河川局, 1984-1993: 流量年表, 昭和57年度版 - 平成3年度版. 日本河川協会
- 木俣正夫・河合 章・石田祐三郎, 1960: 海底泥土の採集法. 日水誌, 26, 1227-1230.
- 駒井幸雄, 1988: 播磨灘の底質中におけるリンの形態と分布. 兵庫県立公害研究所報告, (20), 44-51.
- Krom, M. D. and R. A. Berner, 1980: Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 25(5), 797-806.
- Liss, P. S., 1976: Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. In "Estuarine Chemistry" (eds. by D. Burton and P. S. Liss), Academic Press, London, 93-130.
- Lucotte, M. L. and B. F. d'Anglejan, 1985: A comparison of several methods for the determination of iron hydroxides and associated orthophosphates in estuarine particulate matter. *Chem. Geol.*, 48, 257-264.
- Matsukawa, Y. and T. Suzuki, 1985: Box model analysis of hydrography and behaviour of nitrogen and phosphorus in eutrophic estuary. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 41, 407-426.
- 眞弓洋一, 1991: 地球環境と農林業 v. 異常気象に伴う土壌浸食の予測. (農林水産省農業環境技術研究所編), 養賢堂, 東京, 87-102.
- 満田雅男, 1968: 有明海湾奥域の浮泥と干潟の消長について. 筑後川調査報告付属資料, (2), 1-32, 水産庁.
- Montani A., Y. Mishima and T. Okaichi, 1991: Scavenging processes of marine particles in Osaka Bay. *Mar. Poll. Bull.*, 23, 107-111.
- 村上彰男, 1976: 地理. 瀬戸内海の海域生態と漁場, (村上彰男編), フジ・テクノシステム, 東京, 3-13.
- 中田英昭・平野敏行, 1989: 瀬戸水域における底質の粒径分布. 水産海洋研究, 53(3), 231-241.
- 南條正巳, 1989: 土壌とリン酸イオンの化学的反応に関する研究. 農環研報, (6), 19-73.
- Nanzyo, M. and Y. Watanabe, 1981: Material balance associated with phosphate sorption by amorphous clays, silica-alumina gel and synthetic goethite. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 27, 329-337.
- 農林水産技術会議事務局, 1991: 土壌蓄積りんの再生循環利用技術の開発, 研究成果シリーズ259, 農林弘済会, 東京, 149 pp.
- 太田立男, 1991: 伊勢湾の赤潮予察. 用水と廃水, 33(6), 459-462.
- Petersen, G. W. and R. B. Corey, 1966: A modified Chang and Jackson procedure for routine fractionation of inorganic soil phosphates. *Soil Sci. Amer. Proc.*, 30, 563-565.
- Pomeroy, L. R., E. E. Smith and C. M. Grant, 1965: The exchange of phosphate between estuarine water and sediments. *Limnol.*

- Oceanogr.*, 10(5), 167-172.
- 水産庁瀬戸内海漁業調整事務所, 1982-1993: 瀬戸内海における赤潮発生状況.
- 代田昭彦, 1980: 有明海の栄養塩類とニゴリの特性. *海洋科学*, 12(2), 127-137.
- 代田昭彦, 1990: 瀬戸内海の汚染. *海の気象*, 35, 72-89.
- 代田昭彦・田中勝久, 1987: 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. *西水研報*, (56), 27-38.
- 坂本市太郎, 1986: 漁業からみた閉鎖性海域の窒素・リン規制 IV-9. 魚類給餌養殖の視点からの窒素・リン負荷の規制. (村上彰男編). *水産学シリーズ62*, 恒星社厚生閣, 東京, 96-133.
- Sakamoto, W., 1972: Study on the process of river suspension from flocculation to accumulation. *Bull. Ocean Res. Inst. Univ. Tokyo*, (5), 1-46.
- Schubel, J. R. and D. J. Hirscheberg, 1978: Estuarine graveyards, climatic change, and the importance of the estuarine environment. In "Estuarine Interactions", (ed. by M. L. Wiley), Academic Press., New York, 285-304.
- 清木 徹・井澤博文, 1982: 広島湾の底泥をめぐる物質の代謝及びその動態的挙動 (第1報)一底泥中の有機物, 栄養塩類の鉛直分布及び季節的变化について一. 広島県環境センター研究報告, (3), 7-17.
- Seiki, T., E. Date and H. Izawa, 1991: Decomposition characteristics of particulate organic matter in Hiroshima Bay. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 47, 207-220.
- 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.
- Sholkovitz, E. R., 1976: Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 831-845.
- Strom, R. N. and R. B. Biggs, 1982: Phosphorus distribution in sediments of Delaware River Estuary. *Estuaries*, 5, 95-101.
- Stefansson, U. and F. A. Richards, 1963: Processes contributing to the nutrient distributions off the Columbia River and Strait of Juan de Fuca. *Limnol. Oceanogr.*, 8, 394-410.
- Strickland, J. D. H. and T. R. Parsons, 1972: A practical handbook of seawater analysis. 2nd. Ed. *Bull. Fish. Res. Bd. Canada*, 167, 310 pp.
- 杉本隆成, 1990: I 河川からの流出 第18章 日本全国の河川について, 続・日本全国沿岸海洋誌, 東海大学出版会, 東京, 379-384.
- Sugiura, Y. and H. Yoshimura, 1964: Distribution and mutual relation of dissolved oxygen and phosphate in the Oyashio and northern part of Kuroshio regions. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 20(1), 14-23.
- Sundby, B., C. Gobeil, N. Silverberg and A. Mucci, 1992: The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 37(6), 1129-1145.
- 玉井恭一, 1990: 海面養殖と養魚場環境 5. 底生生物 (日本水産学会編). *水産学シリーズ82*, 恒星社厚生閣, 東京, 69-78.
- 田中勝久, 1992: 1986年秋季の東シナ海・黄海における濁度分布. *南西水研報*, (25), 1-9.
- 田中勝久・浜田七郎・代田昭彦, 1982: 有明海における懸濁物質の研究-II. 筑後川河口域における植物プランクトンとデトライタスの分布と挙動. *西水研報*, (57), 19-30.
- Taylor A. W. and H. M. Kunishi, 1971: Phosphate equilibria on stream sediment and soil in a watershed draining an agricultural region. *J. Agr. Food Chem.*, 19(5), 827-831.
- 上嶋英機, 1991: 瀬戸内海における停滞性水域の水塊構造 (その2)一別府湾停滞性水域の閉鎖型循環流と水塊構造一. *瀬戸内海科学*, 3(1), 23-27.
- 上嶋英機, 田辺弘道・宝田盛安・湯浅一郎・橋本英資・山崎宗広, 1991: 大阪湾の流動特性を利用した環境改善への提言. *沿岸海洋研究ノート*, 29(1), 60-75.
- 渡久山 章, 1989: 白保の海の豊かさを探る. *日本の科学者*, 24(9), 495-499.
- 和田光史, 1981: 土壤粘土によるイオンの交換吸着反応. 土壤の吸着現象 (日本土壤肥料学会編), 博友社, 東京, 5-57.
- Watanabe, F. S. and S. R. Olsen, 1962: Calorimetric determination of phosphorus in water extracts of soil. *Soil Sci.*, 93, 183-188.
- Watanabe Y. and S. Tsunogai, 1985: Adsorption-desorption control of phosphate in anoxic sediment of a coastal sea Funaka Bay, Japan. *Marine Chemistry*, 15, 71-83.
- Williams, J. D. H., J-M. Jaquet and R. H. Thomas, 1976 a: Forms of phosphorus in sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 33, 413-429.
- Williams, J. D. H., T. P. Murphy and T. Mayer, 1976 b: Rates of accumulation of phosphorus forms in Lake Erie sediments. *J. Fish. Res.*

- Bd. Can.*, 33, 430-439.
- Williams, J. D. H., T. Mayer and J. O. Nriagu, 1980: Extractability of phosphorus minerals common in soils and sediments. *Soil Sci. Am. J.*, 44, 462-465.
- Yamada, H. and M. Kayama, 1987: Distribution and dissolution of several forms of phosphorus in coastal marine sediments. *Oceanol. Acta*, 10, 311-321.
- 山口峰生, 1993: 水域の窒素: リン比と水産生物 I-1. 渦鞭毛藻類 (吉田陽一編). 水産学シリーズ95, 恒星社厚生閣, 東京, 11-19.
- 山室真澄, 1991: サング礁での物質循環, 特に栄養塩の収支に関する問題. 月刊 海洋 23 (12), 785-793.
- Yamaoka, Y., T. Tanimoto and T. Shiozawa, 1983: Vertical distribution of nitrogen, phosphorus and iron in Beppu Bay. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 39, 301-304.
- 矢持 進, 1989: 大阪湾における *Heterosigma akashiwo* の発生機構に関する研究. 大水試研報, (8), 1-110.
- 柳田友道, 1976: 赤潮. 講談社, 東京, 198 pp.
- 湯浅一郎・上嶋英機・宝田盛康・橋本英資, 1987: 太田川感潮域の水質変動. 中工試報告, (29), 1-13.
- 湯浅一郎, 1990: 瀬戸内海の貧酸素水塊. 海の気象, 35, 90-102.
- 湯浅一郎・上嶋英機・宝田盛康・橋本英資, 1990: 広島湾における夏季の河川流量変化の栄養塩分布への影響. 水産海洋研究, 54 (2), 137-145.
- 湯浅一郎, 1991: 内湾の富栄養化に対する降雨の影響. 人間と環境, 16 (3), 161-164.
- 湯浅一郎・上嶋英機・橋本英資・久保 直, 1991: 別府湾における栄養塩の分布と挙動. 海と空, 66 (4), 15-26.
- 湯浅一郎・橋本英資・山崎宗広・上嶋英機, 1992: 集中豪雨にともなう形態別リンの短期変動. 海と空, 68 (1), 13-24.

1994年12月1日受理 (Accepted December 1, 1994)

南西海区水産研究所業績A第39号 (Contribution No. A39 from the Nansai National Fisheries Research Institute)

田中勝久: 国際農林水産業研究センター 〒305 つくば市大わし1-2 (K. Tanaka: Japan International Research Center for Agricultural Sciences, 1-2, Ohwashi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)