

PDF issue: 2025-07-01

加古川流域と播磨灘におけるリンの形態と移動に関 する研究

駒井, 幸雄

<mark>(Degree)</mark> 博士(学術)

(Date of Degree) 1994-03-16

(Date of Publication) 2015-03-05

(Resource Type) doctoral thesis

(Report Number) 乙1805

(JaLCDOI) https://doi.org/10.11501/3097027

(URL) https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001805

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



神戸大学博士論文

加古川流域と播磨灘における リンの形態と移動に関する研究

1994年1月

駒 井 幸 雄

加古川流域と播磨灘における

リンの形態と移動に関する研究

1994年1月

駒 井 幸 雄

目

次

第1章 緒論	1
引用文献 ·····	
第2章 播磨灘とその周辺地域の自然的	1,社会的特徵 ····· 7
1 播磨灘周辺地域の自然的特徴	
1.1 地形および地質 ・・・・・	
1.2 集水域の河川 ・・・・・・	
2 播磨灘の自然的特徴 ・・・・・・	
2.1 地形	
2.2 流況	
2.3 水質	11
2.4 底質	11
2.4.1 粒度組成	11
2.4.2 重鉱物組成 ····	
2.4.3 粘土鉱物組成 …	
2.4.4 全リン(T-P),	全 窒 素 (T-N) ,
全 有 機 炭 素 (TOC))の濃度 ・・・・・ 17
 3.播磨灘周辺地域の社会的特徴 	
引用文献 ·····	
第3章 硫・硝酸分解抽出法による底質	はおよひ岩石試料の
至リン分析 ・・・・・・・・	
1 7TT 7733 -++- \>+-	
Ⅰ.Ⅰ 刈家試科わよい抹取刀位	<u>5</u> ····· 21
1.2 分析方法	
9	
2・加木こう家 9 1 河川定衛セトバ海崎定衛	う 回 収 家 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 94
2・1 17771112月95011437112月9	・ 析 糖 度 ・・・・・・・・・・・・・・・・ 24

		3	•	摘	要		••	••	•••	••	••		••	• •	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	•	••	• •	•	•••	••	29
引	用	文	献		• •	•••	••	••	• •	••	••	• •	••	•••	••	••	••	••	••	••		•••	••	••	•	•••	•	•		••	30
第	4	章		加	古	Ш	流	域	に	分	布	す	る	地	質	系	統	中	の	岩	石	お	よ	び							
				河	Л	底	質	中	ወ	全	リ	ン	Ø	濃	度	と	リ	ン	の	形	態	変	化		•	••	•	••	••	•••	31
		4		न्ध्रम		711	L-P	~	1 an	1997																					9.1
		T	•	嗣	1	吔	现	のエ	硪 …	安达	1-11	•••			••• 41.	···	•••		•••	••	•••	••	••	• •	•	•••	• •	••	••	•••	51 91
			1	•	1		加	占上	л 	祝	现	2	Ч Ш	() 154	征	云	њì	熌	安		••	••	••	•••	•	•••	• •	•••	••	•••	51 22
			T	•	2		ш	白	Ш	沉	咽	رں ا	迥	湏	僦	安		••	••	••	••	••	••	••	•	•••	•		•••	••	00
		2		研	究	方	法										• •			••	••		•••		•		•			•••	34
			2	•	1		対	象	試	料	お	よ	び	採	取	方	法		•••		••	••		• •	•		•			• •	34
			2		2		分	析	方	法				••	•••	••	••	•••	••	••	••	••			•		•			• •	35
		3		結	果	と	考	察		••	•••	••	••	••	••	•••	•••	••	••	••		••	••	• •	•	••	•	••	• •	••	35
			З	•	1		岩	石	中	の	リ	ン	濃	度	と	バ	ッ	ク	グ	ラ	ン	ド	値	ወ	推	۲.	Ē		••	• •	35
				3	•	1	•	1		火	成	岩	類		••	•••	•••	••	••	••	••	••	••	• •	•		•	••	• •		35
				3		1	•	2		堆	積	岩	類		••	••	••	•••	••	••	• •	••	••	• •	•		•		• •	• •	38
				3		1	•	3		バ	ッ	ク	グ	ラ	ン	к	値	の	推	定		••	•••	• •	•	••	•	••	••	• •	38
			3	•	2		河	Л	底	質	と	岩	石	に	お	け	る	リ	ン	濃	度	の	関	係		•	•	• •	• •	• •	40
			3	•	З		形	態	別	に	み	た	リ	ン	の	特	徴		••	•••	•••	•••	•••	• •	•	••	•	••	• •		42
				3	•	3	•	1		岩	石	中	の	リ	ン	の	形	態		••	••	•••	•••	• •	•	••	•		••	• •	42
				3	•	3	•	2		河	Л	底	質	中	ወ	IJ	ン	ወ	形	態		••	••	• •	•	••	•	•••	•••	• •	43
				3	•	3	•	3		IJ	ン	ወ	形	態	変	化		••	••	••	•••	••	••	• •	•	••	•	••	••	• •	45
		4		477	नम																										
		4	•	惆	安		••	••	••	••	•••	••	•••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	•••	• •	•	•••	• •	••	••	• •	4 0
리	用	4	樹																												46
-21	, , ,	~	1.2.																												
第	5	章		IJ	ン	ற	形	態	別	組	成	か	ß	み	た	河	Л	底	質	と											
				懸	濁	態	粒	子	の	特	徴			••	•••		•••	••	•••	••		•••	••	••	•	••	•	••	• •	• •	49
		1	•	研	究	方	法		••	••	•••	••	••	••	••	••	•••	••	••	••	••	••	••	• •	•		•		• •	• •	49
		2	•	結	果	と	考	察		••	••	•••	•••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	••	•••	•	••	•	••	• •	••	51
			2	•	1		懸	濁	態	粒	子	中	ወ	リ	ン	Ø	形	態	別	組	成		•••	••	•	•••	•	••	•••	• •	51
			2	•	2		農	耕	地	土	壤	中	ወ	リ	ン	Ø	形	態	別	組	成		••	•••	•	••	• •	••	•••	• •	51
			2	•	3		河	Ш	底	質	と	Ø	関	係		•••	•••	•••	••	••	••	••	••	••	•	••	• •	•	••	• •	54
			2	•	4		農	耕	地	土	壤	と	ወ	関	係		••	••	••	•••	••	••	••	••	•	•••	• •	•	•••	•••	54
			2	•	5		懸	濁	態	粒	子	中	ወ	主	要	元	素	ወ	濃	度	変	化	と								
							リ	ン	ወ	関	係		••	•••	•••	••	••	•••	•••	••	•••	••	•••	••	•	••	• •	•	•••	••	56
		~		1- * -																											
		3	•	摘	要		••	•••	•••	••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••	••	••	••	•••	••	•••	•••	•	•••	•••	•	•••	••	60

引	用	文	献		•••	••	•	•••	•	•••	•	•	••	•	•••	•	•	••	• •	•	• •	••	••	•	••	•	•••	•	••	•	•	•	•	•	•	• •	•	•	62	
第	6	章		播	磨潰	∰ <i>0_</i>)	底	屋里	Į r	Þ	ற	IJ)	ン	0))	形	態	另	刂着	組	成	لا	: 5	7	布	σ.) 4	寺	徴			•	•	•••	•	•	64	
		1	•	研	究方	方过	ヒン		•		•	•	• •	•	• •	•	•	••		•	• •		••	•	••	•	• •	•	• •	•	•	• •	•	•	•	•••	•	•	64	
		2	•	結	果と	土者	f	察			•	•		•	• •	•	•		• •	•	• •	••	••	•	••	•	• •	•	• •	•	•	•	•	•	•	••	•	•	64	
			2	•	1	开	1	態	別	J	IJ	ン	波	<u>ال</u>	度	2	:)	底	質	籿	立見	度	と	Ø,		IJ	係			•	•	•	•	•	•	•••	•	•	64	
			2	•	2	I	-	Pσ)	形	尨	55	刖	IJ		ン	濃	月	₹ (の	特	省	<u>ل</u>		••	•	• •	•	• •	•	•	•	•	•	•	•••	•	•	67	
			2	٠	3	0		Pσ) :	特	徺	ţ		•	• •	•	•	••	•	•	• •	••	••	•	••	•	• •	•	• •	•	•	• •	•	•	•	•••	•	•	70	
		3	•	摘	要	•	•	••	•	••	•	•	••	•	• •	•	•	••	•	••	•	•••	• •	•		•	• •	•	• •	• •	•		•	•	•		•	•	71	
引	用	文	献		•••	• •	•	••	•		•	•		•	• •	•	•		• •	••	• •	•••	••	•	••	•	• •	• •	• •	• •	•	• •	•	•	•		•	•	72	
第	7	章		結	語	•	•	• •	•		•	•	• •	•	• •	•	•	••	• •	•		••	••	•		•	• •	•	• •	•	•	•	•	•	•	••	•	•	74	
謝	辞		••	••	•••	••	•	••	•	••	•	•	••	•	• •	•	•	••	• •	•	• •	••	••	•	••	•	•••	•	• •	•	•	••	•	•	•	•••	•	•	78	

第1章 緒論

リンは,原子番号15,原子量30.9738の元素であり,自然界に広く存在するが, 特に生物にとっては必須元素として重要な役割を果している.また,鉱工業で使 用されるリンの種類は多様であり,その用途も多岐に渡っている^{1,2)}.生活系排 水については,合成洗剤にビルダーとして含まれるリン化合物や,食品,し尿・ 浄化槽排水等がリン濃度に大きく関わっており,その他,農・林業で肥料として 使用されるリン量も多い.

近世以降における産業の発展や人口増加は、リンの使用量を急増させ、水環境 に対して大きなインパクトを与えてきた。人間活動に伴って排出されたリンの多 くは、集水域から河川を経由し、あるいは直接に海域へと流入するため、瀬戸内 海の様な閉鎖性海域では、リンを含む栄養塩類濃度が増加することにより富栄養 化状態となった。その結果、大規模赤潮の発生が頻発し、養殖ハマチの大量斃死 という事態にまで発展した³⁾.このことから、瀬戸内海における汚染や富栄養化 の進行を防ぎ、環境の回復を早急に図ることの重要性が認識され、1973年の瀬戸 内海環境保全臨時措置法の制定以降、リンの流入負荷量を削減するための施策が 行なわれてきた^{4.5,6}).

リンは,自然界の中で一つの地球化学的サイクルを形作っており,集水域から 河川を経て海域等の堆積盆に至る移動過程は,その中で大きな位置を占めている. 集水域からのリンの流出のうち,水質については,降水,山林,田畑,市街地等 のノンポイント汚濁源および各事業場排水や家庭排水等のポイント汚濁源からの 汚濁負荷量,流出特性,および流出モデル等の研究^{7,8,9,10,11,12})がある.ま た,河川からの流出過程については,海老瀬ら¹³⁾やInoue et.al.¹⁴⁾により研究 されている.この他,河川における浮遊物質についてのまとめ¹⁵⁾や,懸濁態粒 子中のリンの形態と海域に及ぼす影響について調べられている¹⁶⁾.さらに,陸 域からのリンの流入による海域の富栄養化への影響や,削減施策効果を評価する 上で,流入負荷量の把握は重要な課題であり,瀬戸内海についてもその推定^{17, 18)}が行なわれている.

一方,底質は水質に比べてその濃度は高いという特徴を有し,汚濁物質の中間 あるいは最終的な貯蔵庫としての役割を果している.そして,水質やそこに生息 する生物に対して大きな影響を及ぼすことから,水環境の中で重要な位置を占め ており¹⁰,多くの研究が行なわれている.湖沼底質全般については,化学・地 質学・物理学の各分野におけるこれまでの知見のまとめ²⁰があり,日本の湖沼 底質についても,富栄養化に関わる研究が数多くみられる^{21,22,23,24)}.海域底 質では,例えば代表的な閉鎖性海域である瀬戸内海についてみれば,瀬戸内海全 域の粒度組成^{25,28)}や,水平的な汚濁状況の把握^{26,27)}がされている.また,瀬 戸内海の中で,富栄養化の進んでいる海域の一つである播磨灘については,底質 の水平分布^{28,29)}や鉛直分布³⁰⁾の特徴,懸濁態粒子を含めた汚濁機構の解明³¹⁾, 底質からの溶出³²⁾,底層付近の懸濁物質の分布と底質との関係³³⁾等の多彩な研 究がみられる.

これに対し、河川底質中のリン濃度については、地球化学図作成の目的による 研究³⁴,や全リンの分析法の検討の中で行なわれた全リン濃度の把握³⁵,流下に 伴うリンの形態変化³⁶,底質からの溶出³⁷等の研究があるものの、湖沼底質や 海域底質に比べると極めて少ない。

底質中のリンを研究するにあたり、まず分析方法を決めなければならない.さらに水質に対する影響を考えた場合、リンの形態について検討することも必要である.こうした底質中のリンの分析方法³⁸⁾は、岩石や土壌の分析方法から採られたものが基本となっている^{39,40)}.

全リン(total phosphorus;以下 T-P)は、大きく無機態リン(inorganic phosphorus;以下 I-P)と有機態リン(organic phosphorus;以下 0-P)の二つの形態に区分される.T-Pの分析方法についてみると、前処理法の違いにより炭酸ナトリウム溶融法やフッ化水素酸分解抽出法等の全分解抽出法と、硫・硝酸分解抽出法や硝酸・過塩素酸分解抽出法等の酸分解抽出法にわけることができる.このうち酸分解抽出法は、特別な器具を必要とせず操作も簡便なために広く利用されている^{38,39)}.しかし、砂質を含む粗粒な底質に適用した場合には、全分解抽出法に比べて回収率が悪いとの指摘^{35,41,42)}もあり、岩石について適用できるかどうかは確認されていない.ここで、酸分解抽出法の中で爆発の心配が無く、操作の簡便な硫・硝酸分解抽出法が、底質から岩石試料まで統一的に対応できる

次に, I-Pは異なる試薬を用いた連続抽出法より形態別に分画定量され,代表 的な分析方法としてはChang & Jackson⁴³,の方法,関谷³⁹,の方法,Williams et. al.⁴⁴,の方法がある.それぞれの方法により分画されるリンの形態は異なってい るが,大きく,鉄結合型リン(Fe bonded phosphorus;以下 Fe-P),カルシウム 結合型リン(Ca bonded phosphorus;以下 Ca-P),アルミニウム結合型リン(Al bonded phosphorus;以下 A1-P)の3形態に区分されることが多い.この他,抽 出方法によっては,各形態のリンの抽出後に残存するものとして, Fe(A1) -(hydro) oxideのマトリックス中にある⁴⁵と考えられる吸蔵(occlude) リン³⁹ や,易溶解性リン⁴⁶が定義されている.

リンの分画定量法は、本来、土壌試料を対象としたものであるが、湖沼底質⁴⁴, ⁴⁷,海域底質^{46,48,49},河川底質³⁶)に適用されている.その結果、リンの地 球化学的な挙動や底質からのリンの放出に関連して有益な知見が得られており、 この手法の有効性が確認されている.井澤ら⁴⁸)は、各分画定量法を検討した結 果、海域底質についてはWilliams et.al.⁴⁴)の方法が適当であるとの結論を得、 若干の修正を行なった.本論文では、井澤らのWilliams et.al.の変法により形 態別分画定量を行なうこととした.

Williams et.al.の変法により分画されるI-Pの形態は,CDB試薬 (Na・citrate - Na・bicarbonate - Na・ditionite) により抽出されたCDB-P (主にFe-Pに対応; 代表的な鉱物はstrengiteやvivianite), NaOH溶液により抽出されたNaOH-P (A1-Pに対応;代表的な鉱物はvariscite),およびHC1溶液により抽出された HC1-P(Ca-Pに対応;代表的な鉱物はapatite)の三種類であり,CDB-Pには吸蔵 リンや易溶解性リンも含まれている.この方法で求めたI-Pの合計と,小山ら⁵⁰⁾ によるI-Pの分析方法による結果がほぼ一致することから,I-Pは形態別分画定量 法の合計とした.なお,小山ら⁵⁰⁾の方法は,新生堆積物中のI-Pを対象としたも のであるが,I-Pのほぼ全量を抽出する一方で,代表的な陸上植物起源の有機態 リン(0-P)であるイノシトール六-リン酸塩(フィチン)や,リン脂質等の0-P をほとんど抽出しないことから,I-Pの分析方法として適用できるとされてい る⁴⁰⁾.0-Pについては,湖沼底質を対象とした分析方法⁵¹⁾の検討がされている が,多くの場合,T-PとI-Pの差として求められている.また,海域底質の0-P組 成について,連続抽出法の検討⁵²⁾や,イノシトール六-リン酸塩の定量⁵³⁾が行 なわれている.

集水域からのリンの流出を考えた場合,そこに分布する地層中の岩石には多く のリンが含まれていることから,岩石は環境水に対するリンの供給源の一つと考 えられる.そのため,人為的汚染を評価する時には,それ以前に地質的な要因に 関係したバックグランド値の把握が必要である.さらに,河川での移動・堆積過 程を研究する場合には,河川底質中と共に,リンの運搬過程の中で特に洪水時等 の流量急増時に大きな寄与をすると考えられる,懸濁態粒子について着目しなけ ればならない.

このような集水域における地層中の岩石,河川底質,懸濁態粒子,および土壌 中のリン濃度の相互の関係を明らかにすることにより,河川に対する人為的な要 因に起因するリンの汚濁の影響やリンの移動特性,河川底質や懸濁態粒子とそこ に含まれるリンの由来について知ることができる.また,河川から海域へと運搬 されたリンは沈降し堆積していくが,水質に対する影響を見る場合,堆積盆にお けるリン濃度や形態別の分布の特徴や堆積環境との関係について明らかにしてい くことが必要である.

本研究は,播磨灘とその集水域におけるリンの移動と堆積に関する研究の基礎 をなすものであり,播磨灘に流入する河川中最大の流域面積を持ち,流量も最も 多い加古川流域と播磨灘を一つのフィールドとしてとらえている.そして,濃度 が高く汚染の履歴を示すと考えられる底質を主対象として,リンの形態別分画定 量法によってその形態と濃度の変化を調べ,このことを通じて,自然的要因と人 為的要因によるリンの移動と堆積の過程を明らかにすることを目的としている.

本論文の第2章以降の内容は以下の通りである.

まず第2章において,研究対象とした播磨灘とその集水域に関わる自然的・社 会的特徴について明らかにした.

第3章では,全リン分析の前処理法である硫・硝酸分解抽出法について,砂質 を含む底質試料全般に対する有効性と,河川底質の母材である岩石試料への適用 性の検討を行なった.

第4章では,播磨灘の集水域の中で最も流域面積の大きい加古川水系について, その流域に分布する地質系統中の岩石の全リン濃度からバックグランド値を推定 した.次に,加古川水系の底質の濃度との比較を行なった.さらに,形態別分画 定量法により,岩石の運搬・堆積過程におけるリンの変化について検討した.

第5章では、リンの移動に関して大きな役割を果すと考えられる底質に含まれ る懸濁態粒子に着目し、リンの形態別分画定量分析と元素の組成分析結果に基づ き、底質、土壌、および岩石との比較検討を行ない、懸濁態粒子の由来や海域へ のリンの流入負荷の中で果している役割について考察をした。

第6章では,加古川流域の堆積盆である播磨灘底質中のリンの形態別分画定量 を行ない,粒度組成との関係を中心に形態別リンの濃度と分布の特徴を検討した. 第7章では,全体の総括を行なうとともに,今後の課題を述べた.

引用文献

- 1) 大橋茂編(1965) 無機化学全書 N-6 リン P,381pp.,丸善,東京.
- 2) 梅本論,赤壁哲朗,松村千里,深田哲右(1991) 兵庫県における産業排水に対する燐削減対策,全国公害研会誌,16,71-76.
- 3) 水産庁瀬戸内海漁業調整事務局(1973) 昭和47年瀬戸内海の赤潮,1~19.
- 4) 合田健(1980)環境中のリンをめぐって,用水と廃水,22,871-883.
- 5) 環境庁(1989) 燐及びその化合物に係わる削減指導方針の策定について,平 成2年12月27日付環水規第371号.
- 6)環境庁(1993)海域における窒素及び燐に係わる環境基準について,平成5年 8月27日付環境庁告示第65号.
- 7) 國松孝男,村岡浩爾(1990)河川汚濁のモデル解析,266pp,技報堂出版,東京.
- 8) 田渕俊雄(1985) 降水中の窒素とリン,水質汚濁研究,18,486-490.
- 9) 田淵俊雄, 高村義親(1985) 集水域からの窒素・リンの流出,1-226,東京大 学出版会.
- 10) K.S.Porter ed. (松坂 泰明, 鈴木 福松 監訳) (1978) 環境保全と窒素・ リン 農業生産-廃棄物-環境,1-369.
- 11) 橘治国(1993) 森林河川における栄養塩の流出と懸濁物質の役割,水環境学 会誌,16,2-8.
- 12) 和田安彦(1990) ノンポイント汚濁源のモデル解析,214pp,技報堂出版,東京.
- 13) 海老瀬潜一,井上隆信(1993) 河川における懸濁物質の組成,水環境学会誌, 16,21-25.
- 14) Inoue,T,and Ebise,S.(1991) Runoff characteristics of COD,BOD,C,N and P loadings from rivers to enclosed coastal seas, Mar.Pol.Bull., 23,11-14.
- 15) 佐藤敦久 編著(1987) 水環境工学 浮遊物質からみた環境保全,236pp,技報
 堂出版,東京.
- 16)田中勝久(1991)河川増水時の懸濁物による沿岸海域への吸着態P0₄-P負荷, 55,323-328.

- 17) 浮田正夫,中西弘(1992) 瀬戸内海の栄養塩類の流入負荷解析と対策,瀬戸内 海研究フォーラム in 広島 講演要旨集,13.
- 18) 瀬戸内海環境保全協会(1993) 瀬戸内海環境管理基本調査結果報告書-播磨
 灘・燧灘・別府湾-(解析編),156pp.
- 19) 日本水産資源保護協会 編(1980) 新編水質汚濁調査指針,552pp,恒星社厚生 閣,東京.
- 20) Lerman, A.編,奥田節夫,半田暢彦 監訳(1984)湖沼の科学-化学・地質学 ・物理学-,508pp,古今書院,東京.
- 21)国立公害研究所(1981)陸水域の富栄養化に関する総合研究(XI)研究総
 括昭和53~54年度,1-118pp.
- 22) 滋賀県立衛生環境センター(1990) 琵琶湖底質調査報告書(昭和61年度~63 年度),滋賀県立衛生環境センター,203pp.
- 23)山崎美紀雄,林喬一郎,安田幸伸,川上誠一,斎藤孝一(1981) 宍道湖の底質
 (Ⅳ) 堆積物中N・Pの存在形態-,島根県衛生公害研究所所報,No.23, 56-63.
- 24) 諏訪湖浄化対策研究委員会(1968) 諏訪湖浄化に関する研究 湖沼汚濁への 挑戦,199pp.
- 25) 井内美郎(1982):瀬戸内海における表層堆積物,地質学雑誌,vol.88,No.8,
 665-681.
- 26) 瀬戸内海環境保全協会(1988) 瀬戸内海環境情報基本調査結果報告書(総合 解析編),156pp.
- 27) 塩沢孝之,川名吉一郎,星加章,谷本照巳,滝村脩(1979) 瀬戸内海の底質,中 国技術試験所報告,4,1-24.
- 28) 瀬戸内海環境保全協会(1983) 瀬戸内海環境情報基本調査 播磨灘・燈灘(解 析編),66pp.
- 29) 門谷茂,多田邦尚,岡市友利(1987) 播磨灘堆積物中の有機炭素・窒素,全リンおよびフェオフィチンの水平分布,C・N・P循環におけるプランクトンの役割,La mer, 25,67-72.
- 30) 星加章,塩沢孝之,松本英二(1983) 播磨灘における堆積速度と重金属汚染, 日本海洋学会誌,39,82~87.
- 31) 眞鍋武彦(1984) 富栄養化内湾における堆積物の汚染機構に関する化学的研究,学位論文,131pp.
- 32) 塩沢孝之,川名吉一郎,山岡到保,星加章,谷本照巳,滝村脩(1984b)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,中国技術試験所報告, 21,13-43.
- 33) Kawana,K.and Tanimoto,T.(1984) Turbid bottom water layer and bottom sediment in the Seto Island Sea, J.Oceanogr.Soc.Japan,40,175-183.
- 34) 上岡晃,田中剛,伊東司郎,今井登(1991) 元素の地表分布パターンとその解 析ー北関東の地球化学図,地球化学,25,81-99.

- 35)小倉光夫,井口潔(1987)河川底質中のリン定量法の比較検討,水質汚濁研究, 10,431-440.
- 36) Nakajima, J., Yarita, I., Kobayashi, S., and Ogura, H. (1979) Fractionation of phosphorus in sediments of eutrophic lake and river, Jap. J. Lim., 40, 129-136.
- 37) 滝本和人,川相吉弘,有吉靖信,古室雅義(1991)河川底質からのリン溶出に 密接に関連した底質表面上の無機態リンのNaHSO₃水溶液による評価,日本化 学会誌,6,859-867.
- 38)環境庁(1988)底質調査方法,昭和63年9月8日環水管第127号環境庁水質保全局長通知.
- 39) 土壤養分分析法測定委員会編(1978) 土壤養分分析法,440pp,養賢堂,東京.
- 40) 大久保雅弘,黒田吉益編著(1974) 実験地学ハンドブック,228pp,築地書館, 東京.
- 41)環境庁水質保全局水質管理課編(1988)底質調査方法とその解説,122-123, 日本環境測定分析協会.
- 42) 渡辺欣愛,柏平伸幸,桐田久知子,牧野和夫(1991) 分析技術者のための明解 環境分析技術手法,275pp.,しらかば出版,埼玉.
- 43) Chang, S.C., and Jackson, M.L. (1957) Fractionation of soil phosphorus, Soil Sci., 84, 133-144.
- 44) Williams, J.D.H., Jaquet, J-M, and Thomas, R.L. (1976) Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie, J.Fish.Res.Board Can.33, 413-429.
- 45) 川口桂三郎(1985) 水田土壤学,360pp,養賢堂,東京.
- 46) 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,日本水産 学会誌,49,447-454.
- 47)細見正明,須藤隆一(1979)湖沼底泥からのリン溶出に関する研究,水質汚濁 研究,2,157-162.
- 48) 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,No.3,19-25.
- 49) 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 研究所研究報告,No.20,44-51.
- 50) 小山忠四郎,半田暢彦,杉浦行勇(1972) 湖水・海水の分析,130-132,講談社.
- 51) 奈良忠明,原子昭(1988) 湖沼底泥における燐の形態別定量法の比較検討,全 国公害研会誌,13,25-29.
- 52) 鈴村昌弘,鎌谷明善(1993) 酸-アルカリ連続抽出法による海底堆積物中の有機態リン化合物の分画,水質汚濁研究,16,416-423.
- 53) Suzumura, M. and Kamatani, A. (1993) Isolation and determination of inositol hexsaphosphate in sediments from Tokyo Bay, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 2197-2202.

第2章 播磨灘とその周辺地域の自然 的,社会的特徴

本章では,集水域を含む播磨灘の自然的,社会的特徴について整理すると共に, 播磨灘における底質の分布特性について,調査結果を中心にまとめた.

1. 播磨灘周辺地域の自然的特徴

1.1 地形および地質

播磨灘は,我が国最大の内海である瀬戸内海の東部に位置し,兵庫県・岡山県 ・徳島県・香川県によって囲まれている典型的な閉鎖性海域の一つである.播磨 灘周辺の地形および地質を,地質学の成書^{1,2,3})に従って以下に概説する.

図2.1に地形を、図2.2に地質構造区分を示す.播磨灘北部の兵庫県と岡山県に ついてみると、兵庫県中東部には高度が400~800mにそろった、複雑な構造を持 つ丹波高原がある.西部には1000mを越える中国山地があり、東に向って低くな っている.この山地の南部には山崎断層が西北西-東南東にはしり、これが中国 地方から続く標高400~600mの吉備高原の東端である.この南部には標高400m以 下の瀬戸内面がある.播磨灘の東部には淡路島と西部には小豆島があり、北西部 には家島諸島がある.播磨灘南部の徳島県と香川県についてみると、両県の境を なす標高700~1000mの阿讃山地があり、その北麓には標高60~200mの丘陵地が広 がっている.

この地域は、新第三紀以前の古い地質構造区分上,西南日本内帯に属し、北部 から舞鶴帯,丹波帯,上郡帯,領家帯,および和泉帯に分けられる.地質を概説 すると、北部の兵庫県と岡山県側には、未区分古生層,舞鶴帯に含まれる夜久野 複合岩類,中・古生層の丹波層群,中生層の篠山層群,白亜紀後期酸性火山岩類 の生野層群とその相当層と、山陰および山陽花崗岩と閃緑岩類,古第三紀の神戸 層群および鮮新~更新統の大阪層群が分布する.淡路島北部~中部には領家花崗 岩、「神戸層群(岩屋累層)」,および大阪層群が分布し、南部には和泉層群が ある.小豆島は広島花崗岩類および新生代の火山噴出物からなる讃岐層群が分布 する.南部の四国側(徳島県・香川県)には、主に領家花崗岩類と和泉層群が分 布し、一部に讃岐層群が見られる.

1.2 集水域の河川

播磨灘への流入河川を図2.1に示す。一級河川は加古川,揖保川の2水系であり, いずれも兵庫県にある。二級河川は大小様々であるが,公共用水域の常時監視計 画の対象とされている比較的大きな河川に限ると,兵庫県22河川,岡山県1河川,



図2.1 播磨灘の集水域とその周辺の地形および水系



図2.2 近畿地方の新第三紀以前の地質構造区分(清水 原図)

- 8 ---

香川県5河川,の計28河川である.このように,規模の大きい流入河川の大部分 は播磨灘北部に集中している.河川の水質のうち,加古川下流部におけるBODの 年平均値の経年変化^{4,}は図2.3のようであり,1985年度をピークに減少し,1987 年度以降は2ppm以下を保っている.

2 播磨灘の自然的特徴

2.1 地形

播磨灘は図2.1に示すように、東方の大阪湾とは明石海峡で、東南方の紀伊水 道とは鳴門海峡でつながり、西方は備讚瀬戸に連なっている.播磨灘は瀬戸内海 の13海区の中で、面積が約3,426km²(16%)と伊予灘についで二番目に大きく、 容積が約88,7km³(11%)と三番目に位置する海域である⁴⁾.

播磨灘の実測水深の分布を図2.4に示す.平均水深は26mである.等深線の分 布は,播磨灘が北部から中央部にかけて次第に深くなり,中央部には40m以深の 海域が広がっていることや南部は沿岸から急激に深くなっていることを示してい る.また,等深線では示していないが,明石海峡と鳴門海峡では急激に深くなっ ており, "海釜"と呼ばれる円形・楕円形または三日月型をした海底の小さな凹 地形が形成されており,そこでは100m以上の水深になっている⁵).全体としては, お盆状の形態であることがうかがわれる.

播磨灘の海岸線、いについて各県別の比率を見ると,兵庫県と徳島県では,人工 海岸>自然海岸>半自然海岸である.岡山県と香川県では,自然海岸>人工海岸 >半自然海岸であるが,自然海岸の比率は50%以下である.現存する干潟、は 200haで,これは瀬戸内海全体の1.7%すぎず,その大部分は北部に存在する.藻 場、いは,アラメ場,ガラモ場,ワカメ場,小型多年藻場,アマモ場,小型一年藻 場(アオサ・アオノリ場)があり,その合計は1,103haで瀬戸内海の6%を占め, 北部ではアマモ場が,南部ではワカメ場が最も多い.

2.2 流況

播磨灘の流況⁵,としては、潮流が卓越している.M₂分潮流(M₂潮によってお こる潮流)の最大流速は,鳴門海峡で約300cm/s,明石海峡で約150cm/sである. また,中央部は20~30 cm/sであり,海峡部に比べて緩やかな流れとなっている. 外洋水は、瀬戸内海への3つの流入経路の一つである紀伊水道を通り,鳴門海峡 と紀淡海峡から大阪湾を経て明石海峡より流入する二つの経路から,播磨灘に流 入し、海水の交換が行なわれている^{6,7)}.物質移動に大きく関与しているのは恒 流であると言われており⁸⁾,播磨灘の恒流についての報告^{9,10)}がされている.





図2.4 播磨灘の水深 (m)

2.3 水質

播磨灘の水質のうち,透明度,COD,T-P,T-Nの推移⁴)を表2.1に示す.あわせ て,赤潮の発生件数と漁業被害件数を示す⁴).水質は各調査年度により変動が大 きく,いずれの項目についても一定の傾向を認めることはできない.北部と南部 を比較すると,北部の水質が悪い傾向がうかがわれる.赤潮の発生件数は大きく 見て1974年~1983年度の23~68件に比べ,1984~1989年度は30~39件に,1990年 度以降は15~26件と次第に減少する傾向にある.同時に漁業被害件数も1990年度 以降は0~1件と少ない.

2.4 底質

播磨灘の底質試料は、1978年10~12月に、図2.5に示す各調査地点から、ドレ ッジを使い底質の表層5cm部分について採取した.風乾後,底質の粒度組成,鉱 物組成,粘土鉱物組成を求めた.分析方法の概要を以下に示す.

底質の粒径区分は、Wentworthにしたがい 2mm以上を礫,0.063~2mmを砂, 0.004~0.063mmをシルト,0.004mm以下を粘土とし,それぞれの重量%を求めた. 試料は過酸化水素処理をし,63μのフルイにより砂・礫とシルト・粘土を分けた. さらに砂・礫は、フルイ分け法で、シルト・粘土はアンドレアゼンピペットによ る沈降法により粒度組成を求めた¹¹⁾. 粒度はφスケール(φ=-log₂A;Aは粒径) で表し、累加曲線から平均粒径(Mφ)と淘汰度(σφ)を計算した¹²⁾.

重鉱物組成は、63~250µの画分について希塩酸で処理後磁鉄鉱を除き、ブロ モフォルムによる重液分離法で軽鉱物(比重2.85以下)と分け、偏向顕微鏡によ り鉱物の同定および計数を行なった¹¹⁾.

粘土鉱物組成は,過酸化水素処理後,沈降法により2µ以下の画分を取り分け, スライドグラス上で定方位試料を作成し,無処理試料と塩酸処理,加熱処理,グ リセロール処理をした3種類の試料について,X線回折法により同定を行なった. また,0inuma¹³にしたがい,粘土鉱物の量比を求めた.

2.4.1 粒度組成

平均粒径(Mø)の水平分布図を図2.6に示す.Møは-1~9の範囲にある.Mø が1以下の礫が見られるのは,流速の速い明石海峡周辺や淡路島南西部,および 香川県津田沖である.また,6以下の砂質海域は,明石・鳴門海峡や小豆島北部 のような流速の速い瀬戸部を中心に分布し,播磨灘北部沿岸の一部や家島諸島周 辺にもみられる.一方,6以上のシルトや粘土粒子からなる海域は,播磨灘北部 沿岸から中・南部にかけて広く分布しており,中央部では8以上と微細な粒子が 堆積している.

淘汰度(σφ)の水平分布図を図2.7に示す.明石海峡や鳴門海峡では,1以下 の良く淘汰された底質が分布している.明石海峡の場合は,中央部に向けて急激

	<u> </u>	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992
透明度(m)	播磨潤北部 播磨潤南部								5 6.6		5.3 7.4		6. 2 8. 3		6. 3 8. 4	5.3 7.3	5 6.3	6 10	6. 3 8. 2	5 7.1	6.8 9.1	5.8 7.4	
COD (mg/1)	播磨灘北部 播磨灘南部								1.7 1.2		1.9 1.3		2.7 1.7	•	2. 1 1. 4	2. 2 1. 6	2.6 1.7	23 18	2.5 1.7	2.6 1.7	2. 3 1. 5	1.5 1.5	
T-P(mg/1)	播磨灘北部 播磨灘南部								0. 041 0. 041		0. 028 0. 029		0. 025 0. 025		0. 021 0. 021	0. 031 0. 027	0. 028 0. 028	0. 029 0. 026	0. 03 0. 029	0. 032 0. 027	0. 027 0. 028	0. 038 0. 031	
T-N(mg/1)	播磨灘北部 播磨灘南部								0. 22 0. 23		0. 2 0. 25		0. 22 0. 22		0. 22 0. 25	0.31 0.31	0.32 0.24	0. 18 0. 23	0. 3 0. 28	0.38 0.29	0. 31 0. 27	0. 44 0. 26	
赤洲开生	至二件数	25	27	24	68	50	61	45	23	54	29	32	49	45	30	31	31	23	30	39	15	26	21
、原発板香料	+90X)					(5)					¢ 1) (5)	(5)		(2) (4) (1) (I) (1)	(1)

表2.1 播磨灘の水質と赤潮発生件数の経年変化表



図2.5 底質採取地点図(1978年) ・は粘土鉱物採取地点を示す



図2.6 平均粒径の分布(1978年)



図2.7 淘汰度の分布(1978年)

に淘汰が悪くなっているが,鳴門海峡では南部にかけて2~3の底質が広がり,明 石海峡とはやや異なる分布パターンを示している.このように,両海峡の周辺と 小豆島から家島諸島周辺にかけて,粗粒で良く淘汰された底質が分布しており, 先に述べた播磨灘の流況と対応している

2.4.2 重鉱物組成

図2.8に,軽鉱物の占める割合の分布を示す.鉱物のうち軽鉱物は92%以上を 占め,海峡部で少なく,泥質物が広く分布する中央部から南西部では99%以上で ある.重鉱物は,軽鉱物と逆の分布を示し,海峡部の砂や礫が分布する粗粒な底 質中で多い.同定された重鉱物は,magnetite,hornblende,hypersthene, biotiteおよびzirconである.全鉱物に対するmagnetiteの割合と,magnetiteを 除く重鉱物中の各鉱物組成を求め,その分布を図2.9~2.13に示す.なお,ここ では示さないが一部の地点ではspheneが確認されている.

magnetite以外の重鉱物の中で最も多いのはhornblendeであり、90%以上を占 めている.北部沿岸域から中・南部にかけて増加し、南部は99%以上の海域が広 がっている.一方,他の重鉱物の場合は、例えば比重の大きなmagnetiteは、北 部沿岸域や流れの速い両海峡周辺と小豆島南部で多いが、中・南部では"trace" となっている.zirconは加古川河口周辺や北西部に濃集域が見られるが、中央~ 南部海域には認められない.hyperstheneも大きく見ればzirconと同様の分布を 示す.すなわち,これらの重鉱物は、供給源近くに残存しやすく受身の濃集部を 形成するのに対し、hornblendeは薄板状の形状を持つために浮きやすく、そのた め流れに乗って遠くまで運ばれやすい¹⁴⁾ことから、このような広範囲の分布を 示すと考えられる.なお、四国側には領家花崗岩類が分布しhornblendeが含まれ ているため、南部海域に対する影響は無視はできないと考えられるが、どの程度 寄与しているかは不明である.

2.4.3 粘土鉱物組成

同定された粘土鉱物は, kaolinite, illite, chlorite, montmollironiteの4 種類である.それぞれの量比を求め,分布図として図2.14~2.17に示す.いずれ も灘全域にわたって分布をしている.このうち, montmollironiteについてみる と,北部沿岸では加古川河口周辺で多い.これは,加古川流域に分布する神戸層 群や大阪層群中にmontmollironiteが多く含まれている¹⁵⁾ことと対応している. また,montmollironiteの量比が多い底質は,北部沿岸から中央部にかけて広が り,一方,明石海峡の様な流れの速い海域ではその量比は少ない.これは,粘土 鉱物の中でもmontmollironiteの粒径が小さいことから,流れによる粒径淘汰を 受けやすく¹⁴⁾,さらに遠くまで運ばれることを示している.





図2.14 Kaoliniteの分布 (1978年)



図2.15 Illiteの分布(1978年)



図2.16 Chroliteの分布 (1978年)



図2.17 Montmollironiteの分布 (1978年)

2.4.4 全リン(T-P),全窒素(T-N),および全有機炭素(TOC) の濃度

播磨灘底質におけるT-P, T-N, TOC濃度の分布¹⁸^{*}を図2.18~2.20に示す.T-P, T-N, TOCは,若干の違いはあるものの全体としていずれも良く似た分布傾向を示 す.また, M ϕ の分布ともよく対応している.たとえばT-Pは,30~650 μ g/gで平 均値は400 μ g/gである.このうち,M ϕ が4以上の泥質物が分布する海域では300 μ g/g以上であり,特に中央部では500 μ g/g以上の高濃度を示す.しかし,海峡 周辺部のようにM ϕ が1以下の砂質域ではおおむね200 μ g/g以下となっている.

2. 播磨灘周辺地域の社会的特徴

播磨灘に関わる4県の人口,下水道整備状況,製造品出荷額の変化⁴)を表2.2 に示す.人口の伸び率を1960年と1990年で比べると,兵庫県が138%と最も大き く岡山県115%,香川県111%となるが徳島県は98%と減少している.1990年度時 点における下水道整備状況は,兵庫県で61%で他の3県はいずれも9~23%とそ の普及率は低いが,兵庫県の場合も播磨灘に関わる市町に限れば40%以下である. 4県の製造品出荷額は,1990年度で計2兆6千億円となり,兵庫県が59%(1960 年度を基準にした伸び率は1330%,以下同じ),岡山県が26%(2960%),徳島 県が6%(2650%),香川県が9%(2920%)の割合となる.この間の物価上昇率 から補正をした場合も,製造品出荷額は増加している.

播磨灘において1973年11月以降に出された50ha以上の埋立て免許⁴)は,兵庫県 の姫路港内妻鹿地区(1977年,79ha)と同網干沖地区(1983年,81ha)の二件で ある.これは,1973年に瀬戸内海環境保全臨時措置法が制定され,埋立てについ て,厳しく規制されることになったことを一定反映している.しかし,播磨灘北 部沿岸に見られる大規模な埋立地は法施行以前に免許が与えられたものであり, その結果,干潟や藻場が消失¹⁷⁾し,あるいは自然海岸が減少している.ここで, 各海域の面積に対する藻場と干潟の面積が占める割合を求めると,広島湾,大阪 湾についで播磨灘が少なく,埋立てによる影響を示している.

播磨灘に対する事業場等の排水量およびリンの流入負荷量の変化¹⁸、を, 図 2.21に示す.排水量は,1979年度と1982年度に比べて1984年度には減少している が,それ以降はほとんど変化していない.リン流入負荷量は,1979年度に比べて, リン削減指導が開始(1980年度)にされた後の1982年度には大きく減少している. しかし,その後の減少量は小さく,1987年度以降では大きな変化は見られない.



- 18 -

年度 兵庫県 人口 岡山県 (千人) 徳島県 香川県 合 計 兵庫県 下水道整備 岡山県 状況(%) 徳島県 香川県 平 均 兵庫県 岡山県 製造品出荷 額(10億円) 徳島県 香川県 合 計

表2.2 播磨灘に関わるセンサスデータの変化

人口は各調査年次の結果である



引用文献

- 日本の地質『近畿地方』編集委員会編(1987)日本の地質 6 近畿地方, 297pp,共立出版,東京.
- 2) 日本の地質『中国地方』編集委員会編(1987) 日本の地質 7 中国地方, 290pp,共立出版,東京.
- 3)日本の地質『四国地方』編集委員会編(1991)日本の地質 8 四国地方, 266pp,共立出版,東京.
- 4) 瀬戸内海環境保全協会(1993) 瀬戸内海の環境保全 資料集 平成4年度, 148pp.
- 5) 津田覚 編著(1979) 瀬戸内海の自然と環境,292pp,瀬戸内海環境保全協会.
- 6) 肥後竹彦, 高杉由夫, 田辺弘道(1980) 瀬戸内海全域の潮流について,中国 工業技術試験所報告, No. 12, 81-120.
- 7) 津田覚 編著(1974) 瀬戸内海, 246pp,大日本図書,東京.
- 8) 柳 哲雄,樋口明男(1979) 瀬戸内海の恒流,沿岸海洋研究ノート,16,123 127.
- 9) 水産庁(1980) 昭和54年度漁場改良復旧基礎調査報告書(播磨灘),147pp.
- 10) 眞鍋武彦(1984) 富栄養化内湾における堆積物の汚染機構に関する化学的研究,九州大学学位論文,131pp.
- 11) 水野篤行(1970) 水質底質調査方法,170pp,ラテイス,東京.
- 12) 庄司力偉(1976) 堆積学,284pp,朝倉書店,東京.
- 13) Oinuma,K(1968) Method of quantitative estimation of clay minerals in sediments by X-ray diffraction analysis,Jour.Toyo Univ.,General Education (Nat.Sci.),10,1-15.
- 14) Ctpaxob, H.M. 平山次郎・市川輝雄・盛谷智之・水野篤行 共訳, 1967, 堆積 岩の生成-そのタイプと進化-(I), 235pp, ラテイス, 東京.
- 15) 駒井幸雄,芦田賢一(1978) 播磨灘の底質(II) 河口海域底質中の粘土鉱物 組成,1978年度日本海洋学会秋季大会講演要旨集,206.
- 16)瀬戸内海環境保全協会(1992)平成3年度瀬戸内海環境管理基本調査-播磨 灘・燧灘・別府湾-(資料編),40pp.
- 17) 南西海区水産研究所(1979) 瀬戸内海関係海域藻場分布調査報告(藻場の分 布),419pp.
- 18)瀬戸内海環境保全協会(1993)瀬戸内海環境管理基本調査結果報告書-播磨 灘・燧灘・別府湾-(解析編),156pp.

第3章 硫・硝酸分解抽出法による底質 および岩石試料の全リン分析

本章では、リンの分析法のうち酸分解抽出法の中で、爆発の心配が無く操作の 簡便な硫・硝酸分解抽出法を取り上げ、底質試料中の全リンの回収率を調べるこ とにより、前処理としての本分析法の有効性について検討を行った.さらに、河 川底質の母材である岩石試料にも、本分析法が適用できるか否かを調べた.

1. 研究方法

1.1 対象試料および採取方法

河川と海域底質試料の採取地点を、図3.1に示す.河川底質試料は、兵庫県内 の代表的な河川のうち、瀬戸内海に流入する加古川(一級河川),千種川(二級 河川),および日本海に流入する矢田川(二級河川)のそれぞれ上・中・下流の 各地点(K1,K2,K3,C1,C2,C3,Y1,Y2,Y3)から,スコップもしくはドレッジで採取 した.底質の性状は、感潮域にある加古川下流のK3が泥質であることを除くと、 いずれも砂質である.海域底質試料としては、播磨灘北部の砂質域(H1)と泥質 域(H2,H3),および大阪湾北西部の泥質域(01)の表層底質を,スミス・マッ キンタイヤ型採泥器で採取した.底質試料はふるいにかけて2mm以下の粒径部分 を選り分け、風乾または凍結乾燥をした.

岩石試料は,加古川流域に分布する地層の中から未区分古生層(シルト岩), 舞鶴層群(塩基性火山岩類),丹波層群(砂岩,シルト岩,塩基性火山岩類), 超丹波帯の大飯層等相当層(砂岩),篠山層群(砂岩),白亜紀後期酸性火山岩 である生野層群(デイサイト質~流紋岩質の溶結凝灰岩,流紋岩溶岩,水中堆積 層),貫入岩である花崗岩類と,県北部に分布する照来層群(玄武岩,安山岩) から採取した.いずれも各地層の露頭からできるだけ新鮮な部分を採取し,これ を実験室でハンマーを用いて小片に砕いた.

上記の試料はバイブミル等の粉砕器を使って約100µ以下に微粉砕し,分析に 供した.

1.2 分析方法

硫・硝酸分解抽出法は、Standard method¹,をもとにした芦田ら²,の方法に準 じ、その分析フローを図3.2に示す.また、全分解抽出法は、図3.3示すように、 ポリ四フッ化エチレン(PTFE)製分解ビンを使用したフッ化水素酸分解抽出法 (以下全分解抽出法)である.リンの定量法は、いずれもアスコルビン酸還元モ リブデンブルー法によった.







分析フロー





2.1 河川底質および海域底質の回収率

河川底質および海域底質について,それぞれ3回の平行分析を行なった結果と, Welchの方法による平均値の差の検定結果を,表3.1にまとめて示す.

まず,硫・硝酸分解抽出法と全分解抽出法による全リン濃度について,平均値 の差の検定により5%の危険率で有意な差が認められたのは,K1,C2,およびY1 ~Y3である.いずれも全分解法に比べて硫・硝酸分解法の平均値が低い.次に, 全分解抽出法に対する硫・硝酸分解抽出法の回収率を求めた.回収率は90~101 %で,平均値は97%である.平均値に有意の差が認められた地点の回収率は,K1 の97%を除くとC2の91%,Y1~Y3の90~95%である.

今回対象とした底質は、後背地に異なった地層が分布する河川から採取されて いるが、各地点におけるリンの回収率に大きな相違はない.また、底質の性状が 砂質あるいは泥質と異なった場合もその回収率に差異は認められない.このこと は、硫・硝酸分解抽出法により抽出されたリンがほぼ全リンとみなせることを示 している.したがって、河川や海域における底質について硫・硝酸分解抽出法で リンの分析を行なっても、底質の性状に関わりなく同一のレベルで結果の評価を 行なうことができる.

2.2 硫・硝酸分解抽出法の分析精度

分析精度を変動係数として表3.1に示す.河川底質では0.3~1.3%となり,海 域底質の場合は0.4~1.4%である.また,砂質試料では0.3~1.4%,泥質試料で は 0.4~0.9%となっている.このように,堆積環境や粒度が異なる底質を対象 にした場合も変動係数とその範囲は小さく,硫・硝酸分解抽出法の分析精度は良 好である.

2.3 分析誤差の原因

硫・硝酸分解抽出法による底質中の全リン分析にあたって,留意すべきいくつ かの点について検討した結果を以下に述べる.

まず,砂質試料の粉砕の有無による回収率の違いをみるために,K2とY1の2種類の河川底質(砂質)を用いた結果を表3.2に示す. 微粉砕試料を100%とすると 未粉砕試料の濃度は101%とほぼ同じ値となり,平均値の差の検定を行ったとこ ろ有意な差は認められない.すなわち,リンはCrのように未粉砕試料の回収率が 低い³⁾重金属等と異なり,粉砕の有無は測定値に影響しておらず,この結果は小 倉ら⁴⁾とも一致している.

また,繰返しの誤差を変動係数でみるとそれぞれ2%および1%となり,その値 は小さいものの未粉砕試料でやや大きい.一般に,砂質試料は試料の不均一性が

(고))) 것 수 노기?	+** H17	**	硫・硝酸 分解抽	出法	全分解抽出	法		
何川石やよび 海域名	地点	和迎史	平均値と信頼区間') (µg/g)	C.V. (%)	平均値と信頼区間 ^い (µg/g)	C. V. (%)	回収率²' (%)	t-値"
	K1	砂質	362±20	1.1	375±20	1.1	97	-3.93*
加古川	K2	砂質	268±17	1.3	269±14	1.1	100	-0.12
	K3	砂質	859±17	0.4	859±23	0.5	100	-0.19
	Cl	砂質	171± 3	0.3	171±20	2.4	100	-0.28
千種川	C2	砂質	249± 7	0.6	273±31	2.3	91	-6.36*
	C3	砂質	169± 7	0.9	169± 3	0.3	100	-0.70
	¥1	砂質	610±17	0.6	680±55	1.6	90	-10.33*
矢田川	¥2	砂質	616±17	0.6	662±11	0.3	93	-18.95*
	¥3	砂質	469±11	0.5	492±20	0.8	95	-8.31*
	H1	砂質	172±10	1.2	170±10	1.2	101	1.17
播磨灘	H2	シルト・粘土	564±11	0.4	559±15	0.5	101	2.56
	H3	シルト・粘土	516± 7	1.4	513± 3	0.5	101	0.62
大阪湾	01	シルト・粘土	491± 6	0.9	-	-	-	-
回收	軍の平均	値 (%)					97	

表3.1 底質試料中の全リン分析における前処理法による回収率の比較

α=0.95、N=3(ただし、01の試料数は5個である) 回収率は、全分解抽出法に対する硫・硝酸分解抽出法の値とした. 平均値の差の検定は、Welchの方法によった. *は、5%の危険率で有意であることを示す. 1) 2) 3)

表3.2 硫・硝酸分解抽出法における試料の粉砕の有無が濃度に及ぼす影響

司山友	-		微粉砕試料		未粉砕試料			
何川名	地点	和授	平均値と信頼区間'' (µg/g)	C.V. (%)	平均値と信頼区間'' (µg/g)	C. V. (%)	回収率'' (%)	t-値³'
加古川	K2	砂質	268±17	1.3	272±26	1.9	101	0.99
矢田川	¥1	砂質	610±17	0.6	615±30	1.0	101	1.24

回収率は、 2) 3)

	15° H17		分解時に時計皿を	使用	分解時に時計皿未			
例用者	趣驚	和皮	平均値と信頼区間') (С.V. µg/g)	平均値と信頼区間'' (%)	C.V. (µg/g)	回収率²' (%)	t-値 ³⁾ (%)
加古川	K2	砂質	268±17	1.9	183± 28	3.1	67	0.99
矢田川	¥1	砂質	610±17	1.0	279±233	17	45	4.00

表3.3 硫・硝酸分解抽出法における分解時の時計皿使用の効果

α=0.95 .N=3 回収率は、時計皿使用時の全リン濃度に対する時計皿未使用時の濃度の比とした. 平均値の差の検定は、Weichの方法によった. * は、5%の危険率で有意であることを示す. 1) 2) 3)

高いので,本分析法のように試料量が0.5gと少ない場合には,秤量時のサンプリ ング誤差がより大きくなったと考えられる.したがって,秤量時のバラツキを少 なくし分析精度を向上させるためには,微粉砕処理による試料の均一化が必要で ある.

次に,水質分析において,硫酸白煙発生時に時計皿を使用しない場合に,回収 率の低下が指摘⁵)されているので,この点について検討した.

表3.3は、K2とY1の未粉砕試料による結果である.時計皿を使用しない場合は, 使用時の45~70%と測定値は低くなり,繰り返しの精度も変動係数で3~17%と バラツキは大きく,水質分析時と同様の結果である.分解過程を通して,突沸等 による溶液の損失があったとは認められず,試料は乾固状態を示し,抽出溶液中 の硫酸濃度が低くかったことから,硫酸白煙発生時に,硫酸ミストと共にリンが 揮散したためと考えられる.このように底質の分析においても,硫酸白煙発生時 のリンの損失がかなり大きいことから,時計皿の使用が必要である.

この他,硫酸白煙発生時にオルトリン酸が縮合リンに形態変化することによる 影響^{9,7)}がある。そのため,本論文でも水質分析と同様に加水分解処理として, 水を加えた後十分な加熱操作を行うことに留意した。

2.4 岩石試料への適用性

リンは岩石の主要構成元素の一つであり、約200種のリン酸塩鉱物が存在する が、大部分はapatite (Cas [(F,C1,OH,CO₃)(PO₄)₃])として含まれている^{8,9}、 リンを含む岩石は河川底質の母材となることから、底質中のリン濃度を評価する 場合には、自然的な要因と人為的な要因を区別するために、後背地における岩石 中のリン濃度を把握しておくことが必要となる。しかし、岩石のリンの濃度範囲 は大きく、一般に全岩分析によく使用される蛍光X線分析法ではppmレベルの値 を正確に求めることは難しい.ここで、もし硫・硝酸分解抽出法が岩石について も適用可能であるとすれば、広範囲のリン濃度をより迅速に測定できる簡易法と して有用である.そこで、岩石試料について硫・硝酸分解法により前処理を行っ た場合の回収率を調べ、本分析法の岩石試料への適用性について検討を行なった.

まず, apatiteとapatiteを含む石英閃緑岩を対象に, 両分析法により分析をした. 結果を表3.4に示す. 回収率はそれぞれ101%と102%といずれも良好で, 硫 ・硝酸分解抽出法による岩石試料中の全リン濃度は, 全分解抽出法による場合と ほぼ一致している.

次に,岩石の種類を広げて検討してみた.それぞれの分析方法による結果と回 収率をまとめて表3.5に示す.また,散布図として図3.4に示す.なお,散布図は 岩石試料の濃度が21~ 2,450μg/gと広範囲であるため両対数をとった.

図3.4から明らかなように,両分析法による結果はおおむね傾き1の直線上に分布し,相関係数は0.98で1%の危険率で有意な関係が認められる. 回帰式は, Y=0.987-0.015とほぼ原点を通る直線となっている.回収率は79~104%で平均

岩石名	4	H2SO4-HNO3 分解抽出法	全分解抽出法	回収率')(%)
fulor apatite	(%)	18.95	18.82	101
石英閃緑岩((μg/g)	850	835	102

表3.4 岩石試料中の全リン分析における前処理法による回収率の比較

1)回収率は、全分解抽出法に対する硫・硝酸分解抽出法の値とした。

表3.5 硫・硝酸分解抽出法による岩石試料中の全リン濃度と回収率

地質系統	岩石の種類	個数	硫・硝酸 分解抽出法 (µg/g)	全分解抽出法 (µg/g)	回収率'' (%)	回収率の 平均 (%)
未区分古生層	シルト岩	1	201	202	100	100
舞鶴層群	塩基性火山岩類	1	788	866	91	91
丹波層群	シルト岩,砂岩 塩基性火山岩類	5	485 ~ 746	619 ~ 794	80 ~ 101	94
超丹波带(大飯層等相当層)	砂岩	2	619 ~ 646	$629 \sim 656$	98 ~ 99	99
篠山層群	砂岩	1	804	854	94	94
生野層群	デイサイト質~ 流紋 岩質溶結凝灰岩,流紋 岩溶岩,水中堆積層	12	18 ~ 564	21 ~ 544	80 ~ 10 4	92
貫入岩類	花崗岩類	2	$30 \sim 1170$	38 ~1160	79 ~ 101	90
照来層群	玄武岩.安山岩	2	1200 ~ 2360	1280 ~2450	94 ~ 96	95
回収率の平均		26				94

1)回収率は、全分解抽出法に対する硫・硝酸分解抽出法の値とした。



94%となり,26試料のうち21試料は回収率90%以上である.岩石の種類との関係 では,火成岩の場合,塩基性火山岩類で80~94%(平均88%),デイサイト質~ 流紋岩質溶結凝灰岩などの酸性岩類で79~104%(平均93%,花崗岩類は79%と 101%)であり,堆積岩では丹波層群の砂岩およびシルト岩で98~104%(平均99 %),篠山層群の砂岩で94%,未区分古生層のシルト岩では100%である.なお, 酸性岩類のうち生野層群のデイサイト質~流紋岩質溶結凝灰岩の中の低濃度試料 (49~83µg/g)や流紋岩溶岩の回収率は,80~86%と若干低い値となっていた. 全体として,回収率が岩石の種類や濃度の違いによって大きく変化するような関 係は認められない.

次に,各岩石の種類の違いによる全リン濃度を比較した.火成岩では,高濃度 を示すのは玄武岩類,舞鶴層群や大飯層等相当層の塩基性火山岩類といった塩基 性岩であり,流紋岩質凝灰岩のような酸性岩では低い値となる傾向がある.なお, 酸性岩である花崗岩類の濃度の範囲が38~1,160µg/gと大きい.このように,火 成岩では塩基性岩>酸性岩となり,岩石中の平均元素組成¹⁰,からみた傾向と一 致している.また,堆積岩のリン濃度は地層ごとの差が大きく,丹波層群や篠山 層群は高く,古第三紀層の神戸層群や第四紀の大阪層群の砂礫層では低い(未公 表データ).

以上のように,一部にやや回収率の低い試料があるものの,岩石試料に対する 全リン分析の前処理の簡易法として,硫・硝酸分解抽出法が適用可能であること を示している.また,このことは岩石を母材とする底質に対して,硫・硝酸分解 抽出法が有効であることを改めて支持する.

3. 摘要

砂質を含む底質試料中の全リン分析の前処理法として硫・硝酸分解抽出法を適 用し,全分解抽出法(フッ化水素酸分解抽出法)に対する硫・硝酸分解抽出法に よる全リン濃度の割合から,硫・硝酸分解抽出法の回収率を求めた.さらに,河 川底質の母材である岩石試料にも本方法が適用できるかを試み,以下の結果を得 た.

(1)硫・硝酸分解抽出法による底質中のリンの回収率は,90~101%で平均97 %であり,繰返しの精度は変動係数で 0.3~1.4%である.堆積環境や,砂質と 泥質といった粒度の異なる底質を対象にした場合も差は認められず,硫・硝酸分 解抽出法で求めたリン濃度はほぼ全量を示し,同一のレベルで河川や海域底質の 評価をおこなうことに問題はない.

(2) 試料の微粉砕処理の有無による回収率に差は認められなかったが, 試料秤 量時のバラツキをできるだけ少なくし分析精度をより向上させるためには, 微粉 砕処理をする必要がある.

(3)分解抽出過程では,硫酸白煙発生時のリンの損失がかなり大きく測定値の バラツキの最大の原因となったことから,時計皿の使用が必要である. (4) 岩石試料中の全リン分析の前処理法として硫・硝酸分解抽出法を適用した ところ,回収率は79~104%で平均94%であった.散布図は直線関係を示し,岩 石の種類や濃度の違いによって,回収率が大きく変化するような関係は認められ ない.これにより,岩石試料に対する前処理の簡易法として,硫・硝酸分解抽出 法が適用可能であることが示された.この結果は,岩石を母材とする底質に対し て,硫・硝酸分解抽出法の有効性を改めて支持している.

引用文献

- A.P.H.A., A.W.W.A., and W.P.C.F. (1971): Standard Methods for the Examination of Water and Waste-water, 527pp., American Public Health Association, U.S.A.
- 2) 芦田賢一,中野貴彦,駒井幸雄(1976) 底質試料中の全リンの分析法について, 兵庫県公害研究所研究報告,No.8,52-55.
- 3) 芦田賢一,駒井幸雄(1993) 底質分析をめぐる濃度変動 重金属を中心にして -,水環境学会誌,16,79-84.
- 4)小倉光夫,井口潔(1987)河川底質中のリン定量法の比較検討,水質汚濁研究, 10,431-440.
- 5)環境庁(1979)水質分析方法検討試験 全りん分析法の検討.
- 6)梅本諭,深田哲右,芦田賢一,赤壁哲朗,北村弘行(1978)兵庫県公害研究所研 究報告,No.10,40-45.
- 7) 渡辺欣愛,柏平伸幸,桐田久知子,牧野和夫(1991) 分析技術者のための明解 環境分析技術手法,275pp.,しらかば出版,埼玉.
- 8) 大橋茂編(1965) 無機化学全書 Ⅳ-6 リン P,381pp.,丸善,東京.
- 9) Corbridge, D.E.C. (1978) Phosphorus An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, 455pp., Elsevier, Neterlands.
- 10) 安藤厚(1973) 地殻における微量元素の分布について,鉱山地質 特別号,No.5, 1-8.
第4章 加古川流域に分布する地質系 統中の岩石および河川底質中 の全リンの濃度とリンの形態 変化

本章では,播磨灘に流入する主要河川である加古川をとりあげ,その流域に分 布する各地質系統の岩石中のリン濃度から,リンのバックグランド値を推定する と共に,加古川水系の河川底質に含まれるリン濃度との関係について考察した. また,リンの形態別分画定量法を岩石と底質試料に適用し,この結果に基づいて, 集水域からの移動・堆積過程における形態別リンの濃度と形態変化について検討 した.

1. 調査地域の概要

1.1 加古川流域とその社会的概要

本論文の対象とした加古川は、図4.1に示すように、兵庫県青垣町に端を発し て兵庫県中央部を南下し播磨灘に流入する、全長約96Km,流域面積約1,700Km²の、 兵庫県内のみならず播磨灘流入河川の中で最大の規模を持つ一級河川である.そ の間に篠山川、杉原川、野間川、東条川、万願寺川、美濃川やその他の中小河川 を合流している. 源流部から数Km下流で海抜約200mとなるため、緩やかな河川勾 配を示している. 加古川下流の建設省国包水位観測所における1972~1980年の平 水流量と低水流量の単純平均値はそれぞれ25.4m³/s, 15.7m³/sである¹⁾.

加古川流域には,神戸市(北部)をはじめとした8市15町が含まれており, 流域の人口は約690,000人(1990年)である.流域市町(神戸市・三田市を除く) における工業出荷額の合計(1980年)¹⁾は,兵庫県全体の13.5%を占めている.

水質汚濁防止法および兵庫県公害防止条令に基づく排水量50m³/日以上の特定 施設は約1207所(1980年度)であり,このうち1,000m³/日以上の事業場は約507 所,10,000m³/日以上の事業場は27所となっている.また1,000m³/日以上の事業 場を業種別にみると,繊維・染色工場が43%,生活排水処理場が47%の割合とな っている^{1,1}.兵庫県の調べ(1987年度)によれば,加古川水系の推定総排出負荷 量の発生要因別割合は,生活系(し尿・浄化槽・雑排水等)37.7%,産業系(事 業場等)24.6%,畜産系25.2%,土地系(田畑・山林等)12.5%であり,負荷量 の発生要因は,St.3より上流では畜産系>生活系>土地系>産業系,St.3~St.6 間では畜産系>産業系>生活系>土地系,St.6~St.9間では生活系>産業系>畜 産系>土地系となり,中流から下流にかけては生活系排水の占める割合が大きい.



図4.1 加古川水系,および河川底質の採取地点



加古川流域に分布する地質について,地質調査所発行の20万分の1地質図^{2,3)} を中心とし, 中島^{4,5)}をはじめとした文献^{6,7,6,9,10)}によってまとめた.概略 図を図4.2に示す.なお,図では,新生代の第三紀鮮新世から第四紀更新世にか けての未凝固堆積物である大阪層群と段丘堆積層について,特に区分せずに示し ている.

図4.2からわかるように、未区分古生層は、加古川中流部西側にある八千代町 を中心に分布し、夜久野複合岩類、舞鶴層群、超丹波帯(大飯層相当層)および 丹波層群は、上流部の氷上郡や多紀郡を中心に分布している.篠山層群は篠山川 流域にみられる.生野層群は、中流部の多可郡、西脇市、小野市、東条町に、相 生層群は加西市南部、加古川市北部に、有馬層群は美濃川上流部の神戸市北部に 分布している.また、古第三紀層と考えられる神戸層群は、美濃川上流の吉川町 や神戸市北部に、大阪層群は中・下流部の滝野町、加西市、小野市、三木市に分 布し、この大阪層群の上部に段丘堆積層がある.沖積層を除く主な地質系統の水 平分布面積は、生野層群とその相当層が大きな割合を占めており、以下、大阪層 群および段丘堆積層、未区分古生層、丹波層群、神戸層群の順になる.加古川流 域に分布する地層を地質学の成書¹⁰にしたがい概説すると以下の通りである. なお、生野層群と有馬層群の区分は、上月ら⁹の定義に従った.

夜久野複合岩類は,舞鶴帯の中央部のペルム三畳系の地層の北側と南側に分布 しており,各種の火成岩や変成岩からなるためこの名称で呼ばれている.本調査 地域には,斑れい岩が広く分布している.

舞鶴層群は,舞鶴市付近に分布する古生層に命名され,粘板岩・砂岩・礫岩の 互層からなる.この地域の舞鶴層群は下部のペルム系の千原層であり,黒色粘板 岩を主とし,砂岩・礫岩をはさんでいる.千原層の粘板岩は,南側にある下位の 緑色岩類(塩基性凝灰岩や,変玄武岩輝緑岩)に整合的に移り変っている.

大飯層相当層(超丹波帯)は,舞鶴帯と丹波帯の境界に沿って福知山・綾部 から東北東に分布する地層で,丹波帯の上位に重なる構造単元であるとして超丹 波帯と呼ばれている.大飯層はペルム紀中~新世の地層とされており,千枚岩質 頁岩~砂岩および珪質頁岩や緑色~灰緑色砂岩からなり,本調査地域の地層は大 飯層相当層として区分されている.

丹波層群は、古生代石炭紀からジュラ紀にかけて形成されたとされる地層の総称で、泥質岩(頁岩粘板岩)、砂岩、チャートおよび緑色岩類を主とし、時に石灰岩を伴っている。篠山周辺地域の丹波層群は、三畳紀~ジュラ紀古世の層状チャートとジュラ紀新世の珪質頁岩~黒色頁岩層からなるI型地層群の上に、石炭紀新世~ベルム紀の緑色岩類~層状チャート層と、ジュラ紀古世~中世の砂質泥岩層からなるII型地層群が衝上断層で重なっている。また、八千代町付近に分布する古生層の時代区分は行なわれていないため、未区分古生層として表記されている。

篠山層群は,篠山町に摸式的に分布している白亜紀前期に堆積した地層で,砕

屑岩からなる下部累層(基底層:基底礫岩・黒色頁岩・シルト岩・砂岩,赤色岩 層:礫岩・砂岩・頁岩)と火山噴出物を主とする上部累層(安山岩〜デイサイト の溶岩・集塊岩・火山礫凝灰岩に砂岩層・頁岩層をはさんでいる)に分けられる.

中生代白亜紀後期に噴出したとされる火山性の酸性岩層は,兵庫県中央部から 播磨地域にかけて広く分布しており,生野層群として総括されている.この生野 層群は,加古川をはさんで以東のものは有馬層群,以西のものは生野層群と呼ば れ,播磨地域の酸性岩類は相生層群とされている.上月ら⁹,は加古川中流部に広 く分布している酸性火山岩類について生野層群として総括している.岩質はデイ サイト質~流紋岩質の溶結凝灰岩が中心であり,流紋岩溶岩や水中堆積層も存在 している.酸性火山岩類は,Si02が70%前後(あるいは66%以上)のシリカ鉱物 に富むフェルシックな火山岩で,このうち,斜長石>カリ長石のものをデイサイ ト,斜長石<カリ長石のものを流紋岩と呼ぶ.また,火山の噴火によって抛出さ れた物質が固まってできた岩石を火山砕屑岩と呼ぶが,このうち火山灰よりなる ものが凝灰岩であり,火山ガラスの破片を多く含むものはガラス質凝灰岩,結晶 の破片を多く含むものは結晶質凝灰岩と分類される¹¹.

神戸層群は,古第三紀に出現した細長い内海(第一瀬戸内海),あるいはそれ に近接してできた湖に堆積してできた地層である.礫岩・砂岩・泥岩の互層から なり,凝灰岩層を間にはさむ.三田盆地の神戸層群は,下位から有野累層・吉川 累層・淡河累層・三津累層に区分される.

大阪層群は、淡路島・播磨盆地・大阪盆地・京都盆地・奈良盆地に分布する、 新生代第三紀鮮新世〜第四紀更新世(約200万年前)に堆積した、陸水成あるい は海成の堆積物で、未凝固の礫・砂・シルト・粘土層から成っている。この層群 の下半分は陸水成の砂礫・シルト層であり、上半分は海成粘土層と陸水成の砂礫 ・シルト層との規則的な互層となっている。

段丘堆積層は,新生代第四紀更新世中~後期の高・中・低位段丘層である.加 古川地域の高位段丘面は,明美礫層と呼ばれ赤色土壌化の進んだ風化礫層から成 っている.中位段丘面は西八木面・小野面で,基底礫層・中部海成粘土層・上部 礫層に区分されている.低位段丘面は礫層を主とし,草谷川や美濃川などの支流 に沿って狭く分布しており,草谷面または伊川谷面と呼ばれている.

2. 研究方法

2.1 対象試料および採取方法

本論文の研究に用いた岩石試料(未凝固の堆積物を含む)は,加古川流域に分 布する各地質系統の露頭からできるだけ新鮮な部分を選んで採取したが,未区分 古生層の試料の大部分は明らかに風化されたものであった。持ち帰った岩石は, ハンマーで小片に粉砕しさらにバイブミルで微粉砕した。今回分析された岩石試 料は未区分古生層のもの7個,夜久野複合岩類のもの3個,舞鶴層群のもの3個, 超丹波帯の地層のもの3個,丹波層群のもの20個,篠山層群のもの3個,生野層群 のもの70個,有馬層群のもの3個,相生層群のもの6個,神戸層群のもの6個,大 阪層群のもの4個,および貫入岩類11個の計139個である.なお段丘堆積層のサン プリングは行なっていない.

河川底質試料は1979年度に採取したものを使用した.図4.1に示すように本・ 支川あわせて28地点において,スコップ(下流の一部の地点ではドレッジ)を用 いて2mm以下の部分を採取して持ち帰り,風乾後乳鉢により微粉砕して保存した.

2.2 分析方法

リンの分析はT-PとI-Pについて行なった.T-Pの分析方法の前処理法としては, 第3章で示した硫・硝酸分解抽出法¹²)を用いた.I-Pは,井澤ら¹³)による Williams et.al.の形態別分画定量法¹⁴)の変法に準じて行ない,CDB-P, NaOH-P, HC1-Pを求め,その合計量とした.ただし,NaOH-Pの定量に際して加水分解操作 は行なっていない.形態別分画定量法の分析フロ-を図4.3に示す.

0-Pは,T-Pと形態別分画定量法によるI-Pとの差から求めた.T-P,NaOH-P, HC1-Pの定量はアスコルビン酸還元モリブデンブル-法で,CDB-Pはイソブタノ-ル抽出法¹⁵)により行なった.

TOCは, 試料を0.5N HC1溶液中に一昼夜放置し,水洗・乾燥した後, CHNコーダ-(柳本NT-3)によって測定した.

3. 結果と考察

3.1 岩石中のリン濃度とバックグランド値の推定

元素のバックグランド値を推定するには、①後背地の地質に含まれる元素の平 均値を求める、②湖沼や海域底質の柱状試料を採泥し人為的な汚染を受けていな い層の濃度を求める¹⁸, ③河川底質の濃度を求める^{17,18},等の方法がある. リンは、堆積後の鉛直方向の移動や溶出、微細粒子へ選択的な濃集をするという ような地球化学的な特性を持つこと、あるいは河川の流下途中で人為的なリン負 荷があることを考慮すると、このうち①の方法により推定することがより適当と 考えた.

3.1.1 火成岩類

加古川流域に分布する火成岩類としては、表4.1にあげたものがあり、その大部分は火山成のものと貫入岩類である。表4.1にリン濃度の最大値、最小値、および平均値をまとめて示す。なお、岩石の種類は肉眼観察によっている。リン濃度は岩石の種類により大きく変化しているが、夜久野複合岩類(斑れい岩)が平均278μg/gと低いことを除けば、大きく見て舞鶴層群や丹波層群中の塩基性火山



図4.3 I-Pの形態別分画定量法

表4.1 加古川流域に分布する火成岩類中のリン濃度

地質系統	岩	石の	種	類	個数	最大値 (µg/g)	最小値 (μg/g)	平均值 (μg/g)
夜久野複合岩類	斑れい岩	별			3	441	141	278
舞鶴層群	塩基性火	酸皆山メ			2	918	479	699
丹波曆群	塩基性り	赎 岩山			2	766	497	632
有馬層群	流紋岩質	【溶結凝灰	岩		3	423	24	211
	デイサイ	「卜賀~流	<u></u> 欶岩質浴	結凝灰岩	54	467	21	91
生野層群	流紋岩浴	各岩			8	49	8	26
	水中堆积	青層			5	52	20	39
	安山岩滩	容岩および	火砕岩類	l	3	920	. 110	585
	流紋岩質	【浴桔凝 灰	岩		2	134	14	79
相生層群	流紋岩滩	各岩			2	37	20	29
	水中堆积	賣層			2	86	51	69
————————————————————————————————————	閃緑岩類	<u>Į</u>			4	487	436	412
員人有規	花崗岩類	₿.			7	1170	31	342

表4.2 加古川流域に分布する堆積岩類中の リンの形態と濃度およびTOC濃度

地質系統		Т-Р (µg/g)	1-Ρ (μg/g)	CDB-P (µg/g)	Na011-P (µg/g)	HC1-P (µg/g)	0-Ρ (μg/g)	TOC (%)
未区分古生層	砂岩	148	147	65	58 -	24	1	0.05
	砂岩	174	159	86	58	15	15	0.05
	シルト〜 砂岩	41	41	2	18	21	0	0.01
	シルト〜 砂岩	245	245	126	60	59	0	0.09
	シルト岩	429	418	299	57	62	11	0.68
	シルト岩	542	401	291	51	59	141	0.06
	シルト岩	766	766	15	12	739	Ó	0.02
算動層群	シルト岩	392	372	224	37	111	20	0.47
理日波带	砂岩	643	643	6	11	626	0	0.03
(大數周登伯当席)	, 砂岩	661	661	5	8	648	0	0.05
	シルト〜 砂岩	401	401	2	7	392	0	0.07
丹波層群	チャート	38'	· _	-		-	-	-
	砂岩	118	118	17	27	74	0	0.20
	砂岩	177	177	62	36	79	0	0.08
	砂岩	676	676	3	7	666	0	0.05
	シルト〜 砂岩	185	185	115	33	36	0	0.04
	シルト岩	353	339	240	46	53	14	0.10
	シルト増	639	639	6	8	625	. 0	0.02
	シルト岩	671	671	3	6	662	0	0.03
	シルト〜 泥岩	155	155	2	12	141	0	0.15
	シルト〜 泥岩	506	506	149	35	322	C	0.08
	シルト〜 泥岩	717	717	3	9	705	0	0.08
	シルト〜 泥岩	877	877	14	12	851	0	0.07
	千枚岩質粘板岩	823	823	3	10	810	0	0.14
雍山脣群	礫岩	98	98	4	3	91	0	0.03
	シルト岩	389	386	3	13	370	3	0.02
	シルト岩	850	850	5	5	840	0	0.02
神戸順群	凝灰質砂岩	36	36	- 5	0	31	Q	0.03
	凝灰質砂岩	30	30	14	0	16	0	0.01
	凝灰質砂岩	142	142	24	16	1,02	0	0
	凝灰質砂岩	162	153	4	26	123	9.	0
	砂岩	305	120	4	12	104	185	0.04
	シルト〜 砂岩	245	239	6	31	202	6	0.01
大阪層群	シルト~ 砂・小石	101	97	64	21	12	4	0.06
	シルトー 砂小石	278	237	186	29	22	41	0.01
}	シルトー 砂小右	299	299	200	46	53	0	0.01
	粘土 ~ 砂·小石	412	412	315	52	44	0	0.03
			• • •		A 28 1971	TT I I I	F (31 . 61	

•

1) チャートの濃度は、平均値 (N=6) で示した.

岩類および安山岩溶岩のような塩基性~中性の岩石は585~699µg/gと高い濃度 である.一方,酸性火山岩類に属するデイサイト質~流紋岩質溶結凝灰岩類の平 均濃度は,生野層群で91µg/g,有馬層群で211µg/g,相生層群で57µg/gと低い. さらに,生野層群の中においても,デイサイト質溶結凝灰岩のような塩基性の凝 灰岩の濃度が相対的に高くなる傾向がある.また,明らかにガラス質からなる流 紋岩質溶岩の濃度は,平均26µg/gと他の岩石に比べて低い値である.このよう に,火成岩類中のリン濃度は,塩基性岩や中性岩から酸性岩となるにつれてリン 濃度は低くなるが,これは火成岩の平均的なリンの含有量^{19,20,21,22)}からみた 傾向と一致している.

3.1.2 堆積岩類

堆積岩中のリン濃度を,形態別分画定量結果と共に表4.2にまとめて示す.舞 鶴層群,超丹波帯の地層,丹波層群(砂岩・泥岩),未区分古生層,篠山層群 の岩石に比べて,新生代の神戸層群や大阪層群の岩石の濃度が低い結果となって いる.次に,岩石の粒度とリン濃度の関係について見てみた.横軸に外観で区分 した礫岩~泥岩を,縦軸にT-P濃度をとった関係図を図4.4に示す.大飯層等相当 層の砂岩が高く,丹波層群のシルト~泥岩が低い濃度を示す等,いくつかの例外 はあるものの,全体としては礫岩~砂岩の濃度は低く,粒度が小さいシルト~泥 岩で高濃度を示す傾向が認められる.この結果は,堆積岩における平均存在量に おいて頁岩が粒度の粗い砂岩に比べて高濃度を示す²⁰⁾ことと一致している.ま た,河川,湖沼あるいは海域における現世堆積物中のリン濃度は,砂から粘土質 軟泥にむかって連続的に増大する特徴のあることが指摘²³⁾されており,海域底 質においても砂質物では低く泥質物には高濃度のリンが含まれていることが知ら れている²⁴⁾.このことは,底質の粒度とリン濃度の間の関係が,岩石の生成過 程を通して保存され,岩石についても同様の関係が成立していることを示唆して いる.

火山岩との関係では、堆積岩の平均値は酸性火山岩類に比べて4~5倍高い.本 調査地域の酸性火山岩類の値は、カルクアルカリ系岩系の火山岩に含まれるリン の平均組成から再計算された流紋岩のリン濃度の261µg/g¹¹⁾よりかなり低濃度 であるため大きな差となったと考えられる.しかし、それ以外の火成岩類の濃度 は堆積岩より高く、最大値では火成岩類(アダメロ岩)が堆積岩(丹波層群:シ ルト~砂岩)の1.3倍となっている.

3.1.3 バックグランド値の推定

加古川流域のバックグランド値の推定は、まず、作成した地質図をもとに、加 古川水系の流域面積と各地質系統ごとの面積を、デジタイザーを用いて求めた. 次に、この値と表4.1、および表4.2に示す各地質系統ごと平均濃度を使い、地質 系統ごとの平均寄与濃度を計算した.結果を表4.3にまとめて示す.なお、沖積



表4.3 加古川流域に分布する地質系統の水平分布面積比とリンの平均濃度

地質系統	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	流域面積に対 する面積比(%)	沖積層を除い た面積比(%):A	各地層の平均 濃度(μg/g):B	$\begin{array}{c} A \ x \ B \\ (\mu \ g/g) \end{array}$
未区分古生	と <i>階</i>	7.8	10.2	334	34
夜久野複合		0.2	0.3	278	0.8
舞鶴層群		0.4	0.5	597	3
超丹波带	(大飯層等相当層)	0.4	0.5	568	3
71 24- 892 #*	砂岩 ~ 泥岩	8.7	11.4	491	56
1 分衣盾杆	チャート	0.5	0.7	38	0.3
	塩基性火山岩類	0.8	1.1	632	7
篠山層群		0.9	1.2	446	5
有馬層群		2.0	2.6	211	5
	デイサイト質~流紋岩質溶結凝灰	岩* 25.7	33.6	87	29
生野層群	流紋岩溶岩	0.5	0.7	26	0.2
	安山岩溶岩および火砕岩類	1.8	2.3	585	13
相生層群		2.8	3.7	57	2
信1 当期	閃緑岩類	0.2	0.3	412	1
員人石規	花崗岩類	0.8	1.0	342	3
神戸層群		9.6	12.5	153	19
大阪層群・	(段丘堆積層)	13.5	17.6	259	46
沖積層		23.4		-	·
加古川集	水域におけるリンのバックグラン	ド値			227

* 水中堆積層を含む

層は各地質系統からの風化堆積物と考え、後背地から除外して計算した。

表4.3に示すように,加古川流域のリンのバックグランド値は,227μg/gと推 定される.この値は,水平分布面積の見積もりやリン濃度のバラツキ等による誤 差を含むが,少なくとも本調査地域の後背地のリンのレベルを示すものであり, 人為的汚染等の影響を見る上での一つの基準になると考えられる.

3.2 河川底質と岩石におけるリン濃度の関係

河川底質中のリンの形態および濃度を表4.4に示す.底質の粒度は,St.3で砂 質・粘土質,St.9とSt.11でシルト・粘土質であることを除けば,他の地点はい ずれも砂質である.T-Pの平均濃度は,加古川本川で342μg/g,支川は213μg/g であり,加古川水系全体では264μg/gとなる.流下方向の変化は,上流から下流 にかけて濃度が減少する傾向が認められるが,下流部のシルト・粘土質の地点で は,St.9で544μg/g,St.11が847μg/gと高濃度になっている.

次に,図4.5に河川底質のT-P濃度,および各地質系統中の岩石の平均濃度と範 囲をあわせて示す.河川底質のうち,砂質地点のリン濃度と後背地に分布する地 層中の岩石との関係をみると,相対的に濃度が高い加古川上流域,篠山川,万願 寺川上流および下里川の後背地には,舞鶴層群,丹波層群,超丹波帯の地層,篠 山層群および未区分古生層のような,リンの濃度の高い地質系統が分布している. 一方,リン濃度の低い生野層群などの酸性火山岩類,神戸層群,および大阪層群 が分布する加古川中・下流部,杉原川,東条川,および美濃川の各地点では,相 対的に低い値である.すなわち,河川底質と後背地の地質系統におけるリン濃度 の間には,一定の対応関係が認められる.そして,人為的な要因に起因するリン を含む排水が加古川水系に流入しているにもかかわらず,流下方向でリン濃度が 減少する傾向を示すことから,砂質地点の底質は,後背地の地質の影響を強く受 けていると判断される.また,砂質地点の底質は,後背地の地質の影響を強く受 けていると判断される.また,砂質地点の底質は228µg/gとなり,バッ クグランド値とほぼ一致している.

以上のことから,個々の地点の底質のリン濃度と後背地に分布する地層中の岩石の濃度に違いはあるものの,砂質地点全体で考えれば,人為的に負荷されたリンは蓄積されておらず,下流へと流出していると推察される.さらにこの結果は,ある集水域におけるリンのバックグランド値を求める場合,その流域の河川底質のうち,砂質地点のリン濃度からの推定が可能であることを示している.

一方, St.9の下流には取水用の大規模な井堰があり, St.11は感潮域に位置す るために,これらの地点では流れも緩やかとなりシルトや粘土のような微細粒子 が沈積している.このようなシルト・粘土質の地点のリンは高濃度であり,河川 に流入したリンが蓄積する場所と考えられ,バックグランド値との濃度差はその 蓄積量の多さを表わしている.

表4.4 加古川水系の底質中のリンの形態と濃度およびTOC濃度

(1979年採取)

河川名	地區	粒 度	T-P	1-P	CDD D	N-OU D	NCI D	0-P	TOC
	<u>መማ</u>		(μ g/g)	(µg/g)	(μg/g)	(μg/g	(μ g/g)	(µg/g)	(%)
加古川	1	砂質	364	364	163	42	159	. 0	0.12
	2	砂質	357	357	284	50	23	0	0.13
	3	砂質・粘土質	290	290	213	55	22	0	0.16
	4	砂質	241	184	127	25	32	59	0.10
	5	砂質	266	257	186	32	39	9	0.30
	6	砂質	271	259	191	36	32	12	0.20
	7	砂質	217	211	135	29	7	6	0.20
	8	砂質	215	216	154	31	31	0	0.13
	9	シルト・粘土	質 544	479	374	68	37	65	0.81
	10	砂質	156	137	85	26	26	19	0.14
	11	シルト・粘土	MT 847	690	526	101	63	157	2.3
穰山川	12	砂質	228	216	159	33	24	12	0.08
	13	砂質	301	291	224	43	24	10	0.21
	14	砂質	229	218	143	35	40	11	0.13
	15	砂質	318	294	167	30	97	24	0.18
杉原川	16	砂質	180	154	74	28	52	25	0.07
	17	砂質	184	170	118	25	27	14	0.13
野間川	18	砂質	248	232	152	31	49	10	0.18
	19	砂質	260	248	186	23	39	12	0.16
東条川	20	砂質	83	70	39	10	21	13	0.05
	21	砂賀	155	135	76	20	39	20	0.14
万願寺川	22	砂質	353	353	278	31	44	0	0.17
	23	砂質	153	136	108	13	15	17	0.07
下里川	24	砂質	339	321	218	21	82	18	0.33
美濃川	25	砂質	153	139	68	12	59	14	0.07
	26	砂質	116	105	38	12	56	10	0.04
	27	砂質	177	165	97	20	48	12	0.10
志染川	28	砂質	139	133	58	12	63	6	0.06



図4.5 加古川流域に分布する岩石および河川底質中の全リン濃度

3.3 形態別にみたリンの特徴

3.3.1 岩石中のリンの形態

代表的なリン酸塩鉱物としては, apatite (Ca₅(PO₄)₃(OH,F,Cl)), hydroxyapatite(Ca₅(PO₄)₃OH), brushite(CaHPO₄·2H₂O), strengite(FePO₄·H₂O), vivianite(FePO₃(PO₄)₂·8H₂O), variscite(A1PO₄·2H₂O)などがあり, この他重要 なリン鉱である海成リン灰土(Ca₅(F,PO₄,CO₃)も知られている.しかし,火成岩 中のリンは結晶性のapatiteとして存在する^{25,28}ので,ここではすべてHC1-Pと みなした.また,堆積岩類中のリンもapatiteの形で存在する²⁵)とされるが,こ の点について,加古川流域の未凝固堆積物を含む堆積岩に対してリンの形態別分 画定量法を適用し,検討をおこなった.

堆積岩類に含まれるリンの形態別の濃度を表4.2に示す. I-PがT-Pの大部分を 占めており,その割合は平均96%になる.0-Pは,未区分古生層の中に141µg/g (26%),神戸層群の中に185µg/g(61%)と濃度とその割合の大きいものも見 られるが,その他の試料は0~20%と少ない結果となっている.粒度の細かいシ ルト~泥岩についても,その濃度は低く検出されていない試料の方が多い.有機 物量の指標であるTOCは,未区分古生層と舞鶴層群のシルト岩に0.68%および 0.47%と比較的高い濃度を示す試料があるものの,他の試料は全て0.20%以下で ある.一方,河川底質のTOCは,本論文におけるシルト・粘土質の地点で0.81% と2.3%であり,海域底質のうち播磨灘底質の平均値は1.1%²⁷というように, 岩石試料の数倍の含有量となっている.このことは,加古川流域の堆積岩の有機 物が続成過程において分解を受けていることを示唆しており,これに伴い0-Pも またI-Pに変化していると考えられる.

次に、I-Pの各形態について検討する.I-Pの中でのCDB-Pの割合は、0.3~73% で平均値は27%となる.今回分析をおこなった36個のうち、CDB-Pの割合が50% 以上を占める岩石試料は、未区分古生層の4個、舞鶴層群の1個、丹波層群の2個、 および大阪層群の4個である.大阪層群は他の地質系統中の岩石と異なり、CDB-P の割合が67~79%と大きく、次に述べる河川底質を形態別にみた結果とよく類似 している.これは大阪層群が未凝固堆積物であり、現世堆積物の性質を残してい るためと推察される.NaOH-Pの割合は、0~44%となり、平均値は10%と他の 形態に比べて少ない.HC1-Pの割合は、9~99%で平均すると62%となる.CDB-P の少ない岩石ではHC1-Pが多く、この二つの形態は逆の関係を示している.

このように,堆積岩全体では大部分のリンはI-Pとして存在している.また, I-Pの中でもHC1-Pの占める割合が大きく,CDB-PとNaOH-Pの割合が相対的に少な いことから,未凝固堆積物を除けば堆積岩のリンの主要な形態は,HC1-Pと見な すことができる.HC1-PはCa結合型のリンと対応しており,この結果は,堆積岩 のリンの形態がapatiteを含むCa結合型のリンである,との指摘²⁵を支持してい る.また,分析結果が示すように,岩石試料の一部にはCDB-PとNaOH-Pが含まれ ており,特に未区分古生層の岩石試料の様に風化が進んでいた場合に,CDB-Pの 割合が多いという特徴が認められる、このことは,岩石の風化過程においてリンの形態がHC1-PからCDB-Pに変化をしていることを示しており,この量の多さは岩石の風化の程度を示すと推察される

3.3.2 河川底質中のリンの形態

T-Pに占める各形態別リンの割合を図4.6に示す.支川についてはその平均値で 示してある.

まず, I-Pと0-Pの割合をみると, I-PはSt.4で76%とやや少なくなっているが 他のすべての地点は80~100%であり, TOCの濃度が高いシルト・粘土質地点の St.9やSt.11においても同様の結果となっている.

次に,I-Pの各形態ごとの特徴について述べる.I-Pの中での割合を求めると, 加古川本川では最上流のSt.1でCDB-Pが45%,HC1-Pが44%であることを除くと, 他の地点では,CDB-Pが62~80%と大きな割合を占めており,砂質やシルト・粘 土という底質の粒度の違いによる影響は認められない.支川の場合も,美濃川の St.26と志染川のSt.28でCDB-Pの割合がHC1-Pに比べて少ないが,それ以外の地 点はおおむね本川と同様の傾向を示している.図4.7に,I-Pの中でのCDB-Pと HC1-Pがそれぞれ占めている割合の相互の関係を,散布図として示す.CDB-Pと HC1-Pの占める割合は負の相関関係を示しており,海域底質²⁸、や上述の堆積岩に おいても同様の関係が認められる.

図4.8にCDB-PとCDB抽出液に含まれる鉄との散布図を示す.多少のバラツキは あるものの全体の傾向としては鉄とCDB-Pの間に正の相関関係があり,底質の粒 度が異なっても同じ関係を示すことがわかる.相関係数は r=0.65であり,回帰 直線は Y=16.9*X+3,350となる.この傾きから求めたリンに対する鉄のモル比は9 となり,FePO4のようなリンと鉄との化合物から求めた値に比べて大きくなって いる.このことから,河川底質中に含まれるCDB-Pのうち鉄と関係したリンは, Williams et al.¹⁴)が指摘するように非晶質の鉄酸化物もしくは水和鉄酸化物に リンが結合した形態で存在すると考えられる.

この場合、シルト・粘土質の底質では、リンは粒子の表面に吸着していると考 えられる.一方、砂質中に存在するリンは、砂粒子の表面積が小さいためにシル ト・粘土質の底質のようにその表面に吸着しているとは考えにくい、砂質の底質 に含まれるリンの形態はCDB-Pであり、HC1-Pとして画分される部分は少ないこと から、apatiteのような一次鉱物に由来するCa結合型リンの関与が少ないことが わかる.一方、土壌や堆積物の鉱物粒子表面には鉄酸化物が付着していることは 良く知られており、図4.8に示されたように砂質試料についてもCDB-Pと鉄の関係 が成立つことから、砂質粒子中のリンもこのような粒子表面に存在する鉄のマト リックスに吸蔵されていると推察される.また、NaOH-Pは、砂質の地点で少なく どの地点もほぼ同程度の濃度であるが、シルト・粘土質の多い地点でその濃度が CDB-P. NaOII-P HCI-P

		0		50		100(%)
加古川	St. 1					
	St. 2					
	St. 3					
	St. 4	[<u></u>]				
	St. 5					
	St. 6					
	St. 7					
	St. 8					
	St. 9					
	St. 10					
	St. 11					2243349
篠山川	St. 12, 13, 14, 15	·:·:				128
杉原川	St. 16, 17	[::::	<u></u>			
野間川	St. 18, 19					
東条川	St. 20, 21					
万願寺川	St. 22, 23					
下里川	St. 24. 25					
美濃川	St. 26. 27	<u></u>			=	1935
志染川	St. 28		<u></u>			8
		0		·)	J 100(*/•)
			図4.6	河川底 形顔別	質中のリンの 存在割合	の

支川は平均値で示している



- 44 --

3.3.3 リンの形態変化

以上のことから,集水域におけるリンの移動・堆積過程を通したリンの形態の 変化について次のように考えた.

岩石が風化をうけた時,そこに含まれる元素は可溶性物質と不溶性物質に分配 されるが,この元素の動きやすさは移動度として数量化されている²⁰,リンの 移動度は中程度であり,これに対して,鉄およびアルミニウムはほとんど移動し ない元素と見ることができる.風化により生成した可溶性リンの一部は溶脱する. 可溶性リンは移動度の低い鉄やアルミニウムと結合して再び不溶化し,岩石の表 面に残存するため,リンの形態は,HC1-PからCDB-Pに変化していく.これらの風 化残留物は河川へ運搬され,河川底質として堆積するが,河川においても底質と 水質との間にはリンの可溶-不溶化の関係が存在するであろうし,溶存態のFe等 がコロイダル状の沈殿物を生成する際にリンも沈積する³⁰ため,河川底質にお けるCDB-Pの割合は増加する.砂質底質の場合,リンは粒子表面に付着した鉄酸 化物や水和酸化物のマトリックス中に吸蔵されている.全体としてみれば,岩石 と砂質地点の底質のリン濃度のレベルは同一であり,河川の流下途中で人為的に 負荷されているリンは,見かけ上このような砂質の地点では蓄積されておらず, リンは下流へと流出する.

河川水に含まれる懸濁態粒子は,流れが緩やかな所や,せき止め効果および塩 分の増加に伴う凝集作用を受ける河口域において沈積し,シルト・粘土質の底質 を形成する.この時,河川水中のコロイダル鉄の沈積が起こり,同時にリンも共 沈する³¹⁾.その結果,シルト・粘土質の底質中のリンの主な形態は,CDB-Pとし て存在することになる.さらに0-Pの付加も生じるため,シルト・粘土質地点の 底質には高濃度のリンが集積する結果となる.そして,増水時には懸濁態粒子と して巻上げられ,再び下流へと運搬・堆積し,さらに海域に流入するが,このよ うな増水時に,懸濁態粒子の大きな流入負荷が生じると指摘されている³²⁾.こ れらに含まれるCDB-Pは,水質の酸化還元条件の変化に対応して,水中へ溶出す るリンであり^{33,34)},河川や海域の富栄養化に対して重要な役割を果していると 考えられる.

4. 摘要

兵庫県中央部にある加古川流域におけるリンのバックグランド値を推定すると 共に,河川底質のリン濃度との関係について考察した.その結果,以下のことが 判明した.

(1) 各地質系統の平均濃度と水平分布面積比から推定したリンのバックグランド値は,227µg/gとなる.加古川水系における河川底質中のリンの平均値は

264μg/gであるが,砂質地点に限れば平均値は228μg/gとなる.このことは,また,河川底質からリンのバックグランド値の推定が可能であることを示している.

(2) 河川底質のうち砂質地点のリン濃度は,流域に分布する各地質系統中の 岩石のリン濃度を反映し,その平均値はバックグランド値とほぼ等しい.すなわ ち,人為的要因に起因するリンの流入があるにもかかわらず,砂質地点全体でみ れば見掛け上,リンは蓄積されておらず下流へと流出している.これに対して, シルト・粘土質の地点ではリンが高度に濃集している.

(3) 岩石や河川底質の主なリンの形態はいずれもI-Pであり,全体に占める割 合は大きい.河川底質の中でシルト・粘土質の地点におけるO-Pの占める割合は 小さいが,その濃度は比較的大きく、O-Pの集積が見られる.I-Pの主な形態は, 岩石ではHC1-Pとして区分されるCa結合型のリンであり,河川底質では主にFeと 結合したCDB-Pである.このように両者のリンの形態は明らかに異なっており, CDB-Pは河川底質を特徴づけるリンである.また,NaOH-Pは,河川底質のうち砂 質の地点では少なくほぼ同程度の濃度であるが,シルト・粘土質の地点ではその 濃度が高くなる傾向を示す.

(4) CDB-PとCDB抽出液に含まれる鉄と間には正の相関関係があり,回帰直線 の傾きから求めたリンに対する鉄のモル比は9となり,FePO4のようなリンと鉄と の化合物から求めた値に比べて大きい.このことから,河川底質中に含まれる CDB-Pのうち鉄と関係したリンは,非晶質の鉄酸化物もしくは水和鉄酸化物にリ ンが結合した形態で存在し,シルト・粘土質の底質では,リンは粒子の表面に吸 着していると考えられる.一方,砂質粒子中のリンは,粒子表面に存在する非晶 質の鉄酸化物あるいは水和鉄酸化物のマトリックスに吸蔵されていると推察され る.

(5) 岩石が風化し底質として堆積する過程において,リンの形態はHC1-Pから CDB-Pへと変化し,河川底質では主要な形態として砂粒子の表面に吸蔵あるいは 微細粒子に吸着されて存在する.このCDB-Pは,水質の酸化還元条件の変化に対 応して水中へ溶出するリンであり,河川や海域の富栄養化に対して大きな役割を 果すと考えられる.

引用文献

- 1) 北村弘之,駒井幸雄,古武家善成,芦田賢一,原田三郎,西村太美子(1983) 加古川水質の総合評価について,全国公害研会誌,8,67-72.
- 2) 猪木幸男(1981) 1:200,000地質図 姫路,通商産業省工業技術院地質調査所.
- 3)河田清男,宮村学,吉田史郎(1986)1:200,000地質図京都及大阪.通商産業省 工業技術院 地質調査所.
- 4)中島和一(1985)清水東条湖県立自然公園の地質,清水東条湖県立自然公園及び周辺の自然環境,1-6,兵庫県新観光課.

- 5) 中島和一(1986) 笠形山千ケ峰県立自然公園の地質, 笠形山千ケ峰県立自然 公園及び周辺の自然環境,,1-6,兵庫県新観光課.
- 6) 宮田美則(1981) 兵庫県中部八千代町付近の地質及び岩石,神戸大学教育学 部卒業論文,手記.
- 7) 中村昌平(1985) 兵庫県中央部,大畑花崗閃緑岩質複合岩体(概報),Magma, 73,23-26.
- 8)上月康正(1989)兵庫県中央部黒田庄付近の後白亜紀火山岩類,神戸大学教 育学部卒業論文,手記.
- 9) 上月義昭,中島和一(1990) 兵庫県中部,西脇一篠山間の後期白亜紀火山岩 類(生野層群),神戸大学教育学部研究集録,No.84,15-30.
- 10) 日本の地質『近畿地方』編集委員会編(1987) 日本の地質 6 近畿地方, 297pp,共立出版,東京.
- 11) 都城秋穂,久城育夫(1976) 岩石学II 岩石の性質と分類,171pp,共立出版,東 京.
- 12) 駒井幸雄(投稿中) 硫・硝酸分解抽出法による砂質底質試料の全リン分析 とその岩石試料への適用,水環境学会誌.
- 13) 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,No.3,19-25.
- 14) Williams, J.D.H., Jaquet, J-M., and Thomas, R.L. (1976) Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie, Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 33, 413-429.
- 15) Watanabe, F.S. and Olsen, S.R. (1962) Colorimetric det ermination of phosphorus in water extracts of soil, Soil Science, 93, 183-188.
- 16) 星加章,塩沢孝之,松本英二(1983) 播磨灘における堆積速度と重金属汚染, 日本海洋学会誌,39,82-87.
- 17) 駒井幸雄,芦田賢一(1984) 河川底質中の重金属 第2報 平均値の推定,兵庫 県公害研究所研究報告,No.16,50-54.
- 18)上岡晃,田中剛,伊東司郎,今井登(1991)元素の地表分布パターンとその解 析一北関東の地球化学図,地球化学,25,81-99.
- 19) 菅原健,半谷高久 共編(1970) 地球化学入門,.156pp,共立出版,東京.
- 20) 安藤厚(1973) 地殻における微量元素の分布について,鉱山地質 特別号. No.5,1-8.
- 21) Mason, B. (松井義人·一國雅已 訳) (1975) 一般地球化学, 402pp, 岩波書店, 東京.
- 22) Bowen,H.J.M. (浅見 輝男・茅野 充男 訳) (1986) 環境無機化学 元素の 循環と生化学 - ,369pp,博友社,東京.
- Ctpaxob, H.M. (平山次郎・市川輝雄・盛谷智之・水野篤 行 共訳)(1967)
 堆積岩の生成-そのタイプと進化-(I),235pp,ラテイス,東京.
- 24) 瀬戸内海環境保全協会(1988) 瀬戸内海環境情報基本調査結果報告書(総合 解析編),156pp.

- 25) 大橋茂(編)(1965) 無機化学全書 IV-6 リン,381pp,丸善,東京.
- 26) Corbridge, D.E.C. (1978) Phosphorus; An outline of its chemistry, biochemistry and technology, 455pp, Elseevier, Netherlands.
- 27) 瀬戸内海環境保全協会(1992) 平成3年度瀬戸内海環境管理基本調査-播磨 灘・燧灘・別府湾-(資料編),40pp.
- 28) 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 研究所研究報告,No.20,44-51.
- 29) 一國雅巳(1992) 陸水の化学,季刊化学総説, No.14, 16-24.
- 30) 滝本和人,川相吉弘,川嶋忠義,有吉靖信(1989) 河川水中における懸濁態リ ンの生成に関する基礎的検討,水質汚濁研究,12,29-36.
- 31)前田勝(1990)河口域における化学物質の粒子化と輸送,沿岸海洋研究ノート,28,16-24.
- 32) 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, 中国技術試験所報告,34,77-87.
- 33) 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) 抽出の効果,広島県環境センター研究報告,No.5, 19-25.
- 34) Yamada,H.and Kayama,M.(1987) Distribution and dissolution of several forms of phosphorus in coastal marine sediments,Oceanology Acta,10, 311-321.

第5章 リンの形態別組成からみた河 川底質と懸濁態粒子の特徴

本章では,加古川水系を対象に、特に流量増加時に懸濁物質として運搬され ていく底質中の微細粒子部分(以下,懸濁態粒子)について,主要元素組成の分 析とリンの形態別分画定量を行なった.そして,流下方向での変化と,河川底質, 流域に分布する岩石,および農耕地土壌との関係について検討を行なうと共に, 河川および海域へのリンの運搬・堆積過程で懸濁態粒子の果している役割につい て考察した.

1. 研究方法

河川底質に含まれる懸濁態粒子は、図5.1に示す加古川の本・支川において、 St.11を除く10地点で採取した.各地点の底質をスコップもしくはドレッジによ り採泥してコンテナ内で懸濁させ、約1分間静置後上澄みを集め、これを懸濁態 粒子とした.持ち帰った試料は、遠沈処理後、凍結乾燥をした.

農耕地土壌試料は,加古川流域の代表的な地域の水田,畑,樹園の土壌の表層 から採取し,風乾したものを使用した。加古川流域に存在している農耕地の大部 分は水田であり,畑地や樹園は少ない¹⁾ことから,水田土壌を主な対象とした。 試料はいずれもバイブミルにより微粉砕し分析に供した。なお,河川底質試料は 第4章で使用したものの一部を用いた。

リンの形態別の濃度は、T-Pと形態別分画定量法によるCBD-P, NaOH-P, HC1-P の合計量をI-Pとして求め、T-PとI-Pの差を0-Pとした、リンの分析方法は第3章 および第4章に示す通りである、

河川底質,懸濁態粒子試料および農耕地土壌試料については,クロロフィルa とフェオ色素の定量を行なった.分析方法は,海洋観測指針²⁾の方法に準じた, 90%アセトン抽出一蛍光分光光度法である.分析方法を簡単に示すと,まず,底 質試料1gを90%アセトン中に一昼夜置き,No.5Cのろ紙で口過後,抽出液を蛍光 分光光度法により測定をした.次に,抽出液に塩酸を添加後,再度,蛍光分光光 度法で測定してフェオ色素を求め,最初に測定した濃度とフェオ色素との差をク ロロフィルaとした.また,TOCは第4章で示した方法により分析した.

河川底質試料,懸濁態粒子試料,および水田土壌試料と岩石試料の一部については,Si,Al,Fe,Na,K,Mg,Ca,Mn,Tiの濃度を求めた.分析は,高周波誘 導溶解装置によりガラスビード試料を作成後、蛍光X線分析法により行ない,別 に測定したILによる重量補正をした.なお,検量線は標準岩石試料(地質調査所 ;JA-3,JG-2,JGb-1)により作成した.岩石試料は第4章に示すように,加古川 流域に分布する代表的な地層(丹波層群、神戸層群、大阪層群、生野層群)から 採取したものであり,水田土壌試料は,その後背地に生野層群または丹波層群が

- 49 -



- 50 -

分布する地域から採取したものを使用した.

2. 結果と考察

2.1 懸濁態粒子中のリンの形態別組成

加古川底質中の懸濁態粒子の分析結果を表5.1に示す.T-P濃度は,880~1,470 μg/gで平均値は1,180μg/gである.本流における各地点の底質に含まれる懸濁 態粒子中のT-P濃度は,1,090~1,330μg/gであり,上流から下流にかけてやや増 加傾向が認められる.一方,支流の地点では880~1,470μg/gで,本流地点に比 べやや大きな濃度変化を示す.また,本・支川のいずれの場合も周辺の地層中の リン濃度との対応関係が認められず,第4章で示した河川底質とは異なった特徴 を示している.

次に、図5.2に円グラフとして、懸濁態粒子におけるリンの形態別組成を河川 底質の結果とあわせて示す.なお、各円の面積は濃度と比例させている.懸濁態 粒子の0-Pは、24~56%(平均37%)と、いずれの地点においても大きな比率を 占めている.後述するように、0-Pの占める割合が大きいことは懸濁態粒子の特 徴の一つといえる.

I-Pの中での各形態別のリンの割合をみると、CDB-Pは63~82%(平均値:74%) と最も多い.次いで、NaOH-Pは11~22%(平均値:15%)であり、HC1-Pは7~18 %(平均値:11%)と少ない.このうち、NaOH-Pは、本川の各地点で100~130 μg/g(平均112μg/g)であるが、支川では、地点によってややバラツキがある. 一方、HC1-Pは70~80μg/g(平均72μg/g)であり、地点間における濃度変化は 小さい.

2.2 農耕地土壤中のリンの形態別組成

分析対象とした農耕地土壌の系統および分析結果を,表5.2に示す.T-P濃度は, 490~3650µg/gであり,平均値は1,450µg/gである.地目(水田,畑地,樹園) による差は,特に認められない.リンの形態は,I-Pが85%と大部分を占めてお り,後でふれるようにI-Pがリン肥料として施用されていることを反映している. I-Pの形態の中では、CDB-Pが77%と最も多く,NaOH-Pは13%,HC1-Pは10%であ る.津高^{1,1}は,関谷^{3,1}の方法により兵庫県内の土壌形態別のリンの形態別分画定 量を行なっている.本論文の結果と比較すると,T-Pや 0-Pの濃度,およびT-Pに 占める割合には大きな相違は認められない.しかし,I-Pについてみると,津高 の結果では,A1結合型リン,Ca結合型リンおよび難溶性リンの割合が多く,Fe結 合型リンの割合が少ない.本論文におけるCDB-Pには,津高のFe結合型リンとA1 結合型リンの一部と共に,湛水還元で溶出する難溶性リン(吸蔵リン)も含まれ ており,このような分析方法の違いにより,I-Pの形態別割合が異なったと考え られる.

河川名	地点	粒度	T-P	1-P	0-P	CDB-P	NaOH-P	HCI-P	0-P/T-P	1-P/T-P	CDB-P/I-P	NaOH-P/1-P	HCI-P/I-P
	番号		μ g/g	μ ε/ ε	μ β/ β	μ ε/ ε	<u>με/</u> ε	μg/g	%	%	%	%	<u>%</u>
加古川	2	砂質	1090	780	310	600	110	70	28	72	77	14	9
	3	シルト・粘土質	1210	720	490	520	130	70	40	60	72	18	10
	6	砂質	1110	490	620	310	110	70	56	44	63	22	15
	7	砂質	1310	770	540	600	100	70	41	59	78	13	9
	9	シルト・粘土質	1330	1010	320	820	110	80	24	76	81	11	8
篠山川	15	砂質	1200	800	400	600	110	90	33	67	75	14	11
杉原川	17	砂質	1470	760	710	520	160	80	48	52	68	21	11
東条川	21	砂質	880	460	420	310	70	80	48	52	67	15	18
万閒寺川	23	砂實	1100	820	280	670	90	60	25	75	82	11	7
美濃川	27	砂質	1070	750	320	600	80	70	30	70	80	11	9
	平	均 値	1180	740	440	560	110	70	37	63	74	15	

表5.1 懸浴	蜀態粒子中のリ	レン	の形態別濃度と	その割合
---------	---------	----	---------	------



図5.2 加古川底質および懸濁態粒子中のリンの形態別存在割合の変化 円の大きさは 濃度に比例している

٢	地点	顶系统		上項形態	地目		0-P	I-P	CDB-P	NaO(I-P	HC1-P	0-P/T-P	1-P/T-P cbt	-P/1-P Nat	W-P/I-P	HCL-P/L-P
Ļ						HE/B	UE/E	HE/E	HR/R	LLE/E	U 8/8	%	*	%	%	%
ſ	101	师	1324	庆色低地上	水田	1310	240	1070	840	120	110	18	82	79		10
L	102	追打野木	1311	操貫褐色低地上	水田	1530	450	1080	830	160	90	29	71	77	15	8
L	103	深井沢	- 4	「厚原病植質多混風ボク土	水田	3650	980	2670	2240	350	80	27	73	84	13	3
1	104	北多久	1015	細粒黄色土	水田	1690	150	1540	1120	180	Z40	9	91	73	12	15
L	105	久世田	1310	陳貫灰色低地土	水田	1990	120	1870	1420	120	330	6	94	76	6	18
L	105	久世田	1310	喋賞灰色低地上	水田	1190	200	990	820	110	60	17	83	83	11	6
Ł	107	筆沼	1014	細粒黄色土	水田	910	130	780	620	130	30	14	86	79	17	4
l	108	佐賀	1303	細粒灰色低地土	水田	1740	210	1530	1220	240	70	12	88	80	16	4
ł	109	矢田	10	細粒黄色土	塊	760	120	640	470	130	40	16	84	73	20	7
ł	110	清武	1308	中期拉灰色低地土	水田	730	150	580	450	80	50	21	79	78	14	8
ł	20822	三河内	1213	中粒褐色低地土	水田	1800	250	1550	1120	180	250	14	86	72	12	16
ſ	209	宇田	1306	細粒灰色低地上	水田	1320	200	1120	830	130	160	15	85	74	12	14
ł	210	大洲	1414	確實強グライ土	水田	1220	130	1090	800	160	130	11	89	73	15	12
I	211	定田	1306	細粒灰色低地土	水田	1470	350	1120	860	170	90	24	76	77	15	
l	212	月開	14	細粒グライ土	水田	1120	190	930	630	160	140	17	83	68	17	15
L	213	mm	1412	細粒強グライ土	水田	1480	150	1330	1030	140	160	10	90	77	11	12
L	214	久世田	1310	陳賀庆色低地上	水田	890	160	730	600	100	30	18	82	82	14	4
L	215	闭閉	1312	碟實灰色低地土	水田	2260	140	2120	1800	180	140	6	94	85	8	7
L	21623	寺の尾	604	褐色森林土	畑	2480	140	2340	2070	190	80	6	94	88	8	4
Ì	20722	柏山	-	碟質灰色低地土	水田	1490	260	1230	990	160	80	17	83	80	13	1
I	408	宝田	13	細粒灰色低地土	水田	550	100	450	350	60	40	18	82	78	13	9
1	409	北多久	10	細粒黄色土	水田	1250	120	1130	940	130	60	10	90	83	12	5
L	410	F	6	褐色森林土	樹闌	1390	140	1250	750	180	320	10	90	60	14	26
L	411	多々良	13	細粒灰色低地土	水田	490	80	410	330	50	30	. 16	84	80	12	8
L				平均		1450	220	1230	960	150	120	15	85	11	13	10

表5.2 農耕地土壌中のリンの形態別濃度とその割合

表5.3 河川底質・懸濁態粒子・農耕地土壌・岩石中のリンの平均濃度と形態別割合

試料 \ 項目		T-Ρ (μg/g)	0-Р (µg/g)	I-Ρ (μg/g)	CDB-P (µg/g)	NaOH-P (µg/g)	HC1-P (μg/g)
ゴリタボ	濃度範囲(μg/g)	83 - 847	0 - 157	70 - 690	85 - 526	12 - 101	21 - 159
衙川底員 試料数:28	平均値 (μg/g) 割合''(%)	264	20 7	244 93	166 65	32 13	46 22
前河休 林7\	濃度範囲(μg/g)	880 -1470	280 - 710	460 -1010	310 - 820	70 - 160	60 - 90
悲调悲位于) 試料数:10	平均値(μg/g) 割合''(%)	1180	440 37	740 63	560 74	110 15	70 11
農耕地土壌 (水田・畑・樹園)	濃度範囲(μg/g)	490 -3650	80 - 980	410 -2670	330 -2240	60 - 350	30 - 330
8几十十十丈:24	平均値 (μg/g) 割合''(%)	1450	220 15	1230 85	960 77	150 13	120 10
岩石(堆積岩類) ²⁾ おおわ-25	濃度範囲(μg/g)	150 - 570	0 - 30	120 - 570	4 - 220	7 - 50	30 - 560
4八 77 6 <u>2</u> :30	割合の範囲'' 平均値''(%)	-	0 - 61 4	39 - 100 96	1 - 78 27	Ó - 44 10	9 - 99 62
岩石 (火成岩類) ³¹	濃度範囲(ug/g)	60 - 700	(0)	(60) - (700)	(0)	(0)	(60) - (700)
6八千十 支 X:31	割合の範囲'' 平均値''(%)	-	(0) (0)	(100) (100)	(0) (0)	(0) (0)	(100) (100)

1):0-Pの割合は、T-Pに対する割合として示す. それ以外は、I-Pに対する割合として示す.
 2):チャートは含んでいない
 3):I-Pの形態は、すべてHCI-Pとみなした.

2.3 河川底質との関係

懸濁態粒子と農耕地土壌のリンの形態とその濃度,およびT-PまたはI-Pの中で の各形態別リン濃度の割合をまとめたものを,表5.3に示す.あわせて,第4章 で述べた加古川河川底質と流域に分布する岩石試料の結果のまとめも示す.この 場合,河川底質と懸濁態粒子部分の調査年度が異なっているため,両者の厳密な 比較は難しい.しかし,過去10年間で見た場合,人為的なリン流入負荷量の変化 を除くと,河川形態や堆積過程に大きな変化があったとは認められないことから, 濃度や形態別の存在割合についての比較は可能であると考えた.

まず,各地点の底質とそこに含まれる懸濁態粒子との関係について検討した. 懸濁態粒子のT-Pの平均濃度は,河川底質の平均濃度に比べて約4.4倍高い.河川 底質のうち,砂質地点における懸濁態粒子の含有率は1%以下であるため,懸濁 態粒子のリン濃度が河川底質全体のリン濃度に及ぼす影響は小さい.しかし,例 えば洪水時のように水量が大幅に増える場合には,懸濁態粒子は大量に下流へと 流出するが,河口域など流れの緩やかな地点において再び堆積し,高濃度のリン を含む泥質物を形成する.こうした泥質物からのリンの溶出は,水質悪化の原因 の一つとなることから,水環境の立場からみると,懸濁態粒子の果している役割 は大きいと考えられる.

底質の粒度とリン濃度との関係については、この場合、粒度組成を直接測定していないので、便法として、含泥率と密接な関係を示す含水率を粒度組成の指標として用い⁴⁾、散布図として図5.3に示す.また、河川底質と懸濁態粒子におけるリン濃度の関係を図5.4に示す.図からわかるように、懸濁態粒子のリン濃度との地点における底質の粒度やリン濃度との間には一定の関係が認められない.

次に,懸濁態粒子におけるリンの形態のうち、0-Pの占める割合は,河川底質の中で最も大きいSt.11の場合の2倍であり,河川底質の平均値の約5倍である. また,懸濁態粒子のI-Pの中での形態別のリンの割合では,CDB-Pは74%,HC1-P は11%となり,河川底質とは異なる組成である.これに対し,NaOH-Pの占める割 合は,両者ともに同程度である.

このように,懸濁態粒子は濃度や組成のいずれにおいても河川底質とは明らか に異なっており,単純に河川底質の粒度が細かくなって生じたものではないとい える.

2.4 農耕地土壌との関係

表5.3からわかるように,農耕地土壌は,懸濁態粒子に比べてT-P濃度が高いが, そのうち0-Pの平均濃度では,220μg/gと1/2の値であり,T-Pの中で占める割合 も平均15%と少ない.一方,I-Pの中で占める各形態別リンの割合は,ほぼ一致 している.そこで,懸濁態粒子に含まれる0-Pの由来について,若干の検討を行 なった.なお,I-Pについては次の2.5で述べる.

まず,植物プランクトンとの関係をみるために,懸濁態粒子および農耕地土壌





中の植物色素量(クロロフィルa,フェオ色素)について測定し,結果を散布図 として図5.5に示す. 懸濁態粒子中の植物色素量は,15~214µg/g(平均63µg/g) であり,高濃度を示す支川の2地点を除けばすべて同じオーダーとなっている. クロロフィルaは11~170µg/gで,平均74%と大きな割合を占める.この結果は, 懸濁態粒子中には,現存する植物プランクトンが多量に含まれていることを示し ており,0-Pに対する付着藻類のような植物プランクトンの寄与を示唆している. 一方,農耕地土壌中の植物色素量は,懸濁態粒子に比べてオーダーでみると10² ~10³も少なく,クロロフィルaの占める割合も約1/3と小さい.0-PとTOCの関係 を,散布図として図5.6に示す.懸濁態粒子と農耕地土壌は異なった分布をして おり,両者の直接の関係は少ないと推察される.

次に、人為的な汚濁源に由来する0-Pとの関係について検討した.工業におけ るリン化合物の用途は多様である⁵)が、その使用形態はI-Pが多く、有機リン化 合物の使用範囲は限定されている.兵庫県によって行なわれた排水等の実態調査 結果によると、各事業場で使用されているリンの形態はI-Pであり⁸)、事業場排 水中のI-Pの占める割合は大きいこと、下水およびし尿処理施設からの排水中に はI-Pが多いこと、生活雑排水中のTOCとT-Pとの間に相関が認められないこと、 河川水やゴルフ場排水においてEPN等の有機リン系農薬はほとんど検出されてい ないことが指摘され、このような各種の排水が、直接懸濁態粒子中の0-Pに関係 しているとは考えにくい.また、岩石由来の0-Pは無視することができる.

Fukushima et.al.⁷)は、河川懸濁物中の有機物は、土壌粒子との関係は少なく、 付着藻類やバクテリア等に関係する部分が大きいとしている. Sommers et.al.⁸) は、湖沼底質には代表的な陸上植物由来の有機リンであるイノシトールリン酸塩 は10%以下と指摘している.これらのことは、河川底質中の懸濁態粒子に含まれ る0-Pに対して、土壌からの直接の寄与が少ないことを示唆している.以上のこ とから、懸濁態粒子の0-Pは、付着藻類やバクテリア等のような河川における自 生成のものに関係する部分が大きいと推察され、懸濁態粒子においては、この過 程を通して0-Pの二次的な蓄積が起こっていると考えられる.

2.5 懸濁態粒子中の主要元素の濃度変化とリンの関係

加古川本流の5地点の懸濁態粒子中の Si, Al, Fe, Ti, Na, Caの流下方向にみ た濃度変化を,図5.7に示す.いずれの地点においても大きな濃度変化は認めら れない.また,その流域に異なる地層が分布するような支流地点であっても同じ 傾向を示す.図5.8に河川底質の変化を示すが,相対的にSiは減少しているが Al, Feは増加し, Na, Caの濃度には大きな差はみられない.一國。いは,岩石の風化過 程における元素の移動度について,風化に対する抵抗性が強いSi, Al, Fe, Tiの 移動度は小さいため風化残留物中に保存されやすく,移動度の大きなNa, Ca, Mg, Kは溶脱しやすいとしている.ここで,Tiを基準にとりFeとAlとの関係を,図5.9 および図5.10に示すが,おおまかにみれば直線的な関係が認められる.このよう に,加古川流域における後背地に分布する岩石,農耕地土壤,河川底質,懸濁態



図5.6 懸濁態粒子および農耕地土壌中のO-Pと TOCとの関係











粒子の組成のうち,移動度の小さな元素について一定の関係が認められたことは, 岩石の風化過程を通じてもとの岩石における濃度比がそれぞれの段階で保存され ていることを示している.

一方,底質へのリンの濃集については,先に述べたように0-Pの場合は,おも に生物学的なプロセスを通して泥質地点や懸濁態粒子に蓄積されていると推察さ れるので,ここでは I-Pの場合について検討した.

Cytpaxob¹⁰,は、運搬形態としてリンは鉄と同じグループにまとめられ、地球 化学的移動性の系列の中で共に中央付近に配列する傾向にあることを指摘してい る.このことは、流下過程においてリンと鉄がよく似た挙動をすることを示して いる.そこで、鉄に対するI-Pの関係について調べてみた.図5.11に示す散布図 からわかるように、①岩石試料と河川底質(砂質地点),②河川底質(泥質地点) と懸濁態粒子、③農耕地土壌の3つに区分することができる.泥質地点や懸濁態 粒子は、河川底質(砂質地点)や岩石試料に比べてFe濃度に対するI-P濃度が高 く、I-Pを濃集していることがわかる.また、懸濁態粒子中のI-P濃度/Fe濃度比 は河川底質の0.8~3倍(平均1.7)である.一方、農耕地土壌では、泥質地点や 懸濁態粒子に比べてさらにI-P濃度が高く、明らかに施肥によるI-Pの蓄積を反映 している.そして、I-P濃度/Fe濃度比から判断すると、両者のI-Pの形態別組成 が良く一致しているにもかかわらず、懸濁態粒子中のリンは農耕地土壌から直接 由来しているとは考えられない.

懸濁態粒子へのリンの濃集は、人為的な負荷の少ない地点でも生じている.こ の場合、農耕地土壌からの影響は無視できないが、直接的ではない. 滝本ら¹¹⁾ は、河川環境における懸濁態粒子の生成について溶存態のFe,A1,Siがコロイダ ル状の沈殿物を生成する際に同時にリンも沈積するとしているが、上述の結果は、 その際にリンの選択的な濃集が起きていることを示している.そして、下流のシ ルト・粘土質の地点でその濃集がより多く起こっており、人為的なリンの負荷に よる影響を示唆している.その中に含まれるCDB-P中の吸着態リンによる水質へ の影響について述べられている¹²⁾.本章で述べた懸濁態粒子中のリンは、これ に対応しており、海域へのリン負荷の点からみて重要な役割を果していると考え られる.

3. 摘要

兵庫県中央部にある加古川流域の加古川水系を対象に、特に流量増加時に懸濁 物質として運搬されていく底質中の懸濁態粒子について,主要元素の分析とリン の形態別分画定量を行なうとともに,河川底質,流域に分布する岩石,および農 耕地土壌との関係について比較考察を行なった結果,以下のことが判明した.

(1) 河川底質中に含まれる懸濁態粒子部分は,河川底質に比べてI-P, 0-Pと もに高濃度である. I-Pの形態の中ではCDB-Pの占める割合が多く, HC1-Pの割合



図5.11 FeとI-Pの関係からみた岩石,河川底質, 懸濁態粒子,農耕地土壌の区分

:

は少ない.懸濁態粒子は,リンの濃度や組成のいずれにおいても河川底質とは異なり,単純に河川底質の粒度が細かくなって生じたものではないことを示している.一方,農耕地土壌のT-P濃度は高く,I-Pが85%と大部分を占めており,肥料としてI-Pが施用されていることを反映している.I-Pの形態の中では,CDB-Pが77%と最も多く,NaOH-Pは13%,HC1-Pは10%である.

(2) 懸濁態粒子中の0-Pは,土壌に比べてT-Pに占める割合および濃度ともに 高い.そこに含まれる植物色素量(クロロフィルa,フェオ色素)も多く,付着 藻類のような植物プランクトンの寄与を示唆していること,0-PとTOCは,農耕地 土壌と異なる関係を示すこと,また,人為的な汚濁源や岩石は直接関係していな いことから,懸濁態粒子中の0-Pは,付着藻類やバクテリアなど河川において, 二次的に生成された自生成のものに由来する部分が大きい,と推察される.

(3) 加古川流域の岩石,土壌,河川底質,懸濁態粒子の組成のうち,移動度 の小さなTi,Fe,Alはいずれもほぼ直線的な関係を示し,岩石の風化過程を通じ てもとの岩石における濃度比がそれぞれの段階で保存されていることを示してい る.Feに対するI-Pの関係から,①岩石試料と河川底質(砂質地点),②河川底 質(泥質地点)と懸濁態粒子,③耕地土壌の3つに区分でき,河川底質(泥質地 点)や懸濁態粒子では,I-Pの濃集がみられる.そして,I-P濃度/Fe濃度比から 判断すると,懸濁態粒子中のリンは土壌に直接由来していないと考えられる.

(4) リンは懸濁態粒子へ選択的な濃集をしており,人為的な負荷の少ない地 点でも生じている.特に,下流のシルト・粘土質の地点ではその量も多く,人為 的に負荷されたリンの蓄積が起こっていると考えられる.

引用文献

- 1) 津高 寿和(1989) 兵庫県における水田の土壌型とその養分特性に関する研究,岡山大学学位論文,97pp.
- 2) 気象庁 編(1990) 海洋観測指針,428pp,日本海洋学会.
- 3) 土壤養分分析法測定委員会編(1978) 土壤養分分析法,440pp,養賢堂,東京.
- 4) 芦田賢一,駒井幸雄(1993) 底質分析をめぐる濃度変動 一重金属を中心にして一,水環境学会誌,16,79-84.
- 5) 大橋茂 編(1965) 無機化学全書 IV-6 リン,381pp,丸善,東京.
- 6) 梅本諭,赤壁哲朗,松村千里,深田哲右(1991) 兵庫県における産業排水に対 する燐削減対策,全国公害研会誌,16,71-76.
- 7) Sommers, L.E., Harris, R.F., Williams, J.D.H., Armstrong, D.E., and Syers, J.K.(1972) Fractionation of organic phosphorus in lake sediments, 36, Soil Sci.Soc.Amer.Proc., 51-54.

- 8) Fukushima, T., Aizaki, M., and Ebise, S., 1991, Dynamics of particulate matter near the mouth of influx river in Takahamairi Bay of Lake Kasumigaura, with special reference to nitrogen and phosphorus. Jpn. J.Limnol., 52, 13-26.
- 9) 一國雅巳(1992) 陸水の化学,季刊化学総説, No.14, 16-24.
- 10) Ctpaxob, H.M. (平山次郎・市川輝雄・盛谷智之・水野篤行 共訳) (1967) 堆積岩の生成-そのタイプと進化-(I),235pp,ラテイス,東京.
- 11) 滝本和人,川相吉弘,川嶋忠義,有吉靖信(1989) 河川水中における懸濁態リンの生成に関する基礎的検討,水質汚濁研究,12,29-36.
- 12)田中勝久(1991)河川増水時の懸濁物による沿岸海域への吸着態PO₄-P負荷, 55,323-328.

第6章 播磨灘の底質中のリンの形態 別組成と分布の特徴

本章では,播磨灘の表層底質について,リンの形態別分画定量法により区分し, 底質の粒度や有機物量等との関係について検討を行なった¹⁾.

1. 研究方法

播磨灘における調査地点を図6.1に示す、1981年7月にスミス・マッキンタイヤ 型採泥器を用いて13地点から底質試料を採取し,表層5cmについて混合して持帰 り風乾後微粉砕して分析に供した。

T-P, I-P, I-Pの形態別分別定量,および0-Pの分析方法は第2章,第3章,第 4章で示したとおりである. I-Pの形態別分画定量によりCDB-P, NaOH-P, HC1-P を求め,このうちCDB-PとNaOH-Pの合計を非アパタイト型リン(NAI-P)²とした.

粒度組成は,第2章で示したように過酸化水素処理後ふるい分け法と沈降法に より,砂(63μ以上),シルト(63~4μ),粘土(4μ以下)の3成分にわけ, Shepardによる底質の分類³をすると共に, 63μ以下の部分を含泥率として表し た.また,TOCとT-Nは第4章で示した方法により分析した.

2. 結果と考察

2.1 形態別リン濃度と底質粒度との関係

表6.1に各地点の水深,含泥率,Shepardによる底質の分類,リン,TOC,T-N,TOC/T-P重量比,T-N/T-P重量比(以下,特に断らない場合は重量比を示す)の各値を含泥率の少ない地点から多い地点に並べてまとめて示す.

リンの濃度を形態別にみると、T-Pは92~620 μ g/g、I-Pは78~425 μ g/g、0-P は5~195 μ g/gである.T-Pの濃度は、明石海峡に近いSt.1~3、5のようなSandの 地点では92~136 μ g/gと低い.一方、北部沿岸に近いSt.4や中・南部のSt.6,10, 13のように、Clayey Silt またはSilty Clayの地点では523~620 μ g/gと高い. これらの結果は、第2章で述べた播磨灘底質の水平分布と同じ傾向を示している.

図6.2に,播磨灘底質中のリンの形態別存在割合を示す.なお,図では含泥率 の少ない地点から大きい地点の順に並べている.結果から明らかなように,I-P はT-Pの65~96%と大きな割合を占めており,特に砂質の地点で高くなる傾向を 示している.これに対し,含泥率が増えるにつれてI-Pの割合は相対的に減少し ており,含泥率が90%以上の泥質地点の0-Pは,平均34%となっている.

図6.3に含泥率とT-P, I-P, 0-Pとの関係を示す. I-Pとの関係でややバラツキがみられるものの,含泥率が増えるにしたがっていずれの形態のリン濃度も増加



図6.1 調査地点図

表6.1 播磨灘底質の粒度粗成,形態別のリン濃度,TOC,T-Nの濃度

地点	水深	含泥牢	底質の	T-P	I-P	HC1-P		I-P NaOH-P	0-P	TOC	T-N	TOC/Г-Р	Т−N/Т−Р	T-N/0-P
	(෩)	(%)	7丁 現 (Shepard ¹⁰⁾)	(μg/g)	(μg/g)	(µg/g)	(μ _g /g)	(μ _{g/g})	(μg/g)	(mg/g)	(mg /g)			
1	20	0. 2	Sand	136	127	39	78	10	9	0, 49	0. 10	3, 6	0, 7	11
2	22	1.0	Sand	111	106	17	80	9	5	0, 59	0, 09	5, 3	0.8	18
3	10	1.5	Sand	92	78	9	59	10	14	0, 98	0, 16	11	1.7	11
5	24	12, 1	Sand	174	141	81	45	15	33	2.71	0, 41	16	2. 4	12
11	6	25. 9	Silty Sand	244	200	29	138	33	44	6, 38	0, 59	26	2. 4	13
7	20	40.5	Clayey Sand	319	260	121	105	34	59	8,02	0, 91	25	2, 9	15
12	37	46.8	Sand Silt Clay	356	272	137	98	37	84	9.82	' 1 , 3 1	28	3. 7	16
8	38	57.9	Sand Silt Clay	385	300	152	106	42	85	12, 8	1.67	33	4. 3	20
9	41	74.8	Sand Silt Clay	475	317	121	150	46	158	16, 6	2, 34	35	4. 9	15
4	10	94, 1	Clayey Silt	620	425	30	275	120	195	23, 4	2, 81	38	4, 5	14
6	30	98, 5	Silty Clay	556	369	93	207	69	187	21. 3	2, 86	38	5. 1	15
10	37	99, 3	Silty Clay	544	352	73	212	67	192	21, 2	2, 89	39	5, 3	15
13	40	99, 6	Silty Clay	523	340	88	188	64	183	19, 2	2.68	37	-5, 1	15





なお,図では含泥率の小さい地点から 大きい地点に並べている


しており、相関係数は0.99、0.96、0.99といずれも1%の危険率で有意である. また、一次回帰式を求めると、T-PおよびI-Pとの関係では約120g/gの切片を持ち、 0-Pとの関係ではほぼ原点を通る直線となる.次に,TOCとT-P,I-P,および0-P との関係を図6.4に示す. T-PとI-Pの回帰式は約110μg/gの切片を持ち,0-Pの 回帰式はほぼ原点を通る直線となる.相関係数はそれぞれ,0.99,0.97,0.99と1 %の危険率で有意である.このように,底質中のリン濃度は,底質の粒度やTOC のような有機物と密接な関係を示し、播磨灘における微細粒子の運搬・堆積過程 を通して,中・南部に広く分布する泥質域に集積していると推察される4, 眞 鍋⁵)は、微細泥率(53µ以下の割合で、本論文における含泥率にほぼ相当してい る)の比表面積を約20m²/gと見積もり、この値は底質に含まれるケイ藻遺骸等の 非晶質シリカの比表面積(約70m²/g)から説明できるとしている.一方,海域底 質には第2章で示したように,粘土鉱物が含まれており,その比表面積 いは, kaoliniteで9m²/g, illite, chloriteで70~75m²/g, montmollironite(smectite) で760~810m²/gと大きい.そのため,底質に対する物質の吸着は,生物起源の非 晶質シリカと共に粘土鉱物についても,同等に生じていると考えるべきである.

同時に, 粒度と関係なく一定量のリンが底質中に存在しており, 有機物との関係も認められないことから, このリンの形態はI-Pである. ここでは示していないが, 含泥率とCDB-P,NaOH-P, HC1-Pとの関係では, NaOH-Pの場合を除くと直線関係は認められない. しかし, 図6.5に示すように, I-Pの中でのCDB-Pの割合とHC1-Pの割合の相互関係を見ると, 両者の間には負の相関(r= -0.74:1%の危険率で有意)が認められる. そこで, 図6.6に含泥率を横軸にとり, CDB-PとHC1-Pの合計したものと, NaOH-Pとの関係をそれぞれ示す. いずれも直線関係が認められ, 相関係数は0.95, および0.87と1%の危険率で有意であり, 回帰式から求めた切片の値は118μg/gおよび8μg/gとなる. このことから, 上述の粒度に関係なく存在するリンは, I-PのうちCDB-PとHC1-Pに由来すると結論されるが, その中でもCDB-Pの占める割合は, HC1-Pに比べて大きくなっている.

2.2 I-Pの形態別リン濃度の特徴

I-Pの中での各形態ごとのリンの割合を求めると、CDB-Pは32~76%となり、家 島周辺のSt.5,7,8,12を除くと、明石海峡に近いSt.1~3や沿岸部の河口に近いSt. 4,11では65~76%、中・南部のSt.6,10,13では55~60%と半分以上を占めている. CDB-Pについては、後で詳しく検討する.HC1-Pは7~57%で地点ごとの変化が大 きく、家島周辺のSt.5,7,8,12では約50%前後である.X線回折法による分析で は、apatiteをはじめhydroxyapatite(Ca10(PO4)0(OH)2)、brushite(CaHPO4・2H2O) や 海成リン灰土(Ca5 (F,PO4,CO3)3)⁷のいずれも同定されず、陸起源の砕屑 性リンの存在⁸、は確認されていない.また、NaOH-PはSt.4の28%を除くと他の地 点では9~19%でありI-Pに占める割合は少ないが、含泥率との一次回帰式(図 6.2)は、ほぼ原点を通る直線になっており、泥質物と関連が深い.すなわち、 NaOH-Pは、土壌⁸、における場合と同様に、粘土鉱物中の活性アルミニウムと結合









していることを示唆している.

図6.7に、CDB試薬で抽出された溶液中に含まれる鉄と CDB-Pとの関係を示す. 回帰式の傾きから、リンに対する鉄の原子比を求めると約6となり結晶質のリン 酸塩に比べて大きな値であることから、リンは非晶質の鉄酸化物や水和鉄酸化物 と共に存在していると推察される.実際に、いくつかの地点についてX線回折法 による分析を行なったところ、strengite(FePO4・2H20)やvivianite(FePO3 (PO4)2・8H20)のようなFe結合型のリン酸塩鉱物は確認されておらず、上記の結 果を支持している.また、先に述べたように、St.1~3のような砂質の地点にお いてもCDB-Pの割合は高い.これらの地点では、シルトや粘土はほとんど含まれ ていないので、微細粒子との吸着関係があるとはいえず、リンは、河川における 砂質底質と同様に、砂表面に付着している非晶質の鉄酸化物あるいは水和鉄酸化 物のマトリックス中に吸蔵されていると推察される.一方、泥質地点の場合は、 含泥率との関係から明らかなように、微細粒子表面における吸着していると考え られる.

第4章および第5章で述べたように、下流部や河口域のシルト・粘土質の底質 や河川底質に含まれる懸濁態粒子の主要なリンの形態はCDB-Pであることが示さ れている.田中¹⁰は、洪水時に多量に海域に運搬される懸濁粒子中のリンの形 態がCDB-Pであると指摘している.また、城¹¹は、大阪湾底質の形態別濃度分布 の中でA1-PやFe-Pが湾奥の淀川河口で最も高く、湾口に向けて減少していること を示している.前田¹²は、河口域で粒子化が進む典型的な元素として鉄を例示 し、鉄の水和酸化物コロイドのフロキュレーションにより説明しているが、この 時リンもまた鉄と共に粒子化すると考えられる.河口に近いSt.4におけるCDB-P の割合が他の地点に比べて高い値を示していることは、こうした河川からの影響 を受けていることの反映である.

海域底質と河川底質および懸濁態粒子のI-Pの形態を比較すると,河口付近や 沿岸域近くの地点を除くと,砂質や泥質の地点を問わず,海域底質中のCDB-Pの 占める割合は河川底質や懸濁態粒子より少なく,その反対にHC1-Pが多くなる傾 向にある。湖沼底質の柱状試料中のHC1-Pと他の形態のリンの関係については, 深度方向にHC1-Pが増加することが続成作用により説明され,熱力学的により安 定なCa結合型リンに変化することが概説されている¹³⁾.本研究結果は,海域環 境においても同様の現象が起きていることを推察させるが,この点については, さらに鉱物学および化学的な検討が必要である.

2.3 0-Pの特徴

TOCと0-Pの関係をみると、ほぼ原点を通る直線となっており(図6.4)、0-Pが底 質に含まれる有機物と密接な関係にあることを示している.また、この回帰式の 傾きから求めたTOC/0-P比は111となる.この値は、湖沼底質のTOC/0-P比に比べ て小さいが、中程度に肥沃な陸性土壌の代表的なTOC/0-P比¹⁴⁾よりも大きい.こ のことは、播磨灘底質中の0-Pの起源が、陸成堆積物と異なることを示唆してい る.また,泥質地点におけるC,N,Pの原子比の平均値は,C:N:P=101:11:1となり, Redfield¹⁵)による海域の植物プランクトンの平均組成とよく似ていることか ら,底質中の有機物が海域の植物プランクトンに由来することを推察させる. 眞 鍋⁵)や門谷ら¹⁶)は,播磨灘底質中のクロロフィルaとTOC等の有機物が直線関係 を示すことから,底質の有機物の大部分は植物プランクトンに由来するとし,さ らに門谷ら¹⁶)は、O-PとTOCの関係からO-Pもまたプランクトンと関係すると推察 しており,本研究の結果を支持している.Yonebayashi et.al.¹⁷)は,播磨灘も 含めた底質中の腐植酸は,腐植酸のH/C-0/C比相関図の分布から陸成腐植酸とは 区別され,H/C-N/C比相関図でみるとプランクトンにもっとも近い位置に分布し ていることを明らかにしている.このことは,底質中の腐植酸とプランクトンと の関係が強いことを示しており,先の推測を裏付けている.また,鎌谷¹⁸)は, 東京湾底質について陸上植物由来のO-Pの割合は小さく,植物プランクトンの分 解残渣が主要な構成物になっているとし,Suzumura et.al.¹⁹)は,同海域底質の

0-Pのうち,陸起源の代表的な0-Pであるイノシトール六リン酸(フィチン)は, 2%以下しか含まれていないとの結果を得ている.

以上のことから,播磨灘底質中の0-Pは,主として播磨灘で生産されたプラン クトンに起因していると推察される.

3. 摘要

播磨灘への影響および分布の特徴について,底質中のリンの形態別分画定量結 果と粒度組成との関係について検討を行なった。その結果,以下のことが判明した。

(1) 播磨灘におけるT-Pは,明石海峡周辺の砂質域で少なく,北部および中・ 南部に広く分布する泥質域で多くなる傾向があり,TOCなど有機物関連項目と良 く似た分布を示す.I-PとO-Pの濃度は,T-Pの増加にともなっていずれも増える 傾向にあるが,T-Pに占めるI-Pの割合は65~96%と大きい.

(2) I-Pの形態別の分布をみると、CDB-Pは、河口に近い沿岸部や明石海峡に 近い砂質の地点においてその割合が高いという特徴がある.HC1-Pは地点によっ て変化が大きく、家島周辺の地点で50%前後の割合である.また、NaOH-Pは9~ 28%と少ないが、その量は砂質域から泥質域にかけて増加する傾向を示し、粘土 鉱物中の活性アルミニウムに関係すると考えられる.

(3) 底質中のリン濃度は、底質の粒度やTOCのような有機物と密接な関係を示 し、播磨灘における微細粒子の運搬・堆積過程を通して、中・南部に広く分布す る泥質域に集積している.底質へのリンの吸着は、生物起源の非晶質シリカと共 に粘土鉱物についても同等に生じていると推察される.同時に、粒度と関係なく 一定量のリンが底質中に存在しているが、TOCとの関係も認められないことから、 このリンの形態はI-Pであり、その中でもCDB-PとHC1-Pに由来しているが、CDB-P の占める割合はHC1-Pに比べて大きい.CDB-Pは、河川底質や懸濁態粒子と同様に、 非晶質の鉄酸化物や水和鉄酸化物にリンが吸着あるいは吸蔵していることを示し ている.

(4) 底質中の0-Pは, TOC/0-P比等の関係からみた場合,陸起源の有機物質との関係は少なく,主に播磨灘で生産されたプランクトンに起因すると推察される.

引用文献

- 1) 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 研究所研究報告,No.20,44-51.
- 2) Williams, J.D.H., Murphy, T.P., and Mayer, T. (1976), Rates of accumulation of phosphorus forms in Lake Erie sediments. J.Fish.Res.Board Can., 33, 430-439.
- Shepard, F., P. (1954) Nomenclature based on Sand-Silt-Clay ratios, J.Sed.Petrol., vol. 24, 151-158.
- 4) Yanagi,T(1984) Sediment transport by tidal residual flow in the bay, In,Sea Bed Mechanics.ed.B.Denness,Graham & Trotman,London,207-214.
- 5) 眞鍋武彦(1984) 富栄養化内湾における堆積物の汚染機構に関する化学的研究,九州大学学位論文,131pp.
- 6) 日本粘土学会編(1987) 粘土ハンドブック第二版,132-132,技報堂出版,東京.
- 7) 中尾征三(1984) 海成燐灰土鉱床研究の現状.地質ニュース,355.49-54.
- 8) Syers, J.K., Harris, R.F., and Armstrong, D.E. (1973), Phosphorus chemistry in lake sediments, J.Environ.Qual., 2, 1-14.
- 9) 川口桂三郎(1985) 水田土壤学,360pp,養賢堂,東京.
- 10)田中勝久(1991)河川増水時の懸濁物による沿岸海域への吸着態P0₄-P負荷, 55,323-328.
- 11) 城久(1987) 大阪湾におけるリンの循環-形態別リンの分布特性-,沿岸海洋 研究ノート,24,158-168.
- 12)前田勝(1990)河口域における化学物質の粒子化と輸送,沿岸海洋研究ノート,28,16-24.
- 13) Lerman, A.編,奥田節夫,半田暢彦 監訳(1984)湖沼の科学-化学・地質学・物理学-,508pp,古今書院,東京.
- 14) Williams, J.D.H., Jaquet, J-M., and Thomas, R.L. (1976) Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie, Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 33, 413-429.
- 15) Redfield, A., C., Ketchum, B., M., and Richards (1963) The Sea, 2, 26-77, Interscience, New York, N.Y..

- 16) 門谷茂,多田邦尚,岡市友利(1987) 播磨灘堆積物中の有機炭素・窒素,全リ ンおよびフェオフィチンの水平分布,C・N・P循環におけるプランクトンの役 割,La mer, 25,67-72.
- 17) Yonebayashi,K. and Hattori,T.(1988) Chemical and biological studies of environmental humic asids. I. Composition of elemental and functional groups of humic acids, Soil Sci.Plant.Nutr.,34,571-584.
- 18) 宗宮功 編(1990) 自然の浄化機構,252pp,技報堂出版,東京.
- 19) Suzumura, M. and Kamatani, A. (1993) Isolation and determination of inositol hexsaphosphate in sediments from Tokyo Bay, Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 2197-2202.

人間活動によるリンの使用量の急激な増大が水域の富栄養化を招き,問題化し ていることは、今日良く知られているところであり、水環境の保全上リンの動態 を明らかにすることは重要な課題である。同時にリンは、地層中を含めて自然界 に広く存在し、一つの地球化学的サイクルを形作っており、集水域から河川を経 て海域等の堆積盆に至る過程は、その中で大きな位置を占めている。この移動・ 堆積過程に関連して、水質中のリンについてはこれまでに数多くの研究がある。 また底質のリンについても、湖沼や海域のものについては多方面からの研究がな されている。しかし、河川底質中のリン濃度についての研究は極めて限られてお り、このため自然的要因によるリンと人為的要因によるリンの相関はあまり明確 ではない.また、リンの地球化学的な動態の中で、河川底質の果している役割を 明らかにすることは、水域の富栄養化問題に対処する上でも重要であると考えら れる。

本研究は,播磨灘とその集水域におけるリンの移動と堆積に関する研究の基礎 をなすものであり,播磨灘に流入する河川中最大の流域面積を持ち,流量も最も 多い加古川流域と播磨灘を一つのフィールドとしてとらえている.そして,濃度 が高く汚染の履歴を示すと考えられる底質を主対象として,リンの形態別分画定 量法によってその形態と濃度の変化を調べ,このことを通じて,自然的要因と人 為的要因によるリンの移動と堆積の過程を明らかにすることを目的としている. この結果,次の(1)~(6)のことを得た.(図7.1参照)

(1)研究対象とした播磨灘とその集水域に関わる自然的,社会的特徴を整理 し,検討をした.その結果,播磨灘では,自然的および人為的要因によるいずれ の事項においても,兵庫県を中心とした北部集水域から受ける影響の大きいこと, 播磨灘底質の粒度組成,鉱物組成の分布は,流況との対応関係が見られること, 全リン濃度(T-P)等の有機物関連項目は,粒度組成と対応しており,泥質物が 堆積する北部沿岸および中・南部海域で高濃度であることが判った.

(2)底質試料中の全リン分析の前処理法について,硫・硝酸分解抽出法と全 分解抽出法(フッ化水素酸分解抽出法)とを比較した.その結果,硫・硝酸分解 抽出法の回収率は平均97%であり,繰返しの精度は変動係数で 0.3~1.4%であ ること,対象試料の堆積環境や粒度の違いによって回収率に差は認められず,硫 ・硝酸分解抽出法で求めたリン濃度は,ほぼ全量を示していることを得た.さら に,硫・硝酸分解抽出法を岩石試料に対して適用したところ,回収率の平均は94 %となり,散布図は直線関係を示すこと,岩石の種類や濃度の違いによって回収 率が大きく変化する関係は認められないことから,岩石試料に対する前処理の簡 易法として,硫・硝酸分解抽出法が適用可能であることが示された.この結果は, 硫・硝酸分解抽出法の底質試料に対する有効性を改めて支持した. (3)加古川流域に分布する各地質系統の面積比とそこに含まれる岩石中の平 均リン濃度から得られる,この地域のリンのバックグランド値は,227µg/gであ る.この値と河川底質中のリン濃度との比較を行なったところ,河川底質のうち, 砂質地点のリン濃度は,地質系統中のリン濃度をよく反映していること,人為的 要因によるリンの流入があるにも拘わらず,見かけ上それを蓄積していないこと が判った.このことは,また,砂質地点の濃度から集水域のバックグランド値の 推定が可能であることを示している.これに対し,シルト・粘土質の地点ではリ ンが高度に濃集している.

次に、リンの形態別分画定量の結果は、岩石や河川底質の主なリンの形態はい ずれも無機態リン(I-P)であること、岩石が風化し底質として堆積する過程に おいて、HC1-P(ApatiteのようなCa結合型リン)からCDB-P(主にFeに結合した リン)へと変化することを示している。そして、リンは、砂質粒子ではその表面 に付着する非晶質の鉄酸化物あるいは水和鉄酸化物のマトリックス中に吸蔵され、 微細粒子では鉄酸化物あるいは水和鉄酸化物に結合し、粒子表面に吸着して沈積 していると推察される。

(4)流量増加時に懸濁物質として運搬される底質中の微細粒子部分について, 主要元素の分析とリンの形態別分画定量を行ない,加古川の底質や流域に分布す る地層中の岩石および農耕地土壌の組成との比較考察を行なった.この結果,ま ず,河川底質中に含まれる懸濁態粒子部分では,河川底質に比べてT-P,0-Pとも に高いこと,I-Pの中での各形態のリンの組成も異なっていることから,懸濁態 粒子は,単純に河川底質の粒度が細かくなって生じたものではないといえる.次 に,0-Pについてみると,農耕地土壌との比較では,0-Pの占める割合と濃度,植 物色素量(クロロフィルaなど),および0-PとTOCの関係も異なること,また人 為的な汚濁源との関係も少ないことから,懸濁態粒子中の0-Pは,主として付着 藻類やバクテリアなどに由来する自生成のものであると推察される.

(5)加古川流域の岩石,土壌,河川底質,懸濁態粒子の主要元素組成のうち,移動度の小さなTi,Fe,Alはいずれも直線的な関係を示し,もとの岩石における 濃度比は,岩石の風化過程のそれぞれの段階で保存されていること,Feに対する I-Pの関係から,①岩石試料と河川底質(砂質地点),②河川底質(泥質地点) と懸濁態粒子,③耕地土壌の3つに区分できることを得た.また,リンは,人為 的な負荷の少ない地点も含めて懸濁態粒子へ選択的な濃集をしていること,特に 下流のシルト・粘土質の地点では,その量も多く,人為的に負荷されたリンの蓄 積が起こっていることを示している.

(6) 播磨灘の表層底質におけるリンについて,形態別分別定量法によって区 分し,底質の粒度や有機物量との関係について検討を行なった.この結果,リン 濃度は,全有機炭素量(TOC)のような有機物関連項目と良く似た分布を示し, 明石海峡周辺の砂質域で少なく,中・南部に広く分布する泥質域に集積している こと,含泥率とT-P,I-P,0-Pは,いずれも1%の危険率で有意な直線関係を示し, 泥質物と吸着関係にあると考えられること,同時に粒度に関係なく一定量のI-P が含まれ,その主な形態はCDB-Pであり吸蔵リンと推察されること,T-Pの中で I-Pの占める割合は65~96%であり、I-Pの形態の中ではCDB-PとHC1-Pが多く、 NaOH-Pは少ないこと、CDB-Pは河口に近い沿岸部で多く、河川から流入する懸濁 態粒子中のCDB-Pを反映していること、底質中の0-Pは、TOC/0-P比などからみて、 陸起源の有機物との関連は少なく、主に播磨灘で生産されたプランクトンに起因 すると考えられることが判明した。

また,今後の課題として,次の諸点が指摘される.本研究で得られた知見に加 えてこれらの点を解明することにより,播磨灘とその集水域における自然的要因 と人為的要因によるリンの移動と堆積の過程がより明確にされるであろう.

- (1)加古川流域から播磨灘に至る過程におけるリンの収支について把握すること、その際0-Pの由来についての検討も必要である。
- (2)加古川以外の河川流域に対象をひろげ,播磨灘とその集水域全体におけるリンの移動と堆積について,底質と水質との関係,播磨灘と他の海域間におけるリンの移動に伴う収支を含め検討する必要がある.
- (3)海域底質におけるCDB-PからHC1-Pへの続成過程を,鉱物学および化学の 立場からするアプローチによって明らかにし,リンの地球化学的堆積 サイクルの中での,堆積物から岩石に至る過程ついて解明することが 必要である.



図7.1 集水域から堆積盆に至る過程における底質を中心としたリンの形態変化の模式図

77

神戸大学発達科学部 中島和一教授には、本論文の研究を進めるにあたり、終 始懇切な指導を賜わりましたことに心より感謝致します.同 田結庄良昭博士に は、本論文についての貴重な助言をいただくと共に、貴重な岩石試料の提供や岩 石および重鉱物の同定について御指導を受けました.心より感謝いたします.ま た、柴草英彦博士(現 育英高等学校)と木村一成氏(現 兵庫県立湊川高校)に は、本論文についての議論に参加してくださり貴重な御意見を述べていただきま したことに深くお礼申し上げます.

大阪市立大学理学部地学研究室の古山勝彦博士には照来層群の岩石試料を,中 村昌平氏(現 兵庫県立長田高等学校),上月康正氏(現 明石市立高丘中学校), および上月義昭氏(現 兵庫県立三原高等学校)には生野層群の貴重な試料を提 供していただきました.兵庫県立中央農業総合センター 津高寿和博士には,加 古川流域の土壌試料を快く分けていただきました.兵庫県立工業技術センター 河合進氏には,高周波誘導溶解装置の使用にあたり御便宜図っていただくととも に,ガラスビード試料の作成およびケイ光X線分析について貴重な助言をいただ きました.ここに記して深く感謝の意を表します.

兵庫県立公害研究所長 小林稔博士には,兵庫県における大学委託研修生制度 により神戸大学大学院教育学研究科の研究生として研修する機会を頂くと共に, 貴重な御意見と御指導をいただきました.同元第二研究部長 北村弘行博士には, 海洋汚染問題について有意義な御教示と共に,終始あたたかい励ましと助言をい ただきました.同前第二研究部長 深田哲右氏には,本研究を進めるにあたり多 くの便宜を図っていただきました.ここに記して心からお礼申し上げます.同第 二研究部次長 芦田賢一氏には,加古川の底質調査をはじめ本研究を行なうにあ たり,格段の御指導と御協力をいただきましたことに深く感謝いたします。最後 に,本論文をまとめるにあたり,第二研究部をはじめとした公害研究所職員の皆 様の御協力に心から感謝致します.