



# 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

---

(Degree)

博士 (学術)

(Date of Degree)

1994-03-16

(Date of Publication)

2015-03-05

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1805

(JaLCD0I)

<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。



氏名・(本籍)	こま い ゆき お 駒 井 幸 雄	(兵庫県)
博士の専攻分野の名称	博 士 (学 術)	
学位記番号	博ろ第58号	
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当	
学位授与の日付	平成6年3月16日	
学位論文題目	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	

審 査 委 員	主査 教授	中 島 和 一		
		教授	安 川 克 己	教授 東 順 三
		教授	中 村 昇	

### 論 文 内 容 の 要 旨

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た。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た。本論文は7章から構成されている。

第1章では、緒論として、水環境におけるリンに関する研究と底質中のリンの分析法についての現状と問題点を明らかにし、本論文の目的と研究の位置づけを行なった。

第2章では、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。この結果から、播磨灘では、自然の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、鉍物組成の分布は、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、粒度組成と対応した分布特性を示し、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。

第3章では、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、堆積環境の異なる底質試料や、粒度の違いによる回収率の差は認められず、硫・硝酸分解抽出法で求めたリン濃度はほぼ全量とみなせることを得た。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・硝酸分解抽出法は有効であることが判明した。

第4章では、加古川流域に分布する各地質系統中の平均リン濃度と面積比から、地域におけるリンのバックグランド値を推定するとともに、これと河川底質中のリン濃度との比較を行なった。その結果、バックグランド値として $227 \mu\text{g/g}$ を得た。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おり、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おらず、一方、シルト・粘土質の地点ではリンが高度に濃集していた。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。次に、リンの形態別分画定量の結果から、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、岩石が風化して底質として堆積する過程において、HC I-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）へと変化する事、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すると推察されることを得た。

第5章では、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うとともに、加古川の底質や流域に分布する地層・農耕地土壌の組成との比較考察を行なった。これにより、第1に、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、O-Pともに高く、I-Pの中での各形態のリンの組成も異なり、単純に河川底質の粒度が細くなって生じたものではないこと、第2に、懸濁態粒子中のO-Pは、農耕地土壌との比較において、その占める割合と濃度および植物色素量（クロロフィルaなど）やTOCとの関係も異なり、人為的な汚染源とも直接関係していないことから、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と考えられること。第3に、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、岩石の風化過程を通じて、もとの岩石における濃度比は、それぞれの段階で保存されていること、そして、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農耕地土壌の3つに区分できること、第4に、リンは、人為的な負荷の少ない地点も含めて懸濁態粒子に選択的に濃集をしており、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が判明した。

第6章では、播磨灘の表層底質におけるリンについて、形態別分画定量法によって区分し、底質の粒度や有機物量との関係の検討を行なった。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、O-Pは、直線関係を示し、泥質物と吸着関係にあること、同時に、粒度に関係なく一定量のI-Pが含まれが、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%と大きく、このうちCD

B-Pは河川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O-Pは、TOC/O-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植物プランクトンに起因すると考えられることを得た。

第7章では、本研究の総括を行なうとともに、今後の課題について述べた。

## 論文審査の結果の要旨

リンは多方面で利用されており、人間活動によって排出されるリンの急激な増大が閉鎖性水域の富栄養化を招き、問題化していることは、今日よく知られるところであって、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、岩石・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。これらの移動・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、底質中のリンについても、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きわめて限られており、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もあまり明確ではない。

播磨灘は、代表的な閉鎖性海域である瀬戸内海の中でも富栄養化の進んでいる海域の一つである。本研究は、この播磨灘とその集水域全体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、濃度が高くかつ汚染の履歴を示すと考えられる底質中のリンを主対象として、形態別分画定量法によってリン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。本論文は7章から構成されている。

第1章は緒論で、水環境におけるリンに関する研究と底質中のリンの分析法についての現状と問題点を明かにし、本研究の目的、範囲、方法及び論文の構成について述べている。

第2章では、研究対象とした播磨灘とその集水域の自然的、社会的特徴を概括するとともに、播磨灘における全リン濃度(T-P)を含む底質の分布特性をまとめて示している。

第3章では、本論文で用いた底質試料中の全リン分析の前処理法について検討し、硫・硝酸分解抽出法が底質及び岩石試料中のリンに対する前処理の簡易法として有効であることを明らかにし、この方法による処理を行なう場合の留意事項について述べている。

第4章では、加古川流域に分布する各地質系統中の平均リン濃度と面積比から、地域におけるリンのバックグラウンド値( $227 \mu\text{g/g}$ )を直接算出するとともに、これと河川底質中のリン濃度との比較を行っている。この結果、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おり、人為的要因によるリンの流入があるにも拘らず、見かけ上それを蓄積しておらず、一方、シルト・粘土質の地点ではリンが高度に濃集していることを明らかにしている。また、リンの形態別分画定量の結果から、岩石や河川底質中のリンの主な形態は無機態リン(I-P)であり、岩石が風化し底質として堆積する過程でHCl-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、その底質中のリンは砂粒子の表面に吸蔵されるか粘土粒子に吸着されていると推察されることを得ている。

第5章では、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うとともに、加古川の底質ならびに流域に分布する岩石と農耕地土

壤の化学組成との比較考察を行っている。これにより、河川底質中に含まれる懸濁態粒子部分では河川底質全体に比べてT-P, O-P (有機態リン) とともに高濃度で、I-P 中での形態別リン組成も異なり、単純に河川底質の粒子が細かくなって懸濁態粒子部分が生じたものではないこと、懸濁態粒子中のO-Pは、農耕地土壌に比べるとその占める割合と濃度および植物色素(クロロフィルなど)等が異なり、人為的な汚染源とも直接関係していないことから、主に付着藻類などに由来する自生成のものであると考えられること、リンは懸濁態粒子に選択的に濃集しており、特に下流のシルト・粘土質地点では、その量も多く、人為的に負荷されたリンの蓄積が起きていることを明らかにしている。

第6章では、播磨灘の表層底質におけるリンについて形態別分画定量法によって区分し、粒度や有機物量等との関係について検討している。この結果、全リン濃度(T-P)は全有機態酸素(TOC)のような有機物関連項目と良く似た分布を示し、リンは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おり、泥質物と吸着関係にあると考えられること、T-Pの中でI-Pの占める割合は65~96%と大きく、このうち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、播磨灘底質中のO-Pは、TOC/O-P比などからみて、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していることを得ている。

第7章では、本研究の総括を行っている。

以上のように、本研究は、硫・硝酸分解抽出法が底質および岩石試料の全リン分析の前処理法として有効であることを明らかにするとともに、これとの関連で加古川流域と播磨灘の底質などのリンの形態別分画定量を精力的に行い、地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を研究したものであって、水環境におけるリンの挙動について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって、学位申請者駒井幸雄は、博士(学術)の学位を得る資格があると認める。