

香宗川における懸濁態及び溶存態有機物の起源と富栄養化

細井健太郎・大森真貴子*

Origin of Particulate and Dissolved Organic Matter and Eutrophication in Koso River

Kentaro Hosoi, Makiko Oomori

【要旨】 香宗川は1980年代から有機汚濁指標であるBODの環境基準が達成できていない状況が続いている。そこで、水質汚濁の原因究明のために懸濁態、溶存態別のBOD、TOCやクロロフィル、栄養塩類等を1年間分析し、香宗川における有機汚濁の実態及び有機物の起源を調査した。その結果、香宗川は年間を通じて富栄養化の状態にあり、懸濁態有機物とクロロフィルの相関関係から内部生産に起因する有機汚濁が起こっていることが分かった。また、懸濁態有機物が溶存態有機物よりもBODへの寄与が相対的に大きかった。溶存無機窒素と溶存無機リンの比から、香宗川の一次生産の制限因子はリンである可能性が高い。

Key words: 懸濁態有機物, 溶存態有機物, 富栄養化, 内部生産

1. はじめに

昭和30年代の高度経済成長は、我が国に人口増加や産業発展をもたらすと同時に公害等の環境問題といった弊害を引き起こした。とりわけ、河川などの公共用水域には生活排水や産業廃水が流入し、有機物による水質汚濁が進行していた。こういった状況を改善すべく、高知県では下水道整備や浄化槽の普及促進などの生活排水処理対策や、水質汚濁防止法に基づく特定事業場の監視及び公共用水域の常時監視に取り組んできた。その結果、2016年度末における生活環境項目の環境基準達成率は公共用水域全体で97%であり、高知県の水質環境は良好なものになりつつあると考えられる。

一方で、環境基準が達成されない水域も一部に残っており、これらの水域では基準超過の原因究明が必要である。今回調査した香宗川は環境基準を達成できていない水域のひとつである。香宗川の環境基準はA類型に指定されているが、環境基準点である赤岡橋のBOD値は1981年度以降およそ2.0~3.0mg/Lで推移しており、環境基準値2.0mg/Lを達成できない年度の方が多いう状況が続いている(図1)。

香南市の污水処理人口普及率は1996年度には約27%であったが、20年後の2016年度には94%まで大きく上昇した。この間もBODの低下が見られないことから、香宗川の水質に生活排水が大きく影響しているとは考えにくい。香宗川は防潮水門や堰などの構造物により水が滞留しやすい河川であり、このような河川では内部生産に起因するBODの基準値超過が報告されている¹⁾。

今回、香宗川で有機汚濁指標や栄養塩類を分析し、有機汚濁の実態と懸濁態・溶存態別の有機物の起源について調査したので報告する。

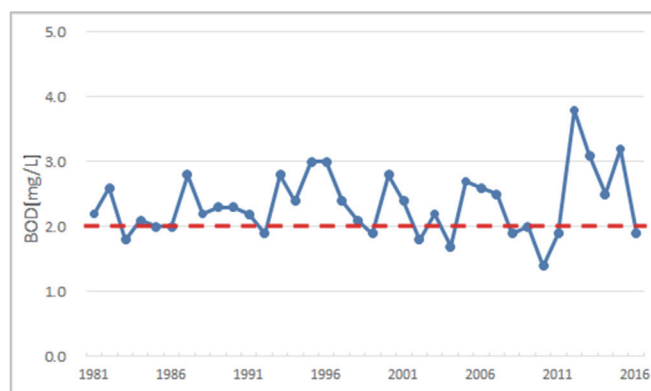


図1 1981年度から2016年度までの赤岡橋のBOD75%値の推移(破線は環境基準値)

* 現須崎福祉保健所

2. 調査方法

2.1 河川概況

香宗川は香南市香我美町別役付近を源とし、県中央部の香長平野を流れる流路延長20.2km、流域面積58.8km²の二級河川である。海岸まで約400mの地点で西に向きを変え、香南市赤岡町の市街地を周回しながら土佐湾に注いでいる。流域は温暖な気候を生かした野菜の促成栽培が盛んな農業地域である。

2.2 調査地点及び調査期間

調査地点は上流から地蔵院川橋、香宗川橋、明神橋、分流橋、赤岡橋の5地点である(図2)。調査期間は2017年4月から2018年3月まで月1回、合計12回実施した。地蔵院川橋については10月から3月までの合計6回調査した。

香宗川橋と明神橋がある南北の流れは途中の堰や防潮水門により制限されており、年間を通して水が滞留している。北から南に流れてきた川は明神橋の上流約50mで西に向きを変え東西方向の流れに変わる。東西の流れは水深が浅くなり川底が見える箇所もある。なお、12回の調査の際はいずれも水の流れは停滞していた。



図2 調査地点図(地理院地図をもとに作成)

2.3 分析方法

試料は採取当日にガラス繊維ろ紙(Whatman GF/B, 1 μm)でろ過し、未ろ過試料からBOD、TOC、TN、TPを、ろ過試料から溶存BOD(D-BOD)、溶存有機炭素(DOC)及び溶存全窒素(DTN)を求め、

それらの差から懸濁BOD(P-BOD)、懸濁有機炭素(POC)及び懸濁有機窒素(PON)をそれぞれ算出した。TOC及びDOCの濃度はTOC計(島津TOC-V CPH)を、TN、TP及びDTNの濃度はオートアナライザー(ビーエルテックSWAAT)を用いて測定した。

クロロフィルaは試料をメンブランフィルター(Millipore MF, 0.45 μm)でろ過し、残渣を90%アセトンで抽出した。測定には分光光度計(島津UV-160A)を用い、Scor/Unesco法によりクロロフィルa濃度を算出した。

また、ろ過試料のアンモニア態窒素(NH₄-N)、亜硝酸態窒素(NO₂-N)、硝酸態窒素(NO₃-N)の和を溶存無機窒素(DIN)とし、ろ過試料のリン酸態リン(PO₄-P)の濃度を溶存無機リン(DIP)とした。NH₄-N、NO₂-N及びNO₃-Nはイオンクロマトグラフ(日本ダイオネクスICS-90)で測定し、PO₄-Pはオートアナライザーで測定した。

紫外線吸光度は、ろ過試料を1cmの石英セルに入れ分光光度計(島津UV-160A)により260nmの吸光度(UV260)を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 BOD

香宗川の各調査地点におけるBODの測定結果を図3に示す。地蔵院川橋を除く4地点では概ね1.0~4.0mg/Lの範囲で変動し、平均値はおよそ2.0mg/Lであった。また、際だった季節変動を示す地点はなかった。

地点別で見ると、9月に香宗川橋で5.3mg/Lの高い値を示したことを除けば、香宗川橋と地蔵院川橋は他の3地点に比べて低い値で推移していた。また、明神橋、分流橋及び赤岡橋の3地点は概ね同じ変動を示している。

環境基準点の赤岡橋では0.7~3.1mg/Lの範囲で変動しており、12回のうち5回が基準値2.0mg/Lを超過していた。

また、BODと降水量に明瞭な関係がみられないことから、香宗川の有機汚濁への降雨の影響は小さいと考えられる。

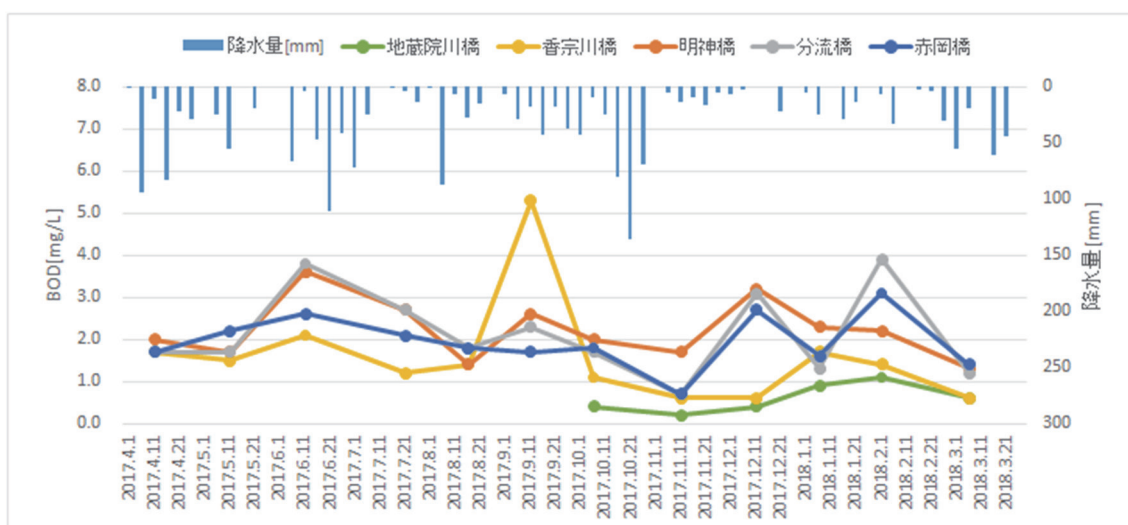


図3 各調査地点のBODと降水量（気象庁HP）

3. 2 溶存態，懸濁態別のBOD及びTOC

各調査地点の溶存態，懸濁態別のBOD及びTOCを図4に示す。各地点ともTOCに占めるPOCの割合を平均すると約10～20%程度であり，これは河川中の有機物の多くが溶存態として存在していることを表す。河川を流下する有機物の2/3は溶存態有機物であるといわれているが²⁾，香宗川はそれよりも溶存態有機物の割合が大きい。この理由は，香宗川が全体的に水の流れが停滞した河川であり，底質の巻き上げが起りにくいからだと考えられる。

一方，BODの年平均値は各地点とも約5割がP-BODであり，BODに占める溶存態と懸濁態の割合は同程度である。このことから，溶存態有機物より懸濁態有機物の方が生分解を受けやすく，BODへの寄与が相対的に大きいと考えられる。

3. 3 懸濁態有機物の起源

各調査地点におけるクロロフィルaとPOCの散布図及び回帰直線を図5に示す。クロロフィルaは植物プランクトンの存在量の指標である。POCとクロロフィルaが相関を示す（相関係数：0.69～0.93）ことから，懸濁態有機物の増減は一次生産の影響を受けていると考えられる。

クロロフィルaとPOCの回帰直線が原点を通らず，正の切片があることが分かる。この切片はクロロフィルaがゼロのときにとるPOCの値であることから，デトリタス等の非植物プランクトン

態のPOC（以下，Det-POC）の存在を示している³⁾。デトリタスとは生物体の破片・死骸やその分解産物などから構成される不定形の有機物である⁴⁾。本研究で扱うDet-POCは非植物プランクトン態のPOCであることから，デトリタスのほか動物プランクトンや後述するバイオフィロックなども含まれると考えられる。

POCの年平均値からDet-POCを差し引いた値を植物プランクトン態POC（以下，Chl-POC）とし，それぞれの濃度（ $\mu\text{g/L}$ ）と割合を表1に示す。その結果，香宗川橋では約8割，明神橋では約7割の懸濁態有機物がChl-POCであったのに対して，分流橋と赤岡橋では約5割であった。このことは，香宗川橋や明神橋など南北の流れの方が分流橋や赤岡橋などの東西の流れよりも植物プランクトンによる光合成が活発に行われていることを示唆する。

回帰直線の傾きは17～21の範囲で地点間の差が小さかった。植物プランクトンのPOC/Chl比は，種や栄養状態によって変化することが報告されており⁵⁾，香宗川では地点間でこれらの条件に差がないと考えられる。

植物プランクトンの元素比はC:N:P=106:16:1とされており，この比をレッドフィールド比という^{6) 7)}。C/N比は有機物の起源の指標としてよく使用され，植物プランクトンのC/N比は約6.6，陸上由来有機物では12以上を示すことが知られている⁸⁾。従属栄養細菌は藻類よりも窒素



図4 各調査地点の溶存態、懸濁態別のBOD及びTOC

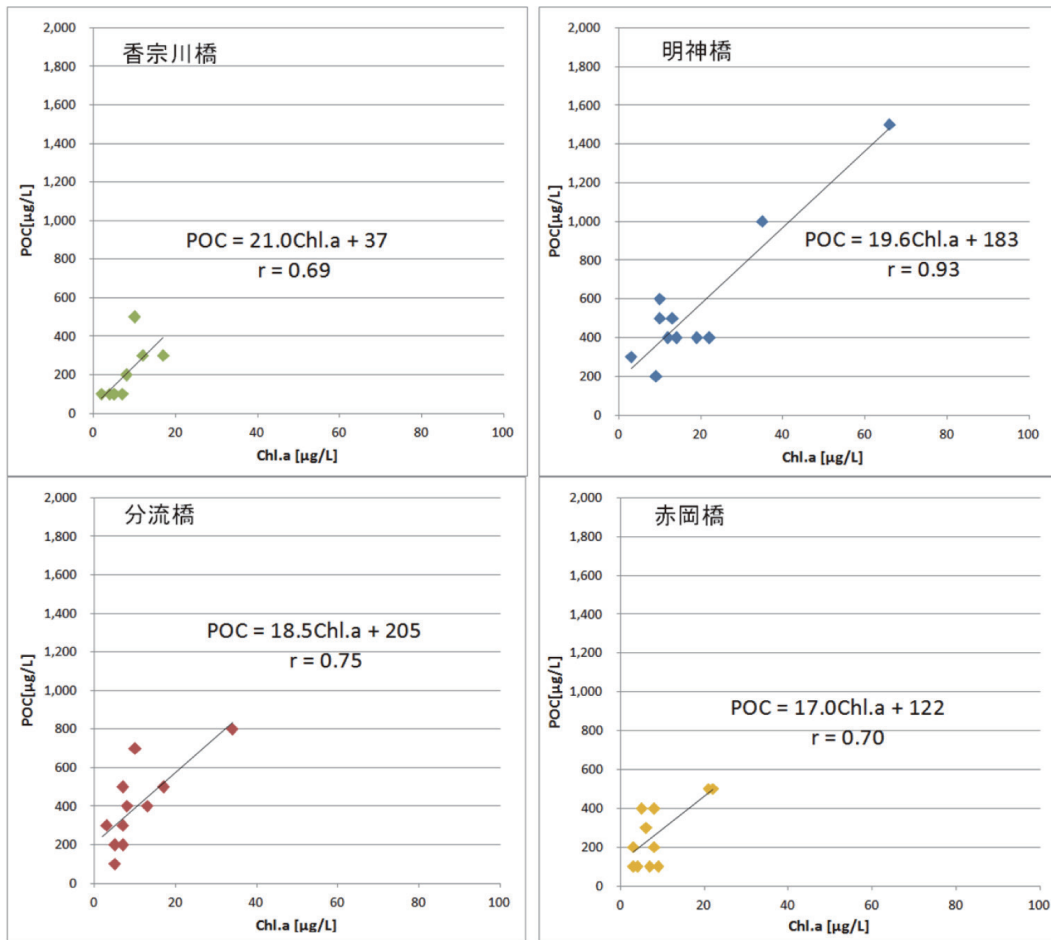


図5 クロロフィル a と POC の散布図及び回帰直線

表1 各調査地点の POC 年平均値, Chl-POC 及び Det-POC の濃度 (µg/L) 及び割合

地点	POC ave.	Chl-POC		Det-POC	
	µg/L	µg/L	ratio	µg/L	ratio
香宗川橋	200	163	82%	37	18%
明神橋	564	381	68%	183	32%
分流橋	400	195	49%	205	51%
赤岡橋	267	145	54%	122	46%

に富むため、C/N比は3.8~6.3と報告されているが⁷⁾、香宗川のC/N比は2.0~4.0とそれよりもさらに低い結果を示している(図6)。これは、Det-POCの大部分がバイオフィロックと呼ばれる凝集体のデトリタスで構成されているためだと考えられる。バイオフィロックとは、水中の多糖類やタ

ンパク質、脂質膜のポリマーが凝集し、細菌の付着・増殖により大型化した凝集体である⁶⁾。凝集の過程でアンモニウムを取り込み、C/N比が低下することが知られている^{6) 9)}。

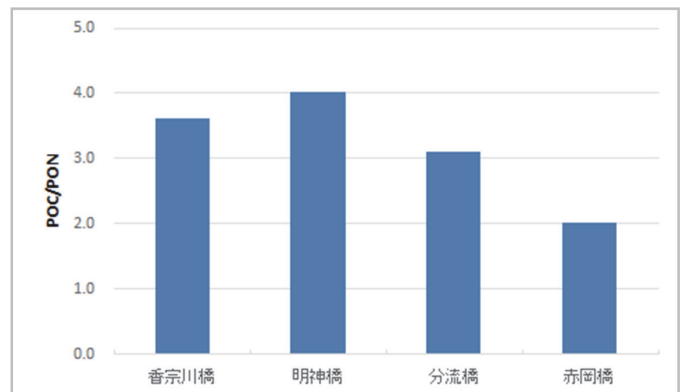


図6 懸濁態有機物のC/N比

3. 4 栄養塩類

懸濁態有機物の半数以上が植物プランクトン由来であるということは、それらの増減は栄養塩により制御されている可能性が高い。

TNとTPの変動を図7に示す。明神橋，分流橋，赤岡橋のTNは年間を通して約1.0~1.5mg/Lの範囲で変動しており，変動パターンも似ている。一方，香宗川橋のTNは0.4~1.2mg/Lの範囲で変動し，1月を除くすべての月で明神橋，分流橋，赤

岡橋よりも低い値をとる。地藏院川橋のTNは香宗川橋よりもさらに低く0.3~0.6mg/Lであり，上流から下流にかけて濃度が上昇していることが分かる。

TPは7月に分流橋で0.35mg/Lの値をとる以外ほとどの地点も概ね0.2mg/L以下の値をとり，目立った季節変動はみられない。TNと同様，地藏院川橋と香宗川橋が他の地点よりも低い値をとる。

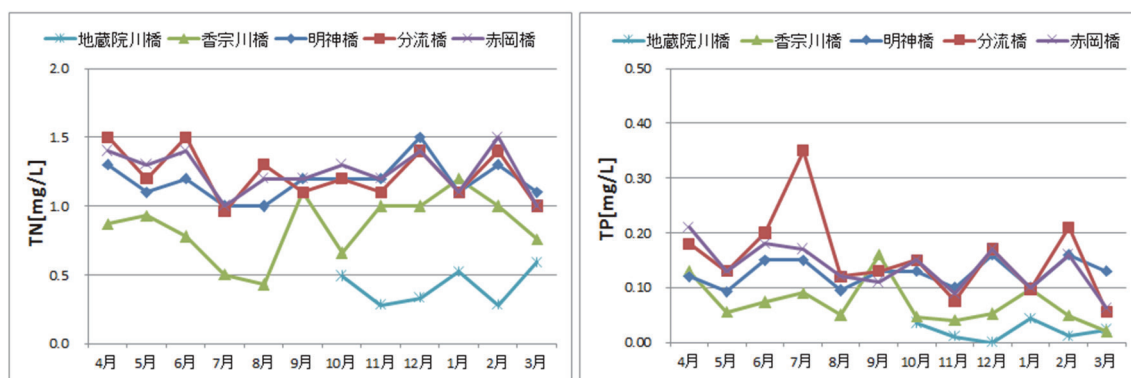


図7 各調査地点のTN, TPの変動

湖沼の富栄養化を評価する指標として用いられる富栄養化指数 (Trophic State Index : 以下, TSI)¹⁰⁾により香宗川の富栄養化状態を評価した。TSIは通常，透明度や全リン，クロロフィルなどの複数の指標から個別に求め，それらを平均するのが推奨されている¹²⁾。本研究ではTP, Chl, TNからTSIを求め，それらの平均値をTSI Meanとし，栄養段階の評価を行った。TSIの算出式は次のとおりである¹¹⁾。

$$TSI (TP) = 14.42 \ln (TP) + 4.15$$

$$TSI (Chl) = 9.81 \ln (Chl) + 30.6$$

$$TSI (TN) = 14.43 \ln (TN) + 54.45$$

$$TSI \text{ Mean} = (TSI (TP) + TSI (Chl) + TSI (TN)) / 3$$

各調査地点のTSI Meanを図8に示す。栄養段階の評価はTSI Meanで行い，30未満を貧栄養，30~50を中栄養，50~70を富栄養，70以上を過栄養とした¹¹⁾。その結果，地藏院川橋と香宗川橋では中~富栄養，明神橋，分流橋及び赤岡橋では富栄養であった。下流の方が上流に比べてTSI Meanが高い傾向にあり，流下に伴い富栄養化が進んでいることが分かる。また，香宗川橋より下流では年間を通して富栄養化していた。

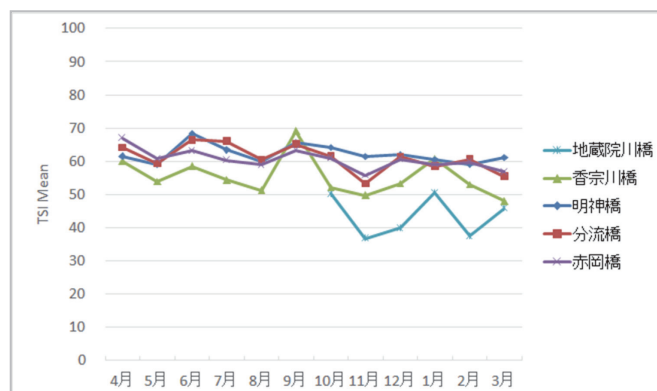


図8 各調査地点のTSI Mean

また，各調査地点のDINとDIPの散布図を図9に示す。植物プランクトンの増殖に最適なN:P比は16:1とされており，どちらかの元素が欠乏するとその元素が植物プランクトンの制限因子になることが知られている^{6) 7)}。一般に河川ではリンが，海域では窒素が制限因子であることが多い。

図9の直線はDIN/DIP=16の線であり，どの地点でもレッドフィールド比が年間を通して概ね16以上の値をとることから，香宗川の一次生産に係る制限因子はリンである可能性が高い。

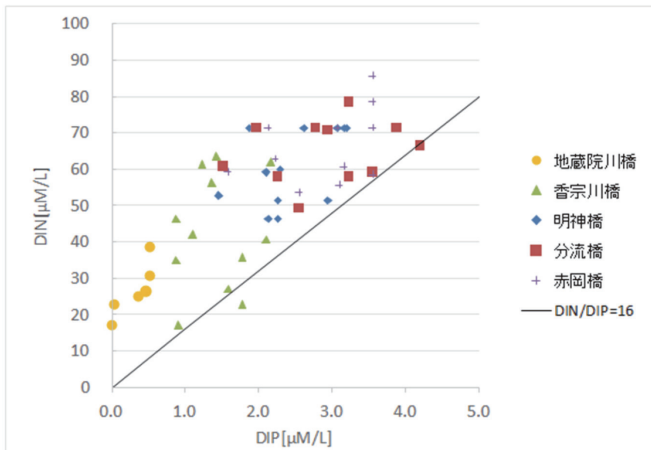


図9 DINとDIPの散布図でみるレッドフィールド比 (DIN/DIP=16:モル比)

3.5 溶存態有機物

D-BODとDOCの散布図と回帰直線を図10に示す。D-BODとDOCの相関係数は0.68~0.92で、相関していることが確認できた。また、すべての地点において回帰直線の切片が正の値であった。この切片はD-BODがゼロのときのDOCの値であることから、生分解を受けにくい有機物の量を反映していると考えられる。本研究ではこれを難分解性DOCと定義し、DOCから難分解性DOCを差し引いたものを易分解性DOCと定義する。

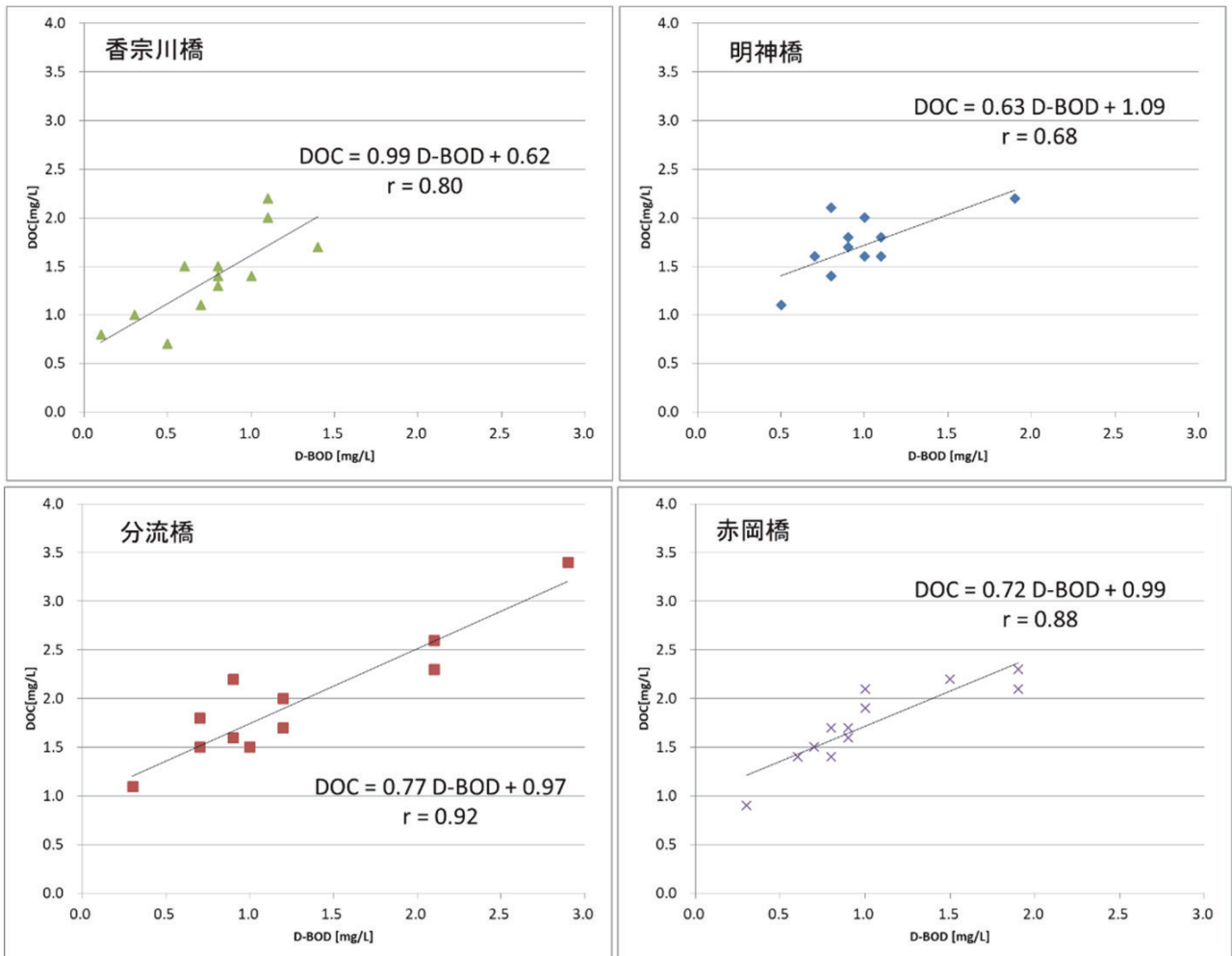


図10 D-BODとDOCの散布図及び回帰直線

DOCの年平均値から難分解性DOCを差し引いて、易分解性DOCの濃度及び割合を求めたものを表2に示す。難分解性DOCは香宗川橋で約0.6mg/L、明神橋、分流橋及び赤岡橋の3地点では約1.0mg/Lで、下流の方が高い傾向がみられた。

香宗川橋、分流橋、赤岡橋については流下するにしたがって難分解性DOCの量と比率が上昇していることから、流下の過程で易分解性DOCが分解されることにより難分解性DOCに変化している可能性が示唆される。また、防潮水門で流れがせき止められた明神橋では、水の停滞により難分解性DOCが増加していると考えられる。

表2 難分解性DOCと易分解性DOCの濃度 (mg/L) 及び割合

地点	DOC ave.		難分解性DOC		易分解性DOC	
	mg/L	mg/L	ratio	mg/L	ratio	
香宗川橋	1.4	0.62	45%	0.76	55%	
明神橋	1.7	1.09	65%	0.60	35%	
分流橋	1.9	0.97	50%	0.96	50%	
赤岡橋	1.7	0.99	57%	0.74	43%	

3. 6 溶存態有機物の起源

芳香族化合物や不飽和二重結合を持つ化合物は波長260nm付近の紫外線を吸収することが知られており、環境水のUV260 : DOC比が土壌由来のフミン物質と内部生産由来のものとは異なることから、溶存態有機物の起源の推定に利用されている¹³⁾⁻¹⁸⁾。

各地点のUV260 : DOC比を図11に示す。UV260 : DOC比は20~30の範囲であることが多く、土壌腐食物質を多く含む森林流出水が30前後の高い値をとり、内部生産由来の有機物は12程度の低い値をとることが知られている¹⁴⁾。また、生活雑排水が流入する河川でも内部生産由来と同様に低い値をとることも知られており^{14) 15)}、解釈は単純ではない。

一般に河川では夏季に高く冬季に低い傾向がみられる。これは、夏季には森林、農地由来の有機物の割合が多く、冬季には生活雑排水や浄化槽排水由来の有機物の寄与が相対的に増えるためだと考えられている¹⁴⁾。一方、湖沼では春季から夏季にかけて低く、冬季に高い傾向がある。これは春季から夏季にかけて内部生産が活発になるためだ

と考えられている¹⁴⁾。

香宗川のUV260 : DOC比は春季から秋季にかけて徐々に増加し、冬季に低下する傾向を示している。これは、春季から夏季にかけて活発だった内部生産が秋季に低下することにより、春夏に低かったUV260 : DOC比が秋季に上昇する湖沼型の変動であると考えられる。冬季にUV260 : DOC比が低下する理由としては、水温の低下により、河川水中の有機物の分解が抑制されたことや合併処理浄化槽の処理能力が低下したことにより、UV260 : DOC比の低い易分解性有機物が相対的に増加したためだと考えられる¹⁸⁾。

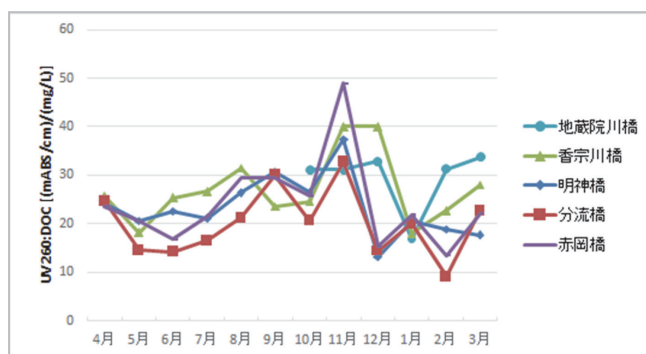


図11 各調査地点のUV260 : DOC比

4. まとめ

香宗川を対象に毎月の水質分析を行い、有機汚濁の実態と富栄養化の状態を調査したところ、以下のことが明らかになった。

- (1) 香宗川のBODの年間平均値は2.0mg/Lで、環境基準点の赤岡橋は環境基準を超過していた。懸濁態有機物と溶存態有機物に分けて分析したところ、懸濁態有機物の方が溶存態有機物よりもBODへの寄与が相対的に大きかった。
- (2) 懸濁態有機物は主に植物プランクトン起源であり、内部生産の影響が大きいと考えられる。南北方向では東西方向に比べて相対的に植物プランクトン態の懸濁態有機物が多かった。これは、南北方向で一次生産が活発であるためだと考えられる。
- (3) TSIの分析結果から香宗川が年間を通して富栄養化していることが分かった。また、DIN/DIP比から一次生産の制限因子はリンである可能性が高い。
- (4) 溶存態有機物の約半分は難分解性であった。

UV260 : DOC比が全地点で同様の季節変動を示し、その変動は内部生産によるものだと考えられる。また、冬季は水温の低下により、河川水中の有機物の分解が抑制され、易分解性有機物の寄与が相対的に増加した可能性が疑われた。

参考文献

- 1) 馬場義輝ら：河川における内部生産を原因とする環境基準超過事例，全国環境研会誌，37 (3)，59-64，2012
- 2) 大垣眞一郎：河川の水質と生態系－新しい河川環境創出に向けて－，技報堂出版，pp. 245，2007
- 3) 滝本和人ら：海水中の懸濁態有機物質 (POM) の藻類及びデトリタスへの分別 (II) POCphyto/POC比と光合成活性との関係，水質汚濁研究，6 (1)，47-50，1983
- 4) 日本地球化学会：地球化学講座4 有機地球化学，培風館，pp.291，2004
- 5) 福島武彦，天野耕二，村岡浩爾：湖沼水質の簡易な予測モデル，水質汚濁研究，9 (12)，775-785，1986
- 6) 濱崎恒二，木暮一啓：水圏微生物学の基礎，恒星社厚生閣，pp.280，2015
- 7) デイビッド L. カーチマン：微生物生態系－ゲノム解析からエコシステムまで，京都大学出版会，pp.626，2016
- 8) Woo-Seok Shinら：七北田川河口の3つの干潟における堆積有機物の起源とその特徴，環境工学研究論文集，45，547-552，2008
- 9) 鷺見栄一，鋤崎俊二：沿岸海域の懸濁態粒子の粒径分布の現地測定とデトリタス分布，海岸工学論文集，48，1101-1105，2001
- 10) Carlson. R. E : A trophic state index for lake, Limnology and Oceanography, 22 (2), 361-369, 1977
- 11) 大槻晃ら：カールソン富栄養化状態指数の我が国調和型湖沼群への適応性の検討とその問題点，国立公害研究所研究報告，23，3-12，1981
- 12) 二木功子ら：諏訪湖における夏季に優先する植物プランクトン種と富栄養化指数の変遷，水環境学会誌，41 (3)，43-54，2018
- 13) 国立環境研究所：湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究，国立環境研究所特別研究報告，SR-36-2001，pp.38，2001
- 14) 福島武彦ら：湖水溶存有機物の紫外部吸光度：DOC比の特性とそれの水質管理への利用，水環境学会誌，20 (6)，397-403，1997
- 15) 仲川直子ら：陸域溶存有機物との比較における大阪湾域難分解性溶存有機物の構造特性及び分子量分布特性について，兵庫県環境研究センター紀要，1，31-36，2009
- 16) 福島慶太郎，富田遼平，横山勝英：気仙沼湾に流入する河川水中の溶存態有機物の規定要因，土木学会論文集G (環境)，72 (5)，165-172，2016
- 17) 松本明人，柴田将吾：溶存有機物の紫外部吸光度：DOC (溶存有機炭素) 比による環境水の水質評価，信州大学環境科学年報，40，72-75，2018
- 18) 後田俊直，山本哲也：広島湾における溶存有機物の分布と季節変化，広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告，21，29-39，2013