

卒業論文

河川水中の窒素及びリンの時空間分布

北九州市立大学国際環境工学部環境化学プロセス工学科

学籍番号 2001511034

氏名 藤永大輔

目次

1 章 環境中での窒素とリンの機能および動態について

1-1 窒素とリンの環境負荷の現状について	4
1-2 窒素	5
1-3 リン	5
1-4 窒素とリンの生物地球化学的物質循環	6
1-4-1 窒素循環	
1-4-2 リン循環	
1-5 研究の目的	8

2 章 遠賀川の河川概況

2-1 遠賀川の地理情報	9
2-2 遠賀川の歴史	9

3 章 遠賀川における窒素・リン濃度の測定

3-1 サンプルング方法	10
3-2 窒素濃度測定	13
3-2-1 全窒素	
3-2-2 無機態窒素	
3-2-3 硝酸態窒素	
3-2-4 アンモニア態窒素	
3-2-5 亜硝酸態窒素	
3-2-6 有機態窒素	
3-3 測定結果	17
3-4 考察	18

3-5 リン濃度測定	18
3-5-1 全リン	
3-5-2 無機態リン	
3-5-3 有機態リン	
3-6 測定結果	21
3-7 考察	21
4 章 城井川における窒素・リン濃度の測定	
4-1 目的	22
4-2 城井川における河川水中に窒素およびリンの測定	24
4-3 測定結果	24
4-4 考察	25
5 章 総合考察	26
参考文献	29
謝辞	29

1 章 環境中での窒素とリンの機能および動態について

1-1 窒素とリンの環境負荷の現状について

河川の汚染には様々な問題がからみあっており、生活排水、工業排水、酸性雨、農業排水など様々な原因が存在する。酸性雨は、硫酸と並んで硝酸を含んでおり、硝酸成分は交通量の多いところほど高い。また硝酸イオンは土壤中を容易に移動し、陸地から急速に失われ、降雨や灌漑によって降下浸透などにより地下水に入り富栄養化などの汚染源となる。農地の肥料や都市からの排出物に由来する窒素は、河川の硝酸塩濃度を大きく増加させる。畜産排水は、未処理のまま放置すると、悪臭や八工の発生原因になるだけでなく、ふん尿が分解して生成した硝酸性窒素やアンモニウム化合物、増殖した細菌などが浸透して河川や地下水が汚染され、人の健康や環境に被害を及ぼす。畜産業の奨励によって形成された畜産密集地域では、畜産排水が無処理のまま河川に放流され、あるいは汚濁排水が直接河川に流入して水質悪化を招くなど、水系の富栄養化が進み、それによって流域・沿岸の生態系が破壊されつつある。環境問題の深刻化にともなって、1999年には家畜排泄物の管理の適正化と利用の促進に関する法律が制定され、以後、畜産系高負荷排水の水系への流入阻止、畜産排水の好気性処理システムの導入、土壤菌群の利用による発酵促進(堆肥化)などの対策が進んでいる。また同年、公共用水域における硝酸態窒素、亜硝酸態窒素が環境基準の「人の健康の保護に関する環境基準」に追加され、より一層の厳しい環境基準が設定された。

しかし、畜産排水、生活廃水および流域の面汚染、農地の過剰施肥などさまざまな問題が残っているのが現状であり、しかも、事業系や生活系などの特定汚染源のみの対策では富栄養化問題は解決されない。さらに、河川では原因物質の移動過程や移動量を見捨てることはできないので、河川汚染を防止するためには、地域間の物質移動量を適切に制御し、特定の地域や場所に過量の物質が蓄積することを防ぐ必要がある。これらによる河川水質の悪化にともなう都市地域の水循環系を取り巻く問題に対処するためには、流域の水循環系の水質の変化を正しく理解することが不可欠である。これまでいくつかの都市河川流域で水循環系定量化モデルを用いた検討がなされ、精緻なものから簡略なものまで様々なモデルが適用されているが、必ずしも必要な精度が保証されているとは言えないので河川環境が正しく評価されているわけではない。現在都道府県や市町村などが主体的に地域の特質にあった水循環健全化を推進することが求められている。(吉田,藤原:1999)

1-2 窒素

水界生態系の窒素のほとんどは N_2 ガスとして存在する。硝酸態窒素(NO_3^-)、アンモニア態窒素(NH_4^+)、亜硝酸態窒素(NO_2^-)、尿素($CO[NH_2]_2$)および溶存有機化合物は量的には豊富ではない(Wetzel :1983)。窒素はこれら全ての化合物の間を、ガス状、溶解性および粒状の形で、さらに有酸素および無酸素の両条件下で循環する。湖沼や河川でのほとんどの窒素化合物の濃度は、規則的な季節的パターンに従う傾向にある。生物的な取り込みは、春と夏に有光層中の濃度を低下させ、秋と冬には堆積物からの放出、降水および深層中からの補給が、硝酸態窒素と時にはアンモニア態窒素の濃度を増加させる。種々の窒素化合物の可給性は水生動物の多様さ、豊富さおよび栄養価に影響を与える。窒素は細胞を構成する元素のうち4番目に多い元素である。すなわち、生物は乾燥重量として約5%の窒素を含んでいるが、硝酸とアンモニアは自然水中には必ずしも適量に存在するとは限らず、植物の成長を制限することがある。湖沼や河川では、硝酸が結合型の無機窒素のもっとも普通の形であり、硝酸濃度と供給速度は集水域の土地利用と密接に関係しており、周辺の環境における窒素の可給性に反映されている。これらによる硝酸性窒素汚染は、生活排水や農業排水の河川への流入や、化学肥料や堆肥中の窒素の地下水への浸透等が原因である。家畜ふん尿による河川の水質汚染は、ふん尿中の窒素成分から土壌中の微生物の分解によってつくられる硝酸態窒素の影響が大きいとされる。窒素成分の中でもアンモニア態窒素は土壌に吸着し、植物が肥料として吸収するが、硝酸態窒素は電気的な作用で土壌に吸着しない。これは、土壌粒子の表面は一般に電気的に負の性質を持っているためである。このため硝酸態窒素は土壌に吸着せず地下浸透しやすいためである。さらに、家庭や工場からの排水に含まれる窒素が河川に流入し、それが海域に流入することにより、富栄養化が起こる。豊富な栄養分をもとに植物プランクトンが大量に増殖し、さらに、底質に堆積した有機物が細菌により酸化分解されるため、水中の酸素を大量に消費しCOD値が上がり、赤潮の発生につながる。

1-3 リン

リンはしばしば低濃度で存在するので、植物プランクトンに対し普遍的な増殖制限要因である。ほとんどのリンは、生物的に利用できない粒子の形で存在している(HORNE and GOLDMAN : 1983)。さらに、集水域における植物の根と土壌は窒素よりもリンの方をはるかに多量に保持する。生きた動植物が必要とするリンの量は窒素に比べはるかに少ない。普通、N : Pの濃度比は10 : 1であって、これよりも高い比を示す場合はリンの欠乏を示している。集水域では、リン酸態リンはカルシウムやアルミニウム・鉄と結合して土に吸着されるため、肥料からのリン酸態リンでさえも、やがて植物の成長に役立たなくなる。したがってリン酸態リンは地下水とともに容易に移動して表層流にはいりこむことはなく、河川における多量のTPの流入は、主として洪水や台風の際に攪乱された土地からの土壌粒子侵食によ

るものである。溶解性リン酸の供給源は家庭排水、農業排水およびいくつかの産業排水であり、これらの排水は人為的富栄養化を引き起こしてきた。下水の2次処理水は5-8ppmの $PO_4\text{-P}$ を含んでいる。

1-4 窒素とリンの環境循環

1-4-1 窒素循環

水界生態系では、細菌、菌類および植物に利用される窒素の主な形態は、硝酸イオン、アンモニウムイオンであり、植物の成長にとって窒素は不足する。これはC/N比の高い有機物が土壤中に与えられると、土壤微生物はその分解に必要な窒素を有機物以外の土壌から吸収してしまう為、植物は窒素不足となるからであり、同時にC/Nが高い事から、土壤微生物が有機物を分解する際に土壌中の窒素を利用してしまふ。すると、植物体に供給される窒素は減少するので、窒素不足が生じているという事になる。このように、陸上生態系ではしばしば窒素が不足するので、水中でも窒素は成長制限要因として働く。また、ほとんどの生物的に利用可能な窒素は硝酸として存在するが、これは雨から河川に流れ込み、そこでその多くは藻類によって吸収され、増殖に利用され、その後堆積物として堆積する。動物プランクトンなどによって摂食された藻類の窒素はアンモニアとして排出され、アンモニアは夏季には再び藻類へとリサイクルされる。窒素固定と脱窒については、窒素固定は細菌や藻類などによって起こるのに対し、ほとんどの脱窒では通性嫌気性細菌によって行われ、これらのプロセスは堆積物の中で進行する。水界生態系のほとんどの有機窒素は動植物の窒素と溶解有機窒素として存在している。(HORNE and GOLDMAN : 1983)

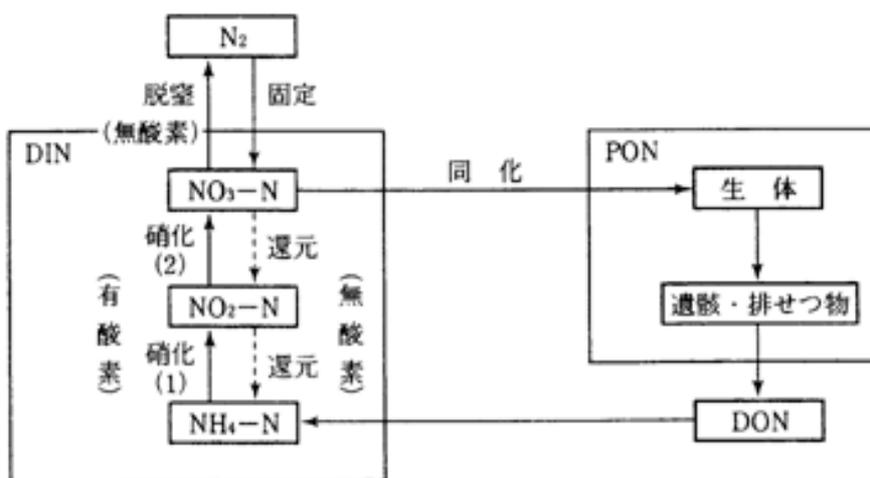


図 1-1 水中での窒素循環

1-4-2 リン循環

河川中でのリンは生きていたり、死んだ生物量として有機態の形で存在する (HORNE and GOLDMAN : 1983)。粒子からの脱着は生物学的に利用可能なリンを放出するが、これは PO_4 として植物の増殖に利用される。岩石の分解に由来するほぼすべてのリンは大きな湖沼や海洋の堆積物のなかへ不活性な形で永久廃棄物として移行する。夏季におけるリンの負荷はしばしば低く、堆積物はふつう有光層から隔離されているので、リサイクルが沖帯におけるリンの循環の大半を占める。溶解性のリンと有機態のリンの両方が、動物・植物プランクトン、魚によって分泌され、死滅した動植物の分解はDOP(溶解性有機体リン)とリン酸を放出する。多くの河川では、溶解性のリン酸は乏しいが、有機態のリンが下水や農業排水により供給されることからリンの主な負荷は人間の排出物に由来している。

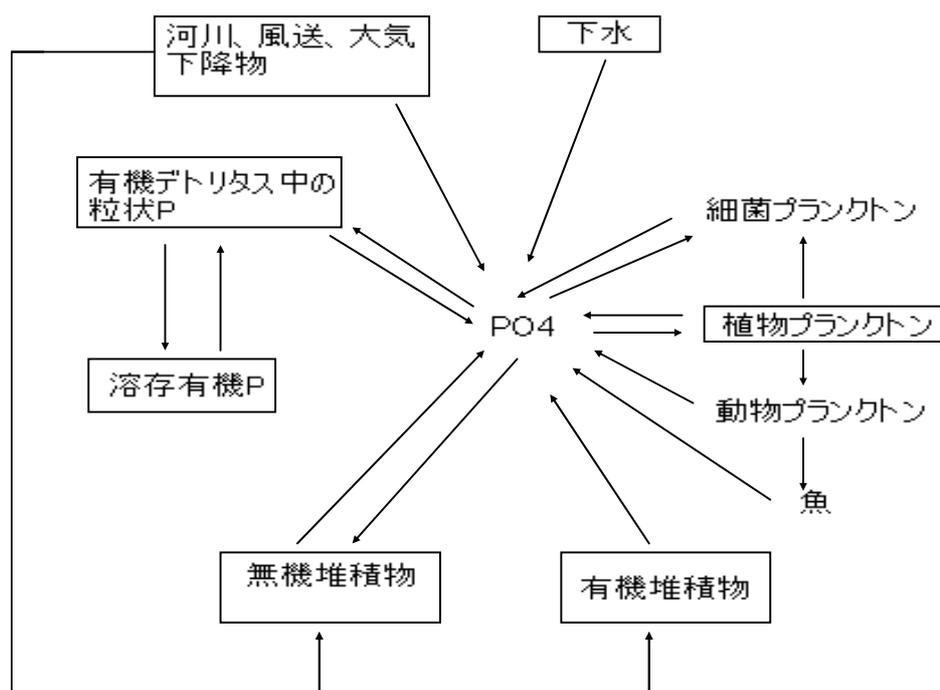


図 1-2 水中でのリン循環

1-5 本研究の目的

河川の水質は、動・植物プランクトンの増殖による内部生産の寄与や、排水流入や地下水、堆積物、天候など、時間的・空間的な水質の変動が非常に大きい。そのため、水質の現状や変遷を的確に捉えるには、時間変動と空間変動が同時に把握できるような解析手法や表現方法が必要となる。そこで本研究では、富栄養化の主な原因物質である窒素とリンの河川における濃度時空間分布の解析を試みた。サンプルポイントとして通常遠賀河川事務所で行われている測定点を大幅に上回る数を指定し、それを1年間に渡り調査することによって、窒素・リンの有機態、無機態相互の相関関係から、特定汚染源のみではなく面汚染を含む河川全体のバランスを調べ、水質の長期的な変遷と季節変化、空間分布の特徴などを明らかにした。その結果に基づき河川にあった環境対策を検討することを本研究の最終目的とする。

2章 遠賀川の河川概況

2-1 遠賀川の地理情報

遠賀川は、福岡県嘉穂町の馬見山(標高 978m)にその源を発し、筑豊平野を北流しながら、途中、穂波川、彦山川など多くの支流を合せ響灘に注いでいる。流域面積 1,026km²、幹川流路延長 61kmでありその内訳として山地等が 819.48 km²、水田や果樹園等の農地が 149.114 km²、宅地等市街地が 57.56 km²をしめている(遠賀川河川事務所 HP : <http://www.qsr.mlit.go.jp/onga/>)。流域内市町村は 6市 25町 1村となっており、流域内人口は約 67万人で、九州の 1級河川では筑後川に次ぎ第 2位である。流域内の人口は、石炭産業の推移とともに年々減少し、1995年時点では、石炭産業が盛んであった 1960年に比べて約 20%の減少となっている。近年は石炭産業に替わる新しい産業の振興と筑豊地方が人口 100万を擁する福岡市、北九州市のベッドタウンとして位置づけられることから、人口は定着か若しくは漸増の傾向にある。流域内人口密度は 1平方キロ当たり約 650人で、こちらは第 1位である。流域の気候の特徴として、年平均降水量 1990mmはその 60%が梅雨時に集中しているため、洪水被害もその時に多く見られる。また、近年の天候の傾向として局所的かつ短時間での集中豪雨がみられ、河川の水量が急激に上がる傾向がみられる。

2-2 遠賀川の歴史

遠賀川流域の産業を代表するものとして石炭産業がある。石炭産業の発展とそれに伴う鉄道の開通によって洪水被害はいつそう大きなものとなり、このような状況の中、1905年 7月の大洪水を契機とし、国の改修事業として第 1期改修工事に着工し、14年後の 1919年に完工。昭和に入ると石炭の採掘量が急激に増えたことで、鉱害(地盤沈下や石炭洗いによる河川汚濁など)が次第に遠賀川にも現れるようになり、堤防や護岸が破壊され再び水害に見舞われるようになった。そこで、1945年から国による改修工事が再開されることになる。また、微粉炭という石炭の粉による水の汚れを引き起こした。これによって遠賀川は黒い川、ぜんざい川などと呼ばれるようになっていく。黒い水は水道用にも農業用としても使えず、流域の人々は大変苦労した。地盤沈下した土地や建物の復旧を目的とした鉱害復旧事業、川に堆積した微粉炭の除去も行われ、このような事業が長く続けられたこともあって、遠賀川は石炭採掘前の美しい流れを取り戻しつつある。しかし、まだ完全とはいえず、新たに生活排水による汚染悪化などの問題も発生しており、九州の一級河川での BOD 汚染がワースト 2位という状況である。下水道の配備などの大型補修や、多数の市民団体による河川清掃などのボランティア活動があり、少しずつであるが水質や水域環境が改善されてきている。1965年代に始まるエネルギー革命により、石炭産業は衰退の一途をたどり今は見る影もないが、現在は自動車産業などが盛んとなり、遠賀川は北部九州活性化のための貴重な水源として、多くの期待が寄せられている。また、河川敷では、整備され公園、キャンプ場、スポーツグラウンド、また季節ごとの花を植えるなど幅広く利用され、流域の住民の憩いの場として親しまれている。

3章 遠賀川における窒素・リン濃度の測定

3-1 サンプルング方法

河川の汚染解決には地域間の物質移動量の制御や、特定の地域に過量の物質を蓄積させないことなど、原因物質の移動過程やフラックスを評価することが必要不可欠である。しかし、実際河川管理のために行っている測定では、ポイント数が少なく、実際遠賀河川事務所では報告されているサンプルポイント数は今回の調査範囲では5点のみである。そのために、河川での物質の移動過程や濃度変動あるいは、フラックスの評価がなされていない。そこで今回はサンプルングポイントをふやし、全部で83箇所で行った。さらに、時間的変動も評価するために、月1回の測定を2004年4月から2004年12月まで行った。

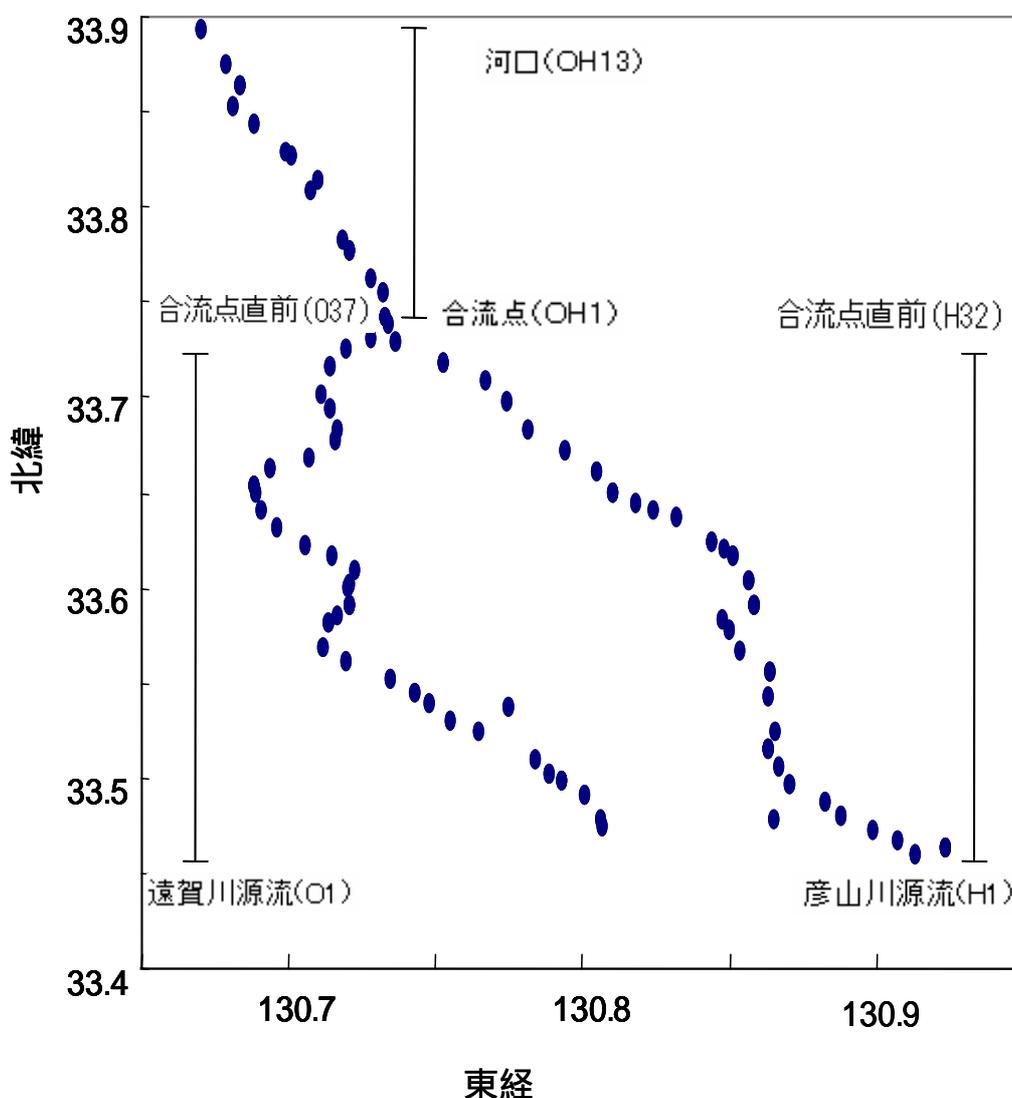


図3-1 遠賀川におけるサンプルングのポイント

表 3-1 遠賀川サンプルポイント詳細

ポイント	目標または通称	源流からの距離(km)	ポイント	目標または通称	源流からの距離(km)
OGR 1	遠賀川源流		HGS 1	HGS(彦山源流スペシャル)	0.00
02	遠賀川源流公園	0.00	HGR 2	HGR(彦山源流)	1.04
03	一の瀬橋	0.43	H3	彦山大権現付近	2.59
04	市杵島橋	1.99	H4	しゃくなげ荘	3.57
BCM 5	ばーちゃんち前	3.04	H5	深倉園地 障子橋	4.83
06	千束野橋	3.51	H6	仙道橋	5.78
07	田出原橋	4.54	H7	ひこさん駅	7.32
08	天神橋	7.62	H8	英彦中学校	8.40
09	鷺迫橋、朝日木工西	9.23	KBH 9	KBH(解剖の碑)	9.52
010	平成橋	10.27	H10	柳原バス停付近、宮平食品	10.65
011	上河原橋	11.59	H11	枳田付近、きふねばし	12.54
012	中川原第一用水水樋管	12.32	H12	野田第2排水樋管	13.95
013	上西郷橋	13.36	H13	ビューティサロンやまぐち	15.61
014	光代橋	15.08	H14	岩瀬二号橋	16.74
015	東口橋	16.25	H15	丹波堰	17.48
016	田中橋	17.67	DGB 16	DGB(大行事橋)	18.80
017	なかえ橋	18.25	H17	梅田バス停 田川農協	20.19
INA 18	稲築橋	18.93	H18	上今任バス停付近(今任橋)	21.67
019	岩崎歩道橋、宮前橋	19.85	H19	六本松橋(出雲大社)	22.28
020	新宮ノ前橋	20.16	ITD 20	ITD(今任)	22.83

021	白門堰改修記念 碑対岸	20.88	H21	鎮西中学校前(経 塚橋)	24.56
022	コンクリート塊 仮置き場	21.93	H22	成導寺橋	25.41
023	鶴三緒橋上流	22.99	H23	小坂産婦人科前	26.06
024	菰田小学校前	24.35	S10 24	S10(下伊田、永浦 橋)	27.03
025	芳雄橋下	25.45	H25	天台律教英彦山 (高柳堰)	28.33
026	飯塚大橋	26.57	H26	金田大橋	29.87
IDD 27	飯塚大橋下流	26.97	H27	宝見橋	31.66
028	川島橋下流	28.00	H28	上野橋	33.39
029	鯰田橋下流	29.43	H29	上野病院(井土バ ス停付近)	34.74
030	鯰田排水機場、飯 塚市境	30.73	NGB 30	NGB(岡森堰)	36.42
031	口の原橋	31.32	H31	境橋	38.37
032	ふれあい橋	32.60	H32	勘六橋下流	
033	御徳大橋	33.47			
034	鴻の巣橋	35.09			
035	歩道橋(勝野駅 前)	36.16			
036	新橋	37.22			
NYM 37	直方役所前	38.44			
合流					
OH1	筑豊電鉄鉄橋下				39.82
OH2	野島製作所				40.23
KYS OH3	KYS(木屋瀬)				41.96
OH4	楠橋ポンプ場				42.59
OH5	ENEOS 瓜生石油前				45.74
OH6	中間市役所前				46.42
OH7	中鶴グラウンド				47.98
OH8	中間大橋				48.26

OH9	立屋敷遺跡あと	50.21
OH10	広渡バス停	51.46
MRP OH11	MRP(みどりんぱあーく)	52.63
OH12	遠賀川漕艇場	53.98

3-2 窒素濃度測定

窒素は水中では様々な形態をとる(図3-2)。ここでは全窒素および無機態窒素(アンモニウム態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素)を測定した。

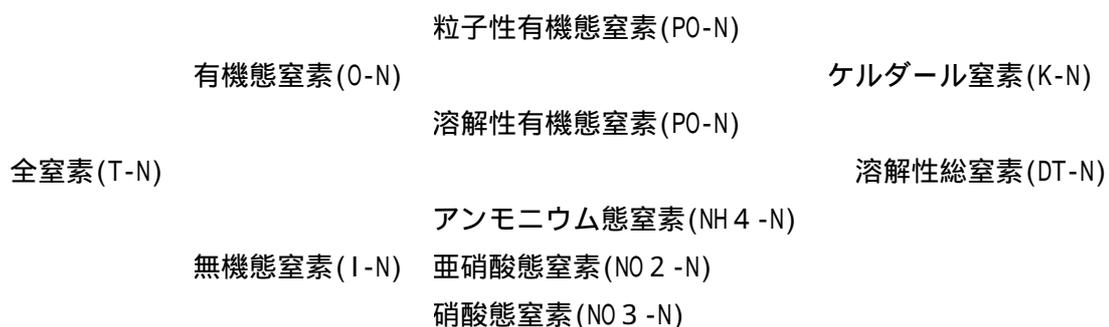


図3-2 水中での窒素の形態

3-2-1 全窒素

全窒素は窒素化合物全体のことだが、溶存窒素ガス(N₂)は含まれない。全窒素は無機態窒素と有機態窒素に分けられ、無機態窒素はアンモニウム態窒素(NH₄-N)、亜硝酸態窒素(NO₂-N)、硝酸態窒素(NO₃-N)に分けられ、有機態窒素はタンパク質に起因するものと、非タンパク性のものとに分けられる。窒素は動植物の増殖に欠かせない元素だが、富栄養化するとプランクトンの異常増殖の要因となり赤潮等が発生する。全窒素は河川には環境基準値がなく、湖沼ではI~V類型で1.0mg/L以下(表3-2)また海域にも定められ1.0mg/L以下となっている。富栄養と貧栄養の限界値は0.15~0.20mg/L程度とされている(生活環境項目)。

表 3-2 湖沼での全窒素の環境基準値

類型	利用目的の適応性	基準値
I	自然環境保全及びII以下の欄に掲げるもの	0.1mg/L以下
II	水道1、2、3級(特殊なものを除く。)、水産1種、水浴及びIII以下の欄に掲げるもの	0.2mg/L以下
III	水道3級(特殊なもの)及びIV以下の欄に掲げるもの	0.4mg/L以下
IV	水産2種及びVの欄に掲げるもの	0.6mg/L以下
V	水産3種、工業用水、農業用水、環境保全	1mg/L以下

全窒素はペルオキシ二硫酸カリウム・水酸化ナトリウム分解紫外線吸光度法を用いて測定を行った(Wetzel and Gene: 1979)。この方法ではペルオキシ二硫酸カリウム・水酸化ナトリウムによりサンプル中の窒素をすべてNO₃⁻にし、それを220nmで図測るものである。次のような操作で測定を行った。

- 1 混合試薬酸化剤：ペルオキシ二硫酸カリウム 25g、ホウ酸 15g、3.75M 水酸化ナトリウム水溶液 50ml をイオン交換水に入れ 500ml に調製した。
- 2 硝酸カリウム標準液：硝酸カリウム 7.2182g をイオン交換水に溶解し、溶液 1L を調整する。この溶液は 1000mg/L となる。これをもとに 0、2、4、6、8mg/L の 5 つの濃度の水溶液を調製した。

- 3 共栓付き試験管にサンプルと硝酸カリウム標準液をそれぞれ 5ml ずつとり、それらに混合試薬を 5ml ずつ加えた。
- 4 サンプルと 5 つの濃度の硝酸カリウム水溶液に混合試薬を加えたものを密封し、121 で 30 分オートクレーブ処理を行った。
- 5 220nm の波長でまず硝酸カリウム水溶液の濃度を測り、検量線を作成する（図 3-3）。
- 6 3 で作成した検量線を基に、各サンプルの NO_3^- 濃度を測定した。

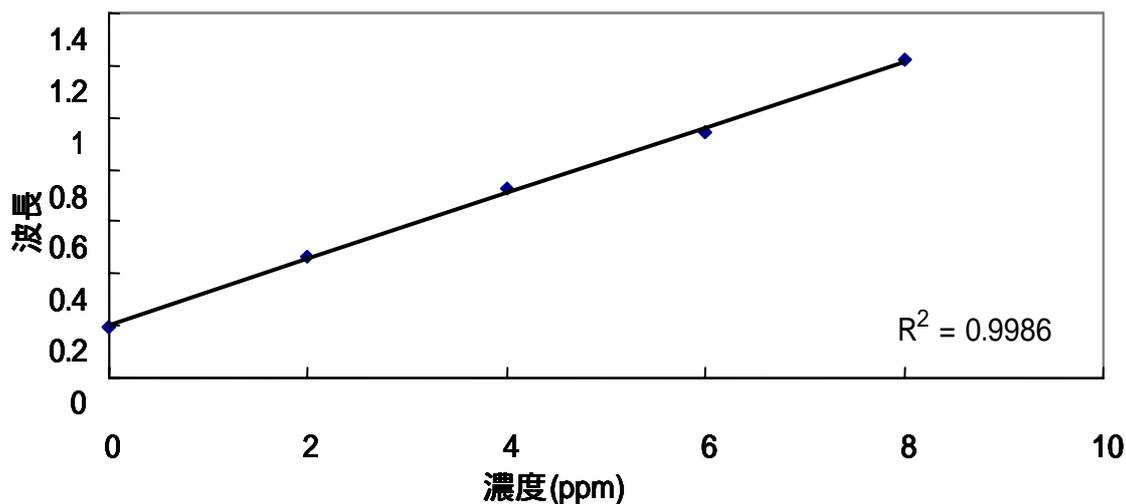


図3-3 全窒素の検量線

3-2-2 無機態窒素

無機態窒素は硝酸態窒素 (NO_3^- -N)、アンモニア態窒素 (NH_4^+ -N)、亜硝酸態窒素 (NO_2^- -N) の 3 つの合計である。

3-2-3 硝酸態窒素 (NO_3^- -N)

硝酸性窒素は硝酸塩として含まれている窒素のことで、水中では硝酸イオンとして存在しているもので、窒素の中では酸化数が+5 と最も酸化度が高い形態である。河川での硝酸の主な供給源は肥料、家畜のふん尿や生活排水に含まれるアンモニウムイオンが酸化されたもので、作物に吸収されずに土壌に溶け出し、富栄養化の原因となる。人が硝酸態窒素を多量に摂取した場合、一部が消化器内の微生物により還元されて、体内に亜硝酸態窒素として吸収され、血中でヘモグロビンと結合してメトヘモグロビンとなる。これは酸素運搬能力がないため、体内の酸素供給が不十分となり、酸欠状態となる（メトヘモグロビン血症）。また硝酸態窒素は胃の中で発ガン性のN-ニトロソ化合物を生成する。水道水では 1978 年に水質基準が設けられ、現在の基準は 10mg/L以下（硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素の和として）である。1999 年には、地下水や、河川などの公共水域にも同じ値の環境基準が設けられた。

3-2-4 アンモニア態窒素(NH₄⁺-N)

家畜糞尿においては、アンモニアはタンパク質、アミノ酸、尿素、尿酸などの含窒素化合物を分解する際に生成される。そして、家畜糞尿や畜舎汚水のように水と共存するような状態ではアンモニウムイオン(NH₄⁺)の形で存在する。この生成をアンモニア化成と呼び、アンモニア化成は家畜糞尿を放置あるいは処理する過程、また糞尿や堆肥を土壌施用した場合に有機体窒素が微生物などにより分解されてアンモニアに変換される反応として進行する。細菌、糸状菌、原生動物などの従属栄養生物が産生する加水分解酵素により、有機物中の主としてアミノ基からアンモニアが生成される。排水中のアンモニア態窒素は、水の汚染指標として重要である。アンモニア態窒素は、酸化されると亜硝酸態窒素を経て硝酸態窒素となる。水系におけるアンモニア態窒素の存在は、近い過去に、し尿による汚染のあった可能性を示す指標ともなっている。

3-2-5 亜硝酸態窒素(NO₂⁻-N)

亜硝酸性窒素は亜硝酸塩として含まれている窒素のことで、水中では亜硝酸イオンとして存在している。硝酸性窒素と同様、肥料や家畜のふん尿や生活排水に含まれるアンモニウムイオンが酸化されたもので、きわめて不安定な物質で、好氣的環境では硝酸性に、嫌氣的環境ではアンモニウム態に速やかに変化する。作物に吸収されずに土壌に溶け出し、富栄養化の原因となる。また人に与える影響としては、嘔吐、チアノーゼ、虚脱昏睡、血圧低下、脈拍増加、頭痛、視力障害等が見られる。水道水の現在の水質基準は10mg/L以下(硝酸態窒素、アンモニア酸態窒素を含む)。1999年には、地下水や、河川などの公共水域にも同じ値の環境基準が設けられた。

以上3つの項目をDIONEXのイオンクロマトグラフィー(DX120)を用いて測定した。全てのサンプルを24時間以内に0.22μmのセルロースアセテートメンブランフィルターで1mlろ過し、共試サンプルとした。陽イオン・陰イオン混合構成溶液によってそれぞれ、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0と希釈した検量線(1のときNO₃⁻:30ppm、NH₄⁺:2ppm、NO₂⁻:15ppm)を作成した。アニオンは炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム混合水溶液、カチオンにはメタンサルホン酸水溶液を溶離液としカラム(カチオン:10n Pac Cs14、アニオン:10n Pac As14)に流し、サンプルを流して濃度を測定した。

3-2-6 有機態窒素

有機態窒素は全窒素値から無機態窒素値を引いたものである。有機態窒素は有機物として含まれている窒素のことで、人間や動植物に起因するタンパク質、アミノ酸、尿素、核酸などのほか、製薬、繊維、食品、化学、肥料工業などの工場排水に含まれる無数の含窒素有機化合物がある。有機態窒素は上で求めた全窒素濃度から無機態窒素濃度を引いて求めた。

3-3 測定結果

4月から12月までの各項目の平均値をグラフに示した(図3-4、3-5)。濃度は吸光度計ではppmだがここでは $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ に変換している。遠賀川水系のTNにはっきりしたピークが3つ(源流から11.59km地点[011], 21.93km地点[022], 40.23km地点[0H2])みられ、彦山川水系でも3つのピーク(源流から15.61km手点[H13], 26.06地点[H23], 40.23km地点[0H2])を確認することができる。またそのピークのうち022、H23、0H2ではアンモニア態窒素にもピークが確認された。

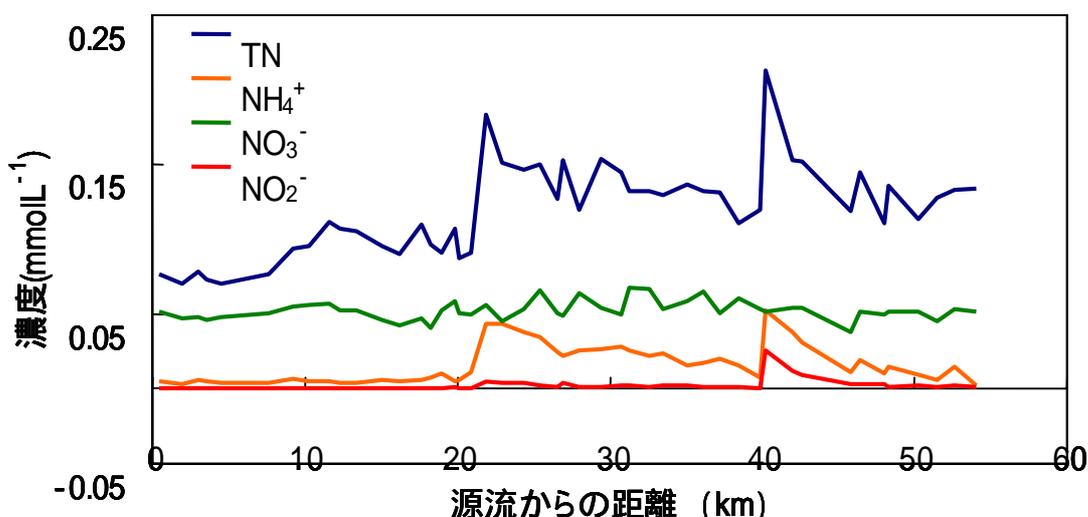


図3-4 遠賀川源流から河口までの河川水中の全窒素、アンモニウム態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素濃度の1年間平均値

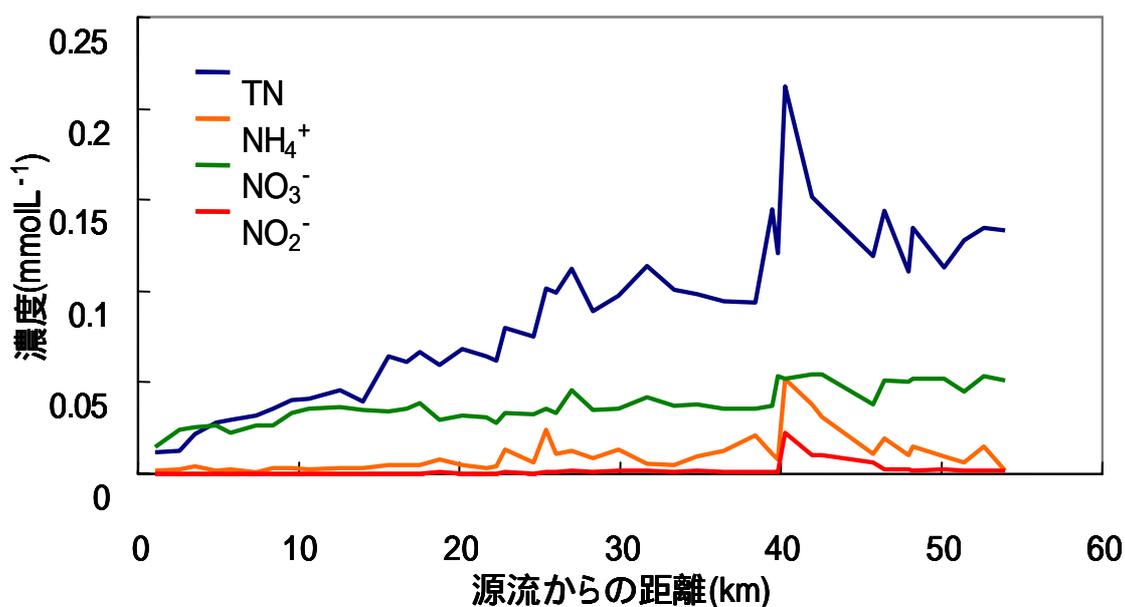


図3-5 彦山川源流から河口までの河川水中の全窒素、アンモニウム態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素濃度の1年間平均値

3-4 考察

まず遠賀川011(11.59km地点)と彦山川H13(15.61km地点)のピークだがこれは遠賀川水系、彦山川水系共に、アンモニア態窒素や亜硝酸態窒素の値がほとんど0に近い。源流付近での河川水域では流域は主に農地として利用されていることから、この地点では農地から硝酸態窒素が流入しており、さらに有機態窒素も多い。これは家畜の糞尿の流入だと考えられる。よってこの地点では硝酸態窒素上昇とともに有機態窒素の上昇によるものであるといえるだろう。022(21.93km地点)、H23(26.06地点)、OH2(40.23km地点)地点のピークは全窒素濃度上昇に伴うアンモニア態窒素上昇が見られる。したがって、これらの地点では有機態窒素が増えたことによってそれらが無機化されアンモニア態窒素が増えたものである。また、硝酸態窒素に関しては大きな変動は大きくても 0.02mmolL^{-1} 程度であり、ほぼ一定であることから硝酸化成が進まない状態になっているといえる。よってこれらの地点では過剰な有機物負荷による有機物汚染が顕著に現れていると考えられる。

3-5 リン測定

リンは水中では様々な形態をとる(図3-6)。ここでは全リン、無機態リン(リン酸態リン)有機態リンを測定した。

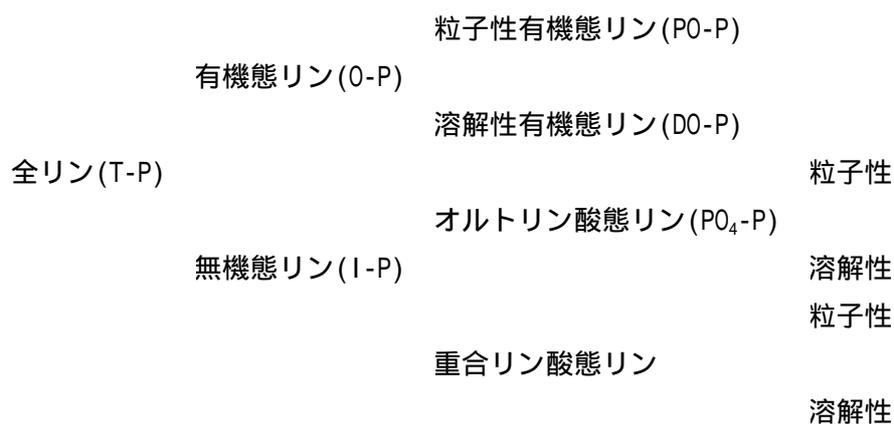


図 3-6 水中でのリンの形態

3-5-1 全リン

全リンはリン化合物全体のこと、無機態リンと有機態リンに分けられる。無機態リンはオルトリン酸態リンと重合リン酸に分けられ、有機態リンは粒子性有機態リンと溶解性有機態リンに分けられる。重合リン酸はリン酸が多数重合した形態でメタリン酸、ピロリン酸等で、人為的影響が強く、分解され最終的にはオルトリン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$ 、正リン酸又は単にリン酸) になる。粒子性有機態リンは藻類などの体内に取込まれた状態で粒子として存在し、溶解性有機態リンは水に溶解している状態で存在する。リン化合物も窒素化合物と同様に、動植物の成長に欠かせない元素だが、富栄養化するとプランクトンの異常増殖の要因となり赤潮等が発生する。全リンは河川には環境基準値がなく、湖沼・海域に定められている。富栄養化の目安としては、 0.02mg/L 程度とされている。

全窒素はペルオキシ二硫酸カリウム分解・モリブデン青法を用いた(Wetzel and Likens : 1979)。実験手順は次の通りである。

- 1 ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液：ペルオキシ二硫酸カリウムをイオン交換水に入れ5%水溶液を調製した。
- 2 モリブデン酸アンモニウム水溶液：パラモリブデンアンモニウム 3.0g をイオン交換水に溶かし 100ml に調製した。
- 3 硫酸：濃硫酸 35ml を 225ml のイオン交換水に加え調製した。
- 4 アスコルビン酸水溶液：L-アスコルビン酸 2.7g を 50ml のイオン交換水に溶解し調製した。
- 5 吐酒石（酒石酸アンチモニルカリウム）水溶液：0.068g の酒石酸アンチモニルカリウムをイオン交換水 50ml に溶かし水溶液を調製した。
- 6 混合試薬酸化剤：上で調整したモリブデン酸アンモニウム水溶液と硫酸、アスコルビン酸水溶液、酒石酸アンチモニルカリウム水溶液を 2 : 5 : 2 : 1 の割合（体積比）で混ぜ調製した。
- 7 標準リン酸塩溶液：105、24 時間乾燥させた 1.433g のリン酸二水素カリウムを水に溶かし、溶解後、1L に希釈する。この溶液は 1000mg/L となる。これをもとに 0.0、0.5、1.0、2.0、3.0 mg/L の濃度の溶液を調整した。
- 8 共栓付き試験管にサンプルと標準リン酸溶液 5 つをそれぞれ 10ml ずつとり、それらに 5%ペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を 1.6ml ずつ加えた。
- 9 サンプルと 5 つの濃度の硝酸カリウム水溶液を 121 で 30 分オートクレーブ処理を行った。
- 10 調製した混合試薬を 1.16ml ずつ加えた。
- 11 混合試薬を加えた後 2 時間以内に 885nm の波長で測定する。標準リン酸溶液で検量線を作成（図 3-7）したあとにそれを元にサンプルの濃度を測定した。

- 12 残ったサンプル液などの廃液はモリブデン及びアンチモンが含まれているので廃液タンクに保管し、重金属処理を行った。

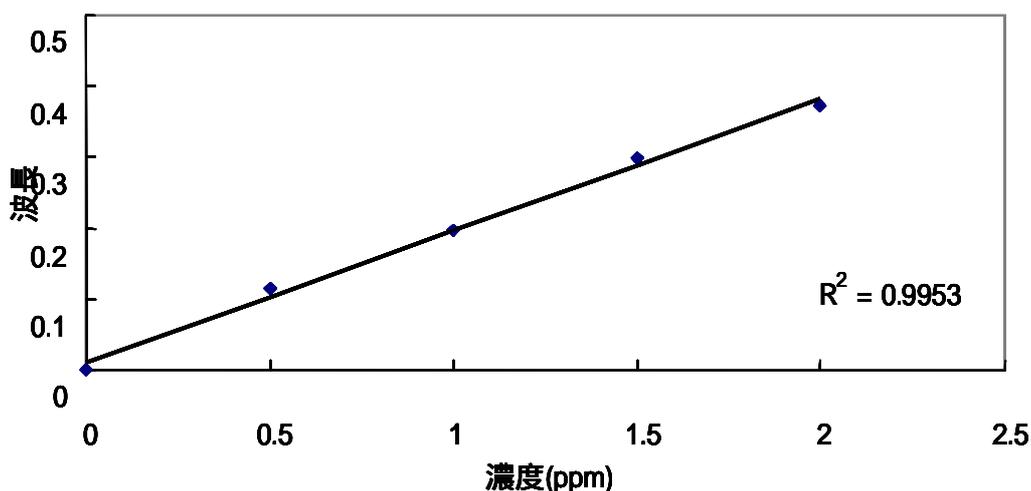


図3-7 リンの検量線

3-5-2 無機態リン

水中のリン酸化合物は無機態リンと有機態リンに大別され、さらに無機態リンはオルトリン酸塩 (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 など) と縮合リン酸塩に分けられる。これらのイオンや塩は、水に可溶であることから藻類などに吸収され富栄養化の原因物質となる。ここではリン酸態リン ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$) の測定を行った。

無機態リンはDIONEXのイオンクロマトグラフィー (DX120) を用いて測定した。全てのサンプルを 24 時間以内に $0.22\ \mu\text{m}$ のセルロースアセテートメンブランフィルターで 1ml ろ過し、共試サンプルとした。陽イオン・陰イオン混合構成溶液によってそれぞれ、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 と希釈した検量線 (1.0 のとき PO_4^{3-} : 30ppm) を作成した。炭酸ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウム水溶液を溶離液としカラム (IonPac As14) に流し、サンプルを流して濃度を測定した。

3-5-3 有機態リン

リンを含む有機物の総称で藻類などの体内に取込まれた状態で粒子として存在する粒子性有機態リン (POP)、水に溶解している状態で存在するリン溶解性有機態リン (DOP) とがある。

有機態リンは上で求めた全リン濃度から無機態リン濃度を引いて求めた。

3-6 測定結果

窒素のグラフ（図 3-4,3-5）で確認された 3 つのピーク（源流から 11.59km 地点[011], 21.93km 地点[022], 40.23km 地点[0H2]）がみられ、彦山川水系でも 3 つのピーク（源流から 15.61km 手点[H13], 26.06 地点[H23], 40.23km 地点[0H2]）がみられた。（図 3-8,3-9）。

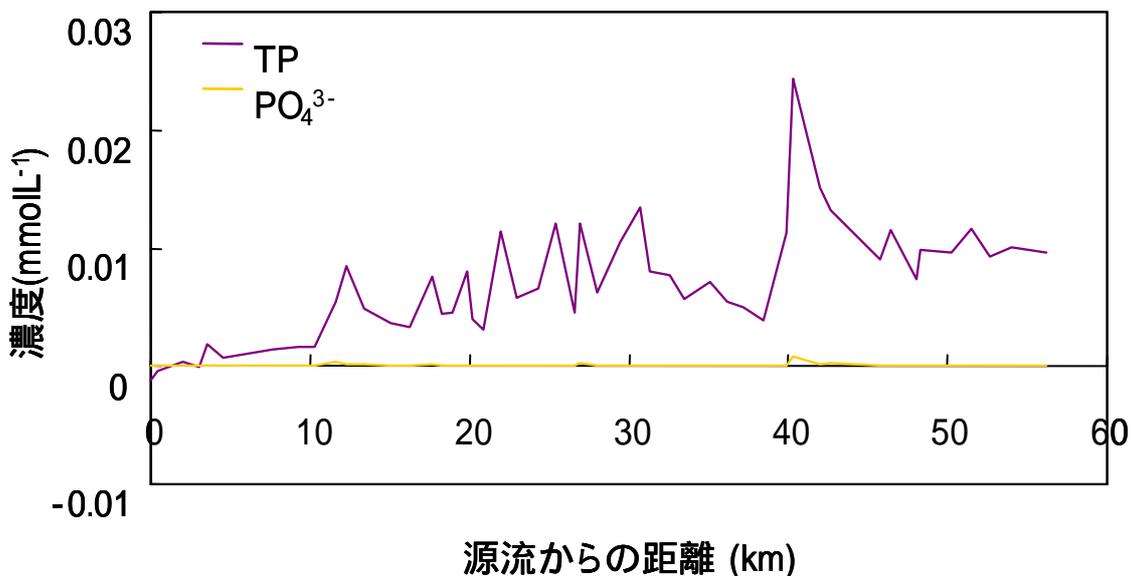


図3-8 遠賀川源流から河口までの全リン、リン酸態リン濃度の1年間平均値

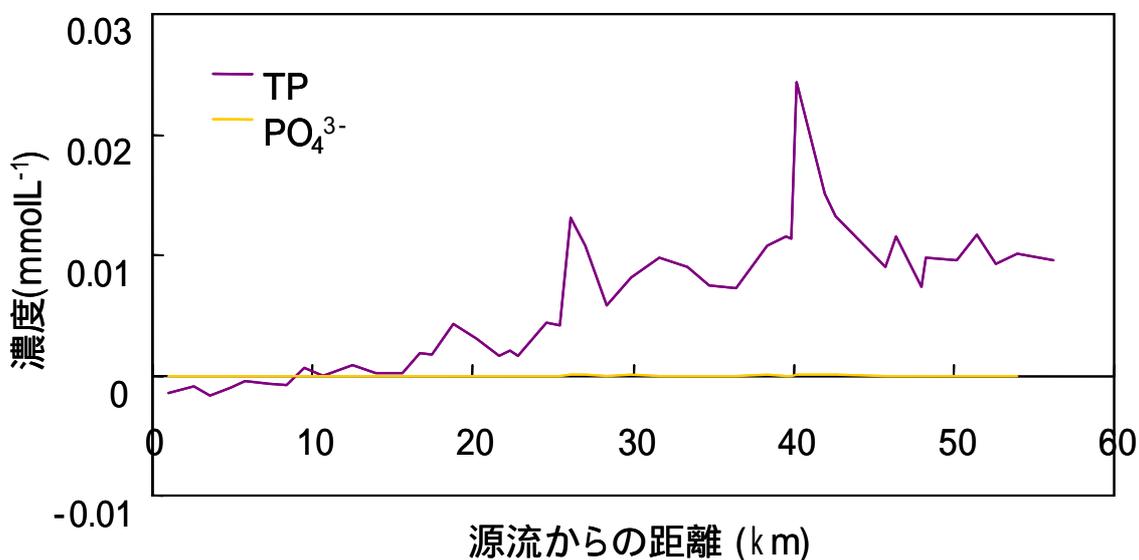


図3-9彦山川源流から河口までの全リン、リン酸態リン濃度の1年間平均値

3-7 考察

グラフからリン酸態リンはほとんど存在しておらず、全リンがほとんど有機態リンで構成されていることがわかる。全窒素、全リンともに同じポイントでピークが見られことからこの場所では過剰な有機物負荷がおきているといえる。

4 章 城井川における窒素・リンの測定

4-1 目的

3 章で遠賀川について測定を行ってきたが、河川汚染の原因はその河川の流域の土地利用で大幅に変わることが知られている。よって流域の土地利用が異なる他の河川を比較対照とすることで、両河川の特徴をより明確に評価することができる。今回は福岡県築上郡築城町を流れている城井川を比較の対照とし、月 1 回のサンプリングを行いデータを比較した。この河川は遠賀川とは違い、主に農業地帯を流域に有し、生活排水の影響が下流域に限定される河川である。しかし、同じ英彦山を源流としており、地質的に共通していることや同一気候条件下にあることなどの共通事項もある。この城井川に次のようにサンプル地点を設け（図 4-1、表 4-1）2004 年 1 月から 2004 年 12 月まで測定を行った。

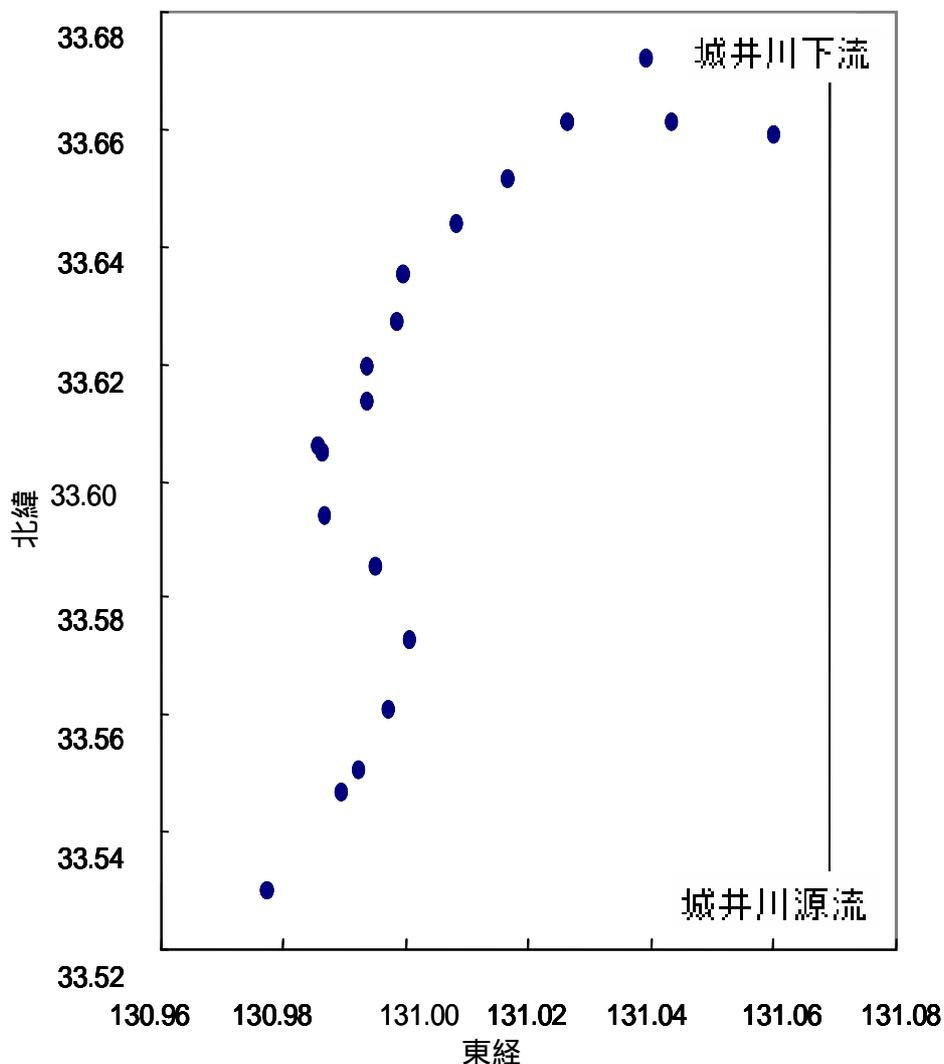


図4-1 城井川サンプリングポイント

表 4-1 城井川サンプルポイント

ポイント	地点名	原点からの距離(km)
1	牧の原橋	0.00
2	吉川橋	1.94
3	越崎橋	4.78
4	畦津橋	5.25
5	丸岩橋	6.67
6	上川原橋	8.11
7	上城井公民館	9.31
8	立岩橋	10.51
9	竜神橋	10.64
10	平田プロパン	11.78
11	安部自転車前	12.45
12	城井中前	13.40
13	新六兵衛橋	14.27
14	下香染橋	15.56
15	赤幡橋	16.67
16	郷原橋	18.07
17	下渡橋	19.66
18	寺渡橋	21.22

4-2 城井川における河川水中に窒素およびリンの測定

前章でおこなった窒素測定とリン測定を同じ方法で測定した。(3章、窒素・リン測定方法参照)

4-3 測定結果

4-3-1 窒素

遠賀川、彦山川水系でみられたような大きなピークは見られず、すべての項目で濃度は一定である。(図4-2)。

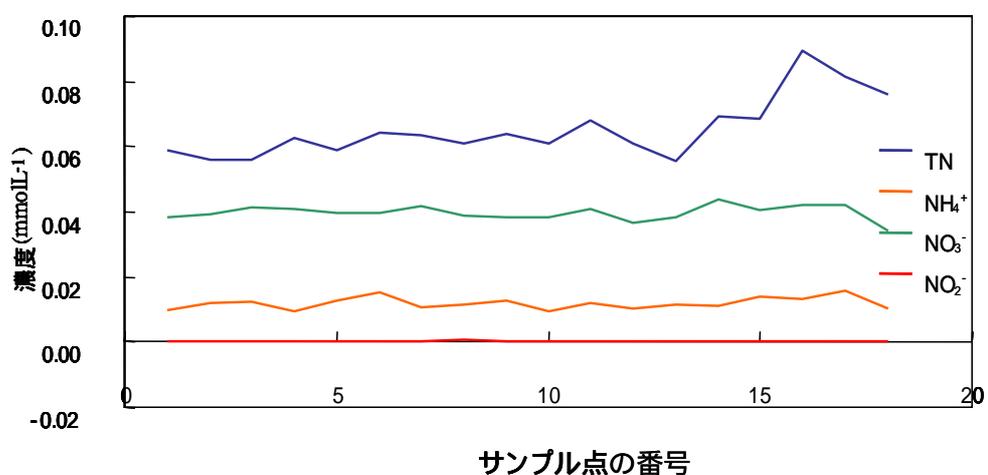


図4-2 城井川源流から河口までの全窒素、アンモニア態窒素、硝酸態窒素、亜硝酸態窒素の濃度の1年間平均値

4-3-2 リン

全リンでは下流部(15、17)でピークがみられるが、環境基準値を下回る濃度状態となっているので汚染とはいえない。(図4-3)。

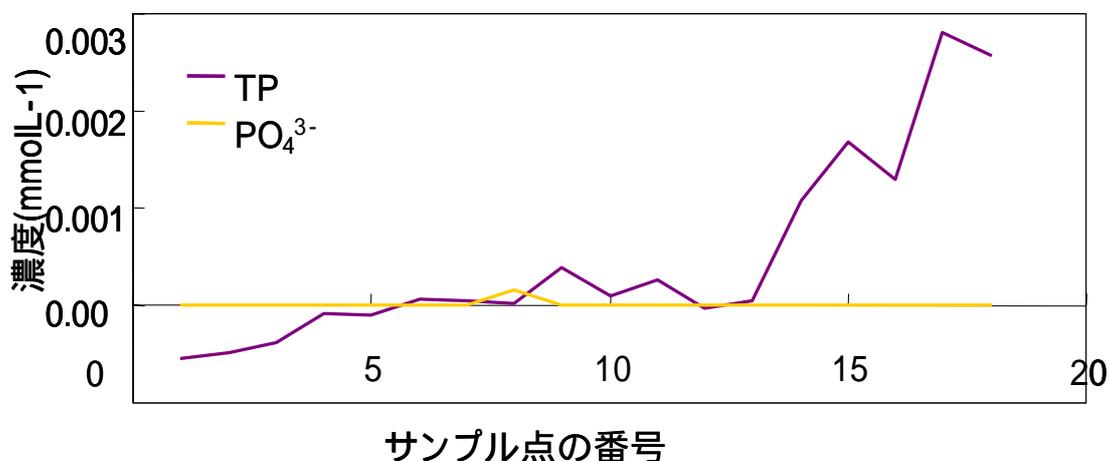


図4-3 城井川から河口までの全リン、リン酸態リン濃度の1年間平均値

4-4 考察

城井川では遠賀川のピーク地点と比べるとアンモニア態窒素の値は 0.02mmolL^{-1} 以下と半分以下だが、ピーク以外の地点では城井川が $0.01 \sim 0.02\text{mmolL}^{-1}$ ほど上回っており、濃度変動はなく一定である。硝酸イオン濃度は遠賀川とほぼ同じであり、これも濃度が一定である。全体的にどの項目でもピークは見られず、有機物汚染されていないといえる。リンは下流部(15、17)にピークが見られるがこの値は環境基準値以下の数字である。硝酸態窒素が全窒素成分の中で高いことから、城井川では流域での農地利用に伴い、硝酸態窒素が流入していると考えられる。

5 章 総合考察

全窒素、全リンは共に動植物の成長因子であり、富栄養化の程度を測る指標となっている。全リンがほとんど有機態リンで構成されていること、全窒素、全リンともに同じポイントでピークが見られことからこの有機物汚染は生物起源（糞尿等）の汚染といえる。よって遠賀川では、上流部では農地からの硝酸塩流出、中流部、合流点付近では有機物負荷による有機汚染があると考えられる。しかし合流地点の全窒素及びアンモニア態窒素のピーク(OH2)は合流後すぐにはなく合流点から 1km 下流地点に常時みられる。また 1 年間を通じその地点での全窒素、全リンの値がすべての地点に比べ高く、最高値を示していたことから、この原因について考察する。以下に全リン濃度値を全窒素濃度値で割ったグラフを作成した（図 5-1,5-2）。図中の Y 軸 0.1 よりグラフが下回っている場所ではリンが制限要因になっていることを示している。これは 1 章で記述したように普通水中での N : P の比は 10 : 1 の状態で保たれており、これよりも高い比を示す場合はリンの欠乏を示していることになる。さきほどのピーク(OH2)の合流前の場所(38.44km 地点[037])をみると遠賀川ではリンが欠乏した状態になっており、彦山川(39.49km 地点[H32])ではリンは欠乏しておらず過剰な状態となっている。このような 2 つの河川が合流することによりこれらの水が混合し、リンと窒素が相補的に作用した結果有機物の無機化が進み、それに伴う微生物の増殖によって全窒素、全リン値が高くなったものだと考えられる。

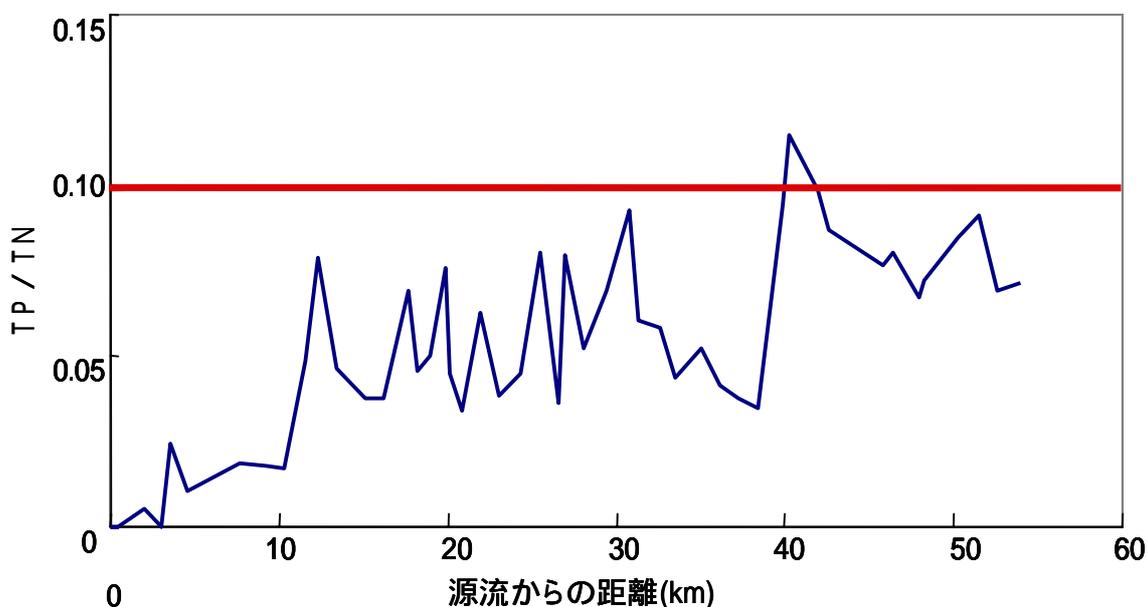


図5-1 遠賀川におけるTPとTNの比(TP/TN)

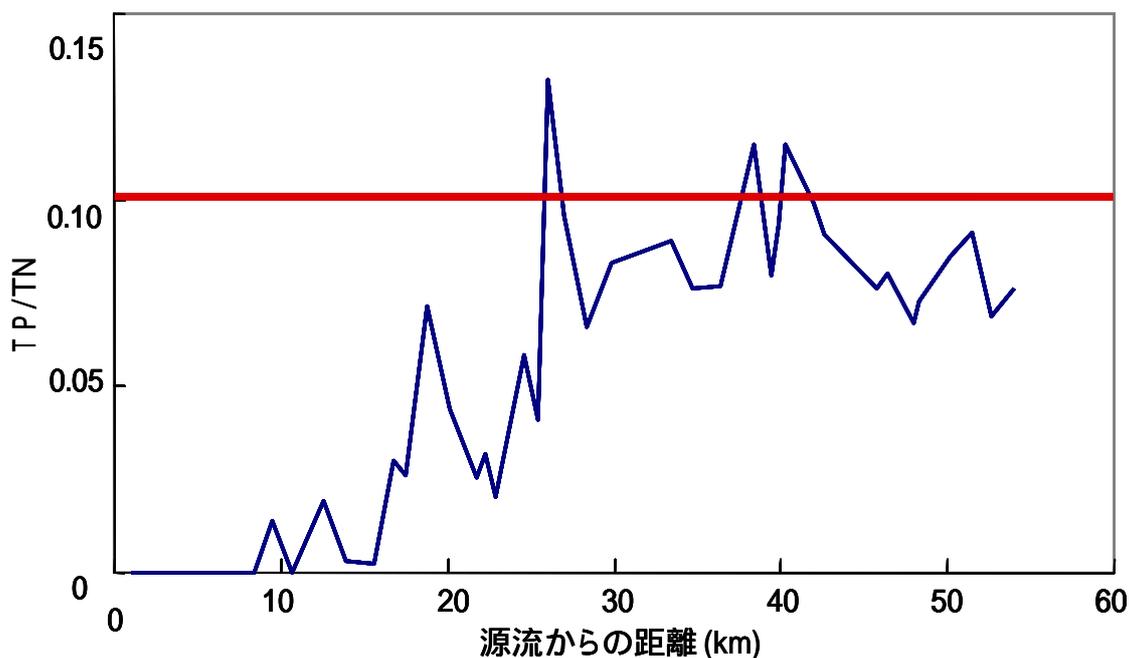


図5-2 彦山川におけるTPとTNの比(TP/TN)

以上のことから遠賀川では

- ・農地からの硝酸塩流出 (11.59km 地点[011], 15.61km 手点[H13])
- ・生物起源の有機物汚染 (21.93km 地点[022], 26.06 地点[H23])
- ・リンと窒素の相補的効果 (合流点から 1km 下流[0H2])

の3点が問題であると考えられた。したがって、これらについての対策が今後必要となると考えられる。農地からの硝酸塩流出に対しては汚染地域の特定が必要である。生物起源の有機物汚染に関してはその地域の排水流入プロセスを知る必要がある。遠賀川では飯塚市街、彦山川では田川市街がその地域に当たるのだが、飯塚市街での現在の状況は、

- ・遠賀川や穂波川の本流の水質は環境基準を満足しているが、支流河川は生活雑排水などの流入で水質改善が進んでいない状態にある
- ・公共下水道の整備水準は依然として低いレベルにあり、生活雑排水の30%以上が未処理で河川等に排出されている
- ・ごみ排出量は増加傾向で推移しており、リサイクル率の水準は県平均を上回っているが、最近では横ばいで推移している
- ・1人あたりの年間エネルギー消費量が増え続けている
(遠賀川河川事務所HP : <http://www.qsr.mlit.go.jp/onga/>)

といった状態である。田川市では飲料水のために取水する施設が比較的河川の下流にあるために下流まで下った水が再利用されまた上流から流れてくるといったループ状のプロセスになっているために汚染度が高くなってしまっていると考えられる。これら排水の河川への流入プロセスの改良が必要とされる。最後にリンと窒素の相補的効果だが、これはまだ確定的なものではないので、今後サンプリング項目に新たな項目（微生物数）を増やし、そのデータから有機物の無機化とそれにともなう微生物増殖プロセスの解明をしていく必要がある。

参考文献

- 1) HORNE Alexandre・J、GOLDMAN Charles , 訳 手塚泰彦(1983)：“陸水学” P147-187(京都大学学術出版会)
- 2) Robert G, Wetzel, Gene E. Likens(1979)：“Limnological Analyses second Edition” P81-105(Springer-Verlag)
- 3) Robert G, Wetzel (1983)：“LIMNOLOGY” P223-297(saunders college publishing)
- 4) 吉田正則,藤原伸介(1999)：“水田、飼料畑、茶園、埋立処分場からなる中山間流域の窒素・リン・CODの負荷特性”(日本土壌肥料科学雑誌第72巻第4号 P475-483)
- 5) 飯塚環境市民会議HP：<http://www.fcom.ne.jp/mem/cosmins/index.htm>
- 6) 遠賀川河川事務所HP：<http://www.qsr.mlit.go.jp/onga/>

謝辞

本研究を行うにあたり、終始適切な御指導、御鞭撻を賜りました北九州市立大学環境化学プロセス工学科 原口昭 教授に深く感謝の意を表します。

本研究を行うにあたり、遠賀川サンプリングに関して多大な協力をしていただいた北九州市立大学第一講座及び遠賀河川グループの方々に感謝いたします。

本研究の実験、サンプリングデータの測定にあたり分析センターの皆様煮に御協力を頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

環境化学プロセス工学科の諸先生方ならびに事務室をはじめ職員の方々に御礼申し上げます。