

淀川水系における富栄養化関連物質の 挙動とその季節変化

中 口 謙*・山 口 善 敬*・西 村 崇*
秦 野 善 行*・今 中 麻 幸 代*・有 井 康 博*

(2005年5月25日受付, 2005年9月5日受理)

Behavior and seasonal variation of eutrophication substances in the Yodo River system

Yuzuru NAKAGUCHI*, Yoshitaka YAMAGUCHI*, Takashi NISHIMURA*,
Yoshiyuki HATANO*, Masayo IMANAKA* and Yasuhiro ARII*

* Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Kinki University
3-4-1 Kowakae, Higashiosaka, Osaka 577-8502, Japan

In order to elucidate the behavior and the seasonal variation of eutrophication substances in the Yodo River system, the dissolved inorganic nitrogen compounds, dissolved inorganic phosphate, total dissolved nitrogen (TDN), total dissolved phosphate (TDP) and dissolved organic carbon (DOC) were periodically observed during March 2001 to February 2002. Concentrations of TDN and TDP were near doubled downstream from the confluence of tributaries, the Katsura and Kizu Rivers. However, that of DOC did not increase significantly in the same interval. These results suggested that the nitrogen and phosphorus compounds from the tributaries had much influence on the water pollution of the Yodo River system compared to those of the main stream.

The loads per year of TDN, TDP and DOC from the Yodo River to Osaka Bay were calculated to be 8,370, 444 and 11,700 ton/yr, respectively.

Key words: Yodo River, nutrient, total dissolved nitrogen, total dissolved phosphate, dissolved organic carbon

1. はじめに

沿岸域の水質環境は、流入する河川水の影響を大きく受けることが知られている。特に都市部を流下する河川は生活排水および工業排水などの人為起源物質を多量に沿岸域へ負荷するため、その水質改善が必要とされている。平成12年度の環境白書では、全国の沿岸域において生物化学的酸素消費量(BOD)や化学的

酸素消費量(COD)の環境基準を達成した海域は全体の約75%である。前年と比較してもほとんど改善が見られておらず、その原因は都市部を流下する河川の水質改善が進んでいないためとされている(環境省, 2002)。

大阪湾は淀川および大和川の二つの一級河川が流入し、頻繁に赤潮の発生が確認されている海域である。大阪湾の水質汚濁形態は、外部からの直接的な汚染よりも湾内に負荷された窒素やリン等を利用して生産された内部生産有機物による汚濁が主とされている(三島ほか, 1999)。さらに、この汚濁形態は、大阪湾と同じく周辺に大都市を抱える東京湾にも共通しており

* 近畿大学理工学部理学科
〒577 8502 大阪府東大阪市小若江3 4 1
E-mail: nakaguch@chem.kindai.ac.jp

(小川ほか, 1994), 生息生物の一次生産を活性化する窒素・リンの過剰な負荷が主な原因と考えられている。したがって排水中の COD 規制が厳しくなった現在でも, これらの湾内での有機物汚濁は進行しており, 環境に被害を及ぼす赤潮などを引き起こす要因となっている。大阪湾では無機態の窒素・リンは主に湾内の懸濁態有機物の分解により生成されると報告されているが(谷本ほか, 2001), 流入河川からの負荷も多く, これら汚染源からの窒素・リンおよび有機物の負荷量を正確に見積もることが極めて重要な課題である。さらに大阪湾を通した瀬戸内海全域への淡水負荷量や, 窒素・リン化合物の負荷量が多いため(山本ほか, 1996), この湾への流入河川が与える影響を見積もることは重要である。

大阪湾へ流入する河川の中でも淀川は, その流域が2府4県と広範囲に渡っており, 流域面積は8 240 km²と広く, 市街地面積は1,000 km²を超えるなど, 都市河川としての特徴を顕著に表し, かつ大阪湾への淡水供給の大部分を占めている。また, 淀川の水利用体系は上流域で使用した水を繰り返し利用する循環利用型であり, 近畿圏259万人が飲用として利用している。さらに, 淀川水系中には下水処理場が数カ所存在し, その影響による水質悪化は避けることができない。近年, 若干の水質改善が見られ, BOD 濃度は昭和63年以降徐々に減少しているが, まだ十分に改善されているとは言えない(大阪市水道局, 2001)。

そこで本研究では, 赤潮など大阪湾の富栄養化現象に大きな影響を与える淀川水系に着目し, 河川水中の溶存有機炭素(Dissolved Organic Carbon: DOC), 全溶存窒素化合物(Total Dissolved Nitrogen: TDN)および全溶存リン化合物(Total Dissolved Phosphate: TDP)濃度変動の観測を中心とした水質調査を定期的に行い, それぞれの分布・挙動ならびにその季節変動を調査した。さらに, 得られた結果より淀川水系から大阪湾へ供給されるDOC, TDNそしてTDPの負荷量を見積もった。

2. 実 験

2.1 試料採取点および試料採取法

琵琶湖に端を発する宇治川は木津川, 桂川と合流後, 淀川と呼ばれる(Fig. 1)。河川水試料は本流の琵琶湖から大阪湾までの宇治川, 淀川の計16測点(図中)および淀川の支流河川である木津川, 桂川の2測点(図中)において2001年3月から2002年2月の

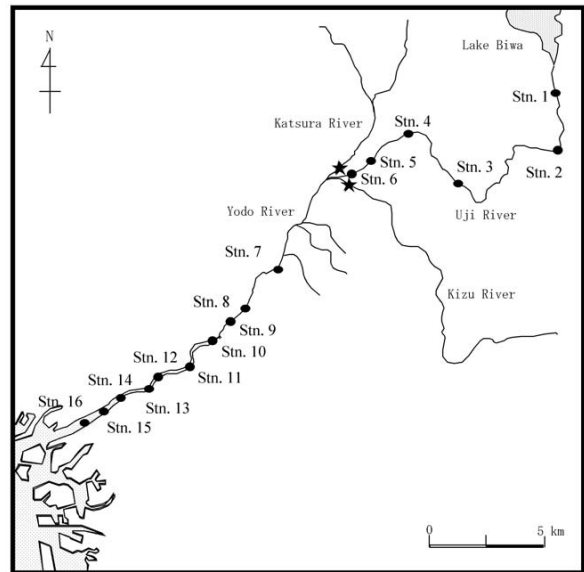


Fig. 1 Sampling locations in the Yodo River system.

毎月末に1回ずつ採取した。試料採取はポリエチレンバケツを用いて行い, 橋上から流心部の河川水を採取した。TDN, TDPおよびDOCの分析に用いた試料は250 mlのガラス瓶(熱濃硝酸洗浄後450℃にて加熱処理済み)に分取し, 冷蔵保存し研究室へ持ち帰った。その他の分析に用いた試料は全容1 lのポリエチレンボトルに採取し, 冷蔵保存して研究室に持ち帰った。

2.2 全窒素・全リンの定量法

TDNおよびTDP濃度は, それぞれアルカリおよび酸性条件下での過硫酸カリウムを用いた湿式酸化法(Koroleff, 1983)により分解を行った後, 硝酸塩およびリン酸塩として定量した。すなわち, 採取後に試料はWhatman社製ガラス繊維製濾紙GF/F(450℃で加熱処理済み)を用いて吸引ろ過を行い, ろ過後の試料5 mlに混合酸化試薬溶液(0.075 M水酸化ナトリウム溶液1 lに過硫酸カリウム10 gおよびホウ酸6 gを溶解)を5 mlを加え, オートクレーブ内(120℃)で30分間加熱しTDNを分解した。また, ろ過後の試料5 mlに混合酸化試薬溶液(過硫酸カリウム5 gを5%硫酸溶液100 mlに溶解)を0.4 ml加え, オートクレーブ内(120℃)で30分間加熱しTDPを分解した。

分解操作後の試料はBLAN + LUEBBE社製AACSを用いて硝酸塩およびリン酸塩濃度を測定した。溶存無機窒素(Dissolved Inorganic Nitrogen:

DIN), 溶存有機窒素 (Dissolved Organic Nitrogen: DON), 溶存無機リン (Dissolved Inorganic Phosphate: DIP) および溶存有機リン (Dissolved Organic Phosphate: DOP) は以下の式により求めた。

$$\text{DIN} = \text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{NO}_2^- - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N}$$

$$\text{DON} = \text{TDN} - \text{DIN}$$

$$\text{DIP} = \text{PO}_4^{3-}$$

$$\text{DOP} = \text{TDP} - \text{DIP}$$

2.3 栄養塩類の分析

以下の栄養塩類は BLAN + LUEBBE 社製 AACs を用いた比色定量法により行った。

硝酸 + 亜硝酸: 試料中の硝酸を開放式カドミウム反応器で亜硝酸塩に還元し, スルファニルアミドによりジアゾ化し, N 1 ナフチルエチレンジアミンと反応させ 550 nm の吸光度を測定した。

リン酸: 試料中のリンをモリブデン () とアンチモン () によりリン・アンチモン・モリブデン錯体を生成させ, アスコルビン酸により還元し, 880 nm における吸光度を測定した。

ケイ酸: モリブデン酸アンモニウムとの反応生成物のシリコモリブデン酸をアスコルビン酸により還元し, 630 nm の吸光度を測定した。

検出限界は硝酸 + 亜硝酸は 0.1 μM, リン酸 0.01 μM そしてケイ酸は 0.1 μM である。

2.4 溶存有機炭素の定量

DOC 測定用試料は Whatman 社製ガラス繊維製濾紙 GF/F (450 °C で加熱処理済み) を用いて吸引る過し, 懸濁物の除去を行った。ろ過後の試料水を 5 ml 凍結アンブル管に移し, 6 N-HCl を 50 μl 添加し, 高純度空気を 160 ml/min の流量で 5 分間通気して無機炭酸塩の除去を行った試料を分析に用いた。溶存有機炭素 (DOC) の定量には島津製作所製全有機体炭素計 TOC 5000 を用い, 高温触媒酸化法により行なった。この分析操作は一試料につき 4 ~ 5 回繰り返して行なったが, その際の繰り返し精度は 3% 以下であった。なお, 分析時には約 1 時間おきに既知濃度の変動を補正した。本法のブランク値 (装置ブランク + Milli-Q 水ブランク) は 32.8 ± 7.1 μM であり, 変動係数は 2.1% であった (Yamaguchi *et al.*, 2001)。

2.5 クロロフィル a および塩分の測定法

試料水 500 ml を Whatman 社製ガラス繊維製濾紙 GF/F を用いて吸引る過し, ろ過後のフィルターを全容 10 ml のネジ口試験管へ移した後, 90% アセトン溶液 6 ml を加え, 24 時間抽出した溶液を蛍光光度法に

より測定した (米田, 1990)。

塩分は Mohr 法 (余湖・那須, 1994) により塩化物イオン濃度を定量した後, 塩化物イオン濃度と塩分値との関係式 (坪田, 1995) を用いて換算した。

3. 結果および考察

3.1 溶存態全窒素・溶存態全リンの分布および季節変動

3.1.1 溶存態全窒素・溶存態全リンの年間平均値

宇治川 (Stn 6), 木津川, 桂川そして淀川 (Stn 7) における溶存態全窒素, 溶存態全リンそして溶存有機炭素の月毎の濃度ならびにフラックス, そして, それぞれの年間平均値を Table 1 に示した。また, 各採水地点における TDN および TDP の年間平均値の水平分布を Fig. 2 に示した。上流域 (Stn .1~6) での TDN 濃度の年間平均値は, 中流域 (Stn .7~12) および下流域 (Stn .13~16) よりも低いが, 流下に伴い徐々に増加する傾向にあった (Fig. 2(a))。桂川および木津川との合流後の中流域 (Stn .7~12) では, TDN 濃度は上流域の約 2 倍まで増加し, ほぼ一定の濃度を示した。大阪湾の海水が流入する下流域 (Stn .13~16) では中流域よりも TDN 濃度は低く, 河口に向かって濃度は減少した。中流域および下流域では上流域と比較して年間を通じての TDN 濃度の変動が大きかった。また, 中流域における TDN 濃度の増加は支流河川からの負荷が大きい可能性があるため, 支流河川水中の TDN 濃度との比較を行った。Table 1 より, 合流する前の木津川における TDN の年平均濃度 (116.4 ± 16.7 μM) および合流する前の桂川における TDN の年平均濃度 (253.8 ± 74.9 μM) は宇治川 (50.6 ± 12.8 μM) よりも極めて高いことがわかった。各流域における TDP 濃度の年間平均値は上流域で低く, 支流河川との合流により増加するなど TDN 濃度の分布傾向と類似していた (Fig. 2(b))。しかしながら下流域では TDN の分布傾向とは異なっており, 河口に向かって, 濃度が増加した。支流河川水中の TDP の年平均濃度 (Table 1) は, 木津川で 1.3 ± 0.3 μM, 桂川では 8.2 ± 2.9 μM であり, TDN と同様に合流前の宇治川 (Stn 6, 0.6 ± 0.2 μM) よりも極めて高かった。これらの結果より, 淀川本流中の TDN および TDP 濃度は支流河川により大きな影響を受けていることが分かった。

Table 1 Monthly concentrations and fluxes of total dissolved nitrogen, total dissolved phosphate and dissolved organic carbon in the Uji, Kizu, Katsura and Yodo Rivers.

River	Month	Flow* ¹ (m ³ /s)	Concentration (μM)			Flux (g/s)			
			TDN	TDP	DOC	TDN	TDP	DOC	
Uji River	Mar. 2001	127.2	67.87	1.2	151.2	120.9	4.7	231.0	
	Apl.	124.6	54.93	0.7	123.3	95.9	2.7	184.5	
	May	126.5	58.20	0.5	144.3	103.1	2.0	219.2	
	Jun.	356.9	30.51	0.3	116.6	152.6	3.3	499.8	
	Jul.	125.1	42.39	0.8	144.9	74.3	3.1	217.7	
	Aug	286.4	25.53	0.4	130.7	102.4	3.5	449.6	
	Sep.	122.7	42.37	0.5	128.2	72.8	1.9	188.9	
	Oct.	118.3	57.98	0.6	158.2	96.1	2.2	224.8	
	Nov.	117.1	54.40	0.6	135.1	89.2	2.2	190.0	
	Dec.	116.8	56.54	0.8	131.8	92.5	2.9	184.9	
	Jun. 2002	112.1 ^{*2}	62.77	0.6	97.5	98.6	2.1	131.3	
	Feb.	113.1 ^{*2}	54.26	0.7	121.9	86.0	2.5	165.6	
	Average ± S.D.		153.9 ± 79.9	50.6 ± 12.8	0.6 ± 0.2	132.0 ± 16.5	99 ± 21	3 ± 1	241 ± 113
	Kizu River	Mar. 2001	24.1	132.90	0.8	148.6	44.8	0.6	42.9
Apl.		18.8	116.99	1.0	118.3	30.7	0.6	26.6	
May		31.8	113.96	1.6	183.1	50.7	1.6	69.9	
Jun.		28.4	95.01	1.8	138.7	37.9	1.6	47.4	
Jul.		22.4	96.93	1.5	156.1	30.4	1.1	42.0	
Aug		54.1	103.08	1.5	124.4	78.1	2.5	80.9	
Sep.		24.8	95.64	1.4	94.5	33.2	1.0	28.1	
Oct.		24.2	108.45	1.5	191.2	36.8	1.1	55.7	
Nov.		19.1	137.37	1.0	151.1	36.7	0.6	34.6	
Dec.		15.1	131.55	1.0	100.9	27.8	0.5	18.3	
Jun. 2002		29.0 ^{*2}	139.01	1.4	151.3	56.5	1.2	52.7	
Feb.		33.6 ^{*2}	125.80	0.8	124.6	59.2	0.8	50.3	
Average ± S.D.		27.1 ± 10.1	116.4 ± 16.7	1.3 ± 0.3	140.2 ± 29.6	44 ± 15	1 ± 1	46 ± 18	
Katsura River		Mar. 2001	27.5	260.39	7.7	192.6	100.4	6.5	63.7
	Apl.	17.5	332.54	14.6	187.4	81.7	7.9	39.5	
	May	21.6	264.49	10.3	210.4	79.9	6.9	54.5	
	Jun.	47.6	152.63	7.4	121.9	101.7	11.0	69.7	
	Jul.	17.0	266.73	6.1	191.0	63.5	3.2	38.9	
	Aug	28.3	176.99	6.1	133.7	70.2	5.4	45.4	
	Sep.	19.9	252.59	8.5	139.9	70.3	5.2	33.4	
	Oct.	19.0	246.34	11.1	170.9	65.5	6.5	39.0	
	Nov.	17.1	381.45	8.6	280.6	91.2	4.5	57.5	
	Dec.	15.2	339.17	2.6	107.3	72.1	1.2	19.6	
	Jun. 2002	42.1 ^{*2}	130.37	7.9	108.2	76.9	10.4	54.7	
	Feb.	37.9 ^{*2}	242.12	7.7	201.4	128.6	9.0	91.7	
	Average ± S.D.		25.9 ± 11.0	253.8 ± 74.9	8.2 ± 2.9	170.4 ± 50.8	84 ± 19	7 ± 3	51 ± 19
	Yodo River	Mar. 2001	223.5	127.5	2.1	168.0	399.2	14.5	450.9
Apl.		138.9	110.0	2.9	133.9	214.0	12.3	223.4	
May		142.7	114.8	2.6	176.4	229.6	11.4	302.4	
Jun.		426.1	58.1	1.2	120.4	346.8	15.3	616.1	
Jul.		190.7	85.3	1.9	145.6	227.9	11.0	333.5	
Aug		343.8	58.2	1.7	135.8	280.2	17.9	560.6	
Sep.		189.2	93.6	2.5	124.4	248.1	14.6	282.6	
Oct.		166.1	109.9	2.5	131.6	255.7	13.0	262.6	
Nov.		142.4	111.6	2.2	186.4	222.5	9.6	318.6	
Dec.		243.2	106.1	2.4	119.6	361.5	18.0	349.4	
Jun. 2002		232.1 ^{*2}	106.8	2.0	116.4	347.3	14.2	324.5	
Feb.		222.7 ^{*2}	106.3	2.3	133.9	331.6	15.7	358.0	
Average ± S.D.		221.8 ± 82.5	99.0 ± 21.7	2.2 ± 0.5	141.0 ± 23.4	289 ± 65	14 ± 3	365 ± 119	

*1: River Bureau, Ministry of land, infrastructure and transport, Japan (2003)

*2: Average value in 2001

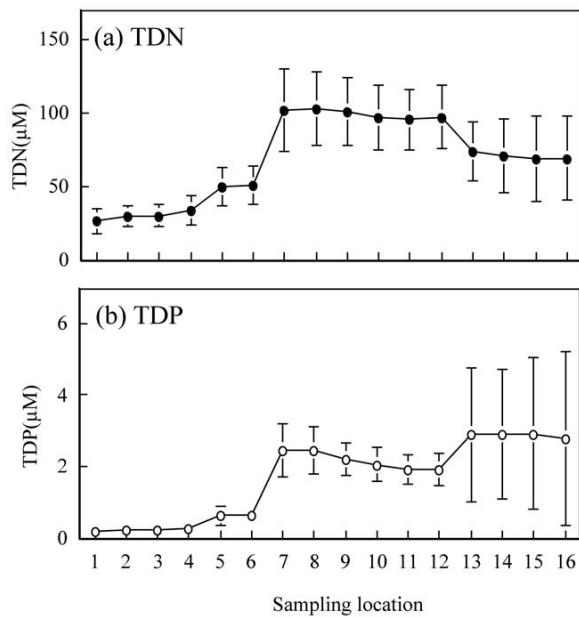


Fig. 2 The horizontal distributions of (a) average total dissolved nitrogen and (b) average total dissolved phosphate in the Yodo River system from March 2001 to February 2002.

3.1.2 宇治川，木津川，桂川から淀川本流へもたらされる溶存態全窒素量・溶存態全リン量

2001年の1月から12月までの各河川の合計流量（日本河川協会，2003）を用いて宇治川，木津川，桂川から淀川本流へもたらされるTDN，TDPの流入量を見積もった。なお，淀川本流へ各河川が及ぼす寄与率は以下の式により求めた。

$$\begin{aligned} \text{寄与率}_{\text{宇治川}} (C_{\text{Uji}}) &= \left[\frac{\text{流量}_{\text{宇治川}}}{\text{流量}_{\text{宇治川}} + \text{流量}_{\text{木津川}} + \text{流量}_{\text{桂川}}} \right] \\ \text{寄与率}_{\text{木津川}} (C_{\text{Kizu}}) &= \left[\frac{\text{流量}_{\text{木津川}}}{\text{流量}_{\text{宇治川}} + \text{流量}_{\text{木津川}} + \text{流量}_{\text{桂川}}} \right] \\ \text{寄与率}_{\text{桂川}} (C_{\text{Katsura}}) &= \left[\frac{\text{流量}_{\text{桂川}}}{\text{流量}_{\text{宇治川}} + \text{流量}_{\text{木津川}} + \text{流量}_{\text{桂川}}} \right] \end{aligned}$$

宇治川，木津川そして桂川の2001年1月から12月の年間総流量はそれぞれ54,885.52，15,473.88，13,068.13 m³/sであり，各河川の寄与率はそれぞれ，宇治川65.8%，木津川18.5%，そして，桂川15.7%となった。次に，この寄与率を用いて各支流河川からもたらされるTDNおよびTDPの流入量を見積もることとした。各支流からもたらされるTDNおよびTDPの推定流入量は [各支流河川の寄与率(C)] × [合流前の

各支流河川水中のTDPもしくはTDN濃度(M)]として表すことができ，流入河川全ての推定流入濃度を足し合わせることで合流後の濃度の推定値とすることができる。そこで，各支流河川および合流後の淀川河川のTDNおよびTDPの推定濃度を以下の式により求めた。

$$\begin{aligned} \text{TDN および TDP の推定流入濃度}_{\text{宇治川}} & (E_{\text{Uji}}) = C_{\text{Uji}} \times [M_{\text{Uji}}] \\ \text{TDN および TDP の推定流入濃度}_{\text{木津川}} & (E_{\text{Kizu}}) = C_{\text{Kizu}} \times [M_{\text{Kizu}}] \\ \text{TDN および TDP の推定流入濃度}_{\text{桂川}} & (E_{\text{Katsura}}) = C_{\text{Katsura}} \times [M_{\text{Katsura}}] \\ \text{TDN および TDP の推定流入濃度}_{\text{淀川}} & (E_{\text{Yodo}}) = E_{\text{Uji}} + E_{\text{Kizu}} + E_{\text{Katsura}} \end{aligned}$$

計算により得られた宇治川，木津川そして桂川のTDN推定流入濃度はそれぞれ33.3 ± 2.4 μM，21.6 ± 0.9 μM，39.8 ± 3.4 μMであり，桂川は寄与率がもっとも低いにもかかわらず，TDNの推定流入濃度が高いことがわかった。また，三河川のTDP推定負荷量はそれぞれ0.4 ± 0.0 μM，0.2 ± 0.0 μM，1.3 ± 0.1 μMであり，TDPもTDNと同様に桂川からの推定流入濃度が他の河川に比べて高いことがわかった。次にこれらの計算結果より求めた推定流入濃度の合計と3つの河川が合流した後のStn.7での濃度を比較した。TDNについては，三河川の推定流入濃度の合計は94.6 ± 4.3 μMであり，Stn.7での実測値99.0 ± 21.7 μMとほぼ同じ値を示した。一方，TDPについては三河川の推定流入濃度の合計は1.9 ± 0.1 μMであり，Stn.7での実測値2.2 ± 0.5 μMとの間には優位な差は認められなかった。

3.1.3 淀川における溶存態全窒素・溶存態全リン濃度および溶存態全窒素/溶存態全リン濃度比の季節変化

上流域 (Stn.1~6)，中流域 (Stn.7~12) および下流域 (Stn.13~16) におけるTDNおよびTDP濃度の季節変動をFig.3に示した。TDNおよびTDP濃度は中流域で最も高く，年間を通じて上流域の約2~4倍の濃度であった。中流域では降雨後に試料採取を行った6，8月にTDNおよびTDP濃度が減少する傾向が見られ，下流域とほぼ同じ濃度にまで減少していた。この時期における下流域での塩分値は0~2.5%であり，他の時期の平均塩分値(16.5 ± 5.5%)より明らかに低かった。従って，6月および8月

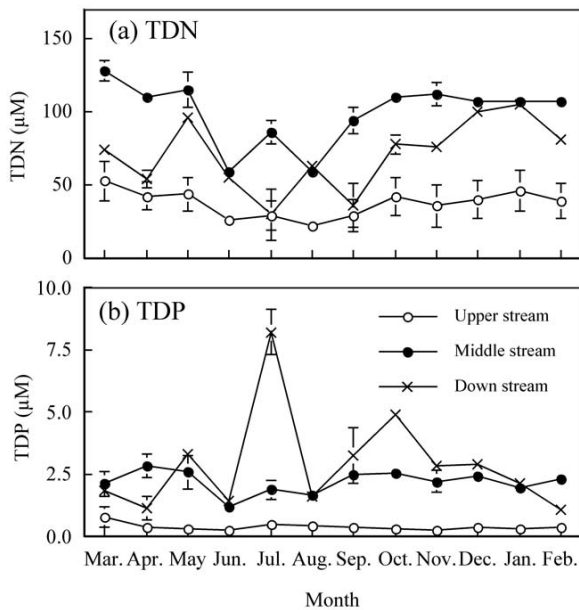


Fig. 3 Seasonal variations of (a) average total dissolved nitrogen and (b) average total dissolved phosphate in the upper stream (Stn. 1-6), middle stream (Stn. 7-12) and down stream (Stn. 13-16) of Yodo River system from March 2001 to February 2002.

は降雨の影響により中流域の TDN および TDP 濃度は減少し、下流域に多量の河川水が流入したため中流域と下流域の濃度差がほぼ無くなったと考えられる。下流域では 7 月に TDN および TDP 濃度が高く、特に TDP 濃度は前後の時期と比較して約 5 倍高濃度であった。全てのデータは表記しないが、下流域での 7 月試料水中の溶存単糖濃度は他の試料採取期（3 月～11 月）までの試料と比較して約 2～5 倍高かった（ $14.3 \pm 3.8 \mu\text{M}$ ）。溶存単糖は、植物プランクトンなどの生物活動に伴う代謝活動により生産されることが知られている（Sellner and Nealley, 1997）。7 月の試料水中のクロロフィル a 濃度を定量していないため直接的な判断は下せないが、7 月の TDP 濃度極大は、下流域もしくは大阪湾に生息する植物プランクトンなど生物活動に原因があると推測することができる。

上流域（Stn. 1～6）、中流域（Stn. 7～12）および下流域（Stn. 13～16）における TDN/TDP 比の季節変化を Fig. 4 に示した。各流域における TDN/TDP 比は上流域で高く、中流および下流域では低下することが分かった。上流域での TDN/TDP 比の季節変動は春期および冬期に高く、夏期（8 月）には減少する

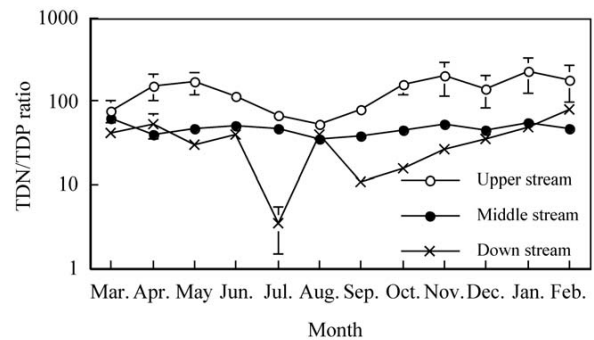


Fig. 4 Seasonal variations of the average TDN/TDP ratio in the upper stream (Stn. 1-6), middle stream (Stn. 7-12) and down stream (Stn. 13-16) of Yodo River from March 2001 to February 2002.

傾向が確認できた。琵琶湖南湖の TDN/TDP 比は春期に高く夏期から秋期にかけて減少し、冬期に増加する傾向があるため（吉田ほか，1993），上流域での TDN/TDP 比の変動は琵琶湖の水質変化に影響されていると推測することができる。一方，中流および下流域での TDN/TDP 比の減少は，支流河川の合流に伴い人為的に供給された TDP 濃度の増加が一因と考えられた。

3.2 溶存態全窒素・溶存態全リンの分子種別分布

TDN 中の窒素化合物の構成比を Fig. 5 に示した。上流域では硝酸態窒素が TDN の約 45～60% を占め、流下過程の中で徐々に構成比が増加していた。一方、DON は上流域で TDN の約 30～50% を占めているが硝酸態窒素とは逆に、流下過程で徐々に構成比が減少していた。アンモニア態窒素は上流域で TDN の約 6～10% を占めており、硝酸態窒素同様に流下過程の中で徐々に構成比が増加していた。亜硝酸態窒素は上流域で TDN の約 2% を占め、上流域では構成比に大きな変動は認められなかった。中流域では硝酸態窒素比が上流域よりも増加し、TDN の約 80% を占めていた。一方、中流域における DON 比は約 15% と上流域よりも大きく減少し、アンモニア態窒素も約 5% を占める程度であったが、亜硝酸態窒素比は上流域とほぼ同じであった。さらに、中流域内での各構成成分比はほぼ一定である事が分かった。下流域では硝酸態窒素比が中流域よりも減少し、TDN の約 50～65% を占めていた。DON 比は中流域よりも若干増加し、TDN の約 20～30% を占め、同様にアンモニア態窒素および亜硝酸態窒素の構成比も増加しており、それぞれ

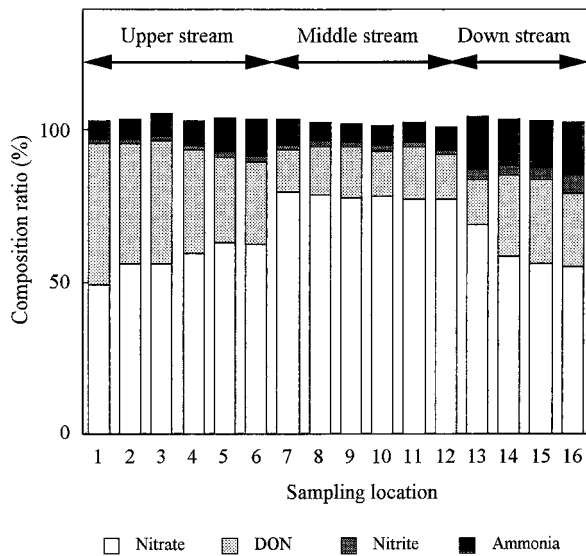


Fig. 5 Change in average composition ratios of nitrogen compounds in the Yodo River system from March 2001 to February 2002.

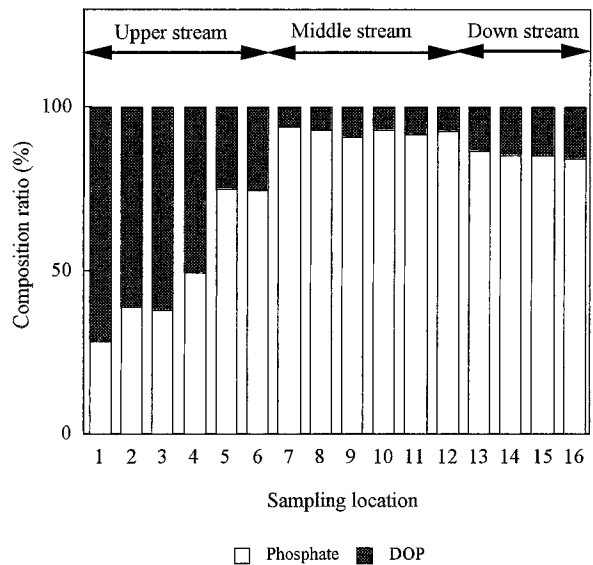


Fig. 6 Change in average composition ratios of phosphate and dissolved organic phosphate in the Yodo River system from March 2001 to February 2002.

TDN の約16%および約4%を占めていた。一般的に無機窒素化合物は、植物プランクトンにより硝酸、亜硝酸およびアンモニアのいずれの分子種も代謝活動の中で取り込まれ、その後アンモニアとしてのみ再生され、硝化過程の中で亜硝酸および硝酸へと変化する「窒素サイクル」と呼ばれる過程の中で酸化・還元を受ける(才野, 1995)。したがって、下流域でのアンモニア態窒素や亜硝酸態窒素比の増加および硝酸態窒素やDON比の減少は、汽水域での活発な生物活動を反映していると考えられる。これは下流域でのクロロフィル a 濃度 ($7.4 \pm 4.0 \mu\text{g/l}$) が上流域 ($5.0 \pm 1.7 \mu\text{g/l}$) や中流域 ($4.4 \pm 1.3 \mu\text{g/l}$) より高い結果からも支持される。

TDP 中の無機および有機リン化合物の構成比を Fig. 6 に示した。TDP 中での DIP および DOP 比も TDN 同様に各流域で大きく異なっていることが分かった。上流域では DOP 比が高く、琵琶湖付近の Stn. 1 では約75%を占めており、DON 同様に流下に伴い徐々に減少する傾向が認められ、中流域では約6~10%まで減少していた。しかし、下流域では若干増加しており、生物生産による影響が主な原因であると考えられる。

琵琶湖湖水の影響を受けている上流域や、大阪湾海水の影響を受けている下流域での TDN および TDP の構成成分比は、中流域と比較して構成比の変動が大

きく、さらに有機態の DON や DOP 比も高いことが分かった。この結果は、淀川上流域や下流域が琵琶湖および大阪湾の生物活動や潮汐による季節変化等を大きく反映しているためと考えられる。さらに、TDN および TDP のいずれも上流から中流にかけて無機態が増加しており、人為的に負荷される窒素化合物およびリン化合物のほとんどが無機態である事を示唆した。

3.3 溶存有機炭素の分布

各採水地点における DOC の年間平均値および上流、中流、下流域別の DOC 平均濃度の季節変化を Fig. 7 に示した。淀川水系での DOC 濃度は TDN や TDP の分布とは大きく異なり、上流から下流へかけて徐々に増加する傾向が見られた (Fig. 7(a))。すなわち、桂川および木津川などの支流河川との合流により大きく濃度が増加する傾向は見られなかった。これは合流前の宇治川での DOC 濃度 ($132.0 \pm 16.5 \mu\text{M}$) と桂川 ($170.4 \pm 50.8 \mu\text{M}$) や木津川 ($140.2 \pm 29.6 \mu\text{M}$) での濃度に TDN や TDP 濃度のような大きな違いが無いためと考えられる。さらに、支流河川 (桂川および木津川) からの影響を考慮した合流後の推定濃度は実測濃度とほぼ一致していた。これらの結果は、合流後に流入する小規模な支流河川中の DOC 濃度と本流との濃度差が小さいため、合流後の急激な濃度増

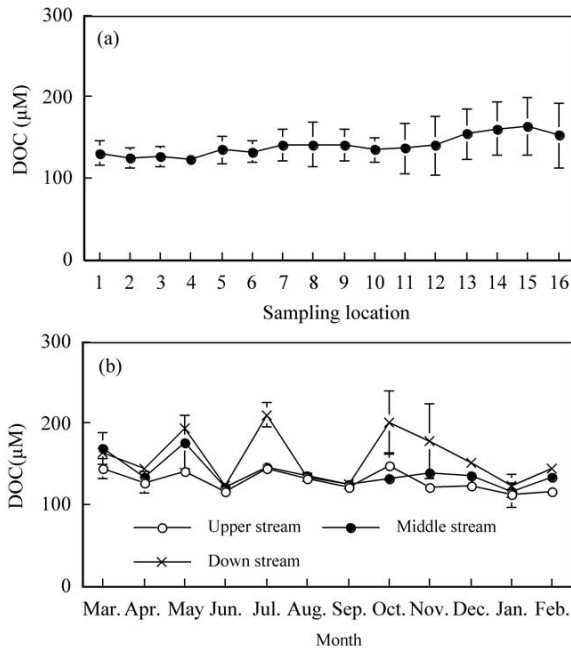


Fig. 7 The horizontal distribution of average dissolved organic carbon concentration (a) and seasonal variation of average dissolved organic carbon concentration in the upper stream (Stn. 1-6), middle stream (Stn. 7-12) and down stream (Stn. 13-16) (b) in the Yodo River from March 2001 to February 2002.

加が起きなかった事が要因と考えられる（大阪市水道局，2001）。

また季節変化についても TDN や TDP とは異なった結果が得られた（Fig. 7 (b)）。上流域や中流域の DOC 濃度は春期に若干高いが、年間を通じてほぼ一定濃度で推移しており降雨期においても濃度減少は見られなかった。鈴木ほか（1998）の報告では春期には琵琶湖に生息する微生物により生産された有機物が淀川水系内に流入することが確認されており、上流域や中流域での春期の濃度増加は琵琶湖の生物活動に起因すると考えられる。一方、下流域では TDP 濃度の季節変動と DOC 濃度の変動に類似点が見られ、いずれも 5 月、7 月および 10 月に濃度極大が観測された。

3.4 TDN, TDP および DOC 負荷量の見積もり

各月の観測で得られた結果を基に宇治川、木津川および桂川から淀川への TDN, TDP, DOC 負荷量ならびに淀川から大阪湾への負荷量の季節変化を調査した（Fig. 8）。それぞれの支流河川からの負荷量は合流直前の観測点における各成分濃度および流量値を用

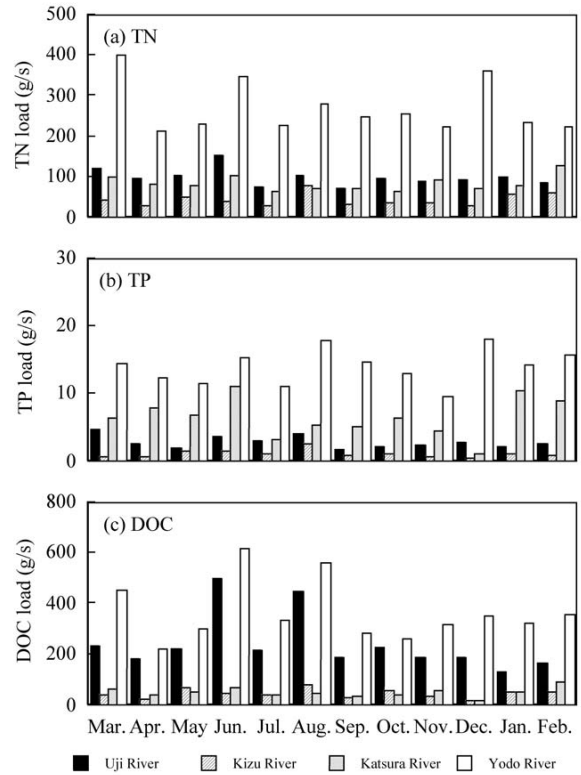


Fig. 8 Seasonal variations of the load of (a) total dissolved nitrogen, (b) total dissolved phosphate and (c) dissolved organic carbon in the Uji, Kizu, Katsura and Yodo Rivers from March 2001 to February 2002.

い、大阪湾への負荷量は中流域での各成分濃度の平均値と枚方大橋（Stn. 7）での流量値を用いた。なお 2002 年 1 月および 2 月の流量値は公表されていないため、前年の月間平均値を用いた。

結果を Table 1 に示したが、各支流河川から淀川本流への TDN 負荷量は宇治川が最も多く（年間平均； 99 ± 21 g/s）、全支流河川からの負荷量の約 5 割を占めていた。TDP 負荷量は桂川（年間平均； 7 ± 3 g/s）が宇治川（年間平均； 3 ± 1 g/s）より多く、これらの河川で全体の約 9 割を占めていた。桂川の河川流量は宇治川の約 5 分の 1 程度であるが、TDN 負荷量は全支流河川の約 3 割、TDP 負荷量は約 6 割を占め、淀川の水質に与える影響は極めて大きいことが分かった。一方、桂川とほぼ同じ流量で淀川に合流する木津川の TDN および TDP 負荷量は、年間平均値でそれぞれ 44 ± 15 、 1 ± 1 g/s であり全支流河川からの負荷量の 1 ~ 2 割程度と少なく、桂川とは対照的であった。DOC 負荷量は宇治川が最も多く（年間平均値；

241 ± 113 g/s), 全支流河川からの負荷量の約 8 割を占めていた。一方, 木津川および桂川からの DOC 負荷量は 46 ± 18 および 51 ± 19 g/s とほぼ同程度であり, それぞれ全体の約 1 割程度であった。各河川からの DOC 負荷量は TDN や TDP とは異なり桂川の寄与は少なかった。これらの結果は, 桂川が京都市内の下水処理水の流入や, 市街地を流下する鴨川の合流といった要因により比較的窒素・リンの汚染が進んでいたためと考えられる。

淀川から大阪湾への TDN および TDP 年間平均負荷量は, それぞれ 289 ± 65, 14 ± 3 g/s であった。またそれぞれの負荷量は春期(3 ~ 6月)に高く, 夏期(7 ~ 8月)には若干減少する傾向が見られた。さらに DOC の年間平均負荷量は 365 ± 119 g/s と変動が大きく, 降雨期の 6 月および 8 月に最も多かった。この結果は TDN や TDP 負荷量の季節変化とは異なっている。増水時の濃度減少がわずかでその負荷量は河川流量値に大きく依存したためと考えられる。

次に各月の負荷量と流量値の関係式を $L = CQ^n$ (L: 負荷量, Q: 河川流量, C, n: 定数) の経験式(和田, 1990)を用いて求め, 以下の式を得た。

$$\begin{aligned} \text{TDN}(\text{g/s}) &= 34\,400 Q^{0.381} \quad r = 0.61 \\ \text{TDP}(\text{g/s}) &= 1\,532 Q^{0.410} \quad r = 0.74 \\ \text{DOC}(\text{g/s}) &= 5\,917 Q^{0.764} \quad r = 0.89 \end{aligned}$$

上記式では TDN や TDP の関係式では $n < 1$ であるが, DOC の関係式では $n = 1$ となり, これらの物質の起源が明確に異なることを示している。すなわち, 窒素やリン化合物は人為的に負荷される量が多いため河川増水時には希釈され, 一方の DOC は河川底泥からの溶出など人為的な汚染源以外からの負荷量が多いため, 河川流量の変化により負荷量が大きく変動することを示している。この式と試料採取月の平均流量を用いて各月の負荷量および年間負荷量を試算し, 一年間の負荷量を積算した。結果を Table 2 に示したが, TDN, TDP および DOC の年間負荷量はそれぞれ 8,374, 444 および 11,657 ton/yr となった。三島ほか(1999)も同様に和田(1990)の経験式を用い, 河川流量を河川豊水の約 2 倍値(500 m³/s)と定義し, 河川増水時に淀川から大阪湾へ負荷される栄養塩類の年間負荷量を計算している。三島らによると, TDN(TN から PON を差し引いた値)は 15,050 ton/yr, TDP(TP から PP を差し引いた値)は 576 ton/yr, そして

Table 2 Monthly and total load of TDN, TDP and DOC from the Ypdo River to the Osaka Bay.

Month	Monthly flux (ton/month)		
	TDN	TDP	DOC
Mar. 2001	724	38	988
Apl.	584	31	687
May	610	31	701
Jun.	895	49	1618
Jul.	681	35	875
Aug.	853	45	1373
Sep.	657	35	870
Oct.	646	33	788
Nov.	590	31	700
Dec.	747	39	1054
Jun. 2002	734	38	1017
Feb.	653	38	985
Total load (ton/yr)	8374	444	11657

DOC(POC から見積もられた値)は 20,800 ton/yr であり, 本研究により得られた値は, TDN, DOC については三島らの報告値の約半分の値であり, TDP についても約 130 ton/yr 低い値を示した。この原因としては, 本研究での試算には大規模な増水期(台風の影響等)の結果を反映させていないことや, 各成分濃度が 1995 年当時よりも減少していることなどが考えられる。特に TDN や TDP を構成する各成分濃度の減少が著しいが, 近年の法規制による水質改善の結果としても考えることができる。理由を明確に理解するためには, 今後の長期的な観測が必要である。

4. ま と め

淀川水系において富栄養化関連物質の定期観測を行った。その結果, TDN や TDP 濃度は支流河川との合流により大幅に増加するが, DOC 濃度は支流河川の合流による影響は少ない事が明らかとなった。さらに各支流河川を調査した結果, 桂川は特に TDN や TDP 濃度が高く, それぞれの負荷量は流量がほぼ同じ木津川よりも多いことが分かった。さらに, 各流域別の TDN や TDP の構成成分比には明確な特徴が見られ, 上流域では DON や DOP といった有機態の窒素・リン化合物が占める割合が多く, 中流域や下流域では無機態の窒素・リンが占める割合が増加していた。すなわち, 流下過程での人為的汚染により流入する窒素およびリンはほぼ無機態として負荷されるとの知見を得た。今後は瀬戸内海環境保全特別措置法に基づく第 5 次総量規制により淀川水系中の窒素・リン濃度は減少すると予想されるが, 大阪湾への正確な窒

素・リンの負荷量を把握するためにも継続的な調査が必要である。さらには平水期だけではなく増水期のデータ収集を行うことがこれらの負荷量をより正確に見積もる際には重要であると考えられる。

謝 辞

本論文の初稿に多くの有益なコメントを下された伊井博行氏および匿名の査読者に感謝します。

引用文献

- 環境省 (2002) 環境白書平成14年度版。環境省編, 株式会社ぎょうせい, 135-168.
- Koroleff, F. (1983) Determination of nutrients. In: *Method of seawater analysis 2nd ed.*, Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K. (Eds), Verlag Chemie., pp. 162-173.
- 米田義昭 (1990) 沿岸環境調査マニュアル。日本海洋学会編, 恒星社厚生閣, 104-111.
- 三島康史, 星加章, 谷本照巳, Meksumpun, S. (1999) 淀川河川水の化学組成とその大阪湾への流入負荷量。中国工業技術研究所報告, **52**, 1-9.
- 小川浩史, 青木延浩, 近磯晴, 小倉紀雄 (1994) 夏季の東京湾における懸濁態および堆積有機物の炭素安定同位体比。地球化学, **28**, 21-37.
- 大阪市水道局 (2001) 水質試験所調査研究ならびに試験成績, **52**, 77-112.
- 日本河川協会 (2003) 流量年表 第54回(平成13年), 国土交通省河川局編, 276-293.
- 才野敏郎 (1995) 栄養塩と生物活動。月刊海洋号外, **8**, 20-27.
- Sellner, K. G. and Neally, E. W. (1997) Diel fluctuations in dissolved free amino acids and monosaccharides in Chesapeake Bay dinoflagellate blooms. *Mar. Chem.* **56**, 193-200.
- 鈴木康弘, 中口讓, 平木敬三, 長尾誠也, 工藤充雄, 木村宗人 (1998) 三次元励起・蛍光光度法による淀川水系の蛍光物質の特徴。地球化学, **32**, 21-30.
- 谷本照巳, 星加章, 三島康史, 柳哲夫 (2001) 大阪湾における懸濁態物質・窒素・リンの収支と循環。海の研究, **10**, 397-412.
- 坪田博行 (1995) 海水の主成分と塩分。月刊海洋号外, **8**, 14-19.
- 和田安彦 (1990) ノンポイント汚染源のモデル解析。技報堂出版, 214.
- Yamaguchi, Y., Nakaguchi, Y., Hattori, H., Kimura, M. and Hiraki, K. (2001) Anomalous distribution of dissolved organic carbon in the Sea of Japan. *Geochem. J.* **35**, 355-364.
- 山本民次, 北村智顕, 松田治 (1996) 瀬戸内海に対する河川流入による淡水, 全窒素および全リンの負荷。J. Fac. Appl. Biol. Sci. Hiroshima Univ. **35**, 81-104.
- 余湖典昭, 那須義和 (1994) 水の分析。日本分析化学会北海道支部編, 化学同人, 151-153.
- 吉田陽一, 宮原一隆, 中原紘之 (1993) 水産学シリーズ 日本水産学会監修 水域の窒素:リン比と水産生物。吉田陽一編, 恒星社厚生閣, 120-133.