原 著 [Original article]

単循環湖の石手川ダム湖の長期水質モニタリングによる炭素制限の推定

香川尚徳¹⁾・広谷博史²⁾・森 雅佳³⁾

**Long-term monitoring of water quality in the monomictic Ishitegawa Reservoir
indicates carbon limitation**

Hisanori KAGAWA¹⁾, Hiroshi HIROTANI²⁾ and Masayoshi MORI³⁾

Abstract

The monomictic Ishitegawa Reservoir (surface area: 0.50 km²; total capacity: 1.28×10^7 m³; mean retention time: 0.33 y) is located on the Ishite River (N 33°53', E 132°50') in Ehime Prefecture, Japan. In this reservoir, summer chlorophyll *a* concentrations (Chl-*a*) have been observed to decrease gradually from year to year, but the cause remains unclear. To determine the cause, we first examined a monthly data set from January 1983 to January 2003 that contained measures of water temperature (WT), pH, Chl-*a*, total phosphorus and total nitrogen taken at 0.5 m water depth at the main station in the reservoir (Sta. R). We found two significant long-term linear regressions of pH against date: a positive relationship when pH ≤ 8.10 ($R^2 = 0.099$, $p < 0.001$, $n = 123$) and a negative relationship when pH > 8.10 ($R^2 = 0.164$, $p < 0.001$, $n = 118$). This pattern was also found at a station near the head of the reservoir where river inflow occurs (Sta. H). Low pH (≤ 8.10) was observed mainly in the circulation period (October – March) and high pH (> 8.10) was found during times of stratification (April – September). Next, we examined the relationship of pH = 8.1 with other limnological parameters by using a monthly data set of dissolved inorganic carbon (DIC), dissolved oxygen, and main cation and anion concentrations from February 1993 to January 2003. Concentration of free CO₂ (dissolved CO₂ + H₂CO₃) was calculated from DIC, pH, WT and ionic strength by using the dissociation equations of carbonic acid. pH was negatively related to the log partial pressure of gaseous CO₂ in equilibrium with free CO₂ ($R^2 = 0.968$, $p < 0.001$, $n = 120$). At pH 8.1, free CO₂ was in equilibrium with atmospheric CO₂ (360 μatm partial pressure). Chl-*a* concentrations during the stratification period (pH > 8.10) decreased from year to year following the gradual decrease in the free CO₂ concentration and the gradual increase in pH in the preceding circulation period. This data suggests that partial carbon limitation of phytoplankton growth may have occurred under high pH (> 8.10). In addition, plastic-coated sheet fences that were installed across the upper 5 m of the water column near Sta. H during several intervals in the study period formed a strong interflow of river water below the fences, and may have strengthened carbon limitation at Sta. R.

¹⁾ 元愛媛大学農学部 〒790-8566 松山市樽味 3-5-7 Faculty of Agriculture, Ehime University, 3-5-7 Tarumi, Matsuyama 790-8566, Japan

²⁾ 大阪教育大学教養学科 〒582-8582 柏原市旭ヶ丘 4-698-1 Department of Arts and Sciences, Osaka Kyoiku University, 4-698-1 Asahigaoka, Kashiwara 582-8582, Japan

³⁾ 西日本技術開発株式会社 〒810-0004 福岡市中央区渡辺通 1-1-1 電気ビルサンセルコ別館4階 West Japan Engineering Consultants, Inc., Sunselco Bldg. 4F, 1-1-1 Watanabedori, Chuo-ku, Fukuoka 810-0004, Japan
(連絡先 香川尚徳 kagawa_h@nifty.com)

Keywords: reservoir, pH, CO₂, chlorophyll *a*, long-term monitoring

摘 要

単循環湖の石手川ダム湖で、夏季のクロロフィル*a*濃度 (Chl-*a*) が年々減少する原因を検討した。1983年1月から20年間、毎月1度、湖内定点の水深0.5 mで、水温、pHと、Chl-*a*、栄養塩類の濃度を調査した。その結果、試料がpHで2群に分かれること、pH ≤ 8.10の試料群でpHが経年的に上昇する一方、pH > 8.10の試料群で下降することが認められた。pH ≤ 8.10は主として循環期(10–3月)に、pH > 8.10は主として成層期(4–9月)に見られた。次に、1993年2月からの10年間に得た溶存無機炭素濃度とpH、水温、主要イオン濃度とから、炭酸の解離平衡式を用いて、遊離CO₂濃度を計算した。遊離CO₂と平衡になるCO₂ガスの分圧の対数とpHが高い負の相関を示すこと、pH 8.1で遊離CO₂が大気中のCO₂と平衡になることが認められた。全体を通して見ると、成層期の試料群では、先行する循環期の遊離CO₂が年々減少することを反映して、Chl-*a*が経年的減少傾向を示した。高pH (> 8.10) で部分的に炭素制限が生じたと推定された。なお、湖内上流に流入河川水を制御するフェンスが設置された時期には、フェンス下流で炭素制限が強化されたと見られた。

キーワード：ダム湖、pH、CO₂、クロロフィル*a*、長期モニタリング

(2014年7月29日受付：2014年11月14日受理)

はじめに

CO₂を主とする温室効果ガスの大気への排出が増大する中で、地球上の炭素循環における河川・湖沼の役割に関心が高まってきた。すなわち、従来の陸域と海域を結ぶ不活性なパイプという見方から、反応性に富んだ接続部分という見方に変化してきた (Cole et al., 2007; Tranvik et al., 2009)。

湖沼では一般にCO₂が過飽和状態にあるが (Cole et al., 1994; Duarte and Prairie, 2005)、富栄養化すると、光合成による有機物生産が増大して、大気中のCO₂を吸収する場になるとともに、有機物の湖底堆積や河川・海域への排出が増大して、炭素循環における湖沼の役割が大きく変化する可能性がある (Pacheco et al., 2013)。また、富栄養化した湖沼では貧～中栄養湖とは異なって、植物プランクトンの増殖によって、炭素が制限因子になる場合があると考えられている (Goldman et al., 1972)。これらを考慮すると、富栄養湖においては、炭素の役割の検討が今日的課題として重要になっている。

1級河川重信川水系の石手川ダム湖 (白鷺湖) は、富栄養化した単循環湖である。このダム湖では、夏季のクロロフィル*a*濃度 (Chl-*a*) が経年的な減少傾向を示した (Kagawa et al., 2002)。本研究では、この経年的な減少をもたらす原因物質の特定を意図した。特に、ダム

湖に流入する石手川で、遊離CO₂に関連したpHの経年的変化が認められたので (香川ら, 2011)、ダム湖における1983年から2002年までの20年間の水質変化を、pHとCO₂濃度とに着目して検討した。

また、本ダム湖では、富栄養化対策として、上流部に湖水を横断して水深0–5 mに不透水性フェンスが設置されている (Kagawa, 1989; 高橋ら, 1993)。その効果について、以前に、フェンス無設置年のデータから、春 (5月) の環境条件によって夏季のChl-*a*濃度を予測する経験式を作成して (Kagawa and Hirotsu, 1995; Kagawa and Mori, 1998)、実測値と予測値の差を尺度として評価したが (Kagawa and Hirotsu, 1995; Kagawa et al., 2002)、本研究において、経験式を用いないで評価を行った。

検討の結果、Chl-*a*濃度の経年的減少が、循環期から成層期にかけてのCO₂供給の経年的減少に基づくこと、フェンス設置の効果として、フェンス下流で、植物プランクトンの増殖に対する炭素制限が強まっていることが推定されたので、ここに報告する。

方 法

ダム湖の概要

石手川ダム (Fig. 1) は、愛媛県松山市内の北緯33度53分、東経132度50分にあつて、重信川水系の石手川を堰きと

Fig. 1. Overhead view and longitudinal profile of the Ishitegawa Reservoir. Solid circles indicate sampling stations. The water surface indicates the full supply level (201.2 m above sea level [a.s.l.]). Arrows indicate dam outlets; the outlets at 178.6 m and 184.8 m a.s.l. were for ordinary use, and the outlet at 165.0 m was used only under heavy rains.

図1. 石手川ダム湖の平面図及び縦断面図。黒丸は調査地点を示す。水面は常時満水位（海拔201.2 m）を示す。ダムサイトの矢印は放水口を示す。海拔178.6 mと184.8 mの放水口が通常使用され、165.0 mは豪雨時にのみ用いられた。

める、国土交通省四国地方整備局松山河川国道事務所所管の重力式コンクリートダム（堤高87 m、堤頂長278 m）である。治水・灌漑・上水道を目的として、1973年3月に完成した。その集水域面積は72.6 km²、湛水面積は0.50 km²、総貯水容量は1.28 × 10⁷ m³である。主要流入河川は本川の石手川と支川の五明川の2本であるが、出水時や渇水時などを除くと、河川水の全量が上流の堰（Fig. 1）で取水されて、ダム下流の発電所へ送られる。全集水域72.6 km²の中で直接流域は堰下流の6.4 km²だけである（建設省四国地方建設局松山工事事務所, 1993）。集水域は中生代の領家花崗岩類よりなる山地にあって、その大半は杉（*Cryptomeria japonica* D. Don.）とヒノキ

（*Chamaecyparis obtusa* Sieb. et Zucc.）の人工林に覆われている。川沿いには小集落と農耕地が見られる（香川ら, 2011）。

1989 – 1991年には、主として夏季に、プラスチックで被覆された布製フェンスがダム湖を横断して0 – 5 mの深さでA, B 2地点に設置された（Fig. 1）。また、1996年3月以降はC地点だけに通年で設置された。フェンス設置の目的は、流入河川水中の栄養塩類が植物プランクトンに利用されないようにすることであつた。具体的には、ダム湖表層よりもほぼ年間を通して水温が低い流入河川水を、フェンス上流側に留めて、フェンスの下を通して、密度流としてダム湖本体の光が利用され難い深

さに流下させることを意図した (Kagawa, 1989)。なお、1987–1988 年にもフェンスの設置実験が行われたが (高橋ら, 1993)、出水時に流亡しやすい難点があったので、私どもは 1989 年以降の強化されたフェンスを評価対象とした。また、ダムでは深層放流が行われた (Fig. 1)。本調査期間中のダム湖水の平均滞留時間は 0.33 y であった。

水質調査の方法

水質調査は 1983 年 1 月から 2003 年 1 月まで、毎月 1 度、原則として上旬に行われた。調査地点については (Fig. 1)、ダム上流 0.26 km の流木止を、湖を代表する地点 (地点 R) とした。また、ダム上流 2.02 km 地点を、石手川本川が流入するダム湖上流端 (地点 H) とした。この地点は、通常は河川水の潜り込み点 (plunge point) の 0.1–0.2 km 下流であり、フェンス A が存在した時はその 0.06 km 上流にあたった。

別に、流入河川について、石手川では地点 I、五明川では地点 G を調査地点とした。地点 I では、通常、川幅が約 4 m、最大水深が約 0.2 m で、流量が $0.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 程度であった。底質は砂質で、その上に巨礫を含む大小の礫が混在した (森・香川, 1999)。地点 I の上流 2.4 km の発電用取水堰で通常全量取水されるので、地点 I の川水は、出水時等を除くと、堰下流で地下水と支流によって復活した水であった (Kagawa, 1992)。地点 G では、通常、流量が $0.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ 程度であったが、発電用の取水堰にあたっているため、川幅が約 6 m で、最大水深が約 1 m であった。最大水深は左岸近くの水門の上流で認められた。なお、出水等の異常時を除くと、水門が閉じていて、水是水門の直上流・左岸の取水口に流入して、ダム湖には入らなかった。

調査は河川と湖水について同一日に、激しい風雨などを除けば、天候を問わずに行われた。調査は 10 時から 14 時の間に行うことを目指したが、地点 R については 15 時前後になった。

河川の地点 I と G においては、岸や流路中の巨礫の上から、直接あるいは長柄のひしゃくを用いて、基準温度計で補正したアルコール温度計で水温 (WT) を測定した。また、化学分析用の試料水をポリエチレン製容器に汲み取って、満水・密栓して実験室に持ち帰った。ダム湖内の地点 R と H では、船上から、水温の鉛直分布を YSI Model 33 S-C-T 計で測定したのち、化学分析用試料水を、6 L バンドーン採水器を用いて水深 0.5 m で採水した。なお、溶存酸素 (DO) については、200 mL 酸素び

んに採水して、ウインクラーのアジ化ナトリウム変法で Mn の水酸化物に固定して運んだ (日本分析化学会北海道支部, 1971)。溶存無機態炭素 (DIC) については、密栓可能なガラス製容器で採水して、氷冷して運んだ。

試料の分析方法

全調査期間の試料水について、実験室に持ち帰ったあと、原水を用いて、水素イオン指数 (pH)、DO、クロロフィル *a* (Chl-*a*)、懸濁物質 (SS)、全窒素 (TN)、全リン (TP) の各濃度を測定した。pH はガラス電極 pH 計 (1985 年 7 月までは東亜電波 HM-5B, 8 月以降 HM-18E, のち、IM-40S) で測定した。陸水の pH は一般に現地で測定されるが、本研究では、現地と室内で測定値に大差がなかったこと (Kagawa, 1992) に加えて、pH 計の精度などを考慮して、室内測定を採用した。DO については、調査地点で固定された O_2 を定量的に I_2 に置き換えたのち、酸化還元滴定で定量した (日本分析化学会北海道支部, 1971)。Chl-*a* については、原水を孔径約 $1 \mu\text{m}$ のグラスファイバーフィルターでろ過して得た残留物を 90% アセトンで抽出処理して (厚生省環境衛生局水道環境部, 1978)、665 nm で比色定量した (Lorenzen, 1967)。SS については、原水を孔径 $1.0 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過後、フィルター上の残留物を 105°C で乾燥・秤量した (厚生省環境衛生局水道環境部, 1978)。TP については、酸性下のペルオキシ二硫酸カリウム分解法で有機態リンを正リン酸に分解したのち、モリブデン青法で発色させて 880 nm で比色定量した (Grasshoff, 1976)。TN については、当初、有機態窒素をケルダール分解でアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) に変えたのち、インドフェノール法で定量したケルダール窒素 (Grasshoff, 1976) に、下記の硝酸態窒素 ($\text{NO}_3\text{-N}$) と亜硝酸態窒素 ($\text{NO}_2\text{-N}$) を加えて、計算で得た。1996 年以降はアルカリ性下のペルオキシ二硫酸カリウム分解法で各種形態の窒素を $\text{NO}_3\text{-N}$ に変えたのち、紫外線吸光光度法により 220 nm で直接定量した (厚生省環境衛生局水道環境部, 1993)。

また、全調査期間の試料水について、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを通して、ろ過試料水を調製したのち、溶存態反応性リン (SRP)、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の各濃度を定量した。SRP は前述のモリブデン青法で定量し、 $\text{NH}_4\text{-N}$ はインドフェノール法で発色させて 630 nm で定量した。 $\text{NO}_3\text{-N}$ については、カドミウム・銅カラム法で $\text{NO}_2\text{-N}$ に還元したのち、生成した $\text{NO}_2\text{-N}$ を GR 法で発色させて 520 nm で定量した (厚生省環境衛生局水道環境部, 1978)。別に GR 法で定量した $\text{NO}_2\text{-N}$ 濃

度との差を $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度とした。

1993年2月以降の調査では、次の分析を加えた。ろ過試料水を用いて、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ の各陽イオンと、 SO_4^{2-} , Cl^- の各陰イオンの濃度を定量した。 Ca^{2+} , Mg^{2+} については原子吸光光度法で、 Na^+ , K^+ については炎光光度法で、 SO_4^{2-} , Cl^- についてはイオンクロマトグラフ法で、それぞれ定量した。詳細は既報(香川ら, 2011)に示した。ここで測定された陽イオンは厳密にはイオンのみからなるとは言えないが、既報(Kagawa, 1992; 香川ら, 2011)と同様に、本研究でもイオンとして取り扱った。また、密栓・氷冷して運んだ試料水について、全有機態炭素計(島津 TOC-5000)を用いて、DIC を定量した。無機態炭素の測定にあたって、遠心分離を行っていないので、厳密には溶存無機態炭素(DIC)ではなく、全無機態炭素(TIC)と表示すべきであるが、下記の検討結果を考慮して、DIC と表示した。

本研究では、試料水を酸性にして無機態炭素を定量している。懸濁している CaCO_3 中の C を含む可能性がある。この CaCO_3 の影響を検討するために、プランクトン成分として測定していた SS の Ca 含量(Kagawa et al., 1988) と SS 濃度の積を、1993年2月から1999年9月の測定値について求めたところ、SS 態の Ca 濃度の範囲は $0.000 - 0.004 \text{ mol m}^{-3}$ であった。他方、その期間の TIC の範囲は $0.320 - 2.04 \text{ mol m}^{-3}$ であり、仮に Ca と同量の C が懸濁していたとしても、その量は TIC の 1 % 未満であった。よって、本研究では、得られた無機態炭素濃度を DIC 濃度として用いた。

無機態炭素の分別方法

試料水中の DIC は H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} の 3 形態に分けられ、炭酸(H_2CO_3)の解離平衡式で関係付けられる(Stumm and Morgan, 1974; Loewenthal and Marais, 1976)。

$$\text{DIC} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

ただし、[] は各化学種のモル濃度を示す。なお、 H_2CO_3^* は溶存する CO_2 と H_2CO_3 の含量を示すが、25℃で H_2CO_3^* の 99.74 % が CO_2 として存在するように、ほとんど全てが CO_2 にあたる(Loewenthal and Marais, 1976)。本研究では、解離平衡式の構成上、下記の一連の計算で H_2CO_3^* を用いるが、調査結果の記述においては、 H_2CO_3^* に代えて、生物学的により分かり易い表現、遊離 CO_2 (Maberly and Spence, 1983; Hein, 1997) を用いる。

これらの化学種の間では、次の解離平衡式、(2) と (3) が成り立つ。ただし、 K は解離定数を、() と f は活動度と活動度係数を、 K' はモル濃度を用いた場合の解離定

数を示す。なお、本研究では、ガラス電極法による pH 測定で H^+ の活動度 (H^+) が得られているので、 K' の構成に (H^+) を残した。分子の活動度係数については、イオン強度が 0.2 よりはるかに小さいので (Freiser and Fernando, 1967), 1 とした。

$$K_1 = (\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-) / (\text{H}_2\text{CO}_3^*) \\ = (\text{H}^+) f_{\text{HCO}_3} [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_1' f_{\text{HCO}_3} \quad (2)$$

$$K_2 = (\text{H}^+) (\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-) \\ = (\text{H}^+) f_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}] / f_{\text{HCO}_3} [\text{HCO}_3^-] = K_2' f_{\text{CO}_3} / f_{\text{HCO}_3} \quad (3)$$

(2) と (3) における K と K' との関係は、活動度係数についての Güntelberg の近似式 $\log f = -0.5 Z^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ を用いて (Stumm and Morgan, 1974), 次の式 (4) と (5) で示される。ただし、 Z は当該イオンの電荷を、 I は試料水のイオン強度、 $I = 1/2 \sum C_i Z_i^2$ を示す (C_i と Z_i : i イオンのモル濃度と電荷)。

$$\text{p}K_1' = \text{p}K_1 - 0.5 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (4)$$

$$\text{p}K_2' = \text{p}K_2 - 1.5 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (5)$$

なお、平衡定数への温度の影響は次の関係式、(6) と (7) から求められる。 T は熱学的温度 (°K) を示す。

$$\text{p}K_1 = 3404.71 / T - 14.8435 + 0.032786 T \\ (\text{Harned and Davis, 1943}) \quad (6)$$

$$\text{p}K_2 = 2902.39 / T - 6.4980 + 0.02379 T \\ (\text{Harned and Scholes, 1941}) \quad (7)$$

他方、解離平衡式 (2) と (3) とを (1) に代入すると、次の関係式 (8), (9), (10) が得られる。

$$\log [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \log \text{DIC} - 2\text{pH} \\ - \log \{ (\text{H}^+)^2 + K_1' (\text{H}^+) + K_1' K_2' \} \quad (8)$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \log \text{DIC} - \text{pH} - \text{p}K_1' \\ - \log \{ (\text{H}^+)^2 + K_1' (\text{H}^+) + K_1' K_2' \} \quad (9)$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = \log \text{DIC} - \text{p}K_1' - \text{p}K_2' \\ - \log \{ (\text{H}^+)^2 + K_1' (\text{H}^+) + K_1' K_2' \} \quad (10)$$

本研究では、(4), (6) および (5), (7) から得られた K_1' と K_2' を (8), (9), (10) に代入して、 H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} の各濃度を求めた。

また、下記の Henry 法則の式 (11) によって、大気中の CO_2 分圧 (P_{CO_2}) と平衡な H_2CO_3^* 濃度を求めた (Stumm and Morgan, 1974; Loewenthal and Marais, 1976)。

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H P_{\text{CO}_2} \quad (11)$$

Henry の定数 K_H の温度変化については、Loewenthal and Marais (1976) が Hamer のデータから導き出した次の関係式 (12) で計算した。 t は温度 (°C) を示す。

$$\text{p}K_H = 1.12 + 0.0138 t \quad (12)$$

結 果

富栄養化に関係する主要水質の変動

Table 1に、4調査地点の表面水におけるWTとpH、ならびに、Chl-*a*、TP、TNの各濃度、さらに、植物プランクトンにとってリンと窒素の主要な栄養源となるSRPとNO₃-Nの濃度について、20年間の変動範囲を示した。ダム湖上流端の地点Hについては、水位が低下して河川状態になった場合を調査対象外とした。また、Fig. 2に、ダム湖を代表する地点Rの表面水のWTとpH、ならびに、Chl-*a*とTP両濃度について、20年間の経月変化を示した。

WT：地点Rで20年間に、最低5.8℃、平均18.5℃、最高31.7℃が認められた（Table 1）。地点Hの水温は地

点Rとほとんど差がなかったが、流入河川の水温はI、G両地点で湖水よりも低かった。水温から推定されるように、本ダム湖は冬季に結氷することがない単循環湖である。等水温線については既報に示した（Kagawa and Hirotsu, 1995）。なお、Fig. 2Aに見られるように、地点Rの水温は通常2～3月に最低値を示し、7～8月に30℃前後の最高値を示すという季節変化を繰り返したが、多雨・冷夏の1993年には、7、8月の水温が低く、9月の24.9℃が年間の最高値となった。

pH：地点Rで、最低7.00、平均8.23、最高10.38が認められた（Table 1）。平均値については、pH表示のまま単純平均で求めた。地点HのpHは地点Rとほとんど差がなかったが、流入河川のpHは湖水よりも低かった。

Table 1. Minimum, mean, standard deviation (SD), maximum and median of water quality variables relating to eutrophication in the Ishitegawa Reservoir. Samples were taken at 0.5 m water depth at Stas. R and H in the reservoir and near the water surface of Stas. I and G in the inflowing rivers. Surveys were carried out monthly from January 1983 to January 2003 at Stas. R, I and G ($n = 241$), and monthly from January 1985 to January 2003 at Sta. H, excluding periods of low water levels ($n = 141$).

表1. 石手川ダム湖における富栄養化関連水質項目の最低値、平均値、標準偏差（SD）、最高値ならびに中央値。試料水はダム湖内の地点RとHの水深0.5 m及び流入河川の地点IとGの水面近くで採取された。地点R、I、Gにおいては1983年1月から2003年1月まで毎月1度（ $n = 241$ ）、地点Hにおいては1985年1月から2003年1月まで、低水位を除いて毎月1度（ $n = 141$ ）調査された。

Variable		Station	Minimum	Mean	SD	Maximum	Median
Water temperature (WT)	℃	R	5.8	18.5	7.2	31.7	18.4
		H	7.3	19.0	6.7	31.0	19.1
		I	2.2	14.7	6.7	30.2	15.5
		G	4.1	14.8	5.8	24.8	15.5
pH		R	7.00	8.23	0.83	10.38	8.05
		H	6.86	8.15	0.83	10.31	7.84
		I	6.52	7.82	0.46	9.20	7.81
		G	6.55	7.94	0.33	9.50	7.99
Chlorophyll <i>a</i> (Chl- <i>a</i>)	mg m ⁻³	R	0.2	8.7	15.2	188	4.5
		H	0.6	15.2	30.6	247	6.1
		I	0.0	1.3	4.8	71.5	0.6
		G	0.0	1.6	2.9	39.1	1.0
Total phosphorus (TP)	mg m ⁻³	R	3.5	17.7	14.5	170	13.8
		H	8.3	25.8	17.5	107	20.5
		I	2.8	17.0	21.7	214	11.0
		G	26.6	72.4	77.0	683	53.8
Soluble reactive phosphorus (SRP)	mg m ⁻³	R	0.0	1.9	2.4	22.0	1.3
		H	0.0	2.7	2.5	17.0	1.8
		I	0.6	7.6	7.4	85.7	6.2
		G	20.0	40.5	15.1	139	38.0
Total nitrogen (TN)	g m ⁻³	R	0.15	0.90	0.25	2.28	0.89
		H	0.57	1.09	0.39	3.39	1.03
		I	0.47	1.03	0.23	2.03	1.03
		G	0.92	1.86	0.52	6.08	1.86
Nitrate nitrogen (NO ₃ -N)	g m ⁻³	R	0.02	0.62	0.26	1.36	0.65
		H	0.04	0.68	0.24	1.26	0.73
		I	0.40	0.89	0.21	1.59	0.88
		G	0.62	1.59	0.35	2.59	1.62

Fig. 2. Monthly changes in the physical and chemical water properties at 0.5 m water depth at Sta. R from January 1983 to January 2003 ($n = 241$). (A) Water temperature (WT), (B) pH, (C) Chlorophyll a concentration (Chl- a), and (D) Total phosphorus concentration (TP). Chl- a and TP are plotted on log scales. Open circles ($n = 118$) and solid circles ($n = 123$) in (B) show $\text{pH} > 8.10$ and $\text{pH} \leq 8.10$, respectively. Straight lines indicate significant linear regressions ($p < 0.001$).

図2. 地点Rの水深0.5 mにおける1983年1月から2003年1月までの物理的及び化学的水質特性の経月変化 ($n = 241$). (A) 水温 (WT). (B) pH. (C) クロロフィル a 濃度 (Chl- a). (D) 全リン濃度 (TP). Chl- a とTPは対数軸上に示した. B図において, 白丸 ($n = 118$) と黒丸 ($n = 123$) とは, それぞれ, $\text{pH} > 8.10$ と $\text{pH} \leq 8.10$ とを示す. 直線は有意な単回帰を示す ($p < 0.001$).

Fig. 2Bに見られるように, 地点RのpHは, 循環期の10-3月ごろに7台に集中したのち, 成層期の4月以降に急速に高まりつつ, 分布幅を拡げた。そこで, 全試料のpHの中央値8.05を考慮しつつ, 分布が密なpH 8.10以下の試料と分布がまばらな8.10を超える試料とに分割して,

長期的なpH変化の傾向を見たところ, 前者ではpHが経年的に増大し ($R^2 = 0.099$, $p < 0.001$, $n = 123$), 後者では減少する ($R^2 = 0.164$, $p < 0.001$, $n = 118$) 傾向が認められた。

Chl- a 濃度: 地点Rで, 最低 0.2 mg m^{-3} , 平均 8.7 mg m^{-3}

m^3 , 最高 188 mg m^{-3} が認められた (Table 1)。地点HのChl-*a*は地点Rよりも高い傾向を示した。この傾向は、ダム湖縦断方向の濃度変化を報告した既報の成績と一致している (Kagawa, 1989)。流入河川のChl-*a*は、平均値や中央値に見られるように、湖水よりもはるかに低かった。なお、I, G両地点の河川水で 71.5 mg m^{-3} や 39.1 mg m^{-3} などの高濃度が見られることもあったが、これらは、極くまれに、出水時に 100 g m^{-3} を超えるような高いSS濃度に伴って検出された。土壌や植物遺体、付着藻類等に含まれていたと推定される。地点RのChl-*a*は植物プランクトンの湖内での増殖を反映すると考えて大過ないと見られる。また、Fig. 2Cに見られるように、地点RのChl-*a*は長期的に減少する傾向を示した ($R^2 = 0.091$, $p < 0.001$, $n = 241$)。

TP濃度とSRP濃度：地点Rで、TPは20年間に最低 3.5 mg m^{-3} , 平均 17.7 mg m^{-3} , 最高 170 mg m^{-3} を、SRPは最低 0.0 mg m^{-3} , 平均 1.9 mg m^{-3} , 最高 22.0 mg m^{-3} を示した (Table 1)。地点Hと河川の地点Iでは、地点Rに近い濃度であったが、地点Gでは、TP, SRPともに地点Rよりも高かった。また、河川では、TPに占めるSRPの割合が湖水よりも高い傾向が認められた。なお、河川では、出水時にSS濃度とともにTPが高まり、SRPも少し高まったが、地点Iでは、2000年の夏から秋に一時的に、SS濃度が低いままでTPとSRP両濃度が高まった。SRPが最高値の 85.7 mg m^{-3} を示した2000年10月に、TPが 94.4 mg m^{-3} , SSが 1.8 g m^{-3} であった。この一時的なリン濃度の増大は、野積みされた鶏糞などによる汚濁に起因していた。また、Fig. 2Dに見られるように、地点RのTPは、Chl-*a*と同様に長期的な減少傾向を示した ($R^2 = 0.070$, $p < 0.001$, $n = 241$)。

TN濃度と $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度：地点Rで、TNは最低 0.15 g m^{-3} , 平均 0.90 g m^{-3} , 最高 2.28 g m^{-3} を、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は最低 0.02 g m^{-3} , 平均 0.62 g m^{-3} , 最高 1.36 g m^{-3} を示した (Table 1)。地点Hでは、地点RよりTNが少し高い傾向にあり、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は同程度であった。河川では、TNは湖水と同程度かやや高く、 $\text{NO}_3\text{-N}$ は湖水よりも高い傾向が認められた。湖水で $\text{NO}_3\text{-N}$ が 0.10 g m^{-3} よりも低い場合があったが、その現象は全てDOが過飽和状態の下で見られた。また、その多くの場合に、Chl-*a*が 10 mg m^{-3} 以上の高濃度を示したので、植物プランクトンの増殖に伴う生体内への吸収が主たる原因であると推定された。なお、本ダム湖では窒素よりもリンが植物プランクトンの増殖の制限因子となりやすいことについては既報に示した (香川ら, 1984; Kagawa et al., 1988)。

ダム湖表面水におけるクロロフィル*a*濃度とpH及び全リン濃度との関係

Fig. 3に、地点Rの表面水における20年間の試料について、(A) Chl-*a*濃度とpH、ならびに、(B) Chl-*a*濃度とTP濃度との関係を、 $\text{pH} > 8.10$ と $\text{pH} \leq 8.10$ の2群に分けて図示した。

その結果、Chl-*a*濃度の対数 ($\log \text{Chl-}a$) とpHとの間で、 $\text{pH} > 8.10$ の場合に有意な正の相関関係が認められたが ($R^2 = 0.294$, $p < 0.001$, $n = 118$)、 $\text{pH} \leq 8.10$ の場合には有意な関係は見られなかった ($R^2 = 0.015$, $p = 0.174$, $n = 123$)。また、 $\log \text{Chl-}a$ とTP濃度の対数 ($\log \text{TP}$) との

Fig. 3. Relationships between Chl-*a* and pH (A), and between Chl-*a* and TP (B) among 241 samples at 0.5 m water depth at Sta. R from January 1983 to January 2003. Chl-*a* and TP are plotted on log scales. Open circles ($n = 118$) and solid circles ($n = 123$) show $\text{pH} > 8.10$ and $\text{pH} \leq 8.10$, respectively. A solid line through open circles indicates a significant linear regression ($p < 0.001$). A dotted line through solid circles indicates a weak but significant linear regression ($p < 0.05$).

図3. 地点Rの水深0.5 mにおける1983年1月から2003年1月までの241試料におけるChl-*a*とpHとの間 (A) 及びChl-*a*とTPとの間 (B) の関係。Chl-*a*とTPは対数軸上に示した。白丸 ($n = 118$) と黒丸 ($n = 123$) とは、それぞれ、 $\text{pH} > 8.10$ と $\text{pH} \leq 8.10$ とを示す。白丸の間の実線は有意な単回帰を示す ($p < 0.001$)。黒丸の間の点線は弱い有意の単回帰を示す ($p < 0.05$)。

間でも、 $\text{pH} > 8.10$ の場合に有意な正の相関関係が認められた ($R^2 = 0.418$, $p < 0.001$, $n = 118$)。log Chl-*a* と log TP との間では、 $\text{pH} \leq 8.10$ の場合にも正の関係が見られたが ($R^2 = 0.034$, $p < 0.05$, $n = 123$)、その関係は極めて弱いものであった。なお、地点 H でも地点 R と同様の傾向が認められた。

以上より、 $\text{pH} > 8.10$ と $\text{pH} \leq 8.10$ とで、植物プランクトンの現存量の指標である Chl-*a* 濃度と pH や、Chl-*a* 濃度と TP 濃度との相関関係に大きな違いのあることが分かった。

ダム湖表面水に溶存する遊離 CO_2 濃度及び炭酸の解離状況
石手川の pH は炭酸の解離によって調節されている (森・香川, 1999; 香川ら, 2011)。そこで、前述の式 (1) から式 (12) を用いて、遊離 CO_2 (式中では H_2CO_3^*) の濃度及び解離状況を検討した。湖内の地点 R と H の表面水で 1993 年 2 月から 2003 年 1 月までに測定された WT, pH, DIC 及び主要なイオン種 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ ,

SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^-) の濃度を用いた。なお、既報 (森・香川, 1999; 香川ら, 2011) では、解離平衡式を解くにあたって、活動度の代わりにモル濃度を用いたが、遊離 CO_2 濃度を既報より厳密に求めるために、活動度を用いた。

始めに、活動度係数を 1 として温度補正だけを行った解離定数を用いて、 HCO_3^- と CO_3^{2-} の濃度を概算した後、これらと主要なイオン種の濃度からイオン強度を算出した。なお、pH から計算した OH^- 濃度も用いた。

次に、温度補正に加えてイオン強度による活動度係数補正を行った解離定数を用いて、遊離 CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} の各濃度を計算した。さらに、遊離 CO_2 と平衡となるガス態 CO_2 の分圧 (P_{CO_2}) を計算した。また、遊離 CO_2 と DO について、測定された濃度から当該水温で大気 (1atm) 中の当該気体の分圧と平衡となる場合の濃度 (飽和濃度) を引いた差、 Δ 遊離 CO_2 と Δ DO とを求めた。なお、大気中の CO_2 濃度として、1995 年頃の 360 ppmv (Solomon et al., 2007)、分圧にして $360 \mu\text{atm}$ を用いた。DO に関する当該水温における飽和濃度は Benson

Table 2. Minimum, mean, SD, maximum and median of ionic strength and water quality variables relating to carbon and oxygen at 0.5 m water depth at Stas. R and H from February 1993 to January 2003. Surveys were not conducted at Sta. H when water levels were low.

表 2. 地点 R と H の水深 0.5 m において 1993 年 2 月から 2003 年 1 月までに測定された、イオン強度及び炭素と酸素に関する水質項目における、最低値、平均値、SD、最高値ならびに中央値。水位が低い場合には、地点 H は調査されなかった。

Sta. R ($n = 120$)						
Variable		Minimum	Mean	SD	Maximum	Median
Ionic strength	($\times 10^{-3}$)	1.43	2.14	0.34	3.58	2.09
DIC ^a	(mol m^{-3})	0.320	0.985	0.263	2.04	0.966
CO_3^{2-}	(mol m^{-3})	0.000	0.017	0.031	0.185	0.005
HCO_3^-	(mol m^{-3})	0.135	0.928	0.259	1.92	0.896
Free CO_2 ^b	(mol m^{-3})	0.000	0.040	0.041	0.220	0.022
Δ free CO_2 ^c	(mol m^{-3})	-0.014	0.025	0.040	0.199	0.007
P_{CO_2} ^d	($\times 10^{-4} \text{ atm}$)	0.004	8.62	8.81	44.7	5.40
DO	($\text{mol-O}_2 \text{ m}^{-3}$)	0.162	0.296	0.056	0.510	0.297
Δ DO ^c	($\text{mol-O}_2 \text{ m}^{-3}$)	-0.170	-0.003	0.068	0.262	0.006
Sta. H ($n = 71$)						
Variable		Minimum	Mean	SD	Maximum	Median
Ionic strength	($\times 10^{-3}$)	1.42	2.02	0.20	2.53	2.00
DIC ^a	(mol m^{-3})	0.329	0.926	0.183	1.36	0.924
CO_3^{2-}	(mol m^{-3})	0.000	0.012	0.026	0.175	0.003
HCO_3^-	(mol m^{-3})	0.154	0.873	0.184	1.28	0.878
Free CO_2 ^b	(mol m^{-3})	0.000	0.040	0.035	0.126	0.034
Δ free CO_2 ^c	(mol m^{-3})	-0.014	0.025	0.033	0.108	0.020
P_{CO_2} ^d	($\times 10^{-4} \text{ atm}$)	0.000	8.83	7.45	28.2	8.06
DO	($\text{mol-O}_2 \text{ m}^{-3}$)	0.159	0.302	0.070	0.581	0.303
Δ DO ^c	($\text{mol-O}_2 \text{ m}^{-3}$)	-0.135	0.003	0.077	0.328	-0.002

^a DIC is the sum of free CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{2-} .

^b Free CO_2 consists of molecularly dissolved CO_2 and H_2CO_3 .

^c Δ indicates the difference of observed concentration minus air-equilibrium concentration.

^d P_{CO_2} indicates the partial pressure of gaseous CO_2 in equilibrium with free CO_2 .

and Krause (1980) によった。

Table 2に、以上の手順で求めた各水質項目について、最低値、平均値、標準偏差 (SD)、最高値ならびに中央値を示した。各水質項目の測定値に大きな幅が見られる一方、平均値には、地点RとHとの間で差異がほとんど認められなかった。

Fig. 4に地点Rの表面水における ΔDO 濃度と遊離 CO_2 濃度との関係 (A) と、 ΔDO 濃度とDIC濃度との関係 (B) を示した。DOは、溶解度の変化と水生生物のエネルギー代謝の両方の影響を強く受けるので、前者の影響を除く

Fig. 4. Relationships between ΔDO (observed minus saturated dissolved oxygen) and free CO_2 (A) and between ΔDO and dissolved inorganic carbon (DIC) (B) at 0.5 m water depth at Sta. R from February 1993 to January 2003 ($n = 120$). A dotted line in (A) indicates free CO_2 in equilibrium with CO_2 in the air (360 μatm). Open circles ($n = 50$) indicate under-saturation of free CO_2 . Solid lines indicate significant linear regressions ($p < 0.001$).

図4. 地点Rの水深0.5 mにおける1993年2月から2003年1月までの120試料に見られる、 ΔDO (実測DO濃度引く飽和DO濃度) と遊離 CO_2 濃度との間の関係 (A), ならびに、 ΔDO と溶存無機炭素濃度 (DIC) との間の関係 (B). A図における点線は大気中の CO_2 (360 μatm) と平衡状態にある遊離 CO_2 濃度を示す。白丸 ($n = 50$) は遊離 CO_2 が不飽和であることを示す。実線は有意な単回帰を示す ($p < 0.001$)。

ために ΔDO を用いた。 ΔDO は生物の酸素呼吸が活発な場合に減少し、光合成が活発な場合に増大する。

Fig. 4Aに見られるように、 ΔDO が大きな負値の $-0.170 \text{ mol m}^{-3}$ から増大するにつれて、遊離 CO_2 が直線的に減少した ($R^2 = 0.574$, $p < 0.001$, $n = 70$)。この範疇に入る湖水現場では、光合成によってDOが増大する際に、C源として、分子状の CO_2 が利用されていると見られる。

遊離 CO_2 が低下して、大気と平衡になる濃度 (平均 0.016 mol m^{-3} , $n = 120$) に対して不飽和 ($\Delta\text{遊離}\text{CO}_2 < 0$) になると、遊離 CO_2 はほとんど変化しなくなった。また、遊離 CO_2 が不飽和になるあたりで、 ΔDO が負値から正值に変わった。なお、Fig. 4Bで ΔDO とDICの関係を見ると、遊離 CO_2 が不飽和になって、ほとんど変化しなくなった後も、 ΔDO の増大に伴ってTICが減少し続けていた。

$\Delta\text{DO} > 0$ では光合成が呼吸を上まわっている。この段階で、遊離 CO_2 が不飽和でほとんど変化しなくなる一方で、DICが減少するという事実は、分子状の CO_2 が HCO_3^- から供給されているか、 HCO_3^- が光合成に直接利用されていることを示唆している。

以上の知見を考慮して、次に、遊離 CO_2 濃度とpH 8.1との関係を検討した。既報 (香川ら, 2011) に示したように、石手川ではpHが P_{CO_2} の対数と負の関係で変動する。そこで、 pP_{CO_2} ($= -\log P_{\text{CO}_2}$) とpHの関係を示す経験式を求めて、 P_{CO_2} が大気中の分圧 (360 μatm) になる場合のpHを求めた。Fig. 5に、地点Rの表面水における pP_{CO_2} とpHの関係を示した。回帰式 $\text{pH} = 0.906 pP_{\text{CO}_2} + 5.02$ に

Fig. 5. Relationship between pP_{CO_2} ($-\log P_{\text{CO}_2}$) and pH at 0.5 m water depth at Sta. R from February 1993 to January 2003 ($n = 120$). Open circles ($n = 50$) indicate under-saturation of free CO_2 . A solid line indicates a significant linear regression.

図5. 地点Rの水深0.5 mにおける1993年2月から2003年1月までの120試料に見られる pP_{CO_2} ($-\log P_{\text{CO}_2}$) とpHとの関係。白丸 ($n = 50$) は遊離 CO_2 が不飽和であることを示す。実線は有意な単回帰を示す。

分圧を入れることにより、遊離 CO_2 が大気と平衡となるpHが、120試料についての平均的な値として、8.14になることが分かった。なお、同様に、地点Hの表面水について、8.11が得られた。これらの結果より、湖水試料を2群に分割したpH 8.1 (Fig. 2B) は、遊離 CO_2 が大気と平衡であることを示す指標になると認められた。

不透水性フェンスの設置が水質に及ぼす影響

Fig. 6に、フェンス設置の有無を区別して、フェンス上流の地点H ($n = 141$) と下流の地点R ($n = 217$) の表面水における、1985年1月から2003年1月までの18年間のChl-*a* 濃度の経月変化を示した。調査直前に1ヶ月間フェンスが存在していた場合を、フェンスが設置され

ていたとみなした。また、H地点では、水位低下で河川状態になっている場合に、調査をしなかった。

全調査期間を通して見ると、地点Rのみならず地点Hでも、Chl-*a* 濃度の対数 (log Chl-*a*) が長期的な減少傾向を示した ($R^2 = 0.054, p < 0.01, n = 141$)。なお、図示していないが、地点Hにおいて、TP濃度の対数も長期的な減少傾向を示した ($R^2 = 0.074, p < 0.01, n = 141$)。また、地点R (Fig. 2B) と同様に、pHも、pH ≤ 8.10 で長期的な増大傾向を示し ($R^2 = 0.183, p < 0.001, n = 81$)、pH > 8.10 で減少傾向を示した ($R^2 = 0.211, p < 0.001, n = 60$)。

次に、Fig. 7で、フェンス無設置と設置の場合を区別して、H, R両地点の水質を比較した。ここでは、同一日

Fig. 6. Monthly changes in Chl-*a* at 0.5m water depth at Sta. H ($n = 141$) and Sta. R ($n = 217$) from January 1985 to January 2003. Surveys were not conducted at Sta. H when water levels were low. Chl-*a* is plotted on a log scale. Solid circles indicate times when impermeable plastic-coated sheet fences were present (Fig. 1). The fences were installed across the top 5 m of the water column near the head of the reservoir to regulate water flow (Kagawa et al., 2002). Fences A and B were in place mainly during the summer from 1989 to 1991, and fence C has been in place continuously since March 1996. Solid lines indicate significant linear regressions ($p < 0.01$ at Sta. H, $p < 0.001$ at Sta. R).

図6. 1985年1月から2003年1月までの、地点H ($n = 141$) と地点R ($n = 217$) の水深0.5 mにおけるChl-*a*の経月変化。水位が低い場合には、地点Hは調査されなかった。Chl-*a*は対数軸上に示した。黒丸はプラスチックを被覆した不透水性シートのフェンスを設置した場合を示す (Fig. 1)。フェンスは水流を制御するために、ダム湖上流端近くに、湖を横切って水柱の上部5 mを仕切るように設置された (Kagawa et al., 2002)。フェンスAとBは1989年から1991年に、主として夏季に置かれ、フェンスCは1996年3月から恒常的に置かれた。実線は有意な単回帰を示す (地点Hで $p < 0.01$, 地点Rで $p < 0.001$)。

Fig. 7. Relationships between Chl-*a* and TP and between Chl-*a* and pH at 0.5m water depth at Stas. H and R in two periods, one with and one without impermeable sheet fences present. Open and solid circles indicate Sta. H and Sta. R, respectively. Both stations were surveyed on the same day. Only samples with more than 6.0 mg m^{-3} Chl-*a* at Stas. H and/or R were used for analyses because the fences were installed as a countermeasure against eutrophication. Chl-*a* and TP are plotted on log scales. Dotted lines indicate $\text{pH} = 8.10$.

図7. 不透水性シートフェンスの有無で分けた場合の、地点HとRの水深0.5 mにおけるChl-*a*とTP、ならびにChl-*a*とpHの関係。白丸と黒丸は、それぞれ地点Hと地点Rを示す。両地点は同一日に調査された。フェンスが富栄養化対策として設置されたので、地点HとRの両方またはいずれか一方でChl-*a*が 6.0 mg m^{-3} を超えた試料のみを解析に用いた。Chl-*a*とTPは対数軸上に示した。点線は $\text{pH} = 8.10$ を示す。

に両地点で調査したデータのみを用いた。また、フェンスは植物プランクトンの増殖を抑制するために設置したので、Chl-*a*濃度が比較的高い場合、すなわち、H、Rどちらかの地点で 6 mg m^{-3} を超える場合のデータのみを用いた。この濃度条件は地点HにおけるChl-*a*濃度の中央値 (Table 1) 以上に相当する。

始めに、両対数グラフで $\log \text{Chl-}a$ と $\log \text{TP}$ との関係を見ると、フェンス無設置時期 (Fig. 7A; $n = 39$) の地点R ($R^2 = 0.347$) と地点H ($R^2 = 0.452$)、ならびに、フェンス設置時期 (Fig. 7B; $n = 39$) の地点R ($R^2 = 0.380$) と地点H ($R^2 = 0.436$) に共通して、有意な正の相関 ($p < 0.001$) が認められた。両時期に共通して、両地点の測定値は混在した。フェンス設置時期には、 $\log \text{Chl-}a$ と $\log \text{TP}$ とに共通して、地点Rの平均値、すなわち、 $\log \text{Chl-}a$ で0.87、 $\log \text{TP}$ で1.25が、地点Hでの各平均値、1.08と1.42よりも低いことが

認められた ($p < 0.05$)。この39回の調査の中で、Chl-*a*で26回、TPで29回、地点Rの濃度が地点Hよりも低かった。なお、フェンス無設置時期の39回の調査でも、Chl-*a*で26回、TPで32回、地点Rの濃度が地点Hよりも低かったが、地点RとHにおける $\log \text{Chl-}a$ の平均値、1.12と1.26とに有意差は認められなかった。

次に、 $\log \text{Chl-}a$ とpHとの関係を見ると、フェンス無設置時期 (Fig. 7C) の地点R ($R^2 = 0.177, p < 0.01$) と地点H ($R^2 = 0.275, p < 0.001$)、ならびに、フェンス設置時期 (Fig. 7D) の地点R ($R^2 = 0.248, p < 0.01$) と地点H ($R^2 = 0.249, p < 0.01$) に共通して、有意な正の相関が認められた。フェンス設置時期には、39回の調査の中で31回、地点RのpHが地点Hよりも高かった。地点RのChl-*a*濃度が地点Hより低くなる傾向と相まって、両地点の測定値の分布が分離する傾向を示した。設置時期には、pH

の平均値が地点Rで8.67, 地点Hで8.27を示し, 両者に有意差 ($p < 0.05$) が認められた。なお, フェンス無設置時期にも39回の調査の中で26回, 地点RのpHが地点Hよりも高かったが, pHの平均値, 地点Rの8.95, 地点Hの8.76には有意差が認められなかった。

以上より, フェンス設置の有無にかかわらず, Chl-*a*濃度とTP濃度は地点Hよりも地点Rで低くなり, pHは逆に地点Rで高くなる傾向のあることが分かった。さらに, 地点間の差はフェンス設置時期に明白であった。特に, フェンス設置時期の地点Rでは, Chl-*a*濃度が地点Hよりも低くなるとともに, pHの大半が8.10を超え, かつ, 地点Hの値よりも高くなった (Fig. 7D)。

考 察

遊離CO₂濃度と植物プランクトン増殖に対する炭素制限との関係

1970年代初めに, 植物プランクトンの増殖に対する炭素制限の可能性に関心が高まった (King, 1970; Goldman et al., 1972)。遊離CO₂濃度と炭素制限との関係は植物プランクトンの種類によって変わる。King (1970) は既往の知見をまとめて, 炭素制限となる遊離CO₂濃度が, 緑藻の *Chlamydomonas* sp. で 0.030 mol m^{-3} , *Chlorella pyrenoidosa* で $0.0075 \text{ mol m}^{-3}$, *Phormidium* を主とするシアノバクテリアの混合培養で $0.0025 \text{ mol m}^{-3}$ 以下になることを報告している。Maberly and Spence (1983) は, HCO₃⁻の利用能力も含んだ炭素の取り込み能力 (uptake ability) を検討して, シアノバクテリアの *Anabaena cylindrica* や *Microcystis aeruginosa*, 緑藻の *Scenedesmus quadricauda* や *Chlorella emersonii* が高い能力をもつこと, 珪藻の *Asterionella formosa* や *Melosira italica* ssp. *subarctica* などの能力が低いことを報告している。また, Verschoor et al. (2013) は, *Scenedesmus obliquus* とシアノバクテリアの *Synechocystis* sp. の混合培養において, 380 ppmvのCO₂を含む大気を通気した場合には炭素制限が起こり, 炭素獲得競争の結果, *Scenedesmus* が優占することを報告している。

また, 炭素制限の可能性は湖水環境によっても変わる。Goldman et al. (1972) は, ほとんど全ての貧〜中栄養湖と多くの富栄養湖では炭素制限が起こらないが, 既に富栄養化した湖, アルカリ度が極めて低い湖, 極度の硬水の湖では炭素制限が起こりうる, と述べている。その後, Hein (1997) は, DIC濃度の異なるデンマークの6湖沼について, 遊離CO₂濃度を変えて, 植物プランクトンの

光合成速度を¹⁴C法で測定して, 遊離CO₂濃度が大気と平衡となる濃度 (0.015 mol m^{-3}) 以下において, 炭素制限が起こることを報告している。

このように, 植物プランクトンの種類によって炭素制限が生ずる濃度が異なるので, 湖水現場において, 特定の遊離CO₂濃度で一律に炭素制限が起こるとは言い難い。ただし, 湖水で遊離CO₂濃度が大気と平衡となる濃度 (飽和濃度) より低下した場合には, 多種の植物プランクトンからなる群集の増殖環境として, 炭素制限が部分的に始まっていると見て, 大過ないであろう。すなわち, 石手川ダム湖では, pHが8.1を超えると, 部分的に炭素制限に陥っている可能性が高いと見られる。

植物プランクトン量の経年的減少と炭素供給との関係

石手川ダム湖では, 夏季のChl-*a*濃度に経年的な減少傾向が認められたので (Kagawa et al., 2002), その原因の検討を行った。

地点Rの表面水における20年間の経月調査 (Fig. 2B) において, pH > 8.10は, 成層期にあたる4-9月の120回の調査の中で107回, 循環期にあたる10-3月の121回の調査で11回認められた。この11回の中で6回は10月に, 2回は3月に見られた。また, pH ≤ 8.10は, 10-3月に110回, 4-9月に13回認められた。この13回の中で6回は9月に, 3回は4月に見られた。すなわち, 循環期と成層期の移行時期や植物プランクトンの増殖時期が年によって変動する影響はあるが, 炭素制限がない循環期の後に, 制限の可能性がある成層期が続いたと見られる。富栄養湖で植物プランクトン量の増大と水温成層とが複合して, 炭素制限を引き起こすことが, Berman-Frank et al. (1994) や Maberly (1996) によって報告されている。石手川ダム湖でも同様の現象が生じたと見られる。

また, Fig. 2Bにおいて, 主として成層期に見られるpH > 8.10では, pHが減少傾向 ($R^2 = 0.164, p < 0.001, n = 118$) を示した。この事実に加えて, pH > 8.10では, pHとlog Chl-*a*との間に有意な正の相関が認められるとともに (Fig. 3A: $R^2 = 0.294, p < 0.001, n = 118$), Fig. 2Cでは区別していないが, pH (Fig. 2B) と同様に, log Chl-*a*も長期的に減少する傾向を示した ($R^2 = 0.179, p < 0.001, n = 118$)。他方, 成層期に先行して循環期に見られるpH ≤ 8.10では, pHが長期的な増大傾向 (Fig. 2B: $R^2 = 0.099, p < 0.001, n = 123$) を示す一方, pHとlog Chl-*a*との間に相関が見られず (Fig. 3A), Fig. 2Cでは区別していないが, log Chl-*a*はpHとは逆に, 長期的な減少傾向を示した (R^2

$= 0.036, p < 0.05, n = 123$).

これらの事実は、循環期にpHが低い、すなわち、遊離CO₂濃度が高いほど、その直後の成層期に植物プランクトン量が高まりやすかったことを示唆している。また、年を経るにつれてCO₂供給量が減少したこと（循環期のpHが上昇したこと）が、夏季（成層期）の植物プランクトンの経年的減少をもたらした主要原因であることを示唆している。

なお、本ダム湖ではリン制限になる可能性が高いので（香川ら, 1984; Kagawa et al., 1988）、地点Rの表面水のpH > 8.10 ($n = 118$) におけるlog Chl-*a*とlog TPとの相互関係 (Fig. 3B) を重回帰分析 (変数減少法) で検討した。説明変数として、暦月に1983年1月を1番とする連続番号を付した時間 (TIME) と、調査前日までの30日間にダム湖に流入した水量 (最低 $1.35 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ 30-d}^{-1}$, 最高 $3.15 \times 10^7 \text{ m}^3 \text{ 30-d}^{-1}$) の対数 (log INFLOW) を加えた。流入水量のデータは建設省四国地方建設局松山工事事務所石手川ダム管理支所から提供をうけた。その結果、次の (13) と (14) の重回帰式が得られた。決定係数と各重回帰係数は危険率 $p < 0.001$ を満たした。

$$\log \text{Chl-}a = 1.22 \log \text{TP} - 0.0018 \text{ TIME} - 0.49$$

$$R^2 = 0.474 \quad (13)$$

$$\log \text{TP} = 0.261 \log \text{Chl-}a + 0.175 \log \text{INFLOW} - 0.03$$

$$R^2 = 0.562 \quad (14)$$

log Chl-*a* が log TP ($R^2 = 0.368$) と TIME ($R^2 = 0.106$) の2変数で説明される一方、log TPはlog Chl-*a* ($R^2 = 0.361$) と log INFLOW ($R^2 = 0.201$) の2変数によって説明されることが分かった。log Chl-*a* ではlog INFLOW, log TP ではTIMEを含む有意な回帰式は得られなかった。この結果より、上記のlog Chl-*a*の経年的減少には、流入水量の影響をうけるlogTPとは別に、時間的要因が直接関係している、すなわち、炭素供給が関与していると考えられる。

植物プランクトンへの炭素供給とフェンス設置との関係
植物プランクトンの増殖に対するフェンスの影響について検討した。

前述のように、石手川ダム湖では、フェンスを設置した場合にChl-*a*濃度が地点Hよりも地点Rで低くなる一方、pHが逆に地点Rで高くなるという傾向が見られた (Fig. 7D)。なお、植物プランクトンが生産される際には、それに釣り合った量のCO₂が消費されると仮定されうる。この視点で見ると、Chl-*a*濃度が等しい2つの水体がある場合、pHの高いほうで炭素制限が起こっている可能

性が高い。この現象がフェンス設置時期に生じていると見られる。すなわち、地点Rで、pHが8.10を超えて、かつ、地点Hよりも高くなる傾向があるが、この現象は、フェンス設置によって、その下流で炭素制限が起こる可能性が高くなったことを示すと推定される。フェンス無設置の場合にも地点RのpHは多くの試料で8.10を超え、かつ、地点Hよりも高くなる傾向を示したが、フェンス設置時期と比較すると、地点間の差異が明白でなかった (Fig. 7C)。

既報 (Kagawa and Hirotsu, 1995) において、水温と電気伝導度の鉛直分布の検討の結果、フェンス設置によって、水温の低い河川水が中間流となって、無設置時期よりも深いところに流入すると考えられた。また、後に遊離CO₂の供給源に関連して述べるように、補足調査によって、深水層の遊離CO₂濃度がほとんど常に過飽和であることが認められた。他方、出水時に、フェンスが河川水の押し出し流れを阻止することが、水色の変化によって確認された (高橋ら, 1993)。これらの視点に立つて、地点Rの表面水におけるフェンスによる炭素制限強化の原因を推定すると、① フェンスに制御された流入河川水の密度流が深水層を覆う形でダムサイトまで流れて、遊離CO₂濃度の高い深水層が表面水に混入することが少なくなることと、② 出水時の攪拌による大気からのCO₂供給が少なくなることが考えられる。

なお、既報 (Kagawa et al., 2002) では、地点Rの表面水において、春 (5月) の環境条件から夏季のChl-*a*濃度を予測する下記 (15) の経験式 (Kagawa and Mori, 1998) を用いて、フェンスがある場合に実測値が予測値よりも低下したことによって、フェンス設置が富栄養化対策として有効であると評価した。そこで、本研究で得られたCO₂関連の知見を考慮して、この予測式の生理・生態学的意味を検討した。

$$\log C_s = 0.578 (\text{Mg/K})_5 - 0.44$$

$$(R^2 = 0.77, p < 0.01, n = 7) \quad (15)$$

ただし、 C_s は7, 8, 9月のChl-*a*濃度の平均値 (mg m^{-3})、 $(\text{Mg/K})_5$ は5月のMg²⁺とK⁺の濃度 (mol m^{-3}) の比を示す。式 (15) は冷夏 (1993) と異常渇水 (1994) の年を除いて、フェンスの無い7年 (1984 - 1988, 1992, 1995) のデータから作成された。

これらの7年では、log C_s に先立って、5月のChl-*a*濃度の対数が $(\text{Mg/K})_5$ と有意な正の関係を示した ($R^2 = 0.58, p < 0.05$)。また、 $(\text{Mg/K})_5$ を構成する1/KがΔDOと有意な正の関係を示した ($R^2 = 0.68, p < 0.05$)。MgはΔDOと有意な関係を示さなかった。また、pH環境につい

ては8.10を超えていた。

DIC濃度についての当該年のデータが1995年以外は欠けているので、参考として、本研究におけるフェンス無設置、 $\text{pH} > 8.10$ の条件にあてはまる22試料を見ると、 Mg^{2+} がDICと有意な正の関係を示している ($R^2 = 0.61, p < 0.001$)。このことを考慮すると、式 (15) の $(\text{Mg}/\text{K})_5$ 中で Mg が5月のDIC濃度を反映している可能性が高い。すなわち、 $(\text{Mg}/\text{K})_5$ が5月の $\text{DIC} \times \Delta\text{DO}$ を反映している可能性が高い。DIC $\times \Delta\text{DO}$ については、5月時点での植物プランクトンの増殖の程度を示す ΔDO と、その時点で残存する炭素源の程度を示すDICの積が高いほど、夏季の C_s 濃度が高まることを意味すると見られる。また、フェンス設置の効果は、このような意味をもった C_s 濃度の予測値よりも実測値が低くなることで示される。このことは、フェンスの存在の効果は、 CO_2 の供給が予想より減少することに起因することを示唆している。この示唆は予測式を用いないでフェンスの効果を推定した本研究の結論と一致する。

なお、予測式が含む生理・生態学的内容については、このような CO_2 の供給と利用の反映に加えて、 Mg^{2+} 添加による植物プランクトンの増殖速度の増大 (Kagawa and Mori, 1998) が関係している可能性も残されているので、今後さらに検討する必要がある。

遊離 CO_2 の供給源と従属栄養性

前述のように、20年間の研究期間中、石手川ダム湖の表面水の pH は、概ね循環期に低下し、成層期に高まるという季節的な変動をしながら、遊離 CO_2 濃度が大気と平衡になる pH 8.1に、しだいに収斂するという傾向を示した。この現象は、循環期に供給された過剰な CO_2 が成層期に植物プランクトンに利用されたこと、ならびに、経年的に見ると、表面水への CO_2 供給量が減少していったことを反映すると推定された。

この CO_2 の供給量の変動に関連して、補足的に、1999年から3年間、地点Rの湖底上1 m、全水深の1/2の深さ、水面下10 mの3水深で遊離 CO_2 濃度を測定したところ、遊離 CO_2 濃度がほとんど常に過飽和であるとともに、湖底近くで成層期に増大して、湖水の循環とともに減少することが認められた。すなわち、湖水が全循環する直前に、湖底近くに CO_2 が集積した後、全循環によって表面水に供給され、光合成による利用が可能になったと考えられる。また、本ダム湖では、2月と8月に地点Rの底泥を約9 cm厚で採取して、各種の分析を行ってきた (Kagawa et al., 2000; Kagawa and Hirotsu, 2006)。その

過程で、1983年2月から2002年8月までの40試料について、1983年2月をNo. 1とする一連番号を付したのち、有機物含量の指標としての強熱減量 (IL) との相関を検討したところ、有意な負の関係が認められた ($R^2 = 0.22, p < 0.01$)。すなわち、微生物分解によって CO_2 を供給すると見られる有機物が経年的に減少した。この事実は、 CO_2 供給量が経年的に弱まったことを示唆している。なお、40底泥試料のILは、乾土あたり8.9–14.0%であった。

他方、主要な流入河川の地点Iにおける pH は、本研究期間に6.52から9.20の間で激しく変動した (Table 1)。地点Iにおける pH については、既報 (香川ら, 2011) で、本調査期間を含む1978年から2003年までの長期的変化を検討して、当初の約8.4から1991年の約7.5へと低下した後、約8.1へと漸次上昇したこと、また、この pH 変化が水中の CO_2 ガス分圧に依存することを認めた。 pH 低下については、集水域の樹木や微生物の呼吸によって土壌孔隙中の CO_2 ガス濃度、さらには、地下水中の遊離 CO_2 濃度が上昇したことに起因すると見られた。特に、1991年頃に最低となる pH のV字型の長期的変化には、集水域を広く覆う人工林の林齢が関与すると推定された。他方、 pH 上昇については、地下水が河川に流出後に CO_2 ガスが大気に放出されることや、川底の付着藻類が光合成によって溶存 CO_2 を消費することなどに起因すると見られた。このような、 pH のV字型の長期的変化が地点Gでも見られたので、1980年代については、ダム湖水の経年的 pH 上昇に流入河川水質が寄与したとは言えないが、1990年代については、流入河川水質が寄与した可能性がある。

最後に従属栄養性の観点に立って20世紀末の石手川ダム湖を見ると、10年間の Δ 遊離 CO_2 の平均値が地点R ($n = 120$) で 0.025 mol m^{-3} 、H ($n = 71$) で 0.025 mol m^{-3} で、 ΔDO の平均値、地点Rで $-0.003 \text{ mol m}^{-3}$ 、Hで 0.003 mol m^{-3} と比べて高かった (Table 2)。すなわち、季節変化の繰り返しの中で平均すると、DOについては大気と平衡になったが、 CO_2 については大気に対して過飽和、言い換えると、独立栄養よりも従属栄養が強かった。

なお、本研究期間中、石手川ダム湖では CO_2 供給量が年々減少する傾向を示したが、今後、 CO_2 供給量が増大した場合には、Chl-*a*濃度が増大して、独立栄養性が高まる可能性がある (Schippers et al., 2004)。独立栄養性の増大と水の華の発生は同時に起こりうることであり、炭素源の視点から集水域の環境管理に留意する必要があると見られる。

謝 辞

ダム湖の調査にご便宜をおはかりいただいた，建設省四国地方建設局松山工事事務所石手川管理支所（現在：国土交通省四国地方整備局松山河川国道事務所石手川管理支所）の関係者各位に厚く御礼申し上げます。また，野外調査と化学分析にご協力いただいた，愛媛大学農学部環境分析化学研究室及び大講座制移行後の陸水環境管理学研究室の卒業生に御礼申し上げます。

文 献

- Benson, B. B. and D. Krause, Jr. (1980): The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere. 1. Oxygen. *Limnology and Oceanography*, 25: 662-671.
- Berman-Frank, I., T. Zohary, J. Erez and Z. Dubinsky (1994): CO₂ availability, carbonic anhydrase, and the annual dinoflagellate bloom in Lake Kinneret. *Limnology and Oceanography*, 39: 1822-1834.
- Cole, J. J., N. F. Caraco, G. W. Kling and T. K. Kratz (1994): Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes. *Science*, 265: 1568-1570.
- Cole, J. J., Y. T. Prairie, N. F. Caraco, W. H. McDowell, L. J. Tranvik, R. G. Striegl, C. M. Duarte, P. Kortelainen, J. A. Downing, J. J. Middelburg et al. (2007): Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 10: 171-184.
- Duarte, C. M. and Y. T. Prairie (2005): Prevalence of heterotrophy and atmospheric CO₂ emissions from aquatic ecosystems. *Ecosystems*, 8: 862-870.
- Freiser, H. and Q. Fernando (著) 藤永太一郎・関戸栄一 (訳) (1967): イオン平衡—分析化学における—。化学同人，京都。
- Goldman, J. C., D. B. Porcella, E. J. Middlebrooks and D. F. Toerien (1972): The effect of carbon on algal growth—Its relationship to eutrophication. *Water Research*, 6: 637-679.
- Grasshoff, K (ed.) (1976): *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie, Weinheim.
- Harned, H. S. and S. R. Scholes, Jr. (1941): The ionization constant of HCO₃⁻ from 0 to 50 °. *Journal of the American Chemical Society*, 63: 1706-1709.
- Harned, H. S. and R. Davis, Jr. (1943): The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50 °. *Journal of the American Chemical Society*, 65: 2030-2037.
- Hein, M. (1997): Inorganic carbon limitation of photosynthesis in lake phytoplankton. *Freshwater Biology*, 37: 545-552.
- 香川尚徳・井芹 寧・伊藤猛夫 (1984): *Peridinium* 赤潮が発生するダム湖上流端の環境—石手川ダム湖の場合—。水質汚濁研究, 7: 375-383.
- Kagawa, H., M. Togashi and Z. Kawabata (1988): Comparison of P, Ca and Mg contents of phytoplankton between the heads of two river reservoirs with different phosphorus loading. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie, Verhandlungen*, 23: 1022-1027.
- Kagawa, H. (1989): Proposals for inhibiting abundant phytoplankton growth at the head of a river reservoir. *Regulated Rivers: Research & Management*, 3: 123-132.
- Kagawa, H. (1992): Effects of diversion on the chemistry of a stream in Japan. *Regulated Rivers: Research & Management*, 7: 291-302.
- Kagawa, H. and H. Hirotani (1995): Predicting the summer chlorophyll *a* concentration in a reservoir based on the environmental conditions of the preceding spring. *Hydrobiologia*, 310: 59-70.
- Kagawa, H. and M. Mori (1998): Mg/K ratio as a controlling factor of chlorophyll *a* concentration in a phosphorus deficient reservoir. *International Review of Hydrobiology*, 83, Special Issue, Proceedings of the 3rd International Conference on Reservoir Limnology and Water Quality: 327-330.
- Kagawa, H., Y. Fukuroda and H. Hirotani (2000): Nutritive elements in sediment in relation to chlorophyll concentration in the epilimnion of a reservoir. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie, Verhandlungen*, 27: 2198-2202.
- Kagawa, H., H. Hirotani and M. Mori (2002): Effects of plastic-coated sheet fences crossing the upper end of a reservoir on summer lake chlorophyll *a* concentration. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie, Verhandlungen*, 28: 866-871.
- Kagawa, H. and H. Hirotani (2006): Chlorophyll sedimentation in a deep reservoir in Japan. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie, Verhandlungen*, 29: 1573-1577.
- 香川尚徳・尾本龍一・芦刈美都・森 雅佳・広谷博史 (2011): 中程度に耐酸性の褐色森林土壌から流出する河川で酸性雨が水質に及ぼす長期的影響：石手川の場合

- 合. 陸水学雑誌, 72: 19-40.
- 建設省四国地方建設局松山工事事務所 (編) (1993): 石手川ダム完成20周年記念誌, 石手川ダムのあゆみ, 建設省四国地方建設局松山工事事務所.
- King, D. L. (1970): The role of carbon in eutrophication. *Journal Water Pollution Control Federation*, 42: 2035-2051.
- 厚生省環境衛生局水道環境部 (監修), 日本水道協会 (編) (1978, 1993): 上水試験方法, 1978, 1993年版. 日本水道協会, 東京.
- Loewenthal, R. E. and G. v. R. Marais (1976): *Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory & Application*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.
- Lorenzen, C. J. (1967): Determination of chlorophyll and phaeo-pigments: spectrophotometric equations. *Limnology and Oceanography*, 12: 343-346.
- Maberly, S. C. and D. H. N. Spence (1983): Photosynthetic inorganic carbon use by freshwater plants. *Journal of Ecology*, 71: 705-724.
- Maberly, S. C. (1996): Diel, episodic and seasonal changes in pH and concentrations of inorganic carbon in a productive lake. *Freshwater Biology*, 35: 579-598.
- 森 雅佳・香川尚徳 (1999): 河川の溶存酸素濃度を変動させる環境要因—石手川の場合—. 陸水学雑誌, 60: 335-345.
- 日本分析化学会北海道支部 (編) (1971): 新版 水の分析. 化学同人, 京都.
- Pacheco, F. S., F. Roland and J. A. Downing (2013): Eutrophication reverses whole-lake carbon budgets. *Inland Waters*, 4: 41-48.
- Schippers, P., M. Lüring and M. Scheffer (2004): Increase of atmospheric CO₂ promotes phytoplankton productivity. *Ecology Letters*, 7: 446-451.
- Solomon, S., D. Qin, M. Manning, M. Marquis, K. Averyt, M. M. B. Tignor, H. L. Miller, Jr. and Z. Chen (eds.) (2007): *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (著) 安部喜也・半谷高久 (訳) (1974): 一般水質化学, 上. 共立出版, 東京.
- 高橋徹馬・奥村 勉・増田 稔・柴田治信 (1993): 石手川ダム湖における赤潮抑制対策について. *ダム技術*, 80: 34-44.
- Tranvik, L. J., J. A. Downing, J. B. Cotner, S. A. Loiselle, R. G. Striegl, T. J. Ballatore, P. Dillon, K. Finlay, K. Fortino, L. B. Knoll et al. (2009): Lakes and reservoirs as regulators of carbon cycling and climate. *Limnology and Oceanography*, 54: 2298-2314.
- Verschoor, A. M., M. A. Van Dijk, J. Huisman and E. Van Donk (2013): Elevated CO₂ concentrations affect the elemental stoichiometry and species composition of an experimental phytoplankton community. *Freshwater Biology*, 58: 597-611.