原 著

富栄養化した汽水湖沼における高水温

・貧酸素時の堆積物からの溶存有機態

リン (DOP) とリン酸の溶出

神谷 宏・石飛 裕・井上徹教・中村由行・山室真澄

摘 要

富栄養化した汽水湖である宍道湖において、湖底堆積物からのリンフラックスを連続培養式の実験装置を用いて高水温・貧酸素条件下で測定した。その結果、高い溶存有機態リン (DOP) フラックスが測定され、実験初期にはこのフラックスはリン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) フラックスと同程度の高さをもち、また、DOP フラックスの $\text{PO}_4\text{-P}$ フラックスに対する比率は時間とともに次第に低下することが明らかとなった。同時期に行ったフィールド調査でのリン濃度の時間変化から、堆積物から溶出した DOP は水中において速やかに $\text{PO}_4\text{-P}$ へ分解されていることが確認された。故に DOP の形態で溶出したリンも湖水中の植物プランクトンに再利用されることが明らかとなった。堆積物からの溶出を $\text{PO}_4\text{-P}$ の形態のみで測定することは、その負荷量を過小評価していることが明白となった。

キーワード：溶出、溶存有機態リン、リン酸態リン、宍道湖

はじめに

水中で一次生産された有機物に含まれるリンは堆積物表面へ沈降し、その後微生物分解を受けながら無機化される。そのリンのうちのほとんどはそのまま水中へ回帰する (Martens et al., 1978) が、一部は堆積物内部で無機化され間隙水中へ蓄積される。間隙水中のリン酸態リン ($\text{PO}_4\text{-P}$) は拡散輸送によって堆積物表面方向へ移動するが、その際堆積物表面が酸化されていれば、鉄 (Ⅲ) の水和酸化物 (hydrous ferric oxide: HFO) に吸着される (Krom, 1980)。この吸着メカニズムには、鉄酸化物表面への比較的早い反応及び鉄酸化物の沈殿物等の内部へ拡散により侵入した後吸着する比較的遅い反応の2段階があると言われている (Barrow, 1983)。更にこの鉄酸化物による $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着反応は、間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度に影響される可逆的な反応であり (Sundby et al., 1992; Slomp et al., 1998)、この吸着反応が堆積物-水間のリン交換を制御していると考えられている (Slomp et al., 1998)。ただし、実際にこの吸着反応が堆積物からのリンの溶出にどの程度関わっているのかの報告はない。

堆積物からの $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出に影響する因子については、堆積物内部における反応や吸着過程のほか、直上水の溶存酸素濃度、水温、流動等との関係が指摘されている。貧酸素条件下での溶出速度と溶存酸素濃度との関係については Ishikawa and Nishimura (1989) による手賀沼での実験及びそれから求めた理論式や宍道湖での報告 (中村ら, 1996a) 等があり、それらの結果から、貧酸素下における $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度と溶存酸素濃度との間には1次の関係が見出されている (小林, 1991)。貧酸素条件下で $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度と溶存酸素濃度との間に1次の関係が成立するのは、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の吸着相手である鉄イオンの酸化還元反応が貧酸素下において1次の関係が成立するためであると考えられている (小林, 1991)。また、マンガンイオンが $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出に関与している可能性も指摘されている (Kawashima, 1986; 神谷ら, 1996)。更に、中村ら (1996a) によって堆積物直上水の流動によって $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出速度が増加することも指摘されている。

$\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出に関する研究は以上のように進んできているが、堆積物からのリンの回帰による内部負荷を把握するためには $\text{PO}_4\text{-P}$ 以外のリンも含めて考える必要が

ある。堆積物の間隙水中には $\text{PO}_4\text{-P}$ 以外に溶存有機態リン (DOP) の存在量も大きい (河合ら, 1981; 清木ら, 1990)。湖水中でも DOP の存在割合は大きく、宍道湖湖水の場合、季節的な変動はあるが、全リン (TP: $\text{DOP} + \text{PO}_4\text{-P}$) に対する DOP の存在比は 20 ~ 40% と高い (神谷ら, 1994)。 $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出が堆積物からの拡散輸送であれば、DOP も同様に溶出している可能性がある。

貧酸素下での湖底堆積物からの $\text{PO}_4\text{-P}$ フラックスに関しては、特に現場環境に近づけるために用いた連続培養型の室内実験装置で、堆積物採取から約1日後の実験結果を報告した (神谷ら, 1996)。今回は、その報告の実験と同時にに行った実験結果及びその後に行った追加実験での結果を用いて、

- 1) 堆積物から DOP の形態で溶出するリンが存在するか。
- 2) 直上水の溶存酸素濃度が低下した場合、堆積物表面で鉄等の金属酸化物に吸着していた $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出によりフラックスが増大するか。
- 3) DOP の形態で溶出した場合、水中でその後どのようなのか。

を明らかにした。

水域及び実験方法

水域

宍道湖は東西約16 km、南北約6 km、湖面積約80 km²、平均水深約4.5 m の浅い汽水湖である。塩分供給はそのほとんどが下流に位置する中海から大橋川を経由して行われる (Fig. 1)。中海から宍道湖への塩分供給は、地形や気象等に影響されており、小潮時や日本海を低気圧が通過する時に発生しているといわれている (Ishitobi et al., 1993)。宍道湖へ流入した中海の高塩分水は、その重さのため潜り込む形で宍道湖へ侵入し、湖底上で滞留し、成層化する。夏季においては、水温及び生物活性が高いため、塩分成層が発生した場合、成層内部は貧酸素化しやすく、また栄養塩濃度が著しく上昇する (神谷ら, 1996)。成層内部には $\text{PO}_4\text{-P}$ とアンモニア態窒素 ($\text{NH}_4\text{-N}$) とが蓄積するが、 $\text{PO}_4\text{-P}$ については、そのほとんどが堆積物からの溶出であるが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ については堆積物からの溶出よりも成層内部での有機物の分解等による再生産の寄与の方が大きいことが示されている (神谷ら, 1996)。

Fig. 1. Location of study area and sampling point. Lower figure shows a longitudinal cross-section.

サンプルの採取方法

サンプルの採取地点は宍道湖湖心観測所 (建設省出雲工事事務所管理) から約100 m 東側 (水深約5.7 m, Fig. 1) を選んだ。現場では観測機器による鉛直測定、バンドーン採水器を用いた水深1 m ほどの採水、堆積物直上水及び堆積物間隙水分析用のアクリルパイプによる採取及びフラックス測定用のコアサンプルの採取を行った。これらの方法の詳細については前報 (神谷ら, 1996) を参照されたい。

堆積物間隙水分析用 (内径4.05 cm) のコアサンプルは、1994年8月6日9時及び11月19日9時に1本 (これを実験開始前の堆積物間隙水の値とした) ずつ採取した。フラックス測定用のコアサンプル (8月及び11月、内径それぞれ10, 8.5 cm) は、8月 (実験1, 2用) がスクーバ潜水で、11月 (実験3, 4用) が船上からアクリル管を差込む方法で4本ずつ採取した。観測機器による現場測定及びバンドーン採水器を用いた採水は、8月6, 15, 21, 25, 29日、11月18, 19, 21, 24日に行った。アクリルパイプを用いた堆積物直上水の採取は、8月21, 25, 29日に行った。

堆積物直上水及びコア間隙水分析試料の作成方法

堆積物直上水分析用コアサンプルは、採取後ただちに実験室へ持ち帰り、アクリル管内の堆積物を先端にゴム栓を取り付けた棒で下方から押し上げ、アクリル管上部の堆積物直上水を、躍層上部では100 mL (水柱約7.9 cm に相当)、躍層付近から堆積物直上までは50 mL (水柱約3.9 cm に相当) ずつ分取し、その後、塩分躍層より下層の成層部分を採取量にあわせたコンポジットサンプルとし、分析に供した。

8月6日に採取したコアサンプルは、上記の操作の後、残った堆積物をアクリル管の最上部から厚さ1 cm ごとに採取し、遠心分離の後の上澄液を分析に供し、これを溶出実験前の堆積物間隙水濃度とした。また、実験2, 4の終了後、実験に用いた堆積物の間隙水を抽出して分析を行い、これを実験後の堆積物間隙水濃度とした。抽出は洗浄済みのシリンジを用いて行ない、針を堆積物表面から0.5, 1.5, 2.5 cm の位置まで差し込み、何ヶ所かに分けて少しずつゆっくりと採取し、滅菌済の Minisart (pore size 0.45 μm) 及びデイスポーザブルフィルター (pore size 0.2 μm) でろ過して分析用サンプルとした。

フラックス測定方法

フラックスの測定は連続培養型の実験装置を用いて行った (Fig. 2)。この実験装置はバッチ型の実験装置に比べて直上水質の濃度変動を少なくし、かつ、堆積物と直上水との物質の濃度勾配を一定に保つことができるため、現在最もフラックスの測定に適した方法と考えられている (中村ら, 1997; Miller-way and Twilley, 1996)。供給水は現場下層からポンプで汲み上げたものをワットマン GF/C ろ紙でろ過したものを用い、対照として堆積物のかわりにガラスビーズを充填したコアを使用した。

フラックスの計算は下記の計算式を用いた。

$$\text{Flux} = (C_s - C_c) V / A \quad (1)$$

ただし、

C_s : 堆積物が入ったコアから出た水での濃度

C_c : グラスビーズが入ったコアから出た水での濃度

V : 単位時間あたりに堆積物が入ったコアに供給された水の量

A : コアの中の堆積物の表面積

実験1はコア採取から24時間経過した8月7日9時に採水を開始し、実験水温は現場の水温29 $^{\circ}\text{C}$ に設定した。実験1終了後、実験装置等をそのままにし、溶存酸素条件を変更して実験2を8月9日10時から開始した。サンプルは4本採取して実験を行ったが、この内1本については堆積物の炭素・窒素・リンの含有量が3本よりも明らかに低いことがわかったため、後の解析には用いなかった (神谷ら, 1996)。

秋季に行った実験3, 4に関しては、コア採取時の水温が15 $^{\circ}\text{C}$ であったため、まずそのままの水温でのフラックスを測定する目的で装置の水温を15 $^{\circ}\text{C}$ に設定して11月22日8時から行った。この実験を実験3とした。実験4は実験3の終了後、水温を29 $^{\circ}\text{C}$ に加温し、実験系の安定を確認した後の11月24日16時から行った。

直上水の滞留時間 (Miller-way and Twilley, 1996)、攪拌速度 (中村ら, 1996a) がリンのフラックスに対して影響することがわかっているため、これらの影響を少なくするため、実験3, 4の直上水の滞留時間と攪拌条件は、実験1, 2にできるだけ同じようになるように設定した。滞留時間は、実験1はコア1, 2, 3がそれぞれ3.1, 1.8, 1.8時間、実験2ではそれぞれ3.1, 4.0, 4.0時間、実験3及び4では4.38 ~ 4.50時間とした。攪拌条件につ

Fig. 2. Schematic diagram of setup used for continuous-flow incubation experiments.

いては具体的な数値では表現できないが、すべての実験で堆積物が巻き上がらず、かつ直上水が均一な水質となるような速度とした。4本のうちの1本は堆積物中の炭素、窒素、リンの含有量の測定を行わなかったので除外し、3本を以降の解析に用いた。溶存酸素濃度（DO）は0～2 mg L⁻¹を再現するよう試みた。このようなDO濃度は、宍道湖の下層で特に夏季しばしば観測される数値である。なお、実験方法の詳細については神谷ら（1996）を参照されたい。

分析方法

PO₄-Pの分析には、アスコルビン酸還元モリブデンブルー法を用い、測定はオートアナライザー（プランルーベ TRAACS-800 SYSTEM）を用いた。TPは試料10 mLにペルオキシ二硫酸カリウム（potassium persulfate）溶液（40 g L⁻¹）2 mLを加えて120℃で30分オートクレーブにかけて分解した後、PO₄-Pと同様にオートアナライザーで測定した。DOPは実験装置への供給水がろ液のため、TPからPO₄-Pを引いたものをDOPとした。PO₄-P及びTP（DOPも含む）の測定精度は、変動係数で表すと、リン濃度が10 µg L⁻¹あたりでは、それぞれ3%、9%程度である。

結 果

実験前後の間隙水

Table 1に実験1、2及び実験3、4の前後に測定した堆積物間隙水の深度別のDOP濃度、PO₄-P濃度及びDOP/PO₄-P比を示す。このうち、8月に行った2回の実験（以下8月の実験とし、11月に行った2回の実験を11月の実験という）後のDOP測定は行っていない。8月の実験前の間隙水はDOP及びPO₄-Pともに濃度が高い。両者の鉛直分布は対照的であり、DOPが深度とともに濃度が低下しているのに対して、PO₄-Pは反対に上昇していた。そのため、DOP/PO₄-P比は、堆積物の表層が高く0.71、2.5 cm層が0.23と低い値であった。8月の実験後の間隙水はPO₄-Pのみ測定を行ったが、鉛直分布は実験前と同じであるが、濃度が1オーダー低下し、リンが溶出したことを伺わせた。なお、宍道湖堆積物のリン含有量は乾燥重量で約0.5 mg g⁻¹との報告があり、間隙水中に対して過剰に存在している（川津ら、1983）。11月の実験前の間隙水は水温が15℃である。DOP及びPO₄-Pの鉛直分布の傾向は8月の実験前の結果と同じく、DOPは深度と共に濃度が低下し、PO₄-Pは深度とともに濃度が上昇しているが、濃度は1オーダー低かった。

Table 1. Concentrations of DOP, PO₄-P and DOP/PO₄-P ratio in the interstitial water before and after experiments. Parenthetical numbers of each experiment show the number of samples. Values of DOP and PO₄-P (n=3) are mean, and parenthetical values are the standard deviation of three samples.

unit	depth cm	DOP µg L ⁻¹	PO ₄ -P µg L ⁻¹	DOP/PO ₄ -P ratio
Experiments in Aug.				
before experiments (n=1)				
Sampling date: 8/6/1994				
	0.5	4600	6500	0.71
	1.5	3400	7100	0.48
	2.5	2500	11000	0.23
after experiments (n=3)				
Sampling date: 8/10/1994				
	0.5	—	680 (640)	—
	1.5	—	1000 (410)	—
	2.5	—	2000 (430)	—
Experiments in Nov.				
before experiments (n=1)				
Sampling date: 11/19/1994				
	0.5	200	170	1.18
	1.5	160	1000	0.16
	2.5	99	1400	0.07
after experiments (n=3)				
Sampling date: 11/25/1994				
	0.5	480 (73)	1100 (92)	0.44
	1.5	780 (130)	1700 (480)	0.46
	2.5	1100 (130)	1900 (370)	0.58

DOP/PO₄-P 比も8月の実験前と同じく、堆積物の上部ほど高く、表層で1.18、2.5 cm 層で0.07であった。11月の実験後の間隙水は、実験前に比べると DOP、PO₄-P とも濃度が上昇した。これは加温により微生物活性が高くなり、リンを含んだ有機物の分解が進んだためと考えられた。DOP は鉛直分布が実験前と反対に下層に行くほど高い結果となり、PO₄-P の鉛直分布は実験前と同じ傾向であった。また、DOP/PO₄-P 比は0.50前後で深度別の差が少なくなった。

フラックス測定結果

各実験の溶存酸素濃度を Figs. 3a ~ d に示す。実験4以外は溶存酸素濃度は時間の経過と共に減少し、実験期間中は定常状態ではなかった。実験3は供給水を窒素ガスでばっ気したにもかかわらず無酸素にはならなかった。

各実験での実験装置から流出する水（対照としたガラスビーズを充填したコアから出る水の濃度を引いたもの）の DOP 及び PO₄-P 濃度の時間変化を Figs. 3e ~ h に示す。実験1では DOP 濃度はバラツキながら推移したが、実験開始直後が若干高いように思われた。コア1の PO₄-P 濃度は時間の経過と共に増加して行き、実験後半ではほぼ定常状態となった。コア2、3も同様であったが濃度の上昇はコア1の半分程度であった。実験2では、コア2及びコア3は実験1の終了後、装置をそのままにして溶存酸素濃度を低下させて行い、コア1は手を加えなかった。その結果、コア2、3の PO₄-P 濃度が、おそらくは溶存酸素の低下の影響と考えられるが、実験1に比べ大きく上昇した。また PO₄-P 濃度は時間とともに低下する傾向を示した。特にコア1は、実験1では最高28.8 µg L⁻¹であったが、実験2の終わりには16.8 µg L⁻¹まで低下した。DOP 濃度は溶存酸素濃度低下の影響を受けず、実験1とほぼ同じ濃度でばらつきながら推移した。実験3は水温15℃で行ったが、DOP 及び PO₄-P 濃度は非常に低かった。実験4はほぼ無酸素状態で実験を行った。DOP 濃度は実験1、2よりも高い値が得られた。DOP、PO₄-P 濃度とも時間とともに増加する傾向があり、期間中定常状態とはならなかった。DOP の測定濃度のうち、コア2の実験開始から6時間後、コア3の18時間後のデータ（それぞれ132.2、96.1 µg L⁻¹）に関しては、PO₄-P の結果やデータの連続性から考えて懸濁物質が混入したと判断し、フラックスの計算には用いなかった。

DOP 及び PO₄-P フラックス (Figs. 3i ~ l) に関しては、実験1では各コアとも PO₄-P フラックスは時間の経過とともに次第に増加していった。DOP フラックスは

時間的な変動（おそらく測定精度も影響している）が大きかったが、若干実験初期が高い傾向を示した。そのため、実験開始6時間後までは DOP フラックスが PO₄-P フラックスよりも高いコアもあったが、10時間以後は PO₄-P フラックスの方が DOP フラックスよりも高くなった。実験2では PO₄-P フラックスはコア1は実験1の最後には20.9 mg m⁻² day⁻¹であったものが、DO 濃度が若干低下したにもかかわらず実験開始時に15.8 mg m⁻² day⁻¹と低下した。DO 濃度を低下させたコア2、3では実験1の最後、それぞれ15.2、14.4 mg m⁻² day⁻¹から実験開始時に22.9、21.6 mg m⁻² day⁻¹と大きく増加した。また3つのコアとも PO₄-P フラックスは時間と共に低下する傾向があった。DOP フラックスに関しては各コアとも実験1よりも低下しており、ばらつきは大きいがほぼ一定であり、PO₄-P に見られた DO 濃度低下の影響（コア2、3）を受けなかった。DO 濃度を低下させるのには、供給用定量ポンプのチューブの径を小さいものに交換し、直上水の滞留時間を大きくさせて DO 消費量を増やすことによって行った。水温15℃で行った実験3ではフラックスが低く、負の値を取ることもあった。このため実験期間の平均フラックスは DOP 及び PO₄-P がそれぞれ3.0、-1.0 mg m⁻² day⁻¹となり、わずかな DOP フラックスが認められた。実験4では DOP フラックスが高く、PO₄-P フラックスと同程度の結果が得られた。いずれのフラックスも時間とともに増加し、定常状態にはならなかった。

フィールド調査結果

8月は表層から水深4 m までの各調査日の水質 (Table 2) は電気伝導度の変動係数が小さく、物理的には鉛直にはほぼ均一の水塊と見なせた。測定結果のうち TP に占める DOP の割合 (DOP/TP 比) は0.17 ~ 0.25の範囲で変動した。一方、成層内部の水質変化 (Table 3) では DOP/TP 比が0.01 ~ 0.04の範囲の変動で、上層に比べると非常に低い結果であった。ただし、8月6、15日についてはサンプル採取を行っていない。

調査を行った平成6年度は、夏季異常渇水となり、宍道湖の塩分濃度も上昇し、9月には植物プランクトンは渦鞭毛藻の *Prorocentrum minimum* が優占しはじめ、そのまま翌年の2月まで最優占種となった。本種は鉛直移動をするため、11月は8月のように鉛直に均一な水塊と見なせなかった。Table 4に11月の各調査日の平均水質を示す。クロロフィル量は19.8 ~ 42.6 µg L⁻¹の範囲で変動し、8月よりもクロロフィル量はかなり高めであっ

August 1994

November 1994

Fig. 3. Temporal change in dissolved oxygen concentration (a ~ d), DOP and phosphate concentration (e ~ h) and flux of DOP and phosphate (i ~ l) in each experiment. DO: Core 1 (○), core 2 (△), core 3 (□), P concentration: core 1 DOP (○), core1 phosphate (●), core 2 DOP (△), core 2 phosphate (▲), core 3 DOP (□), core 3 phosphate (■), P flux: core 1 DOP (○), core 1 phosphate (●), core 2 DOP (△), core 2 phosphate (▲), core 3 DOP (□), core 3 phosphate (■).

Table 2. Changes in concentrations of various water qualities of the surface mixed layer in 1994 (upper: average values of depths 0, 1, 2, 3 and 4 m, lower: coefficient of variation)

Sampling day	8/6	8/15	8/21	8/25	8/29
Conductivity (mS cm ⁻¹ at 25 °C)	14.4	15.8	16.2	16.5	16.5
	0.2	0.6	0.2	0.3	0.2
Chl-a (μg L ⁻¹)	12.0	10.8	7.5	11.7	12.2
	2.1	10.5	5.1	9.2	11.6
TP (μg L ⁻¹)	76	79	64	96	85
	1.1	1.0	1.4	5.9	3.3
DP (μg L ⁻¹)	45	51	44	65	59
	4.2	2.9	1.8	2.4	0.9
PP (μg L ⁻¹)	32	28	21	31	27
	7.0	5.6	3.0	13.4	11.9
DOP (μg L ⁻¹)	19	15	14	16	16
	10.3	2.6	11.6	10.5	7.4
PO ₄ -P (μg L ⁻¹)	26	36	30	49	43
	1.6	4.4	3.3	1.7	3.4
DOP/TP	0.25	0.19	0.21	0.17	0.19

Table 3. Changes in concentrations of various water qualities of bottom water collected with pipe sampler in 1994.

Sampling day	8/21	8/25	8/29
Conductivity (mS cm ⁻¹ at 25 °C)	24.5	22.8	22.0
TP (μg L ⁻¹)	307	284	296
DP (μg L ⁻¹)	281	267	283
PP (μg L ⁻¹)	27	17	14
DOP (μg L ⁻¹)	6	11	2
PO ₄ -P (μg L ⁻¹)	274	256	281
DOP/TP (ratio)	0.02	0.04	0.01
DOP/PO ₄ -P (ratio)	0.02	0.04	0.01

た。反対に TP は8月が64 ~ 96 μg L⁻¹であったのに対し 36 ~ 51 μg L⁻¹と低下した。また、PO₄-P の濃度が8月に比べ極端に低下した。DOP/TP 比は0.21 ~ 0.37の間で変動した。

考 察

堆積物からの DOP の溶出、鉄酸化物に吸着した PO₄-P の溶出、DOP 溶出比率の変化

実験3の結果では、3つのコアの DOP フラックスは平均値、標準偏差、最大値及び最小値がそれぞれ3.0, 2.5, 8.2, -0.72 mg m⁻² day⁻¹であった。フラックスのばらつきは大きい、平均値から見るとわずかな溶出という結果となった。一方、PO₄-P フラックスは平均値、標準偏差、最大値及び最小値それぞれ-1.0, 1.7, 3.9, -3.7 mg m⁻² day⁻¹であり、DOP フラックスの結果と同様にばらつきが大きかったが、平均値から見ると、溶出ではなく吸着がわずかに認められた。PO₄-P フラックスについては、水温15 °Cでは PO₄-P が溶出するのに必要な還元状態が作れなかったことを示している。DOP フラックスに関しては、溶存態の TP と PO₄-P の濃度差から求められるため、分析精度から発生する誤差の可能性があ

る。ここで得られた DOP のわずかな溶出については、実際に溶出したものか、分析方法の持つ正の誤差なのかは判断できなかった。また、これらの結果から、今回用いたフラックス測定方法はおよむね±5 mg m⁻² day⁻¹程度の誤差を持つ方法であることがわかった。よって、本研究で得られた DOP フラックス（特に実験4）はこの誤差以上に高い数値であったため、分析誤差ではないと確認された。故に、貧酸素条件下において、堆積物からは DOP の形態で水中へ回帰するリンのフラックスが存在していることが明らかとなった。

実験2ではコア2, 3の DO 濃度を実験1よりもさらに低下させて行った。この2つのコアの PO₄-P フラックスは15 mg m⁻² day⁻¹前後から22 mg m⁻² day⁻¹前後へ約1.5倍上昇した。この時2つのコアの DOP フラックスは変化がなかった。DO 濃度の低下によって PO₄-P フラックスが増加し、DOP フラックスが変化しなかったことは、PO₄-P の溶出が堆積物内部からの拡散輸送のみではなく、堆積物表層での反応が影響しているためと考えられた。つまり、DO 濃度が減少したため堆積物表面の鉄（小林, 1991）やマンガン等の酸化物の還元が促進され、それらに吸着していた PO₄-P が溶出したものと考えられた。

Table 4. Changes in concentrations of various water qualities in 1994. (The values are averages of depths 0, 1, 2, 3, 4 and 5 m.)

Sampling day	11/18	11/19	11/21	11/24
Conductivity (mS cm ⁻¹ at 25 °C)	14.9	16.0	15.5	15.1
Chl-a (μg L ⁻¹)	22.7	30.1	42.6	19.8
TP (μg L ⁻¹)	36.4	51.2	47.0	33.9
DP (μg L ⁻¹)	15.1	21.8	13.3	12.6
PP (μg L ⁻¹)	21.3	29.3	33.7	21.3
DOP (μg L ⁻¹)	13.3	19.1	10.8	9.3
PO ₄ -P (μg L ⁻¹)	1.8	2.7	2.5	3.3
DOP/TP (ratio)	0.37	0.37	0.23	0.27
DOP/PO ₄ -P (ratio)	7.38	7.07	4.32	2.82

August 1994

November 1994

Fig. 4. Temporal change of DOP/PO₄-P ratio in each experiment.

Figs. 4a ~ cに各実験の DOP/PO₄-P 比の時間変化を示す。実験1では実験開始2時間後、比率が1.10前後（コア2の比率は5.33であるが、分母の PO₄-P 濃度が1.9 μg L⁻¹と非常に低濃度なための計算誤差と判断した）であったものが、時間経過に伴って次第に低下して行き、22時間後には0.32 ~ 0.50となった。ところが、実験1と同じ堆積物を用いて1日経過後に行った実験2では時間変化はあまり見られず、0.12 ~ 0.40（コア1の18時間後のデータを除く）とばらつきながらではあるが低い値で推移した。一方、8月の実験前の間隙水 DOP/PO₄-P 比は、0.5, 1.5, 2.5 cm 層がそれぞれ0.71, 0.48, 0.23と上層ほど高かった。これらの結果から、室内実験では、初めは堆積物上部の DOP/PO₄-P 比の高いものが溶出しているが、その後、時間と共に次第に堆積物内部の比率の低いもの（拡散によって堆積物内部を移動し、堆積物表面へ到達したもの）に変わっていったように見られた。しかし残念ながら8月の実験後は間隙水中の DOP を測定していないため、実験後の溶存態リンの組成がわからない。11月に行った実験4もばらつきは大きい実験初期に1.00前後と高く、次第に低下していく傾向が見られ、終了時には0.76, 0.90となった。11月の実験前の間隙水 DOP/PO₄-P 比は0.5 cm, 1.5 cm, 2.5 cm 層でそれぞれ1.18, 0.16, 0.07で、下側2層の比率は低い。実験後の間隙水 DOP/PO₄-P 比は各層0.50前後となっており、下側2層では実験前より比率が増加している。従って、もし間隙水の組成が実験前と変化せず、次第に深い層の間隙水が溶出したとすれば、実験4の比率低下の時間変化はもっと大きかったはずである。これらの結果から、実験初期にはリンの溶出量の半分は DOP が占めているということと、DOP フラックスの比率は時間とともに

減少するということが明らかとなった。

水中溶出後のDOP

8月の現場生産層（0 ~ 4 m 層）での DOP/TP 比の時間変化は0.16 ~ 0.25で、DOP/PO₄-P 比は0.33 ~ 0.74の間で変動した（Table 2）。堆積物直上の成層内部での DOP/TP 比の時間変化は0.01 ~ 0.04, DOP/PO₄-P 比は0.02 ~ 0.04の間で変動した（Table 3）。これら2つの層を比較すると、堆積物直上の成層内部では生産層に比較して TP 及び PO₄-P に対する DOP の存在割合が明らかに低いという結果となった。一方、室内溶出実験の結果は、溶出する水の DOP/TP 比及び DOP/PO₄-P 比は、高いときがそれぞれ0.50, 1.00前後、低いとき（実験2）が0.10 ~ 0.40, 0.12 ~ 0.40であった。堆積物直上の成層内部での DOP の存在比率が極端に小さく、これらのことから、堆積物からのリンの溶出は PO₄-P 及び DOP の形で溶出するが、溶出後 DOP は成層内部で速やかに PO₄-P に分解されていると考えられた。それゆえ DOP で溶出するリンも生物利用可能なものであることが示された。ここで、生産層で DOP の割合が高いのは、堆積物からの影響ではなく、生産物の分解や生物の代謝によってもたらされたためと考えられた。

リン溶出速度の現場測定値との対比及びリン溶出速度の季節的・時間的変動

前報（神谷ら, 1996）で報告した8月6日から29日にかけて、宍道湖湖心の成層内部の PO₄-P 濃度の経時変化から計算された堆積物からのフラックスは7.2 ~ 30.3 mg m⁻² day⁻¹であった。一方、実験2において溶存酸素濃度を低く設定して行ったコア2, 3で得られた PO₄-P

フラックスの最大値は $24.0 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ 、TP フラックスの最大値は $28.2 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ であった。これらの結果からと、上記のように、現場において堆積物からDOPの形態で溶出したリンが水中ですみやかに $\text{PO}_4\text{-P}$ へ無機化されているならば、現場で得られた堆積物からのフラックスの最大値 $30.3 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ はDOPフラックスも関与した結果であろうと考えられた。現在、堆積物からのリンの負荷量を見積もる場合に、 $\text{PO}_4\text{-P}$ フラックスのみの測定から計算されているものは多い。今後はDOPを含めたTPフラックスを測定し、それを基にリンの負荷量を計算しなければ実際の負荷量を過小評価することになる。

11月に行った実験4で得られた $\text{PO}_4\text{-P}$ 及びDOPフラックスの最大値はそれぞれ 31.6 、 $56.8 \text{ mg m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ で、TPフラックスについては8月に行った実験2のほぼ2倍の値であった。8月に採取したコアは水温が高く、既に嫌気的な環境下でリンが溶出していた可能性がある。また、11月に採取したコアは水温が低く（採取時 15°C ）、堆積物直上水は好気的で堆積物表面の酸化層（ $1 \sim 2 \text{ mm}$ 程度、中村ら、1996b）に十分リンが吸着し蓄積されていたため、このようなフラックスの差が発生したと考えられた。堆積物内部から拡散輸送され、湖水が好気的である場合に、堆積物表層で鉄酸化物に吸着された $\text{PO}_4\text{-P}$ が、湖水の嫌気化に伴って溶出するという堆積物表面での反応を考慮する必要があると言える。

前述したように、堆積物からの $\text{PO}_4\text{-P}$ の溶出には堆積物内部における反応や吸着過程、直上水の溶存酸素濃度、水温、流動等が関与している。さらに従来考慮されていない因子として、堆積物のその時の状況や履歴（堆積物が好気的であった時間の長さなど）があると考えられた。それによって、堆積物からのリンフラックスは、季節的、時間的に大きく変動しているものと考えられた。このことは宍道湖のように不定期に成層化及び貧酸素化が発生するような湖沼において重要で、特に水温が高かつ長期間好気的であった後に急激に底層が貧酸素化した場合には、リンの溶出量は極めて大きくなると考えられる。

湖沼の水質保全を行う上で、堆積物からの負荷量を高精度に予測することは非常に重要なことである。しかし、測定手法は各研究者がそれぞれ個々に開発したものであり、およそ確立されたものとは言いがたく、今後それらの確立・統一が求められる。

今回は貧酸素下で実験を行ったが、DOPは好気分解でも生成し、また $\text{PO}_4\text{-P}$ に見られるような堆積物表面

での吸着機構が考えられないため、好気的な条件下ではDOPの形態でリンが循環している可能性もある。

謝 辞

本研究を行うにあたり、採水、分析等御協力をいただいた島根県衛生公害研究所水質科並びに九州大学工学部水工土木学科の皆様に御礼申し上げます。

文 献

- Barrow, N. J. (1983): A mechanistic model for describing the sorption and desorption of phosphate by soil. *Journal of Soil Science*, 34: 733-750
- Ishikawa, M. and H. Nishimura (1989): Mathematical model of phosphate release rate from sediments considering the effect of dissolved oxygen in overlying water. *Water Research*, 23: 351-359.
- Ishitobi, Y., H. Kamiya and H. Itogawa (1993): Tidal, meteorological and hydrological effects on the water level variation in a lagoon, Lake Shinji. *Japanese Journal of Limnology*, 54: 69-79.
- 神谷 宏・神門利之・和久利浩幸・嘉藤健二・芦矢亮・石飛 裕 (1994): 宍道湖・中海水質調査結果について（平成6年度）。島根県衛生公害研究所報, 36: 101-103.
- 神谷 宏・石飛 裕・井上徹教・中村由行・山室真澄 (1996): 夏季の宍道湖の底層水に蓄積する栄養塩の起源。陸水学雑誌, 57: 313-326.
- 河合崇欣・大槻 晃・相崎守弘・西川雅高 (1981): 高浜入における底泥間隙水の組成変動からみたリンの可溶化について。国立公害研究所研究報告, 22: 23-43.
- Kawashima, M., Y. Tainaka, T. Hori, M. Koyama and T. Takamatsu (1986): Phosphate adsorption onto hydrous manganese (IV) oxide in the presence of divalent cations. *Water Research*, 20: 471-475.
- 川津充夫・林喬一郎・安田幸伸・石飛 裕・神谷 宏 (1983): 湖底泥からの栄養塩等の溶出について（第1報）。島根県衛生公害研究所報, 25: 36-43.
- 小林節子・西村 肇 (1991): 鉄の酸化、水酸化、吸着過程からみた底質からのリンの溶出機構。水質汚濁研究, 14: 253-260.
- Krom, M. D. and R. A. Berner (1980): Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 25: 797-806.
- Martens, C. S., R. A. Berner and J. K. Rosenfeld (1978): Interstitial water chemistry of anoxic Long Island Sound sediments. 2. Nutrient regeneration and phosphate removal. *Limnology and Oceanography*, 23: 605-617.
- Miller-way, T. and R. R. Twilley (1996): Theory and operation of continuous flow systems for the study

- of benthic-pelagic coupling. *Marine Ecology Progress Series*, 140: 257-269.
- 中村由行・井上徹教・山室真澄・神谷 宏・石飛 裕 (1996a): 未攪乱底泥コアを用いた連続培養系での酸素消費・溶出実験. *海岸工学論文集*, 43: 1091-1095.
- 中村由行・井上徹教・Fatos Kerciku (1996b): 微小酸素電極を用いた濃度境界層の微細構造の把握. *海岸工学論文集*, 43: 1081-1085.
- 中村由行・井上徹教・小松利光・柳町武志・Fatos Kerciku・山室真澄・神谷 宏・石飛 裕・左山幹雄・前田広人 (1997): 栄養塩の溶出及び SOD に関する室内実験法の提案. *水工学論文集*, 41: 433-438.
- 清木 徹・伊澤博文・伊達悦二 (1990): 広島湾の底泥および間隙水における窒素, リンの分布特性. *用水と廃水*, 32: 377-385.
- Slomp, C. P., J. F. P. Malschaert, and W. Raaphorst (1998): The role of adsorption in sediment-water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments. *Limnology and Oceanography*, 43: 832-846.
- Sundby, B., C. Gobeil, N. Silverberg and A. Mucci (1992): The phosphorus cycle in coastal marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 37: 1129-1145.

神谷 宏: 〒685-0015 島根県隠岐郡西郷町大字港町,
西郷健康福祉センター

石飛 裕: 〒690-0122 松江市西浜佐陀町582-1, 島根県
保健環境科学研究所

井上徹教: 〒812-0053 福岡市東区箱崎6-10-1, 九州大学
大学院工学研究科

中村由行: 〒239-0826 神奈川県横須賀市長瀬3-1-1, 運
輸省港湾技術研究所

山室真澄: 〒305-8567 つくば市東1-1-3, 地質調査所

(受付: 2000年3月16日, 受理: 2000年9月6日)

[Original article]

Effluxes of dissolved organic phosphorus (DOP) and phosphate from the sediment to the overlying water at high temperature and low dissolved oxygen concentration conditions in an eutrophic brackish lake

Hiroshi KAMIYA¹⁾, Yu ISHITOBI²⁾, Tetsunori INOUE³⁾,
Yoshiyuki NAKAMURA⁴⁾ and Masumi YAMAMURO⁵⁾

¹⁾ Saigo Health and Welfare Center, Minato-machi, Saigo-cho, Oki, Shimane, 685-0015, Japan

²⁾ Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science,
582-1, Nishihamasada, Matue, Shimane, 690-0122, Japan

³⁾ Department of Maritime Systems Engineering, Kyushu University,
6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka, 812-0053, Japan

⁴⁾ Port and Harbour Research Institute, Ministry of Transport,
3-1-1, Nagase, Yokosuka, Kanagawa, 239-0826, Japan

⁵⁾ Geological Survey of Japan, 1-1-3, Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8567, Japan

Abstract

The phosphorus flux from the sediment to the overlying water was measured at high temperature and low dissolved oxygen concentration conditions in an eutrophic estuarine lagoon, Lake Shinji, using a continuous flow incubator with filtered bottom water and intact sediments. A high flux of dissolved organic phosphorus (DOP) was observed; the flux was almost equal to the phosphate ($\text{PO}_4\text{-P}$) flux at the beginning of our experiments. The ratio of DOP flux to phosphate flux gradually decreased with time. The release flux of phosphate which had been adsorbed onto the metal oxides (e. g. ferric oxide) in the sediment-water interface was increased due to the decrease in dissolved oxygen concentration in the overlying water. Field data of temporal changes in concentrations of phosphorus species showed that DOP released from the sediment had been decomposed to phosphate rapidly in the bottom water. Thus, the DOP released from the sediment will be reused by phytoplankton in the overlying water. It became evident that we had been underestimating the load of phosphorus from the sediment to the overlying water, because we had been only measuring an efflux of one phosphorus species (phosphate) from the sediment.

Key words: efflux from sediment, dissolved organic phosphorus, phosphate, Lake Shinji
E-mail (H. Kamiya): kamiya-hiroshi@pref.shimane.jp