

令和 5 年 10 月 24 日現在

機関番号：15201

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2022

課題番号：18K14262

研究課題名（和文）流入起源の懸濁態リンが湖内水質に与える影響に関する研究

研究課題名（英文）Study on effect of particulate phosphorus of inflow origin on water quality in Lake

研究代表者

江川 美千子 (EGAWA, Michiko)

島根大学・学術研究院環境システム科学系・助手

研究者番号：20565882

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は宍道湖に流入する懸濁粒子及び湖底堆積物中のリンの形態について定量化を行い、特にFe型リン（Fe-P）の変動を明らかにしたものである。湖底については5地点の表層堆積物で、湖心のFe-Pが占める割合は約20%だったのに対し、他の地点は10%程度であった。これは、斐伊川から流入する粘土やシルト分（懸濁粒子）が湖心付近（より遠く）まで輸送されることを示唆している。更に室内実験からFe型リンが湖底からのリンの溶出に寄与することを明らかにした。また、斐伊川中流～最下流、赤川で増水時の懸濁粒子中のリンの形態を調査したところ、どの地点においてもFe-Pの占める割合が高いことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで有効な形態別無機態リンの分画定量法がなかったことから、その懸濁態リンの「流入 沈降堆積 還元反応」を介したリン酸イオンの湖水への回帰メカニズムの詳細は未解明であったが、報告者らが開発した定量法を用い、宍道湖へのリンの流入負荷源として斐伊川から増水時に流入する懸濁態リンの実態を明らかにすることができた。とくに、Fe型リンの占める割合が他の型のリンより高く、また、流量が大きい時に懸濁態有機態リン（POP）濃度が高くなる傾向を示した。これらの知見は、湖底に堆積した後、湖底で生成されるH<sub>2</sub>Sと反応しリン酸を溶離する、一連の生物・化学的なプロセスを解明する上で基礎的な情報となる。

研究成果の概要（英文）：This study investigated the types of phosphorus and particularly the fluctuation of Fe bound phosphorus (Fe-P) in suspended particles and lake sediments entering Lake Shinji. Regarding the lake bottom, the percentage of Fe-P in the surface sediments at five sites was approximately 20% of the lake core, but it was only 10% at the other sites. This suggests that the clay and silt content (suspended particles) entering the lake from the Hii River are transported to the vicinity of the lake center (further away). Furthermore, laboratory investigations demonstrated that Fe-P contributes to phosphorus leaching from the lake bottom. The phosphorus morphology in suspended particles in the middle to lowest reaches of the Hii River and in the Aka River during floods revealed that Fe-P accounted for a large fraction of the particulate phosphorus at all sites.

研究分野：環境化学

キーワード：汽水湖宍道湖 リンの溶出 湖底堆積物 懸濁態リン 斐伊川 硫化水素

## 1. 研究開始当初の背景

閉鎖性の強い汽水湖や内湾において富栄養化による水質汚濁が顕在化して久しい。島根県東部に位置する宍道湖は、日本有数の汽水湖であり最大河川である斐伊川の河川水が直接流入する。そのため流域の汚濁物質を集めやすく、流入後それら懸濁物質の大部分は湖底に堆積する。夏季水温が上昇すると、湖底堆積物中の有機物は微生物によって分解され、湖底付近の貧酸素化が進行するとともに、アンモニア態窒素やリン酸態リンなどの栄養塩が溶出する。溶出した栄養塩は有光層において植物プランクトンを繁殖させ、その遺骸は再び湖底に沈降し堆積する。湖沼では、一般に、このような循環が繰り返される。

宍道湖では時折アオコが発生するが、その要因として、湖底堆積物からのリンの溶出負荷に負うところが大きいとされる。そのリンの外部負荷源として、斐伊川（総流入量の約 8 割を占める）から増水時に流入する懸濁態リン（Fe 型リン、Al 型リン、Ca 型リン及び有機態リン）が考えられるが、これまで有効な「形態別画定量法」がなかったことから、その懸濁態リンの流入→沈降堆積→還元反応、を介したリン酸イオン（ $\text{PO}_4^{3-}$ ）の湖水への回帰メカニズムの詳細は未解明のままである。

## 2. 研究の目的

汽水湖を対象とする調査・研究では、懸濁態リンのうち、硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）と反応するのは Fe 型リンのみと考えられる（Al 型リン、Ca 型リン及び有機態リンは  $\text{H}_2\text{S}$  と反応しない）ことから、特に Fe 型リンに着目すべきと考えている。リンと親和性の高い鉄（Fe）は、環境条件に応じて酸化・還元を繰り返し（ $\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)}$ ）、上層水中の酸化的環境下では、形成した  $\text{Fe(OH)}_3$  への  $\text{PO}_4^{3-}$  の吸着・沈降や  $\text{FePO}_4$  を形成して沈殿する。一方、湖底堆積物中の還元的環境下では、鉄還元細菌により  $\text{Fe(III)}$  が  $\text{Fe(II)}$  に還元される際、 $\text{PO}_4^{3-}$  を一部遊離することが堆積物からの  $\text{PO}_4^{3-}$  の溶出に関係するものと考えられる。また、宍道湖湖底堆積物のように、 $\text{H}_2\text{S}$  の生成を伴う場合には、さらに  $\text{PO}_4^{3-}$  の溶離・溶出の促進が予想される（仮説）ことから、その実態を解明する必要がある。

本研究では、報告者らの形態別無機態リンの定量法<sup>1)</sup>を活用し、湖底堆積物中のどのような形態のリンが湖水に回帰するのか、そのリン起源はどこにあるのか、とくに、斐伊川高流量時の Fe 型リンと流量の関係、淡水から汽水への水質変化（ $\text{H}_2\text{S}$  生成）とリンの溶脱特性との関係、及び懸濁態リンのうち Fe 型リン負荷の重要性を明らかにすることを目的に検討した。

## 3. 研究の方法

淡水から汽水への水質変化とリンの溶脱特性との関係を明らかにするために、宍道湖に流入する斐伊川増水時の懸濁粒子に着目し、中流から下流までの 3 地点と支川赤川 1 地点、及び湖心を中心に宍道湖 3-5 地点（表層堆積物）を対象に各地点の形態別懸濁態リンの存在量やその割合を形態別無機態リンの定量法<sup>1)</sup>を用い解析した。

また、斐伊川下流に地点を絞り、高流量（増水）時の連続調査（雨の降り始めから降り終わりまで）により濁水に含まれる懸濁態リンを形態別に測定し、増水時の形態別リンの変動特性、特に Fe 型リンの特性や流量との関連性の実態を把握し解析を行った。

## 4. 研究成果

### （1）湖底堆積物中の懸濁態リンについて

2018年度（初年度）は、斐伊川水が流入する宍道湖西側、湖心および東側の3地点の表層堆積物でFe型リンの割合は湖心の20%に対し、ほかの地点では10%程度であった。この結果は、①出水時に流入するシルト分は湖心付近まで（より遠く）輸送されること、②底成層の形成・破壊（嫌気・好気）を繰り返すことでFe型リンの割合が変動することを示唆する。また、湖心の底層および堆積物内で硫化水素はほとんど検出されず、底層水のリン酸の濃度が全地点とも低濃度であった。したがって、Fe型リンからの溶出はほとんどなかったものと考えられ、このことがアオコ発生の抑制に寄与したものと推察された。

2019年度は、宍道湖湖底堆積物（表層0-2cm）の調査地点をこれまでの3地点から5地点に増やし、5月から12月までの期間、月1回調査を行ない、また、湖心は深層堆積物(29-30cm)についても併せて実施した。さらに、出水時に斐伊川から宍道湖に流入する各無機態リン濃度や存在割合を明らかにした。湖底からのリンの溶出に影響を及ぼすFe型リンに着目すると、8月から10月にかけて湖底で5-47mgS/L硫化水素が生成・蓄積したことにより宍道湖西端から湖心で11月と12月にFe型リンが10-20μgP/g-dryほど減少した。また、10月は調査前日に降雨量6mm/hが観測されたため、斐伊川から流入した無機態リンのうち、とくにFe型リンの濃度が宍道湖西端で高かった。湖心の表層と深層部では、表層に新生堆積物が蓄積することや宍道湖湖心の堆積速度は約0.3cm/year<sup>2)</sup>であり、このことより深度30cm付近の堆積物はおよそ100年前のものであり長い年月を有して徐々に風化や溶出したため、表層に比べて各無機態リン濃度は減少したと考えられる。さらに、夏季の湖底を再現した室内実験で、還元的環境の進行に付随した硫化水素発生に伴い、溶存態リンの増加及びFe型リンの減少が確認された。一方、Al型リン、Ca型リンの変動は見られなかった（Fig.1）。

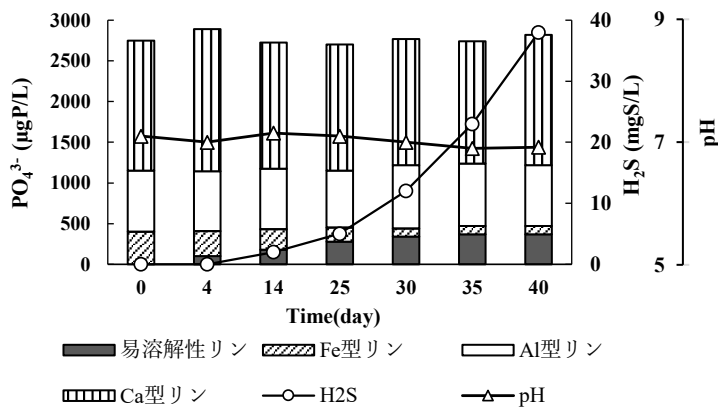


Fig. 1 室内実験による各無機態リン、H<sub>2</sub>S、pHの経日変化

### (2) 斐伊川河床堆積物（シルト、細砂）中の無機態リン含有量

斐伊川から宍道湖に流入するシルト(<75 μm)や細砂(0.14 mm-75 μm)に含まれる無機態リンの実態把握を目的に調査した。その結果、斐伊川下流のシルト中に含まれるFe型リン、Al型リンおよびCa型リンは、それぞれ1g当たり51、55および493μgP/g-dry（細砂は1g当たり11、24および283μgP/g-dry）となり、細砂に比べてシルトの各型の無機態リン含有量が高いことが明らかになった。

### (3) 斐伊川中流～最下流、支川赤川増水時の懸濁態リンの変動

斐伊川中流（三代橋）、下流（神立橋）および最下流（灘橋）、加えて中流に位置する支川の赤川（加茂大橋）について、増水時の懸濁粒子中の各無機態リンの濃度、各々の存在割合を調べた。その結果、2020年度調査では、どの地点においてもFe型リンの割合が高く、2020年6月13日採水時では、三代橋で全体の約36%、神立橋が約56%、灘橋で約60%、加茂大橋（支川）では57%を占めた。また、赤川の斐伊川への影響は、赤川合流前にあたる三代橋で採水した懸濁粒子は神立橋や灘橋に比べて全無機態リン含有量が僅かであるが小さく、赤川のリン寄与は斐伊川に僅かながら影響を及ぼしていることが示唆された（6月13日採水時：三代橋681μgP/g-dry、

加茂大橋 1113  $\mu\text{gP/g-dry}$ , 神立橋 779  $\mu\text{gP/g-dry}$ , 灘橋 986  $\mu\text{gP/g-dry}$ , 7月14日採水時: 三代橋 585  $\mu\text{gP/g-dry}$ , 加茂大橋 831  $\mu\text{gP/g-dry}$ , 神立橋 583  $\mu\text{gP/g-dry}$ , 灘橋 674  $\mu\text{gP/g-dry}$ 。

2021年度においてもFe型リンの含有量及び存在割合が他の型のリンに比べ高い傾向 (Fe型リン割合: 斐伊川下流, 最下流 20-60%, 赤川 35-65%) にあったが, 斐伊川, 赤川ともに流量が大きいときにはFe型リン含有量は低下する傾向を示した。これは, 増水時の掃流力の違いによるものと考えられる。さらに, 流量が大きい時にPOP (懸濁有機態リン) 濃度が高くなる傾向を示した。POPは, 宍道湖に流入したのち無機化し, その一部はFe型リンに移行すると考えられることから注視する必要がある。

#### (4) 連続調査による斐伊川下流 (神立橋) での高増水時における懸濁態リンの変動

2022年7月18日-7月20日, 8月16日-8月19日, 8月31日-9月2日, 9月19日-9月21日の計4回, 一定時間ごとの濁水を採水し調査を行った。4回での調査でFe型リンと流量について, いずれの調査においても流量ピークまでとピーク以降で正の相関性を示した。ただし, 1回目と2回目の調査では流量のピークが2回観測されたが, 1回目のピークまでとそれ以降に分けて解析した。それによると, 流量の最も大きかった1回目の調査 (最大流量: 444.3  $\text{m}^3/\text{s}$ ) では, 流量のピーク以降のFe型リン濃度の急激な減少, 並びに傾きがピークまでのそれに比べかなり小さくなっている (1/3程度) ことが分かる。これは, 流量が大きい時のFe型リン濃度は, 流量のピーク時まで流量の上昇とともに増加するが, ピーク以降には流量の下降と共に一気に減少し, その後は徐々に減少する, ことを示す (Fig.2)。一方, 流量の最も小さかった3回目の調査 (最大流量: 97.8  $\text{m}^3/\text{s}$ ) では, 流量のピーク以降のFe型リン濃度の増加, 並びにピーク以降の方がピークまでより傾きの値が2倍ほど大きくなっていることが分かる。これはピークを過ぎてもしばらくFe型リン濃度が高いまま維持されるが, その後急激に減少することを示している (Fig.3)。この結果は, 流量の変動が小さく最大流量 (97.8  $\text{m}^3/\text{s}$ ) も低かったため, Fe型リンを多く含む懸濁粒子は, 流量のピークまでに一気に大量に流下するのではなく, ピークを過ぎても緩やかに流されるが, その後, 流量の低下とともに一気に沈降したことを示唆する。また, 2回目と4回目の調査では, ピークまでとピーク以降の傾きの値に大きな差異はなかった。これは調査開始から徐々にFe型リン濃度が高くなり流量のピークで最大, 流量の低下とともにFe型リン濃度が減少していることを意味する。

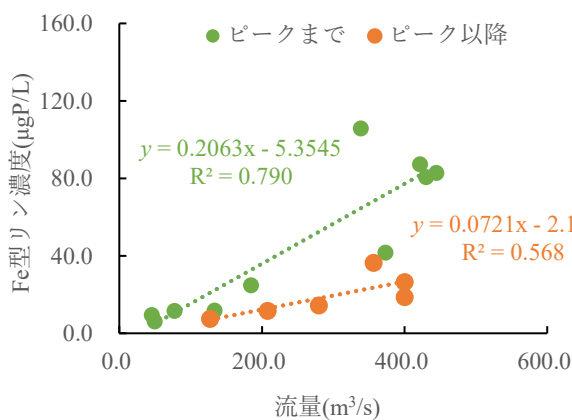


Fig. 2 Fe型リン濃度と流量の関係  
(1回目調査: 2022年7月18日-7月20日採水)

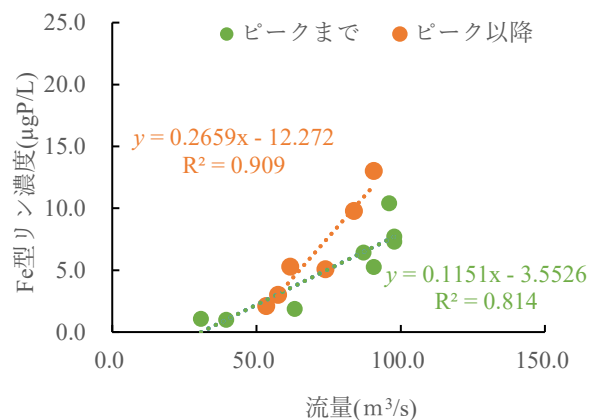


Fig. 3 Fe型リン濃度と流量の関係  
(3回目調査: 2022年8月31日-9月2日採水)

## (5) まとめ

湖底堆積物中の懸濁態リンは、増水時に流入するシルト分は湖心付近まで（より遠く）輸送されること、底成層の形成・破壊（嫌気・好気）を繰り返すことで Fe 型リンの割合が変動することがわかった。さらに、夏季の湖底を再現した室内実験により還元的環境の進行に付随した硫化水素発生に伴い、溶存態リンの増加及び Fe 型リンの減少が確認され、汽水湖の湖底堆積物からのリンの溶出機構の解明に資するものと考えられる。

また、河床堆積物中のシルトは細砂に比べ Fe 型リンの占める割合が高くなる傾向にあった。さらに、斐伊川中流-最下流、支川の赤川流域での増水時の懸濁態リンはどの地点においても Fe 型リンの占める割合が高く、流量が大きい時に POP 濃度が高くなる傾向を示した。POP は、宍道湖に流入したのち無機化し、その一部は Fe 型リンに移行すると考えられる。斐伊川下流（神立橋）の高増水時での Fe 型リンと流量について、流量が大きい時の Fe 型リン濃度は、流量のピーク時まで流量の上昇と共に増加するが、ピーク以降には流量の下降と共に一気に減少、その後徐々に減少した。一方、流量が小さい時は流量ピークを過ぎてもしばらく Fe 型リン濃度が高いまま維持され、その後急激に減少することがわかった。これは Fe 型リンを多く含む懸濁粒子は流量のピークまでに一気に流下するのではなく、ピークを過ぎても緩やかに流下し、その後、流量の低下により一気に沈降することを示唆するものである。加えて、各無機態リン、とくに Fe 型リンは流量増加のほうが流量減少期よりも濃度や占める割合も高くなり、増水前半にリン流出が大きくなることが推察された。

しかしながら、新型コロナの影響により、研究期間内に湖底の調査が継続的に行えず、特に夏季のデータが少なく、新たなリン循環モデルの構築までには至らなかった。

## <参考文献>

- 1) 江川美千子, 管原庄吾, 清家泰: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*) ,**66**, 495 (2017).
- 2) 金井豊, 井内美郎, 山室真澄, 徳岡隆夫: 地球化学, **32**, 7185 (1997).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 江川美千子	4. 巻 96
2. 論文標題 湖底堆積物中無機態リンの連続分画定量に関する研究	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 PHOSPHORUS LETTER	6. 最初と最後の頁 8-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 早川隼也, 江川美千子, 菅原庄吾, 朴紫暎, 清家泰
2. 発表標題 斐伊川流入起源の懸濁態リンが宍道湖の湖水に与える影響
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西澤瑠、江川美千子、菅原庄吾、清家泰
2. 発表標題 斐伊川河床堆積物中無機態リンの分画定量に関する研究
3. 学会等名 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西澤瑠、江川美千子、菅原庄吾、清家泰
2. 発表標題 湖底堆積物中無機態リンの分画定量に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会有機微量分析研究懇談会合同シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 江川美千子、管原庄吾、清家泰
2. 発表標題 宍道湖湖底堆積物中無機態リンの分画定量に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺澤開都、江川美千子、山崎健太、管原庄吾、清家泰
2. 発表標題 湖底堆積物中Fe型リンが湖水に及ぼす影響
3. 学会等名 日本分析化学会中国四国支部分析化学若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西澤瑠、江川美千子、寺澤開都、管原庄吾、清家泰
2. 発表標題 斐伊川河床堆積物におけるリンの分画定量
3. 学会等名 日本分析化学会中国四国支部分析化学若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 江川美千子、管原庄吾、清家泰
2. 発表標題 硫化水素共存下におけるリン酸イオンの定量に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺澤開都, 江川美千子, 山崎健太, 管原庄吾, 清家泰
2. 発表標題 湖底堆積物中の無機態リンの連続分画定量法に関する研究
3. 学会等名 日本分析化学会第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 江川美千子, 寺澤開人, 管原庄吾, 清家泰
2. 発表標題 硫化ナトリウム溶液を用いる湖底堆積物中無機態リンの連続分画抽出/吸光光度法
3. 学会等名 第21回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------