

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月11日現在

機関番号：82101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2013

課題番号：23860066

研究課題名（和文） 物理場に応答する浅い湖沼におけるリンの動態の解明とそのモデル化に関する研究

研究課題名（英文） Investigation of phosphorus behavior and modelling in a shallow eutrophic lake : effects of physical condition

研究代表者

篠原 隆一郎 (SHINOHARA RYUICHIRO)

独立行政法人 国立環境研究所 地域環境研究センター・研究員

研究者番号：00610817

研究成果の概要（和文）：

本研究は、浅い湖沼におけるリンの動態を解明するため、大きく変動すると推察される懸濁粒子や底泥に含まれるリンの形態を観測したものである。リンの形態を分析する手法として、核磁気共鳴装置($^{31}\text{P-NMR}$)を用いる方法を確立した。この新たに開発された手法を用いることで、富栄養化した湖沼である霞ヶ浦の底泥、懸濁粒子中に存在する様々なリンの形態を長期間にわたってモニタリングすることが可能になった。分析を行った結果、懸濁粒子中に含まれているリンの形態と、底泥中に含まれているリンの形態とが大きく異なることが観測された。底泥にはオルトリン酸の割合が約80%程度あったが、懸濁粒子には生物によって合成されたリンが多いことが明らかになった。また、霞ヶ浦においては風による底泥の巻き上がりによって懸濁粒子濃度に影響を与えることが示された。

研究成果の概要（英文）：

The objective of this study is to clarify phosphorus cycle in shallow, eutrophic Lake Kasumigaura, Japan. We monitored suspended particles and sediment which could widely vary spatially and temporally due to physical factors, such as sediment resuspension and sedimentation. As a new analytical method to analyze phosphorus forms in suspended particles and sediment, a ^{31}P - nuclear magnetic resonance spectroscopy is used. This application makes possible to monitor how phosphorus forms vary in lake water and sediment. We found that suspended particles include quite different phosphorus compounds from sediment.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成23年度	1,400,000	420,000	1,820,000
平成24年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木・水工学

キーワード：リン、湖沼、底泥、懸濁粒子

1. 研究開始当初の背景

リンはすべての生物体にとって必要不可欠な物質であるが、近年再発生し、湖沼におい

て問題視されている *Microcystis* を代表とする植物プランクトンの増殖促進にも重要な役割を果たしている。多くの湖沼において、流

入、流出などのバランスなどを考えると、底泥からの物質の溶出、つまり、底泥から水中へと放出されるリンのフラックスが多いことがこれまで明らかになってきており、さらに、底泥が攪乱され、水中へと供給されるプロセスなどがおそらくはリンの動態に極めて重要であるとこれまで推察されてきた。本研究はこのように重要であると考えられてきたリンの動態について、有機態のリンに着目し、研究を進めたものである。

これまで、水中に溶存している無機態リンが最も生物体に利用されやすいとの知見から、それに着目した研究が行われてきた。例えば浅い湖沼には水中に浮遊している懸濁粒子が多量に存在しているが、それらと水中の溶存性無機態リンとが様々な化学条件下で吸着・放出の関係にあることが報告されてきた。また、底泥からの溶出は、もともとは鉄などの物質とリン酸イオンとの交換に帰着され、底泥内における鉄の還元に伴ってリンが放出されたものであることがこれまでに推察されてきた。しかし、近年になって発達した分析技術を用いて底泥内における物質を計測したところ、生物に由来するはずであるリン化合物(生物由来のリン)が様々な形態で存在し、底泥からのリン溶出に影響することが示されてきた。本研究は、湖沼における懸濁粒子の沈降や、巻き上がりなどの物理条件による、有機態リンの変動を、新規性の高い計測手法を用いて明らかにしようとしたものである。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の通りである：

- (1) 新規性の高い計測手法である、核磁気共鳴装置($^{31}\text{P-NMR}$)を用いたリンの分析手法の確立。
- (2) 沈降・巻き上がり反映されていると推察される底泥・懸濁粒子内に存在するリンの形態分析と、その変動要因の解明。
- (3) 霞ヶ浦における懸濁粒子濃度の変動要因の解明。

3. 研究の方法

本研究ではリンの形態分析方法については、共通して、以下の手順で前処理・定量を行った。

手順1: 用意した底泥サンプルについては乾重量で2~3gを定量し、遠沈管に取る。

手順2: それらのサンプルに NaOH (0.25 mol L^{-1}), EDTA (0.05 mol L^{-1}) を含む溶液を入れ、振盪し、リンを抽出する。

手順3: 遠心分離を行い、抽出液について凍結乾燥を行い、濃縮を行う。抽出液のうち、

1ml程度は別途保存し、抽出液中に含まれているリンの量を定量する。

手順4: 凍結乾燥後の物質を、1.5ml程度の NaOH , D_2O (重水)に溶解させ、核磁気共鳴装置によってリンの形態分析を行う。

観測については、目的(1),(2)については、日本で最も富栄養化した湖である霞ヶ浦の湖心で行い、同時にサンプルを採取した。目的(3)に関しては、国立環境研究所が保有する、臨湖実験施設近くの防波堤にて観測を行った。

目的(1),(2)の、湖心における観測では、直径4cmのアクリルチューブで採取したコアサンプルを、窒素条件下で0-1cm, 1-2cm, 2-4cm, 4-6cm, 6-8 cm, 8-10cm, 10-15cmに層毎に分割し、それぞれについて上に示した前処理を行った。懸濁粒子については、採取したサンプルを GF/F ガラス繊維ろ紙上に捕集し、前処理を行った。

4. 研究成果

(1) 核磁気共鳴装置($^{31}\text{P-NMR}$)を用いたリンの分析手法の確立

研究の方法に示した前処理の後、核磁気共鳴装置を用いて分析を行うと、オルトリン酸、モノエステル結合態リン、ジエステル結合態リン、ピロリン酸、ポリリン酸などに分類される、結合形態別のリン化合物を分析することができた(図1)。

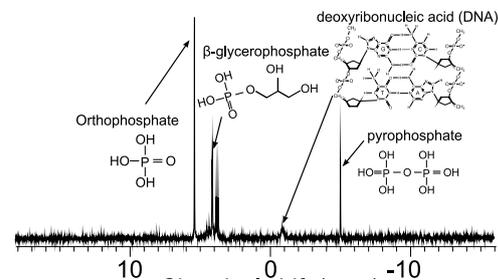


図1: $^{31}\text{P-NMR}$ で分析されたリン化合物

上の一例は霞ヶ浦の懸濁粒子中に存在するリンの形態であるが、モノエステル結合態の中には、リン脂質(phosphatidylcholine)の一部として知られている α -glycerophosphate, β -glycerophosphate,あるいは、RNAの一部が含まれていることが明らかになった。また、これらを定量すると、懸濁粒子中においては、抽出されたリンの約70%が生物由来のリンであることが示された。この分析方法の確立により、湖沼におけるリンの動態のモニタリングを行うことが可能になった。

(2)富栄養化湖沼である霞ヶ浦の、底泥、懸濁粒子中に含まれるリンの形態分析。

霞ヶ浦の湖心(図2)において柱状コアを採取

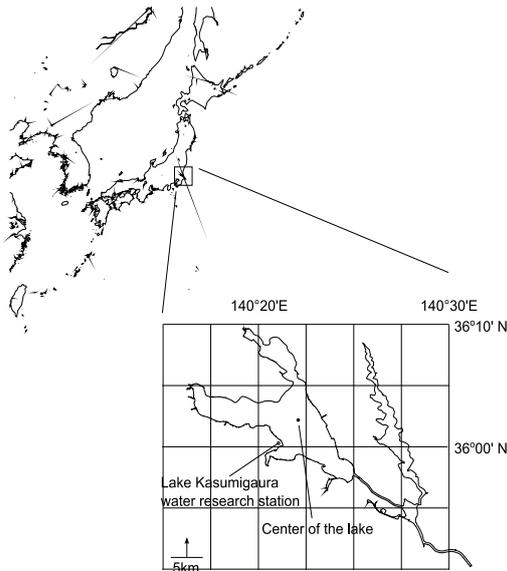


図 2: 霞ヶ浦の地図とサンプリング地点(湖心と臨湖実験施設(Lake Kasumigaura Water Research Station))

し、層別に分けたサンプルについて各形態のリンを定量化した。また、懸濁粒子も捕集し、前処理後にリンの形態を分析した。その結果、底泥中にはオルトリン酸が約 80%以上存在しており、それが底泥の深度方向に増加する傾向があることが明らかになった(図 3)。それに対して生物由来のリンは底泥表層においても約 20%と非常に少ないことが明らかになり、下層に向かって徐々に減少する傾向が明らかになった。懸濁粒子中に含まれるリンは、約 60%が生物によって合成された、生物由来のリンであった。懸濁粒子・底泥に含まれる生物由来のリンの形態組成を見ると、ジエステル結合態リン/モノエステル結合態リン比が懸濁粒子中では約 0.32 であるが、底泥では約 1.05 となっており、その組成が有意に異なっていた。以上のことをまとめると、以下のように結論づけられる：

- ① 懸濁粒子が底泥へと沈降する間に、生物由来のリンは無機化され、底泥中の鉄などに吸着するプロセスによって底泥中のオルトリン酸の濃度が上昇した可能性が高い。
- ② ^{31}P -NMR で検出された生物由来のリンについても、リン脂質に含まれるリンが水中へと放出される、あるいは DNA に含まれるリンが増加するというプロセスにより、生物由来のリンの組成が有意に異なることが観測された。
- ③ 底泥内においては、生物由来のリンが深度方向に減少していることから、これらのリンが底泥中で長い年月をかけて分解していることが推察された。
- ④ 以上のことを考慮し、懸濁粒子が沈降する際に変動するリンの形態変化について概念モデルを構築した(図 4)。

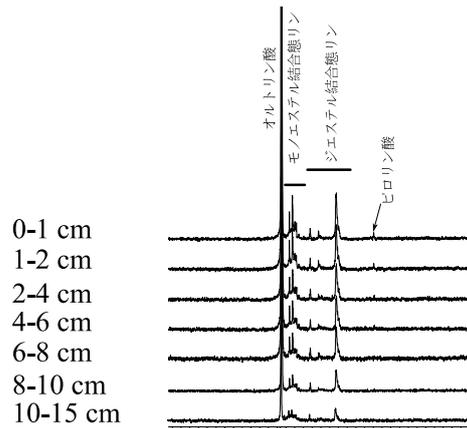


図 3: 霞ヶ浦湖心における底泥柱状コアサンプル中に存在するリンの形態分析結果の例。

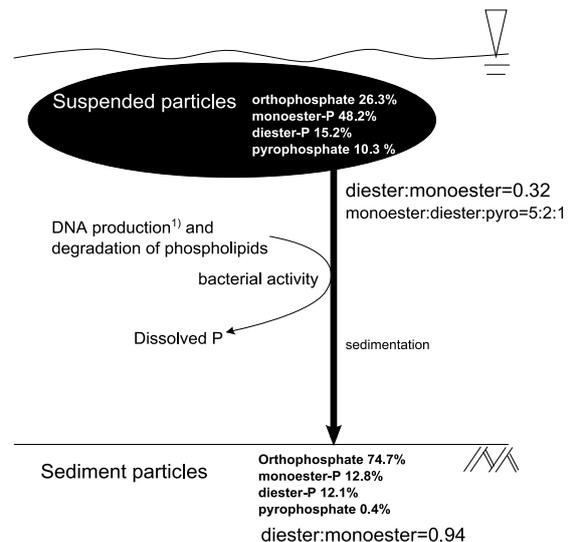


図 4: 霞ヶ浦における懸濁粒子と底泥におけるリンの動態についての概念図。(Shinohara et al. (2012) を一部改編)

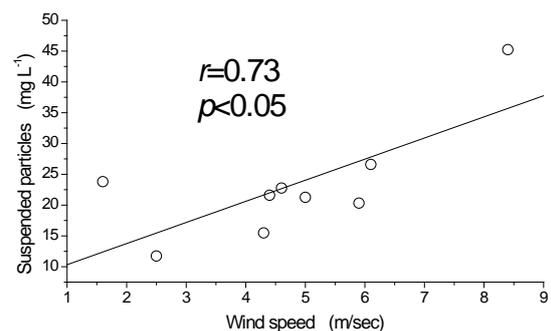


図 5: 霞ヶ浦における風速と懸濁粒子の濃度との相関。

(3) 霞ヶ浦における懸濁粒子濃度の変動要因の解明。

本研究は霞ヶ浦・臨湖実験施設近くの防波堤において、採水を行い、懸濁粒子の濃度の変動を観測したものである。懸濁粒子の濃度は風速と有意な相関がある(図 5)。また、懸濁粒子の強熱減量は、懸濁粒子の濃度と有意な負

相関があった。これらは、底泥からの巻き上がりが霞ヶ浦における懸濁粒子の動態に対して大きく影響を与えていることを示していた。霞ヶ浦に限らず、日本全国の湖沼において、風は日中に強く吹くという日周変動があることが知られている。本研究においても、風が一日単位で変動していることが観測され、底泥の巻き上がりも一日周期で行われていた。本研究では懸濁粒子に含まれるリンの形態変化はモニタリングできなかったが、おそらく底泥中に含まれるリンの形態が懸濁粒子中に含まれるリンに少なからず影響を与えているであろうと推察される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- 1) Shinohara R., Isobe M. (2012) Effects of temperature-induced sea breezes on phosphorus dynamics in a shallow eutrophic lake. *Marine and Freshwater Research*, 63 (2), 119-127
- 2) Shinohara R., Imai A., Kawasaki N., Komatsu K., Kohzu A., Miura S., Sano T., Satou T., Tomioka N. (2012) Biogenic Phosphorus Compounds in Sediment and Suspended Particles in a Shallow Eutrophic Lake: A 31P-Nuclear Magnetic Resonance (31P NMR) Study. *Environmental Science & Technology*, 46 (19), 10572-10578

[学会発表] (計4件)

- 1) Shinohara R., Isobe M. (2011) Effects of sea breezes on phosphorus dynamics in a shallow eutrophic lake. Annual conference of Ecology and Civil Engineering Society
- 2) Shinohara R., Imai A., Kawasaki N., Komatsu K., Kohzu A., Miura S., Sato K., Tomioka N. (2012) Phosphorus compounds of suspended particles and sediment in Lake Kasumigaura —A 31P NMR study. 2012 ASLO Aquatic Sciences Meeting
- 3) 篠原隆一郎, 今井章雄, 川崎伸之, 小松一弘, 高津文人, 三浦真吾, 佐野友春, 佐藤貴之, 富岡典子 (2012) 核磁気共鳴装置を用いた霞ヶ浦の底泥中に含まれるリンの形態分析. 日本陸水学会 77 回大会, 同予稿集, 105
- 4) 篠原隆一郎, 今井章雄, 川崎伸之, 小松一弘, 高津文人, 三浦真吾, 佐野友春, 佐

藤貴之, 富岡典子 (2013) 核磁気共鳴装置(31P-NMR)を用いた霞ヶ浦底泥に存在するリンの形態分析. 第47回日本水環境学会年会, 同予稿集, 110

[図書] (計2件)

- 1) 浅枝隆, 西浩二, 高橋和也, 篠原隆一郎, 寺田一美, 河内香織 (2011) 3.5 海岸域の生態系の特徴と開発の影響. 浅枝隆編著, 生態系の環境, 朝倉書店, 146-153
- 2) Takashi Asaeda and Ryuichiro Shinohara. (2012) Encyclopedia of Lakes and Reservoirs, Ed. By L. Bengtsson, R.W. Herschy, and R.W. Fairbridge, Springer Dordrecht: Japanese Lakes, pp415-420.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://crispus.web.fc2.com/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

篠原隆一郎 (SHINOHARA RYUICHIRO)

独立行政法人 国立環境研究所

地域環境研究センター・研究員

研究者番号: 00610817

(2)研究分担者

(3)連携研究者