

湖におけるリンの分布と循環

Distribution and circulation of phosphorus in lakes

杉山 雅人*・望月 陽人

Masahito SUGIYAMA* and Akihito MOCHIZUKI

京都大学大学院 人間・環境学研究科

Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University

摘 要

湖の多様な物理学・化学・生物学特性を反映して、リンの分布と循環はそれぞれの湖によって大きく異なっている。このため湖をその陸水学的性格から大きく四つ（巨大湖、湖水の成層と鉛直全循環が起こる湖、無酸素深水層が出現する湖、塩湖）に分けて、それぞれにおけるリンの分布と循環の様式を示した。生物生産制限因子としてのリンについて述べ、窒素制限からリン制限へと変わる境界域、許容負荷量の概念、その概念からは捉えきれない琵琶湖の特徴を議論した。リンの内部負荷として重要である堆積物からのリン回帰の機構について論じた。これらの議論によって、湖でのリンの生物地球化学過程について体系的な理解を試みた。

キーワード：生物生産制限因子、分布と循環、湖、リン、リン許容負荷量

Key words：limiting factor for biological production, distribution and circulation, lake, phosphorus, critical loading level for phosphorus

1. はじめに

湖におけるリン(P)の生物地球化学過程は、基本的には海のものと同じである。湖でも海でも流入河川や大気から水域に負荷されたリンは、表層での生物による摂取、溶存態から懸濁態への移行・固化、表層から深層への粒子の沈降、湖底・海底への堆積、によって水域から除去される。これに、表層、深層、堆積物表面などさまざまな水深と場所での生物粒子の分解とそれに伴うリンの再溶解が加わって、巨大湖や外洋でよく見られるリンの鉛直分布、すなわち水深とともに溶存態リン濃度が増加する分布が形成される^{1)~3)}。

しかし、湖と海でリンの分布と循環が全く同じというわけではない。それは、一般に湖は海に比べて生物生産力が高い、陸域からの距離が短く溶存態・懸濁態ともに集水域からのリン負荷の影響が大きい、水深が浅いので堆積物からのリン回帰が水域全体に波及しやすい、富栄養湖や汽水湖の深水層では無酸素水塊の出現に伴い堆積物中の水和鉄酸化物などからリン負荷が起こる、温帯域に位置する湖では、通常、少なくとも年1回は湖水の鉛直全循環が起こり水質が均質化する、ことなどによって^{4)~6)}。そして、これらの特性が湖によってさまざまであるために、水域によって大きく異なるリンの分布と循環が形成される。

本稿では、さまざまな湖におけるリンの分布と循環について具体例に基づいて解説する。また、湖における生物生産の制限因子としてのリンの特徴について述べる。

2. 湖でのリンの化学形態と分析方法

湖水中のリンにはさまざまな形態のものがある。通常、どのような形態のリンがどのようにして分析されているかについて紹介する。

湖水中のリンは大きく溶存態と懸濁態に分けられる。ろ紙を用いて湖水をろ過したとき、ろ液に含まれるものが溶存態リン(DP; Dissolved Phosphorus)、ろ紙上に捕捉されたものが懸濁態リン(PP; Particulate Phosphorus)である。DPとPPの和、すなわち湖水中に存在するリンの全量は全リン(TP; Total Phosphorus)と呼ばれる。

DPとPPの区別には0.1~0.45 μmの孔径のろ紙がよく用いられる。DPとPPはそれぞれ無機態と有機態に分けられ、溶存態無機リン(DIP; Dissolved Inorganic Phosphorus)、溶存態有機リン(DOP; Dissolved Organic Phosphorus)、懸濁態無機リン(PIP; Particulate Inorganic Phosphorus)、懸濁態有機リン(POP; Particulate Organic Phosphorus)と呼ばれる。DIPはさらにリン・モリブデンブルー法^{7), 8)}との反応性に基づいて、溶存態無機反応性リン(DIRP; Dissolved Inorganic Reactive

受付：2015年3月10日、受理：2015年5月8日

* 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町、e-mail: sugiyama.masahito.5s@kyoto-u.ac.jp

Phosphorus)と溶存態無機ポリリン酸(DIPP; Dissolved Inorganic Polyphosphate)に分けられる。これらの分類を示すと図1のようになる。

リン・モリブデンブルー法は、リン・モリブデン酸(H₃PMo₁₂O₄₀)の生成、青色錯体への還元、青色リン・モリブデン酸の吸光光度定量に基づいた、リン酸(H₃PO₄)の代表的測定法である。水中に存在するさまざまな形態のリンのうち、リン・モリブデン酸を形成してこの方法により定量されるのは、主に溶存態リン酸イオンである⁹⁾。したがって、リン・モリブデンブルー法によって直接に湖水を分析するのであれば、水中に溶存するリン酸イオンが選択的に測定される。このため、この方法で定量されたリンをDIRPあるいは溶存態反応性リン(DRP; Dissolved Reactive Phosphorus)、溶存態リン酸(DPO₄)と呼ぶ。リン・モリブデンブルー法だけでなく、リン・モリブデン酸の生成を基礎とする他の方法で定量されたリンにもこの名称が用いられる。

DIPPの測定では⁹⁾、試料に硫酸などを加えて加熱し、ポリリン酸(H₄P₂O₇やH₅P₃O₁₀など)をリン酸に分解する。この試料のリン酸濃度を測定するとDIRPとDIPPの総和であるDIP濃度が求められる。DIP濃度からDIRPの値を差し引くと、DIPP濃度となる。

DOPの測定には、試料にペルオキシ二硫酸カリウム(K₂S₂O₈)などの酸化剤を加え、DOPをリン酸に分解した溶液を用いる^{8), 9)}。この溶液のリン酸濃度を測定すると、DIPとDOPの総和であるDP濃度が求められる。DP濃度からDIPの値を差し引くと、DOP濃度となる。

PIPの測定では、懸濁物試料に1 mol/L塩酸(HCl)を加えてリン酸鉄や水和酸化鉄を溶解させる¹⁰⁾。この試料のリン酸濃度を測定すると、PIPが求められる。POPは、PIPとPOPの総和であるPPからPIPを差し引いて求める。PPを測定するときには、懸濁物試料に硝酸(HNO₃)・過塩素酸(HClO₄)・フッ化水素酸(HF)の混合液などを加えて加熱する¹¹⁾。この操作によって試料中の全てのリンをリン酸に酸化分解する。溶液中のリン酸濃度を測定してPPを求める。DIP, PPの測定法は堆積物の分析にも用いられる。

TPはDPとPPの総和として求めることもできるが、直接に測定することもできる。懸濁物質を含む未ろ過の試料を蒸発乾固する。これに過塩素酸など

を加えて加熱し、試料中の全てのリンをリン酸に酸化分解する。この溶液のリン酸濃度を測定するとTP濃度が求められる¹²⁾。

既に述べたように、水溶液中のリン酸の代表的な測定法はリン・モリブデンブルー法である。この方法での測定下限は、手動による場合はせいぜい数十μg/L程度であるが¹³⁾、空気分節連続流れ分析法(ASCFA; Air Segmented Continuous Flow Analysis)を用いると飛躍的に感度が向上し0.1 μg/Lの濃度でも測定できるので¹⁴⁾、現在ではこの自動分析法によって測定されることが多い。懸濁試料の場合には試水のろ過量と試薬溶液の添加量によって測定溶液中のリン濃度を調節できる。この場合、その濃度が200 μg/L以上となるのであれば、誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry)を用いても十分な精度と感度でリンを定量できる¹¹⁾。

3. 巨大湖でのリンの分布と循環

バイカル湖(ロシア)は最大水深1,632 mを誇る世界最大・最深・最古の淡水湖である(本稿で議論する湖の諸元を表1にまとめている)。この湖では外洋とよく似たリンの鉛直分布が観測される³⁾(図2)。DPO₄は水深とともに濃度増加する。場所によっては湖底付近で濃度が減少する。このようなバイカル湖でのDPO₄の鉛直分布は、湖でもリンの分布と循環が、上述の【表層での生物による摂取・固化】-【表層から深層への粒子の沈降】-【深層での粒子の分解に伴う再溶解】という生物地球化学過程によって基本的に支配されていることを明確に示している。また、リン酸以外の溶存態栄養塩である硝酸(DNO₃)とケイ酸(DSiO₂)もDPO₄と同様の分布にあり(図2)、これらにも同じ過程が働いていることが分かる。外洋域に比べ、表層から深層へのDPO₄の濃度増加が少ないのは、バイカル湖深層水の平均滞留時間(更新時間)は約8年³⁾と海洋深層水の滞留時間に比べ格段に短いことによる。

バイカル湖のような巨大湖の沖域では、陸域からの影響が比較的小さく、地殻起源粒子の寄与が少ない。このため、湖内で生産される自生画分の懸濁態リン(P_{auto}P; 懸濁態の総濃度から地殻起源粒子由来の濃度を差し引いた値。地殻起源粒子由来の濃度は、地殻起源粒子中のリンとアルミニウム(Al)の濃度比に湖水中での懸濁態全アルミニウム濃度を掛けて求める)の鉛直分布を明瞭に観測できる。図3には、バイカル湖水深740 mの地点でのDPO₄とP_{auto}P並びに懸濁態炭素(PC)や懸濁態窒素(PN)、クロロフィル-a(Chl-a)の鉛直分布を示した¹⁵⁾。P_{auto}Pが極大値を示す水深はPC, PN, Chl-aの極大水深と一致していること、P_{auto}Pが急激に減少する水深においてDPO₄濃度の急激な増加が見られることが分か

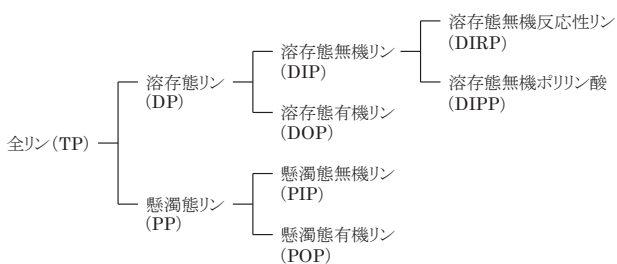


図1 リンの存在形態，化学形態。

る。また、表層0~15 mでのPC/P_{auto}P比、PN/P_{auto}P比はそれぞれ106~138 mol/mol, 15.7~19.4 mol/molとRedfield比¹⁶⁾に近い値にあった。これらのことも、リン酸が上述の生物地球化学過程にあることを強く示唆している。

アフリカにあるタンガニカ湖はバイカル湖に次ぐ巨大淡水湖(最大水深1,410 m)である。ここでも海洋とよく似たDPO₄の鉛直分布が形成される¹⁷⁾。この

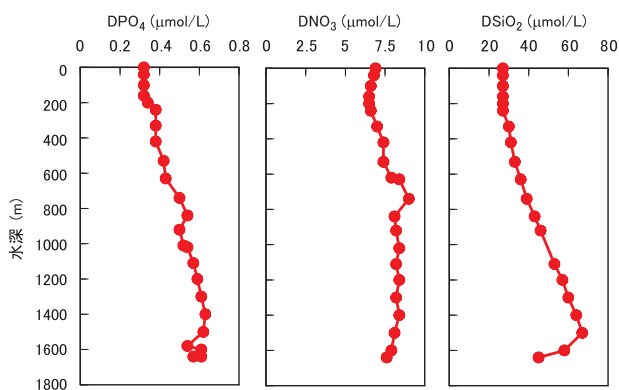


図2 バイカル湖での栄養塩の鉛直分布。
1988年7月, Weissら³⁾をもとに著者改編。

DPO₄: 溶存態リン酸, DNO₃: 溶存態硝酸, DSiO₂: 溶存態ケイ酸

分布にも上述したリンの生物地球化学過程が影響しているが、タンガニカ湖の特異な物理・化学環境の寄与もある。タンガニカ湖は標高773 mにあるが赤道付近に位置するので、湖水の鉛直全循環は起こらない。このため、水深140 m以深には溶存酸素(DO)は存在せず、硫化水素(H₂S)が溶存している¹⁷⁾。したがって、深水層に沈降する生物粒子の嫌氣的分解と、後述するリン含有水和鉄酸化物の還元溶解によるリン負荷により、長期間にわたってリンが深水層に蓄積し水深とともにDPO₄濃度が増加する鉛直分布が形成されている。

4. 湖水の成層と鉛直全循環が起こる湖でのリンの分布と循環

巨大湖というほど大きくはないが、ある程度の水深があって1年のうちに湖水の水温成層と鉛直全循環が起こる湖では、湖水の停滞期(成層期)と循環期でリンの鉛直分布に大きな違いが現れる。その代表的な例として、琵琶湖水深75 mの地点での水温とDO, DPO₄濃度の鉛直分布を図4に示している¹⁸⁾。循環期には湖水が湖表面で冷却されることによる活

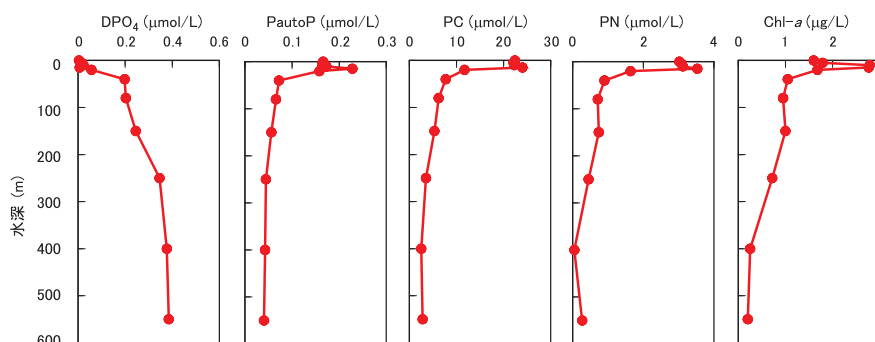


図3 バイカル湖での溶存態リン酸(DPO₄), 自生画分懸濁態リン(P_{auto}P)の鉛直分布。
1999年7月31日, 杉山ら¹⁵⁾をもとに著者改編。

PC: 懸濁態炭素, PN: 懸濁態窒素, Chl-a: クロロフィル-a

表1 湖の諸元.

湖	所在国	緯度	経度	標高(m)	最大水深(m)	表面積(km ²)	水型	混合型	文献
バイカル湖	ロシア	51°-56° N	104°-110° E	456	1,632	31,500	淡水	2回循環 ^{*1}	3), 55)
タンガニカ湖	タンザニアなど	3°-9° S	29°-32° E	773	1,410	32,000	淡水	部分循環	17)
琵琶湖	日本	35°15' N	136°05' E	85	104	674	淡水	1回全循環	2)
撫仙湖	中国	24°28' N	102°53' E	1,720	157	212	淡水	1回全循環	20), 21)
フブスグル湖	モンゴル	50°-52° N	100°-101° E	1,645	262	2,760	淡水	2回全循環	23)
Esthwaite Water	英国	54°22' N	2°59' W	65	15.5	1.0	淡水	2回全循環	27)
宍道湖	日本	35°27' N	132°58' E	0	6.4	80	汽水	部分循環	35), 56)
中海	日本	35°29' N	133°11' E	0	8.4	64	汽水	部分循環	35), 56)
ワン湖	トルコ	38°38' N	42°49' E	1,648	450	3,522	塩水	1回全循環 ^{*2}	37), 56)
死海	ヨルダンなど	31°30' N	35°30' E	-410	330	780	塩水	1回全循環 ^{*3}	38), 56)

^{*1} 春と秋に鉛直方向に水温が均一にはなるが、水質からすると湖底までの全循環が起こってはいないと推測される。深層水の平均滞留時間(更新時間)は約8年とされる。

^{*2} 毎年ではなく2年から数年に1度の頻度で全循環が起こると推測されている。

^{*3} 1979年から1回全循環が起こるようになった。それまでは永年の塩分躍層が存在していた。

発な湖水鉛直全循環が起こる。このために、水温も水質も鉛直方向に均一となる。このことによって DPO_4 も表層から湖底までほぼ均一な分布を示す(4月)。夏季に向かって湖が水温成層すると、湖水は暖かい表水層と冷たい深水層に分断され、両層の水の混合が停止する。表水層では活発な生物生産によって DPO_4 は涸渇状態になる。一方、深水層では表水層から沈降した生物粒子や以前から湖底堆積物に含まれていた生物粒子の分解が起こり DPO_4 が湖水相に負荷される。このため水深とともに、また停滞期の進行とともに DPO_4 濃度が増加する。ただし、水深とともに DPO_4 濃度が増加するのは巨大湖や外洋と同じであっても、鉛直分布の様式はそれらとは異なっている。すなわち、巨大湖や外洋では鉛

直分布が上に凸であるが、琵琶湖では逆に下に凸となっている。このことは、巨大湖や外洋では表水層から沈降する生物粒子の分解が DPO_4 の主な供給源となるが、琵琶湖では湖底堆積物表面での生物粒子の分解と生成した DPO_4 の湖底から上層への拡散が重要となることを示している。これは、巨大湖や外洋に比べると琵琶湖の水深はとても浅く、鉛直水柱中で生物粒子は十分には分解されず、湖底に到達した後も粒子の分解が続くことを意味している。この観測と同じ地点での沈降粒子の観測結果によれば¹⁹⁾、沈降粒子束は水深 30 m で $649 \text{ g/m}^2/\text{y}$ 、湖底表面で $611 \text{ g/m}^2/\text{y}$ 、堆積 2 年後における沈降粒子の埋没速度(残存量)が $403 \text{ g/m}^2/\text{y}$ であることから、湖底表面での粒子の分解が大きな割合を占めていることは疑いない。琵琶湖と同様の DPO_4 の鉛直分布は、最大水深 157 m の撫仙湖(中国)^{20), 21)} や最大水深 262 m のフスグル湖(モンゴル)^{22), 23)} でも見られている。

冬になって停滞期が終了すると、深水層に蓄積された DPO_4 は湖水の鉛直全循環の再開によって表水層に回帰して、全層にわたって DPO_4 濃度は均一になる。これが次の暖期の生物生産を支える。この湖水鉛直全循環によるリンの表層回帰と濃度の均一化は 1 年に 1 度必ず起こる。したがって深水層での DPO_4 の蓄積(濃度増加)は停滞期のみに限られるので(琵琶湖の場合、長くて 4 月下旬から翌年 1 月下旬の 9 ヶ月間)、深水層での DPO_4 濃度はそれほどには高くならない。このことはバイカル湖(図 2 と図 3) と琵琶湖(図 4) の深水層での DPO_4 濃度の増加量を比べればよく分かる。琵琶湖は中栄養湖、バイカル湖は貧栄養湖であるのに、濃度増加量はバイカル湖の方が 2 倍以上大きい。

湖でのリンの濃度は水平方向にも大きな違いを示す。図 5 は琵琶湖表面水と流入河川水における TP 濃度の水平分布を描いている²⁴⁾。琵琶湖は大きく北湖と南湖に分けられ、湖水は北湖から南湖に流れ、湖南端の瀬田川へと流出する。TP 濃度は湖水よりも河川水、湖中央部よりも周辺部、北湖西岸よりも東岸、北湖よりも南湖で高いことが分かる。集水域からの流入負荷、湖での生物による摂取と粒子の沈降、湖岸の形状、湖底堆積物からの内部負荷などさまざまな事象が複雑に関係している^{2), 25), 26)}。自然だけでなく人為的な要因にも基づいている。例えば、流入河川水中の濃度が北湖流入河川よりも南湖流入河川で高いのは、北湖よりも南湖で、集水域での人為活動が盛んなうえに流入河川の水量が少ないことによる。

5. 無酸素深水層でのリンの分布と循環

富栄養湖で水温成層が続くと無酸素な深水層が出現する。表水層から沈降した有機物の分解に多量の

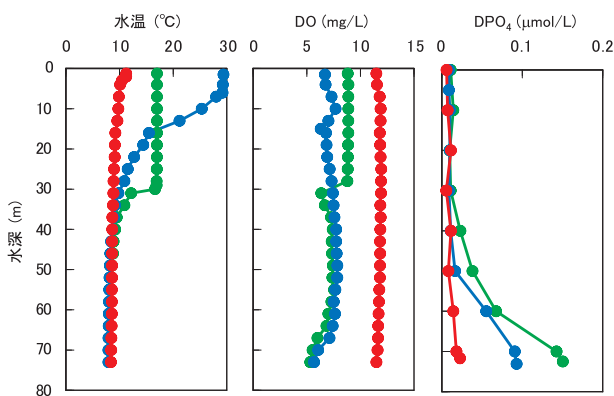


図 4 琵琶湖での水温、溶存酸素(DO)、溶存態リン酸(DPO_4)の鉛直分布。
●: 2005 年 4 月 12 日, ●: 2005 年 8 月 9 日, ●: 2005 年 11 月 15 日。
Sugiyama ら¹⁸⁾をもとに著者改編。

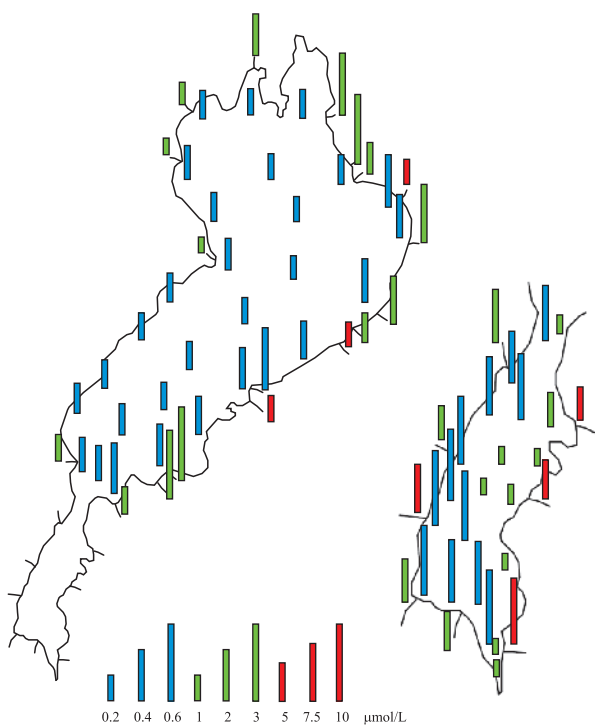


図 5 琵琶湖と流入河川での全リン(TP)濃度の水平分布。
水深: 0.5 m。棒グラフの色と高さで測定地点の TP 濃度を表している。
■: 0 ~ 0.6 $\mu\text{mol/L}$, ■: 0.6 ~ 3 $\mu\text{mol/L}$, ■: 3 ~ 10 $\mu\text{mol/L}$ 。
滋賀県²⁴⁾をもとに著者作図。

DOが消費されるが、湖の成層により湖水の鉛直循環が停止して、表層からのDOの供給が滞るためである。深水層が有酸素なときには、このような湖でも上述の琵琶湖と同様のリンの分布と循環が形成される。しかし、無酸素な深水層が出現すると湖底堆積物中の水和鉄酸化物やリン酸鉄の還元溶解が始まって、リンの分布と循環に変化を来す。

図6と図7は英国湖水地方にある富栄養湖、Esthwaite Water(水深15.5m)でのDO, DPO_4 , 溶存態鉄(DFe)の鉛直分布を示している²⁷⁾。6月(図6)にはDOは表水層の0~5mに豊富に存在するが、水温躍層が現れる6m以深では水深とともに減少し13m以深ではほぼ涸渇している。一方、水深10m以深では DPO_4 , DFe, $P_{auto}P$, 自生画分懸濁態鉄($P_{auto}Fe$)全ての濃度が増加している。 DPO_4 とDFeの濃度は湖底でそれぞれ約1.4 $\mu\text{mol/L}$, 約48 $\mu\text{mol/L}$ に及んでいる。これらの分布は、【堆積物中のリン含有水和鉄酸化物・リン酸鉄の還元溶解に伴う鉄とリンの溶出】-【上層へのイオンの拡散】-【湖水中で鉄イオンの酸化・沈殿析出とリンの吸着】によって形成されている。

停滞期が進行して、深水層の酸素涸渇・還元雰囲気が強まると、図7(9月)のような鉛直分布が形成される。このとき、酸素涸渇は水深8mにまで達している。 DPO_4 とDFeの濃度はともに水深10m以深で増加し、湖底ではそれぞれ約11 $\mu\text{mol/L}$, 約170 $\mu\text{mol/L}$ にある。7月に比べ DPO_4 は約8倍、DFeは約4倍の濃度になっていて、深水層の還元性が増して DPO_4 , DFeの蓄積が進んでいることが分かる。 $P_{auto}P$ と $P_{auto}Fe$ の濃度は水深8~10mで高く、それ以深では一旦減少した後14~15mにかけて再び増加している。水深8~10mでの $P_{auto}Fe$ の高濃度は、いわゆる Fe_2O_3/Fe^{2+} redox front(酸化還元フロント)²⁸⁾に形成されるferrous wheel²⁹⁾によるものである。底層から拡散してきた2価の鉄イオンが水深8~10mに存在する酸化還元躍層で3価イオンに酸化されて水和鉄

酸化物として沈殿析出すること、沈殿析出した酸化物粒子が沈降すると下層で還元されて2価イオンとして再び溶存態に変わること、によっている。こうして形成された水和鉄酸化物粒子にリン酸イオンが特異的に吸着するために、 $P_{auto}P$ も8~10mで高濃度になるのである。水深14~15mでの $P_{auto}P$ と $P_{auto}Fe$ の濃度増加は、硫化鉄沈殿の生成とそれへのリン酸の吸着によっている。図には示していないが、深水層では還元的雰囲気が強まって硫酸イオンの還元による硫化物イオンの生成が確認されていて、硫化鉄が生成していることがわかっている。

$P_{auto}Fe/P_{auto}P$ 比を見ると、どちらの時期でも懸濁態濃度が高い水深ではおおよそ7~9 mol/molの値にある。これは水酸化鉄によるリン吸着の室内実験³⁰⁾での比17~34 mol/molに近い値となっている。すなわち、水和鉄酸化物沈殿は実験的にも野外観測結果からもリンをFe/P比7~34 mol/molの値で吸着除去していることがわかる。

無酸素深水層でリンと鉄の分布と循環が相関にあることは、琵琶湖でも観測されている^{31), 32)}。琵琶湖南湖に人工島(矢橋帰帆島, 滋賀県草津市)を建設するために、1978年に人工島沖約500mの湖底が約25haにわたって浚渫され、水深14~15mの窪地ができた。いわゆる南湖浚渫水域である。この水域では夏に湖水が成層するようになって、無酸素深水層が出現する。この水域におけるTP, 全鉄(TFe)の季節変化を図8に示している³²⁾。成層の開始、深水層でのDOの涸渇に伴って、ここでも鉄とリンの溶出が起こっている。

図6~図8からわかるように、無酸素深水層での DPO_4 の蓄積は最高で約11 $\mu\text{mol/L}$ (340 $\mu\text{g/L}$)に達していて、3~4章で述べた湖の深水層での値をはるかに上回っている。海洋深層水の大循環により2,000年をかけてリンの蓄積が行われる太平洋深層水の値と比べても2倍以上に及んでいる。無酸素水塊の出現によるリン蓄積が激しいこと、水域の化学

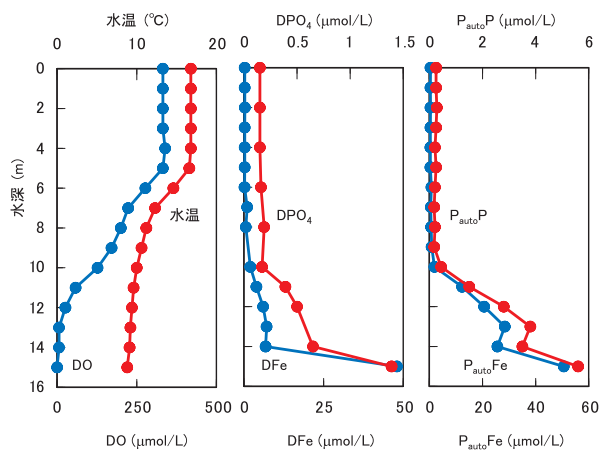


図6 Esthwaite Waterでの水温, 溶存態リン酸(DPO_4), 自生画分懸濁態リン($P_{auto}P$)の鉛直分布。
1979年6月27日。Sholkovitzら²⁷⁾をもとに著者改編。
DO: 溶存酸素, DFe: 溶存態鉄, $P_{auto}Fe$: 自生画分懸濁態鉄

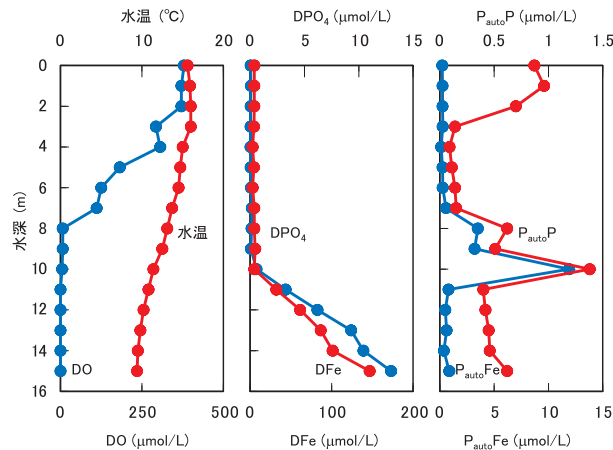


図7 Esthwaite Waterでの水温, 溶存態リン酸(DPO_4), 懸濁態リン($P_{auto}P$)の鉛直分布。
1979年9月3日。Sholkovitzら²⁷⁾をもとに著者改編。
DO: 溶存酸素, DFe: 溶存態鉄, $P_{auto}Fe$: 自生画分懸濁態鉄

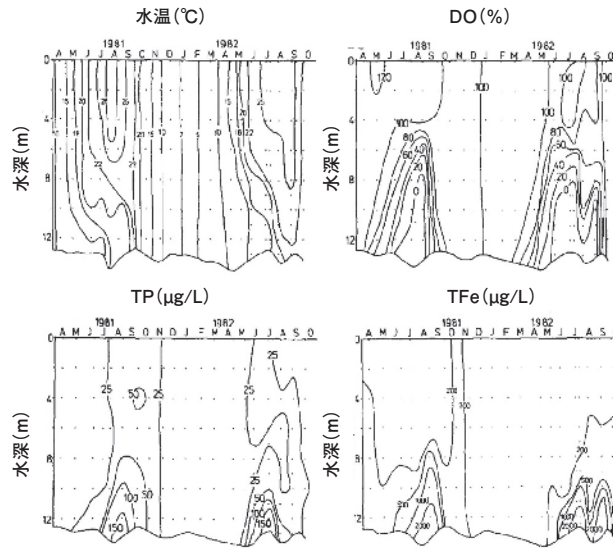


図8 琵琶湖南湖浚渫水域での全リン(TP)の分布。1981~1982年。Kawashimaら³²⁾をもとに著者改編。DO：溶存酸素，TFe：全鉄

的・生物学的環境への影響が極めて大であることがわかる。

無酸素深水層は汽水湖でも出現する。汽水湖では下層に海からの塩水が，上層に流入河川からの淡水が存在する。このため塩分の違いによる密度成層が起こって，これが長期にわたって安定に存在するので，水の鉛直混合が起こらず無酸素深水層が出現する。日本での代表的な例は島根県の宍道湖，地中海である^{33) - 35)}。ここでも上述の Esthwaite Water や琵琶湖南湖浚渫水域と同じ機構によって，深水層に DPO₄ が蓄積する。

6. 塩湖でのリンの分布と循環

乾燥地域の内陸部には溶存成分が高度に濃縮されて，総塩分濃度が数~数百 g/L となった塩湖が存在する。これらの塩湖は，流入水の水質が ① $2[Ca^{2+}] < [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$ であるものと，② $2[Ca^{2+}] > [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$ であるものの二つに分けられる³⁶⁾。この分類は蒸発濃縮を受けた塩湖湖水から，まず炭酸カルシウム(CaCO₃)の沈殿が析出することに基づいている。①の湖では Ca²⁺ が涸渇し炭酸化学種に富む湖水が生成し，②の湖からは逆に炭酸化学種が涸渇し Ca²⁺ に富む湖水が生成するからである。図9には①，②それぞれの代表的な湖であるワン湖³⁷⁾(トルコ，塩分：約 23 g/L)と死海³⁸⁾(ヨルダンなど，塩分：約 340 g/L)での DPO₄ の鉛直分布を示した。どちらの湖でも DPO₄ 濃度は高い。しかし，生物生産はどちらの湖も低い。ワン湖の Chl-a 濃度は夏季でも 0.1~0.9 µg/L にすぎない³⁹⁾。死海では基礎生産量は実質上ゼロとされ，多雨な年に塩濃度が薄まった表層水において短期間だけ生物生産が起こる³⁸⁾。したがって DPO₄ の高濃度は，湖水の蒸発によって，河川由来の DPO₄ が濃縮されたためと考えられる。しかし，塩濃度がワン湖よりも 10 倍以上高い死海で

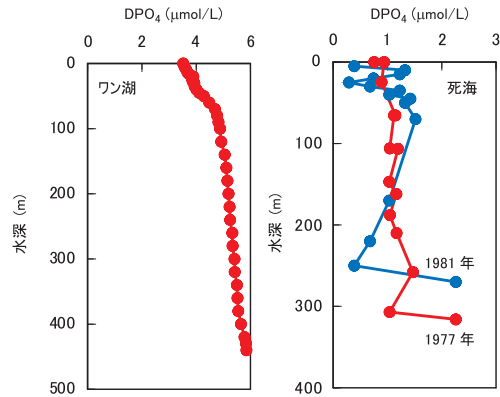


図9 塩湖での溶存態リン酸(DPO₄)の鉛直分布。ワン湖：1989年6月，死海：1977年3月(●)，1981年11月(●)。Reimerら³⁷⁾，StillerとNissenbaum³⁸⁾をもとに著者改編。

は，逆に DPO₄ 濃度は低い。これは，ワン湖，死海ともにリン酸カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)や水酸化リン酸カルシウム(Ca₅OH(PO₄)₃)のようなカルシウム塩の沈殿が飽和に近い状態にあるが，カルシウム濃度がワン湖では約 0.1 mmol/L³⁷⁾であるのに対し，死海では約 17 g/L³⁸⁾ (0.43 mol/L) と格段に高いことが関係していると考えられる。

7. 生物生産制限因子としてのリン

湖沼でのリンは窒素(N)とともにその水域における生物生産の制限因子として働く。このことは，湖沼の植物プランクトン量の指標である Chl-a 濃度が TP 濃度，全窒素(TN)濃度と良い相関にあることによって示される。図10は日本の24湖沼⁴⁰⁾におけるそれらの年平均値の相関を示したものである。TP 濃度，TN 濃度の年平均値が高いほど年平均 Chl-a 濃度が高くなり，湖は貧栄養から過栄養へと変化することがわかる。日本⁴¹⁾や世界⁴²⁾の他のさまざまな湖でも，同様のことが報告されている。

TN/TP 比の違いを表しながら図10と同様なブ

ロットをすると、水域の生物生産におけるリン制限、窒素制限についての情報を得ることができる。図 11 は図 10 と同じプロットであるが、TN/TP 比の違いによって記号を変えている。TN/TP 比が 24 以下の湖沼は赤、24~63 は青、63 以上は緑で表している。図中の回帰直線は対象とした 24 の湖沼における Chl-a 濃度と TP 濃度、Chl-a 濃度と TN 濃度の平均的な関係を示している。赤で示す TN/TP 比 ≤24 の湖は TP 濃度に比べて TN 濃度が相対的に低いために、TP 濃度から予想される Chl-a 濃度よりも実際の濃度の方が低い値となっている。すなわち生物生産が TN 濃度によって制限されている。一方、緑で示す TN/TP 比 ≥63 の湖は TN 濃度に比べて TP 濃度が低いために、TN 濃度から予想される Chl-a 濃度よりも実際の濃度の方が低い値にある。すなわち生物生産が TP 濃度によって制限されている。これらのことをまとめると、TN/TP 比が 24~63 を境に湖沼は窒素制限からリン制限に変わるといえる。

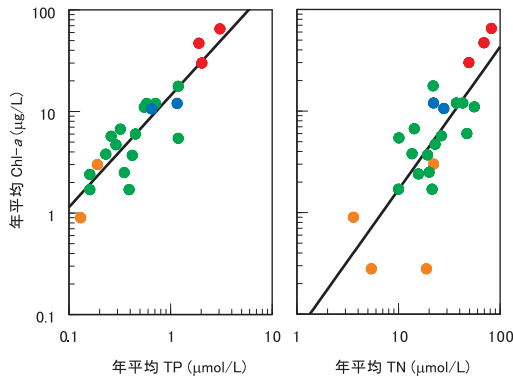


図 10 日本湖沼におけるクロロフィル-a (Chl-a) 濃度と全リン (TP) 濃度、全窒素 (TN) 濃度の相関。
●：過栄養湖，●：富栄養湖，●：中栄養湖，●：貧栄養湖。
測定値は 1993 年又は 1994 年の年平均値。
採水深度：過栄養湖・富栄養湖 0.5 m，中栄養湖 2 m，貧栄養湖 5 m。
採水地点：原則として水域の中心部。
図中の直線は、全ての値を用いて最小二乗法により求めた。高村ら⁴⁰⁾をもとに著者作図。

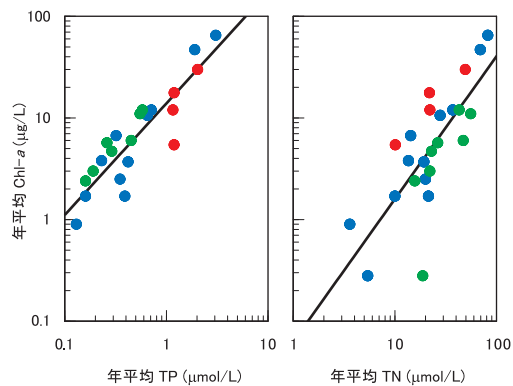


図 11 日本湖沼におけるクロロフィル-a (Chl-a) 濃度と全リン (TP) 濃度、全窒素 (TN) 濃度の相関。
TN/TP 比：● ≤24，● =24~63，● ≥63。
測定値は 1993 年又は 1994 年の年平均値。
採水深度：過栄養湖・富栄養湖 0.5 m，中栄養湖 2 m，貧栄養湖 5 m。
採水地点：原則として水域の中心部。
図中の直線は、全ての値を用いて最小二乗法により求めた。高村ら⁴⁰⁾をもとに著者作図。

8. リンの許容負荷量

TP 濃度が水域の生物生産を制限しているのであれば、湖沼へのリン負荷量がある値以下に保てれば、富栄養化を招くことなくその水域を適正な環境に保つことができるとの考えに至る。これが、湖沼の富栄養化指標としての許容負荷量の考えである。

この考えの最も基本的なものとして Vollenweider による次の関係式が挙げられる⁴³⁾⁻⁴⁵⁾。

$$L_c = C_{sp} \bar{Z} (\rho_w + \sigma_p) = C_{sp} \left(\frac{\bar{Z}}{\tau_w} + \bar{Z} \sigma_p \right)$$

L_c ：湖の単位表面積あたりのリンの許容負荷量 (mg/m²/y)

C_{sp} ：春季循環期における全リンの限界濃度 (mg/m³)

\bar{Z} ：湖の平均水深 (m)

ρ_w ：湖水の希釈率 (1/y)

σ_p ：リンの沈降係数 (1/y)

τ_w ：湖水の滞留時間 (y)

ここで、 ρ_w と τ_w の関係は次式で与えられる。

$$\rho_w = \frac{Q_y}{V} = \frac{1}{\tau_w}$$

Q_y ：湖からの年間流出水量 (m³/y)

V ：湖の容積 (m³)

上記の許容負荷量の式は、リン濃度に関して湖が定常状態にあるとき湖に負荷されたリンは湖水の流出と湖内での沈積によって除去されるとの仮定に基づいていて、

$$L_c S = C_{sp} Q_y + C_{sp} V \sigma_p = C_{sp} V \left(\frac{Q_y}{V} + \sigma_p \right) = C_{sp} S \bar{Z} (\rho_w + \sigma_p)$$

S ：湖の表面積 (m²)

の式から誘導される。また、アメリカの 25 の湖沼における測定結果から σ_p と \bar{Z} は

$$\sigma_p = \frac{10}{\bar{Z}}$$

の関係にあるとされる。したがって、

$$L_c = C_{sp} \left(\frac{\bar{Z}}{\tau_w} + 10 \right)$$

と表されることになる。

図 12 はアメリカと日本のさまざまな湖沼における単位表面積あたりの年間リン負荷量と $\frac{\bar{Z}}{\tau_w}$ の実測値をプロットしたものである⁴⁶⁾。 C_{sp} を 10 mg/m³、20 mg/m³ としたときの年間リン許容負荷量と $\frac{\bar{Z}}{\tau_w}$ の関

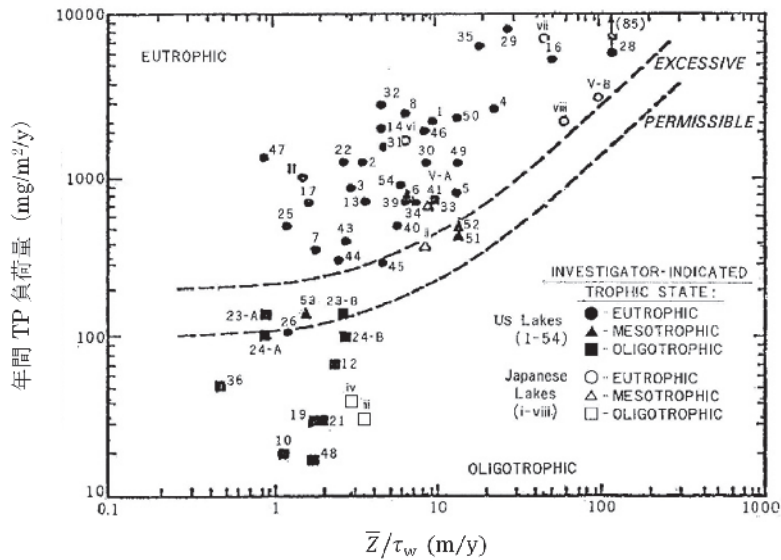


図 12 全リン (TP) 年間負荷量と平均水深/湖水滞留時間 (Z/τ_w) の相関。
 図中の点線は、年間 TP 負荷量 = $10 Z/\tau_w + 100$ (PERMISSIBLE) と年間 TP 負荷量 = $20 Z/\tau_w + 200$ (EXCESSIVE) の関係を示している。
 南部ら⁴⁶⁾をもとに著者改編。

表 2 琵琶湖での全リンの年収支 (t/y).

負荷					排出			残存	文献
降雨・降塵	地下水	河川	その他	計	河川	その他	計		
35	61	320	-	416	186	-	186	230	47)
27	96	137	-	260	116	-	116	144	48)
34	76	1,041	7	1,157	106	18	124	1,033	25)

係を表す曲線も同図に描かれている。 $C_{sp} < 10 \text{ mg/m}^3$ の領域にある湖はほとんどが貧栄養、 $C_{sp} > 20 \text{ mg/m}^3$ の領域にある湖はほとんどが富栄養である。すなわち、この考えによれば、湖でのリンの許容負荷量 L_c は $(10 \frac{Z}{\tau_w} + 100) \sim (20 \frac{Z}{\tau_w} + 200) \text{ mg/m}^2/\text{y}$ と表される。

9. 湖での全リンの年収支

琵琶湖を例にして、前述の許容負荷量と比較しながら、湖での TP の年収支について議論する。陸水学研究が盛んな湖であっても、栄養塩などの物質収支を詳しく議論した研究はそれほど多くない。これはひとえに負荷量の見積りが困難だからである。大抵の湖では流出河川の数のごく少数で、人工河川(水路)を含めてもせいぜい 2, 3 に限られる。したがって、これらによる排出量は詳しく測定することが可能である。しかし、流入河川については湖が大きくなるほど多数に及び、琵琶湖では一級河川だけでも 118 もの河川が流入している⁴⁷⁾。したがって、河川からの流入量を詳しく測定することは極めて困難といえる。また、湖面への直接降雨や地下水からの寄与も見積りが難しい。湖が大きくなるほど湖面への直接降雨の量と質の地域差が広がる。地下水の流入はシーページメータといった専用の装置を用いて現場測定することが必要であり、広範囲にわたる連続観測は多大な労力を要する。このため、陸水学

研究の蓄積が深い琵琶湖でも、年収支を議論したものは表 2 に示すようにわずかである。

琵琶湖でのリン負荷で最も大きなものは河川からの流入である。量では 137~1,041 t/y、全体に占める割合では 53~90% となる。報告によって大きな違いがある。これに伴って、全負荷量も 260~1,157 t/y と大きく変動している。これは、例えば国松⁴⁷⁾の見積りは晴天で平~低水位での流入が 1 年間継続したときの値であるのに対し、藤井²⁵⁾の見積りは降水時には晴天時に比べて総流入量が増加することを考慮した値だからである。河川流入に次ぐのは地下水、そして降水・降塵となる。全体に対する割合は地下水が 7~37%、降水・降塵が 3~10% である。これらの負荷量は報告によって大きな違いはない。降水と降塵を比べると、同じ測定期間ではないが降水のみよりも降水+降塵の方が負荷量は 5~8 倍高い傾向にある。その他は河川や地下水を経ず湖岸から直接に湖に流入するもので、下水処理場からの直接放流などがこれに相当する。TN の負荷^{25), 49)}と比較して最も大きな違いは、TP では全体に対する降水・降塵の割合が TN (14~24%) ほどには大きくないことである。TN には窒素酸化物など大気汚染物質による影響が強いためと考えられる。

排出量の総計は 116~186 t/y である。負荷量ほどには報告による差はないが、違いの主な原因は流出水量と平均濃度の値にある。例えば、国松⁴⁷⁾によ

る見積りは流出水量 37.5 億 m^3/y と平均 TP 濃度 $48 \text{ mg}/\text{m}^3$ に、藤井²⁵⁾の値は流出水量 49.6 億 m^3/y と平均 TP 濃度 $21 \text{ mg}/\text{m}^3$ に基づいている。その他の寄与は水草の刈取り、漁獲、農業用取水などによるものであるが、藤井²⁵⁾の報告を除いてはこの量は見積られていない。

負荷量と排出量の差は、湖に残存する量を表している。このうちの大部分は湖底に堆積していると考えられるが、一部は湖水中での TP 濃度の増加をもたらすことになる。このことについては、許容負荷量と比較しながら詳しく議論する。

Vollenweider の考え⁴³⁾に基づき、リンの許容負荷量が $L_c = 20 \frac{Z}{\tau_w} + 200$ で表されるとするならば、琵琶湖では $Z = 41.2 (\text{m})$, $\tau_w = 5.29 (\text{y})$ であるから⁴⁴⁾, $L_c = 356 (\text{mg}/\text{m}^2/\text{y})$ となる。すなわち、琵琶湖全体に対する許容負荷量は、琵琶湖の面積は 674 km^2 であるから²⁾ $240 \text{ t}/\text{y}$ と与えられる。表 2 に示すように、琵琶湖へのリンの年間負荷量は $260 \sim 1,157 \text{ t}/\text{y}$ であるので、最も少ない値でも許容負荷量を上回っている。最大値の $1,157 \text{ t}/\text{y}$ は許容負荷量の約 5 倍に及ぶ。したがって、この許容負荷量の概念が正しいとすると、琵琶湖は北湖も含めて全域が富栄養化することになる。しかしながら、現在、琵琶湖南湖は富栄養にあるものの北湖は中栄養であって、近年においては TP 濃度の増加は見られない²⁶⁾。このことは Vollenweider⁴³⁾の式では琵琶湖の許容負荷量の正確な評価ができていないことを示唆している。これは恐らく、リンの沈降係数見積りの式 $\sigma_p = \frac{10}{Z}$ が琵琶湖には適用できないためである。

上述の式が成立するのであれば、琵琶湖の σ_p は 0.24 となる。一方、TP の年収支から琵琶湖の沈降係数を求めると次のようになる。滋賀県環境白書²⁶⁾によれば、琵琶湖北湖と南湖の平均 TP 濃度はそれぞれ $8 \mu\text{g}/\text{L}$, $19 \mu\text{g}/\text{L}$ であり、したがって、琵琶湖全体における TP の現存量は 222 t となる。沈降係数 σ_p 、現存量 $W(\text{t})$ 、沈降量 $F(\text{t}/\text{y})$ との関係は $W\sigma_p = F$ であるから、表 2 の残存量が沈降量に等しいとすると σ_p は $0.65 \sim 4.65$ となる。藤井²⁵⁾の試算による現存量 275 t を用いても σ_p は $0.52 \sim 3.76$ であって、Vollenweider⁴³⁾の式による 0.24 に比べるとどれもかなり大きい。Hori ら⁵⁰⁾や Shrivastava ら⁵¹⁾は琵琶湖での長期観測の結果から TP 濃度の増加速度を求めて、それぞれ $260 \text{ ng}/\text{L}/\text{y}$ (1963~1980 年), $2.9 \text{ nmol}/\text{L}/\text{y}$ ($89 \text{ ng}/\text{L}/\text{y}$, 1963~2008 年)の値を報告しているが、これらの値を考慮しても σ_p はほとんど変わらない ($0.50 \sim 4.62$: Hori ら⁵⁰⁾の値から, $0.51 \sim 4.64$: Shrivastava ら⁵¹⁾の値から)。このようにして見積る σ_p は、湖でのリンの現存量と年収支差に基づくので上述のように大きな幅をもっているが、どのような見積りにおいても Vollenweider の式⁴³⁾による値に比べてかなり高いことは疑いない。琵琶湖にはアメリカの湖沼にはない効率的なリン沈降除去機構が働い

ている可能性がある。

TP であっても DPO_4 であっても、流入河川水中の濃度に比べ琵琶湖中心部の濃度はとても低い(図 5 に TP の例を示している)。河川水中の TP 並びに DPO_4 の平均濃度はそれぞれ $104 \mu\text{g}/\text{L}$ ⁴⁷⁾, $35 \mu\text{g}/\text{L}$ ⁵²⁾ ($1.13 \mu\text{mol}/\text{L}$)とされるが、湖中心部では $10 \mu\text{g}/\text{L}$ ⁵⁰⁾, $2.1 \mu\text{g}/\text{L}$ ⁵²⁾ ($67 \text{ nmol}/\text{L}$)の値にある。すなわち、河川によって流入する多量のリンは湖中心部までには至らず、湖岸部で速やかに除去されている。これは、主に生物活動によるものと考えられる。琵琶湖での Chl-*a* は水深の浅い湖岸部に集積しているという衛星写真による解析⁵⁰⁾からも、このことが支持される。

流入河川河口域では水和鉄酸化物の沈殿生成による DPO_4 の吸着除去も活発に起こっている。しかし、このことによるリンの除去は生物活動によるものに比べればわずかでしかない。流入河川水中の DFe 平均濃度は $446 \text{ nmol}/\text{L}$ ⁵²⁾, 湖中心部では $6.6 \sim 14.7 \text{ nmol}/\text{L}$ ^{52), 53)}である。この差に相当する DFe が全て河口域で沈殿したとすると、その量は $1.19 \sim 1.21 \times 10^6 \text{ mol}/\text{y}$ になる。したがって、前述した水和鉄酸化物中の $\text{P}_{\text{auto}}\text{Fe}/\text{P}_{\text{auto}}\text{P}$ 比 7~9 を用いて吸着除去されるリン量を見積ると $4.1 \sim 5.4 \text{ t}/\text{y}$ となるが、この値は湖への残存量 $144 \sim 1,033 \text{ t}/\text{y}$ の 4% 以下でしかない。

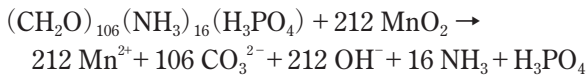
10. 湖底堆積物からのリンの回帰

生物粒子に取り込まれたリンは、その死滅・分解によって湖水中に回帰する。この反応は、表層での粒子の浮遊時、表水層から深水層への粒子の沈降途中、粒子の湖底堆積後のどの段階でも起こり、3~6 章で述べたリンの鉛直分布に影響を及ぼす。特に、湖水が成層するものの水深が巨大湖ほどには深くない湖では(4 章)、堆積物からの回帰を主たる機構として底層・深水層にリンが蓄積する。そして、成層の崩壊、鉛直水循環の再開によって、これらのリンが表層に輸送され、その後の湖での生物生産を担う。ここでは琵琶湖を例に、こうしたリン回帰の機構について述べる。

柱状採泥器により採取した湖水/堆積物試料を用いて培養実験を行うと、堆積物からの回帰により湖水中の DPO_4 の濃度増加が起こる。図 13 は湖水に窒素(N_2)・酸素(O_2)・二酸化炭素(CO_2)の混合ガスを通気することにより、湖水の DO 濃度と pH を調節しながら培養したときの湖水中の DPO_4 、溶存態マンガン(DMn)、DFe の濃度時間変化を示している¹⁸⁾。 DPO_4 はどの条件でも濃度増加する。しかし、DMn は DO が $0 \text{ mg}/\text{L}$ のときだけ濃度増加し、DFe はどの条件でも濃度増加は見られない。実際、琵琶湖の底層でも DO が十分に存在する条件下で DPO_4 濃度は増加している(図 4)。また、このときの DMn,

DFe はそれぞれ 130 nmol/L, 11 nmol/L 以下の低濃度であった。したがって、図 4 で見られるような琵琶湖深層での DPO_4 の濃度増加は、堆積物表面における生物粒子の好氣的酸化分解によるものということがわかる。ちなみに図 4 と図 13 の結果から好氣的分解による堆積物からの DPO_4 の溶出速度を求めると、8.4~9.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$ (図 4), 3.0~32.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}$ (図 13) となり、両者は良い一致を示す。

DO が 0 mg/L であると、 DPO_4 とともに DMn の濃度増加が起こる。両者の濃度変化は良い直線相関にある。ただし、その傾きは DMn/ DPO_4 比として 635 mol/mol であって、Redfield 比¹⁶⁾から予測される以下の分解反応式⁵⁴⁾での Mn/P 比 212 mol/mol とは大きく異なっている。



有機物の平均的な元素組成

MnO_2 : 二酸化マンガン, Mn^{2+} : マンガンイオン,

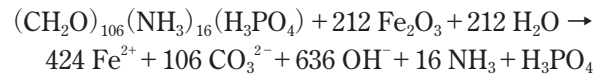
CO_3^{2-} : 炭酸イオン, OH^- : 水酸化物イオン,

NH_3 : アンモニア, H_3PO_4 : リン酸

これは堆積物中の有機物粒子は表層からの沈降途中

や堆積後での分解・変性のために C/P 比が Redfield 比¹⁶⁾とは異なっていて 895~2,090 mol/mol とかなり大きいのである¹⁸⁾。

DO が 0 mg/L になっても DFe は溶出しないが、これには水温が影響している。図 13 の培養実験は琵琶湖湖底を想定して水温を 8°C に調節している。この条件では 452 時間(約 19 日)の培養でも DFe の濃度増加は起こらない。一方、水温を 25°C にすると約 200 時間以上の培養で DFe が濃度増加するようになる。これは鉄還元を引き起こすバクテリアの活性が温度依存性をもつためと考えられる。ちなみに、このときの DPO_4 濃度と DFe 濃度も良い直線相関を示すが、その傾きは DFe/ DPO_4 比として 26.6 mol/mol である。上述した DMn/ DPO_4 比の値とは違って、Redfield 比¹⁶⁾から予測される以下の分解反応式⁵⁴⁾での Fe/P 比 424 mol/mol よりとても小さい。



Fe_2O_3 : 酸化鉄(III), H_2O : 水, Fe^{2+} : 鉄イオン

これは Fe_2O_3 の還元溶解に伴って、 Fe_2O_3 中に吸着されていたリンも DPO_4 として溶出するためである。26.6 mol/mol の DFe/ DPO_4 比は 5 章で述べた水和鉄酸化物中の Fe/P 比 7~34 mol/mol と良好一致にある。もちろん、リン酸鉄の還元溶解も DFe/ DPO_4 比を低くする方向に働く。

これらの結果から、現在の琵琶湖における堆積物からのリンの回帰は生物粒子の好氣的酸化分解によって起こっているが、DO の濃度変化に伴ってリン回帰の反応が段階的に変化することが分かる。

11. おわりに

湖におけるリンの分布と循環は、水域が異なっても基本的には同一の生物地球化学的過程によって駆動されている。そこにそれぞれの水域がもつ陸水的特徴、水深・標高・緯度の違いに伴う湖水の成層・循環の有無などの物理学的特性、酸化還元環境の違いなどの化学的特性、貧栄養から過栄養にわたる栄養段階の違いなどの生物学的特性が反映されて、湖によってさまざま異なるリンの分布と循環の様式が形成される。これらの統一的な理解に向けて、さらに体系的で広範な研究が望まれる。

引用文献

- 1) 角皆静男・乗木新一郎(1983)海洋化学—化学で海を解く。西村雅吉(編), 産業図書。
- 2) 藤永太郎・堀 智孝(1982)琵琶湖の環境化学, 独立行政法人日本学術振興会。

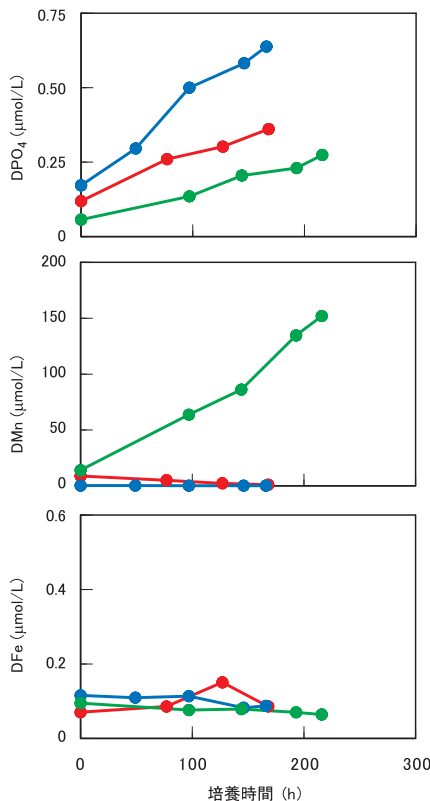
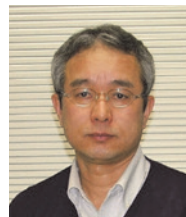


図 13 湖水/堆積物界面の培養実験における溶存態のリン酸(DPO_4), マンガン(DMn), 鉄(DFe)の濃度変化。

●: DO = 10 mg/L, ●: DO = 2.6 mg/L, ●: DO = 0 mg/L.
DO: 溶存酸素
水温: 8°C, pH: 6.4~7.7. Sugiyama¹⁸⁾をもとに著者改編。

- 3) Weiss, R. F., E. C. Carmack and V. M. Koropalov (1991) Deep-water renewal and biological production in Lake Baikal. *Nature*, 349, 665-669.
- 4) Lerman, A. (ed.) (1978) *Lakes: Chemistry, geology, physics*. Springer-Verlag.
- 5) Horne, A. J. and C. R. Goldman (1994) *Limnology*. McGraw-Hill biological science series (2nd Edition), McGraw-Hill.
- 6) 藤永太一郎(2005)海と湖の化学－微量元素で探る. 宗林由樹・一色健司(編), 京都大学学術出版会.
- 7) 小山忠四郎・半田暢彦・杉村行勇(1972)湖水・海水の分析, 講談社サイエンティフィク(編), 講談社.
- 8) 西條八束・三田村緒佐武(1995)新編 湖沼調査法. 講談社.
- 9) 日本海洋学会(編)(1990)沿岸環境調査マニュアル II, 恒星社厚生閣.
- 10) Aspila, K. I., H. Agemian, A. S. Y. Chau (1976) A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, 101, 187-197.
- 11) 杉山雅人(1996)水中懸濁物質の多元素同時定量. 分析化学, 45, 667-675.
- 12) 堀 智孝・金田吉弘・藤永太一郎(1982)高感度間接法による琵琶湖水中の全リンの分別定量. 分析化学, 31, 592-597.
- 13) 松本和子・酒井 健(1987)モリブデン・ブルーの発色とリン定量への応用. 化学と教育, 35, 420-423.
- 14) Crompton, T. R. (1989) Analysis of seawater, Butterworth-Heinemann.
- 15) 杉山雅人・木邑奈美・張田裕之助(2001)バイカル湖での化学過程. 海洋化学研究, 14, 77-103.
- 16) Redfield, A. C., B. H. Ketchum and F. A. Richards (1963) The influence of organisms on the composition of sea water. *The Sea*, 2, 26-77.
- 17) Edmond, J. M., R. F. Stallard, H. Craig, V. Craig, R. F. Weiss and G. W. Coutler (1993) Nutrient chemistry of the water column of Lake Tanganyika. *Limnology and Oceanography*, 38, 725-738.
- 18) Sugiyama, M., M. Ueyama, T. Tamada, Y. Tanaka, Y. Horie, T. Hori and M. Kumagai (2014) Phosphate dissolution from the sediment in Lake Biwa and decrease in dissolved oxygen in the bottom water. *Limnological Study*, 1, 25-33.
- 19) 杉山雅人(2012)琵琶湖での沈降粒子束と堆積速度. 海洋化学研究, 25, 47-51.
- 20) Sugiyama, M., J. Sasaki, H. Yoshida, M. Sakamoto, X.-L. Song and Z.-X. Zhang (2002) Chemical dynamics of Yunnan lakes in China described from the viewpoint of suspended and settling particles. *Yunnan Geographic Environment Research*, 14, 20-33.
- 21) 杉山雅人・宋学良(2006)雲南高原湖沼の無機化学的動態と物質循環. 坂本 充・熊谷道夫(編), 東アジアアモンズーン域の湖沼と流域. 203-218, 名古屋大学出版会.
- 22) Sugiyama, M., A. Dulmaa and V. V. Drucker (2009) Report of the scientific field survey on Lake Hovsgol and its tributaries. *Proceedings of the Mongolian Academy of Sciences*, 194, 101-102.
- 23) Hayami, Y., M. Kumagai, M. Maruo, T. Sekino, S. Tsujimura and J. Urabe (2006) Review of some physical processes in Lake Hövsgöl. In: C. E. Goulden, T. Sitnikova, J. Gelhaus and B. Boldgiv, eds., *The Geology, Biodiversity and Ecology of Lake Hövsgöl (Mongolia)*, 115-124, Backhuys Publishers.
- 24) 滋賀県(2001)環境白書－資料編. 滋賀県.
- 25) 藤井滋穂(2000)物質収支. 宗宮 功(編), 琵琶湖－その環境と水質形成. 149-172, 技報堂出版.
- 26) 滋賀県(2001)環境白書. 滋賀県.
- 27) Sholkovitz, E. R. and D. Copland (1982) The chemistry of suspended matter in Esthwaite Water, a biologically productive lake with seasonally anoxic hypolimnion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 393-410.
- 28) Sugiyama, M. and T. Hori (1994) Geochemical behavior of barium in the vicinity of a MnO_2/Mn^{2+} redox front in a eutrophic lake. *Japanese Journal of Limnology*, 55, 27-37.
- 29) Campbell, P. and T. Torgersen (1980) Maintenance of iron meromixis by iron redeposition in a rapidly flushed monimolimnion. *Canadian Journal of Fisheries and Sciences*, 37, 1303-1313.
- 30) Hori, T. and M. Sugiyama (1992) Use of hydrous iron (III) oxide in a concentration step for the determination of trace amounts of organophosphorus compounds in aqueous solutions. *Analyst*, 117, 893-897.
- 31) 寺島 彰・上田孝明(1982)琵琶湖南湖盆の浚渫が水質および底生動物に及ぼす影響. 陸水学雑誌, 43, 81-87.
- 32) Kawashima, M., T. Hori, M. Koyama and T. Takamatsu (1985) Redox cycle of manganese and iron and the circulation of phosphorus in a dredged area of the southern lake. In: T. Takamatsu, ed., *Limnological and Environmental Studies of Elements in the Sediment of Lake Biwa*, 75, 47-62, The National Institute for Environmental Studies.
- 33) Okumura, M., L. Tong, K. Fujinaga and Y. Seike (2001) A simple and rapid *in situ* preconcentration method for the determination of phosphate in environmental waters by use of solid-phase extraction, and its applications to brackish lake waters. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370, 104-107.
- 34) Nakata, K., F. Horiguchi, M. Yamamuro (2000) Model study of Lakes Shinji and Nakaumi – a coupled coastal lagoon system. *Journal of Marine Systems*, 26, 145-169.

- 35) Kamiya, H., H. Ohshiro, Y. Tabayasshi, Y. Kano, K. Mishima, T. Godo, M. Yamamuro, O. Mitamura and Y. Ishitobi (2011) Phosphorus release and sedimentation in three contiguous shallow brackish lakes, as estimated from changes in phosphorus stock and loading from catchment. *Landscape and Ecological Engineering*, 7, 53-64.
- 36) 望月陽人・細田 耕・杉山雅人(2014)塩湖での微量元素の動態－炭酸化学種濃度との関係. 陸水研究, 1, 49-63.
- 37) Reimer, A., G. Landmann and S. Kempe (2009) Lake Van, eastern Anatolia, hydrochemistry and history. *Aquatic Geochemistry*, 15, 195-222.
- 38) Stiller, M. and A. Nissenbaum (1999) Geochemical investigation of phosphorus and nitrogen in the hypersaline Dead Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3467-3475.
- 39) Tuğrul, S., G. Dümlü, Ö. Bastürk, R. İlhan and T. Balkas (1984) Van Gölü Özümlene Kapastiesinin. Saptamasi Ve Evsel Nitelikli Atiksu. Aritimi Ve Desarji Optimizasyonu. TÜBITAK Report, Project No. 0730018301, Van, 185.
- 40) 高村典子・石川 靖・三上英敏・三上 一・藤田幸生・樋口澄男・村瀬秀也・山中 直・南條吉之・猪狩忠光・福島武彦(1996)日本の湖沼34水域の栄養塩レベルと細菌, ピコ植物プランクトン, 鞭毛藻(虫)および繊毛虫の密度の関係. 陸水学雑誌, 57, 245-259.
- 41) Sakamoto, M. (1966) Primary production by phytoplankton community in some Japanese lakes and its dependence on lake depth. *Archiv für Hydrobiologie*, 62, 1-28.
- 42) Schindler, D. W. (1978) Factors regulating phytoplankton production and standing crop in the world's freshwaters. *Limnology and Oceanography*, 23, 478-486.
- 43) Vollenweider, R. A. (1975) Input-output models, with special reference to the phosphorus loading concept in limnology. *Schweizerische Zeitschrift für Hydrobiologie*, 37, 53-84.
- 44) 岩佐義朗(1990)湖沼工学, 山海堂.
- 45) 合田 健(編)(1979)水環境指標. 思考社.
- 46) 南部特一・国包章一・G. F. Lee・W. Rast・A. Jones (1978)湖沼および貯水池における栄養塩負荷と富栄養化の関係に関する新しい評価手法. 水質汚濁研究, 1, 157-167.
- 47) 国松孝男(1981)琵琶湖集水域の河川水, 地下水, 降水および琵琶湖流水の水質. 「環境科学」研究報告集, びわ湖とその集水域の環境動態－昭和55年度報告, B105-R-12-12, 82-105.
- 48) 井上頼輝・森沢真輔(1981)人間生活と琵琶湖汚染原因物質の発生. 「環境科学」研究報告集, 琵琶湖汚染の動態と, その防除に関する研究(4), B106-R12-12(2), 1-10.
- 49) 吉岡龍馬(1991)琵琶湖の水質問題について. 日本応用地質学会関西支部創立20周年記念論文集, 地球環境と応用地質, 61-82.
- 50) Hori, T., M. Sugiyama and T. Fujinaga (1992) Environmental chemistry of Lake Biwa. Part 1, characterization of Lake Biwa based on the total-phosphorus and its fractional composition. *Human and Environmental Studies*, 1, 23-41.
- 51) Shrivastava, A., H. Kitaguchi, H. Takahashi, M. Sugiyama and T. Hori (2010) Environmental chemistry of rivers and lakes, part VIII. General trends in the variation of phosphorus, nitrogen and the N/P ratio over 540 months (May 1963-May 2008) in Lake Biwa, Japan. *Transactions of The Research Institute of Oceanography*, 23, 3-15.
- 52) Mito, S., Y. Sohrin, K. Norisuye, M. Matsui, H. Hasegawa, M. Maruo, M. Tsuchiya and M. Kawashima (2004) The budget of dissolved trace metals in Lake Biwa, Japan. *Limnology*, 5, 7-16.
- 53) Sugiyama, M., T. Hori, S. Kihara and M. Matsui (2005) Geochemical behavior of trace elements in Lake Biwa. *Limnology*, 6, 117-130.
- 54) 増澤敏行(2005)海洋堆積物の化学. 藤永太郎(監修), 宗林由樹・一色健司(編), 海と湖の化学, 165-212, 京都大学学術出版会.
- 55) Kozhova, O. M. and L. R. Izmest'eva (ed.) (1998) *Lake Baikal Evolution and Biodiversity*. Backhuys.
- 56) 日本陸水学会(編)(2006)陸水の事典, 講談社.



杉山 雅人/Masahito SUGIYAMA

1957年, 岡山県津山市生まれ。1980年京都大学理学部卒業。1986年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了。京都大学化学研究所教務職員, 同教養部助手, 同総合人間学部助教授, 同大学院人間・環境学研究科教授などを経て2013年より, 同国際高等教育院教授(人間・環境学研究科併任, 現職)。専門は水圏化学・分析化学。特に, 陸水域における微量元素の生物地球化学過程, 自然水中の微量化学成分の高感度分析法の開発について研究している。主な著書に『湖と海の化学』(共著, 京都大学学術出版会), 『基礎分析化学』(共著, 朝倉書店)など。



望月 陽人/Akihito MOCHIZUKI

1988年, 静岡県生まれ。京都大学総合人間学部総合人間学科卒, 京都大学大学院人間・環境学研究科修士課程修了。現在, 同研究科博士後期課程在学中。陸水域における微量元素(特にウラン)の分布と動態を研究している。近年では, 国内外河川(沖縄島・フブスグループバイカルーエニセイ流域など)におけるウランの地球化学的動態の解明に取り組んでいる。また, 塩湖の主要成分組成と微量元素の濃度分布との関係に興味をもっている。