

# 連続分離抽出法による十和田湖底質中の形態別リン分析結果

花石竜治 一戸卓也 工藤幾代 工藤隆治

平成 21 年に採取した十和田湖 2 地点（休屋前面及び子ノ口前面）の底質中のリンについて、連続分離抽出法 (sequential extraction method for different forms of phosphorus, SEDEX) により形態別分析を行った結果について報告する。これら 2 地点における形態別のリンの含有量及び存在率はほぼ同じで、鉄に結合したリンが、SEDEX 法により抽出されたすべてのリンのうちの 75% 程度を占めた。そのほか、緩く結合し交換可能なリンはほとんどなく、残りのリン灰石 (apatite) のような無機態及び有機態リンの存在率は相対的に低かった。十和田湖の底質について、詳細なリンの形態別分析を行ったのは初めてであり、鉄に結合したリンが多く含まれるという、十和田湖の湖沼としての性質を明らかにしたものと考えられた。

Key words: Lake Towada, phosphorus, sequential extraction method

## 1. はじめに

湖沼に存在するリンは、それが生物利用可能であれば、植物プランクトンの栄養塩類となり、生態系を規定する因子の一つとなる。湖沼水質中のリンは、流入する排水や流入河川、湖面に対する直接的な降雨に含まれるものなどが供給源と考えられるが、他方で底質と水質の相互作用による底質からの溶出も一つの供給源となりうる<sup>1)</sup>。

これまでの十和田湖の水質調査結果から、夏から秋にかけての成層が発達する時期に、わずかではあるが、毎年、深部でリン濃度の上昇が認められたことから、底泥からリンが溶出している可能性があると考えられた。底質のリンの化学形態を知ることは、底質からの溶出の可能性を論じる際に重要な要素となるが、十和田湖の底質については、三上らの報告<sup>2)</sup>があり、形態別リンについては、「生物利用可能な」リンを分画したのみで、化学的な形態までが明らかにされていなかった。

Ruttenberg が平成 4 年に発表した sequential extraction method of different forms of phosphorus (SEDEX)<sup>3)</sup> は、リンを 5 種類の化学形態に分画して定量できる方法であり、この方法を適用することにより、化学的見地から、底質中のリンの存在形態を議論できると考えられた。本邦でもその改良法を琵琶湖底質に適用した例がある<sup>4)</sup>。

本報告では、十和田湖内 2 地点で採取した底質について、SEDEX 法を適用し結果を得たので報告する。また、同一検体について、三上らが行った生物利用可

能かどうかの判別の分析も行い、SEDEX 法と結果を比較したので併せて報告する。

## 2. 調査方法

底質の採泥は、エックマンパージ採泥器により、平成 21 年 9 月 8 日に、十和田湖内 2 地点の「休屋前面」および「子ノ口前面」において行った。図 1 に地点を示した。

今回の調査地点は、青森県が、公共用水域水質調査の一環として毎年底質を調査している地点であり、リンのみならず、他の項目についても調査を実施している地点であることから、これらの 2 地点を選定した。

分析は、前処理として採取した底質をよく混合し、2 mm の篩 (ふるい) を通し、遠心分離での沈殿物を湿泥試料とした。

水分率は、この湿泥試料を 105 °C の乾燥機で乾燥し、前後の秤量により算出した。

SEDEX 法による分析は、湿泥試料を検体とし、図 2 の分画試験のフローによった。

図 2 における溶出溶液を表 1 に示した。抽出操作は 100 mL のポリびんに湿泥試料 (乾泥換算にして約 2.5 g) あるいは前段階の抽出残渣を取り、抽出溶液 (50 mL、ただし CDB は 45 mL) を加えて振とう機にかけ、遠沈管に移して遠心分離を行い、上澄みを 0.45 μm 孔のメンブランフィルターで吸引ろ過し、ろ液を得た。分画ごとの抽出ろ液はまとめて、A、B、…のようにして、モリブデン青法でリンを定量し、湿泥試料の重量、抽出液量と湿泥試料の水分率とから分画 A、B、…に含

表2 分画A～Eに含まれるリンの化学形態

分画	抽出されたリンの化学形態
A	緩く吸着し交換可能なリン
B	鉄に結合したリン
C	古くから存在するリン灰石、炭酸カルシウムに結合したリン及び生物的に生成したリン灰石
D	砕屑質のリン灰石及び他の無機的なリン
E	有機態リン

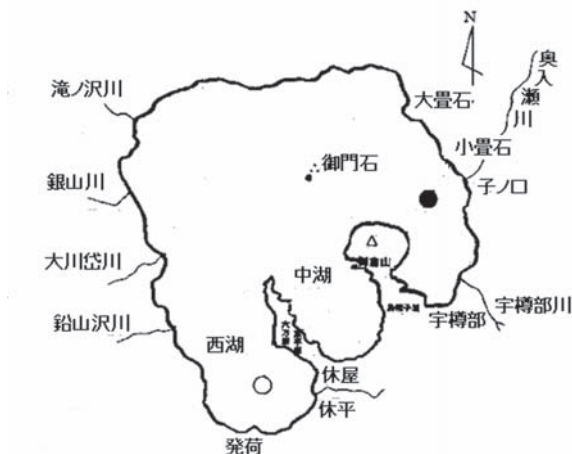
### 3. 結果

SEDEX法による形態別リンの定量結果を表3に示した。

2地点とも、B「鉄に結合したリン」が形態別リンの総和の76%を占めているということが判明した。

そのほかに、C「古くから存在するリン灰石、炭酸カルシウムに結合したリン及び生物的に生成したリン灰石」並びにE「有機態リン」が10%前後という結果であった。

Pearson法による生物利用可能性が高いリン(HBAP)と生物利用可能なリン(BAP)の定量結果は、表4に示すとおりであった。



○：休屋前面、●：子ノ口前面  
図1 地点の位置図

まれるリンの含有量を算出した。これらの分画については、表2に示した形態のリンを含むとされている。

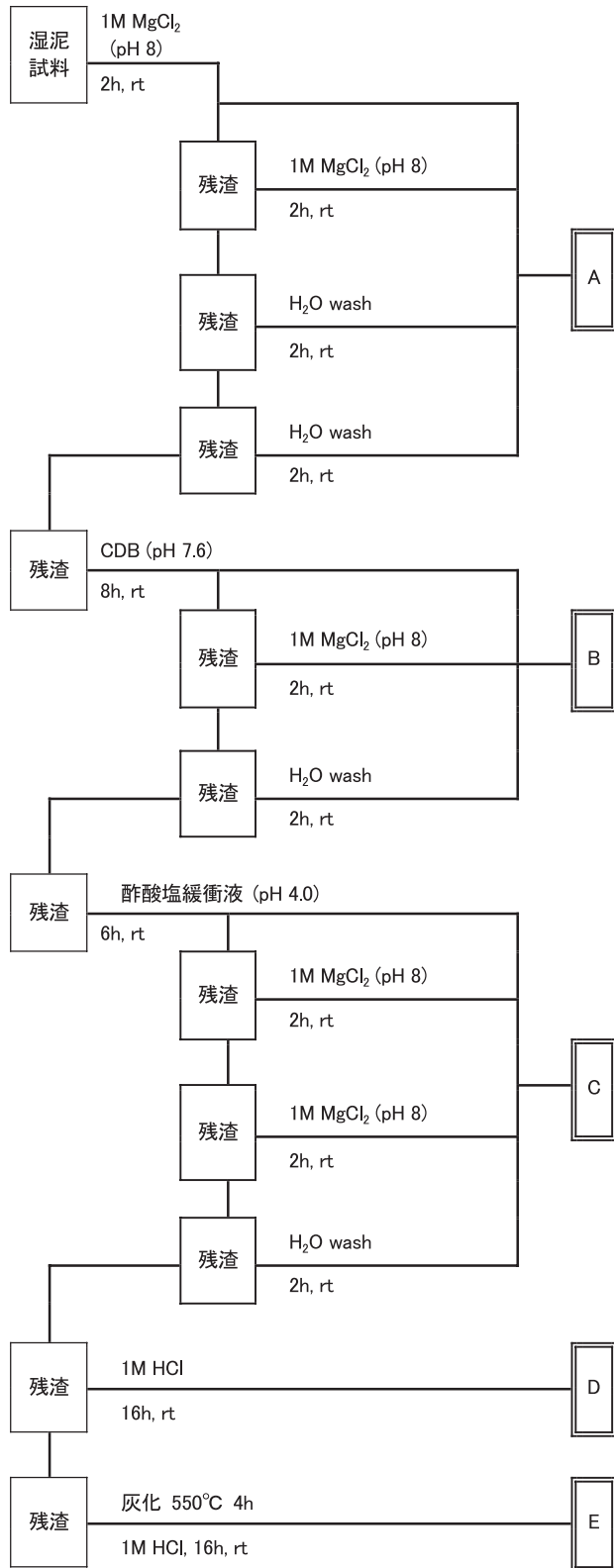
三上らが用いたPearsonの酸・アルカリ抽出法の改変法(以下、「Pearson法」とする。)は、湿泥試料を約1g取り、0.1 M塩酸を加え2分間振とうし、その残渣に0.1 M水酸化ナトリウム溶液を加え、17時間の振とう後、遠心分離で得られた上澄み液を、モリブデン青法でリンの定量を行った。SEDEX法と同様に、湿泥試料重量、抽出液量と湿泥試料の水分率とから、リンの含有量を算出した。

表1 図2中の抽出溶液の説明

抽出溶液名称	組成
CDB	45 mLの0.3 M クエン酸三ナトリウム、1M 炭酸水素ナトリウム溶液に対して1.125 gの亜ジチオン酸ナトリウム(ハイドロサルファイト)を添加し溶解。
酢酸塩緩衝液	1M 酢酸ナトリウム溶液に酢酸を加えてpH 4.00に調整。

表3 十和田湖底質中の形態別リンの含有量

分画	抽出されたリンの化学形態	休屋前面 (mg/kg-dry)	子ノ口前面 (mg/kg-dry)
A	緩く吸着し交換可能なリン	0.80 (0.09%)	2.2 (0.28%)
B	鉄に結合したリン	660 (76%)	600 (76%)
C	古くから存在するリン灰石、炭酸カルシウムに結合したリン及び生物的に生成したリン灰石	110 (13%)	84 (11%)
D	砕屑質のリン灰石及び他の無機的なリン	39 (4.5%)	31 (3.9%)
E	有機態リン	59 (6.8%)	71 (9.0%)
総和		870	790



抽出溶液は CDB 以外は 50 mL、CDB は 45 mL。  
 時間は灰化以外は、振とう時間を示す。  
 rt は室温の意。

図 2 SEDEX 法の分画溶出試験のフロー

表 4 Pearson の酸・アルカリ抽出法の  
 改変法によるリンの形態別分析結果

	休屋前面 (mg/kg-dry)	子ノ口前面 (mg/kg-dry)
HBAP (生物利用可能性が高いリン)	160	100
BAP (生物利用可能なリン)	500	720

#### 4. 考 察

SEDEX法による分析結果(表3)を円グラフで表したのが図3である。「休屋前面」と「子ノ口前面」の形態別のリンの存在率はほぼ同一であり、「鉄に結合したリン」が多くの割合を占めることが明らかであった。

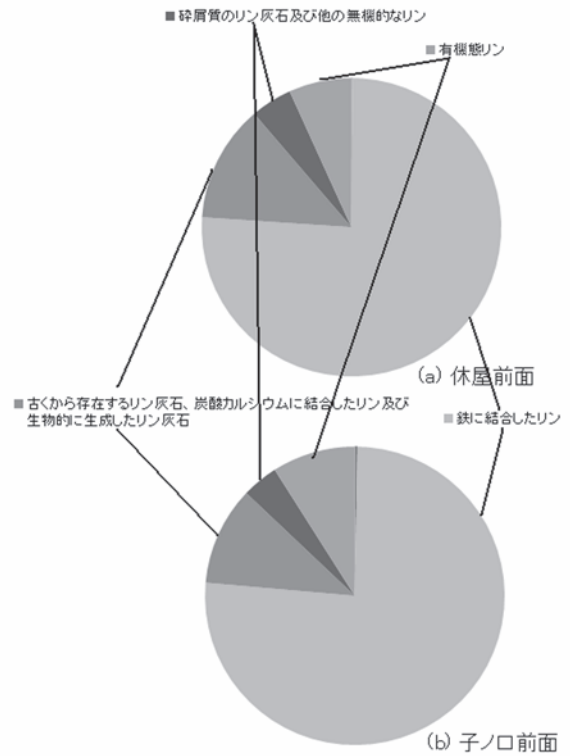


図 3 十和田湖 2 地点における底質中の  
 形態別リンの含有率

Pearson法は希酸・希アルカリ溶液による抽出法であり、SEDEX法はCDBによる還元雰囲気での抽出(分画B「鉄と結合したリン」)がある。還元雰囲気でのリンが抽出されるかどうかは、湖沼における低酸素状態でのリンの底質からの溶出の可能性を考える際に重要な要素となる。Pearson法においては、酸化還元の状態が考慮されておらず、また、この方法の2ステップ目

では、アルカリ性ゆえに腐食質のフミン酸が溶け出すが、フミン酸は鉄などの金属の錯体を含むため、リンが結合している可能性もある。このように、両者の方法を比較するには注意が必要である。

小川らはSEDEX法を改良し、琵琶湖の底質に適用したが、「鉄に結合したリン」が全リンの約60%を占め、また有機態リンが20%程度であったという結果を報告している<sup>4)</sup>。琵琶湖と比較をすると、十和田湖は「鉄に結合したリン」の存在率が琵琶湖よりも高く、「有機態リン」が低いという結果であり、興味深かった。SEDEX法により底質中のリンの化学形態を把握できることから、今後、この手法を他の湖沼にも適用し比較を行うことによって、湖沼の底質環境の精査が可能になると考えられた。

## 5. まとめ

十和田湖底質中のリンの形態別分析を行った。調査には2地点の検体を用いたが、形態別リンの存在率はほぼ同一であった。十和田湖の底質中のリンは鉄に結合した状態で存在するものが約75%を占めていた。

この存在形態のリンは、還元雰囲気下(嫌気的狀態)で溶出するものであることから、今後も、溶存酸素濃度の監視を行い、低酸素水塊の出現などに注意を払いつつ、十和田湖の環境保全を行っていく必要がある。

## 文 献

- 1) 滋賀県琵琶湖研究所編：記念誌 琵琶湖・環境科学研究所センターへの移行にあたって、平成15年
- 2) 三上一他：粒径組成とC、N、Pからみた十和田湖の底質環境(1999年). 青森県環境保健センター研究報告,12,21-30,平成13年
- 3) Kathleen C. Ruttenberg: "Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments". *Limnol. Oceanogr.*, 37,1460-1482,1992
- 4) 小川奈々子他：リン化合物連続分離抽出法(SEDEX)の改良およびその湖沼試料への応用. 日本陸水学会府中大会講演要旨集,平成14年

# Analysis Results of Different Forms of Phosphorus in Lake Towada Sediment by means of Sequential Extraction Method

Ryuji Hanaishi, Takuya Ichinohe, Ikuyo Kudo, Ryuji Kudo

The present authors report analysis results for different forms of phosphorus in Lake Towada sediment collected at 2 points (in front of Yasumiya and Nenokuchi) in 2009, by means of a sequential extraction method (SEDEX). The contents and abundance ratios of phosphorus in different forms at these 2 points were almost equivalent; and phosphorus bound to iron made up about 75% of all the phosphorus extracted by the SEDEX method. Almost no other loosely bound and exchangeable phosphorus forms existed and the abundance ratios of the remaining forms of organic and inorganic phosphorus such as in the form of apatite were relatively low. This was the first report with detailed analyses of the different forms of phosphorus in the sediment in Lake Towada and it was considered to clarify the fact that the sediment in Lake Towada relatively contains a lot of phosphorus bound to iron.

Key words: Lake Towada, phosphorus, sequential extraction method