

## 「流域圏の物質輸送に関する実態評価の現状と課題」

～ 陸域から内湾(湖沼)までを俯瞰的に理解する第2回：有機物・栄養塩動態を通して～

PART2 沿岸・流域圏における有機物・栄養塩動態

## 沿岸海洋生態系におけるリンの循環過程について

— 陸域から沿岸海域へのリンの負荷：特に粒子状リンの重要性 —

2011年12月15日

鈴村 昌弘

産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門

## 講演内容

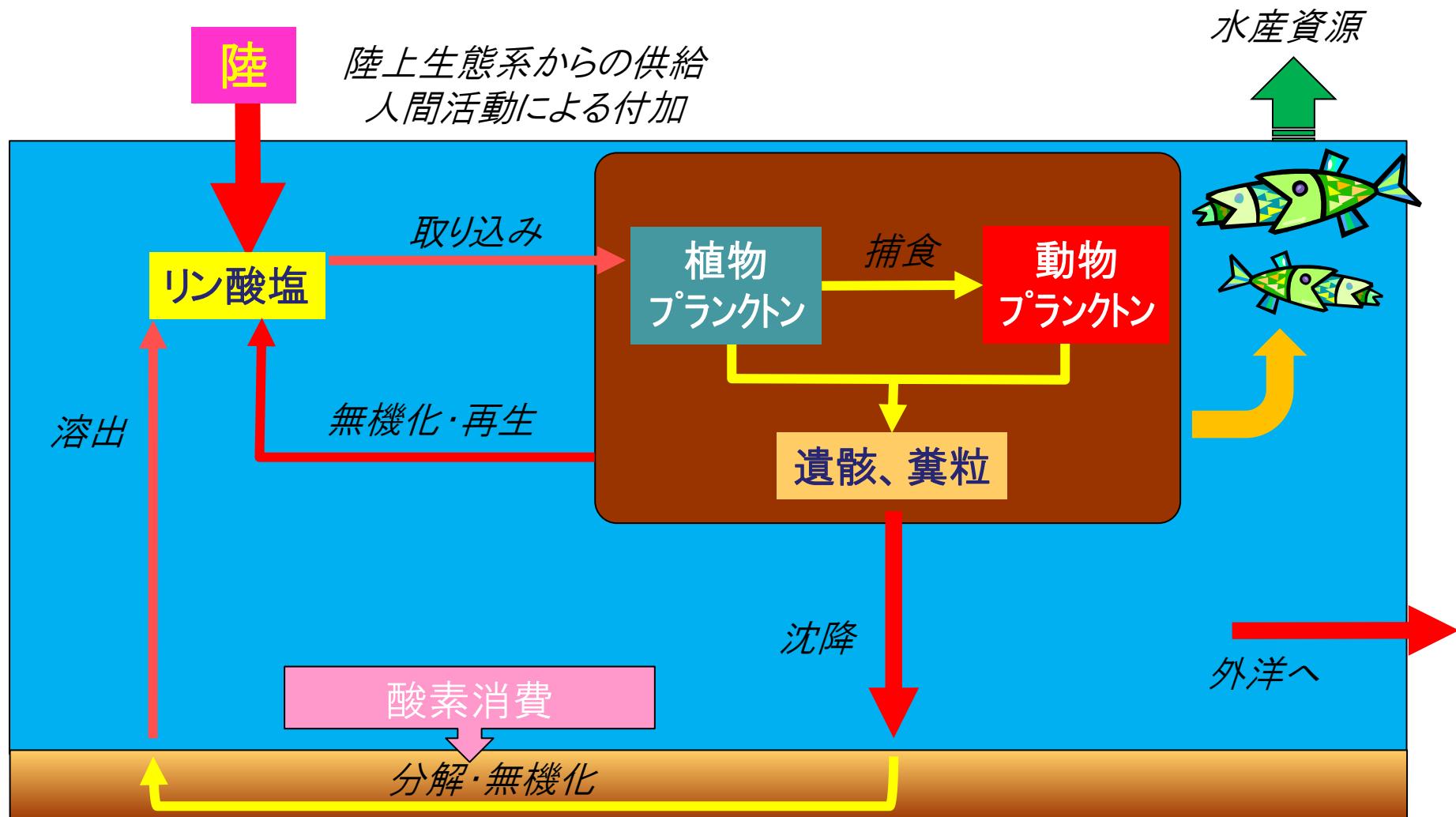
### 沿岸海洋生態系におけるリンの循環過程について

#### — 陸域から沿岸海域へのリンの負荷:特に粒子状リンの重要性 —

1. 海洋生態系におけるリンの循環とリンの形態分別
2. 荒川河口域における粒子状リンの挙動(粒子状リン測定法の展開を含めて)
3. 陸起源有機態リン化合物の輸送と沿岸海域のリン循環における役割

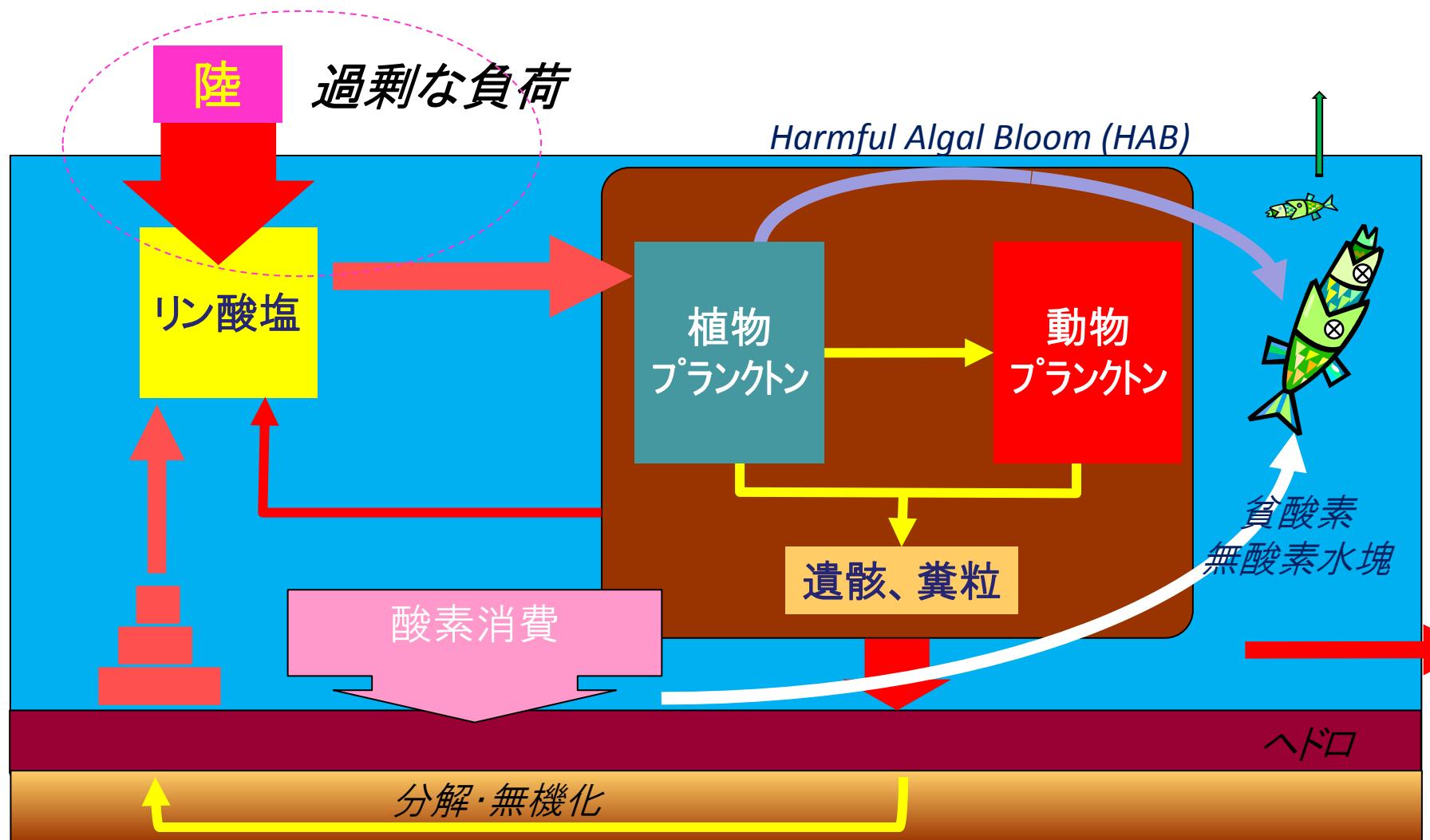
# 海洋生態系におけるリンの循環とリンの形態分別

# 沿岸海洋生態系におけるリンの循環過程 健全な環境



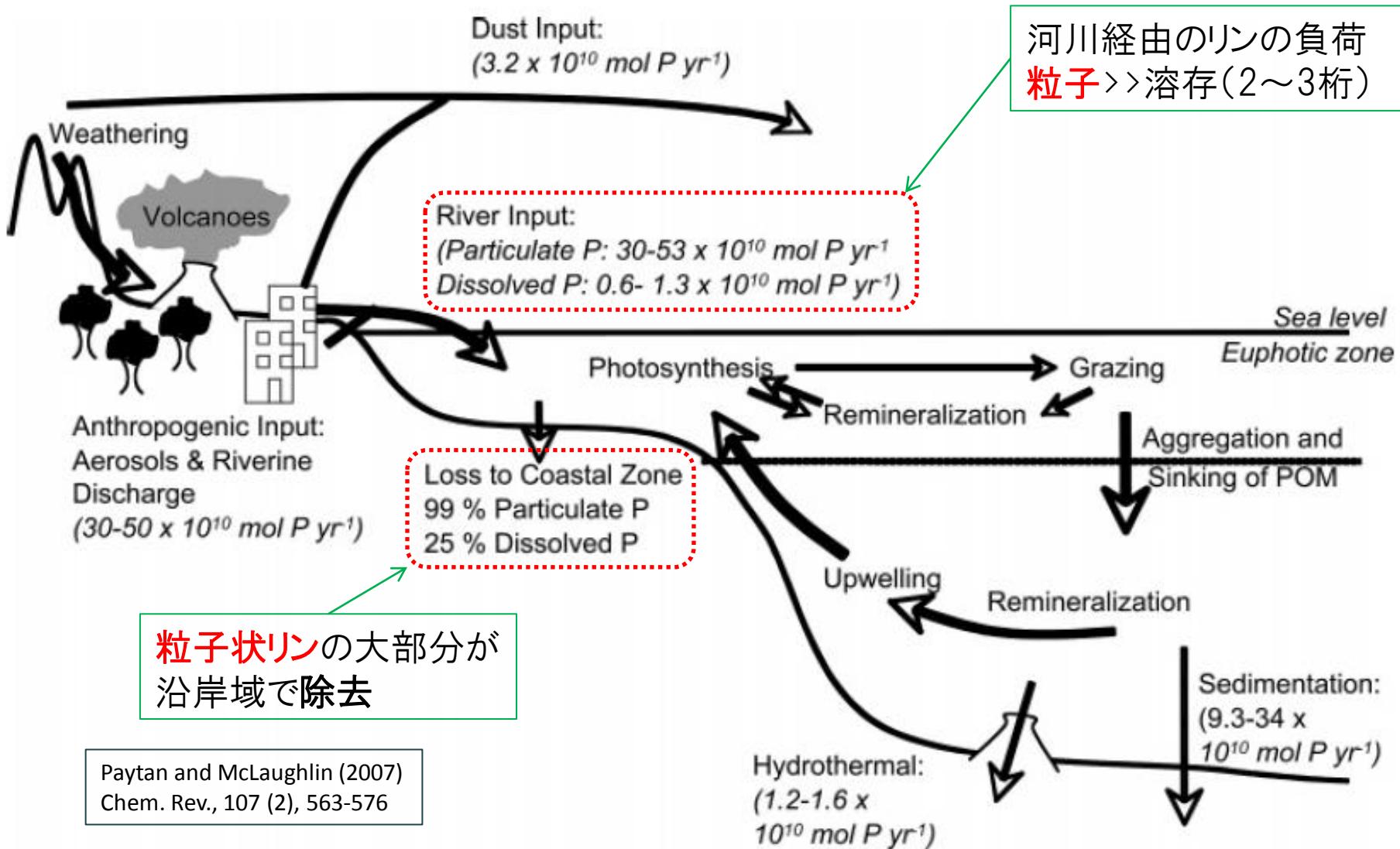
適度なリン(栄養塩)の供給により、豊かな沿岸海洋生態系の生産性が維持されている

# 沿岸海洋生態系におけるリンの循環過程 富栄養化・有機汚濁



過剰なリンの供給によりプランクトンのブルーム(大発生)、貧酸素水塊、種組成の変化

# 海洋におけるリンの循環過程



# 海水(環境水)中のリンの分画

## リン: Phosphorus (P)

### 溶存態リン: Dissolved P

溶存無機態リン:  
Dissolved Inorganic P (DIP)

溶存有機態リン:  
Dissolved Organic P (DOP)

### 粒子状リン: Particulate P (PP)

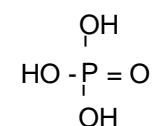
粒子状無機態リン:  
Dissolved Inorganic P (PIP)

粒子状有機態リン:  
Dissolved Organic P (POP)

### 無機態リン: Inorganic P

オルトリン酸

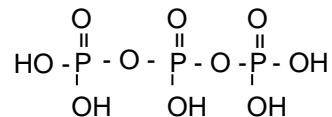
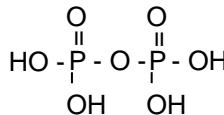
Orthophosphate  
≈ Soluble Reactive P (SRP)



≈ モリブデンブルー法により測定される  
るリン酸態リン (soluble Reactive P:  
SRP)

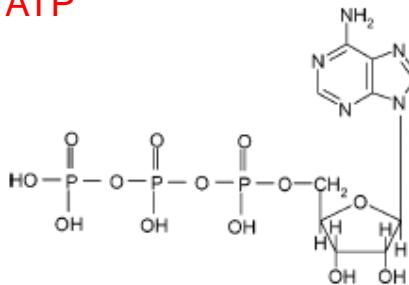
ポリリン酸

Pyrophosphate, Tripolyphosphate

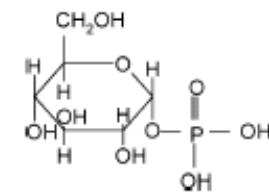


### 有機態リン: Organic P

Adenosine-5'-triphosphate,  
ATP



Glucose-1'-phosphate



DNA, RNA, イノシトールリン酸

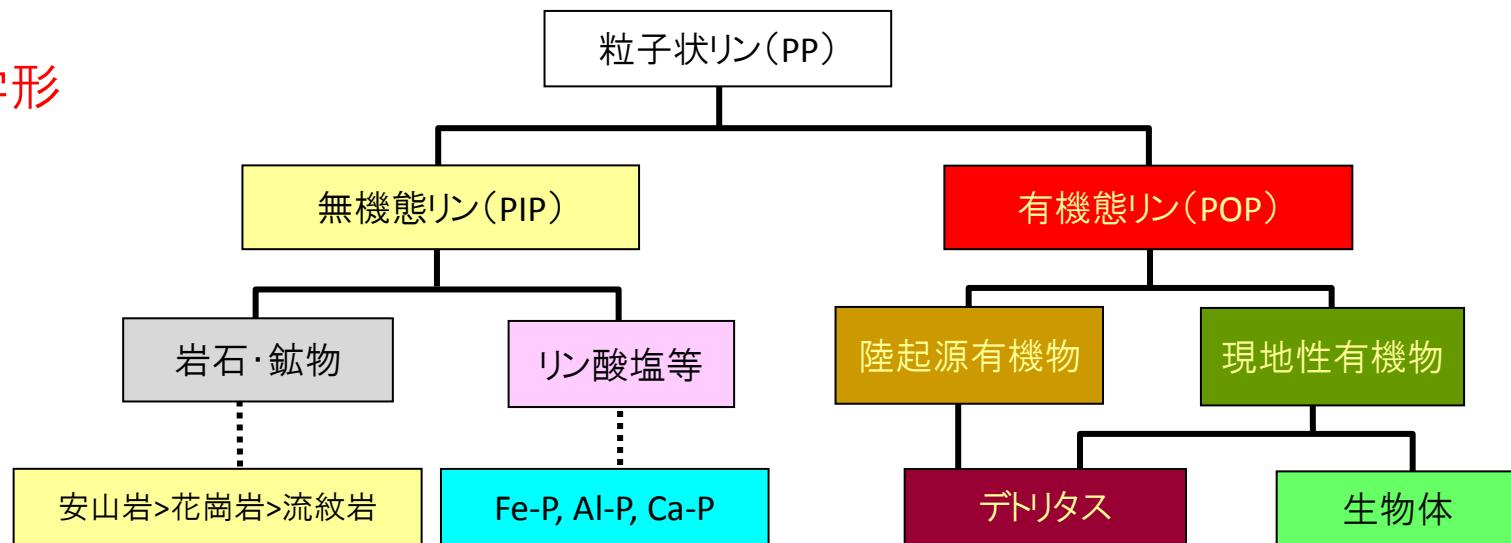
糖リン酸エステル、リン脂質、ホスホン酸…

### 有機リン: Organophosphorus

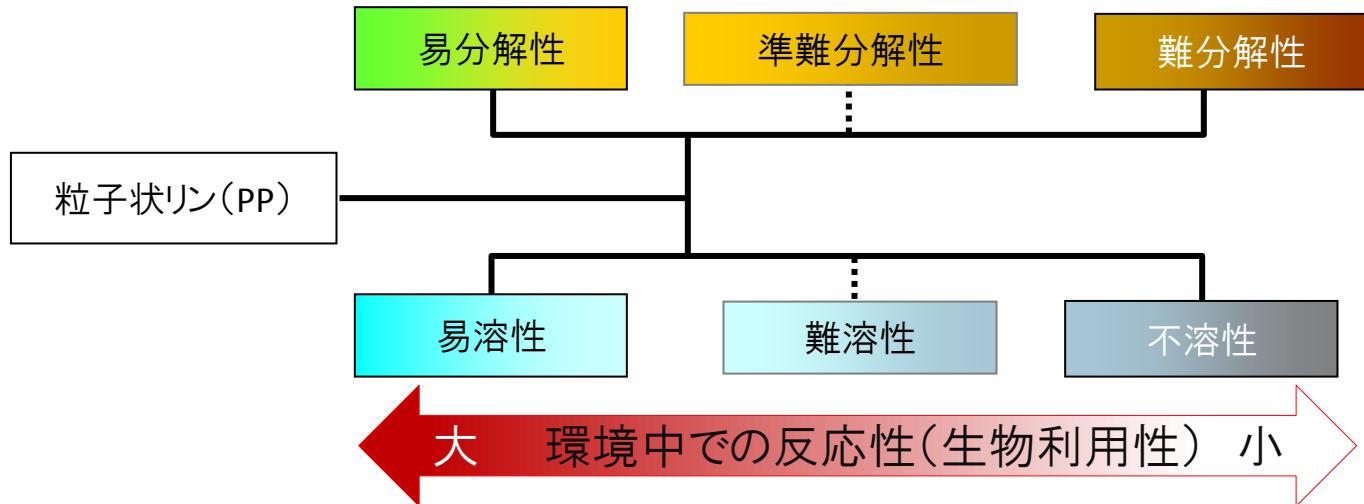
明確な定義は無いが、有機リン系農薬などリンを含む人工化学物質に用いられる。

# 海水(環境水)中の粒子状リンの分画

化学形

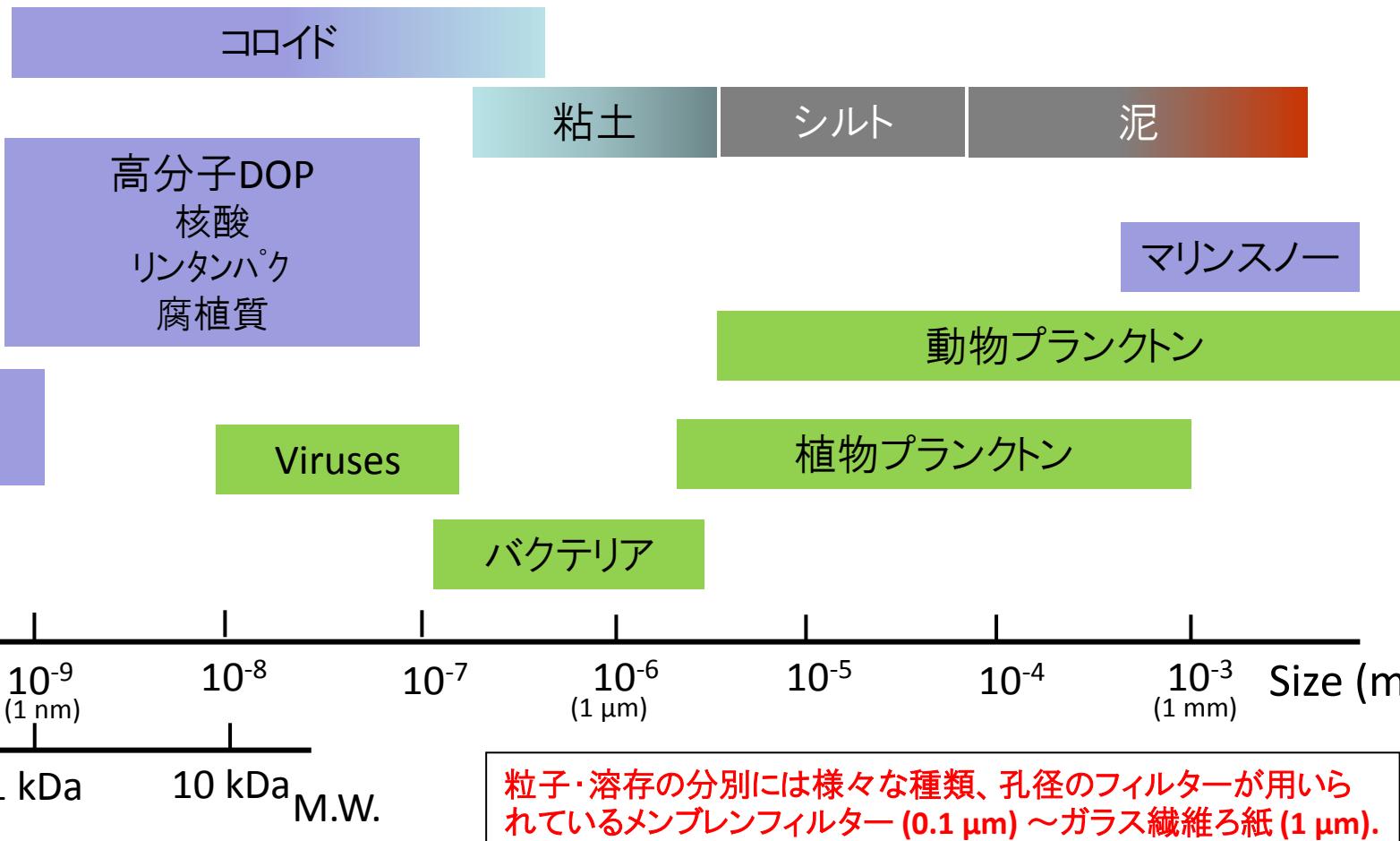


反応性  
(生物利用性)



# 環境水中の粒子(リンを含む)のサイズ分画

溶存 ← → 粒子状



# 荒川河口域における粒子状リンの挙動 —粒子状リン測定法の展開を含めて—

# 海水(環境水)中の粒子状リンの分析法

どんな場合にせよ、最後はSRP(溶存リン酸態リン)にして測定

## 考え方1:溶存していないリンをから間接的に見積もる

粒子状リン (PP) = 試水の全リン (Total P) – 試水の溶存全リン (TDP)

操作:

全リン→未ろ過の試水を全分解(硝酸-過塩素酸、硫酸-過塩素酸、過硫酸、高温焙焼)  
溶存全リン→ろ過した試水を全分解

簡便  
誤差大

## 考え方2-1:粒子(懸濁物)を分離して全リンを測定

操作:

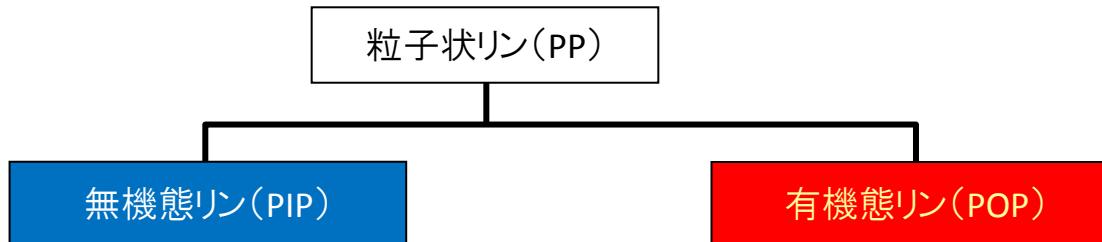
- ・ろ過による粒子の捕集
- ・全リン測定(硝酸-過塩素酸、硫酸-過塩素酸、過硫酸、高温焙焼)  
(リンの形態分別:連続抽出法 e.g., 酸アルカリ連続抽出法、SEDEXC法)

煩雑  
濃縮可能  
形態分析可能

POC、PONデータと相互に比較検証するためには、粒子(懸濁物)を分離してのリンを測定することが不可欠

# 粒子状リン: 無機・有機態リンの分別

従来、懸濁態リンの一まとめにされてきた項目



$$\text{POP (有機態リン)} = \text{PP(粒子状全リン)} - \text{PIP(無機態リン)}$$

PP 焙焼法(Dry combustion method)

フィルターサンプル

↓  
470°C 90分間 強熱処理

← 1 N 塩酸

~18時間振盪抽出

↓  
希釀

モリブデンブルー法による  
反応性リンの定量

PIP 希酸抽出法

ノイルターサンプル

← 1 N 塩酸

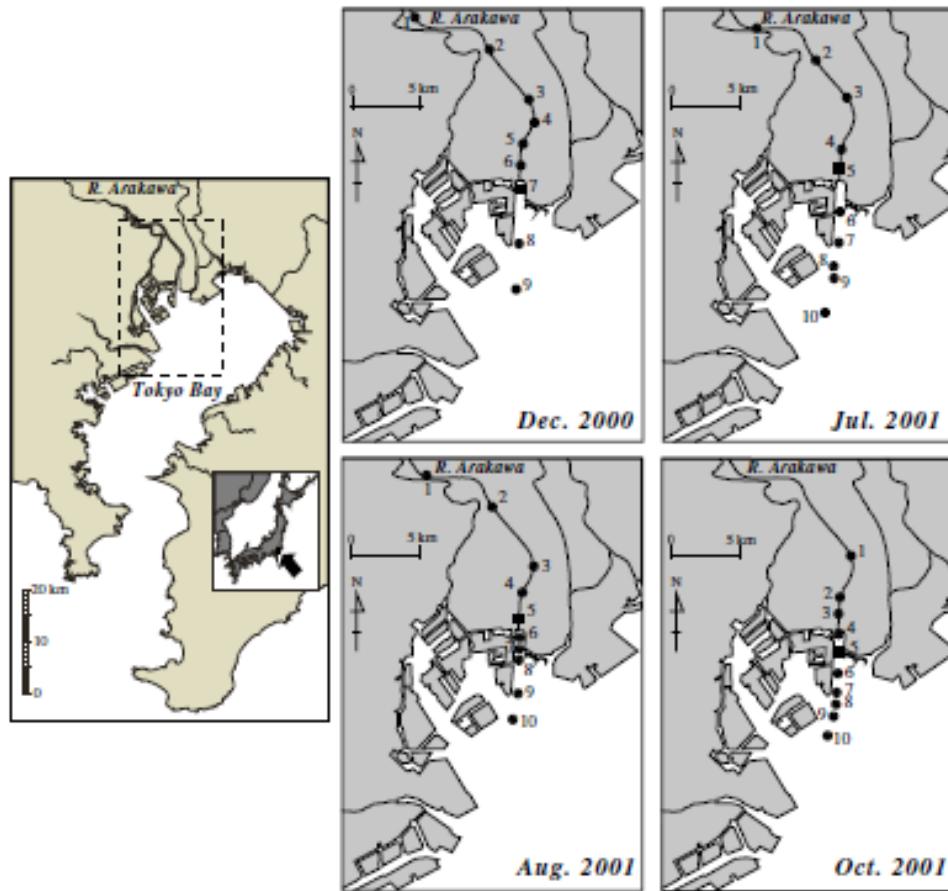
~18時間振盪抽出

↓  
希釀

モリブデンブルー法による  
反応性リンの定量

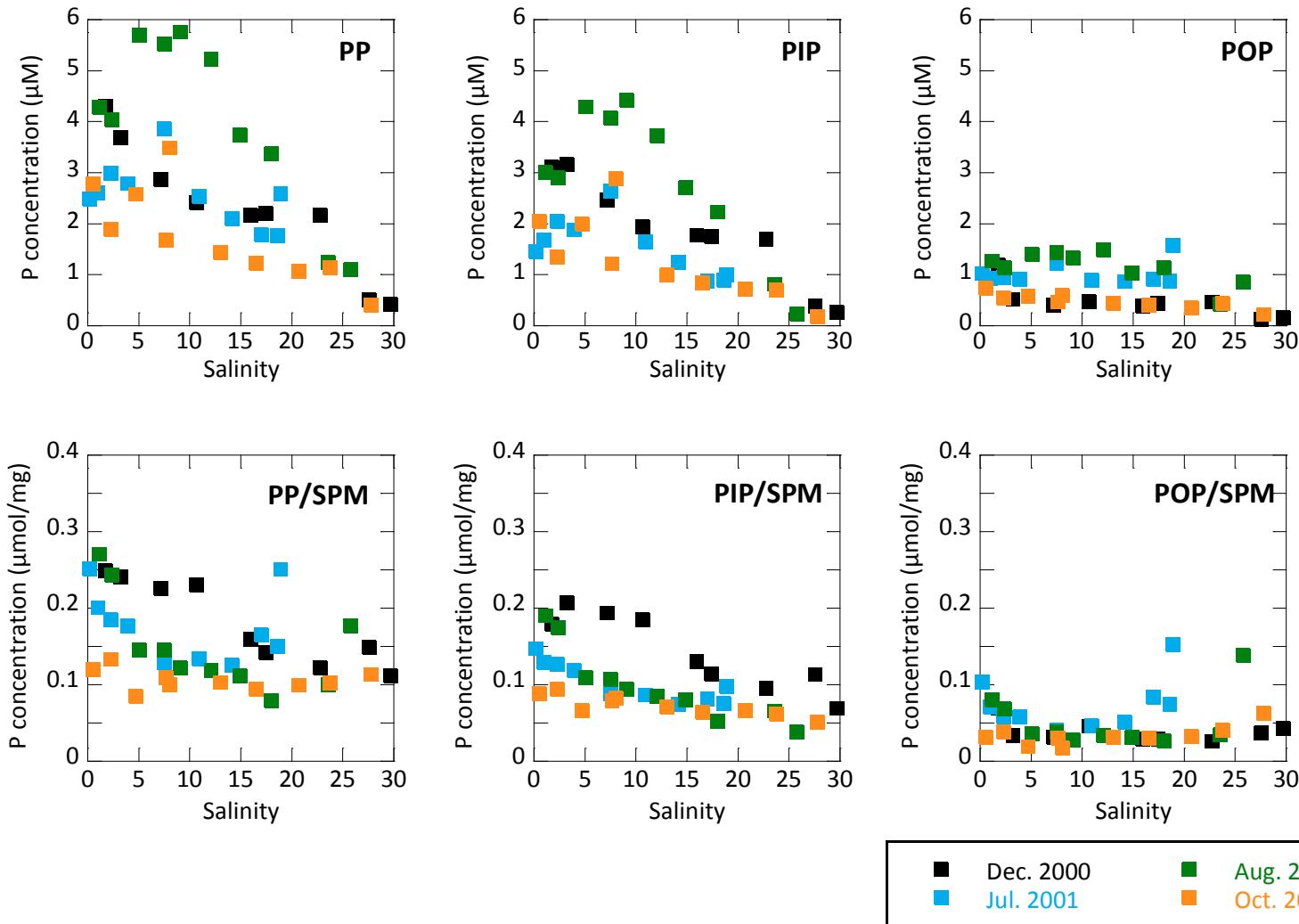
# 東京湾荒川河口域観測:

2000年12月～2001年10月、計4回、9～10測点で懸濁粒子を採取し、粒子  
状リンの分布、他成分との関係等を調査



# 荒川河口域の粒子状リン

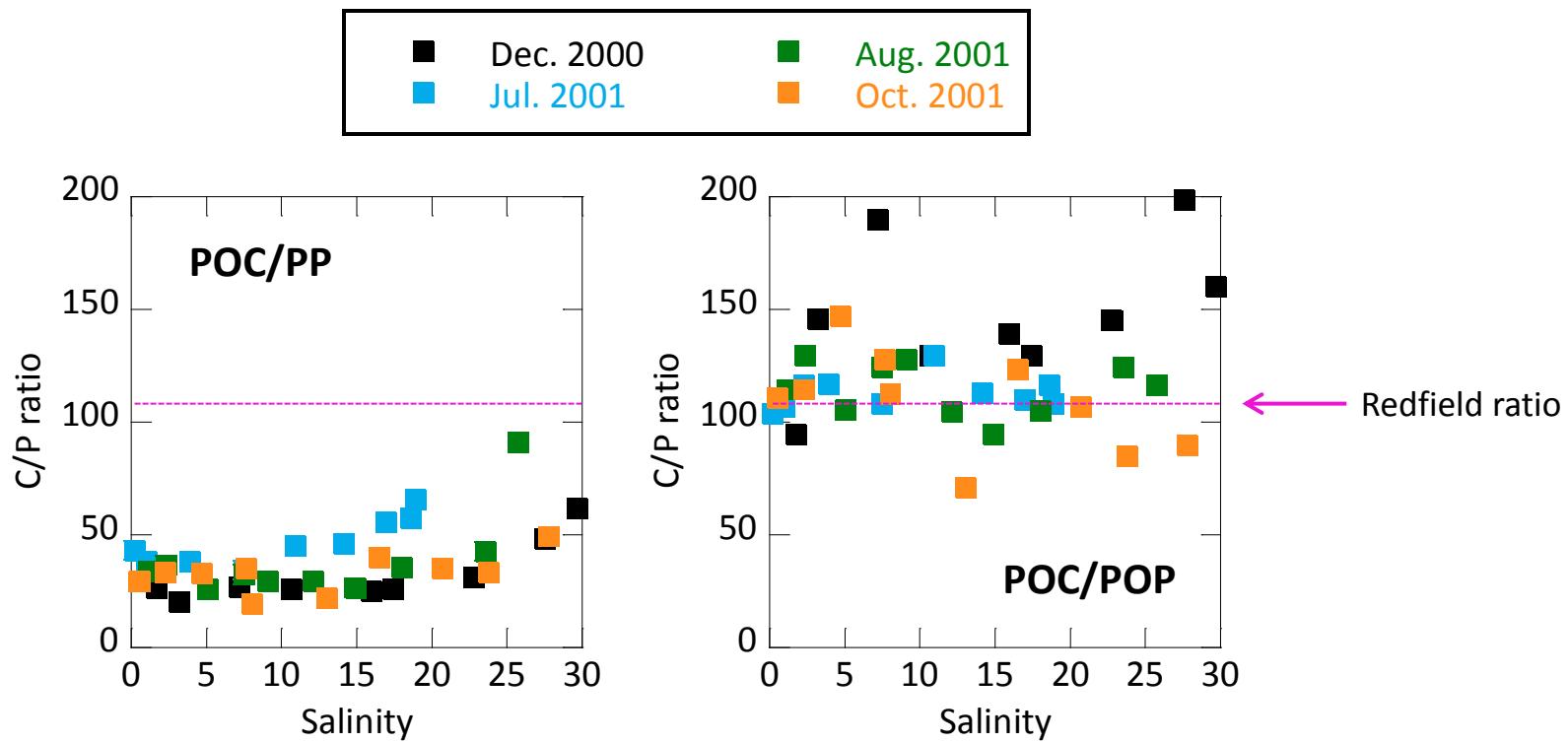
上段:水中濃度, 下段:粒子中リン濃度



■ Dec. 2000      ■ Aug. 2001  
 ■ Jul. 2001      ■ Oct. 2001

# 荒川河口域の懸濁粒子のC:P比

上段: POC:PP比率, 下段: POC:POP比



# 荒川河口域の粒子状リンの観測から見えてきたこと

## 河川経由での東京湾への無機態リンのFlux推定

鎌谷・前田 (1989), Suzumura *et al.* (2004)

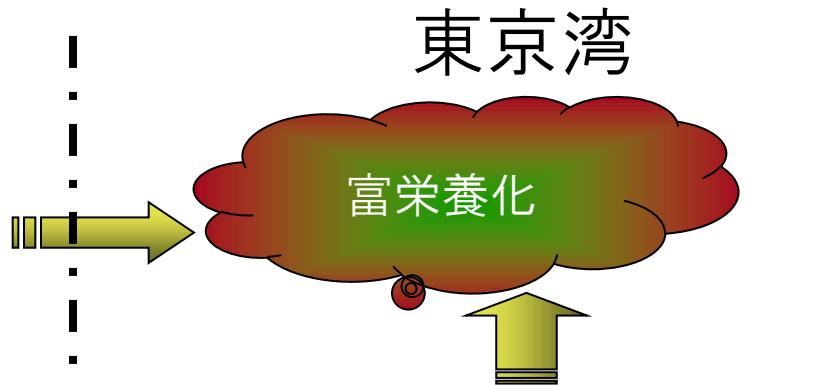
### 河川経由

### 東京湾

溶存無機態リン(DIP):  **$10.4 \times 10^8$**   
自然起源:  **$0.6 \times 10^8$**   
人為起源:  **$9.8 \times 10^8$**

懸濁粒子状無機態リンPIP:  
 **$11.0 \times 10^8$**

単位はg/year



海水中に拡散  
放出性リン:  **$5.2 \times 10^8$**

堆積物中に埋積  
準安定無機態リン:  **$5.8 \times 10^8$**

湾内に流入した懸濁粒子から放出されるリンは溶存態リンとして負荷される量の**50%**に相当！

# PP分析法

## 高熱乾式焙焼法 (High Temperature Dry Combustion: HTDC)

- 粒子(フィルター)サンプル
- ↓ ← 硝酸マグネシウム添加
- ① 乾燥
- ↓
- ② 470°C、90分間(電気炉加熱)
- ↓ ← 1 N 塩酸 ③
- ④ 室温振盪抽出(～18時間)
- ↓
- ⑤ ろ過(残さ除去)
- ↓
- 中和・希釀
- ↓
- ⑥ リン酸態リン測定

基本的にほとんどの有機物を無機化可能。  
適用例も多い。

①



②



③



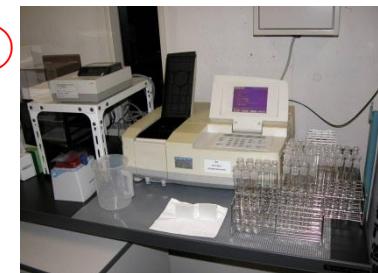
④



⑤



⑥



# PP分析法

## 湿式分解法 (Chemical wet oxidation: CWO)

粒子(フィルター)サンプル

← 過硫酸カリウム( $K_2S_2O_8$ )溶液 ①

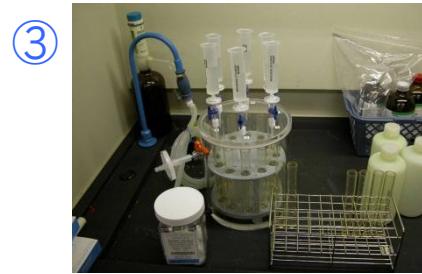
② 120°C、30分間(オートクレーブ)

③ ろ過(残さ除去)

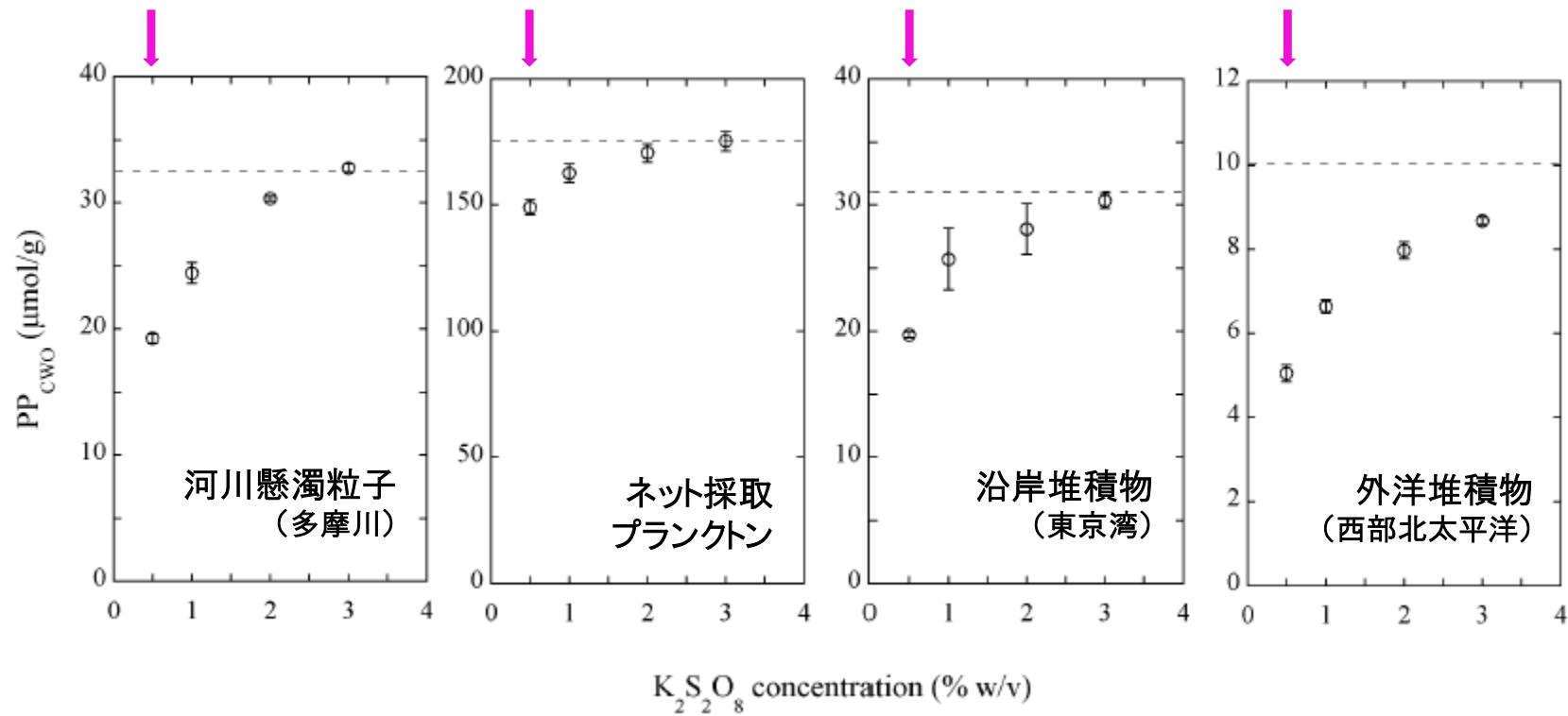
希釀

④ リン酸態リン測定

溶存有機物の分解法として定評がある。但し、粒子状リンの分解法としては一般的ではなく、酸化力・抽出能に若干の不安がある → 過小評価の可能性



# CWO(湿式分解)法の改良—過硫酸カリウム濃度



矢印は溶存有機物(DOC, DOP)に一般に用いられる過硫酸カリウム濃度(0.5%)  
 点線はHTDC(高温焙焼)法による測定値

過硫酸カリウム濃度を3%に増加させることによって高い分解効率を達成

# 有機態及び無機態リン化合物の回収率の比較

| 化合物                | Ratio of<br>CWO/HTDC |
|--------------------|----------------------|
| 有機態リン化合物           |                      |
| DNA                | 1.02 ± 0.02          |
| ATP                | 1.01 ± 0.01          |
| イノシトール六リン酸(フィチン酸)  | 1.03 ± (<0.01)       |
| 2-アミノエチルホスホン酸(C-P) | 1.01 ± 0.01          |
| レシチン(リン脂質)         | 0.97 ± 0.01          |
| 無機態リン化合物           |                      |
| 酸化リン(V)            | 1.20 ± (<0.01)       |
| ピロリン酸              | 1.00 ± (<0.01)       |
| トリポリリン酸            | 1.00 ± (<0.01)       |
| ヘキサメタリン酸           | 1.01 ± (0.01)        |

# 各種試料の測定値の比較

| Samples                             | HTDC ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) | CWO ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ ) | Ratio of CWO/HTDC |
|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| <b>地球化学標準資料</b>                     |                                 |                                |                   |
| 石灰岩 (JLs-1) <sup>*1</sup>           | 4.15 ± 0.05                     | 4.12 ± 0.04                    | 0.99              |
| 長石 (JF-2) <sup>*1</sup>             | 0.16 ± 0.01                     | 0.16 ± 0.01                    | 1.00              |
| サンゴ (JCp-1) <sup>*1</sup>           | 0.18 ± 0.01                     | 0.18 ± 0.02                    | 1.00              |
| モンモリロナイト (JCSS-3101) <sup>*2</sup>  | 1.44 ± 0.03                     | 1.00 ± 0.02                    | 0.69              |
| カオリナイト (JCSS-1011) <sup>*2</sup>    | 22.0 ± 0.96                     | 3.04 ± 0.04                    | 0.14              |
| <b>環境試料</b>                         |                                 |                                |                   |
| 河口域懸濁粒子(多摩川)                        | 32.3 ± 0.41                     | 32.7 ± 0.33                    | 1.02              |
| 沿岸堆積物(東京湾)                          | 30.8 ± 0.83                     | 30.3 ± 0.58                    | 0.98              |
| 外洋堆積物(西部北太平洋)                       | 9.62 ± 0.08                     | 8.80 ± 0.12                    | 0.92              |
| ネット採取プランクトン(駿河湾)                    | 174 ± 2.59                      | 175 ± 3.82                     | 1.01              |
| <b>培養プランクトン</b>                     |                                 |                                |                   |
| <i>Skeletonema costatum</i>         | 10.0 ± 0.13 <sup>*3</sup>       | 10.5 ± 0.24 <sup>*3</sup>      | 1.05              |
| <i>Chaetoceros pseudocurvifetus</i> | 5.18 ± 0.31 <sup>*3</sup>       | 5.37 ± 0.31 <sup>*3</sup>      | 1.04              |

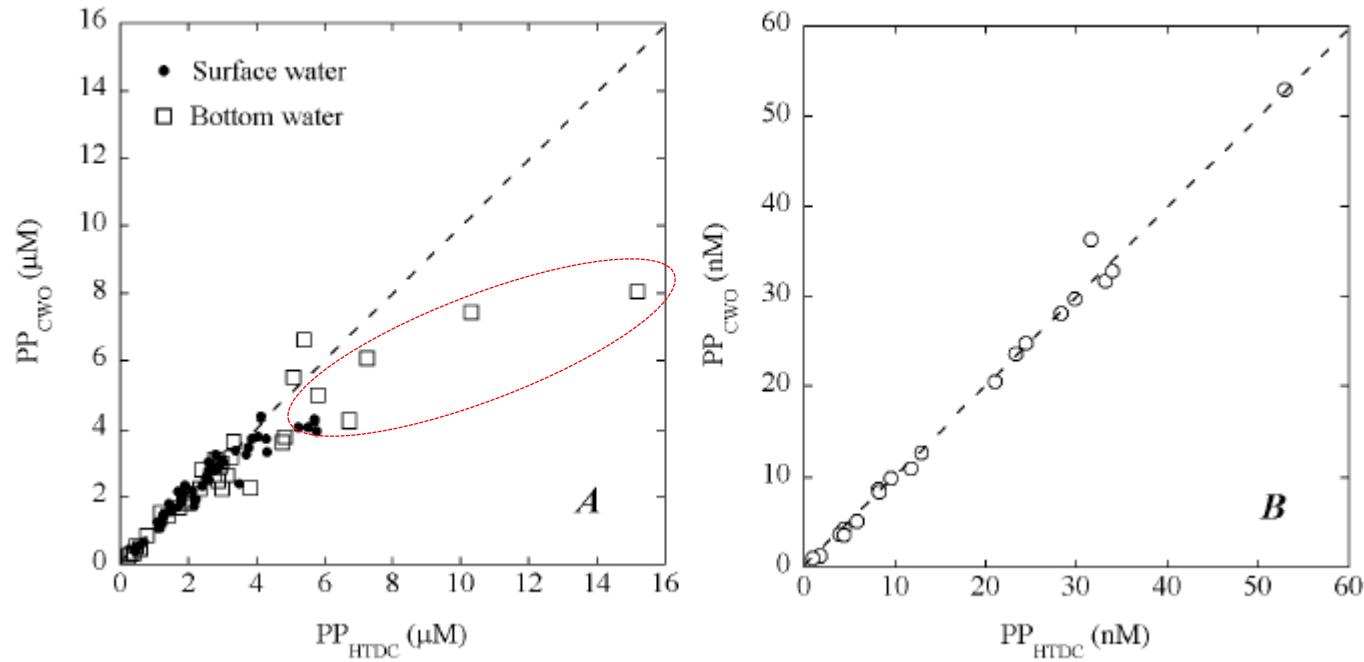
\*1 産総研地球化学(岩石)標準試料

\*2 日本粘土学会参考粘土試料

\*3 単位は $\mu\text{M}$ (培養液中濃度)

Suzumura (2008) L&O Methods 6, 619-629

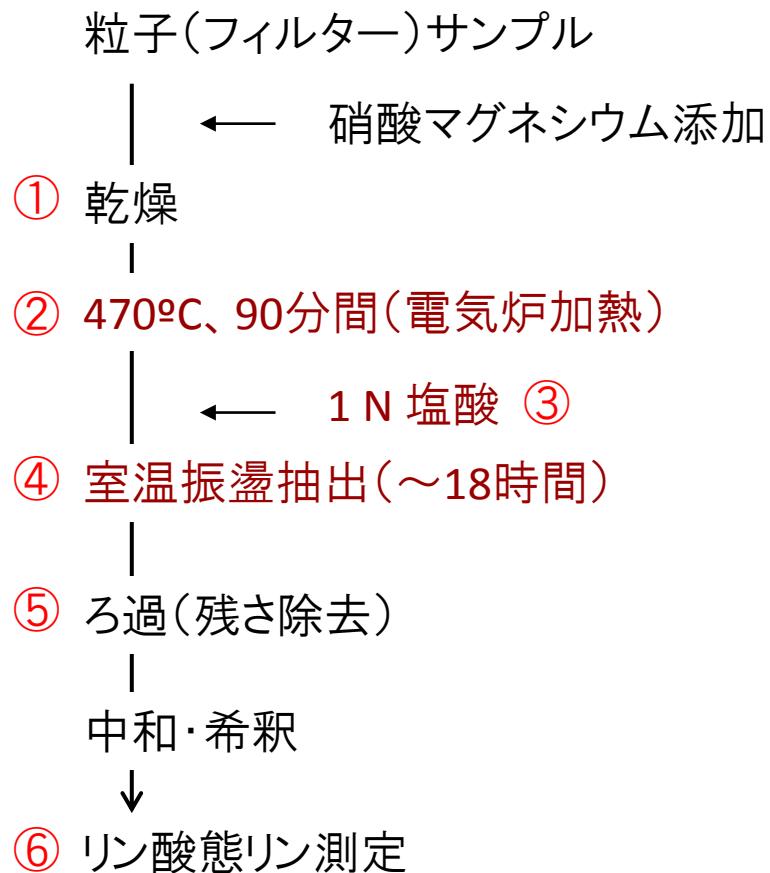
## 実試料の測定値の比較



HTDC法とCWO法による荒川河口域懸濁粒子試料(左:●表層、□底層)と外洋(相模湾から黒潮沖)懸濁粒子試料の分析値の比較

CWO法では河口域の高濁度試料で粒子状リン濃度が過小評価される傾向があった

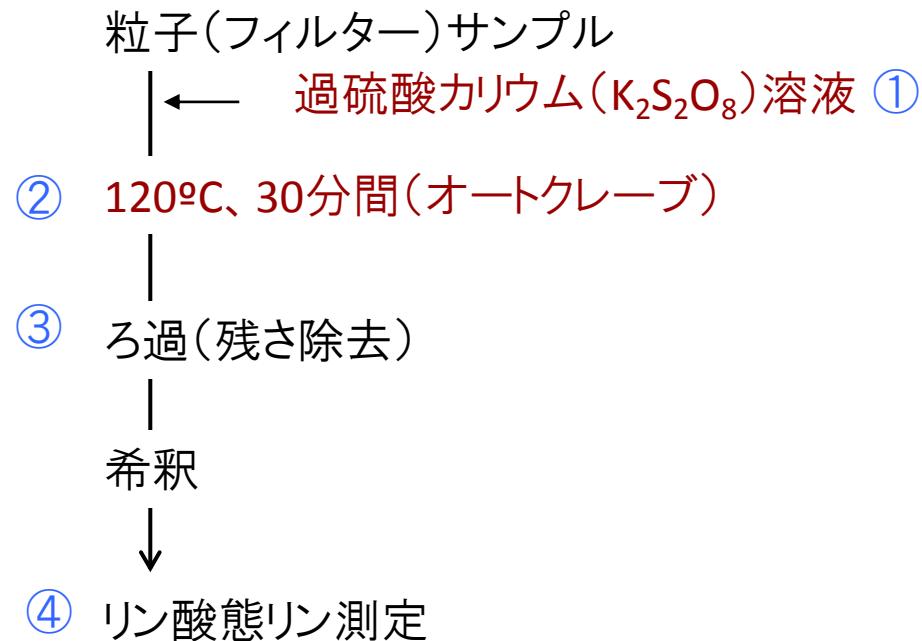
## HTDC法



リンの測定法としては確立された方法。

**煩雑！24時間以上/24サンプル**

## CWO法



一部の無機成分の抽出が不完全である。  
→ 過小評価の可能性

**簡便！3時間/24サンプル**

# 陸起源有機態リン化合物の輸送と沿岸海域の リン循環における役割

# 海水(環境水)中のリンの分画

## リン: Phosphorus (P)

### 溶存態リン: Dissolved P

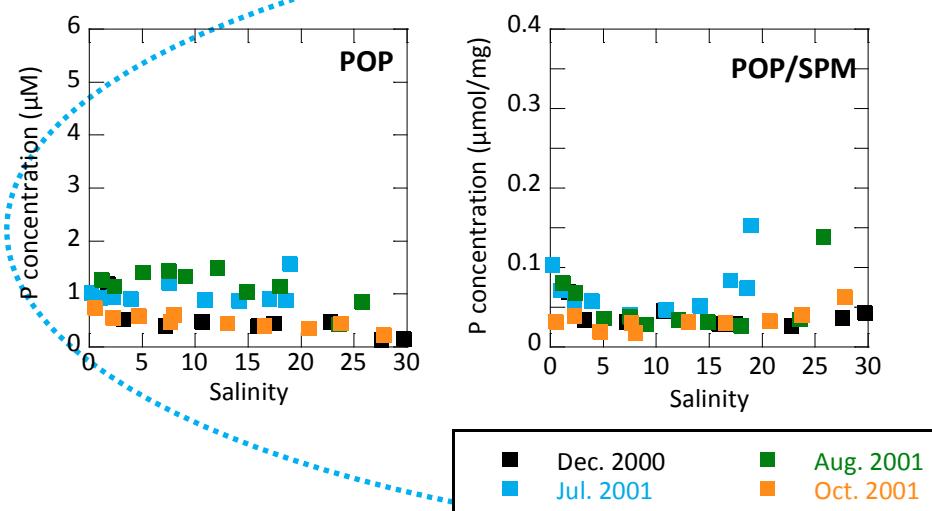
#### 溶存無機態リン: Dissolved Inorganic P (DIP)

#### 溶存有機態リン: Dissolved Organic P (DOP)

### 粒子状リン: Particulate P (PP)

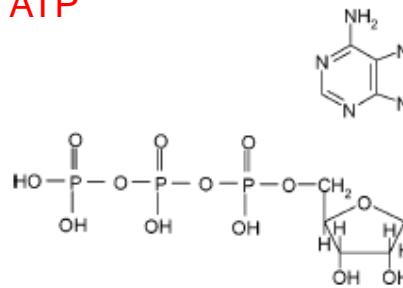
#### 粒子状無機態リン: Dissolved Inorganic P (PIP)

#### 粒子状有機態リン: Dissolved Organic P (POP)



### 有機態リン: Organic P

Adenosine-5'-triphosphate,  
ATP



Glucose-1'-phosphate

DNA, RNA, イノシトールリン酸

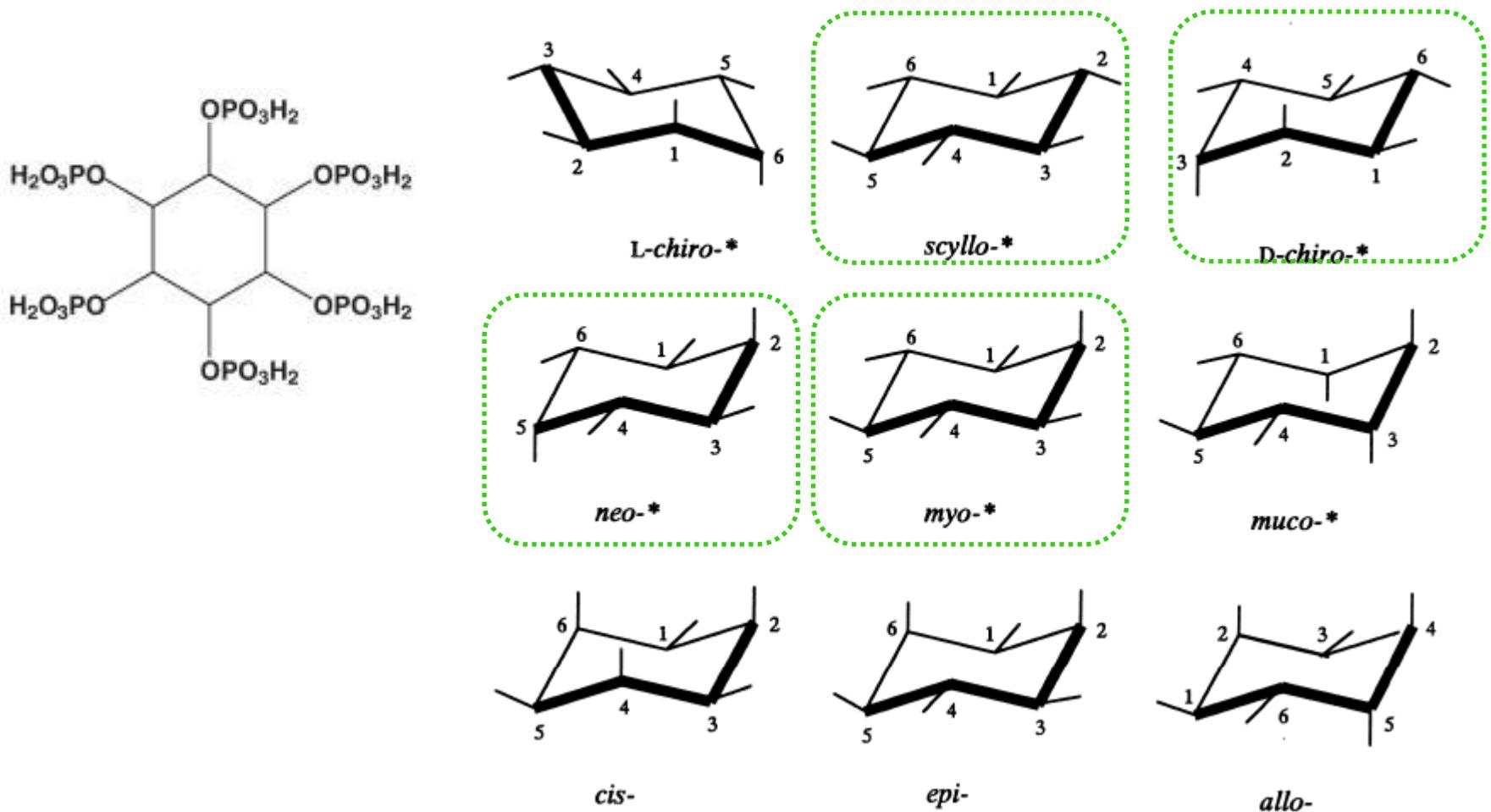
糖リン酸エステル、リン脂質、ホスホン酸

中身に関してほとんど分かっていない

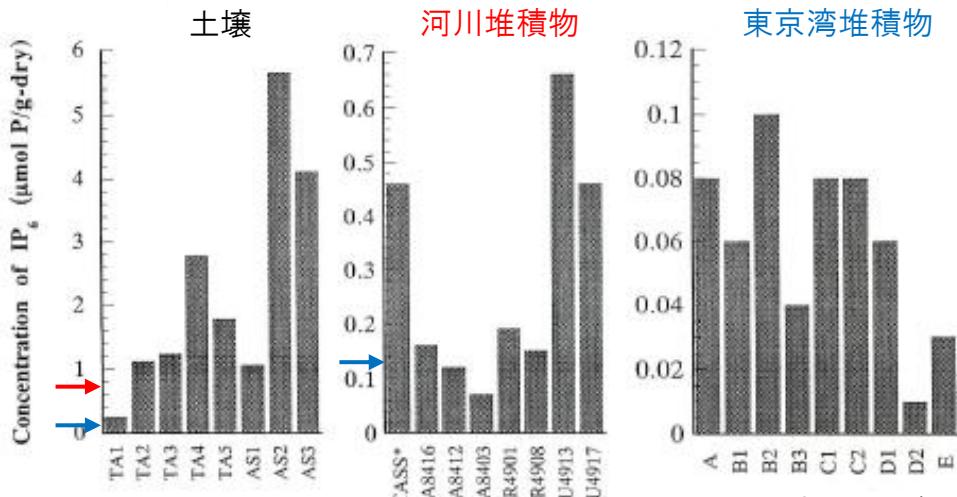
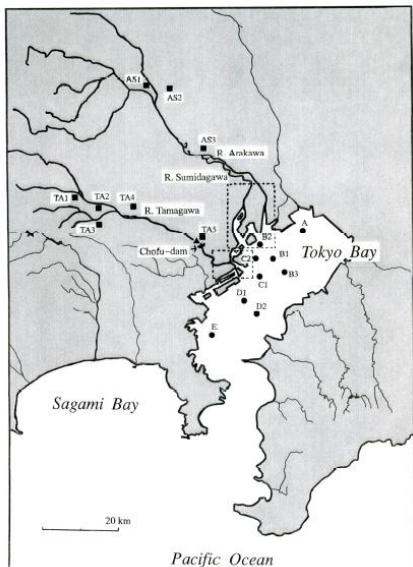
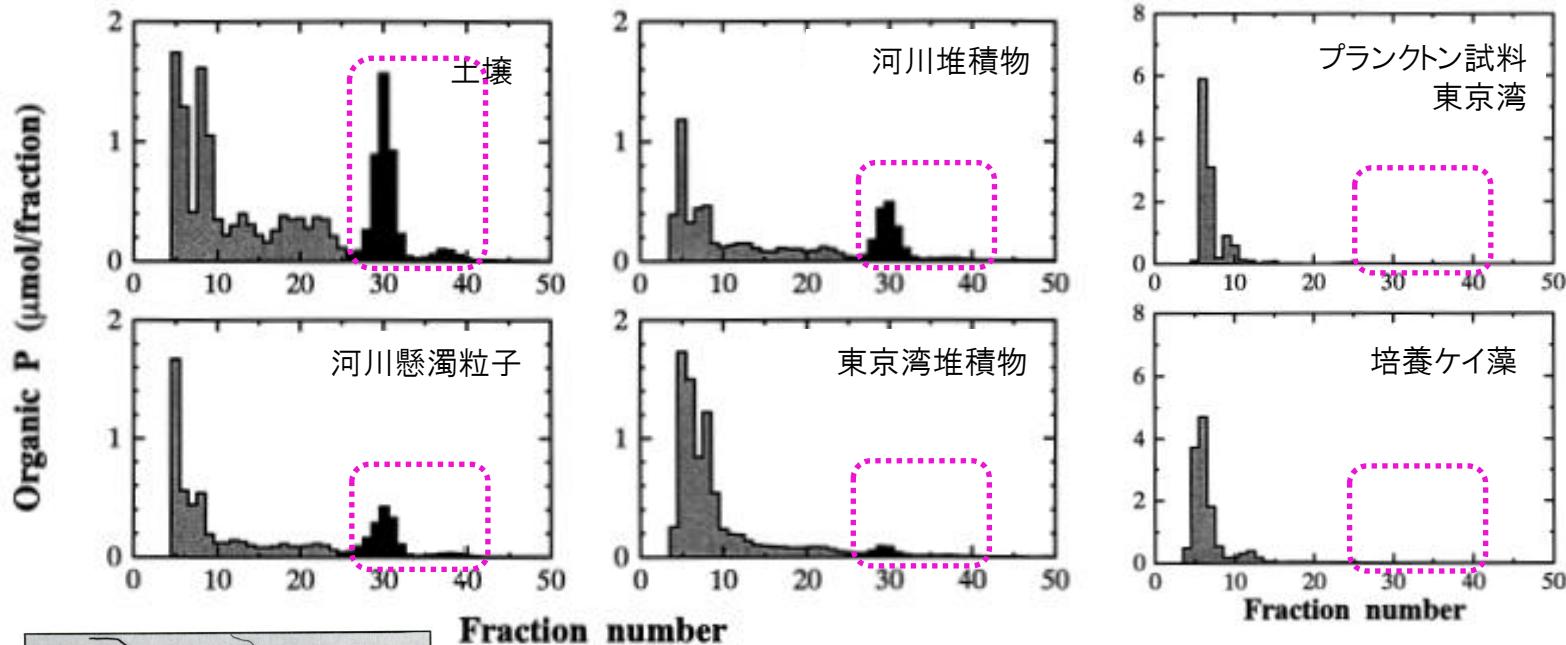
# イノシトール六リン酸: 沿岸海域の粒子状有機態リンの主要候補?

陸上植物のリン貯蔵物質(フィチン酸; in 米ぬか)

土壌の有機態リンの主要成分の一つとして知られる(~80%)



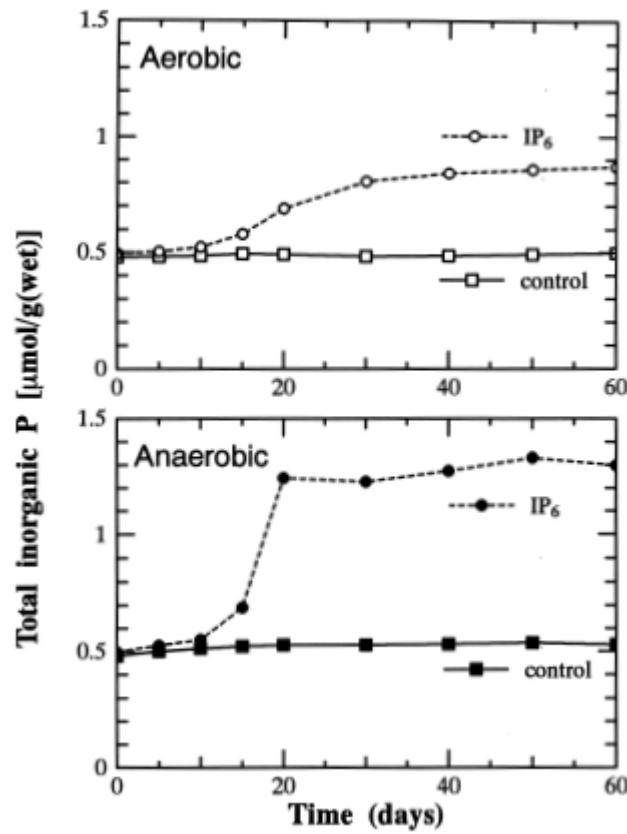
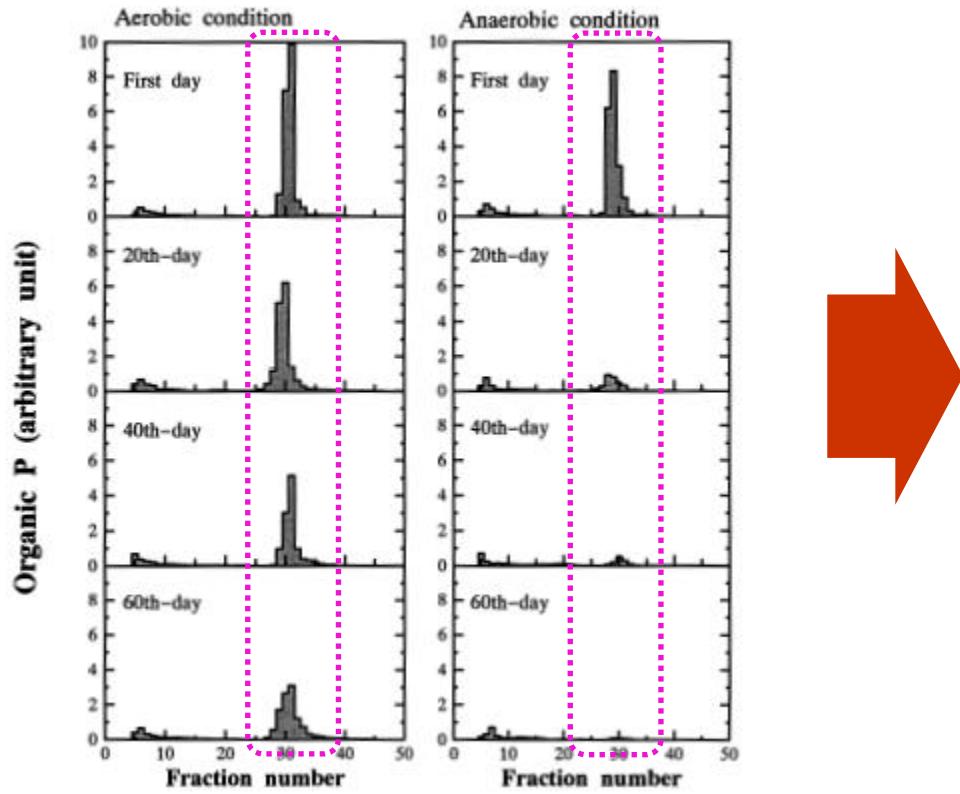
# イオン交換クロマトグラフィーによるIP<sub>6</sub>の分析結果とIP<sub>6</sub>の分布



Suzumura &amp; Kamatani (1995) L&amp;O 40, 1254-1261.

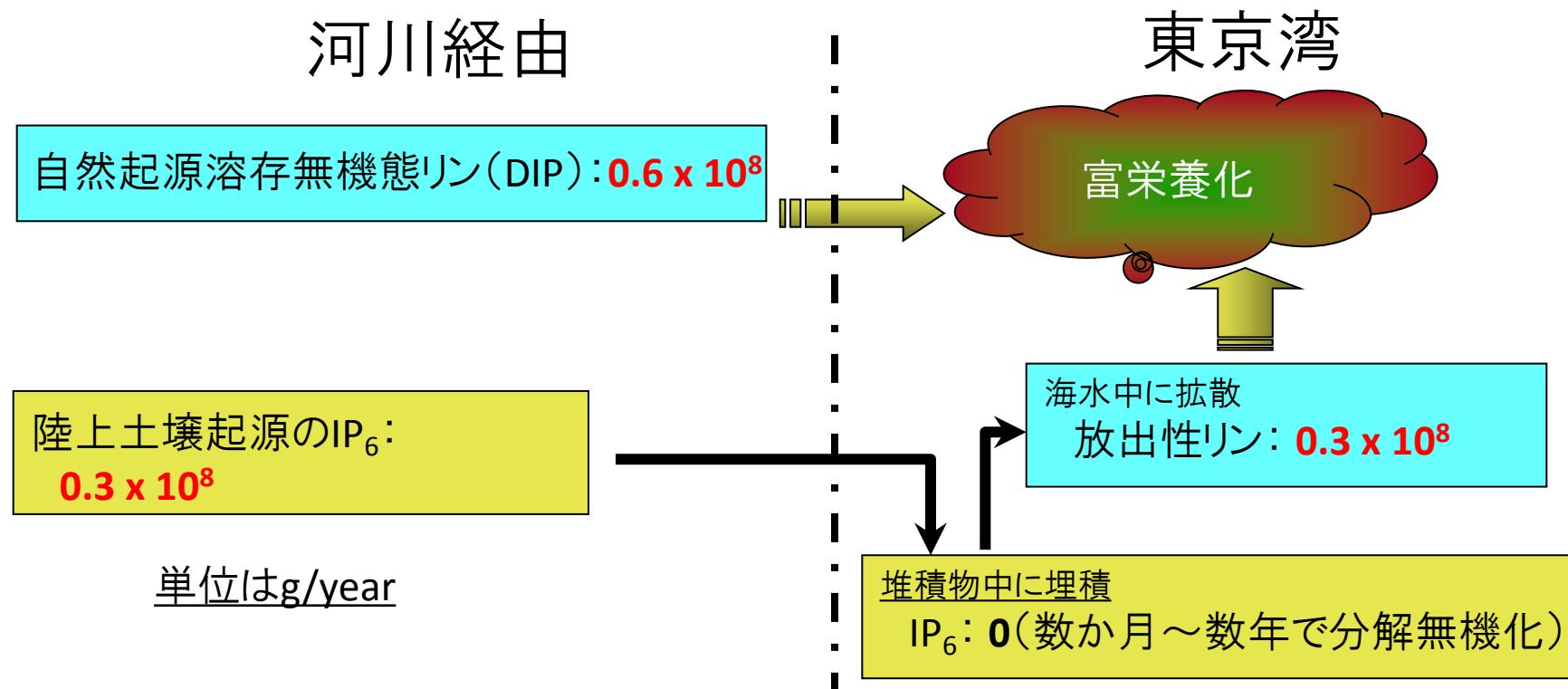
# 海底堆積物(東京湾)中でのIP<sub>6</sub>の分解実験

## 好気的・嫌気的環境



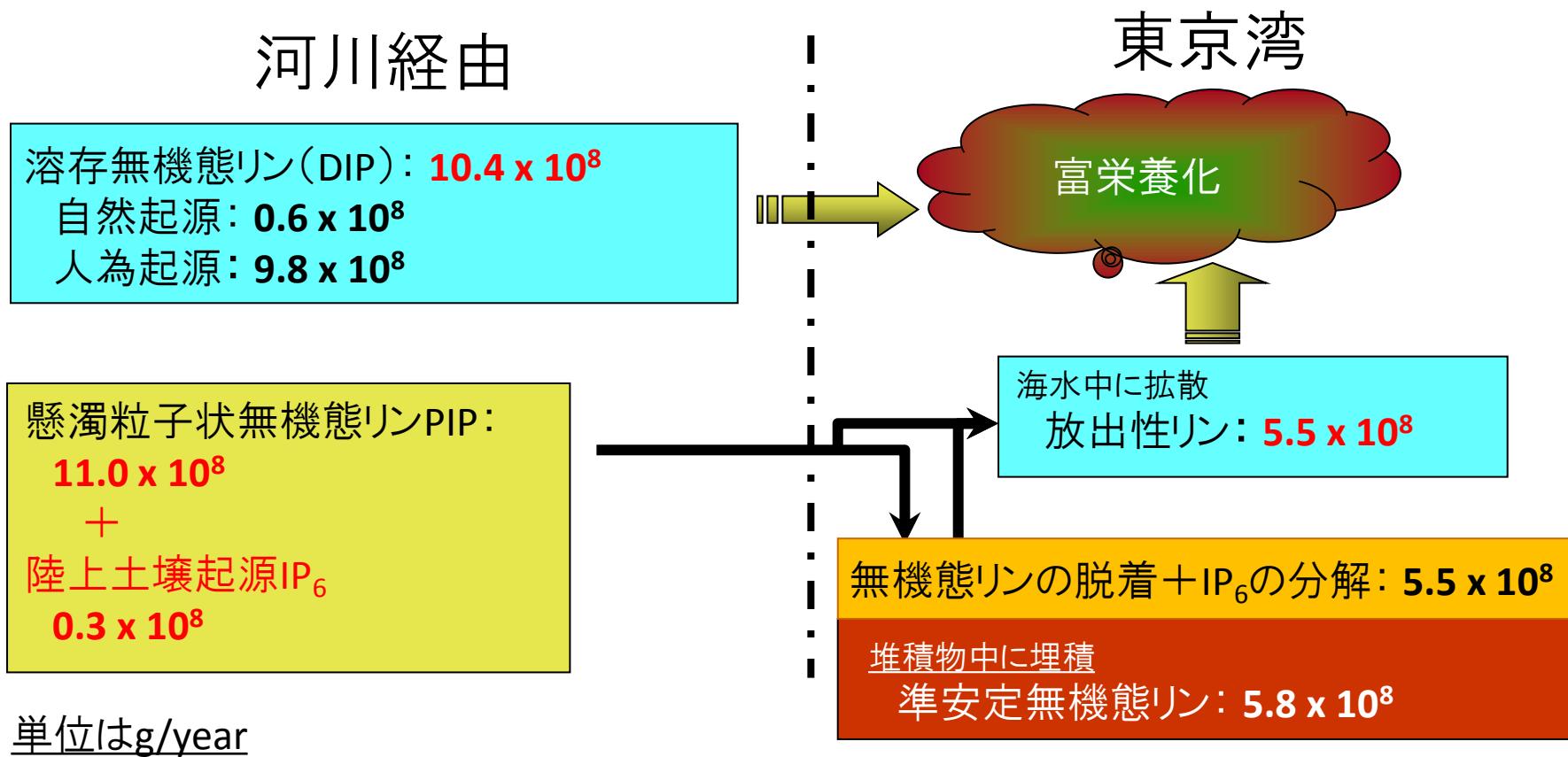
土壤中で安定で高濃度で存在するIP<sub>6</sub>は海底堆積物中において速やかに分解・無機化する(特に嫌気的環境下)

# IP<sub>6</sub>の分解・無機化を考慮した東京湾のリン循環における 陸起源有機態リンの寄与



陸起源の有機態リン化合物が湾内に流入した後に富栄養化の原因となるDIPを大量に放出する

# 粒子状無機態リンからの放出とIP<sub>6</sub>の分解を考慮



隠れたリン(DIP)の負荷源: 粒子状無機態リンと(海洋環境  
中で)易分解性の陸起源有機態リン化合物

## まとめ

- 粒子状リン(PP)分析について、簡便なCWO法が確立されたと言っても、やはりCNコーダーのような訳にはいかない。
- POC、PONと合わせて評価するためには単にPPの測定だけでなく、POPの分別測定も不可欠である。
- 河川経由で流入する粒子状無機および有機態リンは潜在的(見過ごされがちな)なリンの負荷源である。リンの負荷予測・対策にはこれらに十分な注意が必要である。

## 課題

- 海底堆積物(懸濁粒子)中の有機態リンの化学形は、依然として大部分が未知のままである(陸上土壤とは組成が大きく異なる)。
- 懸濁粒子の大部分(95%以上?)は大水・洪水時=観測が不可能=に沿岸海域に流入している。量に加えて運ばれる粒子の組成も平常時とは異なる?

# Appendix

## リンとは？ その1

- 地殻構成元素で11番目(一説には7番目)に豊富な元素である
- 生命の維持に欠かせない重要な役割を果たしている
  - ✓ 遺伝子を構成する**核酸(DNA, RNA)**
  - ✓ 細胞膜や細胞小器官膜を構成する**リン脂質**
  - ✓ 細胞のエネルギー代謝をつかさどる**ポリヌクレオチド(ATP)**
  - ✓ 動物の骨・歯牙の主要成分(**リン酸カルシウム**＝アパタイト)
- すべての海洋生物(原核生物からクジラまで)は生命の維持にリンを必要とする。
- 栄養塩として窒素とともに**海洋の生物生産の制限因子**である。

## リンとは？ その2

窒素とリン、どちらがより重要？

従来の一般的な解釈

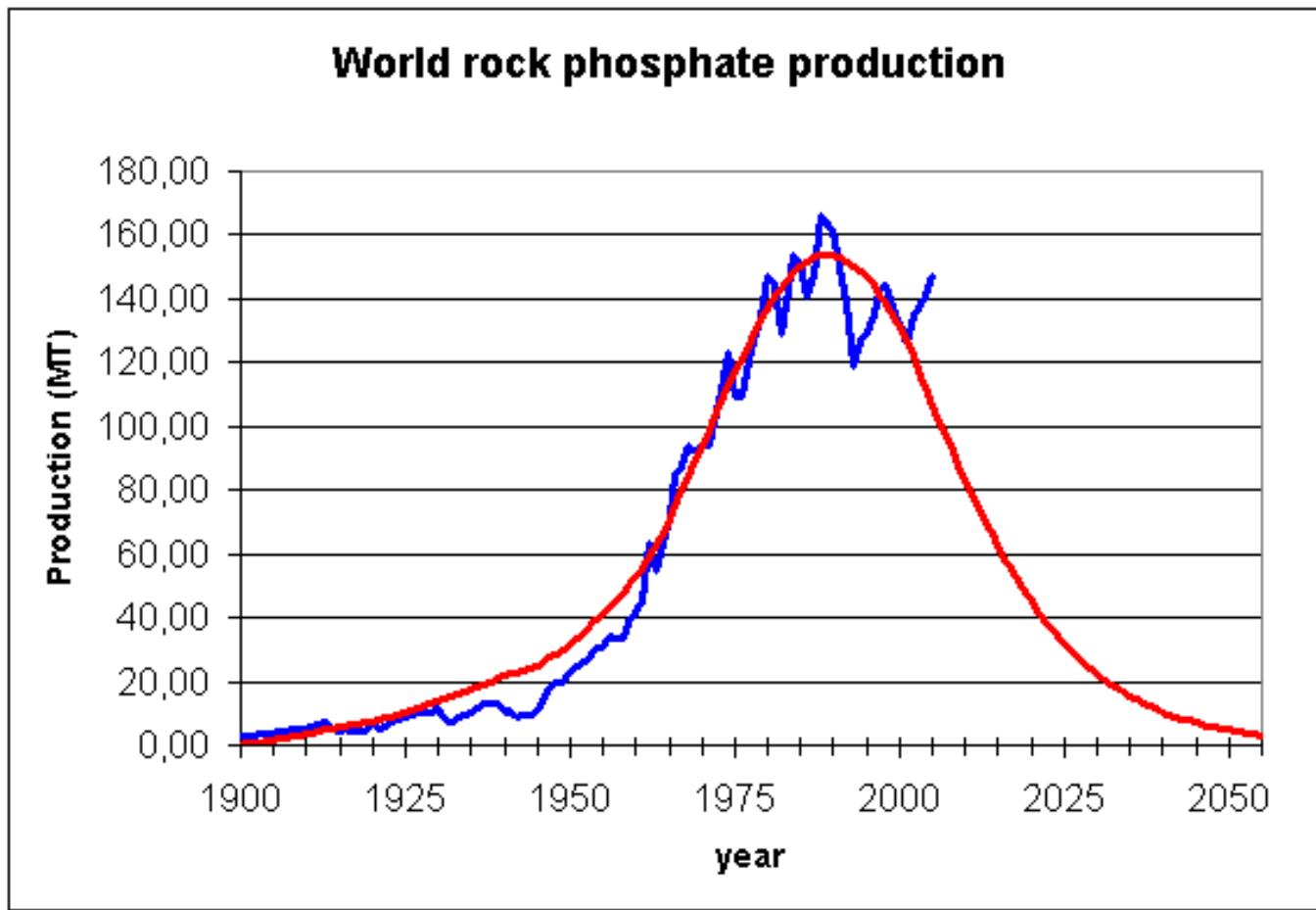
海水中の窒素:リン比はRedfield ratio(植物プランクトンの平均的元素構成比)よりも小さく、基本的に海洋の一次生産は窒素制限にあると言える。しかし、ラン藻類など窒素固定能を有する生物も存在することから、地質年代的な時間スケールで考えれば、河川からのリンの供給が全体の生産性を制御していると言って差し支えない。

Codispoti (1989)の名言：

『窒素とリンどっちが重要な制限因子？ 生物屋に聞けば窒素と答えるし、地質屋・化屋に聞けばリンと答える』

*Trichodesmium, Synechococcus*の卓越する  
環境へのregime shift

## リンとは？ その3 資源としてのリン



R A Leng, <http://www.mekarn.org/workshops/environ/proenv/lengnew.htm>

化石燃料と同様、あるいはそれ以上にリン資源の枯渇は現実的な脅威となっている。