

## 5. 琵琶湖-淀川水系に与える影響

## 5.2 溶存酸素同位体比を用いた琵琶湖北湖の溶存酸素動態

陀安一郎<sup>1)</sup>、由水千景<sup>1)※1)</sup>、キムチョルグ<sup>1)</sup>、槇洗<sup>1)</sup>、  
後藤直成<sup>2)</sup>、和田英太郎<sup>3)※2)</sup>、永田俊<sup>1)</sup>

1) 京大大学生態学研究センター、2) 滋賀県立大学環境科学部、3) 総合地球環境学研究所

※1) (現所属) 独立行政法人科学技術振興機構

※2) (現所属) 海洋研究開発機構地球環境フロンティア研究センター

## 1. はじめに

琵琶湖北湖では、近年深水層湖底近傍における年最低溶存酸素濃度が長期的に低下傾向にあると指摘されている<sup>1)</sup>。溶存酸素濃度の減少は、直接的には魚類や底生生物の生存に大きな影響を与えることが明らかである。また無酸素層の出現は、底質からのリン溶出につながる可能性が示唆されており、湖の栄養状態に関してレジームシフトを引き起こす可能性についての議論もなされている<sup>2)</sup>。琵琶湖において、溶存酸素動態に関して長期観測はいくつかの機関でなされているが、その動態の詳細は分かっていない。

そこで本研究では、溶存酸素の安定同位体比を用いて、湖内の溶存酸素の動態について研究する。酸素原子には3つの安定同位体があり、標準海水中の酸素原子の<sup>16</sup>O、<sup>17</sup>O、<sup>18</sup>O同位体存在比は、それぞれ99.7621%、0.0379%、0.2000%である。分子状酸素の安定同位体比は、標準物質を対流圏の分子状酸素とすることにより、標準物質の同位体存在比からのずれの千分率で表すことが多い。すなわち、以下のような式により表される。

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = ([^{18}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{sample}}/[^{18}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{HLA}} - 1) \times 1000 \text{ (‰)}$$

$$\delta^{17}\text{O}_{\text{HLA}} = ([^{17}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{sample}}/[^{17}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{HLA}} - 1) \times 1000 \text{ (‰)}$$

ここでHLAはHoly Land Airの略で、大気中の分子状酸素を指す。分子状酸素以外の酸素化合物(水、二酸化炭素など)で用いられる標準物質である標準海水(Standard Mean Ocean Water)とは、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = 0\text{‰}$ が $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 23.5\text{‰}$ にあたり<sup>3)</sup>、 $\delta^{17}\text{O}_{\text{HLA}} = 0\text{‰}$ が $\delta^{17}\text{O}_{\text{SMOW}} = 12.2\text{‰}$ にあたる<sup>4)</sup>。近年、これら3つの酸素同位体の比を用いて研究がなされるようになったが、本研究では<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O比のみを扱う。ここで、同位体の比を $^{18}R_{\text{sample}} = [^{18}\text{O}/^{16}\text{O}]_{\text{sample}}$ と定義する。相間の転移もしくは

化学変化などに対し同位体比が変化することを同位体分別というが、物質Aと物質Bの同位体分別係数を、 $^{18}\alpha = ^{18}R_{\text{A}} / ^{18}R_{\text{B}}$ と定義する。

植物の光合成では、水と同じ $\delta^{18}\text{O}$ をもつ酸素( $\text{O}_2$ )が発生する<sup>5)</sup>。すなわち、光合成の同位体分別係数 $^{18}\alpha_{\text{p}} = 1$ である。一方、呼吸については質量数の大きい酸素ほど反応速度が遅いため、より質量数の大きい<sup>18</sup>Oが溶存酸素中に多く残り、溶存酸素の同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ )が高くなるという現象が生じる。この同位体分別係数は数々の見積もりがあるが、平均的には $^{18}\alpha_{\text{r}} = 0.98$ 程度であると考えられている<sup>6)</sup>。

これらの原理を用い、琵琶湖の中で南湖に比べ圧倒的な容量を持つ琵琶湖北湖における溶存酸素動態について、酸素の安定同位体比を元に考察する。

## 2. 材料と方法

## 2.1 サンプリング手法および前処理手法

調査は、京大大学生態学研究センターの調査船「はす」により琵琶湖北湖近江舞子沖の定点(Ie:北緯35°13′、東経136°00′、水深約70m)で、2003年12月より2006年2月までおおよそ月一回行なった(図1)。試水は5リットルニスキンサンプラーにより採水した。溶存酸素同位体比用には、あらかじめ250 $\mu$ lの飽和塩化水銀溶液を滴下したのち真空に引いて固化させたLouwers Hapert社製真空ストップコック付きの300ml容ガラス瓶を用いた。試水は、大気の混入のないように、ニスキン採水器よりシリコンゴムチューブを用いてガラス瓶の内容量の半分(150ml)まで入れた。サンプル瓶のコック部には、試水もしくは蒸留水をいれ試験管用ゴム栓でふさいでおいた。

溶存酸素同位体測定用のサンプルは、2003年12月から2005年7月までは溶存酸素プロファイルを

見て6~8深度で1深度につき3本、2005年7月は12深度（水深0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, b-1、ただしbは湖底の水深を指す）で1深度につき2本、2005年8月から2006年2月までは14深度（水深0, 2.5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, b-5, b-3, b-1、ただしbは湖底の水深を指す）で1深度につき2本採集した。

溶存酸素濃度はウィンクラー法を用いた。100ml容の溶存酸素瓶で1深度につき2本採集したのち現場で固定を行い、実験室で測定した。また、水の安定同位体比測定用の試水は2004年3月より2005年7月までは9深度で、2005年8月から2006年2月までは14深度で採集した。

これに加え、多項目水質プロファイラー（SBE-911 plus, Sea Bird Electronics Sealogger）による水温および溶存酸素濃度測定を行なった。なお、多項目水質プロファイラーで得られた溶存酸素濃度は、ウィンクラー法により求めた溶存酸素濃度を元に、濃度補正を行なった。

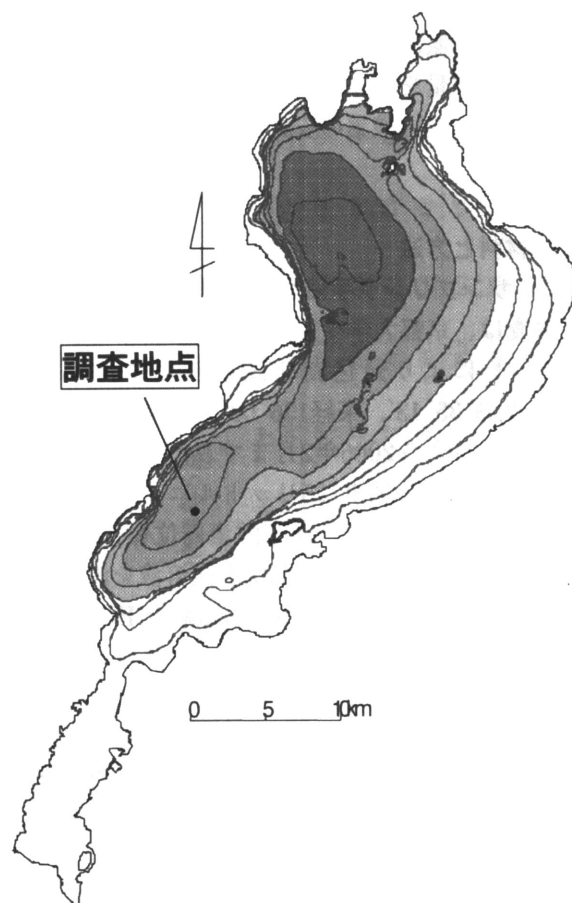


図1 琵琶湖北湖近江舞子沖サンプリング地点

## 2.2 同位体分析法

溶存酸素測定前には、24時間以上平衡させたあとサンプル瓶を転倒させ、液面がサンプル瓶のコック部から1センチ程度になるまで、ボトル中の試水を注意深くトラップに排出した<sup>7)</sup>。その後サンプル瓶を真空ラインに取り付け、拡散によりその一部の溶存ガスを10mlサンプルループにとり、Valco社製6方バルブを切り替えることによって、サンプルを導入した<sup>8)</sup>。6方バルブの下流側には、アンヒドロン ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ )、アスカライトからなるトラップを接続し、水と二酸化炭素を吸着除去する。溶存ガスの分離には、モレキュラーシーブ5A (80/100メッシュ) を充填したカラム（外径1/4インチ、長さ5m）を接続した島津製ガスクロマトグラフ (GC-14B) を用いた。ガスクロマトグラフ出口に1/16インチステンレス管を接続し、サーモエレクトロン社ConfloIIIをインターフェイスとして安定同位体比質量分析計（サーモエレクトロン社製Delta plus xp）を用いて測定した。同位体比のキャリブレーションには、大気とボンベガスを用いた。同位体比のキャリブレーションには、大気酸素同位体比 $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}}=0\text{‰}$ を用い、Ar/O<sub>2</sub>混合ガスで確認した。このガスの同位体比は、名古屋大学地球水循環研究センター阿部理博士の好意により同位体比が決定されている。

水の安定同位体比はH<sub>2</sub>ガスおよびCO<sub>2</sub>ガスを用いた平衡法に基づき、MAT252（サーモエレクトロン社製）によって測定した。

## 2.3 モデル

水域の溶存酸素の同位体比をもとに、水域の生物活性を推定する方法はいくつかの先行研究によりあきらかにされている<sup>8-12)</sup>。

気相と水相交換について、Emerson et al.<sup>13)</sup> は、以下の式を用いた。

$$F_{\text{O}_2} = -G_{\text{O}_2} ([\text{O}_2] - [\text{O}_2]_{\text{sat}}) \quad (1)$$

ここで、 $F_{\text{O}_2}$  は気相と液相の交換比、 $G_{\text{O}_2}$  はガス輸送係数、 $[\text{O}_2]$  は溶存酸素濃度、 $[\text{O}_2]_{\text{sat}}$  は飽和溶存酸素濃度である。

一方、酸素収支は、
$$d[\text{O}_2]/dt = P - R + F_{\text{O}_2} \quad (2)$$
 と表される。ここで、Pは光合成速度、Rは呼吸速度をあらわす。<sup>18/16</sup>Oマスバランス式は、以下のように表される<sup>9,10)</sup>。

$$d[{}^{18/16}\text{O}]/dt = P {}^{18/16}\text{O}_w \alpha_p - R {}^{18/16}\text{O} \alpha_r + G/Z \alpha_g ([\text{O}_2]_{\text{sat}} {}^{18/16}\text{O}_a \alpha_s - [\text{O}_2] {}^{18/16}\text{O}) \quad (3)$$

ここで、 $^{18/16}\text{O}_w$ 水の酸素同位体存在比、 $\alpha_p$ は光合成の同位体分別係数(1.0000)<sup>5)</sup>、 $\alpha_r$ は呼吸の同位体分別係数(主にバクテリアの呼吸と考えられた値として0.982<sup>10)</sup>または、Kinneret湖において植物プランクトンとバクテリアの総和と考えられる値として0.977が与えられている<sup>14)</sup>、 $Z$ は水深、 $\alpha_g$ はガス輸送に関する同位体分別係数(0.9972)<sup>15)</sup>、 $^{18/16}\text{O}_a$ は大気中の酸素同位体存在比、 $\alpha_s$ は溶け込みに伴う同位体分別係数(1.00073)である<sup>16)</sup>。

直接これらの式を解くのは難しいため、通常平衡状態の近似が用いられる。平衡状態では時間変動がないと考えるため、

$$d[\text{O}_2]/dt = P - R + ([\text{O}_2]_{\text{sat}} - [\text{O}_2]) = 0$$

$$d[^{18/16}\text{O}]/dt = P^{18/16}\text{O}_w\alpha_p - R^{18/16}\text{O}\alpha_r + \alpha_g([\text{O}_2]_{\text{sat}}^{18/16}\text{O}_a\alpha_s - [\text{O}_2]^{18/16}\text{O}) = 0$$

となる。これを解くと、

$$R/P = (^{18/16}\text{O}_w\alpha_p - ^{18/16}\text{O}_g) / (^{18/16}\text{O}\alpha_r - ^{18/16}\text{O}_g)$$

(4) となり、 $G/Z$ の項が不要となる。

ここで、

$$^{18/16}\text{O}_g = \alpha_g \{ ^{18/16}\text{O}_a\alpha_s - ([\text{O}_2]/[\text{O}_2]_{\text{sat}})^{18/16}\text{O} \} / \{ 1 - ([\text{O}_2]/[\text{O}_2]_{\text{sat}}) \} \quad (5)$$

である。

### 3. 結果

図2に水温の季節変動を示す。琵琶湖は年1回循環が起きる温暖一循環湖のため、4月ごろより成層がはじまり、1~2月ごろに全循環が起きていた。この調査は2年間ではあるが、年による変動があった。2005年度末(2006年初)における冬の低温は、琵琶湖でも観測され、その前年度に比べ水温が1℃以上低かった。

図3に溶存酸素濃度の季節変動を示す。溶存酸素濃度は、成層期の20m~30mと湖底直上から減少した。両年とも11月ごろより表水層から酸素濃度が回復していった。溶存酸素濃度の最低値は、2004年度は2005年1月14日に5.2mg/l、2005年度は2005年10月6日に5.6mg/lと、いずれも湖底直上層(b-1)で記録した。また、水温躍層の下の酸素濃度極小が、2005年度はより顕著に見られた(2005年10月6日水深20mで6.6mg/l)。

図4に溶存酸素濃度および水温より計算した溶存酸素飽和度の季節変動を示す。大気平衡の溶存酸素飽和度を基準にとると、春~夏期の表水層で過飽和状態が出現しており、躍層の下である深水域で飽和度は減少していった。また2004年度秋に

は表水層で過飽和域が出現したが、2005秋にはあまり明らかなものは見られなかった。

図5に溶存酸素同位体比の季節変動を示す。ここでは、大気平衡である $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = 0.7\%$ を基準<sup>7)</sup>にして議論する。2004年度は表層近くのサンプリング点がないので表層近くのプロットはない。サンプリングされた中での2004年度の最低値は、2004年7月6日の水深7mの地点で $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = -4.5\%$ をとっていた。2005年度は表層近くの値も取っているが、2005年6月9日に水深10mの地点で最低値 $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = -3.9\%$ を示した。このように夏場の表水層での溶存酸素同位体比は、大気平衡値 $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = 0.7\%$ を下回っていた。

成層期において水温躍層下の水塊は一様に、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = 0.7\%$ を上回っていた。また、成層がはじまって以降ほぼ単調に $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}}$ は上昇していき、湖底直上層(b-1)および水温躍層の下の酸素濃度極小に対応して、最高の溶存酸素同位体比を示した。湖底直上1mでの最高の値は2005年1月14日に $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = 7.9\%$ 、2005年10月6日に $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = 7.3\%$ を示した。一方、水温躍層の下の酸素濃度極小は、2005年度に顕著であるが、溶存酸素濃度の最低値と少し異なり、水深30mで2005年11月10日に $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}} = 6.8\%$ を示した。

### 4. 考察

図6~図8にQuay et al.<sup>10)</sup>やRuss et al.<sup>12)</sup>などが採用した、溶存酸素飽和度と溶存酸素同位体比の関係を示す。ここでは特に2年間の表層(~水深20m)に関してのみ示した。図中に記入してある等高線(アイソクライン)は平衡を仮定した場合の呼吸/光合成比(R/P比、式(4)より計算)を指す。ここで、与えるパラメータのうちで推定に幅のある $\alpha_r$ に関しては、Kinneret湖において植物プランクトンとバクテリアの総和と考えられる $\alpha_r = 0.977$ を採用した<sup>14)</sup>。2004年度のデータを図6に示した。水深10mでは春から初夏、および冬季(11~12月)におけるR/P比の減少が見える(図の右下領域:高DO飽和度かつ低 $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}}$ )<sup>12)</sup>。グラフからは、2004年5月のR/P比が低いことがわかる。水深20mでは、4、5、12月のみ図の右下領域にプロットされた。それ以外の季節においては基本的に左側の領域に入っており、R/P比は1以上であった。春から初夏においては気温の上昇とともに藻類の成長が促進され呼吸速度に比べ高い光合成速度を持ったと考えられる。一方、冬場の

R/P比の値についても、呼吸速度に比べ高い光合成速度をもっていたことを示唆する。すなわち、2004年12月ごろの表層の光合成がいくらか酸素回復に効いている可能性がある。

2005年度のデータを図7, 8に示した。2004年度と同様の年変動を示すが、同一深度である図6と

図8を比較すると、2005年度の方が図の右下領域（高DO濃度かつ低 $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}}$ ）のプロットが少ないことがわかる。特に冬場の表層でもR/P比の値は1よりやや大きいままであった。ところが、2005年12月7日には $5\text{mg chl.a/m}^3$ を越えるクロロフィルa濃度を示し（本稿では詳細は記載せず）、これ

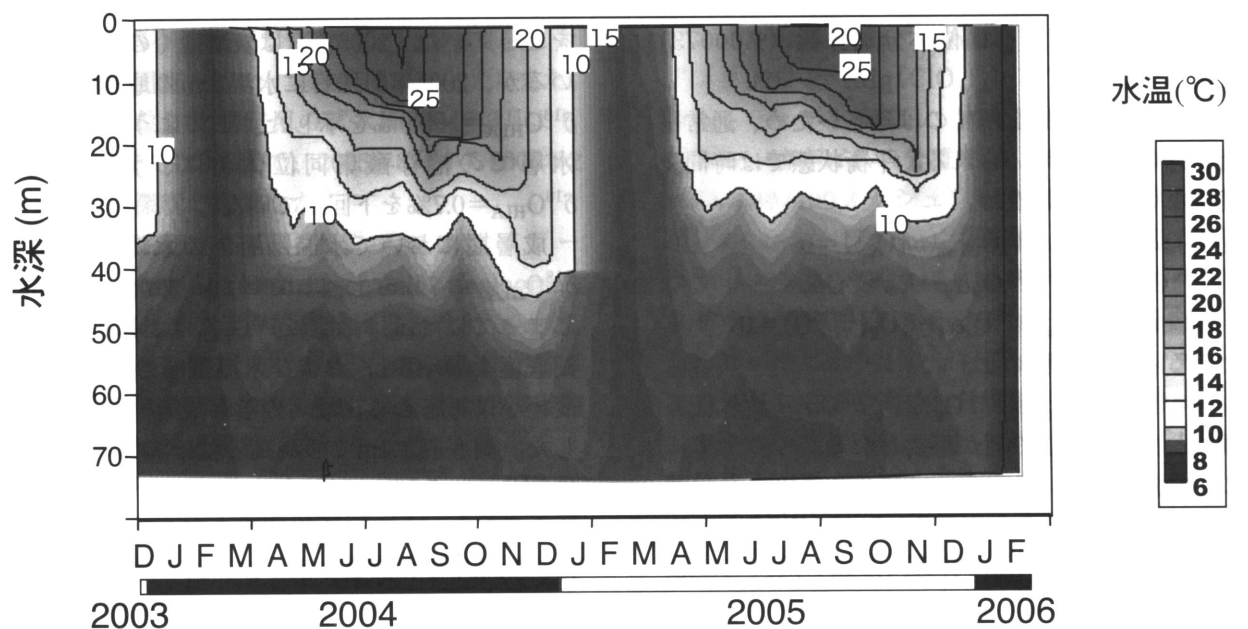


図2 琵琶湖北湖近江舞子沖定点における水温の年間変動

横軸に2003年12月より2006年2月までの季節変化、縦軸に水深をとり、水温の分布を表した。

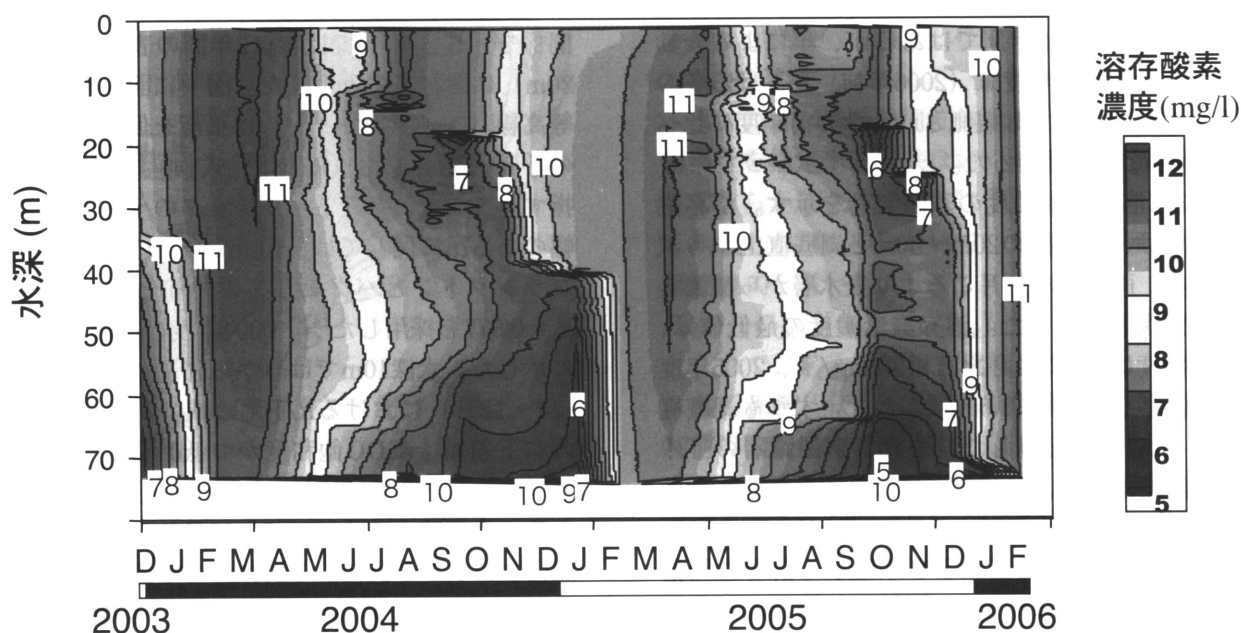


図3 琵琶湖北湖近江舞子沖定点における溶存酸素濃度 (mg/l) の年間変動

横軸に2003年12月より2006年2月までの季節変化、縦軸に水深をとり、溶存酸素濃度の分布を表した。



は初夏の表層と同様の高い濃度であった。これは、R/P比はクロロフィルa濃度と光合成量、さらに呼吸量とのバランスによるものであり、現存量とは直接比較しえないからだと考えられる。

2004年の3月（循環期）には、酸素同位体比は

大気平衡値の $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}}=0.7\text{‰}$ よりも低く、さらにはかなりの深さまで負の値にもなっていた。呼吸/光合成比のバランスから考えた平衡モデルでは、冬場における光合成の寄与も示唆するが、大気からの多量の酸素の溶け込みに関しては動的モ

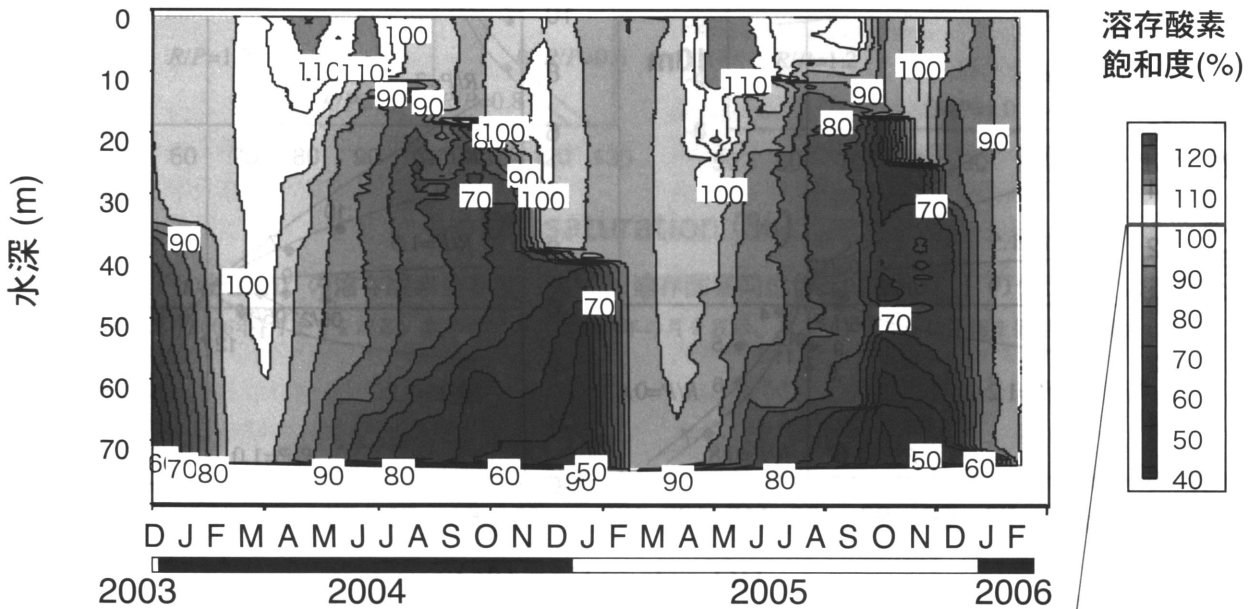


図4 琵琶湖北湖近江舞子沖定点における溶存酸素飽和度 (%) の年間変動

横軸に2003年12月より2006年2月までの季節変化、縦軸に水深をとり、溶存酸素飽和度 (%) の分布を表した。

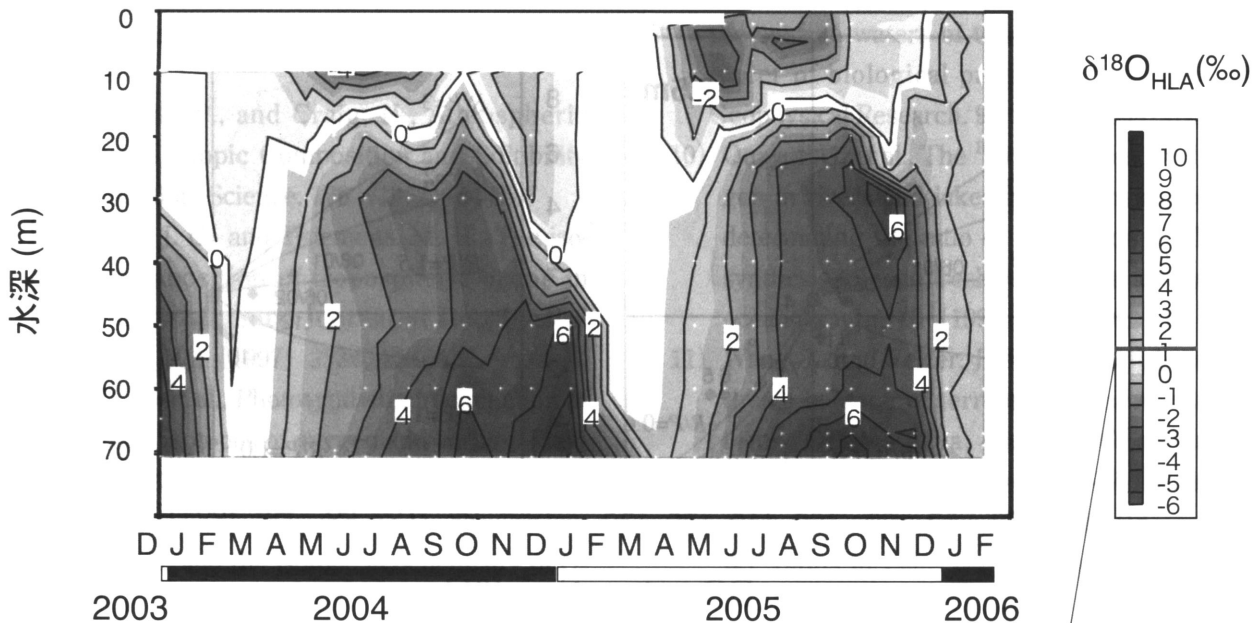


図5 琵琶湖北湖近江舞子沖定点における溶存酸素同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}}$ ) の年間変動

横軸に2003年12月より2006年2月までの季節変化、縦軸に水深をとり、溶存酸素同位体比 ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}}$ ) の分布を表した。白丸はサンプリング地点を示す。



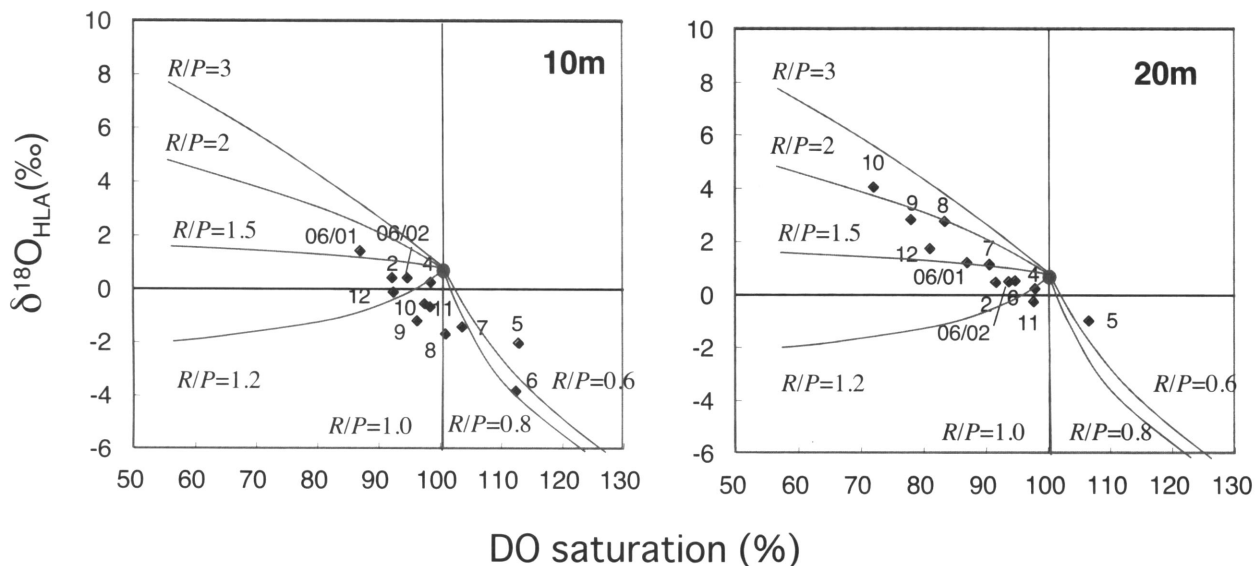


図8 表層（10と20m）の溶存酸素飽和度（%）と溶存酸素同位体比（ $\delta^{18}\text{O}_{\text{HLA}}$ ）のグラフによる解析

2005年4月より2006年2月までを記載、数字だけの点は2005年の月を表示。アイソクラインは平衡を仮定した場合のR/P比（ $\alpha_r = 0.977^{14}$ ）

（研究代表者 陀安一郎）の補助も受けた。

#### 参考文献

- 1) 西野ほか「北湖深底部の低酸素化に伴う生態系変化の解明—チオプロロカと底生動物の変化が訴えるもの—」『琵琶湖研究所報』（2002）19：18-35.
- 2) Carpenter, S.R., Regime shifts in lake ecosystems: pattern and variation. (Excellence in Ecology series Vo.15) Ecology Institute. (2003) pp.199.
- 3) Kroopnick, P., and Craig, H., Atmospheric Oxygen: Isotopic Composition and Solubility Fractionation. Science. 175 (1972) 54-55.
- 4) Johnston, J. C., and Thiemens, M. H., The isotopic composition of tropospheric ozone in three environments. Journal of Geophysical Research. 102 (1997) 25395-25404.
- 5) Guy R. D. et al., Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon. Plant Physiology. 101 (1993) 37-47.
- 6) Bender M. L., and Grande K. D., Production, respiration, and the isotope geochemistry of  $\text{O}_2$  in the upper water column. Global Biogeochemical Cycles. 1 (1987) 49-59.
- 7) Sarma, V.V.S.S., et al., Chromatographic separation of nitrogen, argon, and oxygen in dissolved air for determination of triple oxygen isotopes by dual-inlet mass spectrometry. Analytical Chemistry. 75 (2003) 4913-4917.
- 8) Roberts, B. J. et al., Rapid and precise determination of the  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved and gaseous dioxygen via gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry. Environmental Science and Technology. 34 (2000) 2337-2341.
- 9) Quay, P.D. et al., The  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved  $\text{O}_2$  in the surface waters of the subarctic Pacific: A tracer of biological productivity. Journal of Geophysical Research. 98 (1993) 8447-8458.
- 10) Quay, P.D. et al., The  $^{18}\text{O}:^{16}\text{O}$  of dissolved oxygen in rivers and lakes in the Amazon basin: determining the ratio of respiration to photosynthesis rates in freshwaters. Limnology and oceanography. 40 (1995) 718-729.
- 11) Wang, X. and Veizer, J., Respiration-photosynthesis balance of terrestrial aquatic ecosystems, Ottawa area, Canada. Geochimica Cosmochimica Acta. 64 (2000) 3775-3786.
- 12) Russ et al., Temporal and spatial variation in R:P ratios in Lake Superior, an oligotrophic freshwater environment. Journal of Geophysical Research. 109 (2004) C10S12.
- 13) Emerson, D. et al., Chemical tracers of productivity and respiration in the subtropical

- Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*. 100 (1995) 15873-15887.
- 14) Luz, B. et al., Evaluation of community respiratory mechanisms with oxygen isotopes: A case study in Lake Kinneret. *Limnology and Oceanography*. 47 (2002) 33-42.
  - 15) Knox M. et al., Kinetic isotope fractionation during air-water gas transfer of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and H<sub>2</sub>. *Journal of Geophysical Research*. 97 (1992) 20335-20343.
  - 16) Benson B. B. and Krause D., The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in freshwater and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnology and Oceanography*. 29 (1984) 620-630.