

健康科学総合研究事業

溶存有機物(DOM)分画手法による水道水源としての  
湖沼水質の評価およびモニタリング (H14-健康-026)

平成14年度 統括研究報告書

平成15年(2002)年4月

主任研究者 今井 章雄

## 目 次

- I. 統括研究報告  
溶存有機物(DOM)分画手法による水道水源としての湖沼  
水質の評価およびモニタリング.....3
- II. 研究成果の刊行に関する一覧表.....20
- III. 研究成果の刊行物・別刷.....21

厚生労働科学研究費補助金（健康科学総合研究事業）

総括研究報告書

溶存有機物 (DOM) 分画手法による水道水源としての湖沼水質の評価およびモニタリング

主任研究者 今井 章雄 独立行政法人国立環境研究所

研究要旨

富栄養湖である霞ヶ浦 6 地点で湖水を毎月採取し、溶存有機物 (DOM) 分画（樹脂吸着分画）手法に供し DOM を 5 つに分画した：フミン物質、疎水性中性物質、親水性酸、塩基物質、親水性中性物質。分画後に、DOM および各画分の溶存有機炭素 (DOC) 濃度や紫外吸光度を測定し、DOM 分画分布や紫外吸光度 (UV) : DOC 比を求めた。霞ヶ浦湖水ではフミン物質と親水性酸が優占しており、二つの画分で DOM の 75% 以上を占めた。特に親水性酸の存在比は最も高く、DOM の約 46% を占めた。霞ヶ浦湖水 DOM、フミン物質、親水性酸の UV : DOC 比は顕著に異なっていた。UV : DOC 比はフミン物質 > DOM > 親水性酸の順に高くなった。DOM とフミン物質の UV : DOC 比は湖水の流下方向に減少する傾向を示した。

霞ヶ浦で優占する藍藻類 3 種 (*Microcystis aeruginosa*, *Anabaena flos-aquae*, *Oscillatoria agardhii*) を有機物濃度を極力低く抑えた培地で無菌培養し、培養後の培地ろ液を DOM 分画（樹脂吸着分画）手法に供し、DOM 分画分布、さらにトリハロメタン生成能 (THMFP) を評価した。藍藻類由来 DOM のほとんどは親水性 DOM であった。同じ藍藻類でも種によって DOM 分画分布は顕著に異なった。*M. aeruginosa* や *A. flos-aquae* 由来 DOM では親水性酸が、*O. agardhii* 由来 DOM では塩基物質の存在比が顕著に高かった。藍藻類由来 DOM においてフミン物質は極めて少ないことが明らかとなった。藍藻類由来フミン物質の THMFP は藍藻類由来 DOM や親水性画分 (= 親水性酸 + 塩基物質 + 親水性中性物質) のそれよりもはるかに高い値を示した。しかしながら、藍藻類由来 DOM と親水性画分の THMFP はほぼ同じ値であり、藍藻類由来 DOM の THMFP は親水性 DOM によって規定されると示唆された。

A. 研究目的

今日、社会・産業活動の高度化に伴う水使用量の増加により、水道水源として河川自流水の占める割合が低下し、ダム・湖沼を水源とする割合が増えている。ダム・湖沼の水は必然的に植物プランクトン等に由来する有機物の影響を受けた

ものとなる。結果、有機物濃度の高い水道水源水をますます使用しなければならない。浄水過程の塩素殺菌処理プロセスにおいて、溶存有機物を前駆物質として、発ガン物質であるトリハロメタン等の消毒副生成物が産生されることは良く知られている (Rook 1977; Tardiff 1977;

Krasner et al. 1994)。従って、今後、引き続き塩素処理を行う限り、トリハロメタン等の生成に伴う健康リスクは増大するわけである。

わが国において、トリハロメタン生成能に関する研究は1970年代から80年代初めに盛んに実施された。結果、湖沼・河川水中の主要なトリハロメタン前駆物質はフミン物質であると結論された（環境庁 1994）。しかしながら、天然水中から溶存態のフミン物質を分離・抽出する手法が確立されたのは1980年代中頃である（Malcolm et al. 1989）。従って、既存報告は全て“フミン物質が優占している”という仮定の下になされたものと言える。このことは溶存有機物の組成は全く考慮されていなかったことを意味する。このような状況では、水道水源としての湖沼水質の保全や浄水プロセスの最適化は極めて困難と判断される。早急に、湖水溶存有機物の組成を考慮した湖沼水質評価およびモニタリングを実施する必要がある。

本研究の目標は、幾つかの湖沼を対象として、湖水および流入河川水を採取し、溶存有機物(DOM、dissolved organic matter)分画手法による特性把握、DOMおよび各画分のトリハロメタン生成能測定および活性炭吸着能測定等により、湖の栄養状態の違い、季節変動やDOM組成が水道水源としての湖沼水質に及ぼす影響を評価することである。

具体的な目的は以下の3つである：[1]対象湖沼として富栄養湖の霞ヶ浦、中栄養湖の琵琶湖、貧栄養湖の十和田湖等を選択し、湖水および主要な流入河川水を

採取し、ろ過後に易分解性－難分解性、疎水性－親水性、酸性－塩基性の違いに基づいたDOM分画手法によりDOM組成等（DOMおよび難分解性DOMにおけるフミン物質、疎水性中性物質、親水性酸、塩基物質、親水性中性物質の存在比、紫外部吸光度特性、分子量分布、3次元蛍光光度特性等）を明らかにして、湖沼の栄養状態による違い、DOM特性に関する湖沼と河川水の違い、季節的な変動等を把握する；[2] [1]で得られた各サンプルおよび各画分のトリハロメタン生成能を測定・評価する；[3]湖水および河川水DOM、フミン物質等の各画分の活性炭吸着能および凝集沈殿特性を評価する。

## B. 研究方法

[サンプル採取] 霞ヶ浦湖水を湖内6地点で、毎月、2 meterのアクリル樹脂製カラムサンプラーで採取し、1 literのガラス瓶（テフロンライナー付き蓋を使用）に入れ、クーラーボックス中で氷冷状態のまま実験室に持ち帰った（図1）。水サンプルは熱処理した（450°C、4 h）Whatman GF/F フィルターでろ過した後、同様に熱処理したガラス瓶に3°Cで保存した。直ちに実験できない場合には、HClで洗浄したポリカーボネイト瓶に入れ-30°Cで凍結保存した。

河川水としては、霞ヶ浦に流入する主要4河川を対象とした（恋瀬川、桜川、花室川、小野川）。河川水サンプルは霞ヶ浦からの湖水逆流の影響のない地点で毎月採取した（図1）。河川水サンプルはHClで洗浄したポリカーボネイト瓶に採取し、湖水の場合と同様に処理・保存を行った。

植物プランクトン由来の DOM の特性を把握するために、供試藻類として国立環境研究所系統微生物保存施設から分与された無菌ラン藻単藻株 *Microcystis aeruginosa* (NIES-44)、*Anabaena flos-aquae* (NIES-74)、*Oscillatoria agardhii* (NIES-204)を用いた (Watanabe and Nozaki 1994)。これらのラン藻株は霞ヶ浦の水の華から分離されたものである。供試藻類はガラス製試験管で改変 CB

培地 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $6.35 \times 10^{-4}$ ;  $\text{KNO}_3$   $9.89 \times 10^{-4}$ ;  $\text{K}_2\text{HPO}_4$   $5.74 \times 10^{-4}$ ;  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $3.24 \times 10^{-5}$ ;  $\text{NaHCO}_3$   $1.12 \times 10^{-3}$ ;  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $2.00 \times 10^{-6}$ ;  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $1.09 \times 10^{-7}$ ;  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $4.60 \times 10^{-8}$ ;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $1.01 \times 10^{-8}$ ;  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $6.18 \times 10^{-9}$ ;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $5.62 \times 10^{-7}$  M; Vitamin B<sub>12</sub>  $0.02 \mu\text{g l}^{-1}$ ; Biotin  $0.02 \mu\text{g l}^{-1}$ ; Thiamine HCl  $2 \mu\text{g l}^{-1}$ ) を用いて、 $25^\circ\text{C}$ 、約  $50 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、12h : 12h 明暗周期で保存した。

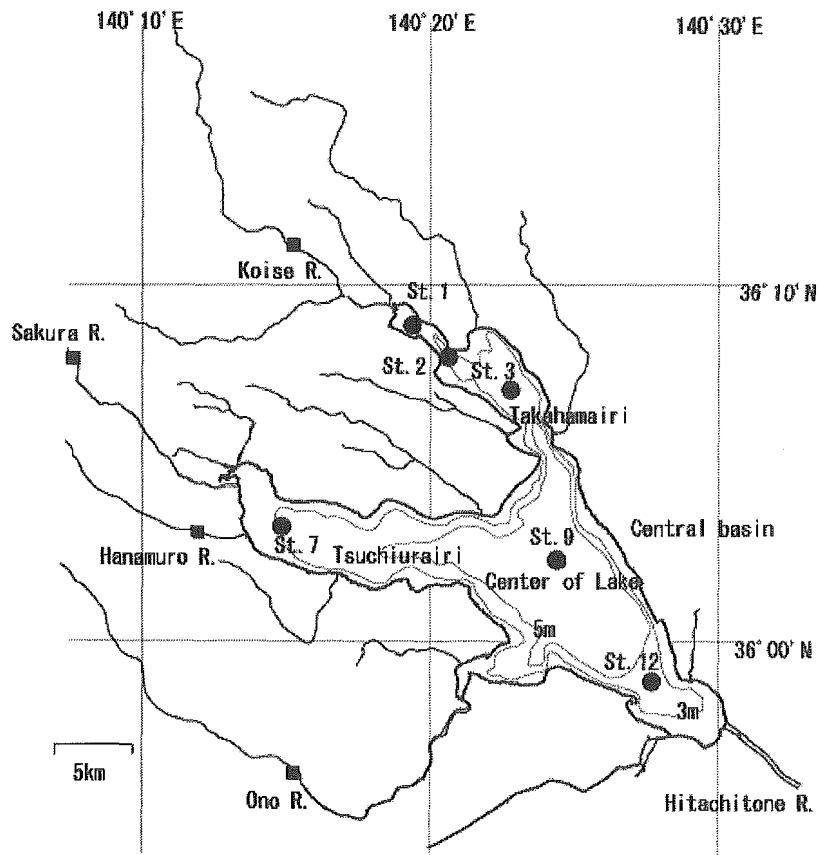


図1 霞ヶ浦および流入河川におけるサンプル採取地点

全ての増殖培養実験は回分式で行った。供試藻類を容量 10 liter のポリカーボネイト製容器中の 9 liter の改変 CB 培地に植種し、約  $50 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、12h : 12h 明暗周期、 $25\pm 0.2^\circ\text{C}$  で無菌培養した。エアポンプから  $0.2 \mu\text{m}$  メンブレンフィルターでろ過滅菌された空気を培地に送り攪拌した。クロロフィル *a* を経時的に測定し、藻類が対数増殖期と安定増殖期に達した後、約 1 liter の培養液を熱処理したガラス瓶 ( $450^\circ\text{C}$ 、4 時間、テフロンライナー付き蓋を使用) に採取し、同じく熱処理した Whatman GF/F フィルターでろ過した後、熱処理済みのガラス瓶に  $3^\circ\text{C}$  で保存した。本研究で実施する分画実験には非常に長い時間を要するため、水サンプルは直ちに実験できない場合には HCl で洗浄したポリカーボネイト瓶に入れ、 $30^\circ\text{C}$  で凍結保存した。

[DOM 分画手法] 天然水中の溶存有機物 (DOM, dissolved organic matter) は複雑で不均質な混合体であり、過去 20 年間、陸水および海水中で DOM の研究が行われてきたが、未だにその中味は良くわかっていない (Perdue and Gjessing 1990)。このような状況では、研究の第 1 歩は DOM の特性の把握にならざるを得ない。我々の採択した研究アプローチは、可能な限り明白な切り口で DOM をマクロ的に分画して、各画分の分布および特性を評価することであった。このマクロ分画の参照となる物質として溶存フミン物質 (aquatic humic substances) を選択した。フミン物質は疎水性の有機酸で、天然水中の DOM の 30%~80% を占める典型的な難分解性 DOM である (Thurman 1985)。フミ

ン物質は、土壌有機物、陸上・水生植物、プランクトン由来と言われ、湖水に流入する主要な外来性 DOM と考えられる (Wetzel 1983)。湖水中の DOM を分画する場合に、分離・分画の基礎となる物質として適切と言える。

フミン物質は、難分解性で疎水性の有機酸である。すなわち、DOM 分画の切り口は、易分解性-難分解性、疎水性-親水性、酸性-塩基性となる。この三つの切り口を使い、フミン物質の分離に基礎を置く、DOM 分画手法を開発した。この分画手法は、長期間 (100 日間) 分解試験 (易分解性-難分解性の違いによる分画) と樹脂吸着分画手法 (疎水性-親水性、酸性-塩基性の違いによる分画) からなる (図 2)。分画後に各画分の物理化学的特性 (溶存有機炭素 [DOC, dissolved organic carbon] 濃度、紫外吸光度、3 次元蛍光強度、分子量分布等) を測定することにより DOM の特性の評価を目指した。

長期間分解試験では、ろ過サンプルを熱処理した ( $450^\circ\text{C}$ 、4 時間) ガラス瓶に入れ、熱処理したアルミホイルで蓋をして、 $20^\circ\text{C}$ 、暗所、約 60 rpm で 100 日間振とうした。湖水以外のサンプルについては、サンプル量の約 1% に相当するろ過湖水を植種として添加した。100 日後でのサンプル容積の変化は認められなかった。長期間分解試験後に目視で明らかに沈殿物が生じた場合には、試験後に再びサンプルをろ過した。

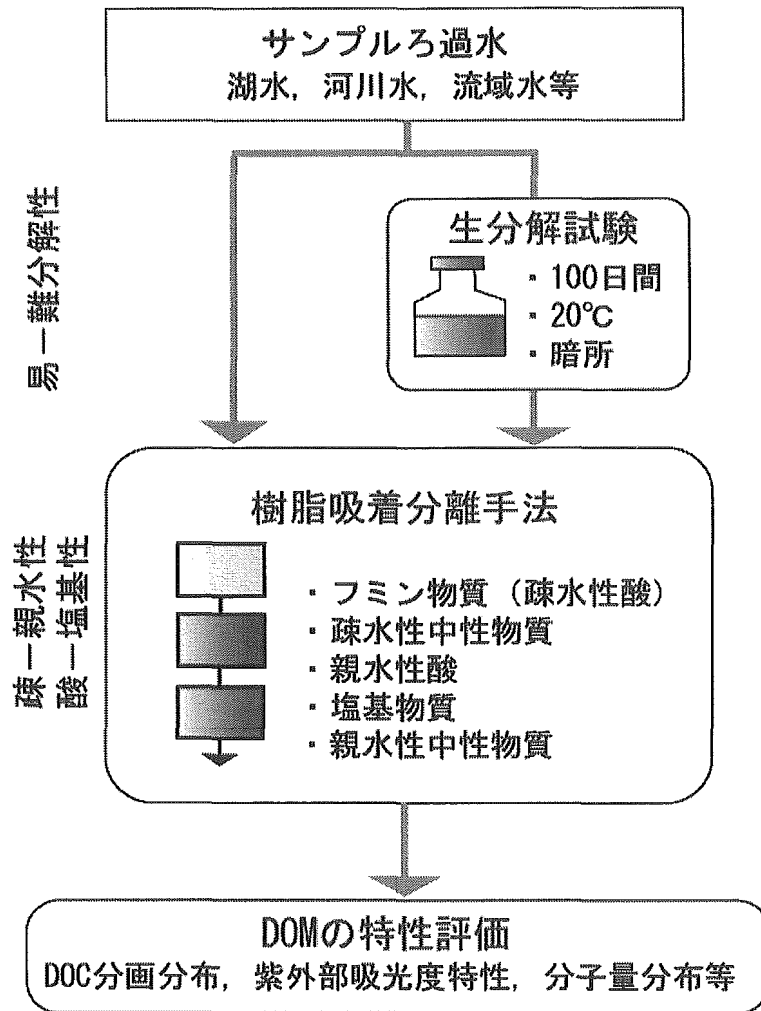


図2 溶存有機物 (DOM) 分画手法の概要

樹脂吸着分画手法では、非イオン性マクロ網状アクリル樹脂 (XAD-8)、強酸性マクロポーラス陽イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG-MP-50)、強塩基性マクロポーラス陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG-MP-1) を用いて、DOM を 5 つに分画する：フミン物質、疎水性中性物質、親水性酸、塩基物質 (≡親水性塩基物質)、親水性中性物質 (Leenheer 1981)。フミン物質は、カラム容量ファクター50 の条件で XAD-8 樹脂に 50%吸着され 0.1M NaOH 溶液通水によって脱着されるものと定義される (Malcolm et al 1989)。各分画に対応する有機化合物を表 1 に示す。

XAD-8 樹脂は Thurman と Malcolm の方法に従って精製した (Thurman and Malcolm 1981)。3 ml の XAD-8 樹脂をガラスカラムに充填して、約 200 ml の Milli-Q 水を洗浄した後に、0.1M NaOH 溶液次いで 0.1 M HCl 溶液の順序で各々約 10 ml 通水する操作を 3 回繰り返した。0.1M HCl 溶液の最終通水の際にブランクサンプル (B1) を採取した。陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂は、まずメタノールで 24 時間ソックスレー抽出洗浄した。陽イオン交換樹脂は Milli-Q 水で洗浄し、塩素イオン形で市販されている陰イオン交換樹脂は樹脂量の約 10 倍量の 1M NaOH で水酸基イオン形に置換後、溶出水の pH が中性になるまで Milli-Q 水で洗浄した。次に、陽イオン交換樹脂 6 ml と陰イオン交換樹脂を 12 ml を各々ガラスカラムに充填し、陽イオン-陰イオン交換樹脂カラムの順序に連結し約 1 liter の Milli-Q 水を通水した。通水後、各々のカラムからブランクサンプルを採取した (B2、 B3)。

樹脂吸着分離手法の手順を以下に示す (図 3)：HCl で pH 2 に調整したろ過サンプル約 200 ml を XAD-8 樹脂カラムに約 1 ml min<sup>-1</sup> の流速で通水する；1-2 ベッド容量の 0.1M HCl で樹脂カラムを洗浄する；約 3 ベッド容量の 0.1M NaOH を逆方向に 0.5 ml min<sup>-1</sup> 以下の流速で通水し、溶出量を測定する；XAD-8 樹脂カラム通過溶液を、陽イオン-陰イオン樹脂カラムに約 1 ml min<sup>-1</sup> の流速で通水し、約 1-2 ベッド容量を流出後に、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂カラムの通過液を採取する。

樹脂吸着による DOM 分画実験は同一サンプルについて 2 回行った。分画終了後に、DOM 1~5 および B1~B3 の DOC 濃度および紫外外部吸光度 (260 nm) を測定した。ろ液 (DOM1)、フミン物質、親水性画分 (DOC4) については、トリハロメタン生成能を測定した。

各々の DOM 分画の濃度は以下のように算出した。

$$\begin{aligned} & \text{フミン物質 (AHS)} \\ & = \text{DOM2} \times (\text{elutant volume}) / (\text{sample volume}) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} & \text{疎水性中性物質 (HoN)} \\ & = \text{DOM1} - \text{AHS} - (\text{DOM3} - \text{B1}) \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \text{塩基物質 (BaS)} \\ & = (\text{DOM3} - \text{B1}) - (\text{DOM4} - \text{B2}) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \text{親水性酸 (HiA)} \\ & = (\text{DOM4} - \text{B2}) - (\text{DOM5} - \text{B3}) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \text{親水性中性物質 (HiN)} \\ & = \text{DOM5} - \text{B3} \end{aligned} \quad (5)$$



表 1 各 DOM 画分に対応する有機化合物

Fraction	Solute compound classes
hydrophobic acids (AHS)	aquatic humic substances (humic and fulvic acids)
hydrophobic neutrals (HoN)	hydrocarbons, pesticides, carbonyl compounds, LAS
hydrophilic acids (HiA)	sugar acids, fatty acids, hydroxyl acids
bases (BaS)	aromatic amines, protein, amino acids, aminosugars
hydrophilic neutrals (HiN)	oligosaccharides, polysaccharides

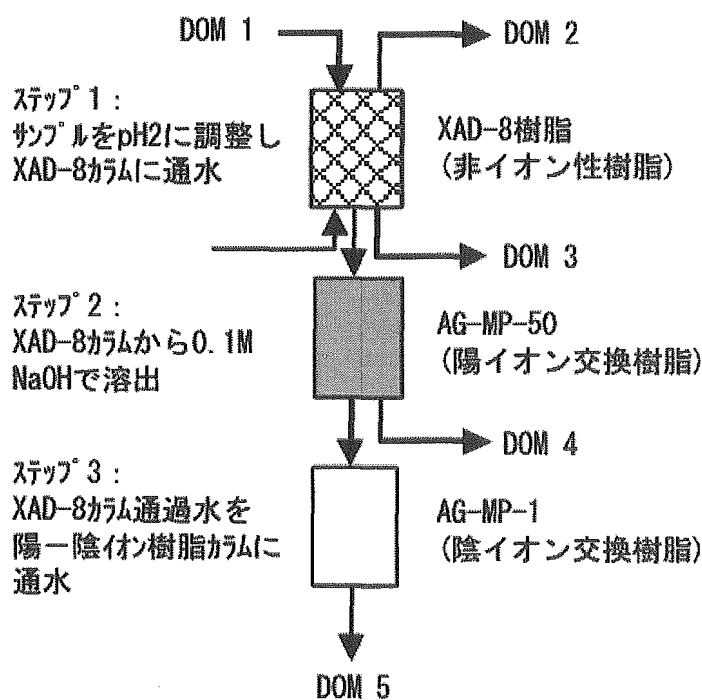


図 3 樹脂吸着分画手法の概略図。

0.1M NaOH 通水による XAD-8 樹脂ブランクの DOM 濃度 (DOC として) は  $0.7 \text{ mg C l}^{-1}$  以下であり, そのフミン物質への寄与は  $0.03 \text{ mg C l}^{-1}$  以下となった。このブランク DOM 濃度はフミン物質の濃度 (DOM2) に比較して極めて低いため, フミン物質濃度算出の際には無視した。Milli-Q 水を HCl で pH 2 に調整した後, XAD-8 樹脂カラム, 次に陽イオン樹脂+陰イオン樹脂カラムを通水させたところ, B2 ブランクの DOM 濃度は B1 ブランクの DOM 濃度以上になることはなかった。これは, 陽イオン交換樹脂が XAD-8 樹脂から溶出するブランク DOM の大部分を除去したか, あるいは, 陽イオン樹脂カラムからのブランク DOM が, XAD-8 樹脂カラム通過サンプルが陽イオン交換樹脂カラムを通過する際に, 陽イオンカラムからの DOM の溶出が抑制されたことを意味する。結果として, XAD-8 樹脂からの DOM4 および DOM5 へのブランク DOM 寄与は無視されるものとみなした。

[トリハロメタン生成能測定] トリハロメタン生成能 (THMFP) 測定においては, サンプル DOM 濃度の違いによる THMFP への影響を最小化するために, 塩素処理の前にサンプルろ液 (DOM)、フミン物質、親水性画分 (=親水性酸+塩基物質+親水性中性物質) を Milli-Q 水で希釈して DOC 濃度が  $1 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$  になるように調整した。フミン物質サンプルとしては凍結乾燥したサンプルを Milli-Q に溶解した。親水性画分サンプルの pH は 2 であるため, NaOH で約 pH 7 に調整した。

THMFP 測定は上水試験法 (JWSA 1993)

に従って実施した。サンプルをリン酸緩衝液で pH 7 に調整した。20°C、24 時間、暗所における塩素処理反応後に遊離塩素濃度が  $1-2 \text{ mg Cl} \cdot \text{L}^{-1}$  残存するように二回蒸留処理した次亜塩素酸ナトリウム溶液をサンプルに添加した。遊離塩素濃度は o-トリジン法により測定した。塩素処理反応はヘッドスペースの無いガラス容器 (42 ml あるいは 16 ml) で実施した。過剰な塩素は無水亜硫酸ナトリウムで除去した後、ヘッドスペース GC/MS によりトリハロメタンを測定した。分析精度は概ね  $\pm 2\%$  以下であった。

[分析方法] 溶存有機炭素 (DOC) 濃度は、ろ液に 2M HCl を添加し pH を 2 に調整したサンプルにキャリアガス (純空気) を通気し無機炭素を除去した後、高感度白金触媒を搭載した Shimadzu TOC-5000 により測定した。分析精度は概ね 2% 以下であった。紫外吸光度は、サンプルを pH 2 に長した後、波長 260 nm、光路長 1cm の石英セルで Shimadzu UV-2500 UV/VIS 吸光度計により測定した。

クロロフィル a (Chl. a) 濃度は、ろ過操作でろ紙上に集積された藻体を冷暗所、24 時間メタノール抽出処理した後に測定した (Marker et al. 1980)。

[倫理面への配慮] 本研究は人および実験動物を研究対象とはしない。従って、研究を遂行する上で、倫理面に関する諸問題は生起しないと判断される。

## C. 研究結果

[霞ヶ浦湖水溶存有機物 (DOM) の分画分

布] 2002年1月から5月にかけて霞ヶ浦で採水したサンプルの各採取地点における平均 DOC 濃度は、St.1 : 2.53 mgC・L<sup>-1</sup>、St.2 : 2.62 mgC・L<sup>-1</sup>、St.3 : 2.77 mgC・L<sup>-1</sup>、St.7 : 2.76 mgC・L<sup>-1</sup>、St.9(湖心) : 2.84 mgC・L<sup>-1</sup>、St.12 : 2.83 mgC・L<sup>-1</sup>であった。DOC 濃度は河川流入地点から湖心への流下方向に増加する傾向を示した。

霞ヶ浦 6 地点の湖水サンプルの DOM 分画により得られた DOM 分画分布の平均値を図 4 に示す。霞ヶ浦湖水中の DOM 成分としては有機酸、すなわちフミン物質(疎水性酸)と親水性酸が卓越していることが明らかとなった(フミン物質 : 28.3% - 30.9%、親水性酸 : 44.3% - 47.6%)。特に、親水性酸の存在比が顕著に大きかった。疎水性中性物質の存在比は 9.7% - 13.9% で低く、ハロゲン化炭化水素化合物、農薬、カルボニル化合物、鎖状アルキルスルホン酸エステル(LAS) 等のような有機物の湖水 DOM への寄与は低いと考えられる。一方、塩基物質(≡親水性塩基物質)および親水性中性物質の存在は、おのおの 6.0% - 10.0%、4.4% - 5.5% を占めた。タンパク質様有機物糖類様有機物の湖水 DOM 濃度への寄与もかなり低いものと言える。しかし、タンパク質および糖類有機物は極めて易分解性であり、その点を考慮すると、かなりの濃度で湖水中に溶存していると言える。

溶存フミン物質は天然水中の DOM (DOC として) の 30% - 80% を占め、湖沼では 40%

程度と報告されている(Thurman 1985)。また、藻類由来有機物が主要な DOM 源である湖の場合には、フミン物質の存在比は 13% - 20% であったとの報告がある(McKnight et al. 1991; 1994)。霞ヶ浦の場合、フミン物質の存在比は約 30% であり、藻類由来 DOM の影響がかなりあるのではと推定される。

[紫外部吸光度(UV) : 溶存有機炭素(DOC) 比] 霞ヶ浦 6 地点での平均 UV:DOC 比は DOM で 19.0 - 23.1 abs・cm<sup>-1</sup>・l・gC<sup>-1</sup>、フミン物質で 24.3 - 28.7 abs・cm<sup>-1</sup>・l・gC<sup>-1</sup>、親水性酸で 12.5 - 14.7 abs・cm<sup>-1</sup>・l・gC<sup>-1</sup> であった。全ての地点において、フミン物質 > 湖水 DOM > 親水性酸の順に高い値を示した。フミン物質の UV : DOC 比は親水性酸の約 2 倍高かった。湖水中の DOM は土壌起源の外来性 DOM と水域由来の内部生産性 DOM に大別される。土壌由来 DOM は本質的に芳香族性であり、生物活動による内部生産性 DOM は主に脂肪族性と考えられる。従って、外部生産性 DOM の UV:DOC 比は高く、湖内部生産性 DOM のそれは低い。土壌由来 DOM の UV:DOC 比は 23 - 58 abs・cm<sup>-1</sup>・l・gC<sup>-1</sup>、内部生産性 DOM のそれは 12 abs・cm<sup>-1</sup>・l・gC<sup>-1</sup> 程度と報告されている(Zumstein and Buffle 1989; Fukushima et al. 1996)。霞ヶ浦湖水 DOM の UV:DOC 比は相対的に内部生産性 DOM の値に近く、霞ヶ浦湖水 DOM の大部分は内部生産あるいは生物活動に由来するものではないかと推測される。

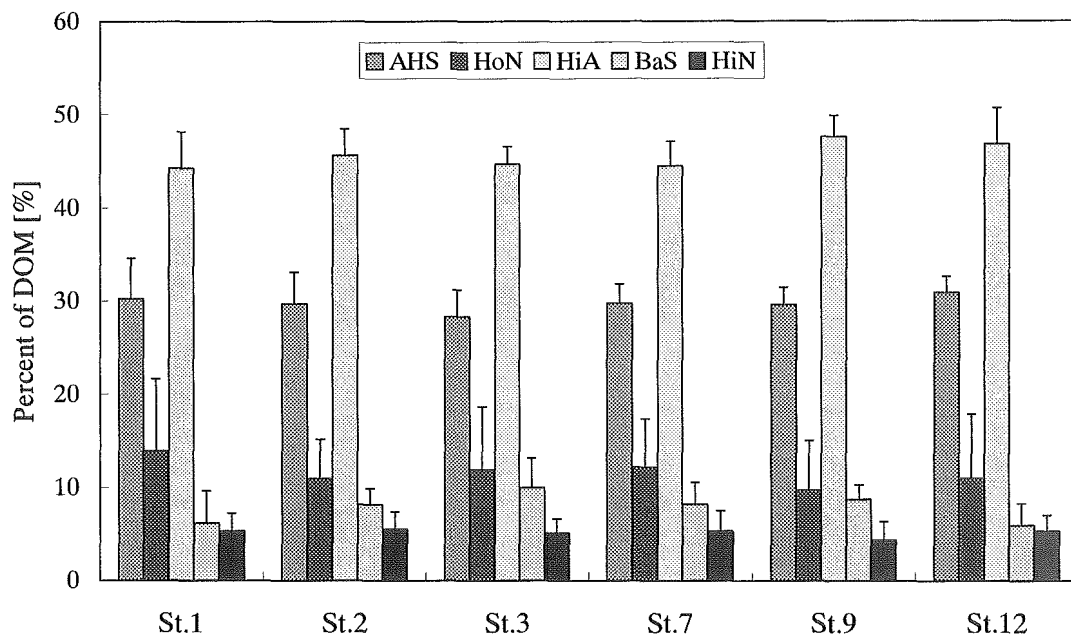


図4 霞ヶ浦 6 地点で採取した水サンプルの DOM 分画分布. AHS :  
 フミン物質、HoN : 疎水性中性物質、HiA : 親水性酸、BaS :  
 塩基物質、HiN : 親水性中性物質. 霞ヶ浦

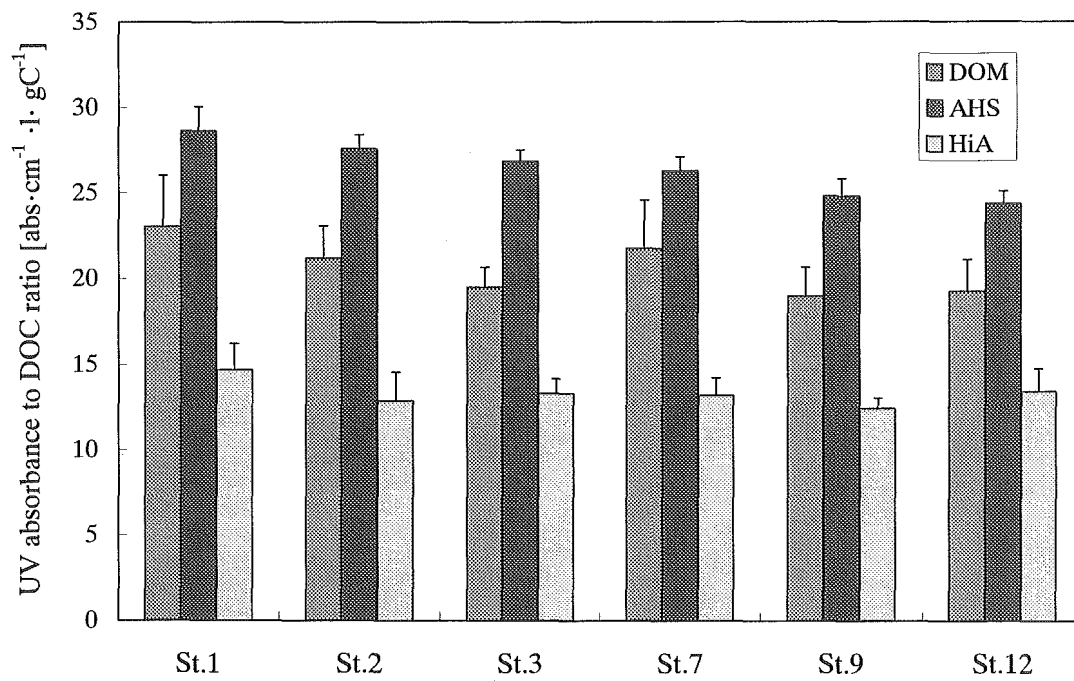


図5 霞ヶ浦湖水 DOM、フミン物質および親水性酸の紫外吸光度 (UV) : 溶存有機炭素(DOC)比. AHS : フミン物質、HiA : 親水性酸.

土壌由来 DOM が卓越する河川水フミン物質（米国スワニー河、フルボ酸）の UV:DOC 比は約  $40 \text{ abs}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{gC}^{-1}$ 、藻類由来 DOM が卓越する湖水のフミン物質の UV:DOC 比は  $16-17 \text{ abs}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{gC}^{-1}$  と報告されている (McKnight et al. 1994)。霞ヶ浦湖水のフミン物質の UV:DOC 比は土壌由来フミン物質と比べ顕著に低い、藻類由来のフミン物質よりもかなり高い。従って、霞ヶ浦湖水フミン物質の場合、湖水 DOM のケースよりも外来性土壌由来フミン物質の寄与の程度がかなり大きいものと思われる。親水性酸の UV:DOC 比については既報値が少ないため DOM やフミン物質のように文献値と比較できないが、その低さから内部生産、微生物由来であろうと推察できる。

DOM およびフミン物質の UV:DOC 比は湖水の流下方向、St.1→St.2→St.3→St.9→St.12、あるいは St.7→St.9→St.12 で減少する傾向を示した。一方、親水性酸は恋瀬川が流入する St.1 でかなり高い値であったが、他のサンプリング地点において顕著な違いは見られなかった。すなわち、DOM の UV:DOC 比が流下方向に減少するのはフミン物質の UV:DOC 比のそれに対応している。フミン物質の UV:DOC 比が流下に伴い減少する理由として凝集沈殿による分別、太陽光による光分解反応等の可能性が挙げられる。

[植物プランクトン由来 DOM の分画分布] 全ての藍藻類培養後の培地ろ液において、DOM としては、フミン物質ではなく親水性の DOM（親水性酸、塩基物質、親水性中性物質）が優占していた（図 6）。また、同じ藍藻類でも種によって DOM 分画分布は

顕著に異なった。*M. aeruginosa* 由来 DOM では親水性酸と親水性中性物質が優占していた。*A. flos-aqua* 由来 DOM では親水性酸が圧倒的に優占していた。一方、*O. agardhii* 培養培地では塩基物質の存在比が顕著に高かった。*M. aeruginosa* では糖酸・脂肪酸様 DOM および糖類様 DOM が同程度に放出され、*A. flos-aquae* では糖酸・脂肪酸様 DOM の放出が上回り、*O. agardhii* ではタンパク質・アミノ酸様 DOM が卓越して排出されると考えられる。ここで注目すべきは、本研究で対象とした藍藻類すべてにおいて、フミン物質の存在比が 10%以下と非常に低いことである。この結果は、湖水の水柱には、藍藻由来のフミン物質はほとんど存在しないことを示唆する。従って、富栄養湖で藍藻が優占する霞ヶ浦においては、藻類由来フミン物質の存在は無視できるのではと思われる。藍藻由来フミン物質が湖水フミン物質に大きく寄与する可能性があるとしたら、藍藻類が死滅し湖底に沈み底泥の一部となった後に底泥からのフミン物質として溶出・回帰するケースしかないだろう。

[植物プランクトン由来 DOM のトリハロメタン生成能] 霞ヶ浦で優占する藍藻類 3 種 *Microcystis aeruginosa*、*Anabaena flos-aquae*、*Oscillatoria agardhii* を有機物濃度を低く抑えた培地で培養後した後に、培地ろ液を DOM 分画手法（樹脂吸着分画手法）に供し、DOM、フミン物質、親水性画分（＝親水性酸＋塩基物質＋親水性中性物質）のトリハロメタン生成能（THMFP）を測定した結果を図 7 に表す。

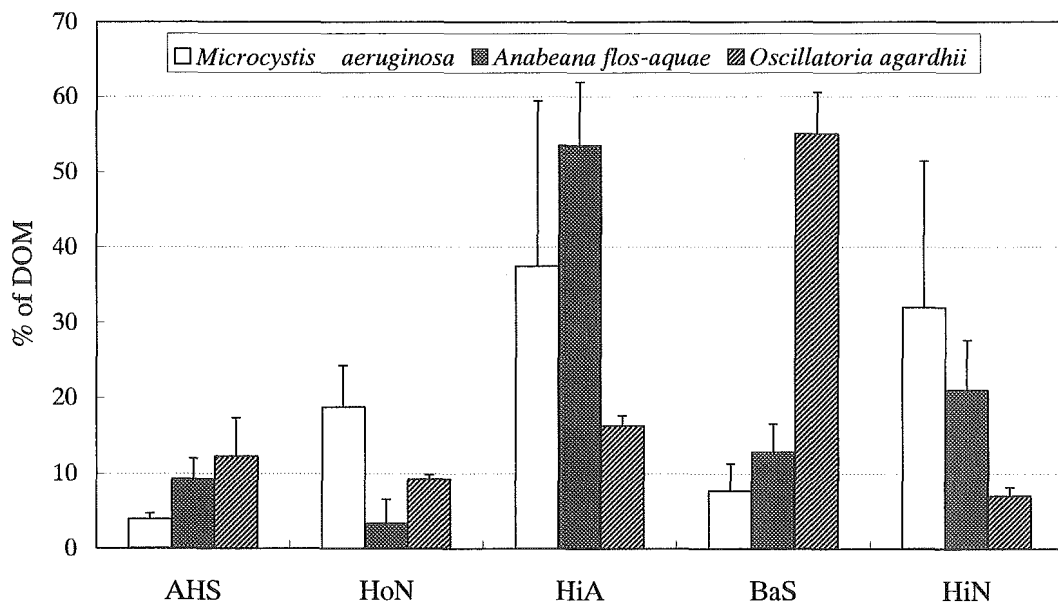


図6 藍藻類由来溶存有機物(DOM)の分画分布. AHS: フミン物質、HoN: 疎水性中性物質、HiA: 親水性酸、BaS: 塩基物質、HiN: 親水性中性物質. 供試藍藻類: *Microcystis aeruginosa*、*Anabeana flos-aquae*、*Oscillatoria agardhii*.

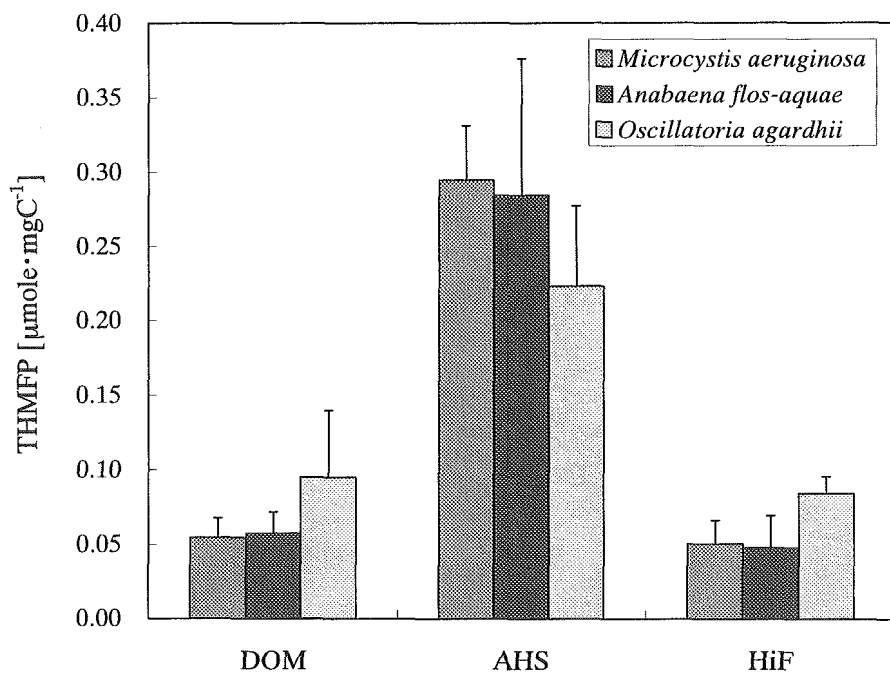


図7 藍藻類由来溶存有機物(DOM)、フミン物質(AHS)、親水性画分(HiF)のトリハロメタン生成能(THMFP). 親水性画分(HiF)=親水性酸+塩基物質+親水性中性物質.



藍藻類由来 DOM の平均 THMFP は  $0.055 - 0.095 \mu\text{mole} \cdot \text{mgC}^{-1}$ 、フミン物質の平均 THMFP は  $0.223 - 0.295 \mu\text{mole} \cdot \text{mgC}^{-1}$ 、親水性画分の平均 THMFP は  $0.048 - 0.084 \mu\text{mole} \cdot \text{mgC}^{-1}$ であった。藍藻類由来フミン物質の THMFP は DOM および親水性画分の THMFP よりも遥かに大きな値を示した。しかしながら、藍藻類由来 DOM の THMFP はほぼ親水性画分の THMFP に匹敵しており、これはフミン物質の THMFP が大きくても藍藻類由来 DOM 中でフミン物質の占める割合が極めて低いため、藍藻類由来 DOM の THMFP としては親水性画分、すなわち親水性 DOM の影響が卓越することが明らかとなった。

THMFP は藍藻類の種によってを変化する傾向を示した。*O. agardhii* 由来 DOM および親水性画分の THMFP は、*M. aeruginosa* や *A. flos-aquae* 由来 DOM および親水性画分の THMFP よりも顕著に大きな値を呈した。一方、フミン物質については、*O. agardhii* 由来フミン物質の THMFP は他の藍藻類のフミン物質に比較して小さな値となった。

#### D. 結論

霞ヶ浦 6 地点で湖水を採取し、湖水溶解有機物 (DOM) を DOM 分画手法 (樹脂分画手法) に供し 3 種類の樹脂により 5 つに分画した：フミン物質、疎水性中性物質、親水性酸、塩基物質、親水性中性物質。DOM 分画後に、DOM および各画分の DOC 濃度および紫外部吸光度を測定した。

霞ヶ浦湖水では、フミン物質と親水性酸が優占しており、DOM の 75%以上を占めた。特に、親水性酸の存在比は最も高く、

平均で DOM の約 46%を占めた。DOM 分画分布に地点による違いは明白に認められなかった。

霞ヶ浦湖水 DOM、フミン物質、親水性酸の紫外部吸光度 (UV):DOC 比は顕著に異なっていた。UV:DOC 比は、フミン物質 > DOM > 親水性酸の順で高くなった。DOM およびフミン物質の UV:DOC 比にはサンプル採取地点による違いが認められた。DOM およびフミン物質の UV:DOC 比は、湖水の流下方向に減少する傾向を示した。一方、親水性画分の UV:DOC 比は地点別の明白な差を示さなかった。

湖水 DOM の代表的な内部生産性 DOM である植物プランクトン由来 DOM の特性を評価するために、ラン藻類 *Microcystis aeruginosa*、*Anabaena flos-aquae*、*Oscillatoria agardhii* を無菌培養した後、その培地ろ液を DOM 分画 (樹脂吸着分画) に供した。ラン藻由来 DOM のほとんどは親水性 DOM であった。また、同じラン藻類でも種によって DOM 分画分布は顕著に異なった。*M. aeruginosa* や *A. flos-aquae* 由来 DOM では親水性酸が、*O. agardhii* 由来 DOM では塩基物質の存在比が顕著に高かった。ラン藻類由来 DOM においてフミン物質は極めて少ないことが判明した。湖水の水柱にはラン藻由来のフミン物質はほとんど存在しないことが示唆された。

藍藻類 3 種の培養後培地の DOM、フミン物質、親水性画分 (=親水性酸 + 塩基物質 + 親水性中性物質) のトリハロメタン生成能 (THMFP) を測定した。藍藻類由来フミン物質の THMFP は藍藻類由来 DOM や親水性画分のそれよりも遥かに高い値を示

した。しかしながら、藍藻類由来 DOM と親水性画分の THMFP はほぼ同じ値であり、藍藻類由来 DOM の THMFP は親水性画分、すなわち親水性 DOM によって規定されると示唆された。

#### E. 参考文献

- Rook J. J. (1977) Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 11, 478-482.
- Tardiff R. G. (1977) Health effects of organics; risk and hazard assessment of ingested chloroform. *J. Am. Water Works Assoc.* 69, 658-661.
- Krasner S. W., Scilimenti M. J. and Means E. G. (1994) Quality degradation: implications for DBP formation. *J. Am. Water Works Assoc.* 86, 34-47.
- 環境庁 (1994) 浄水操作によって生じる有害物質の抑制に関する調査報告書. 26-36.
- Malcolm R. L., Aiken G. R., Bowles E.C. and Malcolm J. D. (1989) Isolation of fulvic and humic acids from the Suwannee River. In *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures*, eds. R. C. Averett, J. A. Leenheer, D. M. McKnight and K. A. Thorn, pp. 23-35. Open-File Report 87-557 US Geological Survey, Denver.
- Watanabe M. W. and Nozaki H. (1994) NIES-Collection, List of Strains: microalgae and protozoa, 4th ed., Natl. Inst. Environ. Stud., F-60-'93/NIES.
- Perdue E. M. and Gjessing E. T. (1990) Introduction. In *Organic Acids in Aquatic Ecosystems*, eds. E. M. Perdue and E. T. Gjessing, pp. 1-3, Wiley, Chichester.
- Thurman E. M. (1985) *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Pub., Dordrecht, The Netherlands.
- Wetzel R. G. (1983) *Limnology*, 2nd ed. Saunders, Philadelphia.
- Thurman E. M. and Malcolm R. L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15, 463-466.
- Leenheer J. A. (1981) Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 15, 578-587.
- Japan Water Supply Association (JWSA) (1993) *Standard Methods for the Examination of Drinking Water*.
- Marker A. F. H., Crowther C. A. and Gunn R. J. M. (1980) Methanol and acetone as solvents for estimating chlorophyll a and phaeopigments by spectrophotometry. *Arch. Hydrobiol. Beith. Ergebn. Limnol.* 14, 52-69.
- McKnight D. M., Aiken G. R. and Smith R. L. (1991) Aquatic fulvic acids in microbially based ecosystems: Results from two desert lakes in

Antarctica. *Limnol. Oceanogr.* 36, 998-1006.

McKnight D. M., Andrews E. D., Spaulding S. A. and Aiken G. R. (1994) Aquatic fulvic acids in algal-rich Antarctic ponds. *Limnol. Oceanogr.* 39, 1972-1979.

Zumstein J. and Buffle J. (1989) Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in a eutrophic lake. *Water Res.* 23, 229-239.

Fukushima T., Park J., Imai A. and Matsushige K. (1996) Dissolved organic carbon in a eutrophic lake: dynamics, biodegradation and origin. *Aquatic Sci.* 58, 139-157.

#### F. 健康危険情報

なし。

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

今井章雄(2002). 湖沼における難分解性有機物の蓄積. 海洋と生物, vol.24, no.3, 203-208.

Imai, A. et al. (2003). Trihalomethanes formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake. *Water Research* (accepted).

##### 2. 学会発表

Imai, A., Matsushige, K., Choi, K. and Fukushima, T. (2002). Characterization of dissolved organic matter in shallow eutrophic Lake Kasumigaura. ASLO

2002 Summer Meeting: Interdisciplinary Linkages in Aquatic Sciences and Beyond, Victoria, Canada, June 10-14.

##### 3. 招待講演

今井章雄. (2002). 湖沼における新たな問題: 難分解性溶存有機物～霞ヶ浦を例として～. 滋賀県琵琶湖研究所主催、第21回琵琶湖研究シンポジウム「湖沼の溶存有機物を考える」, 大津市、平成15年1月21日.

#### H. 知的財産権の出願・登録状況 (予定も含む。)

##### 1. 特許取得

なし。

##### 2. 実用新案登録

なし。

##### 3. その他

なし。

研究成果の刊行に関する一覧表レイアウト

雑誌

発表氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
今井章雄	湖沼における難分解性有機物の蓄積	海洋と生物	24(3)	203-208	2002
Imai, A., Matsushige, K. and Nagai, T.	Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake	Water Research			accepted