

がん予防等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(H15-がん予防-102)

平成 15 年度 統括研究報告書

平成 16 年 (2004) 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…………… 27
- III. 研究成果の刊行物・別刷…………… 29

厚生労働科学研究費補助金（がん予防等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地点および主要流入4河川で毎月サンプルを採取し、溶存有機物(DOM)分画手法により、DOMおよび難分解性DOMを5つに分画し(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分画分布の特性やDOMや各分画成分の動態を評価した。さらにDOM、フミン物質および親水性画分(=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。さらに、霞ヶ浦を水源とする浄水処理場において各単位プロセス処理水を採取しDOM分画分布を調べた。また、霞ヶ浦で優占する藍藻類3種(*Microcystis aeruginosa*、*Anabaena flos-aquae*、*Oscillatoria agardhii*)を無菌培養し、培養後の培地ろ液をDOM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。

霞ヶ浦湖水と河川水ともにフミン物質と親水性酸が優占していた。湖水では河川水よりも親水性酸の存在比が高かった。湖水DOMは河川水DOMに比べて非常に難分解性であった(平均分解率:湖水9.6%、河川水30.7%)。湖水と河川水ともに、難分解性DOMとして有機酸画分(フミン酸+親水性酸)が卓越していた。湖水では親水性酸がフミン物質よりも多かったが、河川水ではフミン物質と親水性酸の存在比はほぼ同じであった。

霞ヶ浦でのDOM、フミン物質、親水性酸およびその難分解性画分の動態を1年間に渡り評価した。湖水DOMの分解は春と秋に高まり、親水性酸の分解と連動する傾向を示した。フミン物質は年間を通して難分解性であった。

湖水DOM、フミン物質、親水性画分のTHMFPは、霞ヶ浦6地点全てにおいて、親水性画分のほうがフミン物質よりも大きかった。DOM、フミン物質、親水性画分のTHMFPは湖水の流下経路に沿って低下する傾向を示した。

浄水処理場の処理プロセスフロー(生物膜処理+凝集沈殿+砂ろ過+活性炭吸着)において、フミン物質の存在比は減少し、親水性酸の存在比は増大する傾向を示した。浄水処理プロセスはDOMをより親水性化していた。DOMは主に凝集沈殿によって除去されたが、生物膜、砂ろ過、活性炭吸着では減少しなかった。

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*では塩基物質の存在比が顕著に高かった。藻類由来DOMの分解率も種によって異なっていた。*M. aeruginosa*や*A. flos-aquae*由来DOMの分解率は40%~50%であるのに対して、*O. agardhii*では90%以上が分解した。生物処理を受けると、*M. aeruginosa*では親水性酸

が顕著に増大し、*O. agradhii* ではフミン物質の割合が上昇し塩基物質は減少した。藍藻類由来フミン物質の THMFP は親水性画分のそれよりもはるかに高い値を示した。しかし、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。長期間生分解は藻類由来 DOM の THMFP を抑制した。*M. aeruginosa* と *A. flos-aquae* 由来の DOM、フミン物質、親水性画分の THMFP は全て、生分解後に、低下する傾向を示した。

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。

霞ヶ浦湖畔に位置し霞ヶ浦を水源とす

る霞ヶ浦浄水場において、生物処理槽、高速凝集沈殿池、急速ろ過池、粒状活性炭ろ過池で水サンプルを採取した（図1）。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（ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 6.35×10^{-4} ; KNO_3 9.89×10^{-4} ; K_2HPO_4 5.74×10^{-4} ; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3.24×10^{-5} ; NaHCO_3 1.12×10^{-3} ; $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.00×10^{-6} ; $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.09×10^{-7} ; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 4.60×10^{-8} ; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.01×10^{-8} ; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 6.18×10^{-9} ; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.62×10^{-7} M; Vitamin B₁₂ $0.02 \mu\text{g l}^{-1}$; Biotin $0.02 \mu\text{g l}^{-1}$; Thiamine HCl $2 \mu\text{g l}^{-1}$)を用いて、25°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。

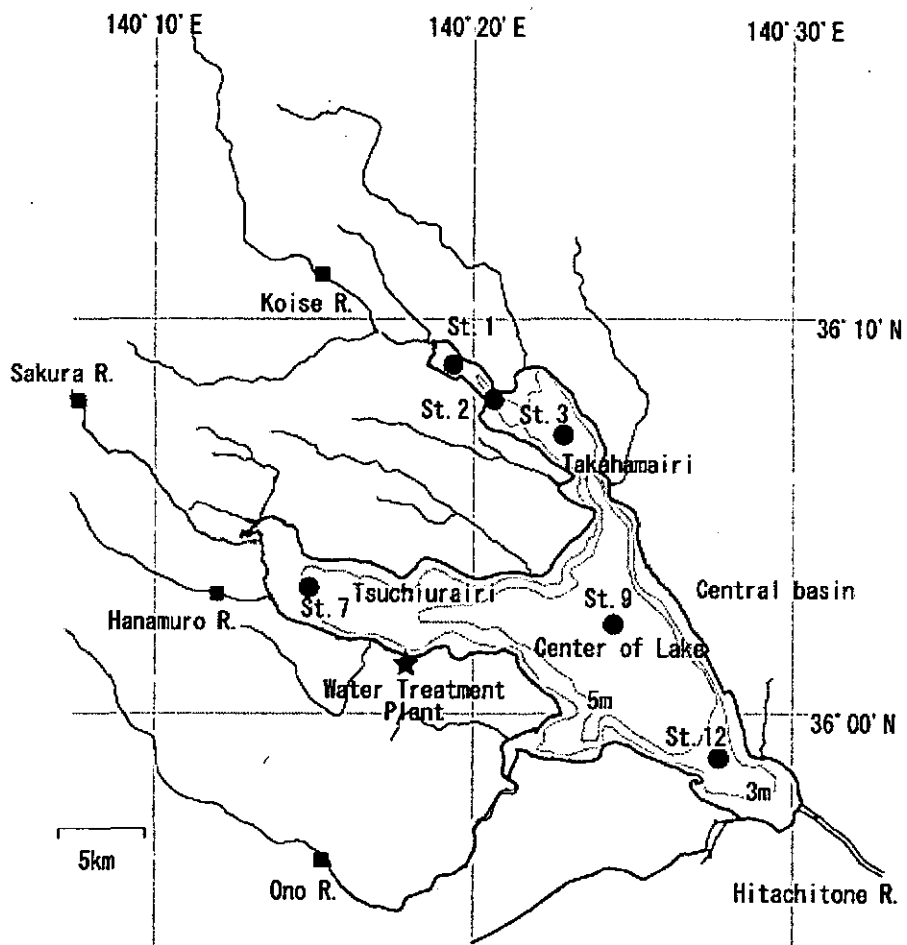


図 1 霞ヶ浦と流入河川におけるサンプル採取地点と霞ヶ浦浄水場の位置.

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に、約 1 liter の培養液を熱処理したガラス瓶 (450°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°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°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°C 、4 時間) ガラス瓶に入れ、熱処理したアルミホイールで蓋をして、 20°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。

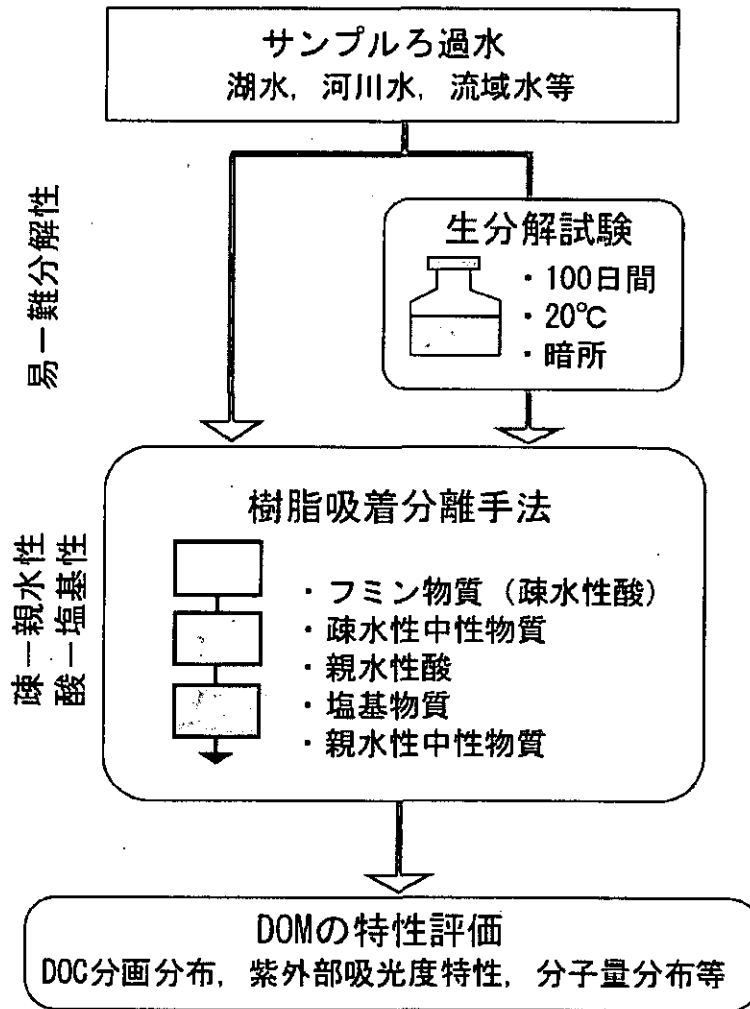


図2 溶存有機物 (DOM) 分画手法の概要

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⁻¹ 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⁻¹ 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⁻¹ 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

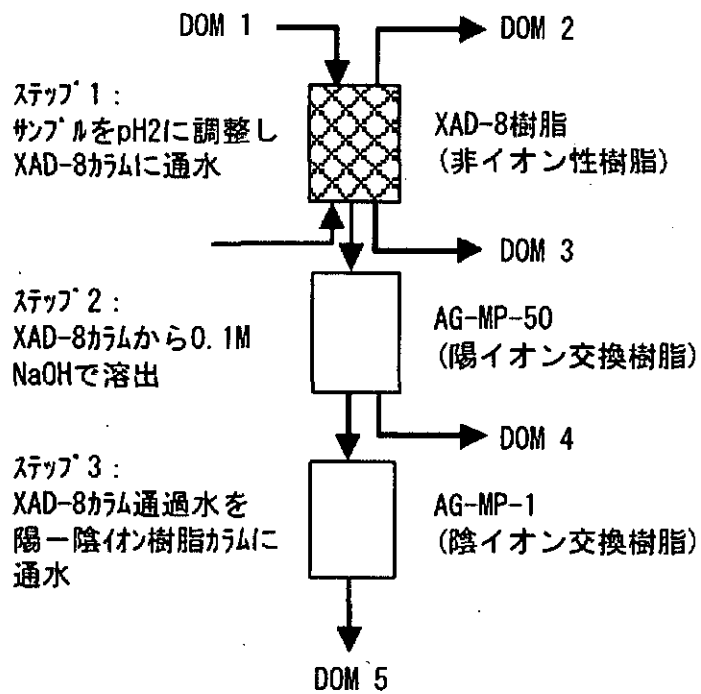


図3 樹脂吸着分画手法の概略図.

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 $0.7 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下であり, そのフミン物質への寄与は $0.03 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 (trihalomethane formation potential, THMFP = $[\text{CHCl}_3] + [\text{CHCl}_2\text{Br}] + [\text{CHClBr}_2] + [\text{CHBr}_3]$, $\mu\text{mol THM}\cdot\text{mgC}^{-1}$) 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 $1 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 $1-2 \text{ mgCl}\cdot\text{L}^{-1}$ 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。遊離塩素濃度はオ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 1 cm 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

[湖水および河川水中の溶存有機物 (DOM) および難分解性 DOM の分画分布]

霞ヶ浦湖水 (湖心) と流入河川水の DOM 分画分布を図 4 に表す。霞ヶ浦湖水中の DOM 成分 (生分解試験前) 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た (フミン物質 29%、親水性酸 44%) の二つの画分が DOM の 70% 以上を占めており、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 11%、塩基物質は 12%、親水性中性物質は最も低く 5% であった。河川水の DOM 分画分布 (生分解試験前) は湖水とは異なっていた。湖水と同様にフミン物質と親水性酸が優占していたが、湖水と比較して、フミン物質の割合が高く親水性酸のそれは低かった (フミン物質 34%、親水性酸 40%)。河川水の疎水性中性物質の存在比 12% と湖水のそれとほぼ同じであったが季節的なバラツキが大きかった。塩基物質は 6% で湖水の半分、親水性中性物質は 8% であった。

霞ヶ浦湖水 (湖心) と流入河川水の長期間生分解性試験における分解性を比較したところ、湖水は非常に難分解性であることが明らかとなった。湖水 DOM の平均分解率 (DOC として) は 10% で、流入主要 4 河川水の平均分解率 31% よりも顕著に低い値を示した。湖水と河川水ともに、難分解性 DOM において、DOM の場合と同様に有機酸画分 (フミン物質 + 親水性酸) が優占していた。湖水では生分解後にフミン物質と疎水性中性物質が微増し、親水性酸と塩基物質が微減した。一方、河川水ではフミン物質の存在比が著しく増

大し、その他の画分の存在比は少し減少した。結果として、河川水の場合、フミン物質の存在比は親水性酸のそれとほぼ同じ値になった。従って、湖水においては親水性酸、河川水ではフミン物質と親水性酸が代表的な難分解性 DOM であると言える。

[湖水中での DOM と難分解性 DOM の動態]

霞ヶ浦湖心における 2001 年の DOM、フミン物質、親水性酸および難分解性 DOM、フミン物質、親水性酸の動態を図 5 に示す。DOM、フミン物質、親水性酸は 6 月～10 月に上昇する傾向を示した。難分解性 DOM、フミン物質、親水性酸もほぼ同様なトレンドを示した。DOM の分解率は 3 月～5 月、9 月～12 月にかけて高い値を示した。1 月～2 月、6 月～8 月ではとても低い分解率であった。DOM の分解率のトレンドと親水性酸の分解率のそれは良く対応していた。親水性酸の平均分解率は 13% 程度であった。フミン物質は平均 5% 分解されるが、概ね一年を通して難分解性であった。フミン物質が難分解性であることは予想通りであったが、親水性酸も極めて難分解性であることは新しい発見であった。難分解性親水性酸の濃度は一年を通して難分解性フミン物質濃度よりも大きく (平均 1.4 倍) 変動幅も大きい。従って、湖水における難分解性 DOM の挙動は、フミン物質よりも、親水性酸によって規定されていると示唆される。

[浄水処理場における DOM の特性]

霞ヶ浦湖水を水源とする霞ヶ浦浄水場の浄水処理プロセスは、生物膜処理、高速凝集沈殿、急速ろ過、活性炭吸着から成っている。各単位処理プロセスの処理水サンプル中の DOM の分画分布を図 6 に表す。湖水

原水 DOM と生物膜処理水 DOM では分画分布に顕著な差はなかった。DOM 濃度 (DOC として) についても生物膜処理プロセスではほとんど変化しなかった (原水 $2.60 \text{ mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ 、生物膜処理水 $2.58 \text{ mgC}\cdot\text{l}^{-1}$)。従って、生物膜処理は DOM 特性にほとんど影響を及ぼしていないと言える。霞ヶ浦湖水が非常に難分解性であることを考えると、この結果は妥当であると考察される。凝集沈殿処理後に DOM 分画分布に顕著な変化が認められた。フミン物質、疎水性中性物質、塩基物質の存在比が低下して親水性酸の存在比が顕著に上昇した。DOM 濃度も 31% 低下した。凝集沈殿により親水性 DOM の割合が増大したと言える。砂ろ過+活性炭吸着操作によって顕著な DOM 濃度低下は認められなかったが、フミン物質の存在比は減少した。浄水処理プロセスによってフミン物質は 46% 除去されたのに対して親水性酸は 28% 除去された。従って、浄水処理プロセスによって湖水 DOM はより親水性化されていると示唆される。

[霞ヶ浦湖水のトリハロメタン生成能]

霞ヶ浦 6 地点で採取されたサンプルの DOM、フミン物質および親水性画分 (=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 ($\mu\text{mol THM}\cdot\text{mgC}^{-1}$) の年平均を図 7 に表す。全ての採水地点において、親水性画分の THMFP のほうがフミン物質の THMFP よりも大きな値を示した。存在濃度

を考慮して THMFP を濃度ベース ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) で評価しても、親水性画分の DOC 濃度はフミン物質の約 2 倍であり、親水性画分 THMFP がフミン物質よりも圧倒的に高いことがわかる。従って、明らかに、霞ヶ浦湖水においては、親水性画分のほうがフミン物質よりも重要なトリハロメタン前駆物質であると結論される。

霞ヶ浦において湖水は St. 1→St. 2→St. 3→St. 9 (湖心) →St. 12、St. 7→St. 9 (湖心) →St. 12 という方向に流下している。DOM の THMFP は St. 1 : 0.240 、St. 7 : 0.219 、St. 12 : $0.203 \mu\text{mol THM}\cdot\text{mgC}^{-1}$ と流下方向に沿って減少した。同様に、フミン物質の THMFP も St. 1 : 0.220 、St. 7 : 0.199 、St. 12 : 0.184 、親水性画分の THMFP も St. 1 : 0.266 、St. 7 : 0.216 、St. 12 : $0.217 \mu\text{mol THM}\cdot\text{mgC}^{-1}$ と流下方向に低下する傾向を示した。従って、DOM コンポーネントの特性は湖水流下に伴って変化していると言える。DOM 自体の濃度は流下方向に増大する傾向がある。従って、湖水流下に伴い、トリハロメタン前駆物質の THMFP ($\mu\text{mol THM}\cdot\text{mgC}^{-1}$) は低くなるが、THMFP ($\mu\text{mol THM}\cdot\text{l}^{-1}$) は増加すると示唆される。

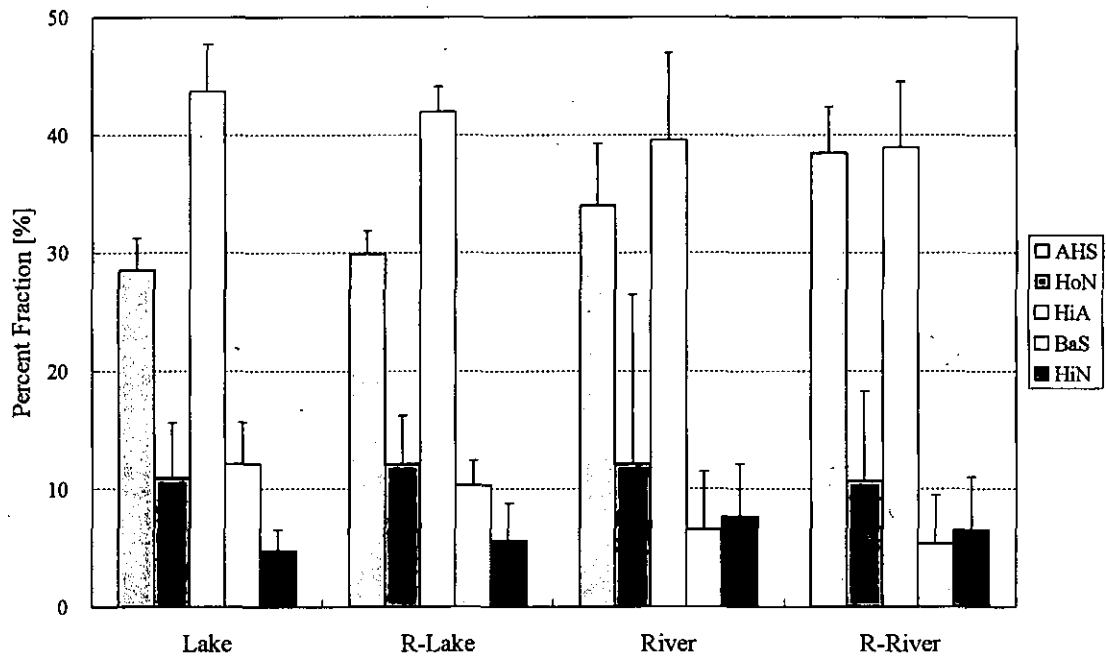


図 4 霞ヶ浦湖心と流入河川で採取した水サンプルの DOM 分画分布。
 AHS : フミン物質、HoN : 疎水性中性物質、HiA : 親水性酸、BaS :
 塩基物質、HiN : 親水性中性物質。R-Lake、R-River : 生分解後の
 サンプル。

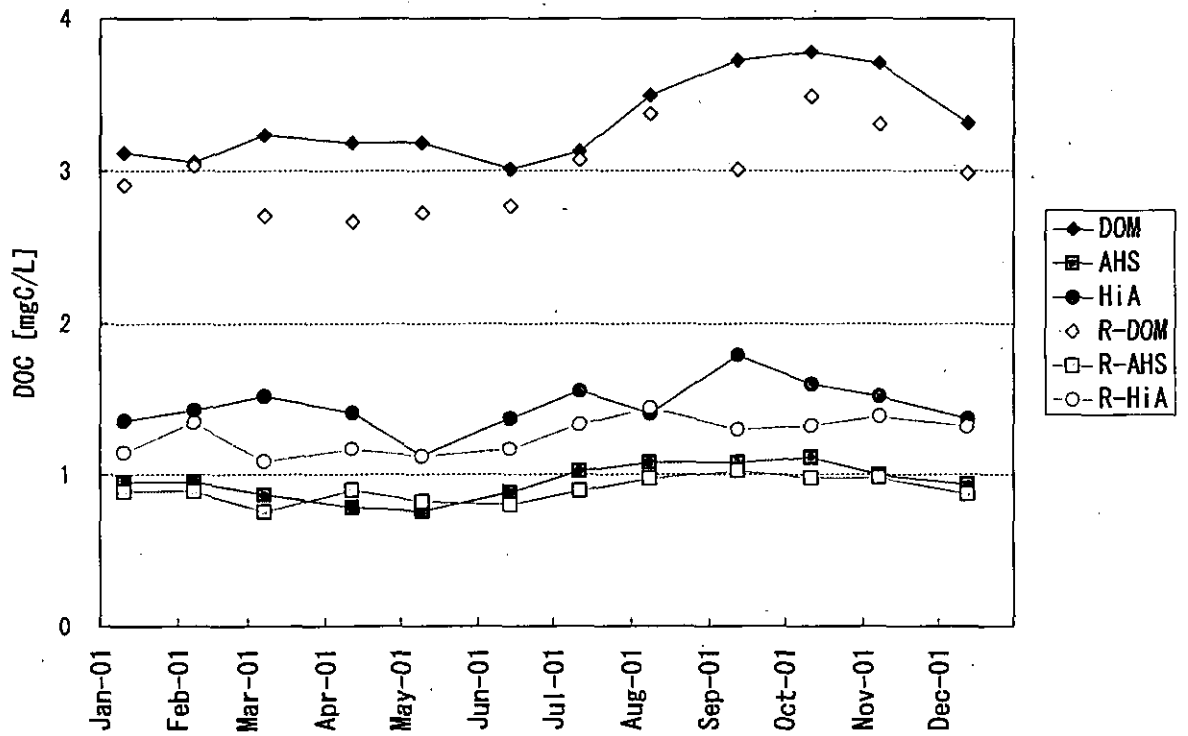


図5 霞ヶ浦湖心における溶存有機物(DOM)、フミン物質(AHS)、親水性酸(HiA)および難分解性DOM(R-DOM)、フミン物質(R-AHS)、親水性酸(R-HiA)の動態。

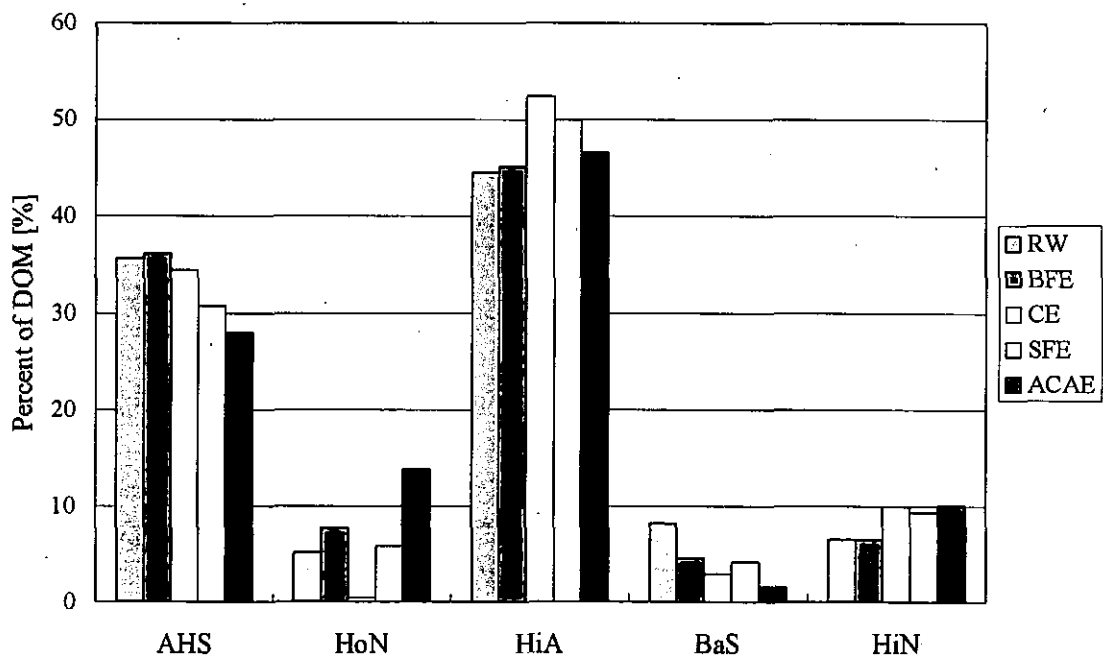


図6 霞ヶ浦湖水を水源とする浄水処理場における単位処理プロセス流出水のDOM分画分布. RW: 霞ヶ浦湖水、BFE: 生物膜処理水、CE: 凝集沈殿処理水、SFE: 急速砂ろ過処理水、ACAE: 活性炭吸着処理水. AHS: フミン物質、HoN: 疎水性中性物質、HiA: 親水性酸、BaS: 塩基物質、HiN: 親水性中性物質.

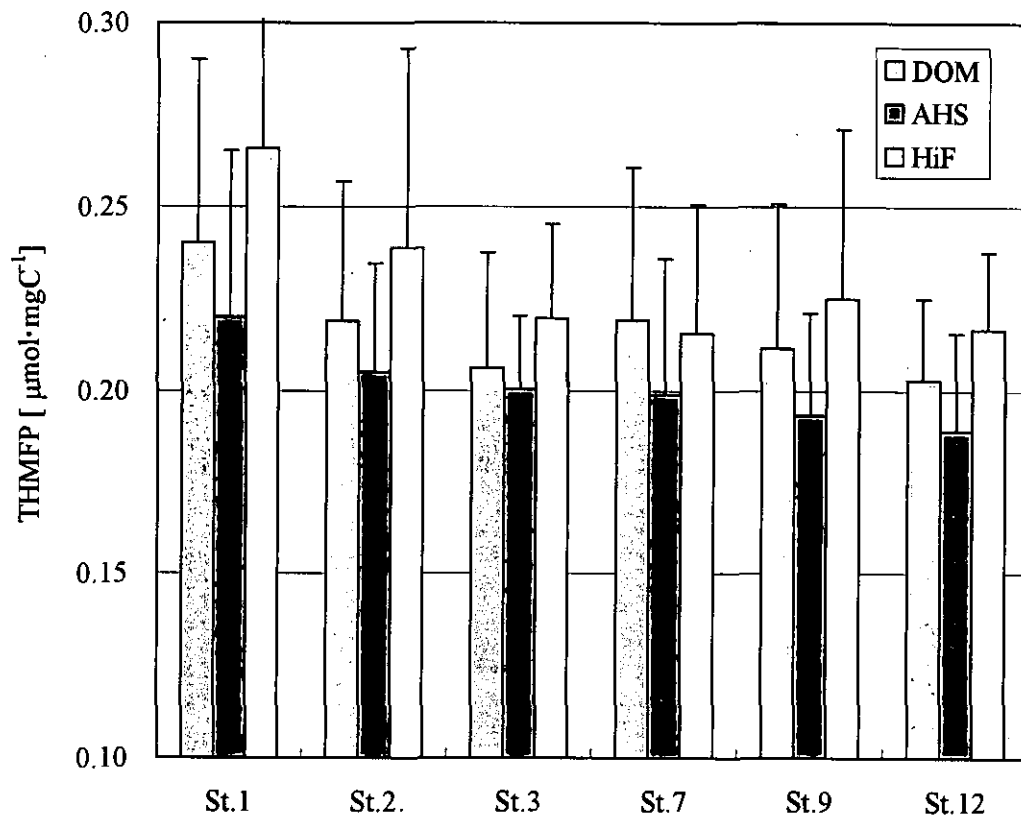


図7 霞ヶ浦6地点で採取された水サンプルのDOM、フミン物質(AHS)、親水性画分(HiF = 親水性酸+塩基物質+親水性中性物質)のトリハロメタン生成能(THMF)。

[植物プランクトン由来 DOM の分画分布] 全ての藍藻類で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 8)。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。 *Microcystis aeruginosa* 由来 DOM では親水性酸と親水性中性物質が卓越していた。 *Anabaena 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、 *Oscillatoria 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。

藍藻類由来 DOM の生分解特性は藻類の種によって著しく異なっていた。 *M.*

aeruginosa 由来 DOM の分解率は平均 47%、 *A. flos-aquae* 由来 DOM は平均 53%であるのに対して、 *O. agardhii* 由来 DOM はほとんど分解された (平均 92%)。藍藻類由来 DOM の分画分布は生分解試験前後で顕著な違いを見せた (図 9)。 *M. aeruginosa* 由来 DOM は生分解後に親水性中性物質の割合が減少したが、親水性酸の存在比は顕著に増大した。 *A. flos-aquae* 由来の DOM では生分解を経ても生分解前と同様に親水性酸が優占していた。一方、 *O. agardhii* 由来 DOM は、生分解によって、分解前に優占していた塩基物質の存在比が著しく減少し、フミン物質、親水性酸の存在比と同程度の値を示した。 *O. agardhii* 由来 DOM はほとんど分解されたため考察から除外すると、藍藻類由来の難分解性 DOM としては親水性 DOM、特に親水性酸が優占して存在すると示唆される。

[藍藻類由来 DOM のトリハロメタン生成能] 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した後、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) および難分解性 DOM、フミン物質、親水性画分のトリハロメタン生成能 (THMFP) を測定した結果を図 10 に表す。

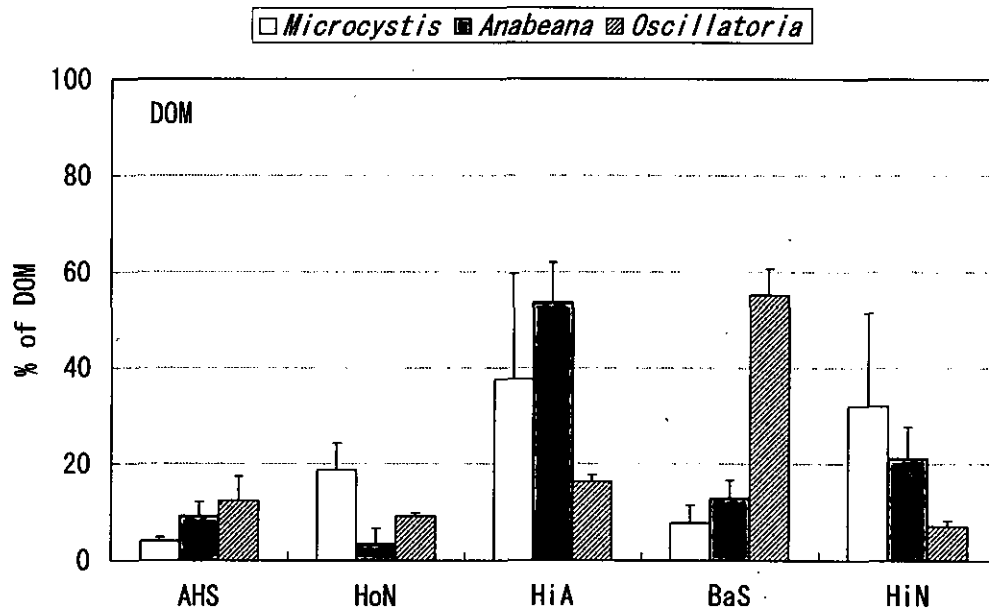


図8 藍藻類由来溶存有機物 (DOM) の分画分布. AHS: フミン物質、HoN: 疎水性中性物質、HiA: 親水性酸、BaS: 塩基物質、HiN: 親水性中性物質.