

- Washington, DC: American Chemical Society; 1996. p. 138–58.
- [20] Galapate RP, Baes AU, Ito K, Iwase K, Okada M. Trihalomethane formation potential prediction using some chemical functional groups and bulk parameters. *Water Res* 1999;33:2555–60.
- [21] Aiken GR, McKnight DM, Thorn KA, Thurman EM. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Org Geochem* 1992;18(4): 567–73.
- [22] Christensen JB, Jensen DL, Gron C, Filip Z, Christensen TH. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Res* 1998; 32(1):125–33.
- [23] Nagawa Y, Uematsu Y, Nishi S. Formation of organic chlorides at the reaction of proteins in water with chlorine. *Jpn J Water Res* 1984;7:31–8 (in Japanese with English abstract).
- [24] Hasegawa K, Aizawa T, Naito A, Magara Y. Characteristics of the formation of chloroform from organic compounds by aqueous chlorination. *Jpn J Water Res* 1983;6:151–60 (in Japanese with English abstract).
- [25] Thurman EM, Wershaw RL, Malcolm RL, Pinckney DJ. Molecular size of aquatic humic substances. *Org Geochem* 1982;4:27–35.
- [26] Imai A, Fukushima T, Matsushige K. Effects of iron limitation and aquatic humic substances on the growth of *Microcystis aeruginosa*. *Can J Fish Aquat Sci* 1999;56: 1929–37.
- [27] Kelevens CM, Collins MR, Negm R, Farrar MF, Fulton GP, Mastronardi R. Natural organic matter characterization and treatability by biological activated carbon filtration: croton reservoir case study. In: Minear RA, Amy GL, editors. *Water disinfection and natural organic matter. characterization and control*. ACS Symposium Series, Vol. 649. Washington, DC: American Chemical Society; 1996. p. 211–50.
- [28] Jacangelo JG, DeMarco J, Owen DM, Randtke SJ. Selected processes for removing NOM: an overview. *J Am Water Works Assoc* 1995;87:64–77.

湖沼において漸増する 難分解性溶存有機物の特性と影響

今井 章雄 国立環境研究所

1. はじめに

近年、多くの湖沼において、流域発生源対策が行われているにもかかわらず、難分解性と考えられる溶存有機物 (DOM、dissolved organic matter) が徐々に増え続けている。今まで想定されていなかったタイプの水質汚濁現象が起きている。湖沼環境保全上、早急に、この新しい有機汚濁現象のメカニズムを解明することが求められている。本稿では、現時点での湖沼難分解性DOMに対する認識・理解を述べ、続いて著者らの研究成果、すなわち、湖水中のDOMがどのような性質を持ち、どのような影響を及ぼすか等について記述する。

て表したものである。図から明らかに、琵琶湖湖水中のCOD濃度は1984年を境に徐々に増加している。ところが、易分解性有機物量を表すBODは横這い、あるいは低減傾向にある。加えて、湖水CODのほとんどは溶存態からなる。まとめると、琵琶湖北湖の湖水中では、易分解性ではない、すなわち難分解性で溶存態の有機物、すなわち難分解性DOMが徐々に蓄積している (漸増している) と言える。長年にわたる発生源対策により流域から入ってくる有機汚濁物量が増えているとは考えられない。すなわち、何らかの新しいタイプの水

図-1 琵琶湖北湖における化学的酸素要求量 (COD) と生物化学的酸素要求量 (BOD) の経年変化

(a) 難分解性溶存有機物が最初に注目されたのは?

湖沼で難分解性DOMが最初に注目されたのは1980年代後半、我が国最大の湖、琵琶湖の北湖においてである。琵琶湖北湖における生物化学的酸素要求量 (BOD) と化学的酸素要求量 (COD) の経年変化を図-1に示す。BODは容易に分解する (易分解性) 有機物量を、CODは有機物の全量を表す。ともに有機物を酸素当量とし

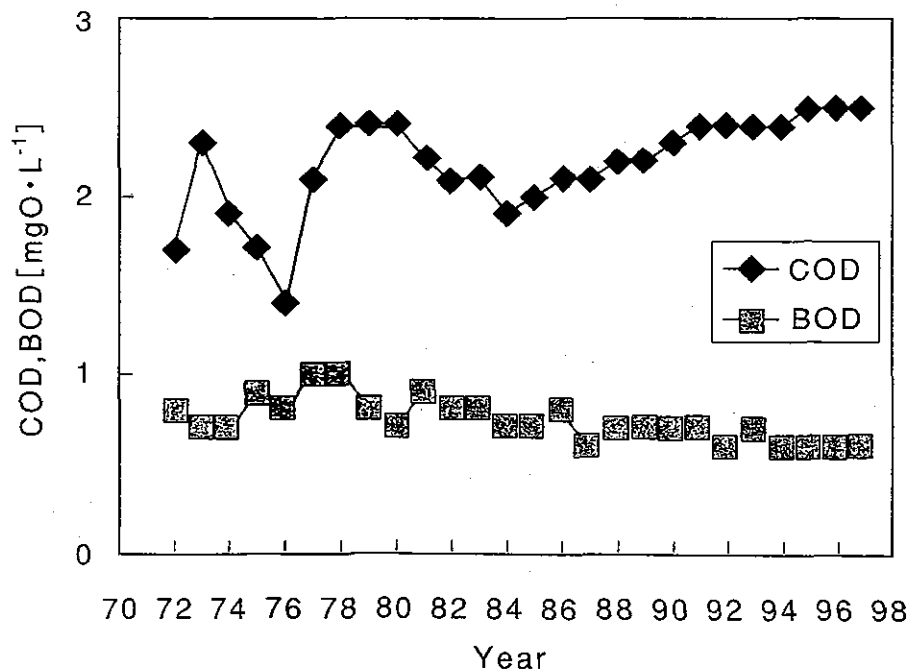
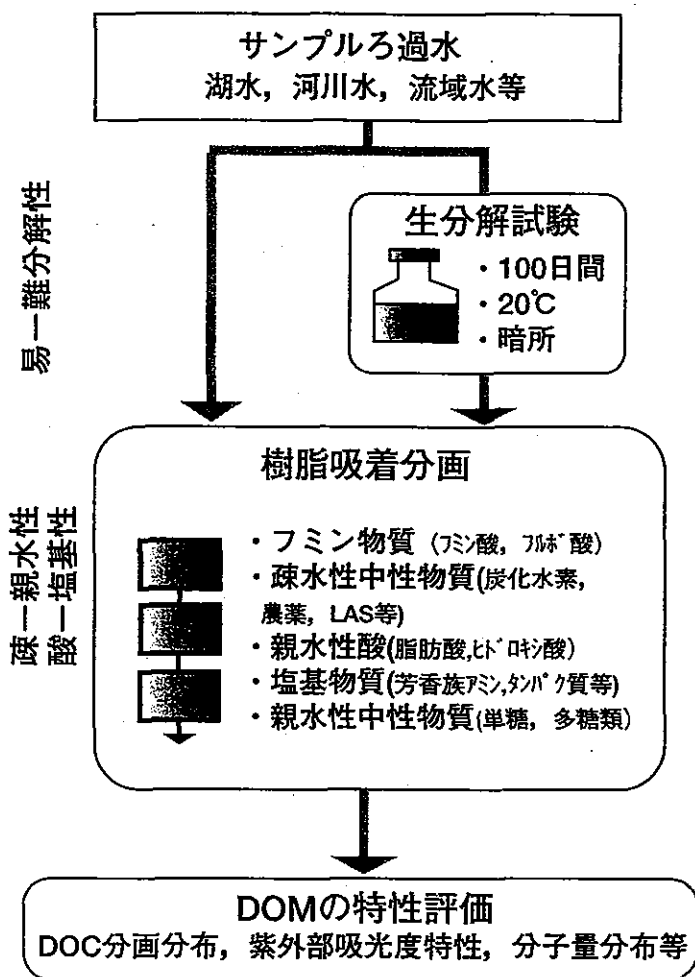


図-2 溶存有機物 (DOM) 分画手法の概要



質汚濁現象が起こっている。湖沼環境保全対策の観点から視ると、とても困ってしまう状況にある。

(b) 最近のトレンドは？

琵琶湖で観察された溶存態CODの漸増現象は、その後、遍在的な広がりを見せている。同様な濃度上昇が、霞ヶ浦、印旛沼、十和田湖、野尻湖、そして内湾海域である富山湾でも報告されている。すべてのケースで共通するのは、冬季にこれまで減少していたCOD濃度が減少せずに増加に転じたことである。湖沼はその栄養塩（窒素、リン）濃度や植物プランクトン量で分類される。植物プランクトン密度や栄養塩濃度の高い霞ヶ浦や印旛沼は富栄養湖、琵琶湖は中栄養湖、十和田湖や野尻湖は貧栄養湖に該当する。つまり、湖の栄養状態にかかわらず、また、湖と海域の違いにも関係なく、溶存態CODが漸増している訳である。

(c) 難分解性DOMの漸増によって起こる環境問題

とは？

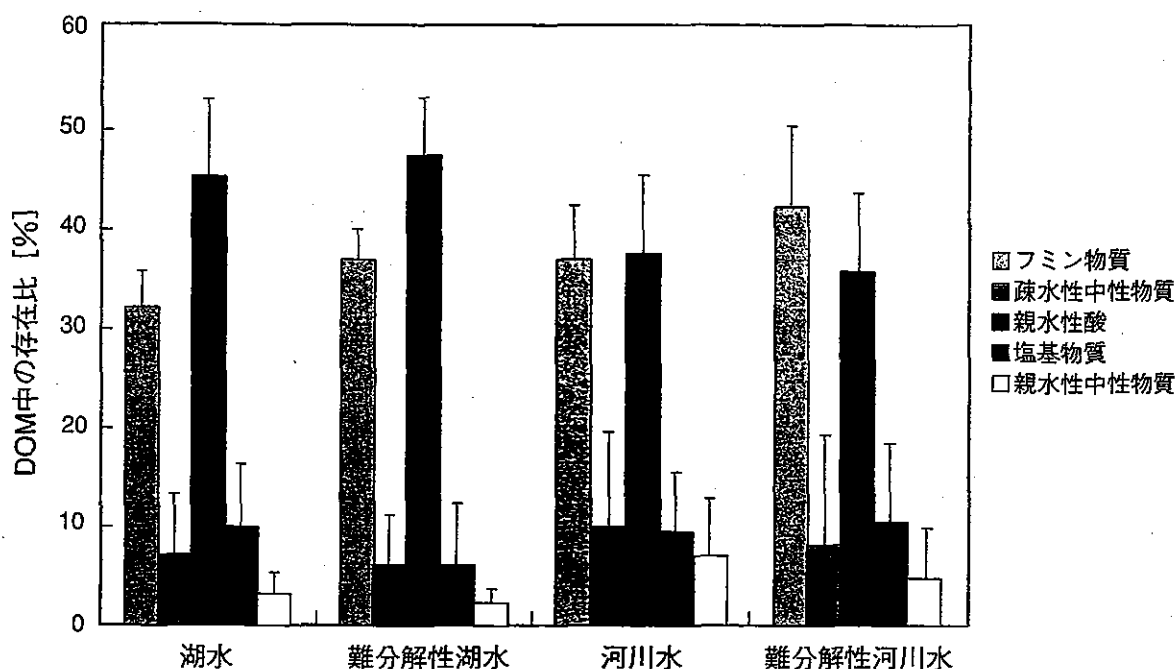
湖水中の難分解性DOM濃度が上昇すると、以下の諸問題が顕在化すると考えられる。(1) 湖沼の環境基準はCODで規定されており、COD濃度の漸増は環境基準の達成をとて難しいものとする。(2) 流域発生源対策が行われているのに湖水COD濃度が漸増している。既存の発生源対策の有効性に疑問符が打たれる。(3) 難分解性DOMの漸増は新しいタイプの水質汚濁現象であり、湖沼生態系に及ぼす影響が懸念される。(4) DOMは重金属や農薬等の有害化学物質と結合し可溶化させることが知られており、DOM濃度上昇による有害化学物質の能動化が懸念される。(5) 水道水源としての湖沼に着目すると、DOMは浄水処理塩素殺菌プロセスにおいて生成される発ガン物質トリハロメタン等の前駆物質であるため、DOM濃度上昇に伴うトリハロメタン等の消毒副生成物による健康リスクの上昇が懸念される。

2. 難分解性溶存有機物の特性と起源

(a) DOM分画手法の開発

湖水中の難分解性DOMがなぜ増えるのか、そのメカニズムについては未だよくわかっていない。これは、DOMが複雑で不均質な混合体でありその中味が不明瞭なためである。この状況で、われわれの選択したアプローチは、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。このマクロ分画の基礎となる物質としてフミン物質を選択した。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。すなわち、DOMを易分解性-難分解性、疎水性-親水性、酸性-塩基性の三つの切り口で分画するDOM分画手法を開発した（図-2）。この分画手法は、長期間生分解試験と樹脂吸着分画手法からなる。樹脂吸着分画手法は3種類の樹脂を用いて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。分画後に各画分の物理化学的パラメータ（溶存有機炭素[DOC]等）を測定することによりDOMの特性を評価した。

図-3 霞ヶ浦湖水及び流入河川水の溶存有機物 (DOM) 分画分布



(b) DOM分画分布

DOM分画手法を、典型的な富栄養湖である霞ヶ浦湖水および流入河川水に適用して得られたDOM分画分布を図-3に示す。霞ヶ浦湖水では有機酸、すなわちフミン物質と親水性酸が卓越していた。この2つの画分でDOMの70%以上を占めており、特に親水性酸の寄与が大きかった。河川水のDOM分画分布は湖水と大きく異なっていた。湖水と同様にフミン物質と親水性酸が優占していたが、フミン物質と親水性酸の存在率はほぼ同程度であった。難分解性DOMの分画分布でも、湖水と河川水ともにフミン物質と親水性酸が難分解性DOMの大部分を占めていた。河川水では従来報告されているようにフミン物質が多かったが、湖水では親水性酸のほうが圧倒的に優占していた。従って、湖水では、一般に言われているフミン物質ではなく、もっと親水性の有機酸が難分解性DOMとして重要と言える。

霞ヶ浦流域内の様々なDOM発生源水サンプル(田んぼ流出水、森林渓流水、生活雑排水、畑浸透水、下水処理水等)を採取しDOM分画手法を適用した。得られたDOM分画分布(生分解試験前)はサンプルの起源により顕著に異なっていた。湖水のDOM分画分布がどのサンプルのそれに類似しているかを検討するために、分画分布データを用いてクラスター解析を行ったところ、湖水と最も類

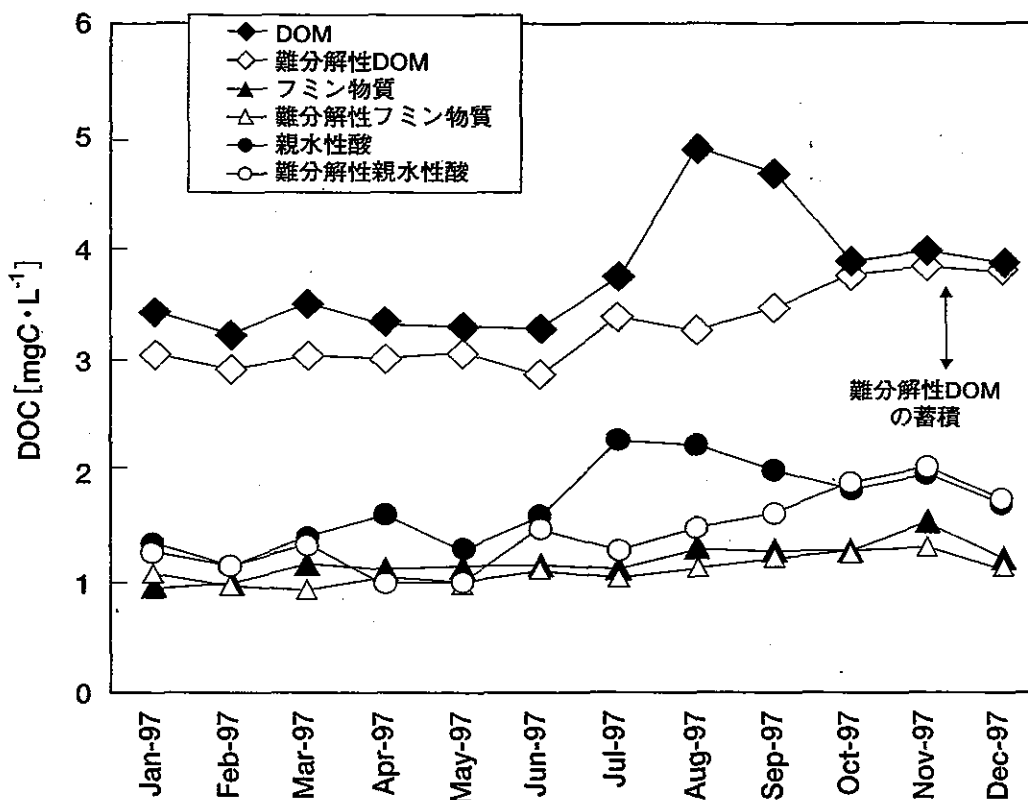
似するサンプルは下水処理水であった。すなわち、霞ヶ浦湖水は下水処理水に似た水なのかもしれない。

(b) DOMおよび難分解性DOMの動態

霞ヶ浦における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1997年における動態を図-4に表す。湖水DOMと親水性酸の分解率は夏・秋期に最大で冬期には極めて低くなった。フミン物質は1年を通じて分解率が低かった。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。1997年に限って言えば、難分解性DOMが夏期から徐々に湖水中に蓄積していることがわかる。1年間で約0.8 mgC・L⁻¹増えている。この期間、難分解性フミン物質は約0.2 mgC・L⁻¹、難分解性親水性酸は約0.8 mgC・L⁻¹上昇した。従って、湖水中の難分解性DOMの増大は、主に難分解性親水性酸の増大によるものと言える。

難分解性DOMの秋から冬にかけての増大パターンは、湖における一般的なDOMの季節変化パターンとは考えられない。霞ヶ浦に流入する河川水の流量およびDOM濃度(DOCとして)は秋から冬に顕著に低下する。このため、通常、冬から春先にかけて湖水DOM濃度は年間を通して最も低くなる。冬期に難分解性DOMが最大になる現象は、河

図-4 霞ヶ浦湖心における溶存有機物 (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 (1997年)



川水由来DOMによって引き起こされたとはとても考えにくい。霞ヶ浦の場合、湖畔に流域下水処理場があり、処理水を直接湖に放流している。この処理場の放流量は季節変化せずほぼ一定で約50,000 m³・d⁻¹であり、夏から冬の河川水量の約13%に相当する。下水処理水のDOM濃度は河川水よりも高いため、そのDOMとしての寄与は水量比較よりも高くなる。すなわち、下水処理水の湖水難分解性DOMへの寄与は無視できないほど大きいことになる。

3. 難分解性溶存有機物の及ぼす影響

(a) 水道水源としての湖沼水質 (トリハロメタン生成能)

わが国における浄水塩素殺菌処理による発ガン物質トリハロメタン生成に関する研究は、1970年代から1980年代初めに盛んに行われた。その成果として、トリハロメタンの主要な前駆物質はフミン物質であると報告されている。ところが、本研究でも実施している天然水中からのフミン物質の分離・抽出方法が、米国地質調査所の研究者らによって開発・確立されたのは1980年代中頃である。

第5次水質総量規制に対応

●ランニングコスト●

島津は薬液消費量を最小にしました。

●メンテナンスの容易さ●

島津はメンテナンス周期を最長にしました。

●対応範囲の広さ●

島津は海水や金属イオン混入でも可能な機種を用意しています。

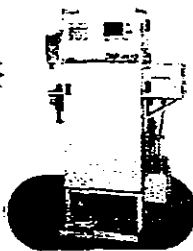
●予算に応じた機種●

島津は6機種を揃えています。

機種選定

これがポイント!

設置工事、試薬供給、
廃液処理について
もご相談ください。



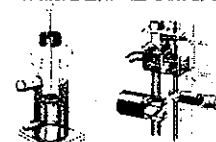
TNPC-4110C
(紫外線酸化方式)
COD対応形



TNPC-4110C
(ケミルミ-紫外線酸化方式)
COD対応形

Access to your success
SHIMADZU

試料前処理器2種を新発売!



逆流ストレーナ式 試料前処理器
単流路形 懸濁試料前処理器

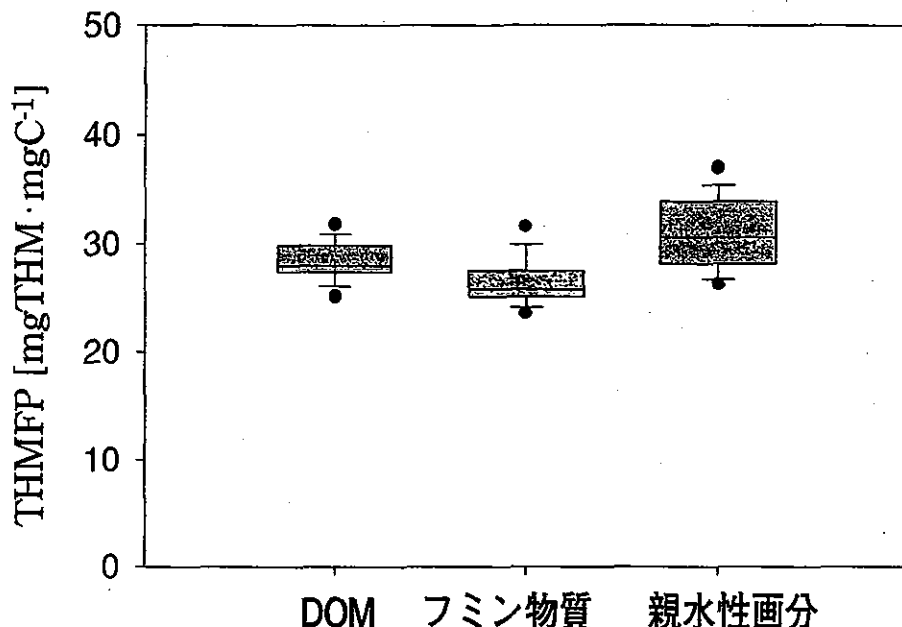
島津オンライン全室薬・全りん計 4110シリーズ

株式会社 島津製作所

分析計測事業部 京都市中京区西ノ京桑原町1

<http://www.shimadzu.co.jp>

図-5 霞ヶ浦湖水中の溶存有機物 (DOM)、フミン物質、親水性画分のトリハロメタン生成能 (THMFP)
 親水性画分=親水性酸+塩基物質+親水性中性物質
 $THMFP=CHCl_3+CHCl_2Br+CHClBr_2+CHBr_3$



すなわち、この時間のズレは、わが国でトリハロメタン研究が精力的に行われた時期に、フミン物質の分離手法が存在しなかったことを意味する。すなわち、実際に湖水からフミン物質を分離して、そのトリハロメタン生成能を測定してみると、新しい知見が得られる可能性が高いことになる。

図-5に、霞ヶ浦浄水処理場の取水地点に近いポイントで採取した湖水サンプルのろ過湖水 (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 = [CHCl₃] + [CHCl₂Br] + [CHClBr₂] + [CHBr₃]) の測定結果を示す。この採取地点での1997年におけるDOM、フミン物質、親水性画分の平均トリハロメタン生成能は、それぞれ28.4、26.9、31.4 μgTHM·mgC⁻¹であった。親水性画分のトリハロメタン生成能はフミン物質よりも有意に大きかった。霞ヶ浦では親水性画分のほうがフミン物質よりも約2倍DOC濃度が高いことを考えると、明らかに、トリハロメタン前駆物質として親水性画分のほうがフミン物質よりも重要であると結論される。この結果は、代表的なトリハロメタン前駆物質はフミン物質とする既存学説を乗り越えた新しい発見である。

(b) 植物プランクトンの種組成

典型的な難分解性DOMであるフミン物質は金属

イオン、特に鉄イオンと安定した錯体を形成することが知られている。湖沼でアオコを形成するラン藻類は、光合成、亜硝酸および硝酸還元、クロロフィル合成等の生理機能を維持するために鉄を必須とし、その要求量は他の藻類に比較して大きい。すなわち、フミン物質の存在は、鉄との錯化反応を介して、植物プランクトンの増殖に大きな影響を及ぼすだろうと推察される。

この仮説を検証するために、霞ヶ浦から分離したフミン物質を添加してアオコを形成する典型的なラン藻類 *Microcystis aeruginosa* の培養実験を行った。結果、霞ヶ浦湖水から分離したフミン物質は、*M. aeruginosa* の増殖を著しく抑制することが明らかとなった。注目すべきは、霞ヶ浦湖水中のフミン物質濃度に匹敵する濃度レベルでも高い抑制作用があることである (フミン物質 2 mgDW·L⁻¹ ≒ 1 mgC·L⁻¹)。化学平衡モデル (MINEQL) を用いた計算・考察から、現在の霞ヶ浦湖水では、フミン物質の錯化反応により、*M. aeruginosa* は過酷な鉄不足状態にあるため増殖できないと示唆された。

霞ヶ浦では、*Microcystis* 属 (そのほとんどは *Microcystis aeruginosa*) によるアオコが1986年まで毎年観察されていたが、翌1987年を境として突然姿を消した。このときから *Microcystis* が減少し、代わりに *Oscillatoria* 属等の糸状ラン藻が優占する

という、ラン藻類の種組成に大きな変化が起きた。われわれの得た知見、すなわち、「現在の霞ヶ浦ではMicrocystis aeruginosaは鉄不足で増殖できない」という示唆は、Microcystis属が霞ヶ浦で優占種でなくなった事実と符合している。

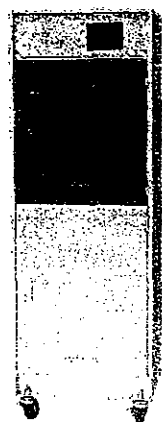
4. 有機汚濁負荷発生源対策の落とし穴

湖水中の溶存態COD濃度が徐々に増えているという現象から、難分解性DOMが湖水中で増えているのだと推察しているわけであるが、この推察には大きな落とし穴がある。我が国の湖沼有機物指標（環境基準）であるCODは過マンガン酸カリウム法によるCOD（CODMn）である。しかし、CODMnには、(1) 酸化率が低く、また物質によって収率が異なることから有機物の総量を表す指標となっていない、(2) 希釈の程度により分析結果が異なる、(3) 酸化の程度が温度、反応時間の影響を受けやすいので測定値のバラツキが大きい、といった問題点がある。すなわち、CODMnには加算性がない。つまり、厳密な意味では、琵琶湖等の湖沼におけるCOD濃度の漸増現象がDOM濃度上昇によるものか、DOMの質の変化によるものか区別がつかないことになる。

湖沼における流域発生源対策は暗黙のうちに物質収支に基づいて実施されている。しかし、メインの有機物指標であるCODMnでは収支がとれないわけである。対策とその効果に合理的な繋がりが無いことを意味する。湖沼での有機物指標CODMnの抜本的な見直しが必要である。発生源対策をより実効あるものとするために、物質収支の取れる有機物指標を導入すべきである。内容の意味するものの明確さ、操作性、管理への応用という面で優れている有機炭素（全有機炭素[TOC]、あるいはDOC）の採用が望まれる。

ここで視点を広げて、湖沼単独ではなく、自然の水循環の中の一つの要素をとって湖沼を見てみよう。湖に流入する河川の有機物指標（環境基準）はBODだが、BODは易分解性有機物指標であり全有機物量を表すものとして不適切である。河川の環境基準達成率は年々向上し高い水準にあるが、実際にはBOD濃度は低いにもかかわらずDOM濃度は高い可能性も大いにある。例えば、水量不足を補うために下水処理水を大量に放流している都市河川では、BODとしての環境基準は達成しているがDOM濃度自体はかなり高いだろう。海域の有機物環境基準は湖沼の場合と同じく物質収支の取れないCODMnである。この指標を用いて、指定海域の総量規制（物質収支的アプローチ）を実施する意義はあるのだろうか？環境基本計画において、降水→土壌水→地下水→地表水（河川・湖沼）→海洋という流下過程における健全な水循環の確保が重要であると謳われている。水循環を考察する際に、この水の流下過程をひとつの流域として捉えざるを得ない。流域の各要素は水の流れて繋がっており、流域の健全な水循環の確保を目的とする保全対策に、同一の有機物指標を採用することは自明の理である。

すなわち、湖沼における難分解性DOM対策ひいては健全な水循環の確保のためにも、物質収支の取れる統一指標の導入が必要である。過去30年近いデータの膨大な蓄積のある指標を変えることは難しいことであるが、CODMnでは不明瞭な対策を遂行し続けることに他ならない。しかし吉報がある。水道源水の有機物指標として過マンガン酸カリウム消費量（COMnと類似したもの）からTOCへの移行がなされようとしている。健全な水循環を評価するための統一有機物指標採用へのワン・ステップが、今踏み出された。



KIMOTO 全りん・全窒素自動計測装置 VS-6010

高精度のマイクロフローシステムにより
ランニングコストの低減と驚くべき低価格を実現！

- *環境にやさしい設計 試薬消費量 1/20
- *クーロメトリー法によるりん測定
- *近接二波長吸光度法による窒素測定
- *タッチパネル付カラー大型液晶を採用

- *コンパクト設計
- *イーサネットにて測定情報を伝送
- *電話でデータ通信可能
- *PCカードに直接データ書込み

新しい時代に対応する！

KIMOTO

紀本電子工業株式会社

〒543-0024 大阪市天王寺区舟橋町3-1

TEL: 06-6768-3401 FAX: 06-6764-7040
E-mail sales@kimoto-electric.co.jp
URL http://www.kimoto-electric.co.jp

湖沼トレンドモニタリングでみる難分解性有機物の特性と動態

水土壌圏環境研究領域湖沼環境研究室

室長 今井 章雄

1. はじめに

近年、琵琶湖、霞ヶ浦等の多くの湖沼において、流域発生源対策が行われているにもかかわらず、難分解性の溶存有機物(DOM)が徐々に増える傾向にある。例えば、琵琶湖北湖の水中では有機物の全量を表す化学的酸素要求量(COD)の濃度が1984年を境に徐々に増加し続けている。一方、容易に分解される有機物を表す指標である生物化学的酸素要求量(BOD)は、同期間中、横ばいあるいは徐々に低下する傾向にある。加えて、湖水CODのほとんどは溶存態(水に溶けている)である。まとめると、琵琶湖北湖の水中では、分解しにくい、すなわち難分解性で溶存態の有機物、難分解性DOMが徐々に蓄積していると言える。長年にわたる有機汚濁負荷削減対策により湖沼流域(湖の周り)から入ってくる有機汚濁物量が増えているとは考えられない。何らかの新しいタイプの水質汚濁現象が起こっている。湖沼環境保全上、早急に、この新しい有機汚濁現象のメカニズムを明らかにすることが求められている。

本稿では、現時点における湖沼の難分解性DOMについての認識・理解を述べ、続いて著者らの携わっている「湖沼における難分解性の溶存有機物」に関する研究の成果について記述する。本研究は、地球環境研究センターがGEMS/Water(Global Environmental Monitoring System)事業の一環として推進している霞ヶ浦全域トレンドモニタリングとコラボレーションした形式で実施されてきたものである。

(1) 難分解性溶存有機物とは?

難分解性溶存有機物(難分解性DOM: dissolved organic matter)とは、文字通り、分解しにくい溶存態の有機物を意味する。一般に「溶存態」とは孔径 $0.2 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過したものをいい、「難分解性」とは十分な溶存酸素、暗所、一定温度の条件下で、一定期間、細菌(バクテリア)による分解を経た後に残存するものをいう。つまり、操作的な(適当に決められる)定義である。

(2) 漸増が続くと何が問題になるか?

湖水中で難分解性DOM濃度が上昇すると、以下の問題が顕在化すると推測される。

環境基準達成の困難: 湖沼の有機物に関する環境基準はCODで規定されている。難分解性DOM濃度はCOD濃度と比例の関係にあると考えられるため、難分解性DOMの漸増は湖沼における環境基準の達成をとっても困難なものとする。

流域発生源対策のあり方: 湖沼流域発生源対策が行われているにもかかわらず湖水COD濃度が漸増している。現在の発生源対策の有効性について疑問符が打たれる。

湖沼生態系への影響: DOMは植物プランクトンの増殖や種組成に大きな影響を及ぼすと報告されている。難分解性DOM濃度の上昇が湖沼生態系に与える影響が懸念される。

有害物質の能動化: DOMは重金属や農薬等の有害化学物質と結合し可溶化させることが知られており、DOM濃度上昇による有害化学物質の能動化が懸念される。

水道水源として水質悪化: 水道水源としての湖沼に着目すると、DOMは浄水処理塩素殺菌プロセスにおいて生成される発ガン物質トリハロメタン等の消毒副生成物の前駆物質である。DOMの漸増による健康リスクの上昇が懸念される。

2. 難分解性溶存有機物の特性と起源

(1) DOM分画手法

現在のところ、湖水中で難分解性DOMがなぜ増えるのか、そのメカニズムについてはよくわかっていない。これは、DOMが複雑で不均質な混合体であるため、長年にわたり研究は行われてきたが、依然としてその中味が不明瞭なためである。

このような状況でわれわれの選択したアプローチは、可能な限り明白な切り口でDOMをマクロ的に(大まかに)分画して、各画分の分布や特性を評価することであった。このマクロ分画の基礎となる参照物質としてフミン物質を選択した。フミン物質は疎水性(水を嫌う性質)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。一般に土壌有機物、陸上・水生植物や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。難分解性DOMのモデル・参照物質として適切なものといえる。

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(水に溶ける程度等を示す)、酸性—塩基(アルカリ)性となる。われわれは、この三つの切り口を使い、フミン物質の分離に基礎をおくDOM分画手法を開発した(図1)。この分画手法は、長期間(100日間)生分解試験(易分解性—難分解性)と樹脂吸着分画手法(疎水性—親水性、酸性—塩基性)からなる。分画後に各画分の物理化学的パラメータ(溶存有機炭素 [DOC]、紫外外部吸光度特性、分子量分布等)を測定することにより、DOMの特性を評価した。樹脂吸着分画手法は、3種類の樹脂(非イオン性、陽イオン交換、陰イオン交換樹脂)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。

(2) DOMはどのような分画分布を持つのか?

このDOM分画手法を、典型的な富栄養湖である霞ヶ浦の湖水および流入する河川水に適用した。得られたDOM分画分布を図2に示す。霞ヶ浦ではDOM成分として有機酸、すなわちフミン物質と親水性酸が卓越していた。この二つの画分がDOMの70%以上を占めており、特に親水性酸の寄与が大きかった。河川水中のDOM分画分布は湖水と大きく異なっていた。湖水と同様にフミン物質と親水性酸が優占していたが、フミン物質と親水性酸の存在率はほぼ同程度であった。難分解性DOMの分画分布においても、湖水と河川水ともにフミン物質と親水性酸が難分解性DOMの大部分を占めていた。河川水では従来報告されているようにフミン物質が多かったが、湖水では親水性酸のほうが圧倒的に優占していた。この関係は琵琶湖、諏訪湖、手賀沼の湖水にもあてはまる。すなわち、こと湖水に限っては、一般的に言われているフミン物質ではなく、もっと親水性の有機酸が難分解性DOMとして重要であると言える。

霞ヶ浦流域内の様々なDOM発生源サンプル(田んぼ流出水、森林渓流水、畑地浸透水、生活雑排水、下水処理水等)を採取し、DOM分画手法を適用した。得られたDOM分画分布(生分解試験前)は

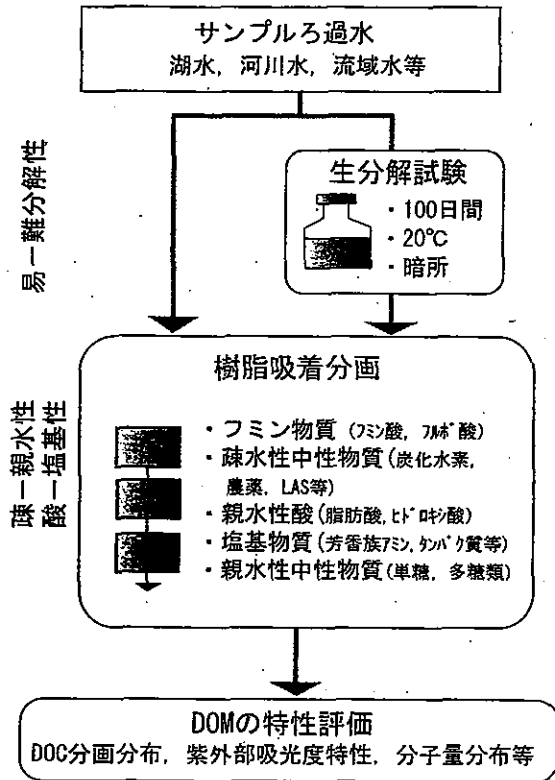


図1: DOM分画手法

サンプルの起源により顕著に異なっていた。湖水のDOM分画分布(生分解試験前)がどのサンプルのそれに類似しているかを分画分布データ等を用いて統計解析したところ(段階的2分割法、クラスター解析)、なんと、湖水の分布に最も近いのは下水処理水であった。霞ヶ浦湖水は下水処理のような水なのかもしれない。

(3) 難分解性DOMはどのような季節変化をするのか?

霞ヶ浦湖心における1997~1998年のDOM、フミン物質、親水性酸および難分解性DOM、難分解性フミン物質、難分解性親水性酸の動態を図3に示す。DOMおよび各画分の動態は1997年と1998年で顕著に異なっていた。DOMや難分解性DOMは、1997年では増加傾向にあるが1998年では反対に減少傾向にある。これは降雨量の違いによるものと考えられる。1997年は平年並みの降雨量(798 mm)であったが、1998年は雨がとて多く(1288 mm)、冷夏であった。したがって、1997年のDOM動態は平年並み降雨量のパターン、1998年は降雨量大の例外パターンと想定される。

DOMおよび難分解性DOMの増減傾向は1997年と1998年で異なるが、両年ともに、DOMと親水性酸の分解率は春から秋に大きく、冬に極めて低い

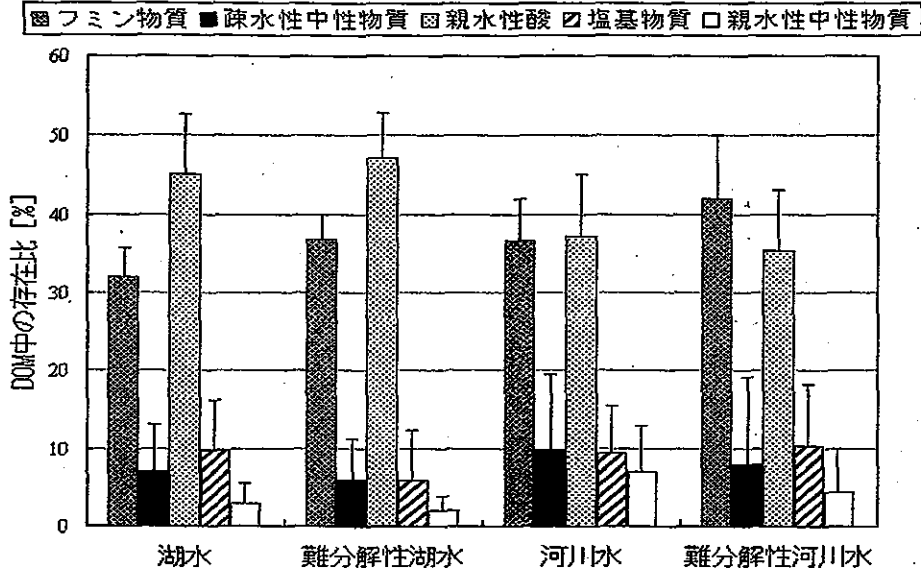


図2 霞ヶ浦の湖水および流入する河川水におけるDOM分画分布

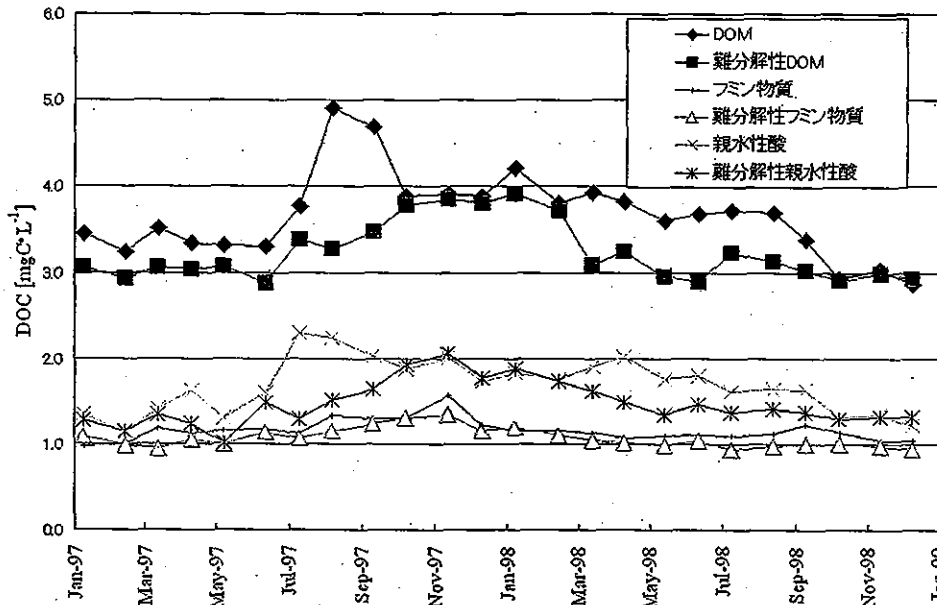


図3 霞ヶ浦湖心における1997～1998年のDOM、フミン物質、親水性酸および難分解性DOM、難分解性フミン物質、難分解性親水性酸の動態

値を示した。春から秋の大きな分解率は、この期間に植物プランクトン由来の易分解性の親水性酸が生産されたことを意味する。フミン物質は2年間を通じて季節に関係なくとも難分解性であった。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、親水性酸もかなり難分解性で、特に冬に極めて難分解性であることは興味深い発見であった。1997年の動態を単純に見てみると、1年間で難分解性DOMが約0.8 mgC・L⁻¹増えている。この期間、難分解性フミン物質は約0.2 mgC・L⁻¹、難分解性親水性酸は約0.8 mgC・L⁻¹上昇している。一方、1998

年では、1年間で難分解性DOMは約0.8 mgC・L⁻¹減少し、難分解性フミン物質および難分解性親水性酸はおおの約0.1 mgC・L⁻¹、約0.7 mgC・L⁻¹減少している。すなわち、湖沼での難分解性DOMの動態(増減)は、主に、難分解性の親水性酸の動態によって規定されていると言える。

霞ヶ浦に流入する河川水の流量およびDOM濃度は秋から冬に顕著に低下する。また、秋から冬にかけての河川水DOMの分解率は年間を通して最大となる。このため、通常(1997年)、冬から春先に河川由来の難分解性DOM負荷は最も低くなるはず

である。霞ヶ浦の場合、湖畔に流域下水処理場があり処理水を直接湖に放流している。この処理場の放流量は年間を通してほぼ一定で、約50,000 m³・d⁻¹である。この処理水量は夏から冬の河川水量(1994~1995年データ)の約13%に相当する。下水処理水中の難分解性DOM濃度は河川水のそれよりもかなり高い。つまり、下水処理水の湖水難分解性DOM、特に親水性酸への寄与は無視できないほど大きいと推察される。

3. 今後の課題・方向性

われわれは、フミン物質の分離に基づいてDOMをマクロ的に分画することにより、湖水中の難分解性DOMの特性や起源に関して興味深い知見を得ることができた。次のステップは、有機炭素を指標として、流域DOM発生源を定量的に算定し、霞ヶ浦におけるDOM収支を評価することである。霞ヶ浦や流入河川水における長期的かつ着実なモニ

タリングと湖内3次元流動モデルや流域発生源モデルの構築が同時に求められる。

湖水DOMはその複雑さの故に依然不明な部分が多い。特に、主要な湖内部生産DOMである底泥由来および藻類由来DOMの特性に関する情報が圧倒的に不足しており、流域発生源対策を不明瞭なものとする原因となっている。湖水DOMの微量金属や栄養塩の生物利用性を介した藻類の増殖・種組成への機能・影響に関する研究も緒に就いたばかりである。これらの知見探索的研究も進展させる必要がある。

この非常に複雑な「難分解性DOM」の正体を明らかにするには、長期モニタリングや再現性のある実験およびモデル計算によって、一枚一枚薄皮をはぐように、着実に進んでゆくことが結局は近道なのだろう。「その正体」が「ラッキョウ」のようなものでないことを祈っている。

統合された地球規模の炭素観測システムを実現する戦略(1)

地球環境研究センター

総括研究管理官 井上 元

地球温暖化を防止するための活動の一つとして、二酸化炭素の大気蓄積を決める人為的な排出と森林や海洋への炭素吸収を評価し、そのメカニズムを理解し、将来を予測することが重要である。炭素循環研究の国際プロジェクトであるGCP(Global Carbon Project)と並んで、定常的な炭素観測を目指すIGCO(Integrated Global Carbon Observation)の提案書がIGOS-P(Integrated Global Observing Strategy Partnership)で承認された。この提案は、これから議論が始まる地球観測システムでも検討されるだろうし、その実現は、科学的なアセスメントを行うIPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)にも重要な貢献となる。そこで提案書の概要を3回に分けて紹介する。

1. 政策立案者のための要約

IGCOの最終的な目標は、これからの10年、炭素循環のグローバルに系統的な観測を展開するために、柔軟性に富みかつ強固な戦略を進展させることにある。このレポートの目的は、IGCO戦略が定める土台の上に、定常的な全球炭素観測システム(Operational Global Carbon Observing System)を構築し推進することである。このシステムは二つの目標を持つ。①全球炭素循環の現在の状態と、将来の振る舞いをよりよく理解するのに必要な、長期観測を提案する。特に全球の二酸化炭素濃度を支配する要因を明らかにする。

②炭素隔離や排出削減などが大気中二酸化炭素濃度レベルにどのように貢献するかを監視・予測する。地域や分野ごとの発生/吸収を評価することを含む。

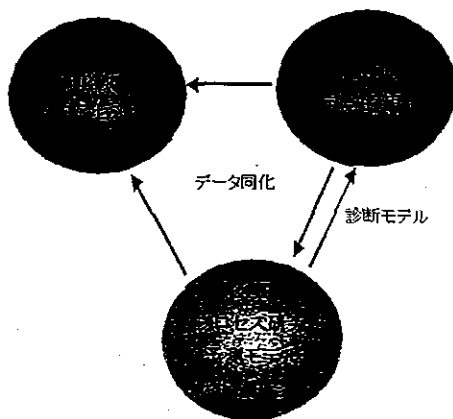


図1 IGCO, IPCC, GCPの関係

光分解・生物分解による水中溶存有機物の変質とそのEEMへの影響

八馬 正幸, 福島 武彦, 尾崎 則篤

今井 章雄, 松重 一夫

水環境学会誌 第26巻 第8号 (2003)

pp.507~514 別刷

社団法人 日本水環境学会

光分解・生物分解による水中溶存有機物の変質とそのEEMへの影響

八馬正幸* 福島武彦** 尾崎則篤*
今井章雄*** 松重一夫***

Photochemical and Microbial Degradations of Dissolved Organic Matter and Their Influences on Excitation-Emission Matrix

Masayuki HACHIUMA*, Takehiko FUKUSHIMA**, Noriatsu OZAKI*,
Akio IMAI*** and Kazuo MATSUSHIGE***

* Graduate School of Engineering, Hiroshima University, 1-4-1 Kagamiyama, Higashi Hiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan

** Graduate School of Life and Environmental Sciences, Tsukuba University, 1-1-1 Tennoudai, Tsukuba, Ibaraki 305-8571, Japan

*** Water and Soil Environment Division, National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053, Japan

Abstract

The influences of the transformations of dissolved organic matter (DOM) on the excitation-emission matrix (EEM) were investigated for the samples obtained from Hiroshima Bay, the rivers inflowing into the bay, sewage treatment plant, etc. and then subjected to photolysis and microbial degradation. We found that Peak6 of the EEM changed most markedly and that the difference in irradiation sources between sunlight and black light made negligible difference in EEM transformations. Distinct changes in EEM were not observed for the microbial degradation, except Peak4 for the samples characterized by prominent Peak4. The peak positions of EEM remained within $\pm 10\text{nm}$ through the transformation processes by photolysis or microbial degradation. The rate constants of RFI/DOC (relative fluorescence intensity divided by DOC) at Peak3, Peak4 and Peak6 exhibited positive values for photochemical degradation and on the other hand negative values for microbial degradation.

Key words: dissolved organic matter, excitation-emission matrix, photolysis, microbial degradation

1. はじめに

溶存有機物 (DOM: Dissolved Organic Matter) は、有機汚濁、浄水処理におけるトリハロメタンの生成、海域における生物生産への影響、重金属との錯体の生成、疎水性化学物質との強い相互作用等との関連で注目されている。著者らはDOMの化学的特性解析として、紫外吸光度、樹脂分画、分子量分画等を行ってきた^{1,2)}。近年では、三次元励起・蛍光スペクトル測定法の開発により、これを活用した多くの研究がなされている³⁻⁹⁾。三次元励起・蛍光スペクトル測定法より得られるEEM (Excitation-Emission Matrix) は、蛍光を有する有機物のみが対象となる短所もあるが、試料水量がわずか、短時間で測定が可能、ろ過程度の前処理のみで分析が可能、紫外吸光度に比べ感度が高い等の長所を有する。

自然環境下において、DOMは太陽光や微生物の影響を受ける。特に太陽光によるDOMの変質については多くの研究がなされている^{9,13)}。このDOMの変質によって、EEMの形状は変化すると考えられ、EEMを用いたDOMの特性解析を行う際の問題点となり得る。そのため、本研究では河川水、海水、下水処理場流入水、処理水等の様々な環境水に対して、光分解と生物分解によるDOMの変質実験を行い、DOMの変質がEEMへ与える影響を調べることを目的とした。

光分解実験の際、光源に太陽光 (SL: Sun Light) を用いた屋外実験は実環境変化をよりよくシミュレートするものの、日々の太陽光変化の影響を受ける、日陰とならないような配慮が必要など、実験を行う際の問題点も多い。そこで、本研究では光源の差異 (太陽光とブラックライト) がEEMへ与える影響を調べ、その後同じサンブ

* 広島大学大学院工学研究科 〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

** 筑波大学大学院生命環境科学研究科 〒305-8571 茨城県つくば市天王台1-1-1

*** 独立行政法人国立環境研究所水士圏環境研究領域 〒305-0053 茨城県つくば市小野川16-2

Table 1 Sampling points and sampling dates.

Sampling point	Sampling date (M/D/Y)
Hiroshima Bay St. 1 surface layer	9/13/2000 11/16/2000
Hiroshima Bay St. 2 surface layer	8/29/2001
Ota River (Oshiba gate)	9/13/2000 11/16/2000 8/29/2001
Kurose River (Rengezi bridge)	5/18/2001
M WWDF influent and effluent	10/17/2000 7/17/2001
K landfill site leachate and effluent	11/2/2000
S STP influent and effluent	11/16/2000

WWDF: Waste Water Disposal Facility

STP: Sewage-Treatment Plant

ルに対し、ブラックライト (BL: Black Light) を用いた光分解実験と生物分解実験を行うことから、DOMの変質がEEMに与える影響を解析した。

2. 調査及び実験方法

2.1 サンプリングと前処理

実験に供したサンプルは、Table 1に示す地点及び日時にサンプリングを行った。なお、M 汚水処理施設 (M WWDF) は汚水のみを処理対象とした汚水処理施設 ($120\text{m}^3\cdot\text{day}^{-1}$, 活性汚泥法) であり、S 下水処理場 (S STP) は汚水、雨水及び一部の工場排水を処理対象とした下水処理施設 ($86,300\text{m}^3\cdot\text{day}^{-1}$, 活性汚泥法) である。また K 環境センター (K landfill site) は、焼却灰、粗大ゴミ処理施設処理残渣、プラスチック固化物の埋立を行っている埋立処分場であり、これらの浸出水 ($70\text{m}^3\cdot\text{day}^{-1}$) は凝集沈殿法によって処理されている。

サンプルはPC (ポリカーボネート) 容器に入れ、氷冷状態で持ち帰り、その当日に 450°C で4時間熱処理したGF/F フィルター (Whatman 社: 粒子保持能 $0.7\mu\text{m}$) でろ過をし、溶存態サンプルとした。

変質実験前の各サンプルの相対蛍光強度 (RFI: Relative Fluorescence Intensity) 及び溶存有機炭素 (DOC: Dissolved Organic Carbon) 濃度を Table 2 に示す。なお、RFI 及び DOC 濃度の測定方法は 2.3 に後述する。

2.2 変質方法

溶存態サンプルに対し、以下のようなDOMを変質させる処理を施した。

・SL分解: 400ml の石英フラスコにサンプル水を入れ、 25°C 一定、攪拌状態で、SL (8階ビル屋上) を日の出から日の入りまで照射した。なお、実験毎に 60ml ずつ4回 (日の出前、12時、15時、日の入り後) サンプリングを

行った。

・BL分解: 400ml の石英フラスコにサンプル水を入れ、 25°C 一定、攪拌状態で、BLを24時間照射した。サンプル水とBL光源との距離は 20cm とした。なお、実験毎に 60ml ずつ5回 (実験開始直後、3、6、12、24時間後) サンプリングを行った。

・生物分解: 1l のPC容器にサンプルを採り、PC容器を 20°C の暗室で30日間静置した。これは、実環境で生じる現象を想定したものである。なお、実験毎に 60ml ずつ7回 (実験開始直後、1、3、7、13、21、30日後) サンプリングを行った。

光分解実験において石英フラスコを用いたのは、石英製のフラスコ、セル等は紫外可視領域の波長の光を100%近く透過するからである。光分解実験に用いたBLは 350nm にスペクトルの極大を持ち、そのUV-A ($315\text{nm} \sim 400\text{nm}$) 強度は $11.3\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ であった (英弘精機社: MS-211-I)。このBLを24時間照射した場合のUV-A放射量は $1080\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ であり、これはSLの夏季の1日の平均UV-A放射量とほぼ同程度であった (東広島市における2000年7月での平均の全天日射量は $19.5\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ であり¹⁴⁾、UV-A放射量を全天日射量の5.6%¹⁵⁾ とすると、同地におけるUV-A放射量は $1093\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ となる)。実験日当日の全天日射量及びUV-A放射量を Table 3 に示す。

また、本研究における生物分解実験は自然環境に近い状態での光分解によらない変化の大きさを見積もり、光分解による変化速度と比較することを目的とした。しかし、実験手法から下記のような問題点を有して、自然環境中での減少率を若干過小評価している可能性がある。まず、サンプリング毎に十分攪拌を行ったが、S 下水処理場流入水サンプルに関してはDOC濃度の減少率が高かったため、サンプルが嫌気的であった可能性が考えられる。次に、本研究では植種を行わず、 $0.7\mu\text{m}$ のろ紙を通過したバクテリアによる分解とした。生分解実験の際に、 0.5 や $0.7\mu\text{m}$ のろ紙を通過したもの (大型生物の除去を目的) を植種源とする例が見られるが^{12,13)}、こうした実験の際にはバクテリアを計数して現実の濃度に近づけている。このため、本実験結果は幾分、生物分解速度を過小評価していると考えられる。なお、生物分解実験の再現性に関しては、黒瀬川サンプルを対象に同条件

Table 2 RFI of each peak and DOC concentration of each original sample.

Sample name	Relative fluorescence intensity (QSU)							DOC (mg/l)
	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7	
Hiroshima Bay St.1 (Sep. 2000)	0.2	ND	0.7	0.6	ND	ND	ND	1.3
Hiroshima Bay St.1 (Nov. 2000)	0.1	ND	0.5	0.5	ND	ND	ND	1.3
Hiroshima Bay St.2	ND	ND	0.7	0.5	ND	0.3	ND	1.3
Ota River (Sep. 2000)	0.1	ND	2.7	ND	ND	1.5	ND	1.3
Ota River (Nov. 2000)	0.1	ND	1.6	ND	ND	0.9	ND	0.8
Ota River (Aug. 2001)	0.1	ND	1.4	ND	ND	0.8	ND	0.8
Kurose River	0.7	ND	11.3	ND	ND	8.8	ND	6.6
M WWDF influent (Oct. 2000)	4.5	7.9	20.2	21.0	ND	39.4	25.2	11.8
M WWDF influent (Jul. 2001)	7.8	7.9	28.6	36.2	ND	68.2	9.6	15.6
M WWDF effluent (Oct. 2000)	1.2	3.1	17.2	6.3	ND	35.1	7.3	4.8
M WWDF effluent (Jul. 2001)	0.6	1.9	10.3	4.3	ND	25.5	2.0	3.4
K landfill site leachate	ND	ND	57.3	ND	76.6	ND	8.5	31.5
K landfill site effluent	ND	ND	ND	ND	5.3	ND	ND	6.7
S STP influent	7.5	9.3	ND	61.8	ND	29.6	9.6	39.6
S STP effluent	ND	ND	15.5	14.3	13.4	13.5	6.6	5.1

QSU: Quinine Sulfate Unit

Table 3 Sampling and experiment dates (M/D/Y) and global solar and UV-A radiation.

Sample name	Sampling date	Experiment date	Global solar radiation (MJ·m ⁻²)	UV-A radiation (kJ·m ⁻²)
Kurose River	5/18/2001	5/19/2001	26.43	1480
M WWDF influent	7/17/2001	7/31/2001	20.49	1147
M WWDF effluent	7/17/2001	8/3/2001	22.54	1262
Ota River	8/29/2001	9/5/2001	15.23	853
Hiroshima Bay St. 2	8/29/2001	9/9/2001	16.04	898

で3系列実験を行った。その結果、EEMで検出されたピークはPeak3, 6であり、この内Peak3は30日後の減少率が3系列の平均で13%程度であり、3系列の変動係数は10日後、30日後共に4.7%であった。Peak6に関しては、30日後の減少率がわずか3%程度であり、系列毎のばらつきか、測定誤差によるばらつきか判断できないため、再現性確認の対象から外した。この結果から、本研究の生物分解実験は再現性があると考えられる。

2.3 分析方法

サンプルのEEMは、150Wキセノンランプを搭載したSHIMADZU RF-5300PC分光蛍光光度計で測定した。Milli-Q水 (Millipore社 Milli-Q SP.TOCにより精製した水) の中で1時間超音波洗浄した1cm×1cm光路長の無蛍光石英セルをサンプル水で2回とも洗いし、その後サンプル水を入れ測定に供した。サンプリング間隔は励起、蛍光波長とも5nm、バンド幅はそれぞれ5nm、測定範囲は励起波長220nm～600nm、蛍光波長230nm～600nmとした。スキャン速度は約1600nm/minで、1サンプルの測定に要する時間は約15分であった。サンプルのRFIは、0.1N-H₂SO₄に硫酸キニーネ10μgを溶解させた溶液を標準溶液として用い、励起波長345nm、蛍光波長450nmでの蛍光強度を1QSU (Quinine Sulfate Unit) として求めた。なお、Milli-Q水の測定を行い、これをブランクとして、すべての測定値から差し引いた。

DOC濃度は、ろ液に2MHClを添加し、pHを約2に調整したサンプルに純空気を通気し、無機炭素を除去した後、高感度触媒を組み込んだSHIMADZU TOC-5000を用いて測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 EEMのピーク位置

本研究では、Table 4に示す7つの代表的なピークに着目し解析を行った。なお、Moranらは、EEMに示されるピークの位置が、光分解では励起・蛍光波長とも10nm短波長側に移動し、生物分解ではほとんど移動しない、また光分解を受けた後、生物分解を受けたサンプルは励起波長が5nm、蛍光波長が10nm短波長側に移動したと報告している¹²⁾。しかし本研究では、Fig. 1に示すようにその変化はBL分解、生物分解ともに一定の傾向が見られず、移動した励起・蛍光波長はほとんどのサンプルで±10nm以内であることが確認された。ただし、2000年9月、11月にそれぞれサンプリングした広島湾 St. 1 サンプルのPeak4に関しては、生物分解において蛍光波長がそれぞれ35nm、40nm短波長側に移動した。SL分解においても結果はBL分解と同様であった(データ省略)。このことから、光分解及び生物分解によるEEMのピーク位置の

Table 4 Positions of the 7 peaks and their origins^{a)}.

Peak No.	Position:Ex/Em (nm)	Origin
Peak1	225/295	Protein-like (Tyrosine-like)
Peak2	230/345	Protein-like (Tryptophan-like)
Peak3	250/435	Fulvic/Humic-like
Peak4	270/350	Protein-like
Peak5	320/390	Marine fulvic/humic-like
Peak6	335/435	Fulvic/Humic-like
Peak7	495/515	STP effluent-like

Ex: Excitation wavelength

Em: Emission wavelength

移動は全体的に見て小さいと考えられるため、EEMの検出方法は福島ら⁹⁾の示した検出方法によった。

3.2 SL分解とBL分解の比較

3.2.1 EEM形状及び分解速度係数による比較

SL分解及びBL分解実験を行い、そのEEMの形状を比較した。EEMの例をFig. 2に示す。Fig. 2中の等高線はRFIの値を示し、グラデーションは減少の程度を表す比(光分解前RFI/光分解後RFI)を示す。なお、Fig. 2中のSL分解のEEMは、SLを日の出から日の入りまで照射した時のUV-A放射量を1080kJ·m⁻²·day⁻¹(BLを24時間照射した時のUV-A放射量)に換算し、補正を行ったものを示した。

Fig. 2に示すサンプルの内、黒瀬川サンプルではSL分解とBL分解でその形状変化はほぼ同程度である。M汚水処理施設処理水サンプルでは、SL分解とBL分解のEEMを比較するとPeak4, 6付近の等高線形状が異なるように見える。しかし、Peak4付近に関しては減少比(グラデーション)から分かるように、SL分解、BL分解共にRFIの減少はほとんどないため、Peak4付近の等高線形状はPeak6付近の等高線形状の変化の影響によって異なるように見えたと考えられる。またPeak6に関しては、減少比が若干異なることが原因であるが、減少比のピーク的位置(グラデーション)はSL分解、BL分解ともに同じ位置である。SLとBLでは光源の持つスペクトルがもとと極端に異なっている。すなわち、SLは200nm～2000nmの範囲で500nm付近に極大を持ち、BLは300nm～400nmの範囲で350nm付近に極大を持つスペクトルを有するにも関わらず、EEMの形状変化はSL分解、BL分解ともに、Peak6付近が特に減少している。このことから、SL分解とBL分解によるEEMの形状変化には300nm～400nmの光の影響が大きいことが分かる。ただし、SL分解の場合はPeak7付近も減少している。これは、BLでは400nm以上の光がないのに対し、SLでは400nm以上の光を十分に発していることに起因するものと思われる。しかし、Peak7に関しては独立性が高いので、他のピークへの大きな影響はないといえる。

また、黒瀬川、M汚水処理施設処理水以外のサンプルでは、広島湾 St. 2 表層や太田川のような海水、河川水サンプルでは、黒瀬川サンプルと同様の傾向を示した。M汚水処理施設流入水サンプルでは、処理前後における大きな差異はなくM汚水処理施設処理水サンプルと同様に、Peak6付近の等高線形状が異なるように見えたが、減少比のピーク的位置はSL分解、BL分解ともに同じ位置であった。

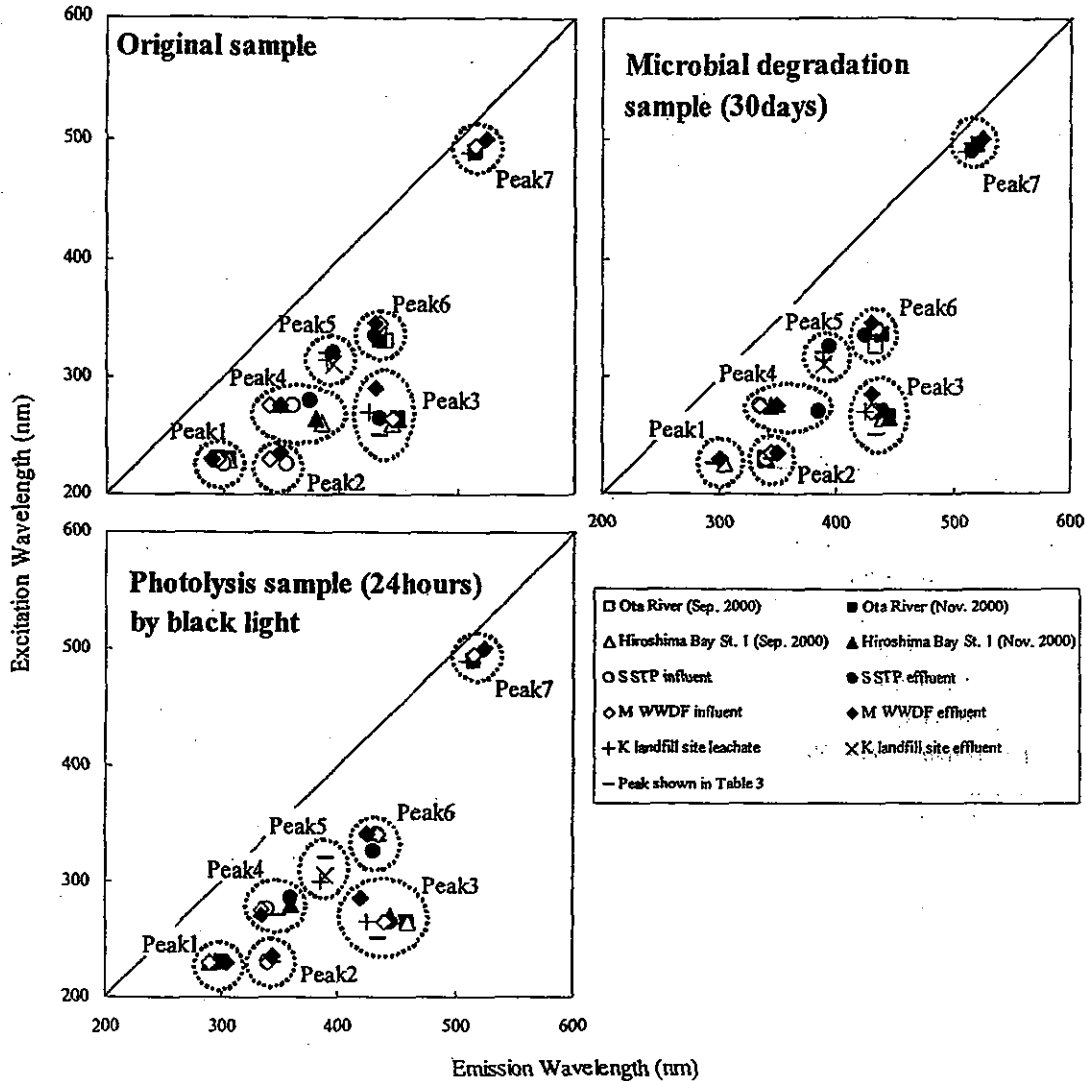


Fig. 1 7 peaks positions in EEM.

Table 5 に SL 分解, BL 分解による各ピークの分解速度係数 ($dC/dt = -kC$ の k , ただし C は RFI) を示す。Table 5 に示すように, 全てのサンプルにおいて SL 分解, BL 分解共に特に Peak6 の分解速度係数が高く, 次いで Peak3 のそれが高いことが分かる。またその他のピークに関しては, いくつか高い分解速度係数を示すものもあるが, 全体的に Peak3 及び Peak6 のそれに比べると小さい。つまり, 光分解による EEM の形状変化は, Peak3 及び Peak6 の RFI の減少がその主因子と考えられ, この事から Peak3 及び Peak6 の変化が SL 分解, BL 分解において同様であれば, それらの EEM への影響はほぼ同様と考えて良いのではないと思われる。

3.2.2 RFI/DOC 及び分解速度係数比による比較

光分解による EEM 形状変化の主因子と考えられる Peak3 と Peak6 に着目し, これらの変質前後の RFI/DOC を SL 分解と BL 分解で比較した。その結果を Fig. 3 に示す。さらに, Fig. 3 には BL 分解と生物分解の比較も示した。なお, Peak3 または Peak6 が検出されなかったサンプルは比較の対象からはずした。

Fig. 3 に示す通り, Peak3, 6 とも BL 分解と SL 分解の $(RFI/DOC)_{after} / (RFI/DOC)_{before}$ を比較すると傾き 1 の破線から大きく外れていなかった。一方, BL 分解と生物

分解の比較を行ったものは大きく外れていた。このことから, DOC 濃度の大小が各分解へ与える影響を考慮した上で, Peak3, 6 のようなフミン物質の場合, その変質現象が, BL 分解と生物分解よりも BL 分解と SL 分解の方が類似していることを示している。これは SL 分解及び BL 分解の場合, その DOC 濃度の減少はほとんどなく, 一方で生物分解における DOC 濃度の減少が大きいことに起因するものと思われる。

さらに, Peak3, 6 の分解速度係数の比を SL 分解と BL 分解で比較した (Fig. 4)。その結果, Peak3 と Peak6 の分解速度係数比は SL 分解の方が BL 分解より大きいとその差は大きくない。つまり, 3.2.1 に上述したように, 光分解による EEM 形状変化の主因子と考えられる Peak3 と Peak6 の分解速度係数比が等しいことから, SL と BL では光源のスペクトルが異なるが, EEM の形状変化への影響はほぼ同様であると考えられる。

また, Fig. 5 に示すように Peak3, 6 それぞれの分解速度係数を SL 分解と BL 分解で比較すると, BL 分解よりも SL 分解の方が大きな値を示した。これは, 本研究では, EEM へ影響を与える光の波長域を UV-A と仮定し, SL 強度を BL 強度に換算したが, 実際は可視光や UV-B の波長域の光の影響も受けていることが原因として考えられ

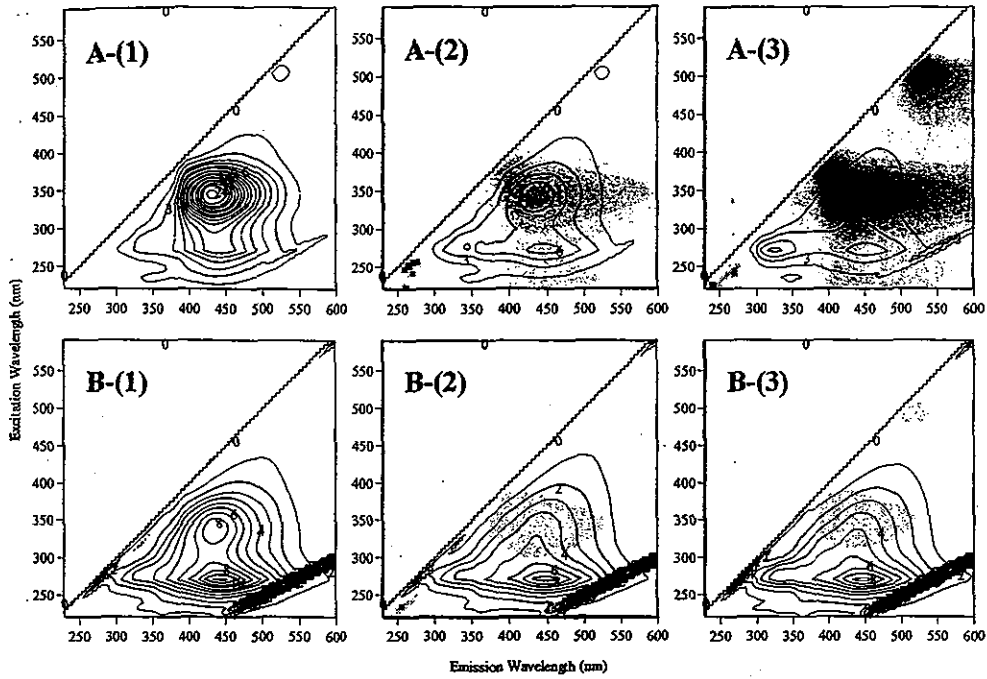


Fig. 2 EEM transformations by SL and BL photolysis.

A: M WWDF effluent water sampled on July 2001.

B: Kurose river water sampled on May 2001.

(1) Original sample, (2) BL photolysis for 24 hours, (3) SL photolysis for the duration equivalent to 24 hours BL photolysis in terms of UV-A radiation (see text).

Table 5 The rate constants of each peak ($10^{-3} \cdot d^{-1}$).

(1) Photolysis by SL

Sample name	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7
Kurose River	0.9	ND	15	ND	ND	26	ND
Ota River	7.7	ND	20	ND	ND	29	ND
Hiroshima B. St. 2	ND	ND	16	2.5	ND	22	ND
M WWDF influent	1.0	18	34	21	ND	80	ND
M WWDF effluent	3.3	8.8	28	8.8	ND	80	ND

(2) Photolysis by BL

Sample name	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7
Kurose River	2.4	ND	12	ND	ND	26	ND
Ota River	6.7	ND	12	ND	ND	21	ND
Hiroshima B. St. 2	ND	ND	10	8.8	ND	19	ND
M WWDF influent	1.6	8.4	19	11	ND	47	1.3
M WWDF effluent	1.6	1.6	19	3.5	ND	56	3.3

ND: The rate constants could not be calculated because the peak could not be detected.

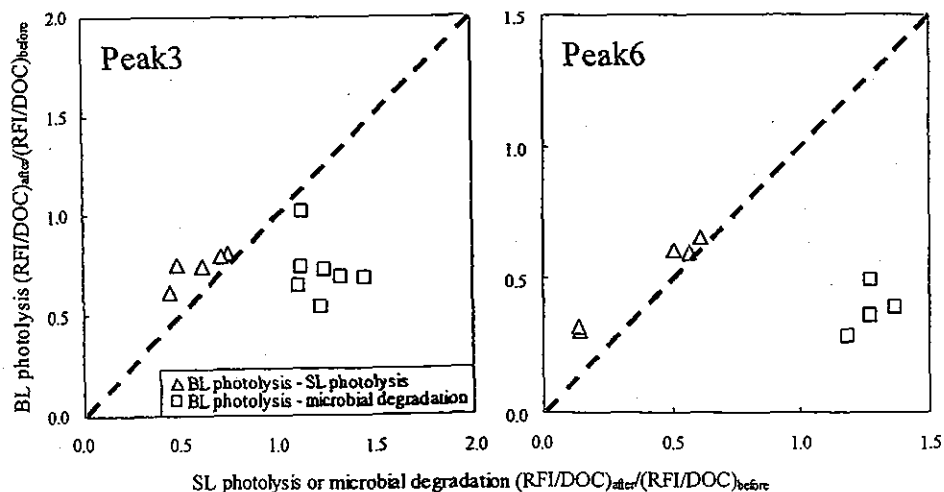


Fig. 3 Comparisons of $(RFI/DOC)_{after}/(RFI/DOC)_{before}$ between BL photolysis and SL photolysis, and between BL photolysis and microbial degradation.

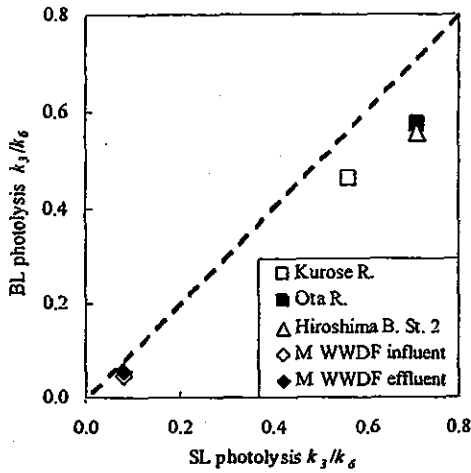


Fig. 4 Ratios of k_3 to k_6 (k_3/k_6) between SL and BL photolysis.

k_3 : diminishing rate constant of Peak3
 k_6 : diminishing rate constant of peak6

る。しかし、海水、河川水等の分解速度係数が低いサンプルに関しては、 k_3 、 k_6 ともにSL分解とBL分解の差異は比較的小さい。さらに、M汚水処理施設流入水、処理水のように分解速度係数が高いサンプルでも、その比は最大で1.81 (平均: 1.44 ± 0.25) であり、SL分解とBL分解の分解速度係数比が2倍以上異なるサンプルはなかった。これらのことから、EEM変化へ最も大きな影響を与える因子はUV-Aの波長域であると考えられる。

以上から、2倍以内の誤差を許容すれば、SLによるEEM変化の様子はBLでの模擬実験で推測可能と考えられる (Peak7を除く)。

3.3 BL分解と生物分解

3.3.1 EEMの形状変化

同一サンプルを用いて、BL分解実験と生物分解実験を行い、そのEEMの形状変化を比較した (Fig. 6)。等高線部分及びグラデーション部分は Fig. 2と同様に示した。なお、本研究における生物分解とは、2.2に前述したように20℃一定の暗所に静置し、サンプリングの度に攪拌を行うという条件において行われた分解である。

BL分解と生物分解では、変質後のEEM形状が大きく

異なっていた。BL分解では、すべてのサンプルにおいてPeak6付近を中心にRFIの減少が見られた。一方、生物分解では、太田川サンプル (Fig. 6 C) に見られるように、EEMは実サンプルから大きく変化することはなかった。しかし、S下水処理場流入水サンプル (Fig. 6 D) では、Peak4付近が急激に減少した。これは、S下水処理場流入水サンプルは他のサンプルと異なり、Peak4のRFIが他のピークよりも突出していたため、その変化が見られたと考えられる。つまり、タンパク質等に由来するPeak4は、元来、生物易分解性であり生物分解によってRFIが大きく減少する性質を持つ。これに対して、本研究に用いたほとんどのサンプルはすでに生物処理を受けていたか、もしくは、他のピークよりもPeak4のRFIが小さく他のピークの影響によって変化が見られなかったため、生物分解によるPeak4の変化がほとんど見られなかったのではないかと推測される。

3.3.2 RFI及びRFI/DOCの変化特性

BL分解と生物分解それぞれにおいて、DOCとピーク毎の分解速度係数を求めた (Table 6)。なお、生物分解実験のK環境センター浸出水サンプルのPeak3に関しては、ピークは検出されたが分解速度係数が0.1 ($10^{-3} \cdot d^{-1}$) より小さかったためTable 6中ではNDとした。Table 6に示すように、BL分解では、すべてのサンプルにおいてそれぞれのPeak6の分解速度係数が最も高い値を示し、次いでほとんどのサンプルでPeak3のそれが高かった。また、Peak5はK環境センターサンプルでのみ検出されたが、その分解速度係数はPeak3のそれと同様の高い値を示した。その他、DOCの分解速度係数は全体的に低い値を示した。一方、生物分解では、S下水処理場流入水のPeak4の分解速度係数は高い値を示したが、その他のサンプルでは全体的にどのピークにおいても低い値を示した。特に、K環境センター浸出水サンプルはすべてのピークにおいて極めて低い値を示した。また、DOCの分解速度係数は全体的に高い値を示し、特にS下水処理場流入水やM汚水処理施設流入水等のDOC濃度の高いサンプルで分解速度係数が高かった。以上のような結果は、BL分解において分解されるDOMは、蛍光を有し生物難分解性であるフミン物質様の物質が多く、一方、生物分解において分解されるDOM

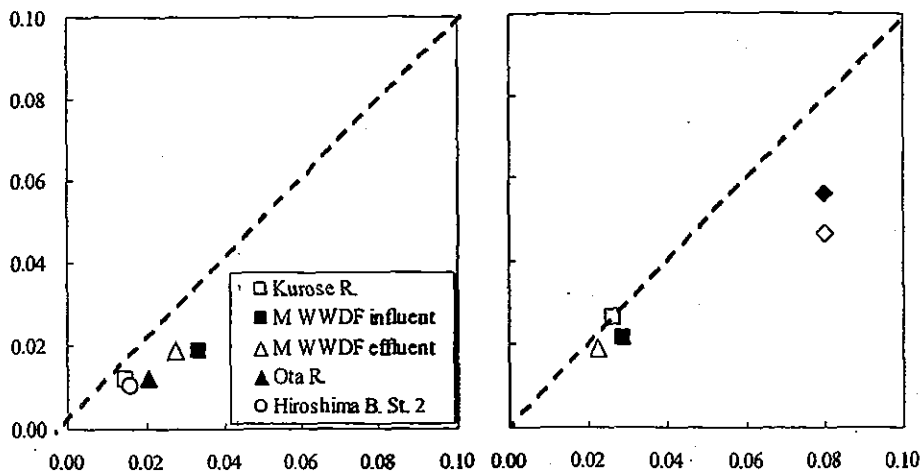


Fig. 5 Comparisons of k_3 and k_6 between SL and BL photolysis.

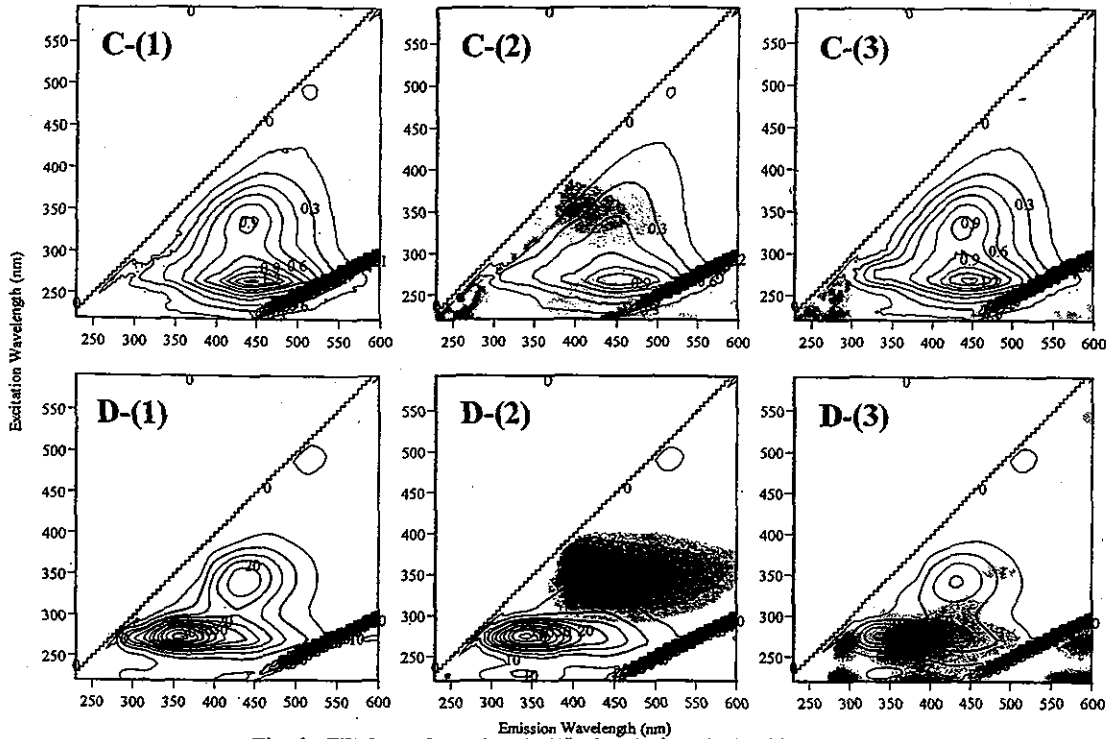


Fig. 6 EEM transformations by BL photolysis and microbial degradation.

C: Ota river water sampled on November 2000.

D: S STP influent water sampled on November 2000.

(1) Original sample, (2) BL photolysis for 24 hours, (3) Microbial degradation for 30 days.

Table 6 The rate constants of each peak ($10^{-3} \cdot d^{-1}$)

(1) Photolysis by black light

Sample name	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7	DOC
Hiroshima Bay St. 1 (Sep. 2000)	ND	ND	11	ND	ND	ND	ND	9.7
Hiroshima Bay St. 1 (Nov. 2000)	ND	ND	12	15	ND	ND	ND	1.7
Ota River (Sep. 2000)	ND	ND	12	ND	ND	23	ND	1.1
Ota River (Nov. 2000)	ND	ND	18	ND	ND	40	2.2	1.5
S STP influent	3.7	2.5	ND	16	ND	54	7.2	5.5
S STP effluent	ND	ND	29	25	ND	44	4.7	0.5
M WWDF influent	9.9	21	22	13	ND	58	11	4.7
M WWDF effluent	6.5	7.4	30	1.0	ND	59	4.2	13
K landfill site leachate	ND	ND	21	ND	24	ND	6.1	9.2
K landfill site effluent	ND	ND	ND	ND	26	ND	ND	0.7

(2) Microbial degradation for 30 days

Sample name	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6	Peak7	DOC
Hiroshima Bay St. 1 (Sep. 2000)	3.2	ND	3.3	ND	ND	ND	ND	9.9
Hiroshima Bay St. 1 (Nov. 2000)	ND	ND	3.7	2.7	ND	ND	ND	12
Ota River (Sep. 2000)	ND	ND	1.2	ND	ND	2.2	ND	5.0
Ota River (Nov. 2000)	ND	ND	2.8	ND	ND	2.4	4.2	6.9
S STP influent	ND	1.6	ND	33	ND	16	10	76
S STP effluent	ND	ND	6.1	7.3	2.7	2.7	0.4	13
M WWDF influent	34	19	8.8	7.4	ND	9.0	50	26
M WWDF effluent	14	3.0	0.3	1.8	ND	1.2	1.7	14
K landfill site leachate	ND	ND	ND	ND	0.2	ND	0.7	5.6
K landfill site effluent	ND	ND	ND	ND	1.1	ND	ND	4.1

ND: The rate constants could not be calculated because the peak could not be detected.

は、無蛍光で生物易分解性である糖やタンパク質等が多いことに起因するものと思われる。

Table 6 において検出数が多い Peak3, 4, 6 について、RFI/DOC の変化速度係数 ($dC/dt = -C$ の l ; ただし C は RFI/DOC) を求め、その結果を Fig. 7 に示した。Peak7 については、SL 分解と BL 分解で変化が異なるため除外した。ほとんどすべてのサンプルにおいて、変化速度係数は、BL 分解では正の値を示し、生物分解では負の値を示

した。特に、BL 分解では Peak6 の変化速度係数がすべてのサンプルにおいてどのピークよりも高く、中でも S 下水処理場や M 汚水処理施設等の Peak6 の RFI が高いサンプルに関して、変化速度係数は $0.04 (d^{-1})$ 以上と高い値を示した。また、Peak3 の変化速度係数ではサンプルの違いは見られなかった。一方、生物分解ではほとんどのサンプルで変化速度係数は Peak3, 4, 6 ともにほぼ同様の値 ($-0.02 (d^{-1})$) であった。しかし、S 下水処理場流

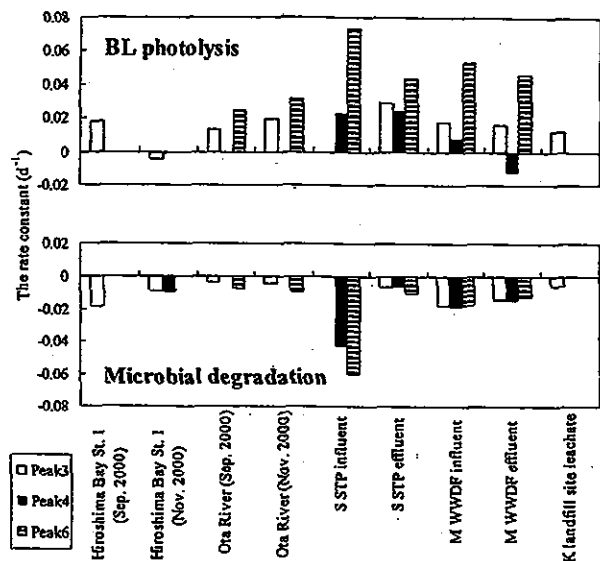


Fig. 7 The rate constants of (I_3), (I_4), (I_6).

I_n indicates the glowing or diminishing rate constant of RFI/DOC of Peak n .

入水サンプルに関しては負に大きな値を示し、さらにPeak4とPeak6の変化速度係数に大きな差が見られた。これは、S下水処理場流入水サンプルの場合、特にDOC濃度及びPeak4のRFIが大きく減少したため、Peak6の変化速度係数が大きく、かつPeak4と異なる値を示したと考えられる。以上の結果より、サンプルによる違いはあるものの、BL分解ではRFIは減少するがDOC濃度は大きく変化しない。一方、本実験条件における生物分解ではRFIは大きく変化せずDOC濃度は減少することが特徴といえる。

4. まとめ

様々な環境水を用いて、EEMに対する光源の異なる光による光分解及び生物分解の影響を検討し、次のような特徴を得た。

1) DOMの変質によって、EEM上のピーク位置が10nm以上移動するサンプルはほとんどなかった。

2) 光分解において、SLとBLでは光源スペクトルは異なるが、EEMへ与える影響はほぼ同様であった。

3) EEMの変化をもたらす光の領域は大部分がUV-Aであり、2倍以内の誤差を許容すれば、SLによるEEM変化の様子はBLでの模擬実験で推測可能と考えられる(Peak7を除く)。

4) BL分解と生物分解では変質後のEEM形状が全く異なっていた。BL分解においてはPeak6付近を中心にRFIの減少が見られた。一方、生物分解においては、大部分のサンプルでEEMの形状変化は見られなかったが、

Peak4が突出したサンプルではPeak4の減少が見られた。

5) RFI/DOCの変化速度係数は、BL分解では正の値を示し、生物分解では負の値を示した。

(原稿受付 2002年4月3日)

(原稿受理 2003年5月23日)

参考文献

- 1) 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 井上隆信, 小澤秀明 (1997) 湖水溶存有機物の紫外吸光度: DOC比の特性とそれの水質管理への利用, 水環境学会誌, 20, 397-403.
- 2) 今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 井上隆信, 石橋敏昌 (1998) 琵琶湖湖水および流入河川水中の溶存有機物の分画, 陸水学会誌, 59, 53-68.
- 3) 鈴木康弘, 中口謙, 平木敦三, 長尾誠也, 工藤充雄, 木村宗人 (1998) 三次元励起・蛍光光度法による淀川水系中の蛍光物質の特徴, 地球化学, 32, 21-30.
- 4) 亀田豊, 橋治国, 清水達雄 (1999) 三次元励起・蛍光スペクトルを用いた溶存有機物のキャラクタリゼーション, 環境工学研究論文集, 36, 209-215.
- 5) Marhaba, T.F. (2000) Fluorescence technique for rapid identification of DOM fractions, *J. Environmental Engineering*, 126, 145-152.
- 6) 福島武彦, 中島俊之, 今井章雄, 松重一夫, 尾崎則篤 (2001) EEMSによる水中溶存有機物の特性解析, 水環境学会誌, 24, 686-692.
- 7) McKnight, D.M., Boyer, E.W., Weserhoff, P.K., Doran, T.P., Kuibe, T. and Anderson, D.T. (2001) Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity, *LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY*, 46, 38-48.
- 8) Baker, A. (2002) Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent, *Environmental Science and Technology*, 36, 1377-1382.
- 9) Wetzel, R.G., Hatcher, P.G. and Bianchi, T.S. (1995) Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacteria metabolism, *LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY*, 40, 1369-1380.
- 10) Moran, M.A. and Zepp, R.G. (1997) Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter, *LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY*, 42, 1307-1316.
- 11) Bertilsson, S. and Tranvik, L.J. (2000) Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes, *LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY*, 45, 753-762.
- 12) Moran, M.A., Sheldon Jr., W.M. and Zepp, R.G. (2000) Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter, *LIMNOLOGY AND OCEANOGRAPHY*, 45, 1254-1264.
- 13) Farjalla, V.F., Anesio, A.M., Bertilsson, S., Graneli, W. (2001) Photochemical reactivity of aquatic macrophyte leaches: abiotic transformations and bacterial response, *Aquatic Microbial Ecology*, 24, 87-195.
- 14) 広島大学気象観測システム, <http://home.hiroshima-u.ac.jp/hirodas>
- 15) 港町内科皮膚科 (2000) 水槽の科学 -紫外線-, <http://www.ne.jp/asahi/mc/minatomachi/uv.htm>