

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

平成14年度～16年度 総合研究報告書

主任研究者 今井 章雄

平成17年(2005)年4月

目 次

- I. 総合研究報告
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1
- II. 研究成果の刊行に関する一覧表46
- III. 研究成果の刊行物・別刷48

厚生労働科学研究費補助金（健康科学総合研究事業）

（総合）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,DOMの特性,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分画分布やトリハロメタン生成能を評価した。

霞ヶ浦湖水と河川水ともにフミン物質と親水性酸が卓越していた。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6.5%–17.9%,河川水28.8%–35.0%)。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最大存在比を示したが,河川水ではフミン物質と親水性酸の存在比がほぼ同じであった。従って,湖水では親水性酸,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成分と言える。

霞ヶ浦5地点における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評価した。DOM,フミン物質,親水性酸は顕著な季節変動を示し,夏季から秋季に上昇し冬季から春季にかけて減少するパターンが認められた。難分解性DOM,難分解性フミン物質,難分解性親水性酸は夏季から秋季にかけてその濃度が増大する傾向を示した。DOMの分解トレンドは親水性酸のそれと良好に一致していた。フミン物質は概ね年間を通して分解率が低く,そのトレンドはDOMとはあまり対応していなかった。湖水での難分解性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ると示唆された。

霞ヶ浦湖水のDOM,フミン物質,親水性画分の分子量分布をサイズ排除クロマトグラフィーによって定量した。DOM,フミン物質,親水性画分の平均分子量(重量平均)は相当に小さく,各々694–804,878–1000,576–665 g·mol⁻¹であった。湖水DOMは分子量1000以下の低分子有機物質の集合体であると言える。

霞ヶ浦6地点において、湖水DOM、フミン物質、親水性画分のトリハロメタン生成能(STMFP, $\mu\text{mol}\cdot\text{mgC}^{-1}$)の平均値は、ほぼ同じ値を示した。河川が流入する地点ではフミン物質 STMFP のほうが大きく、その他の地点では親水性画分の STMFP が大きくなった。DOMとフミン物質の STMFP は夏季から秋季に欠けて増大したが、親水性画分 STMFP は季節に関係なく漸増する傾向が認められた。DOM、フミン物質、親水性画分の STMFP と平均分子量の関係は統計的に有意でなかった。一方、紫外部吸光度/DOC比と STMFP との間には有意な関係があり、特に親水性画分については採水地点全てで線形関係が有意であった。

河川水 DOM の STMFP は湖水よりも低かった。河川水フミン物質 STMFP は湖水よりも高かったが、河川水親水性画分 STMFP は湖水と同程度であった。湖水とは異なり、4河川ともフミン物質 STMFP は親水性画分の STMFP を上回っていた。

霞ヶ浦湖水および河川水ともに、存在濃度を考慮したトリハロメタン生成能(THMFP, $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)については、親水性画分がフミン物質をはるかに上回っていた。従って、霞ヶ浦湖水やその流入河川水で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. agardhii* 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ぬ。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“フミン物質が卓越している”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4つである：[1] 対象湖沼として富栄養湖の霞ヶ浦等を選択し、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、紫外外部吸光度特性、分子量分布等) を明らかにして、DOM 特性に関する湖水と河川水の違い、場所的および季節的な変動等を把

握する；[2] 典型的な植物プランクトンを室内培養し培養後のろ液を DOM 分画手法に供してその DOM 特性を把握する；[3] [1]と[2]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；[4]湖水 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^{-8} ; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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。

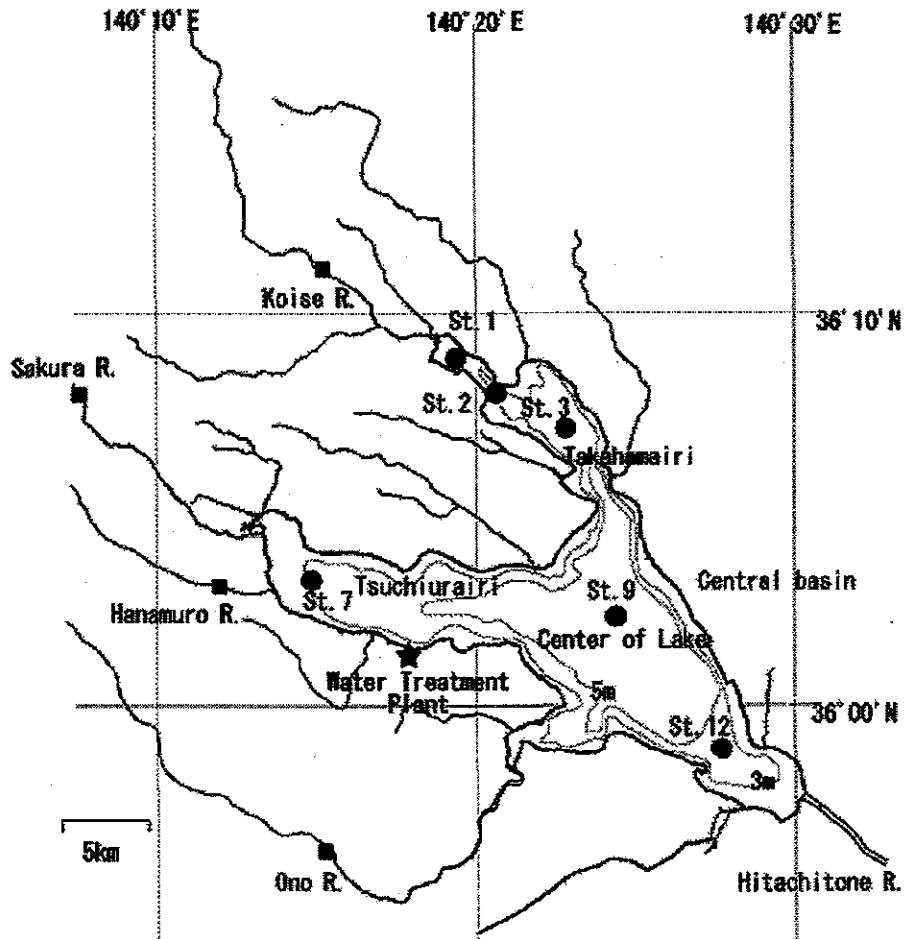


図 1 霞ヶ浦と流入河川におけるサンプル採取地点と霞ヶ浦浄水場の位置.

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、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。

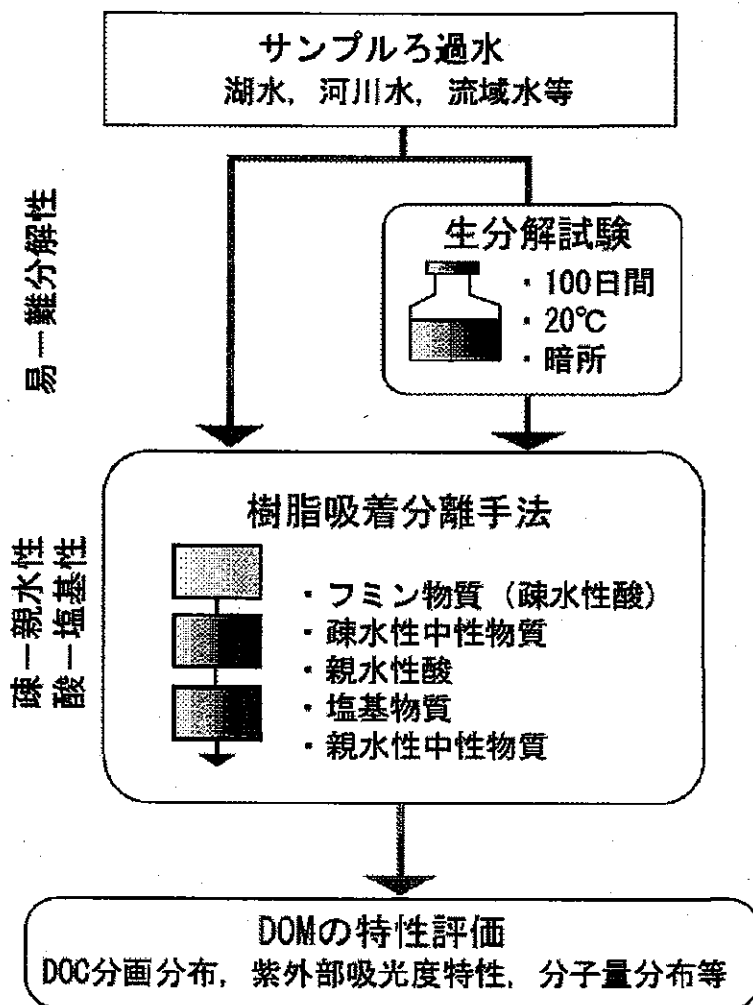


図2 溶存有機物 (DOM) 分画手法の概要

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) 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 (DOM4) 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, hydroxy acids
bases (BaS)	aromatic amines, protein, amino acids, aminosugars
hydrophilic neutrals (HiN)	oligosaccharides, polysaccharides

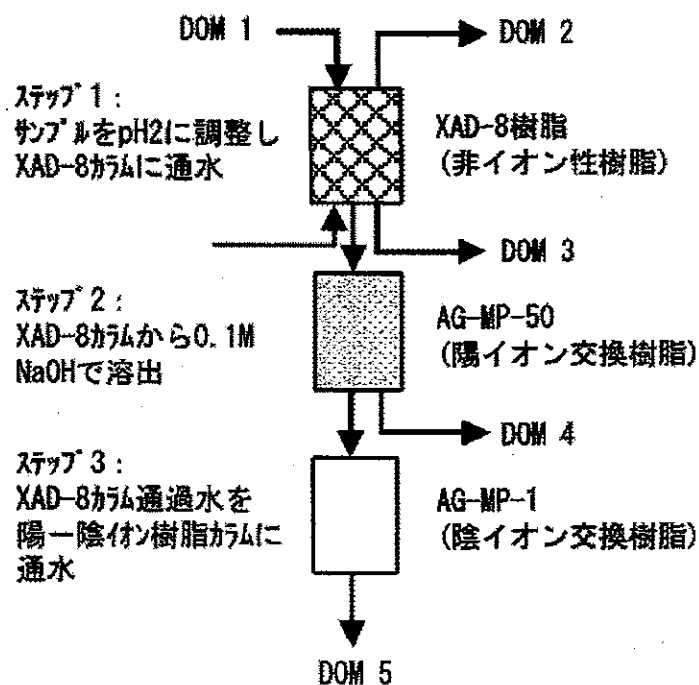


図3 樹脂吸着分画手法の概略図.

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 (Hewlett Packard 6890/Hewlett Packard 5973) 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。

[分子量分布測定] 溶存有機物 (DOM), フミン物質 (AHS), 親水性画分 (HiF) の分子量分布を, サイズ排除高速液体クロマトグラフィ (size exclusion HPLC) によって定量した。HPLC システム (Hitachi L-6200 ポンプ, Hitachi L-4000 UV detector, Hitachi D-2500 integrator, Rheodyne rotary injection valve) に Waters Protein-Pak 125 modified silica カラムを接続して, 波長 260 nm, サンプルループ量 100 μl , 溶離液流量 $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ の条件で実験した。溶離液は Milli-Q 水に適量の NaCl とリン酸緩衝液を添加して, イオン強度 0.1M, pH 6.8 に調整した。全排除溶出時間と全浸透溶出時間は, それぞれ blue dextran ($2 \times 10^5 \text{ K}$) と acetone (58.4) で決定した。分子量スタンダードとしては, sodium polystyrene

sulfonates (35, 18, 8, 5.4, 1.8 K dalton)を溶離液に溶かしたものを使用した。sodium polystyrene sulfonatesは、イオン強度 0.1M, pH 6.8 の条件で、水環境中のフミン物質の大部分を占めるフルボ酸と同様な立体構造(ランダムコイル状)を有すると言われている(Chin et al., 1994)。分子量スタンダードによる校正曲線は溶出時間と分子量の片対数値の間に良好な線形関係を示した($R^2 > 0.99$)。

ろ過サンプル(DOM)は NaCl とリン酸緩衝液でイオン強度 0.1M, pH 6.8 に調整した。フミン物質サンプル(AHS)は陽イオン交換樹脂で脱塩し凍結乾燥した後に溶離液に溶かした。親水性画分サンプル(HiF)は NaCl とリン酸緩衝液を添加後に NaOH で pH を 6.8 に調整した。平均分子量測定の実験精度は概ね 3%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じないと判断される。

C. 研究結果

[湖水溶存有機物(DOM)の分画分布および DOM と各画分の動態]

霞ヶ浦 6 地点(Sts. 1, 2, 3, 7, 9, 12)での 2001 年~2002 年における DOM 分画分布の平均値を図 4 に表す。6 地点全てにおいて湖水中の 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 29.3%-31.7%, 親水性酸 43.3%-45.8%)。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 9.6%-12.6%, 塩基物質は 7.8%-11.0%, 親水性中性物質は最も低く 3.8%-4.9%であった。DOM 濃度の平均値は、湖水の流れ方向に(St.1→St.2→St.3→St.9→St.12, St.7→St.9→St.12)に漸増する傾向を示した(St.1: 2.92, St.2: 2.99, St.3: 3.19, St.7: 2.92, St.9, 3.20, St.12: 3.21 $\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$)。しかし、平均値としての分画分布については、親水性酸が湖水の流れ方向に若干増大する傾向あったが、地点間での顕著な差は認められなかった。

霞ヶ浦 6 地点における DOM および各分画成分の 2001 年~2002 年にかけての動態を図 5 に表す。DOM 濃度は顕著な季節変化を示し、全ての採水地点で夏季から秋季に上昇し冬季から春季にかけて減少するパターンが認められた。

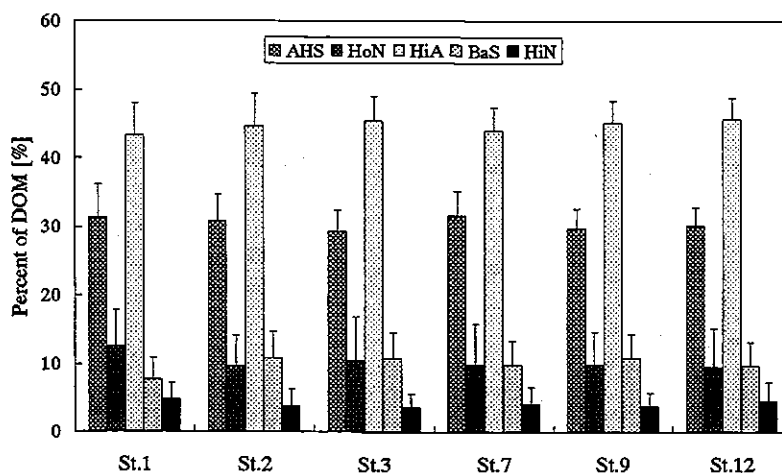


図4 霞ヶ浦湖水サンプルのDOM分画分布. AHS: フミン物質, HoN: 疎水性中性物質, HiA: 親水性酸, BaS: 塩基物質, HiN: 親水性中性物質.

季節変動の振幅は、河川流入ポイントに近く地点で比較的大きく (St.1, St.2, St.7), 湖盆 (St.9, St.12) では小さくなる傾向があった。親水性酸やフミン物質の季節変動も DOM のそれに対応したものであった。親水性酸のほうがフミン物質よりも DOM の変動に良好に一致していた。

[河川水溶存有機物(DOM)の分画分布およびDOMと各画分の動態]

霞ヶ浦に流入する主要4河川(恋瀬川, 桜川, 花室川, 小野川)の2001年4月~2003年3月における河川水DOMの平均濃度は花室川で最も高く($2.62 \text{ mgC}\cdot\text{l}^{-1}$), 次いで小野川($2.19 \text{ mgC}\cdot\text{l}^{-1}$), 桜川(2.03

$\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$), 恋瀬川($1.66 \text{ mgC}\cdot\text{l}^{-1}$)の順序で低下した。霞ヶ浦湖心のDOM濃度($3.20 \text{ mgC}\cdot\text{l}^{-1}$)に比較すると流入河川水のDOM濃度はかなり低いと判断できる。

当該調査期間におけるDOM分画分布の平均値を図6に示す。河川水のDOM分画分布(生分解試験前)は湖水と異なっていた。湖水と同様にフミン物質と親水性酸がDOMとして卓越したが、湖水と比較して、フミン物質の割合が3% (4河川平均で32.9%)ほど高く、一方親水性酸の割合は約5% (同上41.0%)低かった。疎水性中性物質や塩基物質の存在比は湖水とほぼ同じであったが、親水性中性物質では約2%高かった。

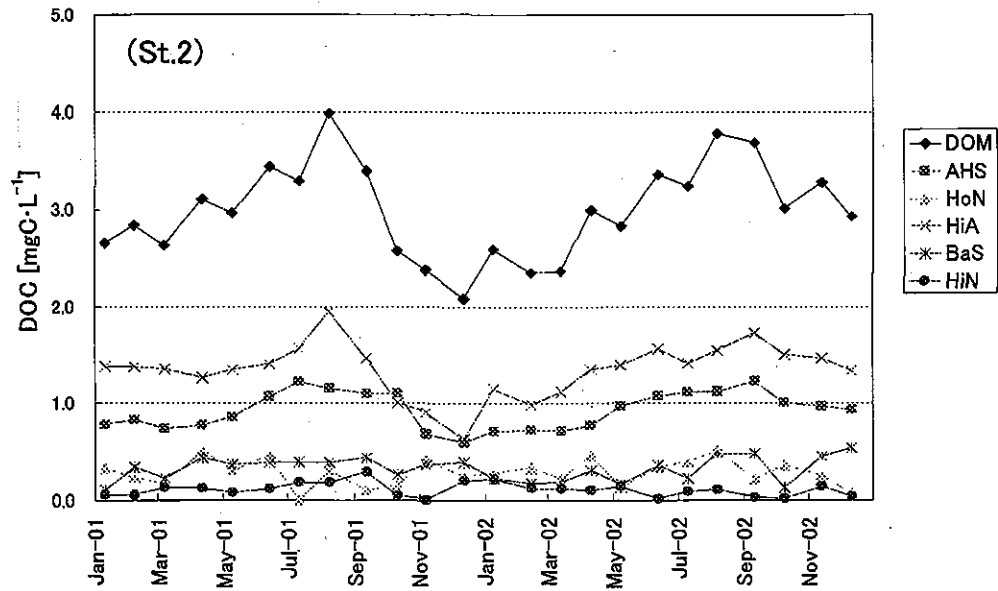
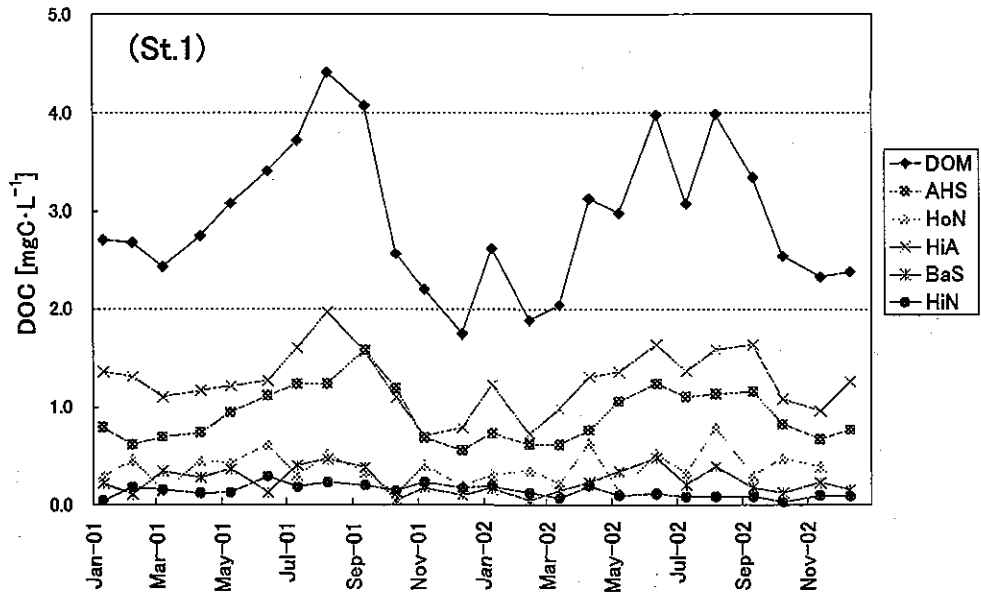


図 5(a) 震ヶ浦湖水におけるの DOM および各画分の動態 (St.1 と St.2).
 AHS: フミン物質, HoN: 疎水性中性物質, HiA: 親水性酸, BaS: 塩基物質, HiN: 親水性中性物質.

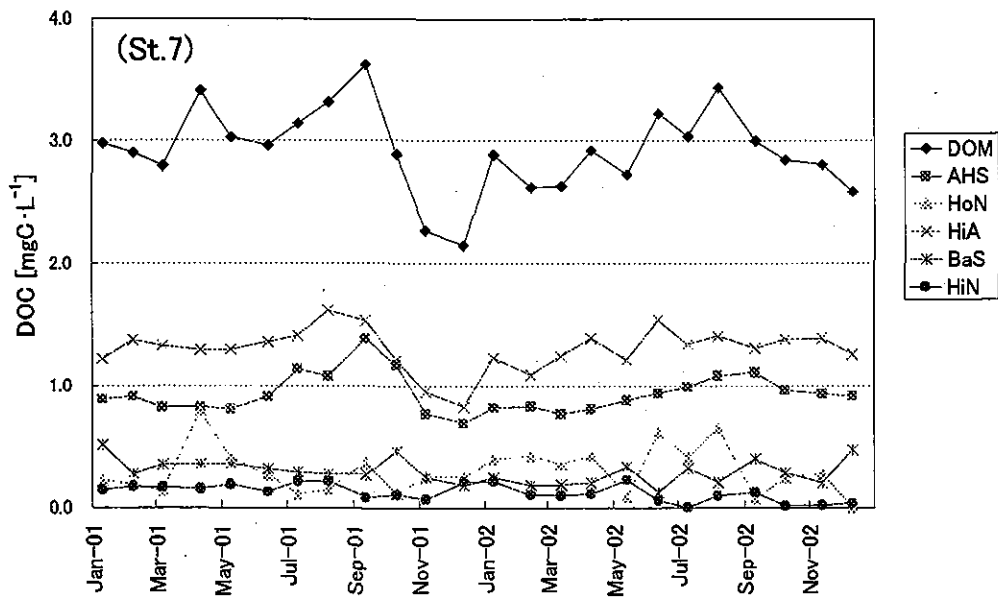
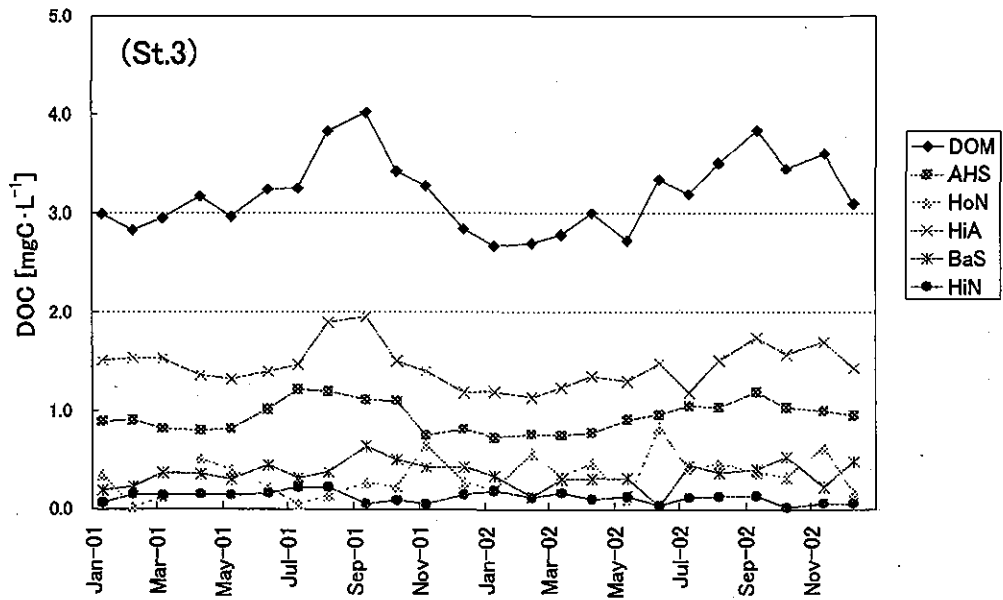


図 5(b) 霞ヶ浦湖水におけるの DOM および各画分の動態 (St.3 と St.7).
 AHS : フミン物質, HoN : 疎水性中性物質, HiA : 親水性酸, BaS : 塩基物質, HiN : 親水性中性物質.

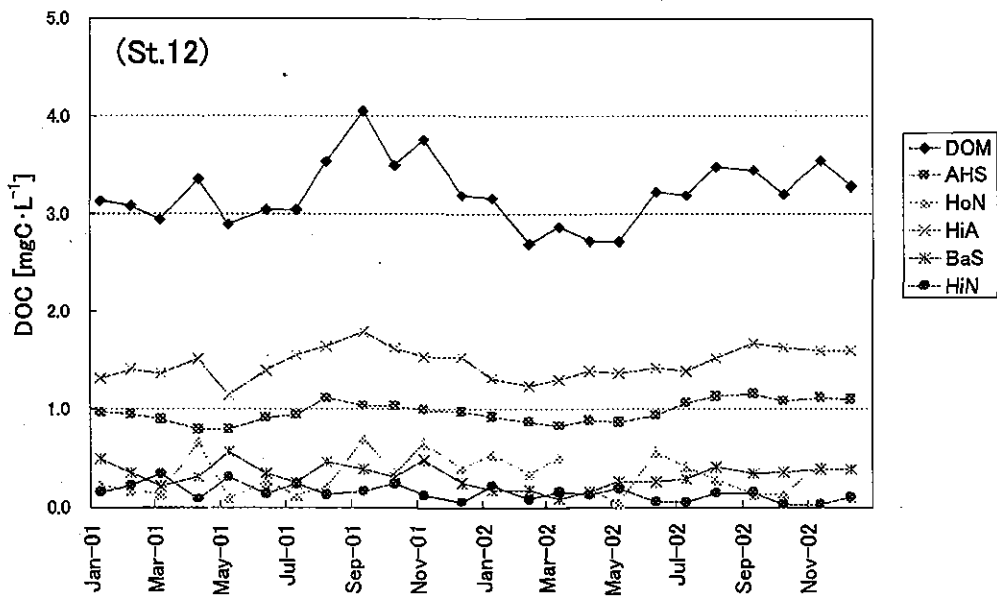
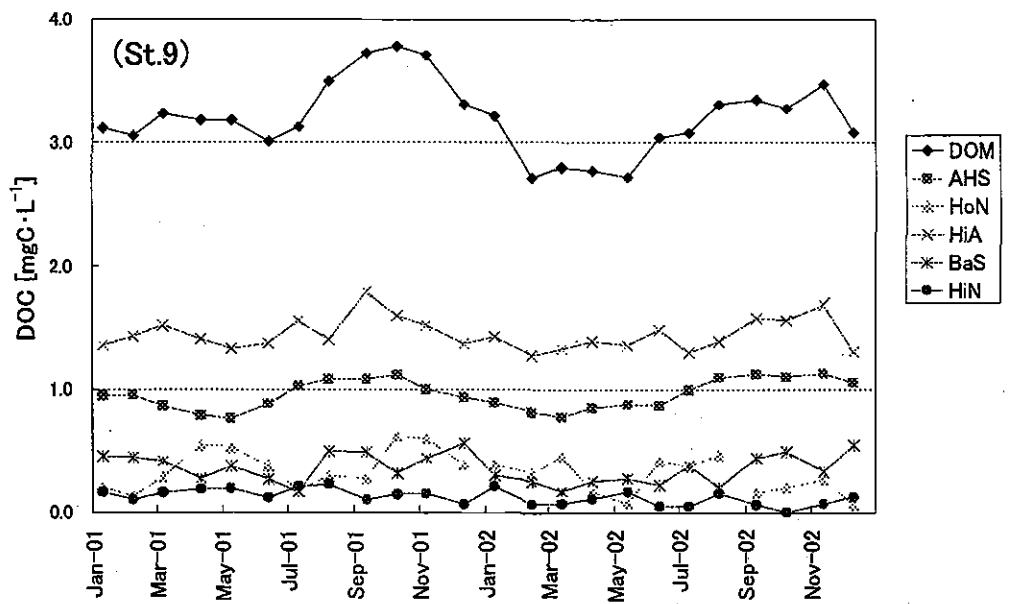


図 5(c) 霞ヶ浦湖水におけるの DOM および各画分の動態 (St.9 と St.12).
 AHS: フミン物質, HoN: 疎水性中性物質, HiA: 親水性酸, BaS: 塩基物質, HiN: 親水性中性物質.

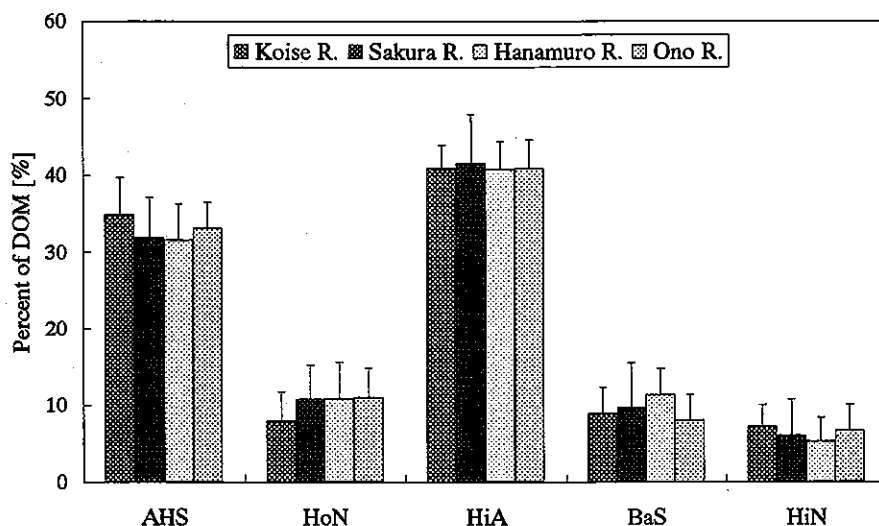


図6 霞ヶ浦流入河川水の DOM 分画分布. AHS: フミン物質, HoN: 疎水性中性物質, HiA: 親水性酸, BaS: 塩基物質, HiN: 親水性中性物質.

河川水 DOM およびその分画成分の動態 (2001年4月~2003年3月) を図7に表す。恋瀬川, 桜川, 小野川はほぼ同季節変動パターンを示した。春季から夏季に濃度が上昇し, その後, 秋季から冬季にかけて急落する傾向が明白に認められた。花室川についても2001年度は同様な傾向があったが, 2002年度で8月に小さなピークは発現したが年度を通じて濃度変化はフラットであった。DOM分画成分の季節変動はDOM濃度に類似していた。湖水のケースとは異なり, フミン物質と親水性酸ともに, その変動はDOMの変動に良好に対応していた。

[湖水・河川水 DOM の分解性と難分解性

DOM分画分布]

霞ヶ浦湖水と流入河川水の分解性を比較したところ, 湖水は河川水に比べてとても難分解性であることが明らかとなった(表2)。湖水DOMの平均分解率は6.5%~17.9%であり, 流入河川水の平均分解率(28.8%~35.0%)よりも顕著に低い値を示した。DOM中の主要成分であるフミン物質と親水性酸についても, 湖水のほうが河川水よりも分解性が低かった。湖水DOM, フミン物質および親水性酸の分解率は湖流方向に(St.1→St.3→St.9→St.12, St.7→St.9→St.12)に低下していった。河川水については河川別の差はそれほど著しくなかったが, 最も汚濁している花室川での分解率が最大値を示した。

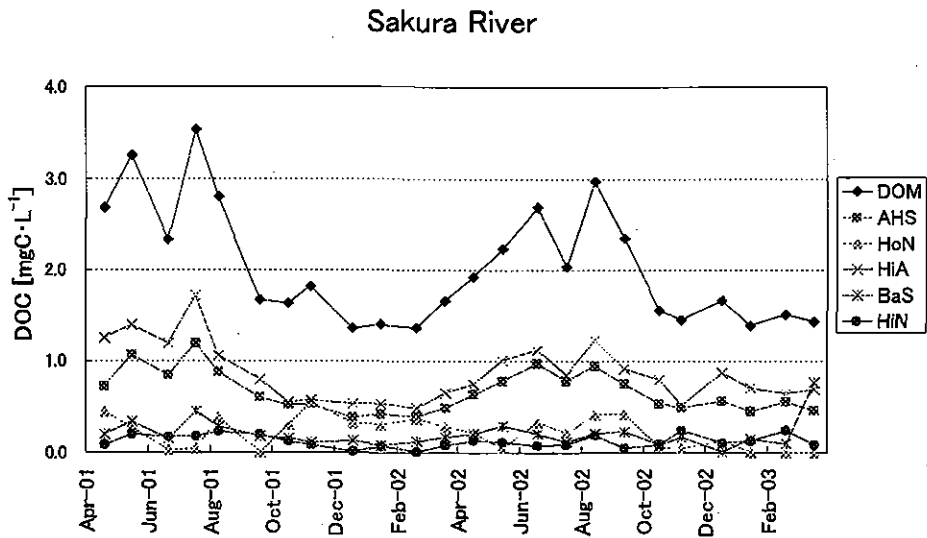
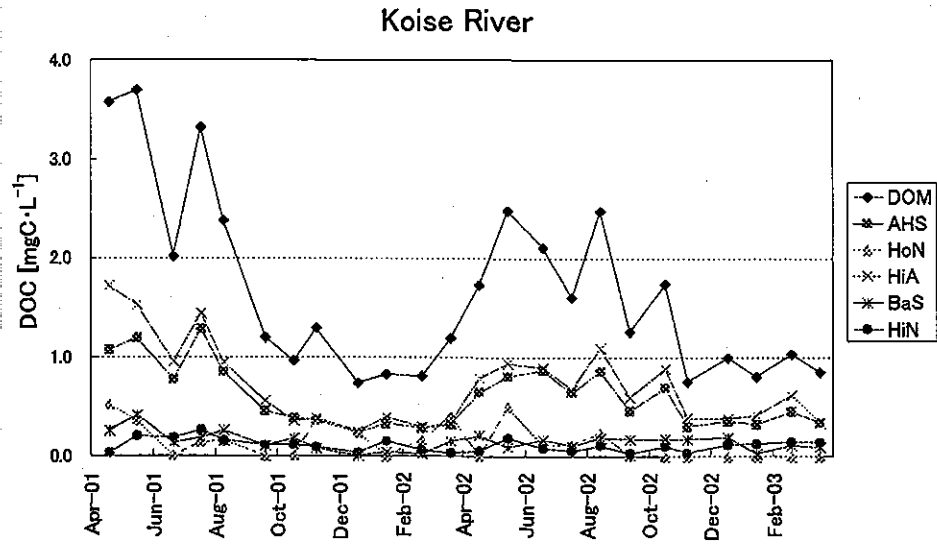
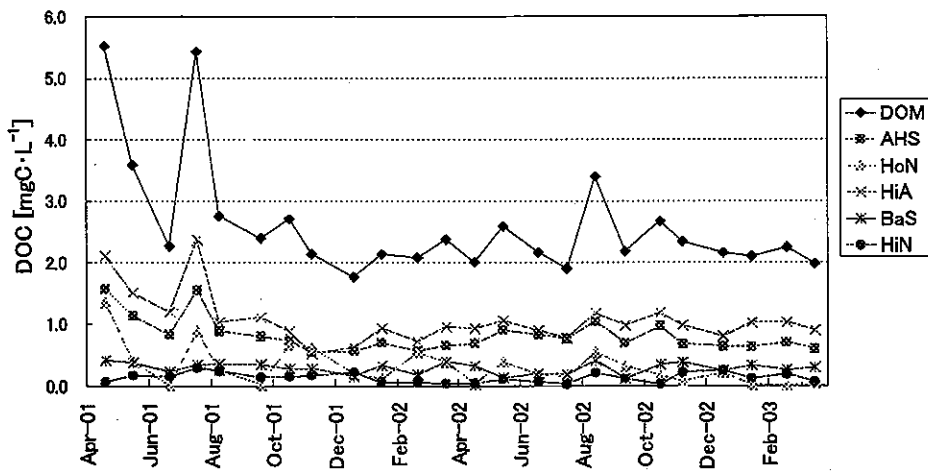


図 7(a) 霞ヶ浦流入河川における DOM および各画分の動態 (恋瀬川と桜川).
 AHS : フミン物質, HoN : 疎水性中性物質, HiA : 親水性酸, BaS : 塩基物質, HiN : 親水性中性物質.

Hanamuro River



Ono River

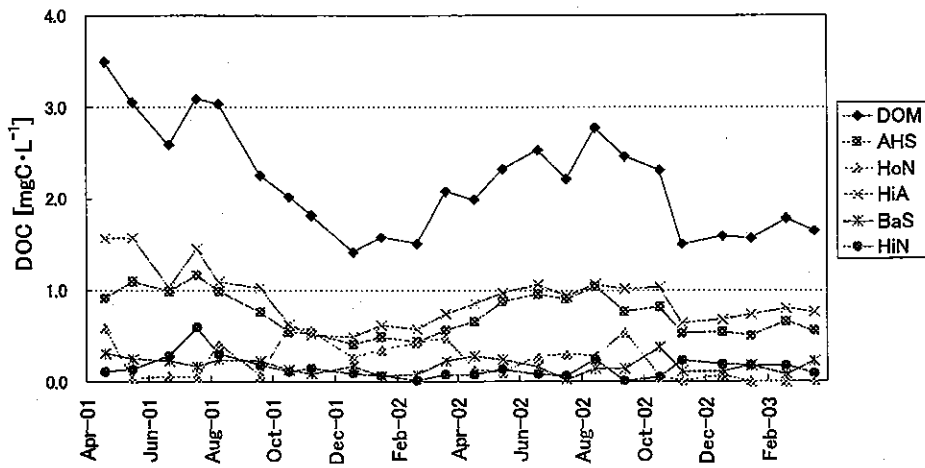


図 7(b) 霞ヶ浦流入河川における DOM および各画分の動態 (花室川と小野川). AHS: フミン物質, HoN: 疎水性中性物質, HiA: 親水性酸, BaS: 塩基物質, HiN: 親水性中性物質.