

D. 結論

霞ヶ浦湖水と主要流入河川水を毎月サンプル採取して DOM 分画手法に供し、DOM およびその各画分（フミン物質、親水性酸等）の濃度、分子量分布、紫外部吸光度、トリハロメタン生成能をモニタリングした。結果として、DOM やその画分の濃度、その分解性やトリハロメタン生成能は、場所的にも季節的にも顕著に変動することが明らかとなった。また、霞ヶ浦を水道原水として利用している浄水処理場では DOM、特に湖水で卓越する親水性 DOM の除去が非常に困難であることがわかった。従って、水道水源としての湖沼の水質を保全するためには、湖沼環境の保全を図るとともに、信頼できる測定法による DOM の存在濃度とその特性を連続的にモニタリングする必要性がとても高いと言える。

以下に本研究の具体的な成果を列記する。

(1) 霞ヶ浦 6 地点全てにおいて湖水の DOM 成分としては有機酸、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。DOM 濃度は湖水の流れ方向に漸増する傾向を示したが、分画分布に顕著な地点間の差は認められなかった。DOM、フミン物質および親水性酸は顕著な季節変動を示した。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。

(2) 霞ヶ浦に流入する主要 4 河川水の DOM 分画分布は湖水のそれと異なってい

た。湖水のケースと同様に、フミン物質と親水性酸が卓越していたが、湖水と比較してフミン物質の割合が高く、一方親水性酸の割合が低かった。流入 4 河川水とも同じ季節変動パターンを示した。DOM および各画分の濃度は、春季から夏季に上昇し、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。

(3) 湖水と河川水で DOM の分解性を比較検討したところ、湖水は河川水に比べて非常に難分解性であることが明らかとなった。湖水 DOM の平均分解率は 6.5%–17.9%、河川水 DOM の平均分解率 28.8%–35.0%よりも顕著に低かった。フミン物質や親水性酸についても湖水のほうが河川水よりも分解率が低かった。DOM、フミン物質、親水性酸の分解率は湖水の流れ方向に低減する傾向があった。河川水についても最も汚濁している花室川での分解率が最大であった。

(4) 湖水と河川水ともに、難分解性 DOM としては有機酸画分（フミン物質+親水性酸）が卓越していた。湖水では生分解後にフミン物質の存在比が微増し親水性酸が微減したが、依然として親水性酸の存在比が最大であった。一方、河川水ではフミン物質の存在比が増大したが、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が親水性酸のそれに匹敵する値となった。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 成分であると言える。

(5) 霞ヶ浦 5 地点における DOM、フミン物

質、親水性酸および難分解性 DOM、フミン物質、親水性酸の動態を評価した。全ての地点において、難分解性 DOM、難分解性フミン物質、難分解性親水性酸の濃度は夏季から秋季にかけて増大する傾向を示した。難分解性フミン物質や親水性酸の季節変化は、河川水が流入する地点に近いほど大きく、湖心や湖尻では小さくなった。DOMの分解トレンドと親水性酸のそれは比較的良好に一致していた。フミン物質は概ね年間を通じて分解率が低く、そのトレンドは DOM や親水性酸とはあまり対応していなかった。難分解性親水性酸の濃度および変動幅はフミン物質よりも顕著に大きい。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。

(6) 霞ヶ浦湖水中の 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。ほとんど全てのサンプルでポリディスペースティ (重量平均分子量/数平均分子量) は 2 以下であり、DOM、フミン物質および親水性画分は比較的に狭い範囲の分子量をもつ分子の集合体であることがわかった。

DOMの重量平均分子量 (以後、平均分子量と記す) は比較的低く、2000年~2002年の3年間の平均値で $783 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - $712 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。フミン物質は DOM よりも分子量が大きく、 $892 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ - $940 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ の値を示した。親水性画分はフミン物質よりも小さく、その分子量は $595 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ から $630 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ に留まった。

(7) 霞ヶ浦 6 地点において、DOM、フミン物質、親水性画分の全地点平均トリハロメタン生成能 (STHMFP, $\mu\text{mol}\cdot\text{mgC}^{-1}$) はほぼ同じ値を示した。恋瀬川が流入する高浜入りに位置する St.1 と St.2 ではフミン物質の STHMFP のほうが親水性画分のそれよりも大きかったが、他の地点では親水性画分の STHMFP のほうが大きな値を示した。DOM の STHMFP は夏季から秋季に増大し秋季から冬季にかけて減少する傾向があった。フミン物質の STHMFP は夏季から秋季にかけての増大が特徴的だったが、親水性画分は季節に関係なく漸増する傾向が認められた。

(8) DOM、フミン物質や親水性画分の STHMFP と平均分子量の間に有意な関係は認められなかった。一方、紫外部吸光度 / DOC (UV/DOC) 比と STHMFP には有意な関係が観察された。特に、親水性画分に関しては採水地点全てで線形関係が有意であることがわかった。

(9) 河川水 DOM の STHMFP は湖水よりも低かった。河川水フミン物質の STHMFP は湖水フミン物質のそれよりも高かったが、河川水親水性画分の STHMFP は湖水とほぼ同じ値を呈した。湖水とは異なり、4 河川全てでフミン物質の STHMFP は親水性画分の STHMFP を上回っていた。

(10) 霞ヶ浦湖水の DOM、フミン物質および親水性画分の存在濃度を考慮したトリハロメタン生成能 (THMFP, $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) を求めた。ところ、親水性画分の THMFP のほうが DOM THMFP は相対的に高浜入り (St.1 で最大) で高くなり、土浦入り (St.7 で最小) で低くなる傾向を示した。フミン物質 THMFP も DOM と同様なトレンドを

示したが、親水性画分 THMFP は湖尻 (St.12)で最大、高浜入り (St.1)で最小となった。

(11) 湖水および河川水ともに、親水性画分 THMFP がフミン物質 THMFP をはるかに上回っていた。従って、霞ヶ浦湖水や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。

(12) 藍藻類 (*Microcystis aeruginosa*, *Anabaena flos-aquae*, *Oscillatoria agardhii*) 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。藍藻類由来 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 は 40%~50% 分解率であったが *O. agardhii* 由来 DOM は 90% 以上分解した。*M. aeruginosa* や *A. flos-aquae* 由来の難分解性 DOM としては親水性酸が卓越していた。

(13) 藍藻類由来フミン物質の STHMFP ($\mu\text{mol}\cdot\text{mgC}^{-1}$) 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、藍藻類由来 DOM と親水性画分の STHMFP はほぼ同じ値であり、藍藻類由来 DOM の STHMFP 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。長期間生分解は藻類由来 DOM の STHMFP を抑制した。*M. aeruginosa* と *A. flos-aquae* 由来 DOM、フミン物質、親水性画分の STHMFP は、生分解後に、明らかに低下する傾向を示した。

(14) 霞ヶ浦を水源とする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、DOM の特性とトリハロメタン生成能を調査した。当該浄水処理場では、DOM は凝集沈殿に顕著に除去されたが (31%)、生物膜処理、砂ろ過、活性炭吸着ではほとんど除去されなかった。THMF ($\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) に関してもその除去のほとんど全ては凝集沈殿によるものであった (45%)。浄水処理の進行に伴い、フミン物質の存在比が低下し親水性酸等の親水性 DOM の存在比が増大することが確認された。浄水処理プロセスによって DOM が親水性化すると示唆された。

E. 参考文献

- Chin Y. P., Aiken G. R., and O'Loughlin E. (1994) Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1853-1858.
- Japan Water Supply Association (JWSA) (1993) *Standard Methods for the Examination of Drinking Water.*
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Thurman E. M. (1985) *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Pub., Dordrecht, The Netherlands.
- Thurman E. M. and Malcolm R. L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15, 463-466.
- 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.
- Wetzel R. G. (1983) *Limnology*, 2nd ed. Saunders, Philadelphia.
- 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.
- 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*. 24, 203-208.
- Imai, A. et al. (2003). Trihalomethanes formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake. *Water Research*. 37, 4284-4294.
- 今井章雄 (2003). 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. *かんぎきょう*. 92, 4-10.
- 今井章雄(2003). 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. *地球環境研究センターニュース*. 14, 11-14.
- 八馬正幸, 福島武彦, 尾崎則篤, 今

井章雄, 松重一夫(2003). 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. *水環境学会誌*. 26, 507-514.

金庸桓, 李淳和, 今井章雄, 松重一夫(2003). 雲門湖水中の溶存有機物の特性. *水環境学会誌*. 26, 861-867.

Choi, S., Imai, A., Matsushige, K., Nagai, T., Kim, Y.H. and Kim, B. (2003). Photoalteration in biodegradability and chemical composition of algae-derived dissolved organic matter. *Korean J. Limnol.* 36, 235-241.

Choi, S., Ueki, M., Imai, A., Kim, B. and Kawabata, Z. (2004). Photoalteration of dissolved organic matter (DOM) released from *Microcystis aeruginosa* in different growth phases: DOM-fraction distribution and biodegradability. *Arch. Hydrobiol.* 159, 271-286.

今井章雄(2004). 水環境におけるフミン物質の特徴と役割. *水環境学会誌*. 27, 76-81.

Nagai, T., Imai, A., Matsushige, K., Yokoi, K. and Fukushima, T. (2004). Voltammetric determination of dissolved iron and its speciation in freshwater.

Limnology, 5, 87-94.

Imai, A. and Matsushige, K. (2004). Characterization of dissolved organic matter in shallow eutrophic Lake Kasumigaura. *Proceedings of 2nd International Workshop on Water Dynamics*, Tohoku University, pp.61-66.

天野耕二, 松本邦治, 今井章雄, 松重一夫(2004). 河川水中の溶存有機物分画データと流域特性の関係. *水環境学会誌*. 27, 659-664.

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.

濱田洋平, 今井章雄, 松重一夫(2003). 霞ヶ浦湖水中の溶存有機物の安定同位体比. 日本陸水学会第68回大会, 岡山市, 9月.

篠原梓, 今井章雄, 松重一夫(2004). 霞ヶ浦湖水中の糖類組成の評価. 第38回日本水環境学会年会, 札幌市, 3月.

篠原梓, 今井章雄, 松重一夫, 小松一弘(2005). 霞ヶ浦湖水及び藻類由来有機物における糖類組成の評価. 第 39 回日本水環境学会年会, 千葉市, 3月.

松重一夫, 今井章雄, 小松一弘(2005). 霞ヶ浦長期モニタリングにおける水質変動. 第 39 回日本水環境学会年会, 千葉市, 3月.

今井章雄, 松重一夫, 天野邦彦, 小松一弘(2005). 霞ヶ浦間隙水中の溶存有機物の特性. 第 39 回日本水環境学会年会, 千葉市, 3月.

富岡典子, 田中祐子, 松重一夫, 今井章雄(2005). 霞ヶ浦底泥における有機汚濁物質変換プロセスに関する研究. 第 39 回日本水環境学会年会, 千葉市, 3月.

3. 招待講演

今井章雄(2003a).「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.

今井章雄(2003b).「霞ヶ浦における難分解性溶存有機物の発生源原因と影響評価」 下水道政策研究セミナー, 国土交通省都市・地域整備局下水道部, (社)日本下水道協会共催, 国土交通省都市・地域整備局下水道部長室,

2003. 7. 9.

今井章雄(2004a).「湖沼における溶存有機物(DOM)の特性と影響」 筑波大学サマースクール土・水・生命環境とコロイド界面現象, 筑波大学, つくば市, 2004.8.16.

Imai, A.(2004b). “Characterization of dissolved organic matter in shallow eutrophic Lake Kasumigaura”, The 2nd International Workshop: Water dynamics, Sendai International Center, Sendai, Japan, November 11-12, 2004.

今井章雄(2005a).「霞ヶ浦における溶存有機物の特性・動態および影響」 平成 16 年度霞ヶ浦浄化技術研究会, つくば国際会議場エポカル, つくば市, 2005.1.25.

今井章雄(2005b).「湖沼における新たな問題—難分解性溶存有機物」 独立行政法人水資源機構 環境学習会, 水資源機構 (ランドアクシスタワー), さいたま市, 2005.3.2.

今井章雄(2005c).「湖沼における水環境の再生を目指して—溶存有機物の特性と影響の評価」 滋賀県立大学環境科学部セミナー, 滋賀県立大学, 彦根市, 2005.3.4.

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

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	37	4284-4294	2003
今井章雄	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	かんぎきょう	92(7)	4-10	2003
今井章雄	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	地球環境研究センターニュース	14(7)	11-14	2003
八馬正幸, 福島武彦, 尾崎則篤, 今井章雄, 松重一夫	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.	水環境学会誌	26(8)	507-514	2003
Choi, S., Imai, A., Matsushige, K., Nagai, T., Kim, Y. H. and Kim, B.	Photoalteration in biodegradability and chemical compositions of algae-derived dissolved organic matter	Korean J. Lim.	36(3)	235-241	2003
金庸桓, 李淳和, 今井章雄, 松重一夫	雲門湖水中の溶存有機物の特性	水環境学会誌	26(12)	861-867	2003

Choi, S., Ueki, M., Imai, A., Kim, B. and Kawabata, Z.	Photoalteration of dissolved organic matter (DOM) released from <i>Microcystis aeruginosa</i> in different growth phases: DOM-fraction distribution and biodegradability”	Arch. Hydrobiol.	159(2)	271-286	2004
今井章雄	水環境におけるフミン物質の特徴と役割	水環境学会誌	27(2)	76-81	2004
Nagai, T., Imai, A., Matsushige, K., Yokoi, K. and Fukushima, T.	Voltammetric determination of dissolved iron and its speciation in freshwater	Limnology	5	87-94	2004
Imai, A. and Matsushige, K.	Characterization of dissolved organic matter in shallow eutrophic Lake Kasumigaura	Proceedings of the 2nd International Workshop on Water Dynamics		61-66	2004
天野耕二, 松本邦治, 今井章雄	河川水中の溶存有機物分画データと流域特性の関係	水環境学会誌	27(10)	659	664

研究成果の刊行物・別刷

湖沼における
難分解性溶存有機物の蓄積

今井 章雄

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。本小論では、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、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、また、どのような対策が必要か等について記述する。

(a) 難分解性溶存有機物が最初に注目されたのは?

湖沼における難分解性DOMが最初に注目されたのは1980年代後半、わが国最大の湖、琵琶湖の北湖においてである¹⁾。琵琶湖北湖における生物化学的酸素要求量(BOD, biochemical oxygen demand)と化学的酸素要求量(COD, chemical oxygen demand)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、難分解

性DOMが徐々に蓄積していると言える。植物プランクトンの量を示すクロロフィル-aは増加しておらず、また長年にわたる発生源対策により湖沼流域から入ってくる有機汚濁物量も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質汚濁現象が起きている。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

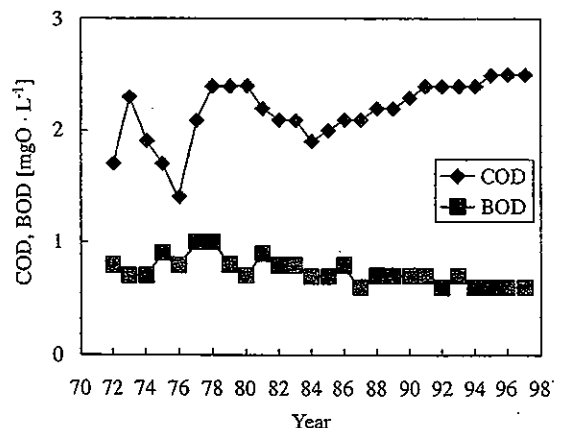


図1 琵琶湖北湖における化学的酸素要求量(COD)と生物化学的酸素要求量(BOD)の経年変化。

Accumulation of recalcitrant dissolved organic matter in lakewater
Akio Imai / National Institute for Environmental Studies (国立環境研究所)

Keywords: recalcitrant dissolved organic matter, lake, DOM fractionation, aquatic humic substances, hydrophilic acids, trihalomethane formation potential

の違いにも関係なく、溶存態 COD が漸増している訳である。それも、顕著な濃度上昇は同一季節に起きている。この漸増する溶存態 COD、すなわち難分解性 DOM の原因が人間活動に由来したものであると推論しても、あながち穿った見方とは言えないだろう。

(c) 難分解性 DOM の漸増によって起こる環境問題
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) 環境基準達成の困難：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難しいものとする。(2) 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) 湖沼生態系への影響：DOM は湖沼の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 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) 有害化学物質の可溶化：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いる。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) 水道水源水としての問題：水道水源としての湖沼に着目すると、DOM は浄水処理過程の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とみなせる。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 分画分布特性

現時点で、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、天然水中の DOM に関しては過去 20 年間に渡り精力的に研究が行われてきたにもかかわらず、依然としてその中味が不明瞭なためである。このような状況では、研究の第 1 歩は DOM の特性把握にならざるを得ない。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。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。湖水中の難分解性 DOM を分画する際に、分離・分画の基礎となる参照物質として適切なものと言える。

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おく、DOM 分画手法を開発した(図 2)²⁾。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, dissolved organic carbon], 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。

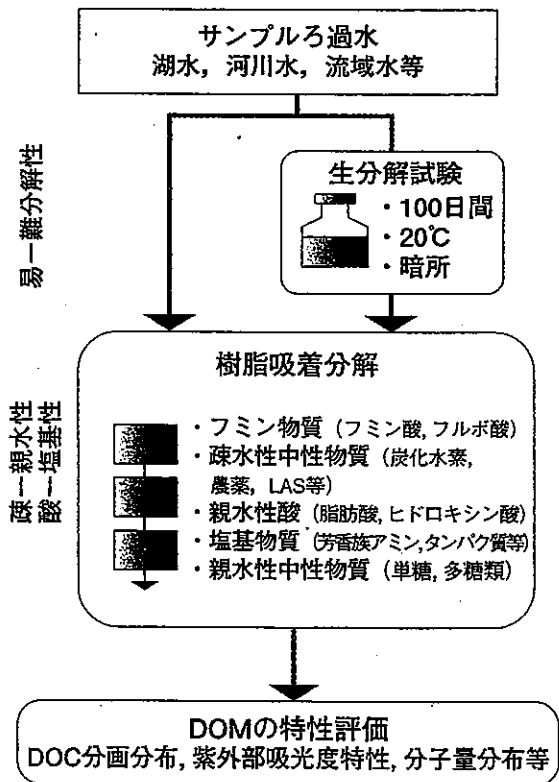


図 2 溶存有機物(DOM)分画手法の概要。

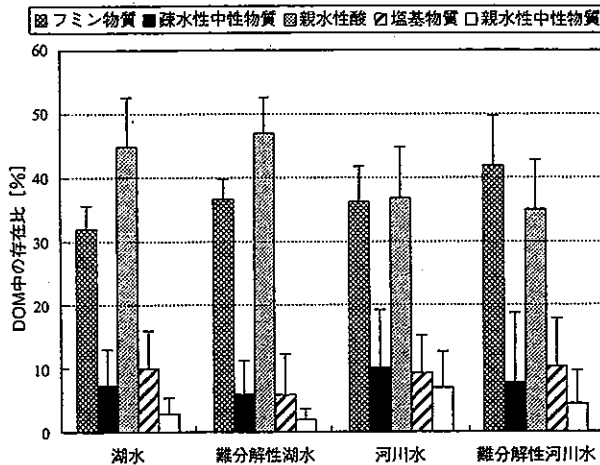


図3 霞ヶ浦湖水および流入河川水の溶存有機物(DOM)分画分布。

このDOM分画手法を、わが国で2番目に大きな湖で、典型的な富栄養湖である霞ヶ浦の湖水および流入河川水に適用した。得られたDOM分画分布を図3に示す³⁾。霞ヶ浦湖水ではDOM成分としては有機酸、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。この関係は琵琶湖北湖や諏訪湖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、森林溪流水、生活雑排水、下水処理水、アオコを形成するラン藻類の培養後ろ液等)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。

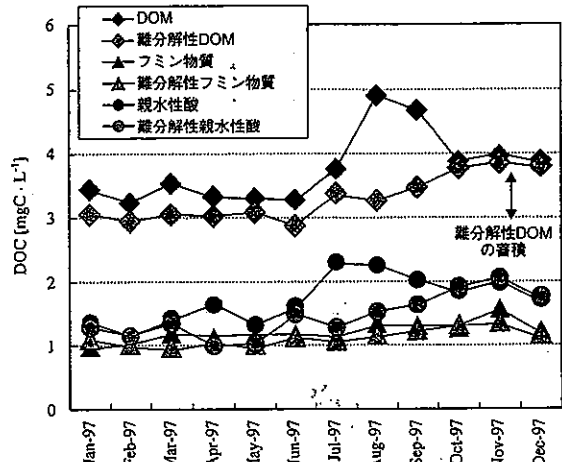


図4 霞ヶ浦湖心における溶存有機物(DOM)、フミン物質、親水性酸および難分解性DOM、フミン物質、親水性酸の動態(1997年)。

また、DOM分画分布データおよび紫外外部吸光度:DOC(UV:DOC)比データを用いて段階的2分割という手法でサンプルの類別化を行ったところ、霞ヶ浦湖水と下水処理水を有意に分割することができなかった。これは先のクラスター解析の結果と一致する。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

霞ヶ浦湖水における1997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4に表す。DOMと親水性酸の分解率は夏期に最大となるが、冬期には極めて低い値を示した。夏期の大きな分解率は、この期間に植物プランクトン由来で易分解性の親水性酸が生産されたことを示している。フミン物質は1年を通じて極め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。単純にみると、1997年には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上昇した。したがって、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、特に秋から冬にかけて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河川水由来のDOM負荷は年間を通して最も低くなる。冬季に難分解性DOMが最大になる現象は、少なくとも河川水由来DOMによって引き起こされたものではないと言える。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 $50,000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ であり、夏から冬の河川水量の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。つまり、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。

ここで興味深いのは、琵琶湖、霞ヶ浦、十和田湖等でCOD濃度が漸増する要因として、冬季にCOD濃度が例年通りに減少しないことが挙げられていることである。つまり、霞ヶ浦における1997年の難分解性DOM濃度の冬季における蓄積は、いわゆるCODの漸増現象と整合する。

3. 難分解性溶存有機物の及ぼす影響

(a) 水道水源として湖沼水質(トリハロメタン生成能)

湖沼を水道水源として捉えると、DOMは浄水処理過程で生成されるトリハロメタン等の前駆物質であるため、湖水中のDOMおよび難分解性DOM濃度の上昇は水道水源保全の観点からとても由々しき問題と言える。

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年代初めにかけて盛んに行われた。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溶存態フミン物質の分離・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。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。実際に、トリハロメタン生成に関する研究において、湖沼・河川水からフミン物質を分離・抽出し、フミン物質のトリハロメタン生成能を測定したとする報告例は皆無である。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。

図5に、霞ヶ浦浄水処理場の取水地点に近いポイ

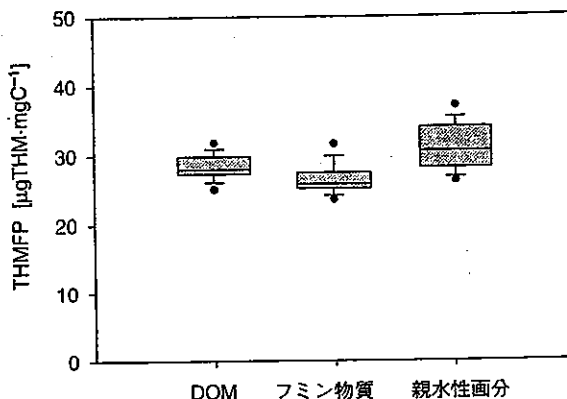


図5 霞ヶ浦湖水中の溶存有機物(DOM)、フミン物質、親水性画分のトリハロメタン生成能(THMFP)。親水性画分=親水性酸+塩基物質+親水性中性物質。THMFP = $\text{CHCl}_3 + \text{CHCl}_2\text{Br} + \text{CHClBr}_2 + \text{CHBr}_3$ 。

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, trihalomethane formation potential = $[\text{CHCl}_3] + [\text{CHCl}_2\text{Br}] + [\text{CHClBr}_2] + [\text{CHBr}_3]$)の測定結果を示す²⁾。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 $\mu\text{gTHM} \cdot \text{mgC}^{-1}$ 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($P < 0.01$)。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。さらに、DOMおよび難分解性DOMの濃度上昇には、フミン物質よりも非フミン物質である親水性酸の寄与が大きいことを考えると、湖沼で観察されている難分解性DOMの漸増現象は、水道水源水としての湖水のトリハロメタン生成能に係わる健康リスクの増大に直接的に関与すると推察される。

(b) 植物プランクトン種組成

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。

典型的な難分解性DOMであるフミン物質は金属イオンと安定した錯体を形成し、一般的に鉄に対する錯化能は大きい。フミン物質の植物プランクトン

増殖に及ぼす影響については、増殖を促進したとするものと増殖を抑制したとするもの、相反する報告がなされている。いずれにせよ、フミン物質の存在は植物プランクトンの増殖に大きな影響を及ぼさざらうと推察される。

DOM 分画実験の結果等を見ると、霞ヶ浦における難分解性 DOM 濃度の上昇は、フミン物質ではなく、主に難分解性親水性酸によるものと示唆される。ただ、霞ヶ浦の場合、フミン物質濃度が他の湖沼に比べてかなり高い。富栄養湖である霞ヶ浦のフミン物質濃度が $0.97 \sim 1.57 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ なのに対して、中栄養湖の琵琶湖北湖で $0.37 \sim 0.41 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 、アオコが毎夏発生する諏訪湖で $0.5 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ 程度である。したがって、霞ヶ浦における高いフミン物質濃度は、鉄との錯化反応を介して、ラン藻類の増殖や種組成に大きな影響を及ぼすと推測される。

この仮説を検証するために、藻類増殖用培地 (CB 培地) に霞ヶ浦から分離・精製したフミン物質を添加してラン藻の増殖実験を行った。供試ラン藻類としては霞ヶ浦湖水より分離されたアオコを形成するラン藻類 *Microcystis aeruginosa* を用いた。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 (図 6)。⁴⁾ 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 $2 \text{ mgDW} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$)。化学平衡モデル (MINEQL) を用いた計算によれば、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推察された。

富栄養湖である霞ヶ浦では、*Microcystis* 属 (そのほとんどは *Microcystis aeruginosa*) による異常増殖 (アオコ) が 1986 年まで毎年観察されていた。しかし、翌 1987 年を境として *Microcystis* によるアオコは突然姿を消した。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。湖内の窒素とリンの比 (N/P 比) が高くなり、窒素制限からリン制限に変わったため *Microcystis* から糸状ラン藻類へ優占種が遷移したという説が提唱された。しかし、現在、湖水の N/P 比はリン濃度の上昇に伴い 1987 年以前の N/P 比に近い値になっているが、*Microcystis* は優占種に戻っておらず、なぜ優占ラン藻類の種組成が変化したか明白にわかっていない。

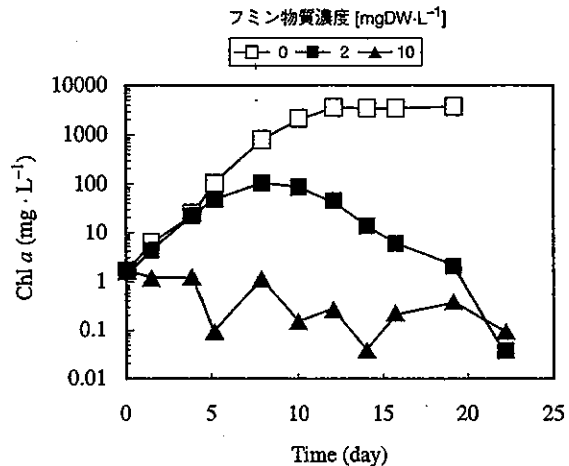


図 6 フミン物質の *Microcystis aeruginosa* の増殖に及ぼす影響。
 添加フミン物質はフルボ酸; 溶存 Fe 濃度: $10^{-5.56} \text{ M}$; DW: 乾燥重量; フルボ酸の有機炭素含量: 54.0%。

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する。ただし、1986 年以前のフミン物質濃度や溶存鉄濃度に関するデータがなく、フミン物質濃度が上昇したため *Microcystis* が減少したとは明言できない。

4. 有機汚濁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。わ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) 河川の基準項目である BOD と異なる、(2) 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、(3) 希釈の程度により分析結果が異なる、(4) 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⁵⁾。すなわち、CODMn は加算性がない ($1 + 1 \neq 2$)。この理由により、欧米では重クロム酸カリウム法による COD (CODCr) が標準的で国際規格に採用されている。つまり、厳密な意味では、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 (1+1=2) を導入すべきである。CODCr はそもそも有害物質である 6 価クロムを使用するためわが国で採用されなかった経緯を持つ指標である。したがって、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 (TOC, total organic carbon 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 対策につ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。清水の舞台から飛び降りる気持ちで、指標の見直しをする時は、来た! ちなみに COD を反対から読めば DOC (溶存有機炭素) となる。見方を変えれば指標変更も簡単なことかもしれない。

引用文献

- 1) 今井章雄・福島武彦・松重一夫・井上隆信・石橋敏昌: 琵琶湖湖水および流入河川水中の溶存有機物の分画, 陸水学雑誌, 59: 53-68, 1998.
- 2) 今井章雄・松重一夫: 湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究, 国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001, 国立環境研究所, つくば, 2001, pp.1-38.
- 3) Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K. and K. Y. Hwan: Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers and organic matter sources, *Water Research*, 35: 41019-4028, 2001.
- 4) Imai, A., Fukushima, T. and K. Matsushige.: Effects of iron limitation and aquatic humic substances on the growth of *Microcystis aeruginosa*, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 56: 1929-1937, 1999.
- 5) 福島武彦・相崎守弘・松重一夫・今井章雄: 湖沼の有機物指標, 水環境学会誌, 20: 238-245, 1998.

Abstract: A steady accumulation in recalcitrant dissolved organic matter (DOM) has been observed in several lakes in Japan, even though extensive measures have been implemented in order to reduce organic pollutant loadings from their catchment areas. This phenomenon is apparently new and has not been given any previous consideration. Characteristics of recalcitrant DOM in a shallow eutrophic lake were evaluated using a DOM macro-fractionation method, by which DOM was fractionated into five classes: aquatic humic substances, hydrophobic neutrals, hydrophilic acids, hydrophilic neutrals and bases (= hydrophilic bases). DOM-fraction distribution patterns were found significantly different between the lake and its inflowing rivers.



Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake

Akio Imai*, Kazuo Matsushige, Takashi Nagai

National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053, Japan

Received 26 November 2002; received in revised form 25 March 2003; accepted 3 May 2003

Abstract

Dissolved organic matter (DOM) in water samples from the shallow eutrophic Lake Kasumigaura, the second largest lake in Japan, was fractionated and characterized by using resin adsorbents into 5 classes: aquatic humic substances (AHS), hydrophobic neutrals, hydrophilic acids (HiA), bases (BaS) and hydrophilic neutrals (HiN). Subsequently, the trihalomethane formation potential (THMFP), ultraviolet absorbance to dissolved organic carbon (UV:DOC) ratio, and molecular size distribution of the DOM, AHS and hydrophilic fractions (HiF) (HiF = HiA + BaS + HiN) were examined. The THMFP of HiF, normalized on a DOC basis, was found to be comparable to that of AHS ($0.176 \mu\text{mol THM mg C}^{-1}$ vs. $0.195 \mu\text{mol THM mg C}^{-1}$, respectively). The importance of HiF over AHS as a THM precursor became more pronounced when THMFP was evaluated in terms of concentration. In this case, the THMFP of HiF was much greater than that of AHS ($0.374 \mu\text{mol THM l}^{-1}$ vs. $0.229 \mu\text{mol THM l}^{-1}$, respectively). Molecular size distributions all exhibited a narrow size range and relatively low molecular weights. The weight-averaged molecular weights of DOM, AHS and HiF were 780, 957 and 606 gmol^{-1} , respectively.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Trihalomethane formation potential; Lake water; DOM; Aquatic humic substances; Hydrophilic fractions; Molecular weight

1. Introduction

Organic matter plays a vital role in the geochemical and ecological processes of aquatic systems [1,2]. Furthermore, dissolved organic matter (DOM) has become increasingly important with regard to water supplies, because it reacts with chlorine during the disinfection process in drinking water treatment and produces disinfection by-products such as trihalomethanes (THMs). The formation of THMs is of much concern because of their carcinogenic effects on humans [3,4]. THMs in drinking water constitute a potential health risk.

Various organic molecules common in the DOM of surface waters act as precursor materials that form THMs during chlorination. Aquatic humic substances (AHS), comprising fulvic and humic acids, are the most common precursors of THMs [5]. Accounting for about half of the DOM in natural water supplies, AHS are straw-colored, polyelectrolytic, refractory, non-volatile hydrophobic organic acids [2]. Numerous laboratory studies have demonstrated that chlorination of AHS, or of model compounds that are components of AHS material, yields the same THMs as those observed in finished drinking water, strongly suggesting that AHS are the major THM precursor in natural water supplies. However, Owen et al. [6] reported that the reactivity of the non-humic (hydrophilic) fraction of DOM with chlorine was comparable to that of the hydrophobic fraction (AHS and hydrophobic-neutral DOM) when THM formation was normalized on a dissolved organic

*Corresponding author. Tel.: +81-298-50-2405; fax: +81-298-50-2570.

E-mail address: aimai@nies.go.jp (A. Imai).

carbon (DOC) basis. Furthermore, a recent study on the THM formation potential of AHS showed that AHS may not account for all the THM formation potential of water samples [5]. These findings point to a high possibility that hydrophilic DOM can be a significant THM precursor as well.

Imai et al. [7], modifying the DOM fractionation method developed by Leenheer [8], fractionated DOM in the waters of Lake Biwa, the largest lake in Japan, into 6 classes: hydrophobic acids (equivalent to AHS), neutrals, and bases (BaS); and hydrophilic acids (HiA), BaS, and neutrals. They found that HiA predominated heavily over AHS in the lake water, accounting for 48% of the DOM as DOC vs. 25% for AHS. Imai et al. [9] also found that at the center of the shallow eutrophic Lake Kasumigaura, the second largest lake in Japan, just as at Lake Biwa, HiA were present in a greater concentration as DOC than were AHS (40% vs. 32%). Thus, the question arose as to whether or not non-humic (hydrophilic) DOM such as HiA is a more important THM precursor than AHS when lake water is used as a drinking water supply. This question is worth asking, because in lake water HiA are likely to be dominant over AHS in terms of DOC concentration. Undoubtedly, more work is needed to characterize the non-humic or hydrophilic components of DOM in lake water and their ability to act as THM precursors.

This paper describes determinative comparisons of trihalomethane formation potential (THMFP) between AHS and non-humic (hydrophilic) DOM in a eutrophic lake, Lake Kasumigaura, which is utilized as a drinking water supply. The objectives of this study were (1) to apply a DOM fractionation method to the lake-water samples and evaluate DOM-fraction distribution, ultra-violet-absorption, and molecular size distribution, and (2) to determine the comparative significance of AHS and hydrophilic fractions (HiF) of DOM as THM precursors by measuring their THMFP at a constant precursor concentration, and (3) to examine the relationships between their THMFP and physico-chemical characteristics.

2. Materials and methods

2.1. Collection of water samples

Lake Kasumigaura, the second largest lake in Japan, is located in the eastern part of the Kanto Plain, 50 km northeast of Tokyo. More than 900,000 people live in the lake's watershed (1577 km²). Land use in the watershed is 30% forest, 25% paddy field, 25% plowed field, 10% residential, and 10% other. The lake basin is smooth and shallow, with a surface area of 171 km², a mean depth of 4.0 m, and a maximum depth of 7.3 m. Because of its extremely high loads of organic matter

and nutrients, this lake is well known for eutrophication, with mean concentrations of chlorophyll-*a*, phosphorus, and nitrogen of 61, 103, and 1.00 mg l⁻¹, respectively, measured at the center of the lake from January 1997 to December 1997 [10]. Lake Kasumigaura is the source of raw drinking water supply for about 660,000 people. A water treatment plant has been installed near the shoreline of the lake, producing about 28 × 10⁴ m³ d⁻¹ of finished drinking water.

We have been conducting numerous basic studies on Lake Kasumigaura over a period of nearly 20 yr [10]. Several sampling points have been fixed for the purpose of the monitoring. In this study, water samples were collected monthly from January 1997 to December 1997 from one monitoring site near the intake of the water treatment plant (36°03'43"N, 140°14'11"E) in a 1-l glass bottle with a 2-m column sampler. The samples were immediately cooled in an ice cooler and brought back to our laboratory. The water was then filtered through a precombusted (450°C for 4 h) Whatman GF/F filter (Whatman Japan Ltd., Tokyo, Japan, nominal pore size 0.7 μm). The filtrate was usually kept at 3°C in a precombusted glass bottle until analysis.

2.2. DOM fractionation

Sample filtrates were fractionated into 5 fractions: AHS, hydrophobic neutrals (HoN), HiA, BaS, and hydrophilic neutrals (HiN), based on their adsorption on a series of macroporous resin adsorbents [7–9]. Non-ionic Amberlite XAD-8 resin (20–60 mesh, Sigma Chemical Co., St. Louis, USA), strong cation-exchange resin (Bio-Rad AG-MP-50, 50–100 mesh, Nippon Bio-Rad Lab. KK, Tokyo, Japan), and strong anion-exchange resin (Bio-Rad AG-MP-1, 50–100 mesh) were used.

The XAD-resin was cleaned and conditioned as described by Thurman and Malcolm [11]. Three milliliters (wet volume) of the XAD-8 resin was packed into a glass column and rinsed 3 times, alternating 0.1 M NaOH with 0.1 M HCl each time, just before application of the sample. A blank sample was collected from the final rinse with 0.1 M HCl (B1). Both the AG-MP-50 (hydrogen form) and AG-MP-1 (chloride form) were Soxhlet-extracted with methanol for 24 h. AG-MP-1 was then converted into its free-base form with 1 M NaOH and rinsed with Milli-Q water (Milli-Q SP. TOC, Nihon Millipore Ltd., Tokyo, Japan). Glass columns containing 6 ml (wet volume) of the cation resin and 12 ml (wet volume) of the anion resin were connected in series and conditioned by pumping about 1 l Milli-Q water through the resins. Blank samples were collected from each column after pumping 1–2 bed volumes of 0.01 M HCl solution just before and after application of the samples.

A flow schematic of the DOM fractionation procedure is shown in Fig. 1. Details of the DOM fractionation

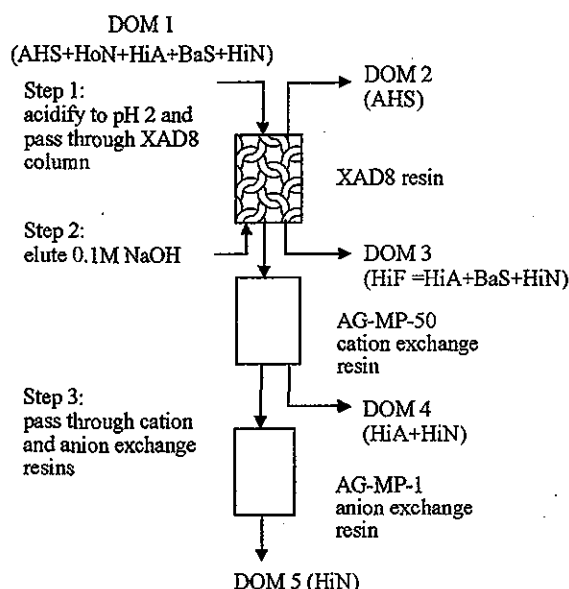


Fig. 1. Schematic diagram of the procedure for DOM fractionation. DOM fractions are AHS, HoN, HiA, BaS and HiN. The word hydrophilic fractions stands for HiF, which comprise HiA, BaS and HiN.

procedure can be found elsewhere [9]. DOM fractionation was done in duplicate for each sample. After fractionation, dissolved organic carbon (DOC) and ultraviolet absorbance (UV) were measured for DOM fractions 1–5 and for the blank samples. Each DOM fraction was calculated as follows:

$$\text{AHS} = \text{DOM2} \times (\text{elutant volume}) / (\text{sample volume}) \quad (1)$$

$$\text{HoN} = \text{DOM1} - \text{AHS} - (\text{DOM3} - \text{B1}) \quad (2)$$

$$\text{BaS} = (\text{DOM3} - \text{B1}) - (\text{DOM4} - \text{B2}) \quad (3)$$

$$\text{HiA} = (\text{DOM4} - \text{B2}) - (\text{DOM5} - \text{B3}) \quad (4)$$

$$\text{HiN} = \text{DOM5} - \text{B3} \quad (5)$$

The blank DOC from the XAD-8 column during 0.1 M NaOH elution contained less than 0.7 mg C l^{-1} ; its contribution to AHS would have been no more than 0.03 mg C l^{-1} . Thus, the blank DOC contribution to AHS was neglected. The blank UV contributions were neglected because the UV absorbance of the blank samples, B1, B2, and B3, was found to be $1\text{--}2 \times 10^{-3} \text{ abs cm}^{-1}$, almost equal to that of Milli-Q water. The relative errors of the duplicated measurements for AHS, HoN, HiA, BaS, and HiN in the DOM fractionation ($(\text{measurement} - \text{average}) / \text{average}$) were 4.4%, 26.8%, 4.1%, 20.3%, and 22.1%, respectively.

After DOC and UV measurements, the remaining AHS samples were desalted by being passed through the

hydrogen-saturated cation exchange column, and then freeze-dried.

2.3. Trihalomethane formation potential determination

Sample filtrates, AHS and the HiF (HiF, equivalent to DOM3 in Fig. 1) were diluted with Milli-Q water to produce a DOC concentration of 1 mg C l^{-1} before chlorination. Because each of the samples had the same DOC concentration, differences in reactivity with chlorine could be attributed to differences in the structural character of the samples. Freeze-dried AHS samples were reconstructed in Milli-Q water. The HiF samples, the pH of which remained at 2 after the DOM fractionation, were adjusted to about pH 7 with NaOH.

THMFP was measured according to the Standard Methods for the Examination of Drinking Water [12]. Samples were adjusted to pH 7 with phosphate buffer. Double-distilled sodium hypochlorite solution was added at a dose that produced a free chlorine concentration of $1\text{--}2 \text{ mg l}^{-1}$ as Cl_2 after a reaction time of 24 h at 20°C . Reactions were performed in headspace-free containers (either 42 ml or 16 ml) and in the absence of light. Following the 24-h reaction period, free chlorine concentrations were determined by the *o*-trizine (OT) method. Excess chlorine was quenched with anhydrous sodium sulfite, and then concentrations of trihalomethanes were determined by the headspace method using gas-chromatography/mass-spectrometry (Hewlett Packard 6890/Hewlett Packard 5973, Yokogawa Analytical Systems Inc., Tokyo, Japan) equipped with a headspace autosampler (Hewlett Packard 7694). Analytical precision was typically less than $\pm 2\%$.

2.4. Molecular size distribution analysis

High-pressure size exclusion chromatography (HPSEC) was performed at room temperature with a Hitachi L-6200 pump (Hitachi Ltd., Tokyo, Japan), a Hitachi L-4000 UV detector operating at 260 nm, a Hitachi D-2500 data integrator, and a Rheodyne rotary injection valve equipped with a 100- μl sample loop. A Waters Protein-Pak 125 modified silica column (Waters Co., Milford, USA) was used for this study. The column packing was selected for its low residual hydrophobicity and minimal ion-exchange capacity [13]. Mobile phases were composed of Milli-Q water buffered with phosphate to a pH of 6.8 and sodium chloride to yield an ionic strength of 0.1 M. The total exclusion elution time and the total permeation elution time were determined with blue dextran ($2 \times 10^3 \text{ K}$) and acetone (58.4), respectively. Molecular weight standards were composed of sodium polystyrene sulfonates (35, 18, 8, 5.4, and 1.8 K) and acetone. The calibration curves were semi-log-linear over the range defined by our standards, showing an excellent correlation ($R^2 = 0.99$), and were

used to determine both number- and weight-averaged molecular weights. Sample filtrates were adjusted to an ionic strength of 0.1 M with the appropriate addition of 4 M NaCl, and to a pH of 6.8 with additions of phosphate buffer and HCl. AHS samples were prepared by dissolving the freeze-dried samples into the mobile phase solution. HiF samples were adjusted to an ionic strength of 0.1 M and a pH of 6.8 with additions of phosphate buffer, NaOH and NaCl. Typical precision for the determination of averaged molecular weights was $\pm 3\%$.

2.5. Analytical methods

DOC measurements were conducted as non-purgeable DOC with a Shimadzu TOC-5000 total-organic-carbon analyzer equipped with a Pt catalyst on quartz wool (Shimadzu Co., Kyoto, Japan). At least 3 measurements were made for each sample, and analytical precision was typically less than $\pm 2\%$. Potassium hydrogen phthalate was used as a standard.

UV absorbance was measured with a Shimadzu UV-2500 UV/VIS spectrometer at 260 nm using a quartz cell with a 1-cm path-length. All samples were adjusted to pH 2 with HCl before measurement. Milli-Q water was used for blank samples. UV absorbance at 260 nm was selected because (1) the maximum UV absorbance of phenolic, benzene carboxylic, and polycyclic aromatic compounds ($\pi - \pi^*$ transition), which are considered significant components of AHS, occurs at a wavelength of 200–290 nm [14,15]; (2) UV absorbance at 260 nm has been reported to be an index of the amount of humus-, lignin- and tannin-like compounds in water [16]; and (3) the presence of nitrate and borate does not affect the measurement of UV absorbance at 260 nm [15]).

3. Results

3.1. DOM-fraction distribution and UV absorbance to DOC ratio in lake water

DOM concentrations at the sampling point in Lake Kasumigaura ranged from 2.94 to 4.42 mg C l⁻¹, and averaged 3.46 mg C l⁻¹ during the sampling period. The lake-water DOM at the sampling station exhibited a tendency to increase from spring to summer and then decline gradually. The maximum DOM concentration was observed in August.

Organic acids—AHS and HiA—dominated in Lake Kasumigaura, collectively accounting for more than 75% of the DOM as DOC (Table 1). In particular, the HiA fraction, which contains hydrophilic compounds such as sugar acids, fatty acids and hydroxyl acids, was found to be the most dominant fraction in all samples, constituting on average 46% of the DOM. AHS, comprising humic acids and fulvic acids, were the

Table 1

Dissolved organic matter (DOM) fraction distribution and ultraviolet absorbance to dissolved organic carbon (UV:DOC) ratio of water samples from Lake Kasumigaura

Fraction	DOM fraction distribution [%]	
	Average ^a	Range
AHS	32.3	26.0–39.8
HoN	7.9	0–19.0
HiA	45.6	39.4–61.3
BaS	8.6	3.7–13.8
HiN	5.6	0–10.9
	UV absorbance to DOC ratio [abs cm ⁻¹ l g C ⁻¹]	
DOM	18.2	15.4–20.6
AHS	24.9	20.0–28.9
HiF	12.1	10.8–13.7

AHS: aquatic humic substances, HoN: hydrophobic neutrals, HiA: hydrophilic acids, BaS: bases, and HiN: hydrophilic neutrals. HiF: hydrophilic fractions = HiA + BaS + HiN.

^aNumber of samples = 12.

second most dominant fraction, accounting for 32%. The HiA and AHS fractions exhibited their peak concentrations in different months; HiA peaked in July, whereas AHS peaked in November. The HoN fraction, in which hydrocarbon, pesticides, carbonyl compounds, and synthetic detergents such as linear alkylbenzene sulfonate (LAS) were categorized, was found to vary considerably from 0% to 19%. Its peak values were observed in April and September. The BaS fraction, which contains proteins and amino acids, also varied from 4% to 14%. The HiN fraction—the carbohydrate-like DOM—was less than 10% in almost all samples. Easily biodegradable organic compounds such as proteins, amino acids, and carbohydrates may not be present in a great quantity in the lake water.

The UV absorbance to DOC (UV:DOC) ratio was significantly different among DOM, AHS, and HiF. All samples exhibited a common general relationship with respect to the UV:DOC ratio: AHS > DOM > HiF (24.9, 18.2, and 12.1 abs cm⁻¹ l g C⁻¹) (Table 1). Seasonal variations in the UV:DOC ratios of DOM, AHS, and HiF were within $\pm 15\%$, $\pm 13\%$, and $\pm 22\%$ of the averages, respectively. The UV:DOC ratio of AHS was markedly greater than that of HiF; AHS contributed to a greater extent to the UV absorbance of DOM than did HiF (45% vs. 40%). In terms of DOC concentration, HiF were dominant over AHS, but in terms of UV absorbance, AHS were the most dominant DOM fraction in Lake Kasumigaura.

3.2. Molecular size distributions of DOM, AHS and HiF

All HPSEC chromatograms of DOM, AHS and HiF showed broad, monomodal size distributions with subtle