

国立環境研究所特別研究報告

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR-36-2001

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

(特別研究)

Studies on origin and dynamics of recalcitrant organic matter in lake and its effects
on lacustrine ecosystems and water quality

平成9～11年度

F Y 1997～1999

NIES



NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境省 国立環境研究所

SR - 36 - 2001

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
(特別研究)

Studies on origin and dynamics of recalcitrant organic matter in lake and its effects
on lacustrine ecosystems and water quality

平成9～11年度

FY 1997～1999

環境省 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

特別研究「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」
(期間 平成9～11年度)

特別研究責任者：森田昌敏

特別研究幹事：今井章雄

報告者編集担当：今井章雄・松重一夫

序

本報告書は平成9年度から11年度の3年間にわたって実施した特別研究「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」の成果をとりまとめたものである。

近年、多くの湖沼において、流域発生源対策が精力的に行われているにもかかわらず、湖内の溶存有機物濃度、すなわち化学的酸素要求量（COD）濃度の増大傾向が観察されている。何らかの難分解性溶存有機物（DOM）による水質汚濁が進行している。この難分解性DOMの蓄積は湖沼生態系の変化に大きな影響を及ぼすと推察される。また、水道水源としての湖水に着目すると、湖水有機物濃度の上昇は、浄水過程で生成する発ガン物質トリハロメタン等による健康リスクの懸念を増大させている。湖沼環境および水質保全上、この新しいタイプの有機汚濁現象を把握する必要がある。

このような背景のもとに、研究は、（1）湖水中に蓄積する難分解性有機物濃度の発生原因の解明に関する研究と（2）湖水中で増大する難分解性有機物の湖沼生態系や水道水源としての湖沼水質に及ぼす影響の評価に関する研究の2研究課題を取り上げて進められた。成果として、典型的な難分解性DOMであるフミン物質の分離に基づく、易分解性 - 難分解性、疎水性 - 親水性、酸性 - 塩基性の違いによってDOMを分画する手法が開発・確立され、湖水中のDOM、難分解性DOMの特性や動態がかなり具体的な形で明らかとなった。霞ヶ浦湖水中で蓄積・漸増する主要な難分解性DOMは、フミン物質ではなく、わずか分子量600程度の親水性酸であった。下水処理水の難分解性DOMへの寄与は無視できない程大きく、冬季には全流入河川水の寄与に匹敵した。また、フミン物質は鉄との錯化反応を介してラン藻類の増殖・種組成に大きな影響を及ぼし、その結果、現在の霞ヶ浦では、アオコを形成するラン藻類ミクロキスティスが増殖できない状態にあることがわかった。トリハロメタン前駆物質としては、従来代表的と考えられていたフミン物質よりも親水性DOMのほうが重要であることが明らかとなった。

本研究の成果を、湖沼環境保全のための具体的な施策に結びつけ、多くの湖沼の環境の維持、改善に役立ててゆきたいと考えている。

研究を推進する上で、研究所内外の多くの方々にご協力とご助言を頂いた。ここに深く感謝の意を表したい。

平成13年1月

国立環境研究所

所長 大井 玄

目 次

1 研究の目的と経緯	1
1.1 研究の目的	1
1.2 研究の構成	1
2 研究の成果	3
2.1 湖水中に蓄積する難分解性有機物の発生原因の解明	3
2.1.1 溶存有機物 (DOM) 分画手法の開発	3
2.1.2 湖水, 河川水および起源の明白な流域水のDOM特性	4
2.1.3 湖水, 河川水および起源の明白な流域水の 紫外外部吸光度: 溶存有機炭素比 (UV: DOC比)	9
2.1.4 ラン藻類由来溶存有機物 (DOM) の特性	13
2.1.5 霞ヶ浦湖水および流入河川水のDOM, フミン物質, 親水性画分の 分子量分布	15
2.1.6 霞ヶ浦湖水 (湖心) におけるDOMの動態	18
2.2 湖水中で増大する難分解性有機物が湖沼生態系や水道水源水としての 湖沼水質に及ぼす影響の評価	21
2.2.1 溶存有機物 (DOM) の植物プランクトンの増殖・種組成に及ぼす影響	21
2.2.2 溶存有機物 (DOM) のトリハロメタン生成能	26
2.3 まとめと展望	30
[資料]	
I 研究の組織と研究課題の構成	33
1 研究の組織	33
2 研究課題と担当者	33
II 研究成果発表一覧	34
1 誌上発表	34
2 口頭発表	36
3 本研究にかかわる刊行物	38

1 研究の目的と経緯

1.1 研究の目的

湖沼環境は国民の共通の資産として維持保全してゆかねばならない。しかしながら、閉鎖性水域である湖沼の環境基準達成率（化学的酸素要求量CODとして）は40%台と依然として低い水準で推移している。アオコや淡水赤潮の発生も依然として頻繁にみられる。

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、湖内の有機物量、すなわちCOD濃度の増大傾向が観察されている。例えば、中栄養湖である琵琶湖の場合、易分解性指標である生物化学的酸素要求量（BOD）は横這い状態にあり、また、流域から入ってくるCOD負荷量も増大しているとは考えられない状況にあるにもかかわらず、湖水COD濃度は漸増し続けている。富栄養湖である霞ヶ浦についても、最近、同様なCOD濃度の漸増傾向が報告されている。したがって、何らかの難分解性有機物による水質汚濁が進行していると考えられる。従来の水質指標のみでは、このCOD濃度の上昇原因を推定することは困難であり、環境基準達成のための適切な対策を講じることができない。湖沼環境保全上、緊急に、この新しい有機汚濁現象を説明する必要がある。

湖沼環境は、近年、急激に変化しており、植物プランクトン種組成変化を含む生態系の変化が著しい。例えば、霞ヶ浦においては、アオコ（水の華）を形成するミクロキスティスの発生が著しく減少し、オシラトリアやフォルミディウムといった糸状性ラン藻類が優占している。難分解性有機物の蓄積に示される湖水有機物の質的、量的変化も湖沼生態系の変化に大きな影響を及ぼしていると推察される。湖水有機物の特性や動態についての科学的知見を蓄積し、湖水有機物の質的および量的変化が湖沼生態系に与える影響を評価する必要がある。

社会・産業構造の高度化に伴う水使用量の増加（1997年で、1965年の3.5倍、150億m³、淡水資源賦存量の約10%）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、湖沼水の占める割合が増えている。そのため、湖沼水中の有機物を前駆物質として浄水処理過程の塩素殺菌処理により生成する有害物質（発ガン物質であるトリハロメタン等）による健康リスクの上昇が懸念されている。この現状を踏まえ、環境庁は平成7年6月に特定

事業場排水に対するトリハロメタン生成能に関する排出基準を追加した。すなわち、湖沼において原因不明の難分解性有機物濃度が上昇しているという事実は、水道水源水域の水質保全上、極めて憂慮すべきことである。早急に、適正なトリハロメタン前駆物質の定量的分離手法を開発し、湖沼に蓄積する難分解性有機物のトリハロメタン生成能等を評価する必要がある。

本特別研究では、湖水中の有機物の特性、起源を適切に把握する手法を確立し、湖水中の難分解性有機物濃度上昇の原因を解明し、さらに湖水有機物の質的、量的変化が湖沼生態系やトリハロメタン生成能に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。その結果を、今後増大するであろう難分解性有機物の影響を評価し、流域を含めた湖沼環境を適切に管理するための施策やその立案に資する。

1.2 研究の構成

本研究は、湖沼で増大する難分解性有機物の発生原因を解明する研究と難分解性有機物が湖沼生態系と水道水源水としての湖水に及ぼす影響を評価する研究の二つに大別される。研究フローチャートを図1に示す。

（1）湖水中に蓄積する難分解性有機物の発生原因の解明

1）河川水および起源の明白な発生源の有機物特性

天然水や排水中の溶存有機物の特性や起源を適切に把握する分画手法を開発・確立する。土壌特性、土地利用、水利用、各種排水対策に関する流域情報が比較的整っている霞ヶ浦流域を選択する。湖に流入する河川水、流域における起源の明白な有機物発生源水（森林渓流水、田面流出水、下水処理場処理水等）を採取し、分画手法を適用し、各画分の物理化学的特性を把握する。同時に、得られた結果をフィードバックして分画手法の洗練化や起源情報を与えるマーカー物質の特定化を図る。

2）湖水有機物の特性および動態

霞ヶ浦湖水中の溶存有機物に分画手法を適用し、各画分の物理化学的特性および季節的な変動特性等を明らかにする。また、植物プランクトンに由来する溶存有機物の特性を把握するために、藻類培養実験を行い、培養後のろ液に分画手法を適用し、植物プランクトン由来溶存有機物の特性を明らかにする。

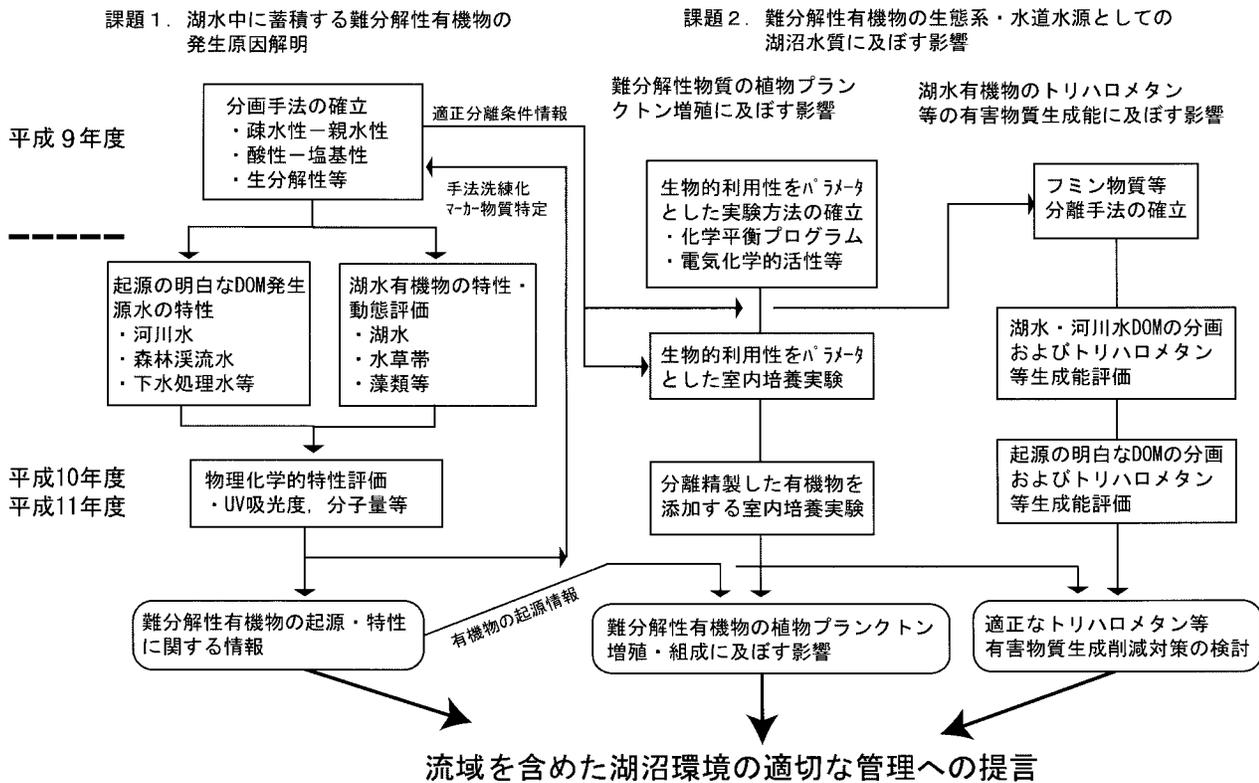


図1 研究フローチャート

湖水，河川水および発生源水の溶存有機物特性の比較から，湖水溶存有機物の起源に結びつく情報を抽出し，湖水中で漸増する難分解性有機物の発生原因を究明する。

(2) 湖水中で増大する難分解性有機物が湖沼生態系や水道水源水としての湖沼水質に及ぼす影響の評価

1) 難分解性有機物の植物プランクトン増殖・組成に及ぼす影響

植物プランクトン（藻類）は湖沼生態系における生産者として重要な生物群集の構成種群であり，水質の変化に対して他の水生生物と比べ最も速く反応する。溶存有機物は微量金属との化学反応を介して，植物プランクトンの増殖・種組成に大きく関与すると報告されている。特に，ラン藻類の優占機構に影響するという報告が多い。湖水有機物の質的・量的変化が植物プランクトン種組成等に与える影響について，室内培養増殖実験により明ら

かにする。増殖実験では，可能な限り化学的に明白に定義された実験条件を設定し，湖水中から分画した有機物濃度を変動させて実験を行う。微量金属の生物利用可能な存在状態とは何かという切り口で研究を実施する。

2) 難分解性有機物の浄水過程における有害物質生成能に及ぼす影響

トリハロメタンの代表的な前駆物質としてフミン物質が良く知られている。しかしながら，過去に湖水等からフミン物質を定量的に分離して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ない。課題(1)で開発を目指す溶存有機物の分画手法はフミン物質の分離に基づいている。本課題では，この分画手法を用いて，湖水，河川水，下水処理水等の特定排水等のフミン物質濃度を適正に測定し，分離されたフミン物質および非フミン物質のトリハロメタン生成能を評価する。さらに，水道水源水としての湖水に対するトリハロメタン生成能削減対策のあり方を提言する。

2 研究の成果

2.1 湖水中に蓄積する難分解性有機物の発生原因の解明

2.1.1 溶存有機物 (DOM) 分画手法の開発

湖水中の溶存COD濃度が徐々に増えているという現象から、難分解性の溶存有機物 (DOM: dissolved organic matter) が湖水中で増えているのだと推測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 (COD (Mn)) である。COD (Mn) には、(1) 酸化力が弱く、また物質によって酸化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) 希釈の程度により測定結果が異なる (3) 酸化の程度が温度、反応時間に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、COD (Mn) は加算性がない (1 + 1 ≠ 2)。この理由により、厳密な意味では、湖沼におけるCOD濃度の漸増現象がDOM濃度の上昇によるものか、DOMの質の変化によるものか区別できないことになる。本研究では、前述のCOD (Mn) に係る問題点を避けるため、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溶存有機炭素 (DOC: dissolved organic carbon) を、DOM濃度を表す指標として採用した。

DOMは複雑で不均質な混合体であり、過去20年間、陸水および海水中のDOMに関する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。このような状況では、DOCの採用によりDOMの物質収支は取れるとしても、研究の第1歩はDOMの特性把握にならざるを得ない。我々の取っ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。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。湖水中の難分解性DOMを分画する場合に、分離・分画の基礎とする物質としては適切と言える。

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 (図2)。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) と樹脂吸着分離手法 (疎水性 - 親水性、酸性 - 塩基性の違いによる分画) からなる。分画後に各画分の物理化学的パラメータ (DOC濃度、紫外外部吸光度、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。樹脂吸着分画法の概略を図3に表す。非イオン性樹脂 (XAD-8)、強酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性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。各分画成分に該当すると考えられる有機物質を表1に示す。

樹脂吸着分画については、当初、同様に3種類の樹脂を用いて、フミン物質、疎水性塩基物質、疎水性中性物質、親水性酸、親水性塩基物質、親水性中性物質の6つ

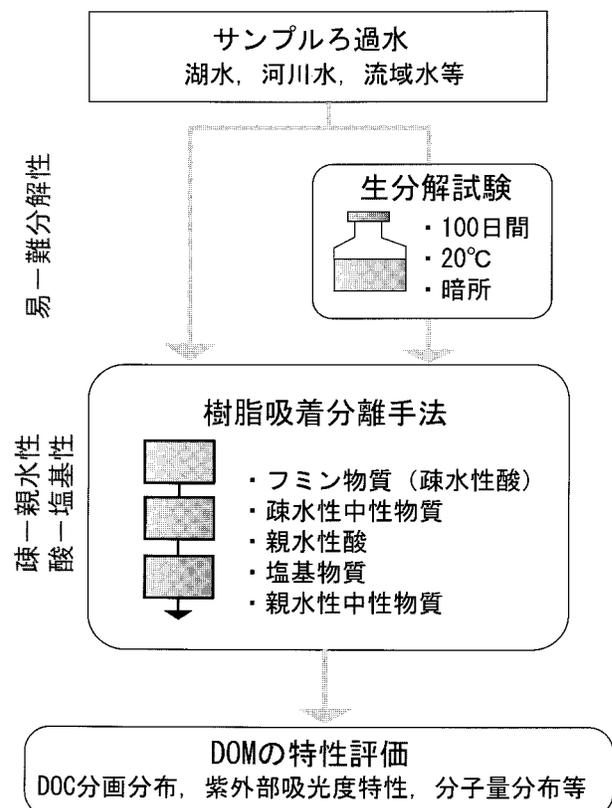


図2 溶存有機物 (DOM) 分画手法の概略図

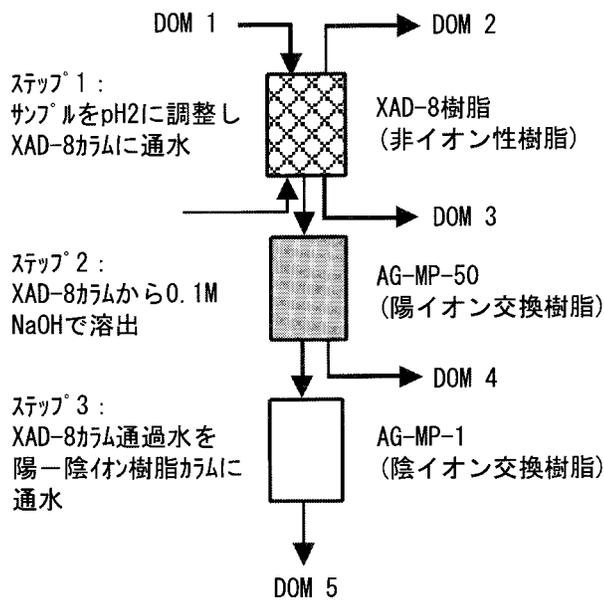


図3 樹脂吸着分画手法の概略図

に分画する手法を開発した。しかし、多くの天然水および排水サンプルに適用した結果、疎水性塩基性物質はほとんど存在しないことが判明し、加えて6分画手法は手順が煩雑で汚染されやすいため、上記の5分画手法に変更した。

2.1.2 湖水、河川水および起源の明白な流域水のDOM特性

(1) 湖水、河川水および流域水のDOM分画分布

霞ヶ浦湖水、霞ヶ浦に流入する主要河川水、霞ヶ浦流域内の起源の明白なサンプル(森林渓流水、畑地浸透水、田面流入水、田面流出水、生活雑排水、下水処理水)を採取した(図4、表2)。また、湖内由来DOMのモデルサンプルとしてヨシ・アシの繁茂する池水とアオコを形成する典型的なラン藻類ミクロシステス(*Microcystis*

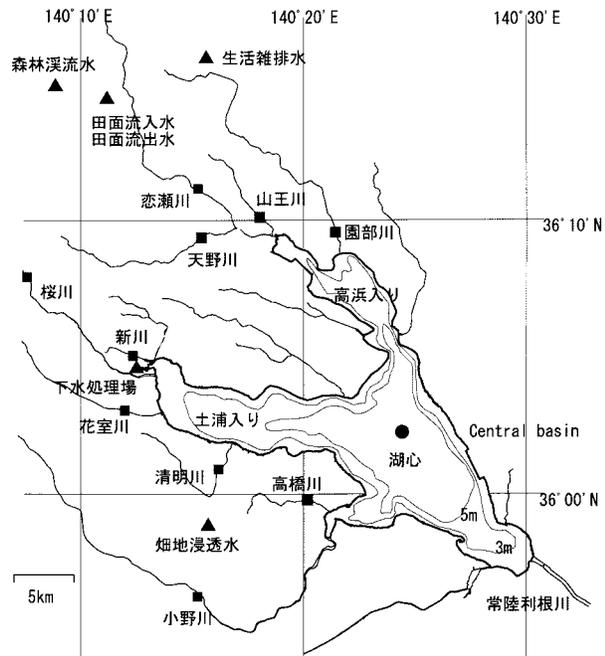


図4 湖水、流入河川水、起源の明白な流域水サンプルの採取地点

aeruginosa) 培養後の培地を採取した。サンプルは、グラスファイバーろ紙(熱処理, 450℃, 4時間)でろ過後、DOM分画手法により、フミン物質(AHS), 疎水性中性物質(HoN), 親水性酸(HiA), 塩基物質(BaS), 親水性中性物質(HiN)の5つに分画した。各分画のDOC濃度を測定した。サンプルは塩酸でpHを約2とし純空気のばっ気により無機炭素を追い出してから乾式燃焼酸化-非分散赤外線式全有機炭素(TOC)計によりDOC濃度を定量した。

すべてのサンプルにおいて、フミン物質と親水性酸、すなわち有機酸画分が50%以上を占め優占していた(図5)。生活雑排水やラン藻培養後培地を除けば、フミン物質と親水性酸の合計の存在比は70%以上となった。

表1 DOM分画手法による有機物質の分類

分画名	対応すると考えられる有機化合物
フミン物質(AHS)	フミン酸+フルボ酸
疎水性中性物質(HoN)	炭化水素, 農薬, オキシ化合物, 鎖状アルキルスルホン酸エステル(LAS, 洗剤)
親水性酸(HiA)	糖酸, 脂肪酸, ヒドロキシ酸, オキシ酸, アミノ酸
塩基物質(BaS)	芳香族アミン, タンパク質, アミノ酸, アミノ糖
親水性中性物質(HiN)	オリゴ糖類, 多糖類

表2 霞ヶ浦湖水，流入河川水および起源の明白なサンプルの平均 DOC 濃度

サンプル名	採取期間	DOC 濃度	サンプル数
霞ヶ浦湖水	1994~1997	3.86 (0.52)*	45
流入河川水	1994~1995	3.08 (0.90)	40
	1998~1999	3.00 (1.92)	20
森林渓流水	1995~1996	0.47 (0.07)	4
	1998~1999	0.51 (0.24)	4
田面流入水	1995~1996	3.12 (0.28)	2
	1998~1999	1.99 (0.43)	2
田面流出水	1995~1996	7.26 (3.97)	2
	1998~1999	4.66 (3.13)	2
畑地浸透水	1995~1996	0.28 (0.07)	4
生活雑排水	1995~1996	16.62 (5.53)	4
	1998~1999	19.25 (7.24)	4
下水処理水	1995~1996	4.93 (0.85)	4
	1998~1999	4.44 (0.66)	4
ヨシ・アシの繁茂する池水	1998~1999	11.52 (2.59)	4
マイクロキスティス培養後の培地	1998	24.13 (19.45)	4

* 平均値の標準偏差

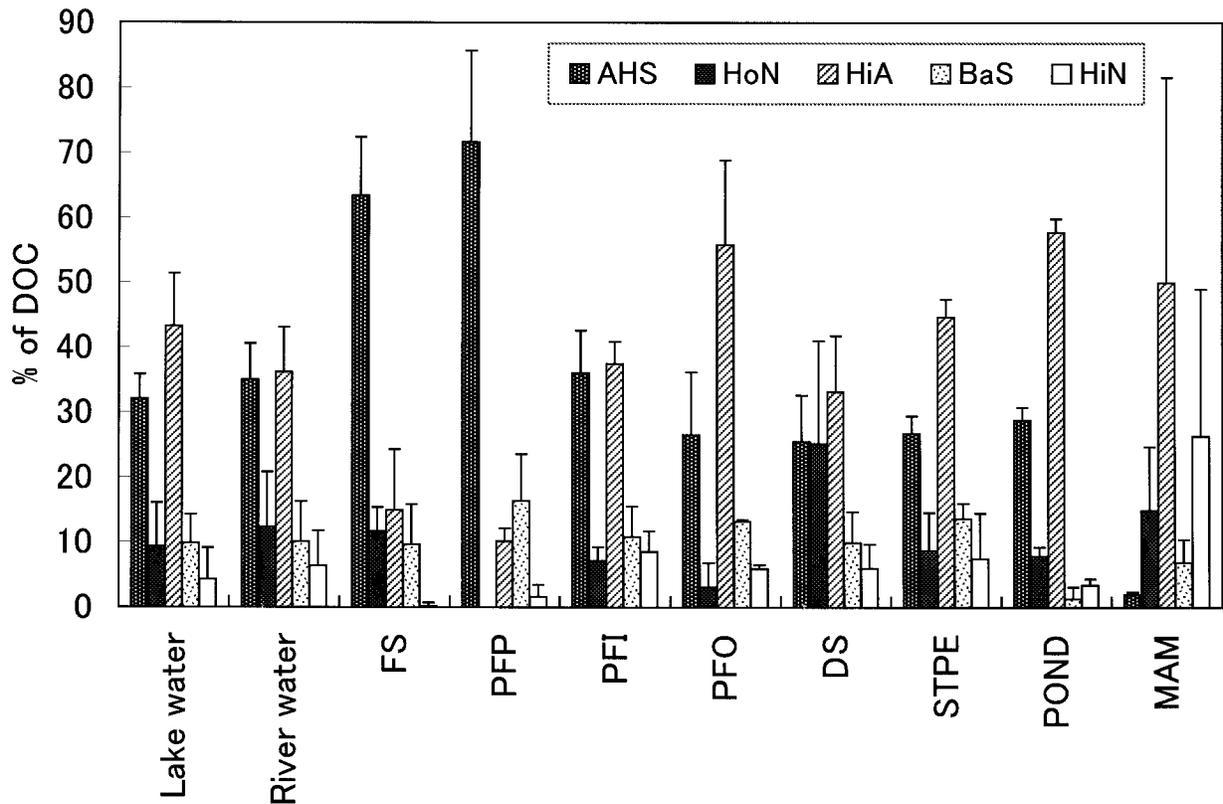


図5 湖水，流入河川水，起源の明白な流域水サンプルのDOM分画分布

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。
 FS：森林渓流水，PFP：畑地浸透水，PFI：田面流入水，PFO：田面流出水，DS：生活雑排水，
 STPE：下水処理水，POND：ヨシ・アシの繁茂する池水，MAM：マイクロキスティスの培養後培地。

湖水，河川水や流域水中のDOMの大部分は酸性と言える。

すべてのサンプルでフミン物質と親水性酸が優占したが，フミン物質と親水性酸の存在比はサンプル起源により顕著に異なった。DOC濃度が比較的低く土壌との接触が大である森林渓流水や畑地浸透水では，フミン物質が圧倒的に優占した（65%以上）。河川水ではフミン物質と親水性酸が同程度存在したが，一方，湖水では親水性酸の存在比がフミン物質のそれを上回った。生活雑排水，下水処理水やヨシ・アシの繁茂する池水では親水性酸が優占し，ラン藻類培養液では親水性酸が圧倒的に優占した。特に，薄茶に着色した池水で親水性酸がフミン物質よりも優占していたのは以外であった。このことは，水が着色しているからと言っても，主要なDOMがフミン物質であるとは限らないことを示している。生分解性が高いと考えられる生活雑排水や藻類培養後培地でも特徴的な分画分布が得られた。生活雑排水では疎水性中性物質の存在比が大きく，一方，藻類培養後培地ではフミン物質が極めて少なく親水性中性物質の存在比が著しく高かった。生活雑排水を採取した際にサンプルは泡だっていた。したがって，生活雑排水中の疎水性中性物質はLAS等の洗剤成分由来DOMと考えられる。藻類培養後培地中の親水性中性物質は藻類代謝物由来の糖類と考えられる。藻類が中性糖を細胞外に大量に放出することは数多く報告されており，この結果と一致する。

DOM分画分布とサンプルのDOC濃度にも興味深い相関関係が得られた。図6に，フミン物質および親水性酸

の存在パーセント比とサンプルのDOC濃度をプロットした。図から，フミン物質が優占するほどDOC濃度は低く，反対に親水性酸の存在比が高いほどDOC濃度が高くなる傾向が明らかに認められる。すなわち，きれいな水ではフミン物質が優占し，有機汚濁の進行した水では親水性酸が優占する。同様な傾向が，本研究とは別に実施された研究で扱った屋久島の渓流水や琵琶湖北湖に流入する河川水でも認められた。例外もあり，それは北海道の湿原水であった。湿原水の場合，フミン物質の存在比が高いのにDOC濃度が極めて高かった。例外的傾向を示した湿原水サンプルのpHはすべて4～5程度の低い値を示し，図6に示したサンプルのpHはすべて中性領域にある。したがって，本研究で認められたDOC濃度とフミン物質および親水性酸の存在比との関係は，pHが中性領域にある水に限定されると考えられる。

上記の実験結果より，DOM分画分布はサンプルの起源により顕著に異なることが明白に示された。したがって，DOM分画分布はサンプルの起源や特性を評価するうえで有用なパラメータと言える。また，このことは，未知サンプルのDOM分画分布を求めれば，サンプルの起源を推定できることを示唆している。

湖水のDOM分画分布はどのサンプルのそれに類似しているのかを検討するために，上記のDOM分画分布を使ってクラスター解析（統計手法の一つ，サンプル間の類似度を表す）を行った。結果として得られたクラスターツリーを図7に表す。図から，森林渓流水と畑地浸透水 生活雑排水 田面流入水，河川水，湖水，下

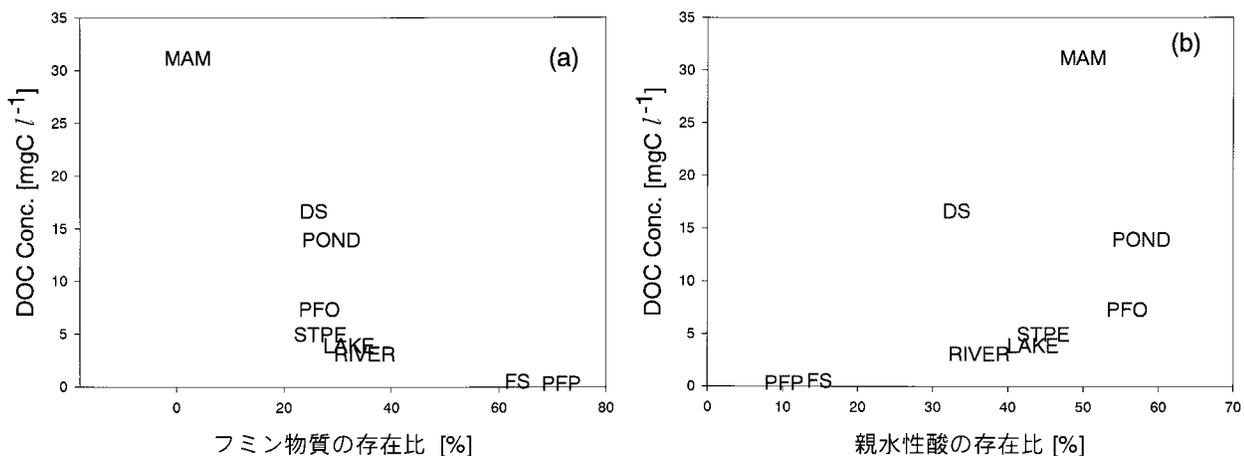


図6 フミン物質および親水性酸の存在比とDOC濃度の関係

LAKE：霞ヶ浦湖水，RIVER：流入河川水，FS：森林渓流水，PFP：畑地浸透水，PFO：田面流出水，DS：生活雑排水，STPE：下水処理水，POND：ヨシ・アシの繁茂する池水，MAM：マイクロキスティスの培養後培地。

Cluster Tree

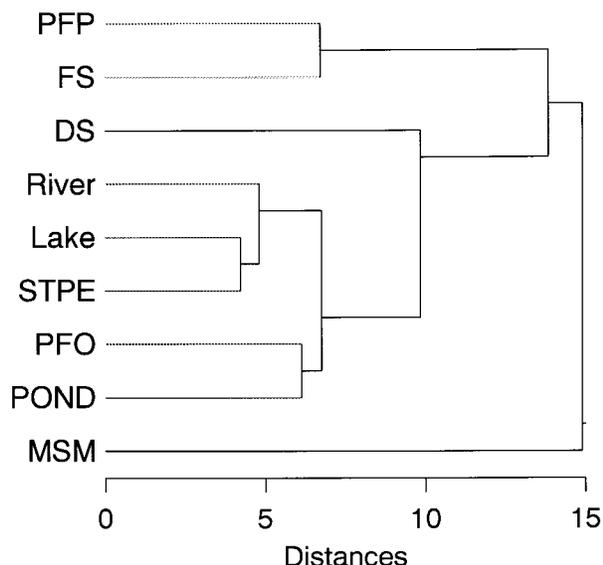


図7 DOM分画分布データから得られたクラスター分析樹形図
LAKE：霞ヶ浦湖水，RIVER：流入河川水，FS：森林渓流水，PFP：畑地浸透水，PFI：田面流入水，PFO：田面流出水，DS：生活雑排水，STPE：下水処理水，POND：ヨシ・アシの繁茂する池水，MSM：マイクロキスティスの培養後培地。

水処理水 田面流出水 ラン藻類マイクロキスティスの培養後培地の5つのグループに分類されることがわかる。注目すべきは湖水の含まれる第3グループである。その中で、湖水と類似度を表す距離(短い方がより類似)

が最も短いのは下水処理水であった。したがって、DOM分画分布に関する限り、湖水に最も近いものは下水処理水であると言える。霞ヶ浦湖水は下水処理水に似た水なのかもしれない。

(2) 生分解試験後の湖水，河川水および流域水のDOM分画分布

霞ヶ浦湖水，流入河川水および起源の明白なサンプルの100日間分解試験における生分解性を比較・検討したところ，湖水は極めて難分解性であることが明らかとなった(図8)。湖水DOMの平均分解率(DOCとして)は11.7%で，流入河川水(10河川，27.6%)や下水処理水(18.1%)よりも低く，森林渓流水(6.3%)や畑地浸透水(12.4%)に匹敵した。生分解性の高いサンプルは生活雑排水(65.7%)，ヨシ・アシの繁茂する池水(44.9%)，マイクロキスティス培養後培地(46.8%)であった。河川水を始めほとんどのサンプルにおいて，生分解率は夏に最小となったが，湖水の場合には，逆に夏から秋に最大値を示した。したがって，夏から秋にかけて湖水中の易分解性DOMのほとんどはすべて湖内部生産由来と示唆される。霞ヶ浦の場合，湖岸のヨシ・アシ原帯はほとんどすべてコンクリート護岸に変わっているため，マイクロキスティス培養後培地中のDOMの高い分解率を考えると，湖水中の易分解性DOMは植物プランクトン由来の親水性DOMであると思われる。

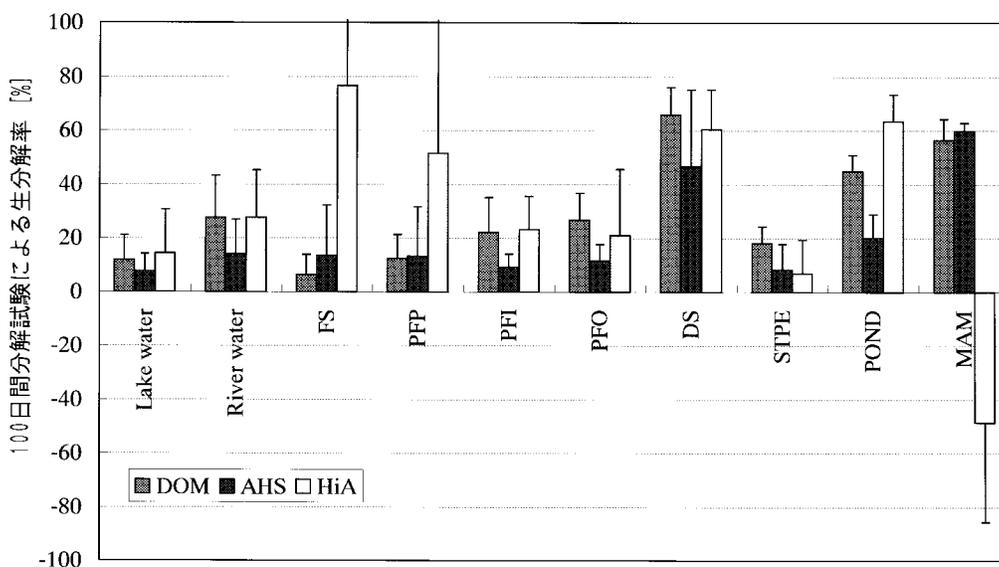


図8 湖水，流入河川水，起源の明白な流域水サンプルのDOM, フミン物質および親水性酸の生分解性
AHS：フミン物質，HiA：親水性酸。FS：森林渓流水，PFP：畑地浸透水，PFI：田面流入水，PFO：田面流出水，DS：生活雑排水，STPE：下水処理水，POND：ヨシ・アシの繁茂する池水，MAM：マイクロキスティスの培養後培地。

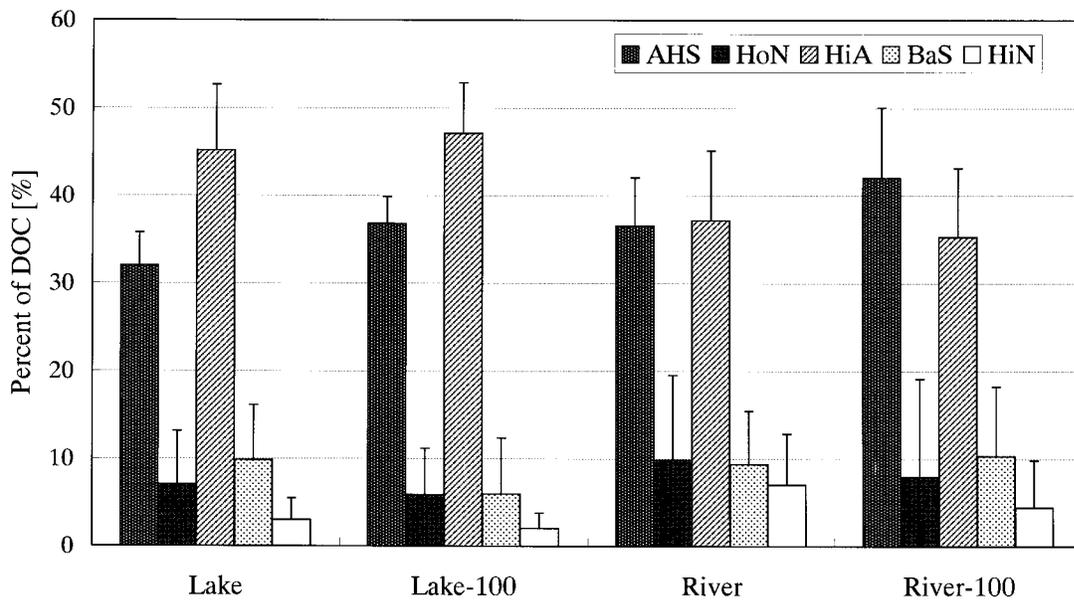


図9 湖水および流入河川水の生分解後におけるDOM分画分布

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。

Lake：霞ヶ浦湖水（湖心），River：流入10河川水，-100：100日間生分解試験後のサンプル。

図9に、湖水および流入河川水サンプルの生分解試験前後のDOM分画分布を表す。湖水と河川水ともに、生分解後も、有機酸画分（フミン物質+親水性酸）がやはり優占していた。湖水ではフミン物質と親水性酸の存在が分解後に上昇した。一方、河川水では、フミン物質の存在比は増大したが親水性酸のそれは減少し、結果とし

て、フミン物質が親水性酸より卓越した。したがって、湖水においては親水性酸，河川水ではフミン物質が代表的な難分解性DOMであると結論される。

図10に、起源の明白なサンプルの生分解前後のDOM分画分布を表す。湖水と河川水の場合と同様に、ほとんどすべてのサンプルで、生分解試験前と同様に有機酸画

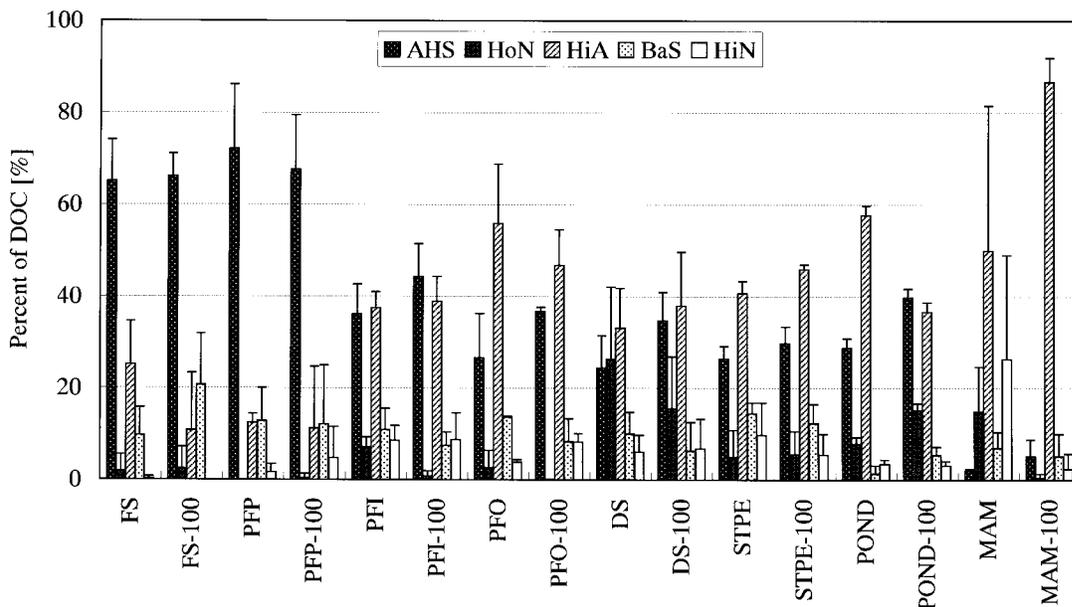


図10 起源の明白な流域水サンプルの生分解後におけるDOM分画分布

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。

-100：100日間生分解試験後のサンプル。FS：森林渓流水，PFP：畑地浸透水，PFI：田面流入水，PFO：田面流出水，DS：生活雑排水，STPE：下水処理水，POND：ヨシ・アシの繁茂する池水，MAM：ミクロキスティスの培養後培地，-100：100日間生分解試験後のサンプル。

分（フミン物質 + 親水性酸）が優占した。すべてのサンプルにおいて、生分解後にフミン物質の存在比が増大した。これは、他の画分に比べてフミン物質がより難分解性であるためと考えられる。特徴的であった生活雑排水の疎水性中性物質やマイクロスティス培養後培地の親水性中性物質の存在比は著しく減少し、代わりに親水性酸の存在比が高まった。マイクロスティス培養後培地の場合、DOMの85%以上を親水性酸が占めており、その濃度自体も生分解前後で上昇した。また、生分解後の培養後培地でもフミン物質の存在比は非常に低く、マイクロスティスはフミン物質をほとんど生成しないことが明らかとなった。親水性酸が圧倒的に高い比率で存在した田面流出水やアシ・ヨシの繁茂する池水では、親水性酸の存在比が顕著に低下した。田面流出水では生分解後も依然として親水性酸が優占したが、アシ・ヨシの繁茂する池水では優占分画が親水性酸からフミン物質に変わった。生分解率の低い森林渓流水、畑地浸透水、下水処理水では生分解前後でDOM分画分布に顕著な変化は認められなかった。

以上をまとめると、湖水・河川水および流域水中の代表的な難分解性DOMはフミン物質と親水性酸であることが明白に言える。湖水では親水性酸が代表的な難分解性DOM、森林渓流水や河川水等の天然由来の外来性

DOMではフミン物質、生活雑排水、下水処理水や田面流出水等の人間活動由来の外来性DOMでは親水性酸、湖内部生産由来とみなされるヨシ・アシ湖岸帯のDOMではフミン物質、植物プランクトン由来DOMでは親水性酸が、代表的な難分解性DOMとして存在する。このような外来性および内部生産性の難分解性DOMが湖水に流れ込み、混合され、親水性酸が優占する湖水難分解性DOMを形成すると思われる。

2.1.3 湖水、河川水および起源の明白な流域水の紫外部吸光度：溶存有機炭素比（UV：DOC比）

(1) UV：DOC比とは？

溶存有機物DOMは極めて不均質で多様な物質の集合体であり、個々の物質の同定は極めて難しい状況にある。このため、分光学的特性を用いた構成成分の推測が従来から検討されてきた。紫外部吸光度から可視部吸光度まで様々な波長での測定・評価が行われた。波長250nm当たりの紫外部吸光度（UV）とDOC濃度には正の相関関係にあり、また単位DOC当たりのUV（UV：DOC比）は、DOMの芳香族性（疎水性）や分子量と正に比例するという報告もある。さらに、UV：DOC比は水塊によって異なること、その原因は土壌起源のフミン物質と内部生産由来のものでUV：DOC比が大きく異なるため

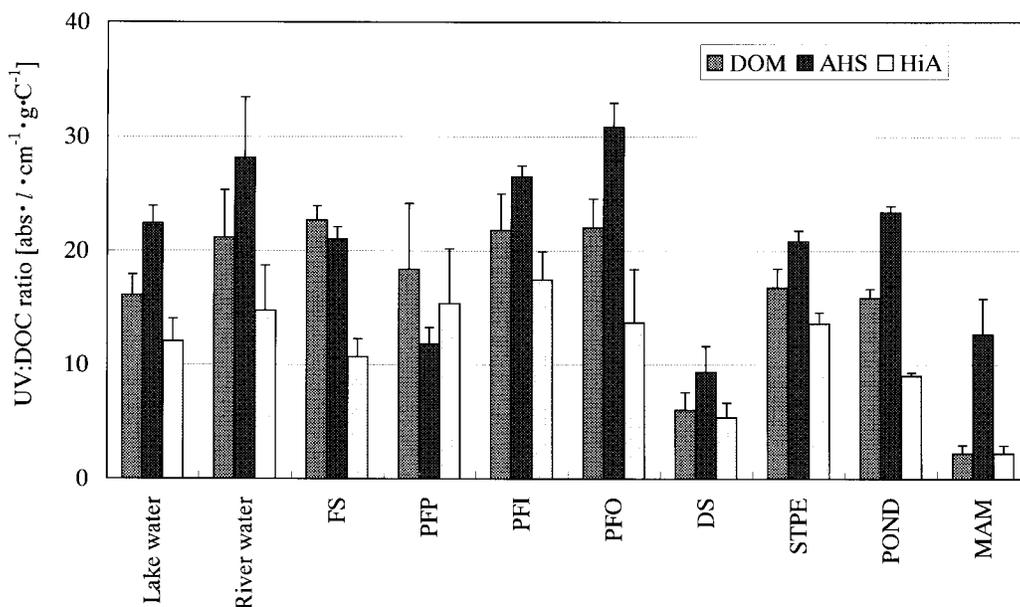


図11 DOM, フミン物質および親水性酸のUV：DOC比

AHS：フミン物質，HiA：親水性酸。FS：森林渓流水，PFP：畑地浸透水，PFI：田面流入水，PFO：田面流出水，DS：生活雑排水，STPE：下水処理水，POND：ヨシ・アシの繁茂する池水，MAM：マイクロスティスの培養後培地。UV吸光度は260nmで測定。

であることが報告されている。これらの知見は、ろ過サンプルのUV : DOC比がサンプルDOMの起源や特性を反映していることを意味する。本研究では、ろ過サンプルのほかに、DOM分画手法で分画したサンプルも研究対象である。この分画サンプルのUV : DOC比を求めれば、ろ過サンプルのUV : DOC比による起源・特性情報よりもさらに明白な情報が得られると着想した。

一般に、天然水（陸水）サンプルの場合、波長 - 吸光度スペクトルを求めると、吸光度は紫外部から可視部にかけて波長の増大に伴い単調減少する。特異的な極大点は存在しない。したがって、短い波長で測定するほど吸光度レスポンスは大きくなり、再現性良く測定されることになる。我々は、測定波長として260nmを選択した。その理由を以下に記す。波長240nm以下では硝酸イオン等の影響を受けやすいフミン物質の主要成分と考えられるフェノール基、ベンゼン - カルボキシル基を持つ化合物や多環芳香族化合物の極大波長が200 ~ 290nmにある。260nmでの吸光度は難分解性DOMと正の相関関係がある本研究では、ろ過サンプル、フミン物質、親水性酸等を塩酸でpH 2に調整後、波長260nmの吸光度を光路長10mmの石英セルで測定した。

(2) 湖水、河川水および流域水のUV : DOC比の比較
DOM、フミン物質、親水性酸のUV : DOC比はサンプルの起源により顕著な違いを示した(図11)。すべてのサンプルに対して、UV : DOC比についてはフミン物質 > DOM > 親水性酸の関係が成り立ったが、UV : DOC比の値自体はサンプル起源により異なった。霞ヶ浦湖水では、DOM、フミン物質、親水性酸の平均UV : DOC比は、おのおの 16.6 ± 1.4 、 24.0 ± 3.4 、 $12.1 \pm 2.0 \text{ abs} \cdot \text{f} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{C}^{-1}$ であった。フミン物質のUV : DOC比は、DOMの約45%、親水性酸の約100%大きかった。河川水では、DOM、フミン物質、親水性酸のUV : DOC比は湖水よりもおのおの27%、17%、15%大きかった。湖水中のDOMは土壌起源の外来性DOMと水域由来の内部生産性DOMに分類される。土壌由来DOMは本質的に芳香族性であり、生物活動による内部生産性DOMは主に脂肪族性と考えられる。すなわち、外来性DOMのUV : DOC比は高く、湖内部生産DOMのそれは低い。したがって、河川水UV : DOC比が湖水よりも大きいことは十分理解できる。河川水は湖水に較べより疎水性、芳香族性が高い土壌由来のDOMを多く含んでいると言える。

土壌由来DOMのUV : DOC比は $23 \sim 58 \text{ abs} \cdot \text{f} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{C}^{-1}$ 、内部生産由来DOMのそれは $12 \text{ abs} \cdot \text{f} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{C}^{-1}$ 程度と報告されている。霞ヶ浦湖水DOMのUV : DOC比は相対的に内部生産由来DOMの値に近く、霞ヶ浦湖水DOMの大部分は内部生産由来ではないかと推測される。

土壌由来DOMが卓越する河川水のフミン物質(米国スワニー河、フルボ酸)のUV : DOC比は $40 \text{ abs} \cdot \text{f} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{C}^{-1}$ 、藻類由来DOMが卓越する湖水フミン物質のUV : DOC比は $16 \sim 17 \text{ abs} \cdot \text{f} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{C}^{-1}$ と報告されている。霞ヶ浦湖水中のフミン物質のUV : DOC比($24.0 \text{ abs} \cdot \text{f} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{C}^{-1}$)は、土壌由来の外来性フミン物質と比べ顕著に低いが、藻類由来のフミン物質よりもかなり高い。したがって、霞ヶ浦湖水フミン物質の場合、湖水DOMのケースよりも、外来性土壌由来の寄与の程度がかなり大きいものと思われる。湖水親水性酸のUV : DOC比については既報値が存在しないのでDOMやフミン物質のように文献値と比較できないが、その値の低さ($12.1 \text{ abs} \cdot \text{f} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{C}^{-1}$)から内部生産、微生物由来であろうと推察できる。

河川水DOMおよびフミン物質のUV : DOC比が湖水よりも大きいことは十分理解できるが、不思議なことに、フミン物質が優占し土壌とのコンタクトも大きいはずの森林渓流水や畑地浸透水のフミン物質UV : DOC比が河川水フミン物質のそれよりも低かった。特に畑地浸透水の値は極めて低い。反対に、田んぼ底泥由来と考えられる田面流出水のフミン物質のUV : DOC比は河川水フミン物質よりも高かった。芳香族性(疎水性)の高いフミン物質(恐らくUV : DOC比が大で高分子)は土壌浸透過程において無機土壌により選択的に吸着され水相から除去されると報告されている。したがって、本研究で扱った森林渓流水や畑地浸透水は、土壌層浸透を経た伏流水の割合が高く、結果、UV : DOC比の高いフミン物質が少ないのかもしれない。

生活雑排水やラン藻類培養後培地のUV : DOC比は、DOM、フミン物質、親水性酸ともに他のサンプルに比較して著しく低かった。生活雑排水のUV : DOC比の低さは、炭水化物やタンパク質等のUV : DOC比が低い脂肪族有機物を多く含むためと思われる。ラン藻類培養後培地の場合は、藻類代謝物の主要物質である中性糖および糖酸のUV : DOC比が低いためと思われる。2.1.2(2)で述べたように、生活雑排水とラン藻類培養後培地の生分解率はサンプル中で最も高い値を示している。すなわち、UV : DOC比の低さと、易分解性との正の相

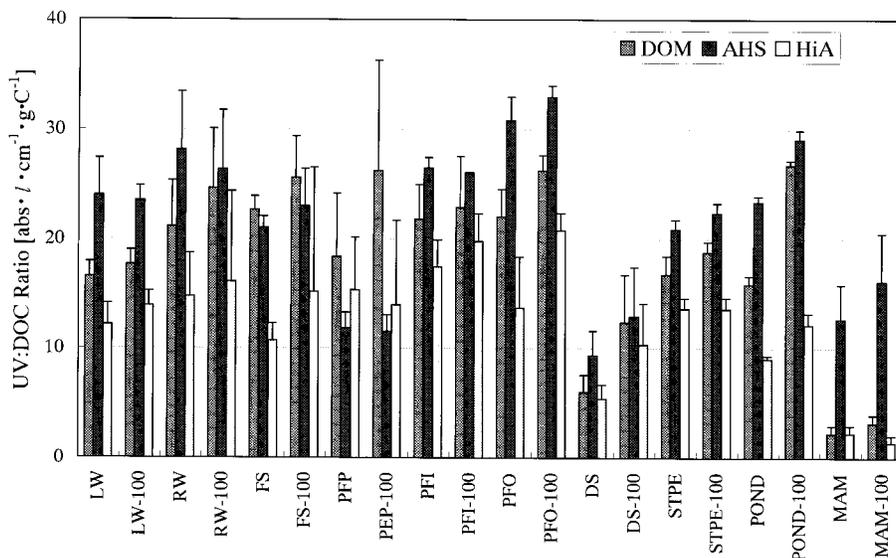


図12 長期間生分解試験後のDOM, フミン物質および親水性酸のUV : DOC比

AHS : フミン物質, HiA : 親水性酸。LW : 霞ヶ浦湖水 (湖心), RW : 流入10河川, FS : 森林渓流水, PFP : 畑地浸透水, PFI : 田面流入水, PFO : 田面流出水, DS : 生活雑排水, STPE : 下水処理水, POND : ヨシ・アシの繁茂する池水, MAM : ミクロキスティスの培養後培地, - 100 : 100日間生分解試験後のサンプル。UV吸光度は260nmで測定。

関関係が示唆される。

DOM分画分布と同様に, UV : DOC比はサンプルの起源により顕著に異なる結果を示した。したがって, UV : DOC比の比較によるサンプル起源の推定の可能性が示唆される。例えば, 霞ヶ浦に流入する水の経路について考えてみると, 大まかに言って以下のケース等が考えられる。

降雨 森林渓流水・畑地浸透水 河川水 湖水
 河川水 田んぼ 河川水 湖水
 湖水 田んぼ 湖水
 下水処理水 湖水
 生活雑排水 河川水 湖水
 生活雑排水 湖水

河川水フミン物質のUV : DOC比は, 田面流出水フミン物質を除いて, すべてのサンプルのフミン物質のUV : DOC比よりも高い値を示している。河川水よりも上流側にある森林渓流水や畑地浸透水のフミン物質のUV : DOC比は河川水よりも低い。したがって, この比較から, 湖沼の外来性フミン物質の供給源として, 田面流出水の重要性が認識できる。すなわち, 代かき時に, 田んぼ泥層から芳香族性の高いフミン物質が直上水層に溶出し, 結果, 河川水フミン物質の主要な供給源となり, 最終的に湖に入ると推測される。

(3) 生分解試験後のUV : DOC比

100日間分解試験後のDOM, フミン物質および親水性酸のUV : DOC比もサンプル起源によって特徴ある違いが見られた (図12)。生分解試験後もUV : DOC比はフミン物質 > DOM > 親水性酸の関係にあり生分解試験前と同様であったが, DOMのUV : DOC比はすべてのサンプルにおいて生分解後に有意に上昇した (t -test, $P < 0.05$)。森林渓流水の場合, t -testでは有意な結果とはならなかったが ($P = 0.27$), 平均値は生分解試験後のほうが大きな値を示した。田面流入水, 田面流出水やヨシ・アシの繁茂する池水では, サンプル数が少なく検定は行わなかったが, 生分解後にUV : DOC比は増大した。

DOMのUV : DOC比の共通的な変化傾向とは異なり, AHSのUV : DOC比の変化はサンプル起源により異なっていた。霞ヶ浦湖水の場合, 生分解試験前後で有意な差はなかった (t -test, $P = 0.62$)。これとは反対に, 河川水の場合は, フミン物質のUV : DOC比は有意に減少した ($P < 0.01$)。森林渓流水, 畑地浸透水, 下水処理水の場合, 有意な違いは認められなかった。生活雑排水とミクロキスティス培養後培地では有意に増大した。ヨシ・アシの繁茂する池水, 田面流出水でもフミン物質のUV : DOC比は上昇した。親水性酸の生分解によるUV : DOC比の変化はフミン物質の場合と異なっていた。霞ヶ浦湖水および流入河川水ともに, 親水性酸のUV : DOC比は

生分解試験後、有意に増大した ($P < 0.05$)。その他のサンプルについては、フミン物質の場合と同様な傾向を示した。すなわち、森林渓流水、畑地浸透水、下水処理水では変化なく、田面流出水、ヨシ・アシの繁茂する池水、マイクロキスティス培養後培地で上昇した。

UV : DOC比の上昇は、一般的に、DOMがより芳香族性（あるいは疎水性）の高い、分子量の大きいものに変化したことを示す。また、UV : DOC比の高いものほど難分解性と考えられる。つまり、微生物分解によりサンプルDOMの組成は、難分解性でUV : DOC比の高いDOM、すなわちフミン物質が比較的残存し、易分解性でUV : DOC比が低いもの（塩基物質のタンパク質や親水性中性物質の糖類）が減少する方向に変化する。フミン物質や親水性酸のUV : DOC比が生分解試験後に上昇するのは、おそらく、UV : DOC比の低い有機物がフミン物質や親水性酸と結合した状態で存在しており、微生物分解により、その易分解性の部分が分解・減少し、見かけのUV : DOC比が上昇したものと思われる。例えば、生分解性の高いサンプル（生活雑排水、田面流出水、ヨシ・アシの繁茂する池およびマイクロキスティス培養後培地）の生分解前後のUV : DOC比の変化に着目すると、その他のサンプルに比較して、フミン物質および親水性酸のUV : DOC比の増大がより著しい。この結果は、生分解性の高いサンプルほど、そのフミン物質は易分解性でUV : DOC比の低い有機物と結合状態にあることを示

していると思われる。

(4) DOM分画分布およびUV : DOC比によるサンプル起源の推定

DOM分画分布とUV : DOC比とともに、サンプル起源により特異的かつ特徴的に変動することが明白に認められた。この結果は、DOM分画分布とUV : DOC比の情報によって、未知サンプルの起源を推定できるのではという着想に繋がる。このサンプル起源推定の可能性を検討するために、段階的2分割 (step-wise splitting) という統計手法によりデータ解析を行った。この手法は、DOM分画分布あるいはUV : DOC比に関する適当な数値データを選択しサンプルを二つに分け、次に、分割された二つのサンプルグループおのののに対して、使用された数値データを用いたone-sample *t*-testを実施する。もしも両者の検定がともに有意に棄却されれば（両者が設定数値と有意に異なれば）、サンプルを二つのグループに分類する。もしも有意に違わなければ、トライアル・アンド・エラー的に2分割が有意に異なる値を捜す。この2分割操作を有意に異なるという結果が出なくなるまで続けた。

図13に、湖水、河川水、森林渓流水、畑地浸透水、田面流入水、田面流出水、生活雑排水、下水処理水に対して段階的2分割を実施した結果を示す。フミン物質 : 親水性酸の比、フミン物質の存在比、疎水性中性物質の

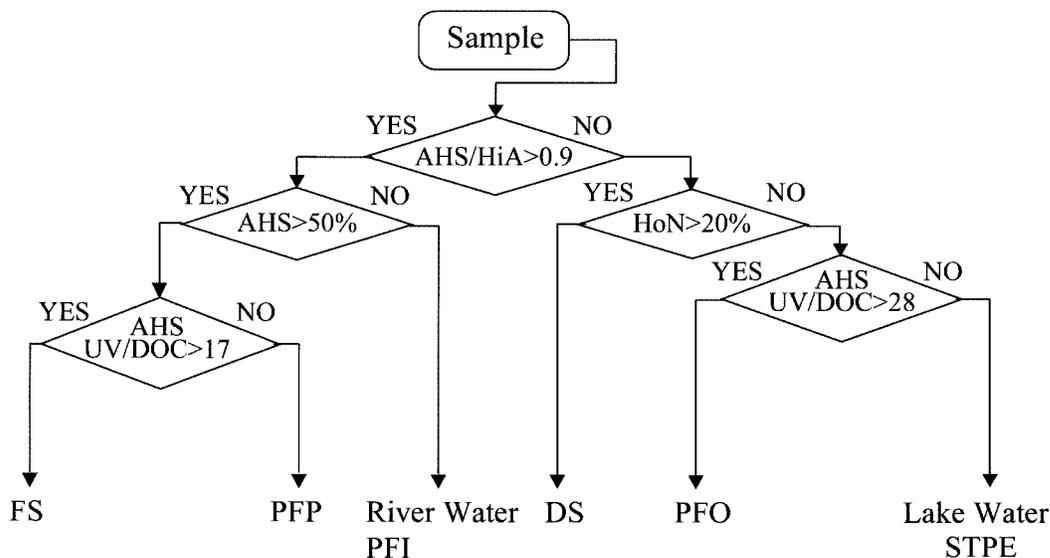


図13 DOM分画分布とUV : DOC比データによるサンプルの類別化

AHS : フミン物質, HiA : 親水性酸, HoN : 疎水性中性物質, FS : 森林渓流水, PFP : 畑地浸透水, PFI : 田面流入水, PFO : 田面流出水, DS : 生活雑排水, STPE : 下水処理水。

存在比、フミン物質のUV：DOC比の値を境界値として検定を行った。結果、最終的に、サンプルは6つのグループに分類された。河川水と田面流入水は同じグループとなり分割することができなかったが、田面流入水自体が河川水であり、この結果は妥当である。湖水と下水処理水も同じグループに入った。DOM分画分布およびUV：DOC比に関するすべてのデータについて検討してみたが、有意に異なる検定結果を得ることができなかった。これは、2.1.2(1)に表示したクラスター解析の結果と一致する。DOM分画分布とUV：DOC比のデータでは湖水と下水処理水の間に有意な境界線を引くことは難しいかもしれない。

湖水と下水処理水を分類することはできなかったが、DOM分画分布とUV：DOC比の違いにより、未知のサンプルをほぼ起源別に分類することができた。すなわち、DOM分画分布とUV：DOC比は重要な起源情報を有していることが確認できたことになる。もちろん、DOM分画分布とUV：DOC比だけでは、湖水中のDOMのうち何パーセントは河川由来、何パーセントは下水処理水由来というような情報を得ることはできない。この問いに答えるには、各DOM分画成分の中に存在する特徴的な起源情報を有するトレーサー的な物質を検索・同定し、その存在濃度を知ることが必要となるであろう。

2.1.4 ラン藻類由来溶存有機物(DOM)の特性

(1) ラン藻由来DOMとは?

植物プランクトンは無機炭素を光合成によって固定したもののかなりの部分を細胞外にDOMとして排出することが知られている。排出されるDOMの大部分は多糖類と言われているが、DOMの質と量は植物プランクトンの種類と増殖状態によって変動すると報告されている。

植物プランクトン由来DOMは湖内部生産DOMの重要な供給源と位置づけられる。水の滞留時間の長い大きな湖や植物プランクトンの大量発生(水の華形成)している湖では、植物プランクトン由来のDOMが湖水DOMの大半を占めると推測されている。また、植物プランクトンの生産するDOMの大部分は易分解性の多糖類であり、速やかにバクテリア等の微生物に利用され、そのほとんどが消失すると考えられている。しかし、植物プランクトン由来DOMの理解は未だ不十分である。例えば、植物プランクトンの排出するDOM中にフミン物質は存在

するのかなど、ほとんど明らかにされていない。その特性および分解性を把握する必要がある。

植物プランクトン由来のDOMの特性を把握するために、霞ヶ浦から分離されたラン藻類、ミクロキスティス(*Microcystis aeruginosa*)、アナベナ(*Anabaena flos-aquae*)、オシラトリア(*Oscillatoria agardhii*)を、DOC濃度を低く抑えた培地(修正CB培地表3)に接種し、25℃、約3000 lx連続照射条件下で、無菌的に培養を行った。培養後の培地ろ液にDOM分画手法を適用した。

(2) ラン藻由来DOMのDOM分画分布

ミクロキスティスとアナベナともに対数増殖期よりも定常期・死滅期で大量のDOMを培地中に放出した(図14(a)と図15(a))。単位クロロフィルa当たりのDOM生成量は対数増殖期よりも定常期・死滅期で明白に大きかった。DOMの全生産量はともに同じ程度であったが、ミクロキスティスは定常期に、アナベナは死滅期に多量のDOMを生産した。定常期・死滅期でのDOM生産量(DOCとして)は、全有機物(TOC)のうち、ミクロキスティスで15~38%、アナベナで7~15%を占めた。

ラン藻類の生産するDOMのほとんどは親水性DOM(親水性酸、塩基物質、親水性中性物質)であり、またDOM分画分布は藻類種および増殖期で大きく異なることが判明した(図14(b)と図15(b))。ミクロキスティス是对数増殖期では親水性酸が圧倒的に優占するが、定

表3 ラン藻類のDOM生成実験に用いた改変CB培地の組成

Substrate	Concentration [M]
Ca(NO ₃)·4H ₂ O	6.35 × 10 ⁻⁴
KNO ₃	9.89 × 10 ⁻⁴
K ₂ HPO ₄	5.74 × 10 ⁻⁴
MgSO ₄ ·7H ₂ O	3.24 × 10 ⁻⁵
NaHCO ₃	1.12 × 10 ⁻³
Na ₂ EDTA·2H ₂ O	2.00 × 10 ⁻⁶
MnCl ₂ ·2H ₂ O	1.09 × 10 ⁻⁷
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	4.60 × 10 ⁻⁸
CoCl ₂ ·6H ₂ O	1.01 × 10 ⁻⁸
Na ₂ MoO ₄ ·4H ₂ O	6.18 × 10 ⁻⁹
FeCl ₃ ·6H ₂ O	5.62 × 10 ⁻⁷
Vitamin B ₁₂	0.02 μg·l ⁻¹
Biotin	0.02 μg·l ⁻¹
Thiamine HCl	2 μg·l ⁻¹

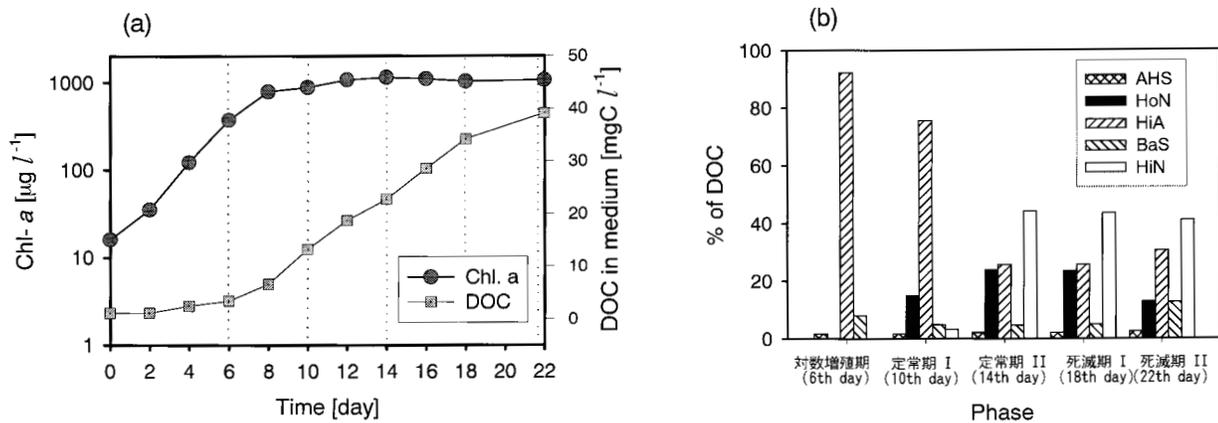


図14 ミクロキスティス・エルギノーサ (*Microcystis aeruginosa*) の増殖曲線と生成DOM量の関係
 (a) クロロフィルa濃度 (Chl. a) と生成DOM量 (DOC濃度として) の培養時間に伴う変化；
 (b) 対数増殖期，定常期および死滅期におけるDOM分画分布。

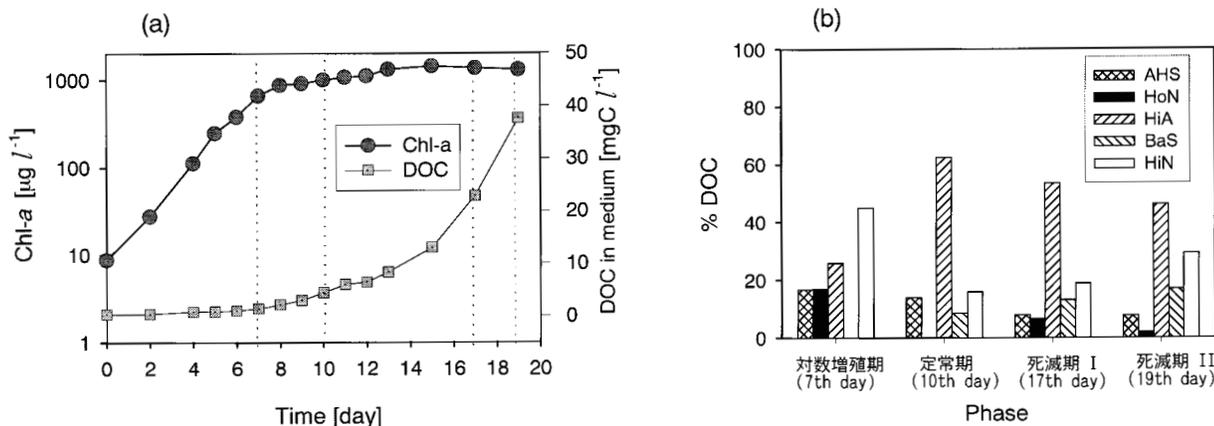


図15 アナベナ・フロスクイ (*Anabaena flos-aquae*) の増殖曲線と生成DOM量の関係
 (a) クロロフィルa濃度 (Chl. a) と生成DOM量 (DOC濃度として) の培養時間に伴う変化；
 (b) 対数増殖期，定常期および死滅期におけるDOM分画分布。

常期から死滅期では親水性中性物質が優占した。フミン物質はほとんど存在しなかった。アナベナは対数増殖期で親水性中性物質が，定常期・死滅期で親水性酸が優占した。オシラトリアはミクロキスティスやアナベナに比べDOM生産量は少なかったが，ほかのラン藻と同様にフミン物質の存在比はとても低く，DOMのほとんどは親水性酸であった。注目すべきは，本研究で対象としたラン藻類すべてにおいて，フミン物質の存在比が非常に低いことである。この結果は，湖水の水柱 (water column) には，ラン藻類由来のフミン物質はほとんど存在しないことを示唆する。ラン藻類由来フミン物質が湖水フミン物質に大きく寄与するとしたら，ラン藻が死滅し湖底に沈み底泥の一部となった後に底泥からの溶出DOMとして回帰するケースしかないだろう。

(3) ラン藻由来DOMの分解性

ミクロキスティス，アナベナ，オシラトリアの生産するDOMの定常期・死滅期におけるDOC濃度と100日間生分解試験における分解率を図16に示す。ミクロキスティスやアナベナが生産するDOMの分解率が40～50%であるのに比べ，オシラトリアの生産するDOMの分解率は90%以上と非常に高かった。この結果は，ミクロキスティスやアナベナの生産したDOMの約半分は難分解性DOMとして湖水中に残るが，オシラトリアの生産するDOMはほとんど湖水中に残存しないことを意味する。霞ヶ浦では，溶存態CODが漸増する原因として，冬季にオシラトリア等の糸状性ラン藻類が残存・優占し，その結果溶存態CODが増大するためと説明されてきた。本課題で得られた結果は，オシラトリア等の糸状性ラン藻類由来DOMによって冬季COD濃度が上昇する

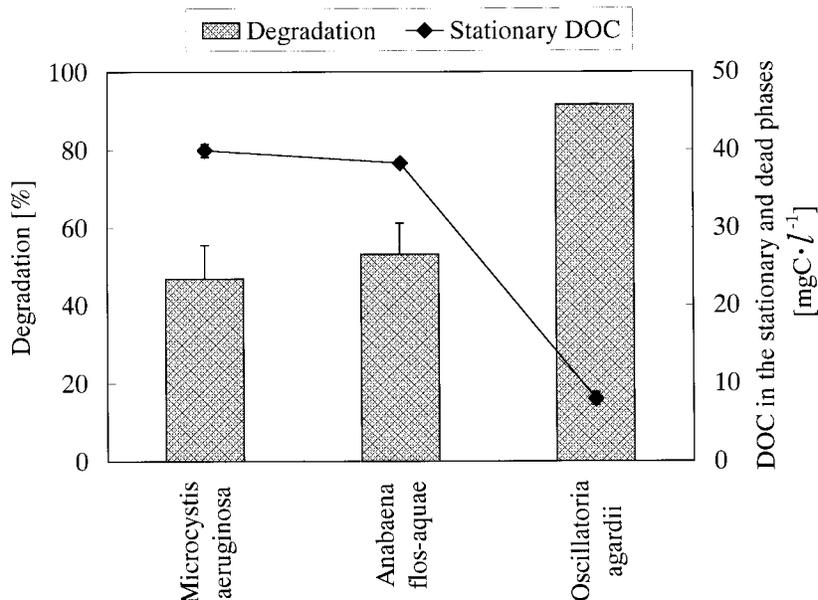


図16 ラン藻類が定常期・死滅期に生産したDOMのDOC濃度およびその生分解性
 ミクロキスティス・アルギノーサ (*Microcystis aeruginosa*), アナベナ・フロスクイ (*Anabaena flos-aquae*),
 オシラトリア・アガーディ (*Oscillatoria agardii*).

という説に大きな疑問を投げかけるものである。

2.1.5 霞ヶ浦湖水および流入河川水のDOM, フミン物質, 親水性画分の分子量分布

(1) 分子量測定の意味は？

分子量は、DOMやフミン物質の特性を規定する重要な物理化学的パラメータである。分子量情報は、DOMの存在状態や生分解性、反応性に深く関与していると考えられる。DOMやフミン物質の特性を評価する際に、分子量測定は重要である。

DOMやフミン物質のゲルクロマトグラフィーによる分子量測定については、これまで多くの報告がある。おおむね、DOMやフミン物質の分子量は数万から数十万の範囲にあり、その分子量分布はかなり幅広く、DOMやフミン物質は分子量が異なる数多くの有機物からなる集合体であると説明されてきた。これら既報研究では、分子量決定のための標準物質としてタンパク質が使用された。また、実験条件(pHやイオン強度)も統一したものではなかった。最近の研究で、陸水中のDOMやフミン物質はタンパク質のような球状ではなくランダムコイル状として存在することが明らかとなった。すなわち、球状タンパク質を標準物質として算出した分子量の値に大きな疑問が投げかけられる。ゲルクロマトグラフィー

による分子量測定では、サンプル試料と類似した標準物質を使うことが基本である。したがって、ランダムコイル状の標準物質を用いて、ゲルクロマトグラフィーを行えば、既報の分子量値とはかなり異なる値が得られると予測される。ランダムコイル状の標準物質を使用する意義は大きい。

(2) DOM, フミン物質, 親水性画分の分子量分布および平均分子量

サンプルろ過水(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])の分子量を高速液体(HPLC)ゲルクロマトグラフィーにより測定した。溶離液は、リン酸バッファーとNaClでpH 6.8、イオン強度0.1 Mに調整した。検出は紫外吸光度(260 nm)で行った。ランダムコイル状のポリスチレンスルホン酸(polystyrene sulfonates)を分子量標準物質として採用した。

図17に、湖水の典型例として、1997年9月に霞ヶ浦湖心で採取したサンプルのDOM、フミン物質、親水性画分のゲルクロマトグラムを表す。各クロマトグラムは存在濃度を考慮したものである。湖水DOM、フミン物質、親水性画分ともに比較的単分散系であることがわかった([重量平均分子量/数平均分子量]<2)。すなわち、同程度の分子量を持つものの集合体と言える。フミン物

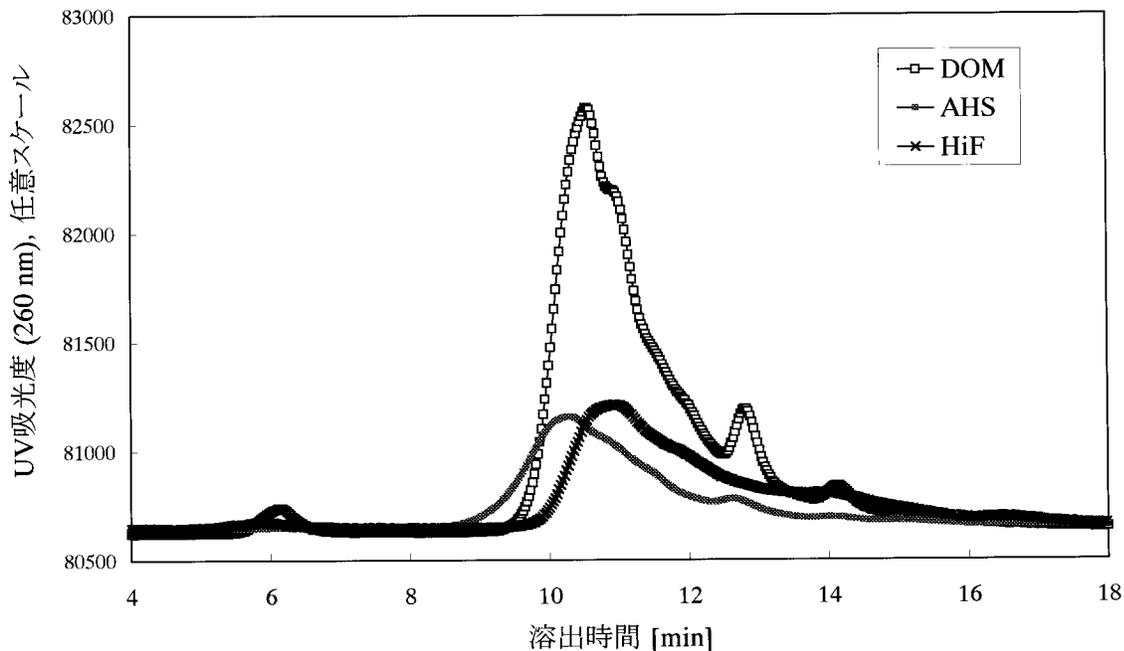


図17 霞ヶ浦湖水のDOM, フミン物質および親水性画分のゲルクロマトグラム
 サンプルは1997年9月霞ヶ浦湖心で採取。AHS：フミン物質，HiF：親水性画分（=親水性酸+塩基物質+親水性中性物質）。

質の分子量分布は親水性画分の分布よりも高分子側に位置しており、フミン物質の分子量は親水性画分よりも大きく、フミン物質がDOMの高分子部分を、親水性画分がDOMの低分子部分を構成していることがわかる。

霞ヶ浦に流入する主要河川の一つ、桜川で採取したサンプル（1998年5月）のDOM, フミン物質，親水性画分

のゲルクロマトグラムを図18に表す。湖水サンプルの場合とほぼ同様な結果が得られたが、湖水に比べてより単分散系であった。これは河川水の場合、湖水よりもフミン物質のDOM分子量分布への寄与が大きいためと思われる。

ポリスチレンスルホン酸をスタンダードとして算出し

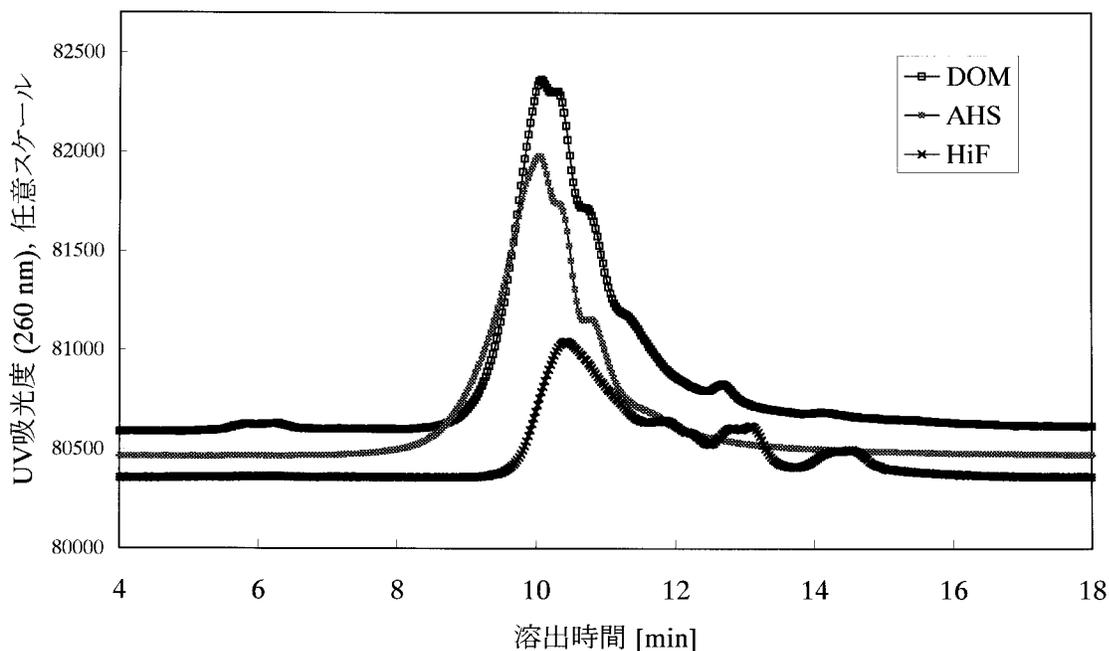


図18 河川水（桜川）のDOM, フミン物質および親水性画分のゲルクロマトグラム
 サンプルは1998年5月採取。AHS：フミン物質，HiF：親水性画分（=親水性酸+塩基物質+親水性中性物質）。

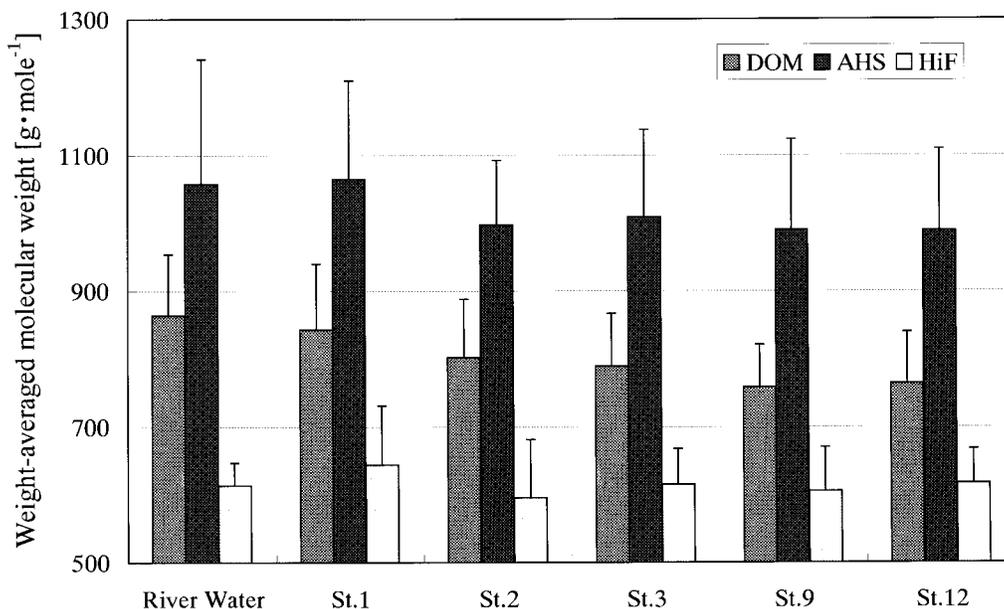


図19 霞ヶ浦湖水および流入河川水のDOM, フミン物質および親水性画分の重量平均分子量 (weight-averaged molecular weight) 湖水は湖心サンプル, 河川水は流入主要5河川サンプル。AHS: フミン物質, HiF: 親水性画分 (= 親水性酸 + 塩基物質 + 親水性中性物質)。

た湖水DOM, フミン物質, 親水性画分の重量平均分子量はおおの760, 990, 600 $\text{g} \cdot \text{mole}^{-1}$ であった(図19)。湖水DOM, フミン物質は従来報告されている数万~数十万の分子量ではなく, 分子量1000以下の小さな有機物からなることが明らかとなった。親水性画分については既報データが存在しないが, 極めて分子量の低いものと言える。河川水DOM, フミン物質の分子量は湖水よりも大きかったが, 親水性画分ではほとんど差がなかった。湖

水DOM, フミン物質の分子量は湖水の流下方向(高浜入り經由: St.1 St.2 St.3 St.9 St.12)に漸減してゆく傾向が認められた。流下に伴い低分子化していると考えられる。親水性画分に関しては流下方向での顕著な違いは認められなかった。したがって, 湖水DOMの分子量の流下方向での減少は, 主にフミン物質の低分子化によるものと推察される。

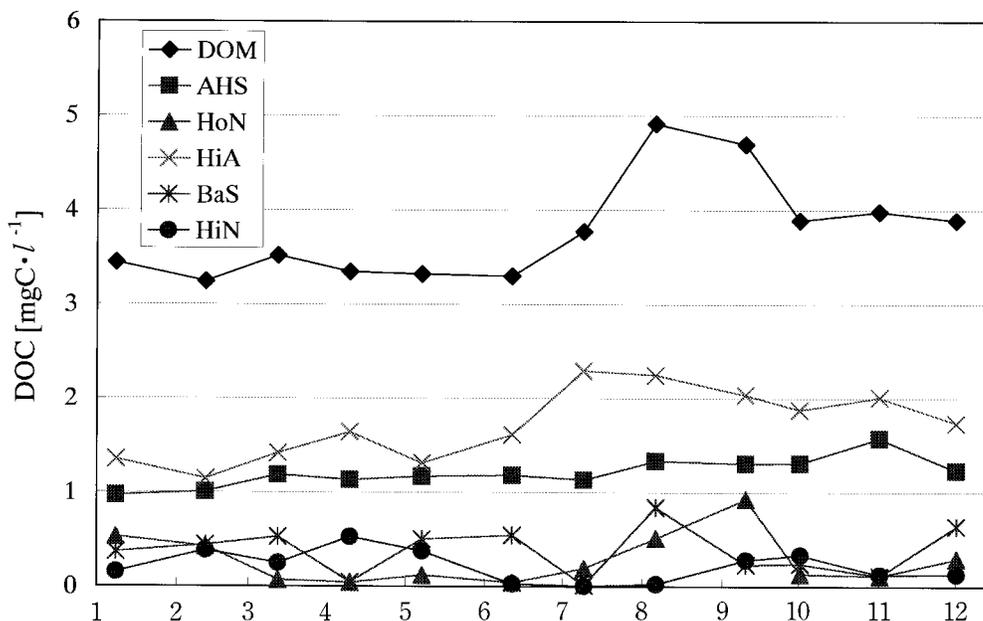


図20 霞ヶ浦湖心におけるDOMおよび各分画成分の季節変化(1997年) AHS: フミン物質, HoN: 疎水性中性物質, HiA: 親水性酸, BaS: 塩基物質, HiN: 親水性中性物質。

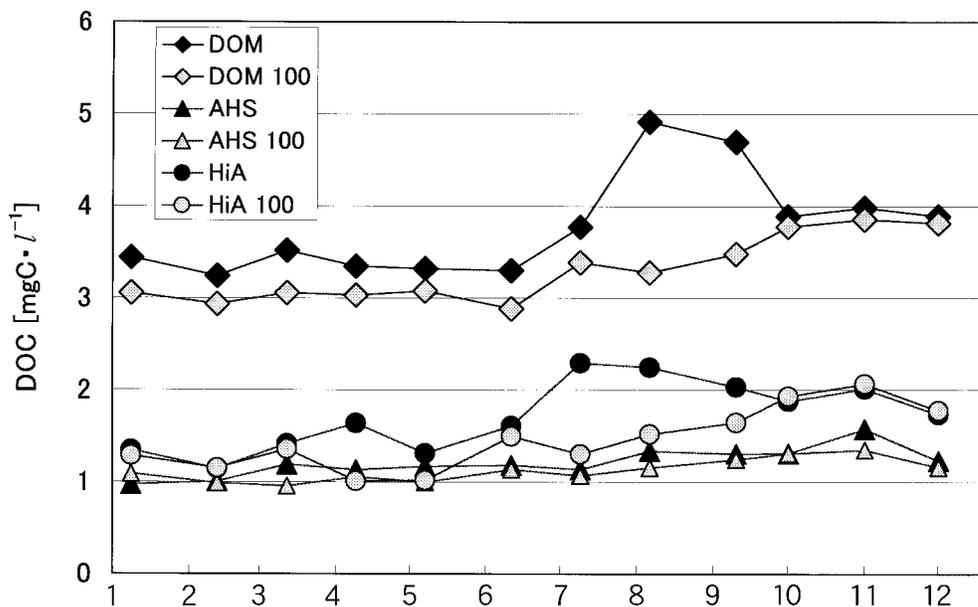


図21 霞ヶ浦湖心におけるDOM, フミン物質, 親水性酸および難分解性DOM, フミン物質および親水性酸の動態 (1997年)
AHS: フミン物質, HiA: 親水性酸, 100: 難分解性分画を示す (100日間生分解試験後のサンプル)。

2.1.6 霞ヶ浦湖水 (湖心) におけるDOMの動態

(1) DOMおよび各分画成分の季節変化

霞ヶ浦湖心におけるDOMおよび各分画成分の季節変化 (1997年) を図20に表す。フミン物質の季節変動は比較的小さいものであったが、DOM, 親水性酸および疎水性中性物質は顕著な変動を示した。DOM濃度は春から夏ではほぼ横這い状態にあるが、夏から秋に急激に上昇し、秋から冬に著しく減少した。フミン物質濃度は春から夏・秋にかけて漸増し、冬に減少する傾向を示した。一方、親水性酸はフミン物質よりも季節の変動が大きく、その濃度は春から夏に著しく増大し、秋から冬にかけて漸減した。疎水性中性物質は夏から秋にかけて増大した。親水性中性物質は年間を通して低濃度であったが、特に夏季にほとんど消失した。塩基物質も親水性中性物質同様に低濃度で推移したが明白な季節変動は認められなかった。

7~9月にかけてのDOM濃度の上昇は、主に親水性酸の増大に起因すると考えられる。7~9月は植物プランクトンの個体密度が増大する時期であり、また、2.1.4 (1) にあるように、霞ヶ浦で優占しているラン藻類は親水性酸に分類されるDOMを大量に放出することを考えると、7~9月にかけてのDOM濃度上昇は、主に植物プランクトン由来の親水性酸の増大によるものと示唆される。植物プランクトン由来DOMの大部分は多糖類の親水性中性物質と思われるが、糖類物質はバク

テリア等に極めて速やかに分解されるため湖水中に残存していないのであろう。

(2) 難分解性DOM, フミン物質および親水性酸の季節変化

霞ヶ浦湖心における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21に表す。DOM, フミン物質, 親水性酸の生分解率は、それぞれ、11.7%, 7.6%, 14.3%であった。湖水DOMの分解率は8月, 9月に最大となり (各々33.3%, 25.9%) 10月から12月にかけて極めて低く1.9~3.2%に止まった。8~9月での高い分解率は、この期間に植物プランクトン由来の易分解性親水性酸が生産されたためと考えられる。親水性酸の分解率は4~5月と7~9月に高い値を示した。特に4月と7月に高い分解率を示した (4月: 38.5%, 7月: 43.2%)。興味深いことは、夏季の高い分解率とは反対に、親水性酸は秋から冬にかけてほとんど分解されないことである。この時期に霞ヶ浦湖水に存在する親水性酸は非常に難分解性と言える。フミン物質は全期間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の結果であったが、親水性酸も季節によっては極めて難分解性であることは新しい知見と言える。

難分解性DOM, フミン物質および親水性酸ともに1月

から12月にかけて漸増するパターンを示した。難分解性DOMは7月から上昇し始め11月、12月に最大値を示した。難分解性親水性酸も、難分解性DOMのパターンと同じように、夏頃から漸増し始め11月にピーク値となった。難分解性フミン物質も同様に増大する傾向を示したが、その増大程度は比較的小さいものであった。1997年に限って言えば、難分解性DOMが夏季から徐々に湖水中に蓄積していることが明白にわかる。難分解性DOM濃度は1年間で約 $0.8 \text{ mgC} \cdot \text{l}^{-1}$ 増えている。この期間、難分解性フミン物質は約 $0.2 \text{ mgC} \cdot \text{l}^{-1}$ 、難分解性親水性酸は約 $0.8 \text{ mgC} \cdot \text{l}^{-1}$ 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結論される。

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濃度は秋から冬に非常に低下する。このため、通常、冬から春先にかけてDOM濃度は年間を通して最も低くなる。11月、12月に難分解性DOMが最大となる現象は、少なくとも、河川水由来のDOMによって引き起こされたものではないと言える。考えにくいのが、内部生産の寄与が冬に増大するのかもしれない。また、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。この処理場の年間放流量は約 $50,000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$ であり、夏から冬の河川水量(約 $400,000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$)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大きくなるはずである。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と思われる。

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の漸増現象と整合している。

(3) 霞ヶ浦湖心における難分解性DOM, フミン物質および親水性酸の物質収支

本研究では、難分解性物質として、DOM, フミン物質、親水性酸の濃度を測定している。難分解性物質は基本的

に反応に関与しない不活性物質と考えられる。したがって、物質収支を取る際にトレーサー物質のようにみなすことができ、物質収支計算が非常に簡単となる。この考えを基に、半定量的ではあるが、霞ヶ浦湖心における難分解性DOM, フミン物質および親水性酸に関する物質収支を検討した。以下に収支計算にける前提条件を記述する：

霞ヶ浦湖心における難分解DOM, フミン物質, 親水性酸は、河川水(10河川), 下水処理水および湖内部生産に由来する；

湖内部生産は以下の式から求める；

湖内部生産 = 湖水難分解性成分濃度 - 河川水寄与 - 下水処理水寄与

下水処理場の年間平均放流量($50,364 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$)が公表されている1994~1995年を対象とする；

河川水および下水処理水が湖心に達するのに要する時間は約2カ月；

下水処理水量は年間を通じてほぼ一定。

1994~1995年に採取された霞ヶ浦湖水(湖心)のろ過水が-30℃で凍結保存されていたので、そのサンプルをDOM分画手法に供して、湖水中の難分解性DOM, フミン物質および親水性酸濃度を求めた。

収支計算の結果、難分解性DOMに関して、河川水の寄与は夏の80%程度から冬・春には約40%に激減する、下水処理水の寄与は夏から冬・春にかけて漸増し4月に18%にも達する、湖内部生産由来の難分解性DOMは夏・秋の寄与率20%程度から冬・春に40%以上に増大することがわかった(図22)。つまり、秋・冬には、難分解性DOM供給源として、湖内部生産と下水処理水の寄与が河川水寄与に比較して重要性を増すことが予測される。

難分解性フミン物質は年間を通して河川水の寄与率が最大で、平均約70%であった(図23)。湖内部生産の寄与は冬に大きくなり、一方、下水処理水の寄与は夏から春に漸増し、平均約10%であった。難分解性親水性酸の場合、難分解性DOMのケースと同様な傾向を示した(図24)。夏・秋で河川水寄与が60%と最大となったが、冬・春に湖内部生産が最大となり約60%の寄与率を示した。下水処理水の寄与率は夏から春にかけて漸増し、春先に最大で約20%となった。この数値は河川水の寄与に匹敵する。以上をまとめると、難分解性フミン物質は主に河川水由来、難分解性親水性酸は主に湖内部生産

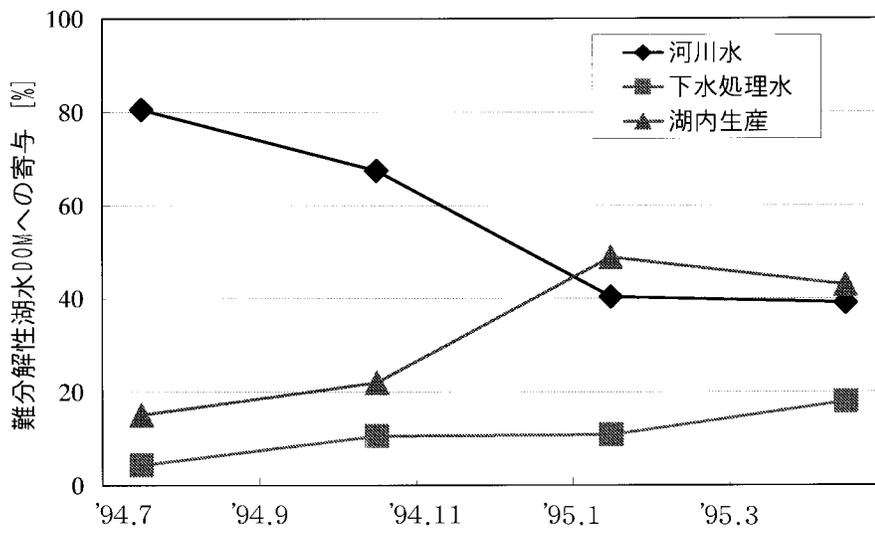


図22 霞ヶ浦湖心における難分解性DOMの物質収支

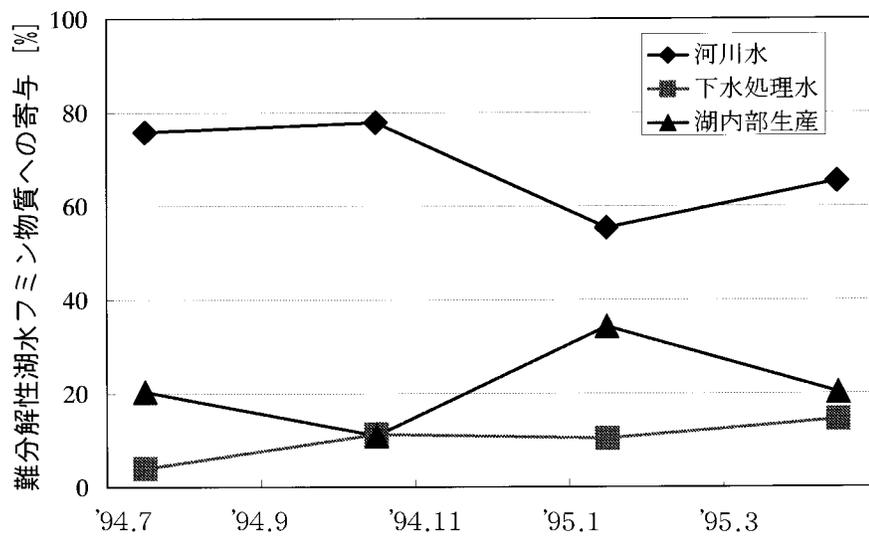


図23 霞ヶ浦湖心における難分解性フミン物質の物質収支

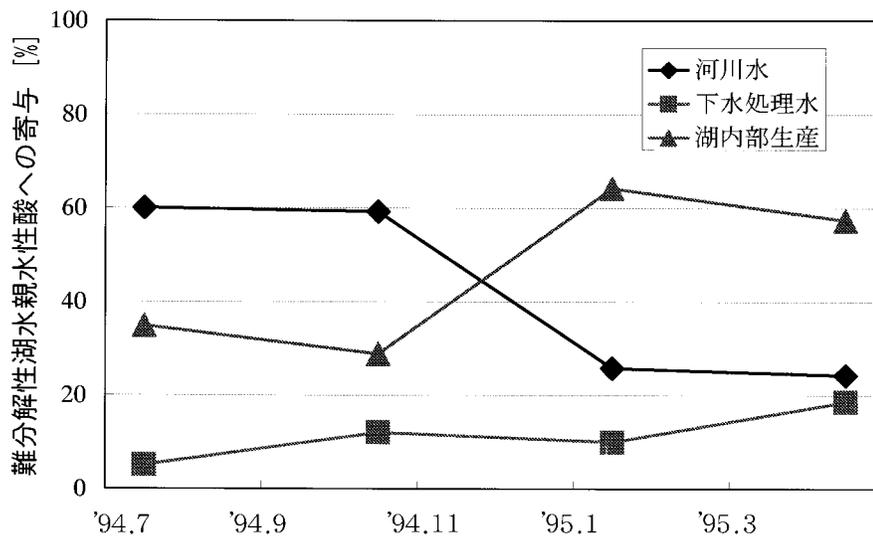


図24 霞ヶ浦湖心における難分解性親水性酸の物質収支

由来と言える。下水処理水の影響は、予測通り、難分解性親水性酸により大きく反映される。

注目すべきは、下水処理水の寄与率の大きさである。下水処理水は年々増加しており、下水処理水の湖水難分解性成分への寄与も大きくなっているものと推測される。上記の計算では下水処理水放流量を約 $50,000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$ と設定しているが、当該下水処理場の計画処理水量は $250,000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$ と公表されている。この計画処理水量が実現すると、冬・春での、下水処理水の湖水難分解性DOMへの寄与が50%を超えてしまう。

2.2 湖水中で増大する難分解性有機物が湖沼生態系や水道水源水としての湖沼水質に及ぼす影響の評価

2.2.1 溶存有機物 (DOM) の植物プランクトンの増殖・種組成に及ぼす影響

(1) ラン藻類増殖・種組成にDOMは関係するか？

湖沼においてラン藻類が水の華を形成し優占する要因として、窒素・リンのほかに、鉄の利用性が重要な因子であると認識されつつある。ラン藻類は、光合成、窒素固定、亜硝酸および硝酸塩還元、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。鉄は自然界で4番目に豊富に存在する元素であるにもかかわらず、天然水中で溶存酸素が十分にある条件ではその非常に低い溶解度 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿) のために生物学的利用性は極めて低い元素である。この過酷な鉄欠乏状況を克服するために、ラン藻類の幾つかの種はシデロフォアと呼ばれる鉄に対する特異的な低分子有機配位子 (リガンド、あるいはキレート) 物質を放出し鉄を確保すると言われている。シデロフォアは鉄錯化能の比較的大きいカテコールタイプと比較的小さいヒドロキサム酸タイプに大別されるが、ラン藻類由来の主なシデロフォアはヒドロキサム酸タイプと報告されている (図25)。

一方、天然水中には、シデロフォアと呼ばれる特異的なリガンドのほかに、非特異的に鉄と錯化する有機リガンドが存在する。その代表的なものは、本研究でDOM分離の基本となる物質として選択したフミン物質である。溶存フミン物質は金属イオンと安定した錯体を形成し、一般的に鉄との錯化能 (安定度定数: stability constant) 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

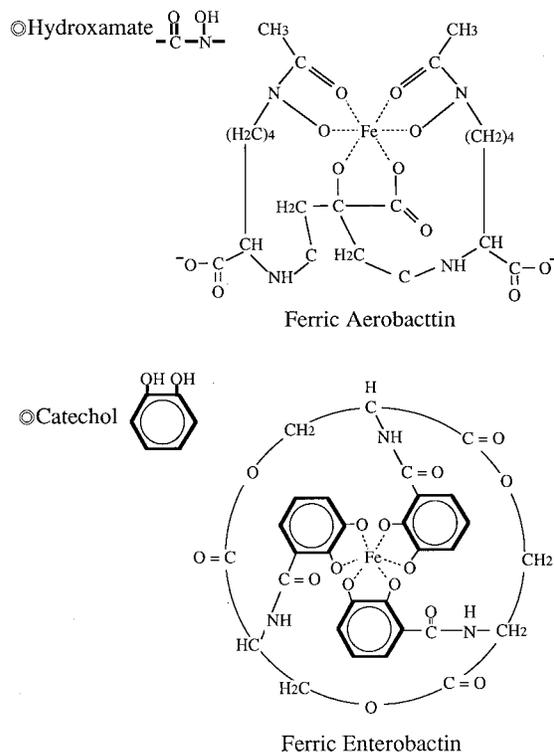


図25 典型的なシデロフォアの構造
ヒドロキサム酸タイプ (hydroxamate-type) と
カテコールタイプ (catechol-type)。

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すだろうと推察される。

以上をまとめると、湖沼においてラン藻類が優占するために鉄の利用性は重要な要因であり、シデロフォアとフミン物質はともに、鉄との錯化を介してラン藻類への鉄供給に重要な役割を担っていると言える。しかしながら、これまで、鉄制限状態において、ラン藻類のシデロフォア生成とフミン物質のその増殖への影響が同時に研究された報告例はない。フミン物質が鉄に対してシデロフォアと競合するのか否かを明白に把握することは、ラン藻類の優占メカニズムを明らかにする上で重要である。

本研究の目的は、富栄養湖である霞ヶ浦の水の華 (アオコ) から分離したマイクロシステリス・エルギノーサ (これ以降 *Microcystis aeruginosa* と称する) を化学的に明白に定義した培地で培養し、鉄制限状態でシデロフォアを放出するかを確かめる。霞ヶ浦湖水から分離・精製した溶存フミン物質を用い、*M. aeruginosa* の増殖に及ぼす影響を把握することである。

供試ラン藻類として霞ヶ浦湖水より分離された無菌単藻株 *Microcystis aeruginosa* を用いた。*M. aeruginosa* を容

表4 *Microcystis aeruginosa*増殖実験に用いた改変CB培地の組成

Substrate	Concentration [M]
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	6.35 × 10 ⁻⁴
KNO ₃	9.89 × 10 ⁻⁴
K ₂ HPO ₄	5.74 × 10 ⁻⁴
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1.62 × 10 ⁻⁴
Na ₂ EDTA·2H ₂ O	1.00 × 10 ⁻⁵
MnCl ₂ ·2H ₂ O	5.46 × 10 ⁻⁷
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2.30 × 10 ⁻⁷
CoCl ₂ ·6H ₂ O	5.04 × 10 ⁻⁸
Na ₂ MoO ₄ ·4H ₂ O	3.09 × 10 ⁻⁸
Bicine, (HOCH ₂ CH ₂) ₂ =NHCH ₂ COOH	3.06 × 10 ⁻⁸
FeCl ₃ ·6H ₂ O	10 ^{-5.56} , 10 ⁻⁷ , 10 ⁻⁸ , 10 ⁻⁹ , 10 ⁻¹⁰ , 10 ⁻¹¹
Vitamin B ₁₂	7.4 × 10 ⁻¹¹ (0.1 μg·l ⁻¹)
Biotin	4.1 × 10 ⁻¹⁰ (0.1 μg·l ⁻¹)
Thiamine HCl	3.0 × 10 ⁻⁸ (10 μg·l ⁻¹)

量 500 ml のガラス製三角フラスコ中の 200 ml の改変 CB 培地に植種し、約 100 mE·m⁻²·s⁻¹ の連続照射、25 °C で無菌培養した (表 4)。クロロフィル a 濃度を経時的に測定し、クロロフィル a 濃度が静止期に達した後に培地ろ液中のシデロフォア濃度を測定した。同様に、フミン物質を添加して増殖実験を行った。フミン物質としては、霞ヶ浦湖水より抽出・分離したフルボ酸を用いた。フミン物質は高分子のフミン酸と低分子のフルボ酸からなるが、分離したフミン物質の約 90% はフルボ酸であったため、添加フミン物質としてフルボ酸を選択した。フルボ酸の設定濃度としては 2 mg dry wight (DW)·l⁻¹ と 10 mgDW·l⁻¹ とした。供試フルボ酸の炭素含量は 54.0% であり、2 mgDW·l⁻¹ は約 1 mgC·l⁻¹ に相当し、この DOC 濃度は霞ヶ浦湖水中のフミン物質濃度に匹敵する。

植物プランクトンに利用される鉄 (Fe (III)) はフリーイオン (水和イオン, Fe³⁺) であると報告されたきた。しかし、最近、Fe³⁺ だけではなく、加水分解種 (hydrolyzed Fe (III)) である FeOH²⁺, Fe(OH)⁺, Fe(OH)₃₍₀₎ や Fe(OH)₄⁻ も生物利用可能と認識されている。本研究でも、Fe³⁺ ではなく [Fe³⁺ + FeOH²⁺ + Fe(OH)⁺ + Fe(OH)₃₍₀₎ + Fe(OH)₄⁻] (以下、FHFe (free hydrated and hydrolyzed ferric ions) と称する) が生物利用可能な鉄を表すものとする。FHFe 濃度は微量 Fe (III) 塩と EDTA による金属イオンバッファーによりコントロールした。培地中の FHFe 濃度を直接測定することは困難なため、化学平衡プログラム (MINEQL) を使い、培地中の FHFe 濃度を計算により求めた。

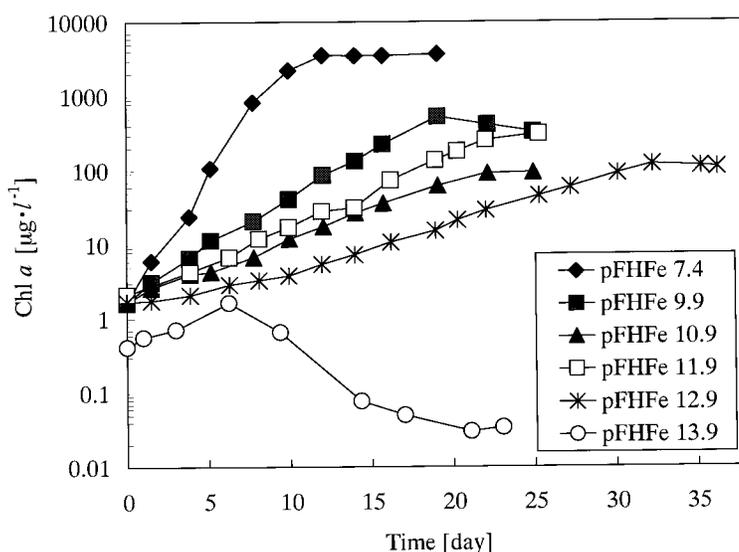


図 26 生物利用可能鉄濃度の変動に伴うマイクロシスティス・エルギノーサ (*Microcystis aeruginosa*) の増殖曲線
 $pFHFe = -\log ([Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)^+] + [Fe(OH)_{3(0)}] + [Fe(OH)_4^-])$, Chl a : クロロフィル a

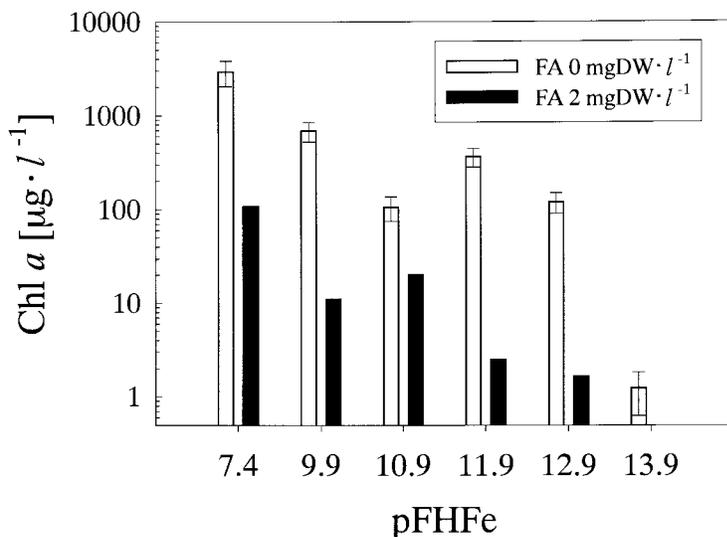


図27 フルボ酸無添加および添加増殖実験におけるマイクロシスティス・エルギノーサ (*Microcystis aeruginosa*) の定常期および最大クロロフィルa [Chl a] 濃度
 $pFHFe = -\log ([Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^{+}] + [Fe(OH)_3^{(0)}] + [Fe(OH)_4^{-}])$ 。フルボ酸無添加の場合、 $pFHFe = 13.9$ を除いて、定常期クロロフィルa濃度、フルボ酸添加では最大クロロフィルa濃度を表す。フルボ酸添加、 $pFHFe = 13.9$ は実験データなし。

(2) *Microcystis aeruginosa*の増殖特性およびシデロフォア生産

*M. aeruginosa*は、ほとんどすべてのFHFe濃度で、誘導期を示さず、培養時間に伴い対数的に増殖し、続いて静止期に到達した(図26)。唯一の例外はFHFe = $10 \cdot 10^{13.9}$ M (mole · l⁻¹) (以後、 $pFHFe \{ = -\log [FHFe] \}$ 13.9と称する)であり、この実験セットでは、クロロフィルa (Chl a) は培養6日まで対数的に増殖したが、その後安定な静止期なしに死滅した。予想通りに、 $\log [Chl a]$ の培養時間に対する初期勾配は、 $pFHFe$ の変動に伴い顕著に変動した。ただし、 $pFHFe$ が増大するに伴い初期勾配が線形的に減少するという一般的な栄養塩律速増殖パターンは示さなかった。静止期Chl a濃度も一般的な増殖パターンに対応したものではなかった(図27)。 $pFHFe$ が7.4から10.9に上昇すると、静止期Chl a濃度は対数的に減少したが、 $pFHFe$ 11.9では逆に $pFHFe$ 10.9の値の3倍程に顕著に回復した。 $pFHFe$ 12.9でも $pFHFe$ 10.9よりも約13%高い値を示した。

*M. aeruginosa*の比増殖速度 (μ) を、対数増殖期における $\log [Chl a]$ vs. 培養時間のプロットの勾配を $\ln 2$ (すなわち0.693) で除して求めた(図28)。 $pFHFe$ 7.4の μ 値は 0.56 d^{-1} で、この値はCB培地での μ および鉄非制限状態で報告されている μ (0.55 d^{-1}) に匹敵した。したがって、 $pFHFe$ 7.4において *M. aeruginosa* は鉄制限状態にないと言える。 μ は $pFHFe$ が7.4から11.9まで線

形的に減少したが、 $pFHFe$ 11.9である程度回復し、 $pFHFe$ 12.9で再び減少した。この μ の $pFHFe$ 上昇に伴う変動パターンは、高い $pFHFe$ (低いFHFe濃度) において、*M. aeruginosa* が鉄制限下で鉄供給を維持するために何らかのシステムを誘導したことを示している。

M. aeruginosa は鉄制限状態においてヒドロキサム酸タイプのシデロフォアを放出することが確認された。シデロフォアの生産は μ および静止期Chl a濃度の回復に対応していた。鉄供給が十分な $pFHFe$ 7.4で、Chl a 当たり

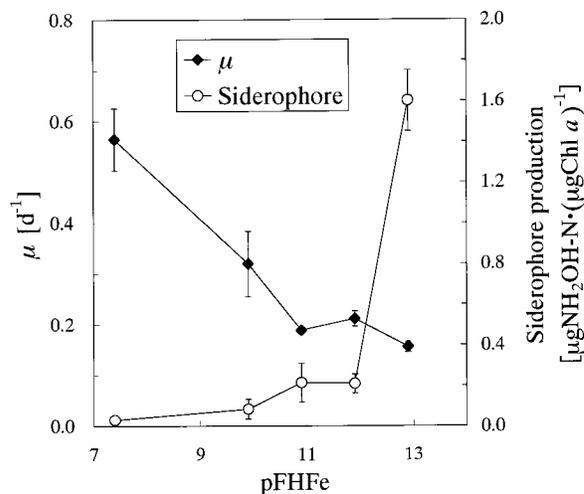


図28 ミクロシスティス・エルギノーサ (*Microcystis aeruginosa*) の比増殖速度 (μ) とシデロフォア生成の関係
 $pFHFe = -\log ([Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^{+}] + [Fe(OH)_3^{(0)}] + [Fe(OH)_4^{-}])$

のシデロフォア生産は無視できるほど低く、pFHF_e 11.9までpFHF_eが上昇する（鉄制限になる）に従い徐々に増大、そしてpFHF_e 12.9で急激に上昇した。pFHF_e 13.9のシデロフォア生産は、静止期を示さなかったため図示していないが、Chl *a* 当たりのシデロフォア生産量は54 μg NH₂OH-N · (μg Chl *a*)⁻¹とpFHF_e 12.9の生産量よりもはるかに大きかった。この実験条件では、*M. aeruginosa*はシデロフォア - システムを使っても増殖を維持できないほどに利用可能鉄濃度が低いと考えられる。

pFHF_eの変化に伴うμ、静止期Chl *a*濃度およびシデロフォア生産の相互関係は、*M. aeruginosa*が鉄制限状態において特異的に鉄を獲得するシデロフォア - システムを誘導していることを明示している。ところが、本研究で示された回復は、他のラン藻類について報告されている顕著なμの回復（鉄充足時μの80%以上）に比較してはるかに低いものであった。*M. aeruginosa*由来のシデロフォアの持つ鉄錯化能は比較的低いものと言える。

(3) フルボ酸が *Microcystis aeruginosa* の増殖へ及ぼす影響

霞ヶ浦湖水から分離・精製したフルボ酸は、鉄制限状態において、*M. aeruginosa*の増殖を著しく抑制した（図29 (A), (B), (C), (D), (E)）。この負の効果は、pFHF_e 7.4, すなわち、鉄が十分にある条件でも認められた。フルボ酸の*M. aeruginosa*に対する増殖抑制効果は、その濃度に比例していた。フルボ酸 10 mgDW · l⁻¹では、*M. aeruginosa*はすべての実験セットで増殖せず死滅した。フルボ酸が 2 mgDW · l⁻¹に減少すると、FHF_e濃度の最も低いpFHF_e 12.9を除いて、*M. aeruginosa*の増殖が認められた。しかし、Chl *a*濃度は対数増殖期の途中で静止期を示さず突然死滅期に突入した。pFHF_e 7.4, 9.9および10.9では、増殖曲線の初期勾配はフルボ酸の無添加の場合とほぼ同じ値を示したが、pFHF_e 11.9の初期勾配はフルボ酸無添加の場合よりも約45%小さくなった。

最大Chl *a*濃度はpFHF_eの増大に伴い減少する傾向を示したが、pFHF_e 10.9で逆転し、その最大Chl *a*濃度はpFHF_e 9.9の値の約2倍にもなった。この結果はフルボ酸無添加の場合と全く逆であった（pFHF_e 9.9の静止期Chl *a*濃度はpFHF_e 10.9の約9倍）。したがって、対数増殖期の継続日数や最大Chl *a*濃度はFHF_e濃度に線形的に関係していない。フルボ酸無添加の場合と同じく、フルボ酸 2 mgDW · l⁻¹の場合でも、一般的な栄養塩律速の

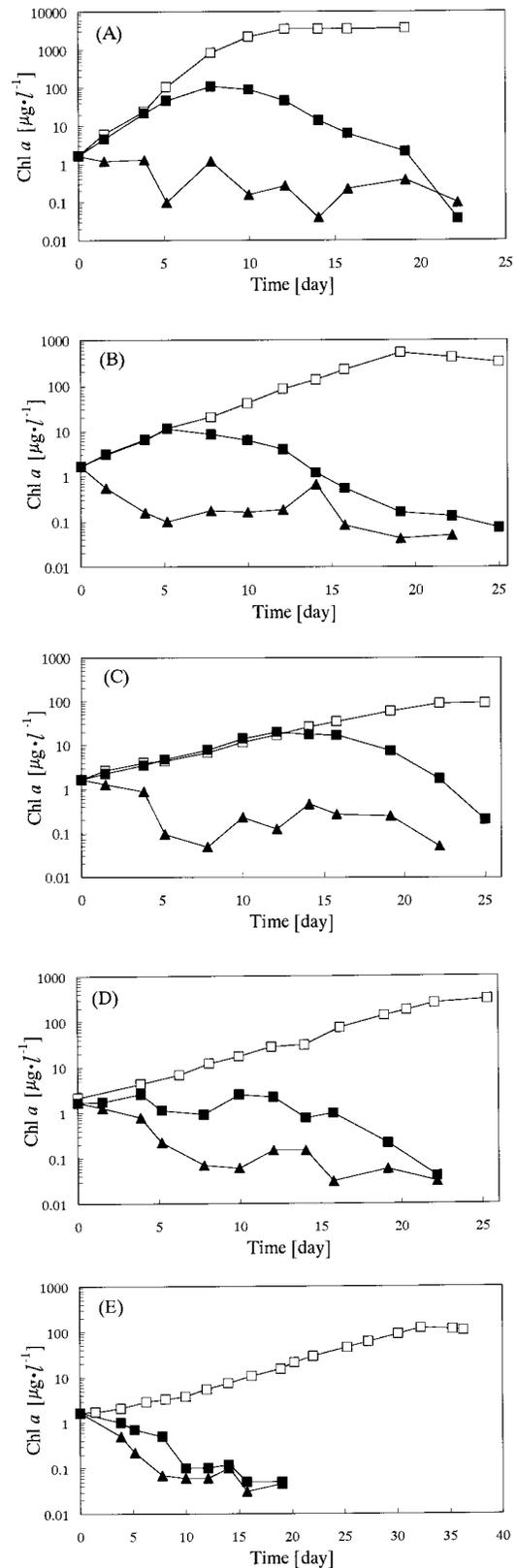


図29 フルボ酸がマイクロシスティス・エルギノーサ (*Microcystis aeruginosa*) の増殖に及ぼす影響 (A) pFHF_e 7.4, (B) pFHF_e 9.9, (C) pFHF_e 10.9, (D) pFHF_e 11.9, (E) pFHF_e 12.9. (○) : フルボ酸無添加, (●) : フルボ酸 2 mgDW · l⁻¹, (□) : フルボ酸 10 mgDW · l⁻¹. pFHF_e = -log ([Fe³⁺] + [FeOH²⁺] + [Fe(OH)₂⁺] + [Fe(OH)₃₍₀₎] + [Fe(OH)₄⁻]).

表5 培地ろ液中のヒドロキサム酸タイプシデロフォア濃度

pFHFe	ろ液中のシデロフォア濃度 [$\mu\text{g NH}_2\text{OH}\cdot\text{N}\cdot\text{l}^{-1}$]		
	添加フルボ酸濃度 [$\text{mg DW}\cdot\text{l}^{-1}$]		
	0	2	10
7.4	42 (4.0)*	20	ND**
9.9	48 (8.7)	48	ND
10.9	27 (6.4)	38	ND
11.9	69 (13.2)	48	ND
12.9	192 (36.6)	ND	ND
13.9	58 (21.4)	—	—

* 平均値の標準偏差

** ND = 不検出

増殖パターンは示されなかったと言える。シデロフォア生産もフルボ酸濃度に関係していた(表5)。しかし、その生産はpFHFeの変化に対して明白な傾向を示さなかった。フルボ酸10 mgDW $\cdot\text{l}^{-1}$ では、すべての実験セットにおいてシデロフォアは検出されなかった。フルボ酸2 mgDW $\cdot\text{l}^{-1}$ では、pFHFe 7.4から11.9で20~48 $\mu\text{g NH}_2\text{OH}\cdot\text{N}\cdot\text{l}^{-1}$ のシデロフォアが検出されたが、pFHFe 12.9では検出されなかった。

フミン物質の鉄に対する錯化能を評価するために、フルボ酸と鉄(Fe(III))の錯化反応に対する条件安定度定数(conditional stability constant)を推測した。

$$Fe^{3+} + L \rightleftharpoons FeL \quad K_{FeL}$$

$$K_{FeL} = \frac{[FeL]}{[Fe^{3+}][L]}$$

ここで、L:フルボ酸[M]; FeL:Fe(III)-フルボ酸錯体[M]; K_{FeL} :条件安定度定数[M $^{-1}$]

計算上の仮定を以下に記す。フルボ酸は完全に解離している。Fe(III)-フルボ酸の錯化反応は平衡状態にある。フルボ酸と他の金属との錯化反応は無視できる。

計算の対象としてpFHFe 11.9,フルボ酸2 mgDW $\cdot\text{l}^{-1}$ の実験データに着目した(図29(D))。この実験条件では、*M. aeruginosa*の増殖は著しく抑制され増殖はほとんど認められなかった。この増殖パターンは、フルボ酸無添加,pFHFe 13.9のセットで得られたものと一致する(図26)。フルボ酸2 mgDW $\cdot\text{l}^{-1}$ の場合,pFHFe 10.9で*M. aeruginosa*はかなり増殖したが,pFHFe 12.9では増殖

しなかった。したがって、フルボ酸2 mgDW $\cdot\text{l}^{-1}$ の場合,pFHFe 11.9という実験条件が*M. aeruginosa*の増殖できるか否かの境界とみなせる。すなわち,pFHFe 11.9に設定した培地にフルボ酸が2 mgDW $\cdot\text{l}^{-1}$ が存在すると、フルボ酸と鉄との錯化反応のためにFHFe濃度が10 $^{-13.9}$ M以下(pFHFeが13.9以上)となり,*M. aeruginosa*はシデロフォア-システムを誘導しても増殖することができないと推察される。

実験に使用したフルボ酸の重量平均分子量は約800 g mole $^{-1}$ (HPLCゲルクロマトグラフィーより測定)であり、したがって、2 mgDW $\cdot\text{l}^{-1}$ フルボ酸のモル濃度は約2.5 $\times 10^{-6}$ Mに相当する。条件安定度定数の定義式と上記のデータを用いて、フルボ酸2 mgDW $\cdot\text{l}^{-1}$,溶存鉄濃度10 $^{-9}$ M(pFHFe 11.9における全鉄濃度)の条件で、化学平衡プログラム(MINEQL)を用い、 K_{FeL} の値をtrial-and-error的に変動させ、培地中のFHFe濃度が10 $^{-13.9}$ M以下となる K_{FeL} 値を計算で求めた。結果、 K_{FeL} 値は少なくとも10 25 M $^{-1}$ 以上である必要があった。この定数値は極めて大きいものであり、培地中の鉄のほとんどすべてが有機態として存在することを意味する。

(4) 霞ヶ浦湖心における*Microcystis aeruginosa*の増殖
前節で求められた条件安定度定数を用いて、霞ヶ浦湖心における*M. aeruginosa*の増殖について考察する。霞ヶ浦湖水から分離・精製したフルボ酸の炭素含量は54.0%であり、2 mgDW $\cdot\text{l}^{-1}$ のフルボ酸は溶存有機炭素(DOC)として1.1 mgC $\cdot\text{l}^{-1}$ に相当する。霞ヶ浦湖心の溶存フミン物質濃度は約1 mgC $\cdot\text{l}^{-1}$ であり(図20参照),

湖水中のフミン物質のほとんどはフルボ酸である。つまり、 $2 \text{ mg DW} \cdot \text{l}^{-1}$ のフルボ酸は霞ヶ浦湖心のフミン物質濃度に匹敵する。霞ヶ浦湖心の溶存鉄濃度は約 10^{-7} M で、pHは7.2から9.6と報告されている。以上の条件で、条件安定度定数 $K_{FeL} = 10^{25} \text{ M}^{-1}$ を用いて鉄の存在形態をMINEQLにより計算すると、鉄のほとんどすべてはフルボ酸と錯化した有機態で存在するという結果となった。生物利用可能な鉄、すなわちFHF_e濃度はpHの上昇に伴い増大した：pH 7, 8.5, 9および10で、FHF_e濃度はそれぞれ $10^{-17.3}$, $10^{-14.0}$, $10^{-12.0}$ および $10^{-8.1} \text{ M}$ 。この計算結果は、*M. aeruginosa*はpHが8.5より低い場合には鉄不足で増殖できず、pH 8.5以上でも鉄制限のよる相当な抑制作用を受けることを意味する。以上をまとめると、*M. aeruginosa*は霞ヶ浦湖心においてフミン物質と鉄の錯化により過酷な鉄制限状態にあると示唆される。

富栄養湖である霞ヶ浦では、ミクロキスティス (*Microcystis*属、そのほとんどは *Microcystis aeruginosa*) による異常増殖 (水の華、アオコ) が1986年まで毎年観察されていた。しかし、翌1987年からミクロキスティスによる水の華は突然姿を消した。このときからミクロキスティスが減少し、代わりにオシラトリア (*Oscillatoria*) 等の糸状性ラン藻類が優占するという、ラン藻類の種組成に変化が起きた。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ミクロキスティスから糸状性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比に近い値となっているが、ミクロキスティスが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。

本研究で得られた知見、すなわち、現在の霞ヶ浦湖水では *Microcystis aeruginosa* は増殖できないという示唆は、ミクロキスティスが霞ヶ浦で優占種でなくなった事実と符合する。しかしながら、1986年以前のフミン物質と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ミクロキスティスが減少したとは明言できない。ただ霞ヶ浦湖水中のフミン物質濃度は、他の湖沼と比較してかなり高い。霞ヶ浦のフミン物質濃度が $0.97 \sim 1.57 \text{ mgC} \cdot \text{l}^{-1}$ (1997年、図20参照) なのに対して、中栄養湖の琵琶湖北湖で $0.37 \sim 0.41 \text{ mgC} \cdot \text{l}^{-1}$ 、アオコが毎夏発生している諏訪湖で $0.5 \text{ mgC} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度である。現在の霞ヶ浦湖水フミン物質の大部分が河川水由来であるこ

とを考えると (図23参照)、河川流域内での土地利用の変化や圃場整備等により河川水フミン物質濃度が増大したたろうという仮説は成り立つかもしれない。霞ヶ浦で糸状性ラン藻類が優占種となった理由も不明である。ただ、注目すべき点は、霞ヶ浦で優占しているオシラトリア属のある種 (*Oscillatoria tenuis*) は他のラン藻類とは異なり2種類のシデロフォア、ヒドロキサム酸タイプとカテコールタイプを放出することである (図25参照)。カテコールタイプのシデロフォアの鉄に対する安定度定数はヒドロキサム酸タイプのシデロフォアよりも5~13オーダー大きい。したがって、一つの推論に過ぎないが、オシラトリア属は霞ヶ浦湖水でも鉄-フルボ酸錯体から鉄を引き剥がして自らの鉄要求を満たし増殖できるのかもしれない。

2.2.2 溶存有機物(DOM)のトリハロメタン生成能

(1) フミン物質はトリハロメタン生成の原因物質か?

我が国における浄水過程の塩素処理による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原因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フミン物質の分離・抽出手法が、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年中頃である。すなわち、この時間のズレは、我が国でトリハロメタン研究が行われた時期に、溶存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・抽出した後にフミン物質のトリハロメタン生成能を測定した報告例は皆無である。2.1.2 (1) に示したように、ヨシ・アシの繁茂する池水は薄茶に着色しており、いかにもフミン物質が優占的に存在しているように思われたが、実際に分離して測定してみると親水性酸のほうがフミン物質よりも顕著に優占していた。すなわち、トリハロメタン生成能に関しても、実際に分離してフミン物質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と着想できる。

(2) 湖水および河川水のトリハロメタン生成能

湖水および河川水サンプルのろ過水 (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]) を Milli-Q 水で DOC 濃度を

1 mgC · l⁻¹ に調整し、pH 7, 24 h, 遊離塩素が 1 ~ 2 mg C · l⁻¹ 残存する条件で塩素処理した後、ヘッドスペースGC/MS によりトリハロメタン生成能 (trihalomethanes formation potential, THMFP = [CHCl₃] + [CHCl₂Br] + [CHClBr₂] + [CHBr₃]) を測定した。

典型例として、霞ヶ浦浄水場取水点に近いサンプリング地点における結果を図30に表す。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 (THMFP) は、それぞれ 28.4, 26.9, 31.4 μgTHM · mgC⁻¹ であった。親水性画分のTHMFPはフミン物質よりも有意に大きかった (P < 0.01)。他のサンプリング地点でも同様な結果が得られた。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、トリハロメタン前駆物質として親水性画分はフミン物質よりも重要と言える。

トリハロメタン生成能 (THMFP) の基準値は通例 μg THM ベースで規定されている。この単位は基準的な意味合いでTHMFPを評価するときには役立つが、学術的には μmole THM を基本単位として使用する必要がある。特に、霞ヶ浦湖水は、過去汽水湖であったため、臭素 (Br) 濃度が比較的高い。BrはClよりも分子量が大きいため、CHCl₃よりもCHCl₂Br, CHClBr₂, CHBr₃が多く生成されると重量濃度とモル濃度が乖離してしまう場合がある。図31に、霞ヶ浦湖心と流入河川水 (主要 5 河川) の μmole THM · mgC⁻¹ として測定したTHMFPの結果を表す。湖水ではフミン物質と親水性画分に有意な差は認

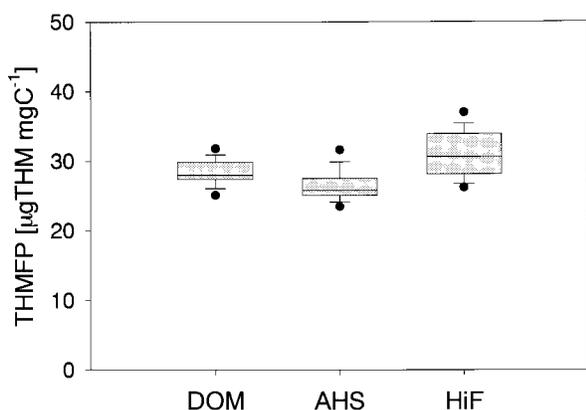


図30 霞ヶ浦湖水のDOM, フミン物質および親水性画分のトリハロメタン生成能 (THMFP)
 $THMFP = [CHCl_3] + [CHCl_2Br] + [CHClBr_2] + [CHBr_3]$
 THMFPの単位は $\mu g \cdot mgC^{-1}$ 。AHS : フミン物質, HiF : 親水性画分湖水サンプル (= 親水性酸 + 塩基物質 + 親水性中性物質)。湖水サンプルは霞ヶ浦浄水場取水点に近いサンプリング地点で採取。

められなかった。この結果は、 $\mu gTHM \cdot mgC^{-1}$ として求めたTHMFPの結果とほぼ整合する。湖水とは反対に、河川水の場合には、フミン物質のTHMFPは親水性画分よりも有意に大きかった。また、河川水フミン物質のTHMFPは湖水フミン物質のそれよりもかなり高かったが、河川水親水性画分のTHMFPは湖水親水性画分と顕著な違いは認められなかった。UV : DOC比や分子量測定で認識された湖水フミン物質と河川水フミン物質の特性の違いがTHMFPにも現れたと言える。

(3) 湖水および河川水の全トリハロメタン生成能

前述のトリハロメタン生成能 (THMFP) はmgC当たりの値として求められている。したがって、実際の存在濃度を考慮したものではない。この点を鑑み、全トリハロメタン生成能, Total THMFP (= [DOCとしての存在濃度] × [THMFP] $\mu mole \cdot l^{-1}$) という指標を導入して、各画分の存在濃度を考慮したトリハロメタン生成能の評価を行った。

霞ヶ浦湖水と河川水に対して、DOCとしての存在濃度を考慮したTotal THMFPの測定結果を図32に示す。図中のSt. 1, St. 2等の表記は霞ヶ浦でのサンプル採取地点を表しており、そのデータは水の流下方向にプロットされている (すなわち、河川水 St. 1 St. 2 St. 3 St. 9 (湖心) St.12)。河川水では親水性画分とフミン物質のTotal THMFPはほぼ等しかったが、湖水では親水

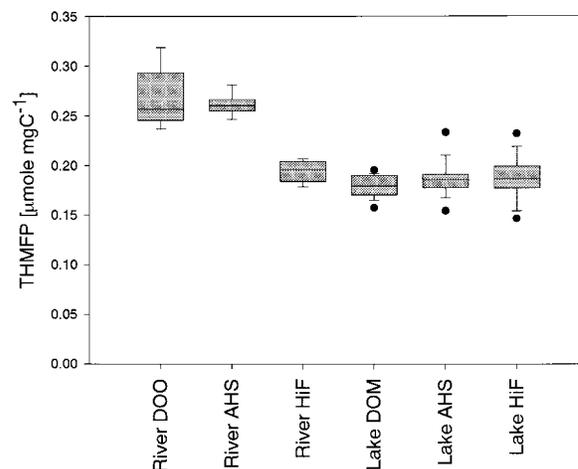


図31 霞ヶ浦湖水と流入河川水のDOM, フミン物質および親水性画分のトリハロメタン生成能 (THMFP)
 $THMFP = [CHCl_3] + [CHCl_2Br] + [CHClBr_2] + [CHBr_3]$
 THMFPの単位は $\mu mole \cdot mgC^{-1}$ 。AHS : フミン物質, HiF : 親水性画分湖水サンプル (= 親水性酸 + 塩基物質 + 親水性中性物質)。湖水サンプルは湖心で、河川水サンプルは主要 5 河川で採取。

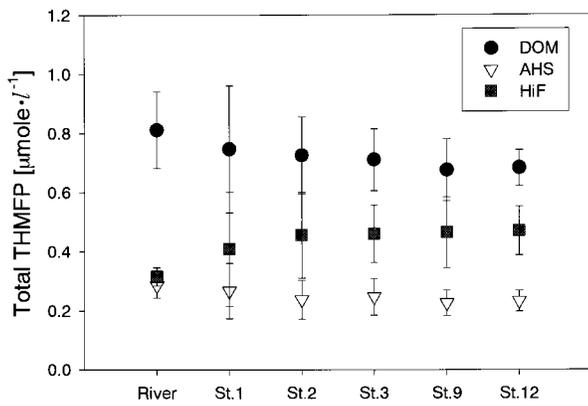


図32 霞ヶ浦湖水と流入河川水のDOM, フミン物質および親水性画分の全トリハロメタン生成能 (Total THMFPP) Total THMFPP = [存在濃度] × [THMFPP]。THMFPP = [CHCl₃] + [CHCl₂Br] + [CHClBr₂] + [CHBr₃]。Total THMFPPの単位は μmole·l⁻¹。AHS: フミン物質, HiF: 親水性画分湖水サンプル (= 親水性酸 + 塩基物質 + 親水性中性物質)。湖水サンプルは5地点で, 河川水サンプルは主要5河川で採取。湖水は, 河川水 St.1 St.2 St.3 St.9(湖心) St.12の経路で流下する。

性画分のTotal THMFPPが明白にフミン物質よりも高く約2倍の値を示した。水の流下方向での変動をみると, DOMのTotal THMFPPについては, 河川水のほうが湖水よりも高い値を示し, 湖水の流下方向に沿って減少してゆく傾向が認められた。フミン物質のTotal THMFPPは流

下方向に漸減する傾向を示した。一方, 親水性画分のTotal THMFPPは, フミン物質と反対に, 流下方向に増大する傾向を示した。霞ヶ浦では, 湖水の流下に従い親水性画分のTotal THMFPPが増大していると言える。以上の結果より, 湖水では親水性画分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明白に結論される。また, 河川水では, 既説通りにフミン物質は代表的なトリハロメタン前駆物質と認められるが, 親水性画分もフミン物質と同等に重要なトリハロメタン前駆物質であると言える。比較的汚濁した河川では親水性画分の存在濃度はフミン物質よりも顕著に高い。したがって, 湖水・ダム湖水あるいは比較的汚濁した河川水を水道水源水とする場合, フミン物質ではなく, 親水性DOMが主要なトリハロメタン前駆物質であると示唆される。

(4) 起源の明白な流域水のトリハロメタン生成能および全トリハロメタン生成能

図33に起源の明白な発生源サンプル(下水初沈水, 下水処理水, 田面流入水, 田面流出水, 生活雑排水, ヨシ・アシの繁茂する池水)のDOM, フミン物質および親水性画分のトリハロメタン生成能(THMFPP)を示した。ここで対象とした流域水の場合, フミン物質の

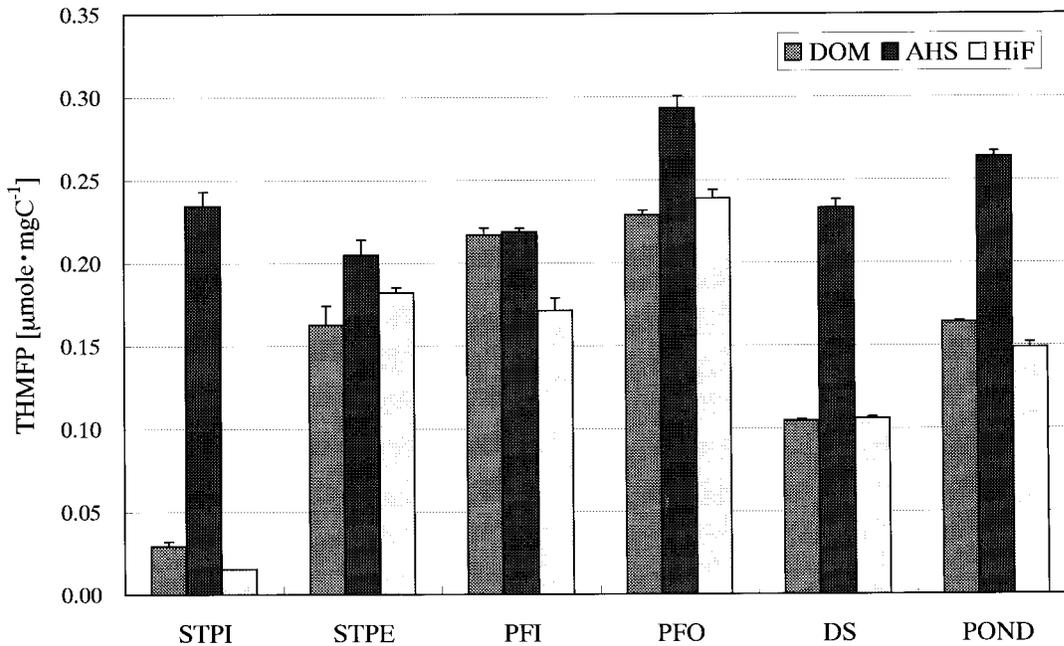


図33 起源の明白な流域水サンプルのDOM, フミン物質および親水性画分のトリハロメタン生成能 (THMFPP) THMFPP = [CHCl₃] + [CHCl₂Br] + [CHClBr₂] + [CHBr₃]。THMFPPの単位は μmole·mgC⁻¹。AHS: フミン物質, HiF: 親水性画分湖水サンプル (= 親水性酸 + 塩基物質 + 親水性中性物質)。STPI: 下水初沈水, STPE: 下水処理水, PFI: 田面流入水, PFO: 田面流出水, DS: 生活雑排水, POND: ヨシ・アシの繁茂する池水。

THMFPは親水性画分よりも有意に大きかった。特に、下水初沈水、生活雑排水、ヨシ・アシの繁茂する池水でその差が大きかった。フミン物質のTHMFPは、田面流出水が多少ぬきんでいたが、サンプルの種類にかかわらず、おおむね同じような範囲に落ち着いた。一方、親水性画分のTHMFPのバラツキはフミン物質のそれに比べて非常に大きく、下水処理水、田面流入・流出水で親水性画分THMFPは高く、下水初沈水、生活雑排水、ヨシ・アシの繁茂する池水で低かった。DOMのTHMFPはフミン物質ではなく親水性画分のTHMFPに対応しており、親水性画分のTHMFPにかかわる特性がDOMとしてのTHMFPを規定しているように思われる。DOMおよび親水性画分のTHMFPこの傾向は、サンプルの生分解性に対応しており、生分解とTHMFPとの負の相関が示唆される。

起源の明白なサンプルのDOM, フミン物質および親水性画分の全トリハロメタン生成能 (Total THMFP) を図34に示す。田面流出水、生活雑排水、ヨシ・アシの繁茂する池水のTotal THMFPは高く、湖水や河川水よりも大きな値を示した。したがって、田んぼ、家庭生活雑排水やヨシ・アシ帯はトリハロメタン前駆物質の重要な供給源と考えられる。Total THMFPとしては、下水初沈

水を除いたサンプルで、親水性画分のTotal THMFPのほうがフミン物質のそれを上回っていた。湖流域内のDOM発生源水でも、トリハロメタン前駆物質としての親水性画分の重要性が確認された。

下水処理場流入水と流出水サンプルの結果はとても興味深い。下水初沈水（沈殿処理後の下水）と下水処理水（下水初沈水を生物処理した後の水）のTotal THMFPを比較したところ、下水処理水のほうが下水初沈水よりもTotal THMFPが高い結果となった。すなわち、下水処理場は下水を処理することでトリハロメタンに関するリスクを増大させていると言える。

以上の結果は、霞ヶ浦のような湖水を水道水源として利用する場合、浄水処理プロセスで除去すべき対象物質の認識を変える必要性を示唆している。フミン物質と親水性DOMの両者を対象とする処理プロセスが必要となるであろう。2.1.5に示したように親水性画分は分子量が非常に小さい親水性のDOMである。凝集沈殿・ろ過では処理は難しいであろう。活性炭吸着は基本的にフミン物質のような疎水性DOMを吸着・除去するプロセスである。親水性DOMに有効かは既報データが皆無に近いため結論的には言えないが、フミン物質よりも吸着しにくいのではと推測される。ただし、親水性DOMの

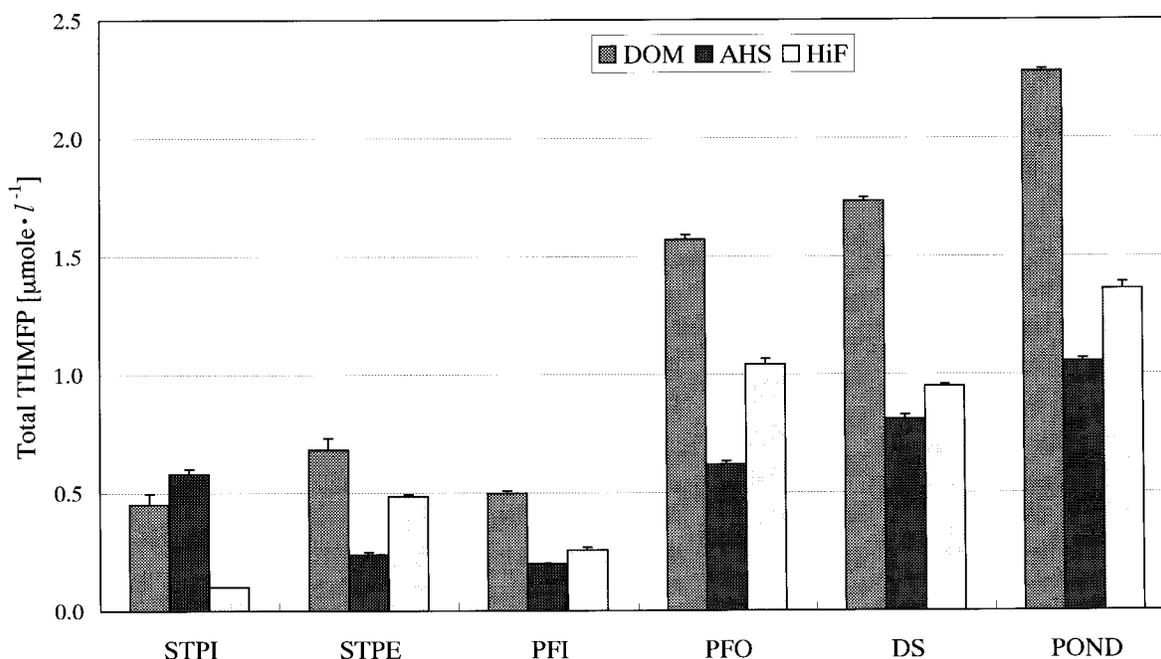


図34 起源の明白な流域水サンプルのDOM, フミン物質および親水性画分の全トリハロメタン生成能 (Total THMFP) Total THMFP = [存在濃度] × [THMFP]。THMFP = [CHCl₃] + [CHCl₂Br] + [CHClBr₂] + [CHBr₃]。Total THMFPの単位は μmole·l⁻¹。AHS: フミン物質, HiF: 親水性画分湖水サンプル (= 親水性酸 + 塩基物質 + 親水性中性物質)。STPI: 下水初沈水, STPE: 下水処理水, PFI: 田面流入水, PFO: 田面流出水, DS: 生活雑排水, POND: ヨシ・アシの繁茂する池水。

分子量はフミン物質よりもかなり小さいため、活性炭の細孔内吸着という側面を考えると、フミン物質よりも活性炭に吸着しやすい可能性もある。いずれにせよ、親水性DOMの処理を念頭に置いた浄水処理プロセスの研究が早急に実施する必要がある。

2.3 まとめと展望

(1) まとめ

本研究の成果を以下に列記する。

課題1 湖水中の難分解性溶存有機物の発生原因(起源、動態等)

- ・フミン物質に分離に基づく、易分解性 - 難分解性、疎水性 - 親水性、酸性 - 塩基性の違いによって溶存有機物(DOM)を分画する手法を開発・確立した。
- ・霞ヶ浦湖水中の主要な難分解性DOMはフミン物質と親水性酸である。
- ・秋から冬に漸増する難分解性DOMのほとんどは低分子の親水性酸(分子量約600)である。フミン物質ではない。
- ・冬季における親水性酸の主要発生源は湖内部生産だが、一般に言われているような糸状性ラン藻由来ではなく底泥由来と思われる。
- ・下水処理水の親水性酸への寄与も重大であり、冬季には全流入河川水の寄与に匹敵した。
- ・湖水中のフミン物質の大部分は河川水由来である。田んぼからの流出水の寄与が大きいと考えられる。
- ・ラン藻由来フミン物質は湖水水柱(water column)にはほとんど存在しない。ラン藻由来フミン物質が湖で生成されるとすると、底泥からの回帰する経路であろう。

課題2 湖水中の溶存有機物の影響

- ・フミン物質は、鉄錯化を介して、ラン藻類種組成に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。現在の霞ヶ浦湖水では、以前霞ヶ浦でアオコを形成したミクロキスティス・エルギノーサ(*Mircocystis aeruginosa*)は増殖できないと示唆された。1987年以来、霞ヶ浦でミクロキスティスが消え糸状性ラン藻類が優占しているのは、何らかの理由により湖水中のフミン物質濃度が漸増し、全溶存鉄濃度が漸減したことによると仮説される。
- ・湖水中のトリハロメタン前駆物質としては、従来代

表的と報告されていたフミン物質(疎水性酸)よりも、低分子DOMである親水性画分のほうが重要である。

- ・河川水でも、親水性画分はフミン物質と同程度に重要なトリハロメタン前駆物質である。

(2) 流域を含めた湖沼環境の適正管理についての提言

- ・物質収支のとれる有機物指標、すなわち有機炭素(TOC)の導入

流域での健全な水循環を保全するために物質収支のとれる統一指標の導入が必須である。現在の有機物指標である過マンガン酸カリウムCOD(COD(Mn))は加算性がなく物質収支がとれない。指標として限界がある。流域発生源対策は暗黙のうちに物質収支にのっとって実施されており、そのメイン指標が収支を取れない状況にある。加算性があり、物質収支のとれる指標、すなわち全有機炭素(TOC)やDOCの指標としての採用が期待される。

- ・流域下水処理場のあり方

現状のままでは、冬季の霞ヶ浦湖水は下水処理水になってしまう。湖沼環境保全の目的には、従来の下水処理場の機能では不十分となるであろう。流域下水道の利点、すなわち大量の下水を集中的に処理できる利点をいかして、処理レベルを高度化する必要がある。

- ・浄水処理場のあり方

フミン物質(疎水性有機酸)除去を想定した浄化処理プロセス(活性炭吸着等)だけではなく、難分解性で低分子の親水性溶存有機物にも着目した除去・処理技術の導入が必要となるであろう。新しい吸着剤等の開発が望まれる。

- ・田面水の管理

田んぼの代かき時に大量に排出されるDOM、特にフミン物質が湖に流れ込むのを防ぐために、田面流出水と土壌層との接触を増大させる工夫(伏流形式等)が望まれる。

- ・研究の進展

物質収支による発生源の定量的算定、底泥溶出メカニズム、溶存有機物の機能・影響等に関する研究を進展させる必要がある。再現性のあるデータに基づいた研究成果は施策に大きなインパクトを与えるだろう。

[資 料]

I 研究の組織と研究課題の構成

1 研究の組織

[A 研究担当者] (現在の職員の現職, 転出者は転出時の職)

地域環境研究グループ

統括研究官	森田昌敏
湖沼保全研究チーム	今井章雄・松重一夫
海域保全研究チーム	木幡邦男
開発途上国生態系管理研究チーム	高村典子

水圏環境部

水環境工学研究室	井上隆信*
----------	-------

生物圏環境部

生態機構研究室	野原精一
---------	------

化学環境部

化学毒性研究室	佐野友春
---------	------

*現在の所属 岐阜大学

[B 客員研究員]

相崎 守弘	(島根大学)	(平成9~11年度)
小澤 秀明	(長野県衛生公害研究所)	(平成9~11年度)
滝 和夫	(千葉工業大学)	(平成9~11年度)
福島 武彦	(広島大学)	(平成9~11年度)
細見 正明	(東京農工大学)	(平成9~11年度)

[C 共同研究員]

金 庸桓	(韓国嶺南大学)	(平成9年度)
崔 光洵	(韓国江原大学)	(平成10年度)
三浦 真吾	(島根大学)	
石橋 敏昌	(広島大学)	
大岡 克行	(広島大学)	
征矢 健司	(広島大学)	
植田 鋼司	(日本大学)	
細田真由美	(島根大学)	
大石 真吾	(広島大学)	
中島 俊之	(広島大学)	

2 研究課題と担当者 (*客員研究員)

(1) 湖水中に蓄積する難分解性有機物の発生原因の解明

今井章雄・松重一夫・木幡邦男・井上隆信・野原精一・相崎守弘*・福島武彦*・滝 和夫*

(2) 湖水中で蓄積する難分解性有機物が湖沼生態系や水道水源水としての湖沼水質に及ぼす影響の評価

今井章雄・松重一夫・高村典子・井上隆信・佐野友春・相崎守弘*・福島武彦*・小澤秀明*・細見正明*

研究成果発表一覧

1 誌上発表

発表者	題目	掲載誌	巻(号)	ページ	刊年
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(4)	238-245	1997
福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 井上隆信, 小澤秀明	湖水中の溶存有機物の紫外部吸光度: DOC比の特性とそれの水質管理への利用	水環境学会誌	20(6)	397-403	1997
Imai, A. Onuma, K. Inamori, Y. Sudo, R.	Effects of pre-ozonation in refractory leachate treatment by the biological activated carbon fluidized bed process	Environ. Technol.	19	213-221	1998
天野耕二, 福島武彦, 松重一夫	湖沼におけるDOとpHの連続モニタリ ング結果を用いた物質循環, 生物代謝 特性の評価方法	水環境学会誌	21(2)	112-118	1998
福島武彦, 上西弘晃, 松重一夫, 原沢英夫	浅い富栄養湖の水質に及ぼす気象の影 響	水環境学会誌	21(3)	180-187	1998
福島武彦, 相崎守弘, 松重一夫, 松永千会, 細見正明, 青山莞爾	屋外実験池を用いたラン藻類優占に及 ぼす魚の影響に関する研究	水環境学会誌	21(8)	520-529	1998
今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 井上隆信, 石橋敏昌	琵琶湖湖沼水および流入河川水の溶存 有機物の分画	陸水学雑誌	59(1)	53-68	1998
井上隆信 海老瀬潜一, 今井章雄	農耕地河川におけるChl- <i>a</i> 流出負荷量の 評価	土木学会論文集	594 VII-7	11-20	1998
今井章雄, 福島武彦, 松重一夫	溶存フミン物質の藍藻 <i>Microcystis</i> <i>aeruginosa</i> の増殖に及ぼす影響	水環境学会誌	22(7)	555-560	1999
Deb, S.C. Matshige, K. Fukushima, T. Ikei, M. Ozaki, N.	In situ measurement of productivity and respiration in aquatic systems by a new box incubation method	Hydrobiologia	364	129-144	1999

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
Imai, A. Fukushima, N. Matsushige, K.	Effects of iron limitation and aquatic humic substances on the growth of <i>Microcystis aeruginosa</i>	Can. J. Aquat. Sci.	56	1929-1937	1999
Fukushima, T. Ozaki, N. Kaminishi, H. Harasawa, H. Matsushige, K.	Forecasting the changes in lake water quality in response to climate changes, using past relationships between meteorological conditions and water quality	Hydrological Processes	14	539-604	2000
福島武彦, 石橋敏昌, 今井章雄, 尾崎則篤, 西井祥則	広島湾における溶存有機物の動態	水環境学会誌	23	360-366	2000
今井章雄	湖沼における新たな問題: 難分解性溶存有機物	土木学会誌	85	53-55	2000

2 口頭発表

発表者	題目	学会等名称	開催都市名	年月
今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 朴 済哲	湖沼・河川水中の溶存有機物の化学的分画	第31回日本水環境学会年会	札幌	1997.3
石橋敏昌, 福島武彦, 今井章雄	湖水の溶存態有機物の分画	土木学会中国支部年会	彦根	1997.6
福島武彦, 相崎守弘, 松重一夫, 細見正明, 松永千会, 青山莞爾	屋外実験池を用いた卓越藻類種に関する研究	第32回日本水環境学会年会	彦根	1998.3
相崎守弘, 三浦真吾, 松重一夫	GISを利用した流域管理 - 清明川を例として -	第32回日本水環境学会年会	習志野	1998.3
今井章雄, 福島武彦, 松重一夫	鉄制限状態における溶存フミン物質の Microcystis aeruginosaの増殖に及ぼす影響	日本陸水学会第63回大会	松本	1998.9
今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 金 庸桓	琵琶湖湖水および流入河川水中の難分解性 溶存有機物の分画	第33回日本水環境学会年会	仙台	1999.3
石橋敏昌, 福島武彦, 今井章雄	広島湾および流入河川水の溶存有機物	第33回日本水環境学会年会	仙台	1999.3
小澤秀明, 福澤久子, 今井章雄, 福島武彦	千曲川中流域におけるトリハロメタン生成 能と臭化物イオンの挙動	第33回日本水環境学会年会	仙台	1999.3
三浦真吾, 相崎守弘, 松重一夫	GISを用いた土浦市の流域管理システム	第33回日本水環境学会年会	仙台	1999.3
松重一夫, 相崎守弘, 三浦真吾	市町村をベースとした地理情報システム (GIS) による流域管理システムの開発	第33回日本水環境学会年会	仙台	1999.3
李 淳和, 金 庸桓, 今井章雄	湖水中の溶存有機物の分画	1998年度大韓環境工学会 春季学術研究発表会	韓国	1998.4
福島武彦, 大石真吾, 今井章雄	カスケード型水利用河川における水質変化 特性に関する研究	土木学会第54回年次学術 講演会	東広島	1999.9

発 表 者	題 目	学会等名称	開催都市名	年月
Imai, A. Fukushima, T. Matsushige, K. Kim, Y.H.	Fractionation of dissolved organic carbon in lake and river waters	International Workshop of the COE, Center of Excellence, " Quantitative Microbiology and Risk Assessment - Water Quality Management for Human Health - , The University of Tokyo	東 京	1999.3
今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 金 庸桓, 崔 光洵	霞ヶ浦湖水, 流入河川水および流域発生源水のDOC分画	日本陸水学会第64回大会	彦 根	1999.9
Fukushima, T. Aizaki, M. Matsushige, K. Matsunaga, C. Hosomi, M. Aoyama, K.	An experiment study on the influence of fish on dominance of blue-green algae using large outdoor continuous flow-through ponds	8th International Conference on the Conservation and Management of Lakes	Copenhagen	1999
Amano, K. Fukushima, T. Matsushige, K.	Evaluating the metabolic characteristics of lake water with continuously measured pH and DO	8th International Conference on the Conservation and Management of Lakes	Copenhagen	1999
三浦真吾, 相崎守弘, 松重一夫	GIS利用流域管理システムによる河川水質予測とその検証	第34回水環境学会年会	京 都	2000.3
今井章雄, 松重一夫, 福島武彦, 金 庸桓	霞ヶ浦湖水中の溶存有機物のトリハロメタン生成能	第34回水環境学会年会	京 都	2000.3

3 本研究にかかわる刊行物

刊行物名	シリーズ番号	書名	編者名	刊年
国立環境研究所研究報告	R - 138 - 98/NIES	霞ヶ浦臨湖実験施設研究報告書 - 12 -	今井章雄 松重一夫	1998

REPORT OF SPECIAL RESEARCH FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所特別研究報告

SR - 36 - 2001

平成13年1月31日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 環境省 国立環境研究所

〒305-0053 茨城県つくば市小野川16番2

電話 0298-50-2343 (ダイヤルイン)

印 刷 朝日印刷株式会社

住所 〒309-1117 茨城県真壁郡協和町向川澄82-1

Published by National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053 Japan

January 2001

本報告書は再生紙を使用しています。