



環境儀

国立環境研究所の研究情報誌

難分解性溶存有機物

湖沼環境研究の新展開

湖沼の環境基準の達成率が向上しない原因の一つとして最近 難分解性溶存有機物の存在が指摘されています。琵琶湖をはじめ霞ヶ浦 印旛沼 十和田湖など日本を代表する湖沼で難分解性溶存有機物の漸増現象が認められ 注目を集めています。湖沼の環境保全対策を進めるため 難分解性溶存有機物の動態や機能 環境影響の解明が急がれています。

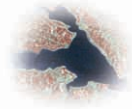
独立行政法人

国立環境研究所

<http://www.nies.go.jp/index-j.html>

未解明な問題が多い
難分解性溶存有機物の研究。
湖沼環境の改善にとって
大切な研究です。





河川などを通じて生活排水や田畑などからの汚濁物質が流入する湖沼は閉鎖性のためそれらが蓄積しやすく水質改善は容易ではありません。それを裏づけるように環境基準(河川がBOD 海域・湖沼がCOD)の達成率は河川・海域では80%前後と比較的高いのに比べ湖沼では40%前半と低くここ30年間ほとんど同じレベルで推移しています。

この間、下水道や浄化槽の整備など生活排水対策が進められていますが、その効果はなかなか現われていません。何が原因で湖沼の環境基準達成率は向上しないのでしょうか？

国立環境研究所ではこの原因の一つとして難分解性溶存有機物に着目しました。これらが湖沼に蓄積することによってこれまでとは異なる新しいタイプの水質汚濁現象が進行していると推測し平成9年からその解明に取り組んでいます。本号では「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」で得られた成果をもとに難分解性溶存有機物の特性や湖沼での動態、環境への影響などについて紹介します。

C O N T E N T S

難分解性溶存有機物

湖沼環境研究の新展開

INTERVIEW

研究者に聞く P4-P9

SUMMARY

「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」の概要 P10-P11

難分解性溶存有機物の研究を
めぐって P12-P13

「湖沼における難分解性溶存有機物の
研究」のあゆみ P14

研究者に聞く

今井 章雄 水土壤環境研究領域
湖沼環境研究室長



湖沼の難分解性溶存有機物の研究に取り組んでいる今井章雄さんに、研究のねらいや成果と今後の湖沼の水質汚濁対策についてお聞きしました。

●研究に取り組むきっかけ

— 今回の研究では、湖沼に存在する難分解性溶存有機物を取りあげています。初めに、研究に取り組むきっかけについてお聞かせ下さい。

今井 琵琶湖のCODが1984年を境に徐々に増加していることに注目したのがきっかけです(図1)。

琵琶湖は日本最大の湖ですが、1960~70年代頃には水質悪化が問題視されました。その後、さまざまな浄化対策が行われてきたため、最近は琵琶湖に流入する汚濁負荷量はあまり増えていなかったのです。ところが、ここにきてCODだけが増加し始めてきたというのです。

CODは有機物の全量を表わす指標です(6ページ

のメモ参照)。一方、易分解性(分解しやすい)有機物の量を表わすBODは横ばいか低減傾向でした。加えて湖水のCODのほとんどは溶存態です。これらのことから、難分解性で溶存態の有機物、難分解性溶存有機物が蓄積しているのではないかと推測したわけです。

国立環境研究所では、以前から霞ヶ浦の湖岸にある臨湖実験施設を拠点にしてさまざまな湖沼研究を行っていましたので、この施設を利用して霞ヶ浦の難分解性溶存有機物について調べてみよう、今回の研究を始めました。

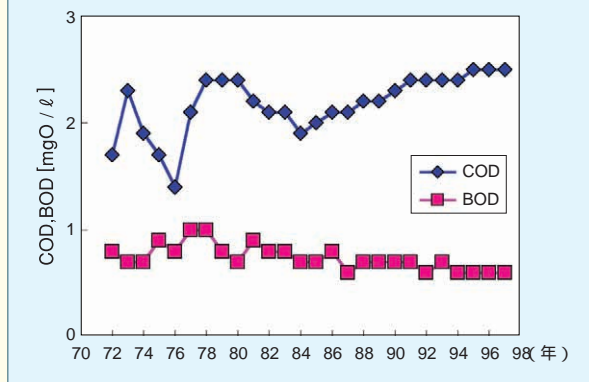
●難分解性溶存有機物とは？

— BODやCODに比べ、難分解性溶存有機物とはあまり聞きなれない言葉です。どのようなものなのでしょうか。

今井 簡単にいうと分解しにくく水に溶けている有機物のことですが、実はこれが難しい。たとえば、代表的な難分解性溶存有機物とされているフミン物質については長年研究が行われてきましたが、わかったことはそう多くはありません。

フミン物質は微生物によっても分解されにくく、構造的に非常に安定なため、きわめて長い期間にわたり水中に存在し続けているといわれています。なぜ分解しないのかについて、米国の研究者マッカーシーが仮説を立てています。「フミン物質の性格を決

図1 琵琶湖北湖におけるCODとBODの経年変化





めている核の部分の構造は変わらないが、外側の殻を形づくる組織は少しずつ構造を変化させている。ある日夏服から冬服に着替えるようにガラッと性格を変えてしまうため、分解して栄養素として取り込もうという微生物がとりついていても、利用するのは難しいのではないかとっています。

フミン物質はそのようなものですが、私が研究しているのは物質構造そのものではなく、主に湖沼中の量や変動、その影響などに関するものです。こうした研究は欧米の定評ある科学誌にもほとんどデータはありません。また、日本の湖沼や河川では水質汚濁の指標にBODやCODが使われていることもあって、フミン物質のような溶存有機物の研究はほとんど行われていませんでした。

——ほとんどパイオニアですね。さて研究では、難分解性溶存有機物の特性を把握するために分画を行っています。ところで、そもそも分画とは何ですか？

今井 た例えば「酸性なのか」「アルカリ(塩基)性なのか」というように「明白に定義されたマクロ的な切り口」で物質をグループ分けすることを分画といいます。私たちの研究では、天然水中に多く存在する代表的な難分解性物質であるフミン物質を分画の基本にして、易分解性—難分解性、疎水性—親水性、酸性—塩基性の3つの切り口を使いました。

初めに、生分解試験で易分解性が難分解性かに分けます。水温20℃、暗所で酸素が十分にある条件で、サンプルろ過水の入った容器を毎分約60回転で振り

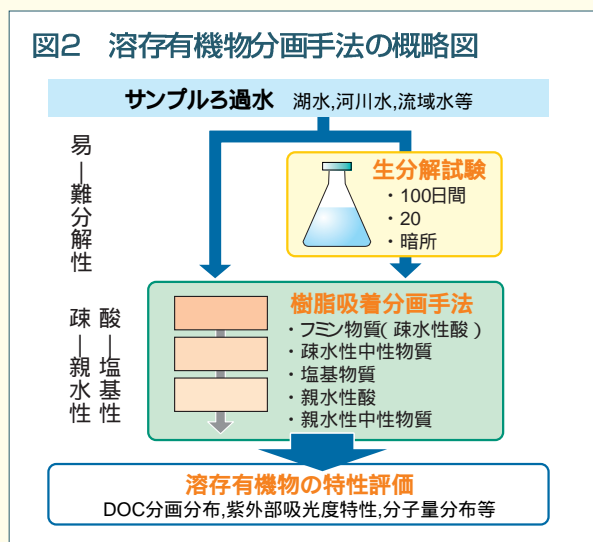
続けると、水中の有機物が徐々に微生物によって分解されます。それがほとんど変化しなくなって安定すると、残りが難分解性物質です。この分画作業に100日かかります。

続いて、フミン物質(疎水性酸)、疎水性中性物質、塩基物質、親水性酸、親水性中性物質の5つに分画しました(図2)。

生分解試験前後のサンプルを塩酸で酸性にした後に、非イオン性樹脂で疎水性と親水性に分けます。疎水性物質は非イオン性樹脂に吸着されます。樹脂に吸着されたもので塩基で溶け出すものがフミン物質、樹脂に留まるものが疎水性中性物質です。

次に吸着されなかった親水性の物質を陽イオン交

図2 溶存有機物分画手法の概略図



コラム 「難分解性溶存有機物」

溶存態(水に溶けている状態)の有機物のうち、分解しにくいもの。ここでいう溶存態とは、孔径0.2~1.0μmのフィルターを通過したものをいっています。分解しにくいとは、水温20℃、酸素が十分にある、暗所の条件下で、一定期間バクテリアによる分解を経た(生分解試験)後に分解しないで残るものをいいます。

今回の研究では、難分解性溶存有機物をフミン物質、疎水性中性物質、塩基物質、親水性酸、親水性中性物質の5つに分け(分画)、それぞれの特性などを調査しました。5つの分画成分に対応すると考えられる主な有機物質は右の表のとおりです。

なかでも難分解性溶存有機物の典型とされているのが、天然水中の溶存有機物の30~80%を占めるといわれるフミン物質です。疎水性(水を嫌う性質)の有機酸で、分

子量の大きいフミン酸と低分子のフルボ酸からなります。植物などが微生物により分解されて生成し、主に外から湖に流入する有機物です。フミン物質の研究は今日まで約2世紀にわたって行われてきましたが、その構造や機能など、全体像はいまだに解明されていません。

表 溶存有機物の分類

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

研究者に聞く

換樹脂に通すと塩基物質が吸着されます。続いて陰イオン交換樹脂で親水性酸が吸着され、残った液に親水性中性物質が分画されます(10ページ図参照)。塩基物質には疎水性と親水性の塩基物質が含まれますが、疎水性塩基物質は無視できるほど少ないことがわかっています。こうして分画したものについて、有機炭素量や分子量分布、吸光度や蛍光強度を測ることで特性が評価できます。

●分画装置の自動化

—お話を聞いていると、分画にはたいへん手間も時間もかかるようですね。

今井 たいへん時間がかかる作業でした。たとえば200mℓのサンプルの水を毎分1mℓの速さで、空気が入らないように樹脂に通す場合、200分間装置の前につきっきりになります。さらに、樹脂の洗浄や汚染を防ぐためにさまざまな作業が必要です。実際の研究では季節や場所の違いを調べますから、たくさんサンプルを分画することになります。他の研究者がやりたがらないわけです。

私も初めはその作業をしていたのですが、数十日にも及ぶとさすがに音を上げてしまい、松重さんに分画装置の自動化を頼んだのです。

—実際に分画装置の自動化に取り組んだ松重さんにお聞きしたいのですが、自動分画装置とはどのようなものですか。

松重 簡単にいうと、市販の装置にいろいろない

オン交換樹脂などを詰めた筒(分画カラム)を組み合わせて改良し、通水時間を制御するコンピュータを組み込んだものです。

—装置の開発はたいへんでしたか。

松重 とくにたいへんだと感じたことはなかったですね。私は中学生の頃からラジオの回路を考えたり、部品を買ってきてはんだづけをしながらラジオを作ったり、改良するのが好きでした。パソコンが世に出る前のマイコンと呼ばれた時代にも、自分で配線しながらソフトもハードも組み立てていました。ですから、自分で考えながらハードとソフトをつなぐことには自信がありました。

いま、私の持っているこうした技術を研究所にいる学生たちに教えようとしているのですが、なかなかうまく伝わりません。私のような経験をしている若い人は少なくなっていますね。自分でハードとソフト両方のシステムを考え、配線などを変更しながら実際にはんだづけして動くものをつくる。そういう「つくる楽しさ」を覚えてほしいですね。

今井 私が米国に留学していたときも、研究を技術的にサポートしてくれるテクニシャンと呼ばれる人がいて、当時市販されていなかった装置をつくってもらった経験があります。こうした高度でオリジナルな技術的バックアップがないと、われわれの研究はなかなか進展しません。いま霞ヶ浦のほかにも十和田湖など他の湖からのサンプルも分画していますが、これらを処理できるのも自動分画装置のおかげ

メモ

水中の有機物の指標

水質汚濁としての有機物の量を表わす指標としてはBOD、COD、TOCが主に用いられています。

・**BOD**：水中の有機物が微生物の働きによって分解されるときに消費される酸素量のこと、生物化学的酸素要求量といいます。河川の有機汚濁を測る環境基準項目になっています。生物によって代謝されやすい有機物、いかにすれば容易に分解する(易分解性)有機物の量を表わしており、生物に有毒な物質がある場合には正確に測ることができないなどの問題があります。

・**COD**：水中の有機物を化学的に分解した際に消費される酸素量のこと、化学的酸素要求量といいます。湖沼や海域の有機汚濁を測る環境基準項目になっています。ここでいう酸素の量は、酸化剤で酸化する時に消費される酸化剤の量を酸素量に換算したものです。日本では過

マンガン酸カリウムにより酸化させたときの酸素消費量を測定する、過マンガン酸カリウムCODが用いられています。この方法により多くのデータが蓄積されて有機性汚濁の指標として用いられてきましたが、酸化率が分析条件に依存するなどの問題も指摘されています。

・**TOC**：水中に含まれる有機物を全炭素量で表わしたもので、全有機炭素といいます。このうち溶存状態のものを溶存有機炭素(**DOC**)といいます。BODとCODが酸素消費量を表わすのに対し、TOCは有機物そのものの量を示します。水道水については2003年の水道法改正により、有機物の指標として、従来の過マンガン酸カリウム消費量(過マンガン酸カリウムCODとほぼ同様)に代えてTOCが採用されました。



です。また、データの信頼性も向上しました。

●難分解性溶存有機物の特性

—研究成果だけを見ていたのではわからない、研究の苦労やおもしろさが垣間見えるようなお話です。さて、本題に戻ります。実際に霞ヶ浦の水を使い、難分解性溶存有機物を分画して、特性を把握したことにより、何がわかりましたか。

今井 湖水や流入する河川水、渓流水や下水処理水などを調べましたが、すべてのサンプルでフミン物質と親水性酸が卓越していることがわかりました。ただし、サンプルによって分画分布が大きく異なっていました。湖水や下水処理水はフミン物質が思っていたより少なく、親水性酸が卓越していました。また流入する河川水については、河口付近の水は親水性酸とフミン物質が同程度でしたが、上流地点ではフミン物質の割合が高かったのです。さらに、サ

ンプルごとの類似性を調べて見ると、湖水と下水処理水が似ていることがわかりました。

こうした結果は非常に興味深かったですね。このようなデータはそれまでほとんどありませんでしたし、論文などでは水中の溶存有機物はフミン物質だとされていたのですから。

—霞ヶ浦以外の他の湖沼についても同じような結果ですか。

今井 ほとんど同じです。難分解性溶存有機物のトレンドについては長期間調べていないので確かなことはいえませんが、組成として主なものは親水性酸です。これまで調べた琵琶湖、手賀沼、諏訪湖、十和田湖、どこでも同じです。ちなみに東京湾もそうです。フミン物質が高濃度で存在するのは逆に非常に希なケースで、pHが低い湿原や泥炭地の水などに限られます。

●難分解性溶存有機物の変動

—湖沼のCOD濃度は、温度の上昇によって湖沼の生物生産が活発化する夏に上がり、逆に冬に下がるといわれていますが、難分解性溶存有機物は季節によってどのような特徴がありますか。

今井 琵琶湖で1984年以降、年平均COD濃度が増加している(図1参照)のは、主に冬季のCOD濃度が上がったことによるものです。夏と冬の差がなくなってきているのです。霞ヶ浦でもCODの季節変化がなくなってきています。以前は冬から春にかけて減少していたのですが、現在は年間を通してあまり変動しません。

こうした現象の原因を探るためにも難分解性溶存有機物の季節変化を把握することが重要だと考え、毎月データを取りました。1997年の例ですと、秋から冬にかけて難分解性溶存有機物が増えていることがわかりました。それも、フミン物質ではなく親水性酸が増えていたのです(図3)。

霞ヶ浦に流入する河川水は、水量も溶存有機物の量も秋から冬にかけて極端に少なくなります。このため、冬から春先にかけて河川由来の溶存有機物の負荷は年間を通してもっとも低くなります。つまり、冬に難分解性溶存有機物が増えたのは、河川由来のものが原因ではないことになります。そこで注目されたのが、下水処理水です。

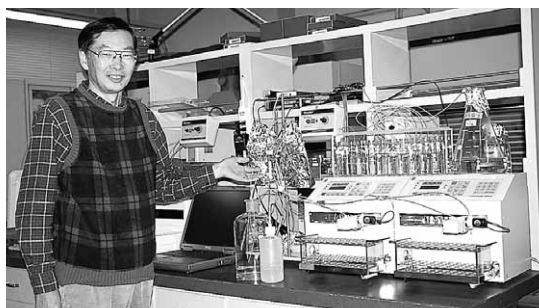
霞ヶ浦には下水処理水が直接流れ込んでいます。

トピック

自動分画装置

自動分画装置は、フラクションコレクターという分取装置とポンプ、流路切替装置を組み合わせ、分画作業をコンピュータで制御できるようにしたものです。サンプルを入れたびんからポンプで一定量をくみ上げ→それを樹脂の入ったガラス筒に通し→分画する、という作業を繰り返します。1本のサンプルの分画が終わったら、次のサンプルへと自動的に流路が切り替わるようにしており、最大で10本のサンプルを分画できます。また、実験の精度を高めるため分画前に行う純水と塩酸による洗浄も自動的に行います。

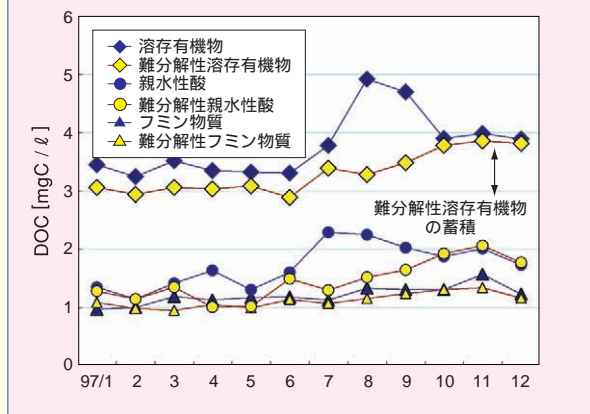
分画装置が自動化される前は、その都度、サンプルの切り替えなどの作業が必要で、1日に4~5本の分画が限度でした。ところが、自動分画装置ができたことで、帰宅時に装置をセットしておけば翌朝には分画が済んでいることになり、実験の省力化とスピードアップにつながりました。



松重さんが作製した自動分画装置

研究者に聞く

図3 霞ヶ浦湖心における溶存有機物および難分解性溶存有機物の動態(1997年)



下水処理場のデータを元に霞ヶ浦に流入する処理水の量を調べてみると、冬期では、河川から流入する水量を100とした場合、下水処理水分は10~20に相当します。さらに、難分解性溶存有機物の濃度は下水処理水の方が河川より高いのです。量と質の両面から見て、下水処理水の寄与は無視できないほど大きいこととなります。

●難分解性溶存有機物の影響

——難分解性溶存有機物が増えることの湖沼環境への影響はいかがでしょう。

今井 難分解性有機物は、浄水処理過程で生成される発がん性物質であるトリハロメタンなどの原因物質です。そのため湖沼が水道水源になっている場合は、水道水についての健康リスクの上昇が懸念されます。

——フミン物質はトリハロメタンの原因物質といわれていますね。

今井 日本では1970年代から1980年代の初めにかけてトリハロメタンの生成に関する研究がさかんに行われ、その結果トリハロメタンの主な原因物質はフミン物質であるといわれていました。ところが、米国地質調査所の研究者らによって、水中からのフミン物質の分離・抽出方法が開発・確立されたのは1980年代の中頃なのです。つまり、日本で研究がさかんだった頃は、まだ水中のフミン物質を分離できていなかったのです。ですから実際に、分離したフミン物質のトリハロメタン生成能を測定した例はありませんでした。

そこで、私たちは湖水を分画して、フミン物質も

含め溶存有機物のトリハロメタン生成能を測ってみました。実験では、フミン物質と親水性画分(親水性酸と塩基物質、親水性中性物質を合計したもの)について測定しました。その結果、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明らかに大きかったです。もともと霞ヶ浦では親水性画分の方がフミン物質よりも約2倍も高濃度ですから、トリハロメタン原因物質としては、フミン物質よりも親水性画分の影響の方が大きいわけです。

——これまでの定説が覆ったのですね。研究のダイナミズムを感じます。ところで水道水へのリスクのほかにはどのような影響が考えられますか。

今井 植物プランクトンへの影響があります。霞ヶ浦では1987年を境に、それまで常に優占していたアオコを形成するラン藻類のミクロキスティスの出現が少なくなりました。その代わりに、オシラトリア属などの糸状ラン藻類が優占するという、種組成に大きな変化が起きました。その理由としては、湖内のリン濃度が減少し、ミクロキスティスが増殖しにくい窒素とリンの比率になったという説がありました。ところが近年、リン濃度が上昇して1987年以前の状態に近くなっているにもかかわらず、ミクロキスティスは優占していません。

そこで私たちは、ミクロキスティスの減少には鉄が関係しているのではないかと考えたのです。窒素やリンと同様にラン藻類の成長に鉄は必須で、他の藻類よりも必要な量が多いのです。一方、難分解性溶存有機物、なかでもフミン物質は金属イオンと安定した錯体を形成し、鉄に対する錯化能が大きい。簡単にいえば鉄とくっつきやすいことがわかっていました。そこで、ミクロキスティスの増殖に、鉄と

メモ

トリハロメタン

クロロホルムをはじめとする4種類の化合物の総称で、発がん性が指摘されています。生成される量は有機物量および塩素量にしたがって増加します。

水道の原水に含まれる有機物(フミン物質など)と、浄水処理過程で用いられる塩素が反応して生成されることから、水道水の水質基準が設定されています。

トリハロメタン生成能とは、水サンプルをある一定の条件下で塩素を作用させて生成されるトリハロメタンの量のことです。



溶存有機物がどのように関係するのか調べました。霞ヶ浦の湖水200ℓからフミン物質を抽出・精製し、マイクロキシティスの培養培地に加える方法です。

まずフミン物質を入れない状態で培養実験を行いました。鉄の量を徐々に減らしていくとマイクロキシティスの増殖は落ちていきますが、ある時を境にまた上昇に転じました。その原因を調べていくうちに、シデロフォアという物質が培地中から検出されました。シデロフォアは他の化合物から鉄を奪うほど鉄との結びつきが非常に強く、鉄を確保するためにマイクロキシティスが放出する物質です。これによりマイクロキシティスは鉄が少なくなっても生きられるのです。

——フミン物質はどのように絡んでくるのですか。

今井 そこで、フミン物質を培地に加えて段階的に濃度を高めていったら、マイクロキシティスの増殖が止まったのです。シデロフォアが鉄と結合(錯化)する力よりも、フミン物質が鉄と結合する力の方が大きかったのです。霞ヶ浦では、湖水中の鉄のほとんどすべてはフミン物質などの溶存有機物とくっついてます。現在の霞ヶ浦のフミン物質濃度では、マイクロキシティスは鉄不足で増殖できないでしょう。

——見方を変えれば、フミン物質を使えばアオコの増殖を抑えられますね。

今井 ミクロキシティスが優占するため池などにフミン物質をまけばアオコは消えるでしょう。ただし他にもいろいろな影響を考慮する必要があり、さらに大きな湖では、コストと労力を考えるとアオコ対策には現実的ではないかもしれません。

●研究のこれから

——湖沼の難分解性溶存有機物については、研究の歴史も浅いですし、まだまだ未解明な部分が多いようです。今後、どのような研究が必要になりますか。

今井 まずは物質収支をしっかりとしたデータに基づいて明らかにし、起源がどこかをもう少し明確にすることです。最近、水田に入る水と水田から出る水の量をチェックしながら難分解性溶存有機物を測定したのですが、水田からフミン物質は出ていないことがわかって驚きました。それまで水田はフミン物質の起源だと考えられていましたから。確かに代掻きをしたときはフミン物質の排出量が多いのですが、田植えから水がなくなるまで1年間の物質収

支を算定すると、水田から出る有機物にフミン物質は少ないのです。逆にフミン物質は水田に吸収、蓄積されていて、出てくるのは親水性の酸であることがわかりました。こうした結果は、物質収支を明らかにすることで初めてわかってくるものです。

また、このほかに流域発生源モデルづくりを始めています。霞ヶ浦の場合、水をポンプアップして上流から流す揚水を行っています。恋瀬川(霞ヶ浦に流入する主要な二河川の一つ)の流域だけで180台ぐらいのポンプがあります。今はこの揚水による再循環の影響をどう考えればよいか調査している段階です。地道ですが、こうした研究をしないと湖沼での水の収支が評価できないのです。

物質収支についての研究では、メインの測定項目として過マンガン酸カリウムCODではなくTOCを採用しています。TOCはすべての有機炭素を表わす指標で加算性がとても高いです。したがって、過マンガン酸カリウムCODを使うよりも、有機物の物質収支を明確に捉えることができます。

●エピソード

——最後に研究で苦労したことやエピソードがありましたら、お聞かせ下さい。

今井 ミクロキシティスと鉄との関係を調べていた時はたいへんでした。フィールド実験で、鉄が足りなくなるとマイクロキシティスのある種はシデロフォアを出すらしいと報告されていたので、シデロフォアがあるとピンクに発色する試薬を使って、実験室で培養実験を繰り返していました。でも、なかなかピンクになりません。季節は冬で、ちょうど暖房が壊れていて、小さなガスストーブを持ってコートを着て研究室にこもっていました。

忘れもしない12月31日のことです。これで反応がなかったら、もうこの研究をやめようと思った最後の実験で、パッと試薬がピンクに発色しました。その時の光景はいまでも忘れられません。誰もいない実験室で、ガッツポーズを何回も繰り返しました。——難分解性溶存有機物という未解明な部分が多い物質のなぞが、これから解き明かされていくことを考えると楽しみです。こうした研究成果が、実際に湖沼の環境保全対策に活かされていくことがぜひとも必要ですね。本日はありがとうございました。

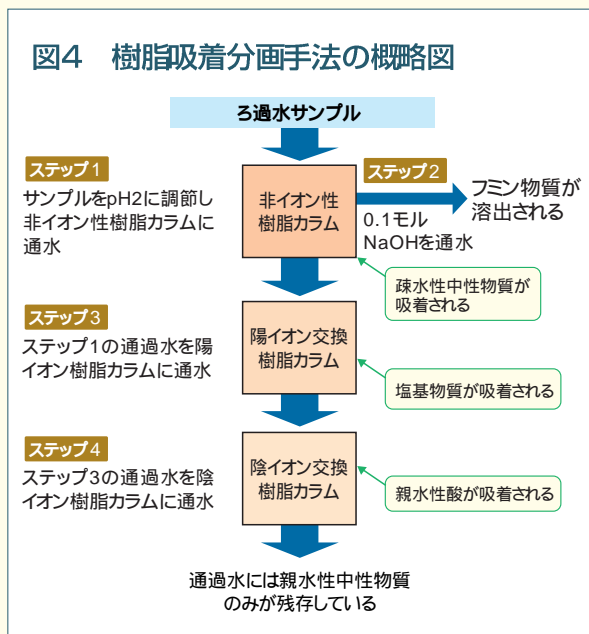
「湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究」の概要

湖沼において難分解性の溶存有機物が増加していることを裏づけるため、まず溶存有機物の特性や起源を把握する手法を確立しました。さらに湖水中の溶存有機物の質的、量的変化が水道水源としての湖沼水質に及ぼす影響を調べました。

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) 溶存有機物分画手法の開発

複雑で不均質な混合体である溶存有機物の特性を把握するため、溶存有機物を分画し、それぞれの画分の分布と特性を把握しました。



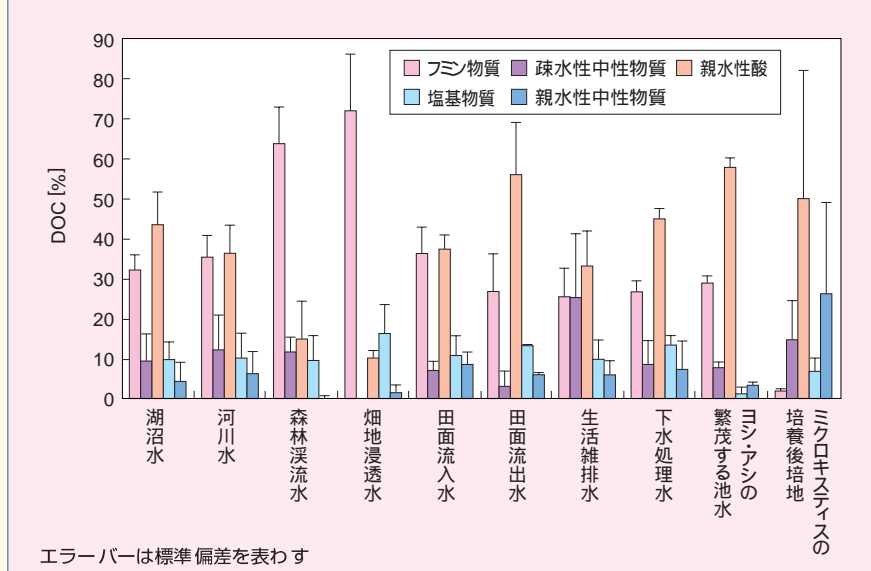
まず分画の基礎となる物質として、天然水中の溶存有機物の30~80%を占める典型的な難分解性溶存有機物であるフミン物質を選択しました。

フミン物質は難分解性で疎水性の有機酸であることから、易分解性—難分解性、疎水性—親水性、酸性—アルカリ(塩基)性の3つの切り口を使い、溶存有機物の分画手法を開発しました(5ページ、図2参照)。

まず最初にサンプルをろ過した水を生分解試験で易分解性—難分解性の違いにより分画します。次に、ここで分画されたものを、樹脂吸着分画手法を用いて、疎水性—親水性、酸性—塩基性の違いにより分画します。

樹脂吸着分画手法では、非イオン性樹脂、強酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂の3つを用います(図4)。これにより溶存有機物は、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つに分画されます。ただし、多くの天然水や排水サンプルには疎水性塩基物質がほとんど存在しないことがわかったことから、研究では分画の手順を効率的で汚染されにくくするため、疎水性塩基物質と親水性塩基物質をまとめて塩基物質とし、5つに分画する手法を確立しました。

図5 湖水、流入河川水、起源の明白な流域水サンプルの溶存有機物分画分布



(2) 湖水、河川水および起源の明白な流域水の溶存有機物特性

霞ヶ浦湖水、霞ヶ浦に流入する主要河川の水、霞ヶ浦流域内の起源の明らかなサンプル(具体的には、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)および霞ヶ浦由来の溶存有機物のモデルサンプルとしてヨシの繁茂する池の水とアオコを形成する典型的な藍藻類ミクロキスティスの培養後の培地を、溶存有機物分画手法を使って、フミン物質、



疎水性中性物質，塩基物質，親水性酸，親水性中性物質の5つに分画しました。

この結果，図5に示すように，すべてのサンプルでフミン物質と親水性酸が卓越しており，湖水や河川水，流域水中の溶存有機物の大部分が有機酸であることが明らかになりました。

ただし，フミン物質と親水性酸の比率はサンプルの起源により異なっていました。森林渓流水や畑地浸透水ではフミン物質が65%以上と卓越しましたが，河川水ではフミン物質と親水性酸が同じ程度存在しました。一方，湖水や生活雑排水，下水処理水，池水では親水性酸が卓越しました。とくに池水で親水性酸がフミン物質より卓越しているのは意外で，色のついた水だからといって主要な溶存有機物がフミン物質であるとは限らないことがわかりました。

さらに，霞ヶ浦湖水の溶存有機物分布がどのサンプルに類似しているかを明らかにするため，サンプルを類別化する統計的な手法であるクラスター解析を行いました。その結果，溶存有機物分画分布に関する限りでは，湖水にもっとも近いのは下水処理水であることもわかりました(図6)。

これらの実験は，易分解性—難分解性の区別を行っていない生分解試験前のものですが，同様の実験を生分解試験後のサンプルについても行ったところ，

生分解試験前と同様にすべてのサンプルでフミン物質と親水性酸が卓越していることがわかりました。このような結果から，湖水や河川水，流域水中の難分解性溶存有機物はフミン物質と親水性酸であることが明らかになりました。

2. 溶存有機物のトリハロメタン生成能

フミン物質がトリハロメタン生成の主要な原因物質であるかどうかを明らかにするため，霞ヶ浦湖水の溶存有機物，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)についてトリハロメタン生成能(THMFP)を測定しました。

図7に示したのが，典型的な例として霞ヶ浦土浦入りのサンプリング地点の結果です。この図からわかるように，溶存有機物，フミン物質，親水性画分のTHMFPはそれぞれ28，27，31 $\mu\text{gTHM}/\text{mgC}$ で，親水性画分のTHMFPはフミン物質よりも大きいことが明らかになりました。他のサンプリング地点でも同様な結果が出ています。霞ヶ浦では親水性画分の方がフミン物質よりも約2倍DOC濃度が高いことから考えても，トリハロメタンの原因物質としては親水性画分の方がフミン物質よりも重要だと考えられます。

図6 溶存有機物分画分布データから得られたクラスター分析樹状図

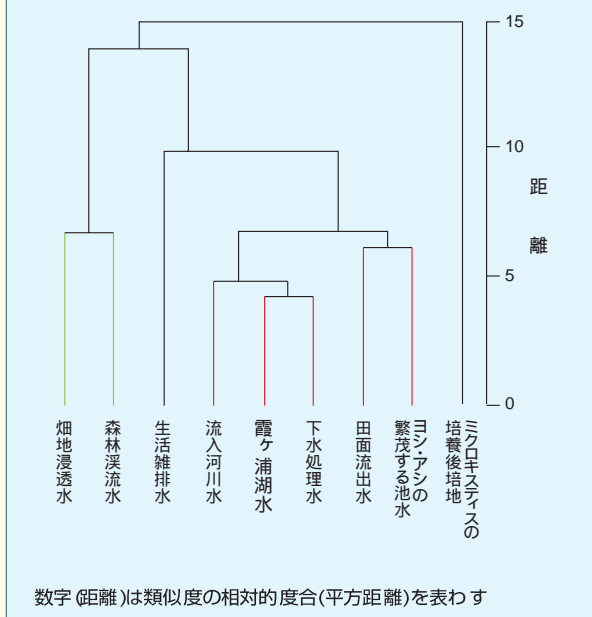
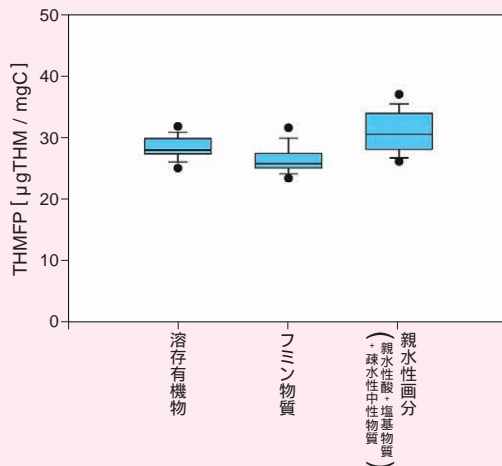


図7 霞ヶ浦湖水の溶存有機物，フミン物質および親水性画分のトリハロメタン生成能(THMFP)



難分解性溶存有機物の研究をめぐって

湖沼における難分解性溶存有機物に関する研究は国立環境研究所がパイオニアといっても過言ではないほど、海外でも日本国内でも研究事例が少ないのが実情です。しかし、現実の湖沼の水質汚濁現象を解明する上では不可欠な研究テーマとなっています。今後、多くの研究者・機関がこの研究に取り組むことが期待されています。



世界では

湖沼における難分解性溶存有機物に関する国外の研究例は、基本的にとても希です。これはおそらく、日本のように湖沼の環境基準としてCODのような有機物項目を設定している国が少ないためと思われます。海外では栄養塩である窒素とリンが主役です。北欧のいくつかの国で湖沼有機物に係る基準が設定されていますが、対象となる湖はほとんどすべて腐植栄養湖(フミン物質が多く、水は茶色で、pHが低い)で、酸性降水物や紫外線の湖沼生態系への影響を評価するためのものです。

溶存有機物そのものの研究は、陸水環境よりも海洋でさかに行われ始めています。これは地球規模の環境問題、とくに海水中の溶存有機物が炭素の存在量の割合として非常に大きいため、地球温暖化現象の解明の観点から注目されたためです。

代表的な難分解性溶存有機物であるフミン物質の研究はかなり以前から行われてきましたが、研究の焦点は土壌のフミン物質に絞られていました。天然水中からフミン物質を分離抽出する方法が確立され

た後でも、水環境中での動態・機能・影響より、分離されたフミン物質そのものの物理化学的特性に関する研究が圧倒的に多いのです。一方、重要な溶存有機物要素である親水性酸の研究については、その分離・抽出がフミン物質よりも困難なためか、研究の進展は遅々としたものになっています。

日本では

湖沼での難分解性溶存有機物の特性・機能に関する研究は、国立環境研究所以外ではほとんど行われていないのが現状です。難分解性溶存有機物の一つであるフミン物質については、その分離・抽出手法が確立される以前の1970年代後半～1980年代前半までさかんに研究され「フミン物質が主要なトリハロメタン前駆物質である」ことが定説となりましたが、その後新しい進展はほとんど見られませんでした。

湖水中での難分解性溶存有機物の漸増が注目されたのは1990年代中頃です。琵琶湖北湖で観察されたのが最初で、その後同様の現象が霞ヶ浦、印旛沼、



十和田湖，さらに海域の富山湾や松島湾でも報告され，遍在的な広がりを見せています。今後多くの研究者がこの現象のメカニズムの解明を含め，環境改善に資する研究に取り組むことが望まれます。

国立環境研究所では

国立環境研究所では，本環境儀で紹介した研究の発展的課題として，特別研究「湖沼における有機炭素の物質収支および機能・影響の評価に関する研究」(2001～2003年度)を行ってきました。

この特別研究は，TOCを有機物指標として湖(霞ヶ浦)における有機物収支を明らかにすることを目的とするマクロ的(フレーム構築的)研究と，湖水溶存有機物の特性・機能評価，湖沼微生物群集の解析等のミクロ的(知見探索的)な研究に大別されます。前者の研究で湖沼問題を捉える枠組み(フレームあるいはモデル)を構築して，後者において新たな知見を得ることにより，前者で構築された枠組みの中の要素を充実させることをめざしています。

モデル計算(湖内3次元流動モデル，流域発生源モデル等)と多様で詳細なデータの蓄積(難分解性溶存有機物の経年変化，溶存有機物と鉄の錯化反応，湖水柱や底泥中での微生物群集構造，底泥溶出量等)によって，湖沼における有機物の特性，機能，影響

を定量的に理解することを展望しています。

また，国立環境研究所では1977年から月1回のペースで霞ヶ浦全域(10地点)で水質や微生物の調査を継続的に行ってきました。1996年からは国連環境計画(UNEP)のGEMS(Global Environmental Monitoring System) / Water事業の一環として，霞ヶ浦全域トレンドモニタリングを実施しています。湖沼環境において信頼性の高い科学的なデータが，これほど長期にわたり継続的に蓄積された例は国内にはほとんどなく，継続年数が増えるに従いその貴重さが年々増えています。私たちが推進している「湖沼における溶存有機物」に関する研究も，霞ヶ浦全域トレンドモニタリングと協働した形で実施しています。

霞ヶ浦全域トレンドモニタリングは主に霞ヶ浦湖内(湖盆)における水質や微生物を対象としています。陸域から湖への推移帯であるエコトーン(湖岸帯)はこの対象になっていません。しかし最近，エコトーンは生物活動と物質循環のかなめで，かつ人間活動の影響を受けやすい場であると見なされており，湖全体の生物群集変化や物質循環の把握のためには，このエコトーンについて長期的にモニタリングを行う必要性が指摘されています。このため，2003年からモニタリングプロジェクトとして「霞ヶ浦エコトーンモニタリング」が開始されました。

トピック

霞ヶ浦臨湖実験施設

霞ヶ浦臨湖実験施設は，国立環境研究所に7つある所外実験施設の一つである霞ヶ浦湖畔の水環境保全再生研究ステーション内にあります。昭和58年3月に施設が完成し，霞ヶ浦や流入河川を対象とした野外調査基地として，また霞ヶ浦の湖水や生物を利用した浄化プロセスなどの実験的研究の施設として利用され，陸水域の富栄養化機構の解明と防止対策の研究拠点となっています。

主な実験施設は次のとおりです。

- ・用廃水処理施設(湖水取水量300m³/日，廃水処理能力350m³/日)
- ・水処理パイロットプラント(規模5～10m³/日，逆浸透膜装置ほか7装置を装備)
- ・屋外多目的実験池(長さ30m，幅10m，深さ3mの大型実験池 2池，六角形で1辺3m，深さ2mの小型実験池 6池，円形で3.8m，5mの成層実験池 2池)
- ・観測井(深さ10mが12本，深さ20m，50m，100m

が各1本)

- ・取水塔および取水装置(湖岸から150m沖合い，観測室9m²)



水環境保全再生研究ステーション

「湖沼における難分解性溶存有機物」研究のあゆみ

第Ⅰ期

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 (平成9～11年度)

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) 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・確立し、霞ヶ浦流入河川水や下水処理水などに適用して、その特性を評価しました。
- (2) 霞ヶ浦湖水中の溶存有機物の季節的な変動等や植物プランクトン由来溶存有機物の特性を明らかにしました。

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) 霞ヶ浦湖水中の溶存有機物が植物プランクトンの種組成等に及ぼす影響を室内培養増殖実験により評価しました。
- (2) 湖水や河川水に存在する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しました。

第Ⅱ期

湖沼における有機物の物質収支および機能・影響の評価に関する研究 (平成13～15年度)

1. 湖における有機炭素収支に関する研究

- (1) TOC原単位調査
過マンガン酸カリウムCODに代わる有機物指標としてTOC, DOC, 難分解性DOC, 難分解性フミン物質等を採用し、各排出源に対する原単位を算定しました。
- (2) 流域発生源モデルと湖内モデルの構築
TOC等を従属変数とする流域発生源モデルと湖内流動モデルを構築しました。
- (3) 湖水および流入河川水中の有機炭素収支
霞ヶ浦および流入河川で水サンプルを採取し、得られた分画データ等とモデルによる予測値を比較して、湖水および河川水TOC等に関する物質収支を明らかにしました。

2. 湖水溶存有機物の特性・起源と機能・影響に関する研究

- (1) 湖水溶存有機物が藻類の増殖・種組成に与える影響を明らかにするために、湖水の溶存有機物濃度のみを変動させる新しいタイプの藻類増殖能(AGP)試験等を開発・実施しました。増殖必須微量元素である鉄の湖水中での存在形態を明らかにしました。
- (2) 湖沼底泥間隙水中の溶存有機物、リン、窒素の深さ方向の濃度プロファイルを明らかにして、底泥溶出フラックスを求めました。また、内部生産性の藻類由来溶存有機物の特性・生産量を室内培養実験により評価把握しました。
- (3) 分子生物学的手法により湖沼における細菌等の微生物群集構造を解析しました。同時に、優占藻類の増殖状態を予測する手法を開発しました。
- (4) 溶存有機物の物理化学的特性を、炭素安定同位体比、固体¹³C-NMR、分子量分布、3次元蛍光強度等の解析から詳細に評価しました。

第Ⅰ期は平成9～11年度、第Ⅱ期は平成13～15年度に特別研究として、以下の組織・スタッフ(当時)により実施されました。

<担当研究者>

●第Ⅰ期

地域環境研究グループ

森田 昌敏, 今井 章雄, 松重 一夫, 木幡 邦男, 高村 典子

水圏環境部

井上 隆信

生物圏環境部

野原 精一

化学環境部

佐野 友春

客員研究員

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

●第Ⅱ期

水圏環境研究領域

今井 章雄, 松重 一夫, 富岡 典子, 林 誠二

流域環境管理研究プロジェクト

木幡 邦男

生物圏環境研究領域

野原 精一

環境研究基盤技術ラボラトリー

佐野 友春

環境儀既刊の紹介

- NO.1 環境中の「ホルモン様化学物質」の生殖・発生影響に関する研究
(2001年7月)
- NO.2 地球温暖化の影響と対策－AIM: アジア太平洋地域における温暖化対策統合評価モデル
(2001年10月)
- NO.3 干潟・浅海域－生物による水質浄化に関する研究
(2002年1月)
- NO.4 熱帯林－持続可能な森林管理をめざして
(2002年4月)
- NO.5 VOC - 揮発性有機化合物による都市大気汚染
(2002年7月)
- NO.6 海の呼吸 - 北太平洋海洋表層のCO₂吸収に関する研究
(2002年10月)
- NO.7 バイオ・エコエンジニアリング－開発途上国の水環境改善をめざして
(2003年1月)
- NO.8 黄砂研究最前線－科学的観測手法で黄砂の流れを遡る
(2003年4月)
- NO.9 湖沼のエコシステム－持続可能な利用と保全をめざして
(2003年7月)
- NO.10 オゾン層変動の機構解明－宇宙から探る 地球の大気を探る
(2003年10月)
- NO.11 持続可能な交通への道－環境負荷の少ない乗り物の普及をめざして
(2004年1月)
- NO.12 東アジアの広域大気汚染－国境を越える酸性雨
(2004年4月)

『環境儀』

地球儀が地球上の自分の位置を知るための道具であるように『環境儀』という命名には、われわれを取り巻く多様な環境問題の中で、われわれは今どこに位置するのか、どこに向かおうとしているのか、それを明確に指し示すしるべとしたいという意図が込められています。『環境儀』に正確な地図・航路を書き込んでいくことが、環境研究に携わるものの任務であると考えています。

2001年7月

理事長 合志 陽一

(環境儀第1号「発刊に当たって」より抜粋)

環境儀 No.13

－ 国立環境研究所の研究情報誌 －

2004年7月31日発行

編集 国立環境研究所編集委員会

(担当WG: 原島 省, 今井 章雄, 松重 一夫, 鈴木 茂, 佐藤 邦雄,
清水 英幸, 松本 公男)

発行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2

問合せ先 (出版物の入手) 国立環境研究所情報企画室 029(850)2343

(出版物の内容) " 企画・広報室 029(850)2310

環境儀は国立環境研究所のホームページでもご覧になれます。

編集協力 (社)国際環境研究協会

〒105-0011 東京都港区芝公園3-1-13