

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-78-2007

有機物リンケージに基づいた湖沼環境の評価および 改善シナリオ作成に関する研究

(特別研究)

Evaluation on the lake environment and scenario-planning for its restoration
based on linkages among reactivity and chemical composition of organic matter

平成16～18年度

FY 2004～2006

NIES



独立行政法人 国立環境研究所
NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES
<http://www.nies.go.jp/>

有機物リンケージに基づいた湖沼環境の評価および
改善シナリオ作成に関する研究
(特別研究)

Evaluation on the lake environment and scenario-planning for its restoration
based on linkages among reactivity and chemical composition of organic matter

平成16～18年度

FY 2004～2006

特別研究「有機物リネージに基づいた湖沼環境の評価と改善シナリオ作成に関する研究」

(期間 平成16～18年度)

特別研究責任者：今井章雄

特別研究幹事：今井章雄

特別研究報告書編集担当：今井章雄・松重一夫・小松一弘

序

本報告書は、平成16年度から18年度の3年間にわたって実施した、特別研究「有機物リンケージに基づいた湖沼環境の評価と改善シナリオ作成に関する研究」の成果をとりまとめたものである。

1980年代中頃に琵琶湖で注目された、湖水中における溶存態（水に溶けている）化学的酸素要求量（COD）濃度の漸増現象は、その後も十和田湖、野尻湖、霞ヶ浦、印旛沼で観察されたことから、難分解性で溶存態の有機物（溶存有機物：DOM）の湖水中での蓄積が遍在的な広がりをもつと考えられる。湖水中でのDOM濃度の上昇は、湖沼生態系の変化、水道水源としての健康リスクおよび異臭味、重金属や農薬等の有害物質の可動化等、湖沼環境に甚大な影響を及ぼすと想定され、難分解性DOMが湖水中で蓄積・卓越するメカニズムを早急に明らかにする必要がある。

このような背景のもとに、本研究は霞ヶ浦を対象として、(i)湖における有機物組成と分解性のリンケージ（連鎖・連動関係）の評価、(ii)湖水や底泥での溶存有機物（DOM）と難分解性DOMの生産メカニズムの解明、(iii)DOMの動態解析と発生源対策効果の評価、に焦点をあてて実施した。成果として、有機物特性（糖類組成、分子サイズ、3次元励起蛍光、炭素同位体比等）に係る多くの分析法が開発され、DOMの分解性と組成特性のリンケージ等が以下のように明らかとなった。(1)湖水の均一な糖類組成とDOMの難分解性の関連性が示唆された。(2)藍藻類由来の糖類としてグルコースが卓越しており、かつグルコースが選択的に分解されることがわかった。(3)炭素安定及び放射性同位体比の2次元プロットによって、湖水と河川水DOMが初めて識別化できた。河川水DOMはきわめて年代が古い（最大5180年前）ことが明らかになった。(4)降雨時に流出する懸濁態有機物は難分解性DOMへ寄与しないことが示唆された。(5)雨水DOM中のフミン物質がきわめて少なく、その分解率は濃度依存的に増大した。(6)DOMの底泥溶出と底生動物の底泥攪乱のリンケージが示唆された。(7)リンの底泥溶出と硫酸還元菌のリンケージが示唆された。(8)長期モニタリングデータ解析により、DOM分解率の低下に伴い、紫外吸光度/溶存有機炭素（DOC）比は増大するが分子サイズは減少することが確認された。(9)湖内3次元流動モデルを用いた費用対効果解析により、下水処理水の系外放流と処理場への高度処理プロセスの導入によって、霞ヶ浦第5期湖沼水質保全計画のCOD削減目標を達成できることが示唆された。

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19年12月

独立行政法人 国立環境研究所
理事長 大塚 柳太郎

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 有機物組成と分解性のリンケージ（連鎖・連動関係）評価	3
2.1.1 溶存有機物（DOM）の糖類組成分析	3
2.1.2 有機炭素（TOC）検出サイズ排除クロマトグラフィー（SEC）の開発	5
2.1.3 炭素同位体比によるDOMの識別化	6
2.1.4 三次元励起蛍光スペクトル法によるDOMの特性評価	9
2.1.5 降雨時河川水中の溶存有機物（DOM）の特性	11
2.1.6 雨水中の溶存有機物（DOM）の特性	13
2.2 湖水柱・底泥でのDOMと難分解性DOMの生産メカニズム	15
2.2.1 底泥における微生物群集構造解析	15
2.2.2 湖水・河川水中の細菌存在量の推定	19
2.2.3 底泥間隙水中DOMの鉛直濃度プロファイルと溶出フラックス	20
2.2.4 底泥間隙水中栄養塩の鉛直濃度プロファイルと溶出フラックス	23
2.2.5 湖水・河川水DOMの分解性、分子サイズと紫外外部吸光能の相互関係	25
2.3 DOMの動態および発生源対策効果の評価	27
2.3.1 DOMおよび難分解性DOMの動態	27
2.3.2 湖内モデルによる施策の費用対効果算定	27
2.4 まとめ	32
[資 料]	
I 研究の組織と研究課題の構成	37
1 研究の組織	37
2 研究課題と担当者	38
II 研究成果発表一覧	39
1 誌上发表	39
2 口頭発表	41

1 研究の目的と経緯

1.1 研究の目的

湖沼の環境基準達成率（化学的酸素要求量CODとして）は約40%にすぎない。現在、水質は改善されるどころか悪化の傾向すらある。この状況は、流域発生源対策が精力的に実施されているにもかかわらず、その効果が具現化していないことを意味する。「なぜ湖はきれいにならないのか？」という素朴な疑問が湖沼を利用する国民に大きな不安を与え、環境行政に対する信頼感を損なわせている。湖沼環境の健全度や改善度と流域発生源対策との関係を、科学的知見に基づいて明確に結び付けることが求められている。

このデッドロック状況を反映するかのよう、1980年代中頃に琵琶湖北湖で注目された湖水中における溶存（水に溶けている）COD濃度の漸増現象は、その後も和田湖、野尻湖、霞ヶ浦、印旛沼と遍在的な広がりを見せている。難分解性で溶存態の有機物（dissolved organic matter, DOM）が湖水中で漸増していると考えられる。

湖水中でのDOM濃度の上昇は、湖沼生態系の変化（特に植物プランクトン-バクテリア微生物群集構造等）、水道水源としての湖水の健康リスク（トリハロメタン等の消毒副生成物）の上昇および異臭味の増大、重金属や農薬等の有害化学物質の可動化等、湖沼環境に甚大な影響を及ぼすと想定される。当然ながら、流域発生源対策の在り方も問われることになる。湖沼環境および水道水源保全上、早急に、難分解性DOMが湖水中に蓄積・卓越するメカニズムを、特に湖内で生産される（内部生産由来の）難分解性DOMの寄与を明らかにする必要がある。

本特別研究の目的は、湖水有機物（DOMや粒子状有機物[POM]）等の化学的特性から分解性や起源を評価する手法を開発・確立し、湖水柱(water column)や底泥でのDOM特性と起源、生産、分解性、および微生物群集との連動関係（リンケージ）を評価することである。さらに湖沼における難分解性DOMの動態、湖水に蓄積するメカニズムや主要発生源を、フィールド調査とモデル解析によって明らかにして、最終的に、発生源対策の費用対効果を算定して、発生源対策に係る具体的な提言をすることを目指した。

1.2 研究の構成

[全体計画] 本研究の全体としての流れは、(1) 有機物の化学的組成（フミン物質の存在比、分子サイズ、糖類組成、アミノ酸組成、炭素同位体比等）を測定・分析する手法を開発・確立する、(2) 多くの多様なサンプル（保存サンプル+新規採取サンプル）を分析して、化学的特性と分解状態（難分解性化）との関係性を評価する、(3) 湖水柱や底泥におけるDOMの生産や反応性（難分解性化）、微生物群集との連動関係（リンケージ）を明らかにする、(4) 既存の湖内流動モデルを使って、DOMや難分解性DOMに関して、発生源対策の効果を具体的に算定する、というものである。

[研究アプローチ] 本研究の基本的アプローチは、DOMの物理化学的組成特性（分画分布、糖類組成、アミノ酸組成、炭素同位体比、分子サイズ等）とその起源、分解性、底泥溶出特性、関連微生物群集構造との連動関係（リンケージ）を評価しようとするものである。本研究で得られる新しい知見と、長期フィールドモニタリングおよび湖内流動モデル解析によって、DOMや難分解性DOMの湖内での動態、主要発生源、さらに発生源対策の効果を評価する。すなわち、新しい科学的知見と豊富なデータに基づく研究成果を、湖沼環境に係る環境行政にとって直接的・具体的な形の情報として発信する。研究フローチャートを図1に示す。サブテーマを以下に記す。

サブテーマ1. 有機物組成と分解性のリンケージ（連鎖・連動関係）評価

1-1 化学的組成分析手法の開発・確立

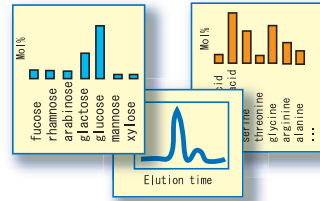
溶存有機物（DOM）や難分解性DOM等に対してDOM分画分布（フミン物質と非フミン物質）、糖類組成、アミノ酸組成、炭素同位体比等を測定する手法を開発・確立する。同時に、有機炭素（TOC）として分子サイズを測定できるサイズ排除クロマトグラフィーシステム（SEC）を開発する。

1-2 有機物組成情報と分解性のリンケージ

湖水、河川水、起源の明白な有機物発生源（下水処理水、生活雑排水、藻類培養培地、雨水等）の様々なサンプルを対象として、長期間（100日間）分解実験を実施して、化学的組成特性と分解性（あるいは難分解性）と

有機物リンケージに基づいた湖沼環境の評価と改善シナリオ作成

課題1.
有機物組成と
分解性のリンケージ評価



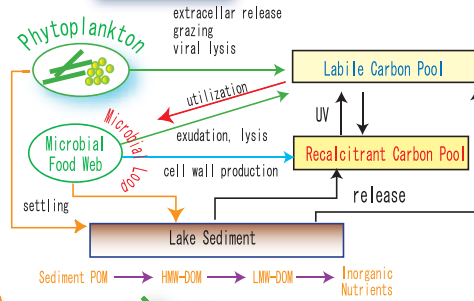
化学的組成

糖類組成、アミノ酸組成、分子サイズ、安定同位体比etc

フミン物質
親水性

分解性(反応性)評価
diagenetic index

課題2.
湖水柱・水柱での
DOMと難分解性DOM
生産メカニズム解明



有機物組成vs. 底泥溶出量

有機物組成vs. 微生物群集構造

難分解性DOMの生産パス

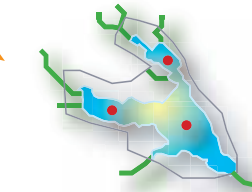
サイズvs. 難分解性化

難分解性DOMの動態

主要発生源の寄与率

外来vs. 内部生産、
底泥溶出、下水処理水 etc

課題3.
DOMの動態および発生源
対策効果の評価



流域発生源モデル
湖内3次元流動モデル
生態系モデル
底泥溶出モデル

発生源対策の効果の評価
湖沼環境改善シナリオの提言

図1 研究フローチャート

の連動関係（リンケージ）を評価する。

サブテーマ2. 湖水柱・底泥での溶存有機物（DOM）
と難分解性DOMの生産メカニズムの解明

2-1 底泥・間隙水での有機物の組成、分解性および溶
出量のリンケージ

霞ヶ浦で底泥コアサンプルを採取し、間隙水中のDOM、窒素、リンの鉛直濃度分布特性、間隙水DOMと底泥有機物（粒子状[固相態]有機物、POM）の相互関係、有機物（DOM、POM）の化学的組成と分解性や底泥溶出能との連動関係（リンケージ）を評価する。

2-2 湖水柱での有機物の組成、分解性および反応経路
のリンケージ

植物プランクトン（藍藻類等）を室内培養し、細胞外排出DOM等の化学組成（糖類組成、アミノ酸組成、同位体比等）が微生物分解によってどのように変化するかを検討する。同時に、紫外線照射や微生物食物網の影響についても検討する。

2-3 湖水有機物の組成、分解性、関連微生物群集の季
節的・場所的な変動

霞ヶ浦の数地点で毎月水サンプルや底泥サンプルを採

取し、DOMとPOM、間隙水DOMと底泥POMの化学的特性と分解性や溶出能との関係を検討する。同時に、湖水や底泥の微生物群集構造を評価し、DOMの特性と微生物群集との相互関係を把握する。

サブテーマ3. DOMの動態および発生源対策効果の評
価

3-1 DOMと難分解性DOMのモデル動態解析

流域発生源モデルや湖内流動モデルを用いて、湖（霞ヶ浦）におけるDOMと難分解性DOMの動態（季節的・場所的変化）や主要発生源の寄与を定量的に明らかにする。

3-2 発生源対策効果のモデル評価と改善シナリオの提
言

上記モデルを使用して、霞ヶ浦において流域下水処理場に高度処理を導入した場合と下水処理水の放流先を変更した場合の効果と費用（費用対効果）を算定する。最終的に湖沼環境改善のための流域・湖内発生源対策のあり方・方向性を提言する。

2 研究の成果

2.1 有機物組成と分解性のリンケージ（連鎖・連鎖関係）評価

2.1.1 溶存有機物（DOM）の糖類組成分析

糖類は湖沼等の陸水環境において溶存有機物（DOM）中に存在する同定可能な有機化合物としては最大の構成要素である（DOMの1-12%を占める）（Thurman 1985）。湖水中の糖類は、光合成により体内で糖類を生産・貯蔵する藻類を介して水中に入ってくる。藻類の細胞外排出（excretion）、細胞死滅による浸出（leakage）、動物プランクトン（植食動物）等による摂食（grazing）および細胞分解（cell lysis）等のプロセスを経て、藻類中の糖類は水中に放出される。

溶存している糖類は生物学的にとっても利用性が高いため、細菌に素早く消費されてしまう。陸水中での糖類の偏在性と量的な多さを考慮すると、糖類は水界における従属栄養代謝システムを支えている生態学的に重要な化合物と言える。

糖類の質、すなわち分子レベルでの糖類組成はDOMの起源や続成状態（分解状態、diagenetic state）を示す有力な指標、マーカーであると認識されている。しかしながら、陸水サンプル中の糖類濃度やその組成を決定するにはかなりの困難を伴う。従来の糖類組成の分析法（ガスクロマトグラフィー法等）には、前処理法（誘導化と濃縮操作）がとて煩雑である等の多くの問題点が指摘されている。そのため分析法の改善が必要であった。

（1）糖類濃度・組成分析法の開発と最適化

我々は、天然水中の溶存糖濃度と組成を高感度で定量できる高速液体クロマトグラフィー・パルスドアンペロメトリー法（HPLC-電気化学検出 [PAD] 法）に着目して、前処理や分析条件の最適化を実施して、湖水のような濃度の低いサンプル中の糖類濃度・組成を直接分析できる高感度分析手法を開発した。溶存酸素の妨害を除去するためにガス透過テフロンチューブからなる減圧ディガッサーモジュールを自作してサンプルインジェクターと検出器の間に設置した。また、サンプルの最適加水分解時間をモデル化合物や実際のサンプルを用いて決定した。結果として、HPLC-PAD法の分析感度は従来法よりも約100倍向上した。

（2）霞ヶ浦湖水中の溶存糖濃度と糖類組成

霞ヶ浦湖水を毎月1回採取して（図2）、その糖類濃

度と組成をHPLC-PAD法によって分析した。霞ヶ浦湖心での溶存糖濃度は12月に1.8 μ M（最小値）、7月に3.0 μ M（最大値）となり、冬季に比べて夏季に高い値を示した（図3）。DOM中で糖類が占める割合は12月で約3%、7月で約6%と存在濃度と同様に夏季に高くなった。すなわち、夏季ではDOM全体に占める糖類の割合が高くなるのがわかる。DOM中の糖含有率は従来報告されている値と整合していた。

霞ヶ浦湖水の単糖組成比率は年間を通してほとんど変

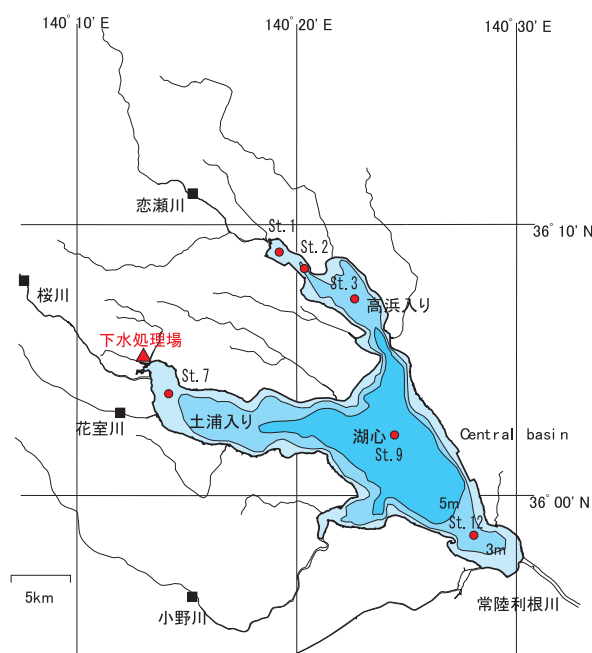


図2 霞ヶ浦湖水および流入河川水のサンプル採取地点

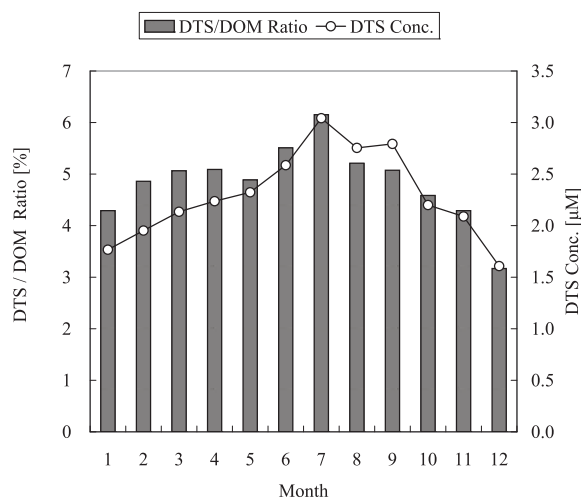


図3 霞ヶ浦湖心における溶存糖類濃度の季節変化（2004年）

DTS : dissolved total saccharides, 全溶存糖。

化せずほぼ均一であった（図4）。フコース、ラムノース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、キシロース、リボースが主要単糖であったが、突出した比率を示すものはなかった。均一化した単糖組成は微生物による分解を十分に受けていることを示すと考えられるため、霞ヶ浦湖心の湖水DOMは年間を通じてバクテリアによる生物分解を十分に受けている、難分解性の度合いが高いものであると想定される。

(3) 藻類由来DOMの溶存糖濃度と糖類組成

霞ヶ浦で優占する藍藻類を、有機物濃度を極力少なく

した培地で無菌的に室内培養して、藻類から細胞外に放出される糖類濃度とその組成を調べた。優占する藍藻類として3種、*Microcystis aeruginosa*（ミクロキスティス・エルギノーサ、NIES-44）、*Anabaena flos-aquae*（アナベナ・フロサクア、NIES-74）、*Planktothrix agardhii*（プランクトスリックス・アガーディ、NIES-204）を選択した。すべての藍藻類において、溶存糖濃度およびDOM中の糖含有率は対数増殖期よりも定常期に急激に増大した。例えば、*M. aeruginosa*の場合、全溶存糖濃度は培養10日目（対数増殖期）には17μM、22日目（定常時）に

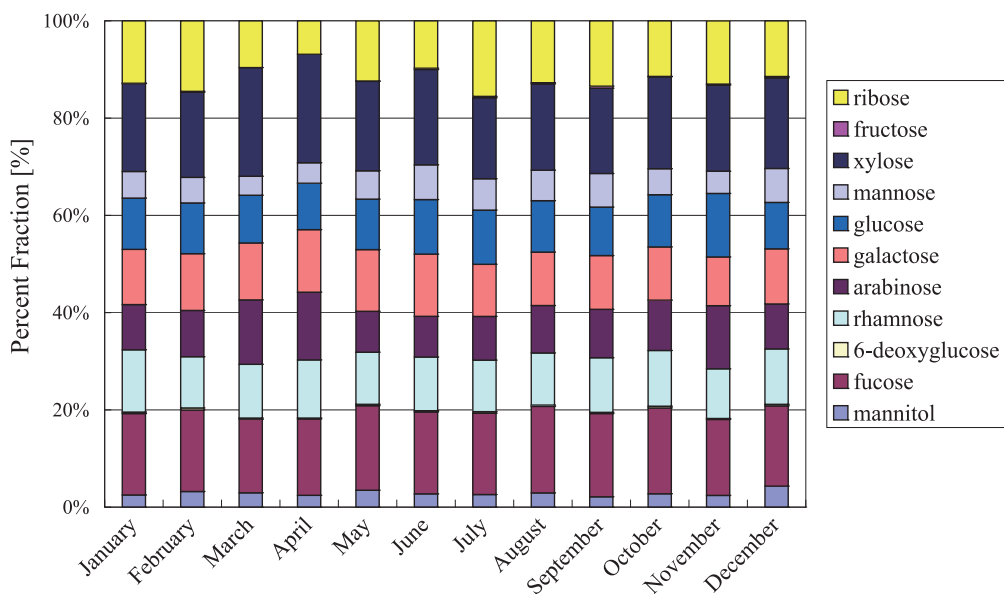


図4 霞ヶ浦湖心における単糖類組成の季節変化（2004年）

ribose：リボース，fructose：フルクトース，xylose：キシロース，mannose：マンノース，glucose：グルコース，galactose：ガラクトース，arabinose：アラビノース，rhamnose：ラムノース，6-deoxyglucose：6-デオキシグルコース，fucose：フコース，mannitol：マンニトール。

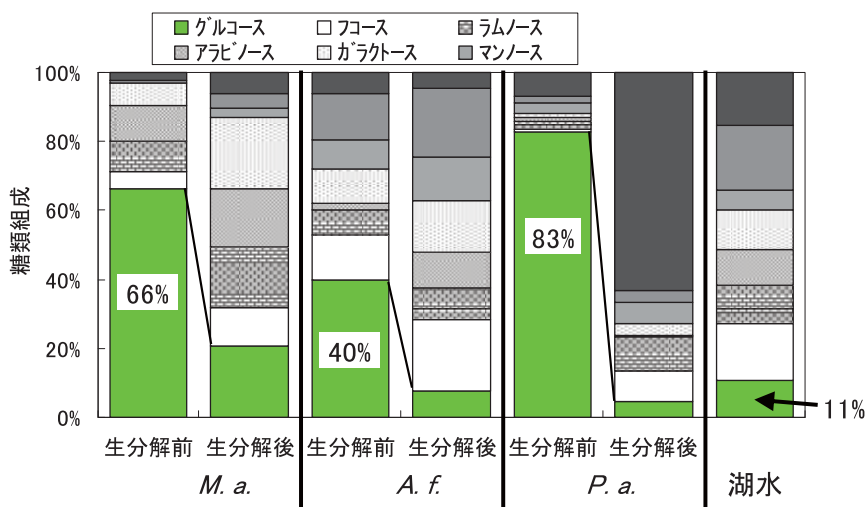


図5 藍藻類由来の溶存有機物（DOM）の生分解前後における糖類組成の変化

M.a.：Microcystis aeruginosa, A.F.：Anabaena flos-aquae, P.a.：Planktothrix agardhii。藻類由来DOMの分解率はM.a.：53%, A.f.：26%, P.a.：92%。湖水の分解率は8%。

は126 μ Mとなり、糖含有率は10日目で10%、22日目
 で23%となった。供試藍藻類のうち、定常期において、*M. aeruginosa*が他の2種類に比べて約2倍の濃度の糖類
 を培地中に排出した。一方、定常期の糖含有率では
*P. agardhii*が最大で33%であった (*M. aeruginosa*は23%、
*A. flos-aquae*は11%)。定常期での糖類組成を調べたところ、
 藍藻類種によらず最も多く排出される単糖はグルコース
 であった。グルコースの組成比率は藍藻類種によって
 異なり、*P. agardhii*で最も高く83%、*M. aeruginosa*が66
 %、*A. flos-aquae*が40%であった (図5)。

藻類から排出されるDOM中の糖類濃度と組成が生分
 解を受けるとどのように変化するかを把握するために、
 藻類培養後の培地ろ液を100日間生分解試験に供した。
 生分解試験前後での糖類濃度と組成を比較すると、生分
 解によって藻類由来DOM中のグルコースが選択的に消
 費されることがわかった (図5)。藻類排出DOMの分
 解率は*P. agardhii*、*M. aeruginosa*、*A. flos-aquae*の順に低
 く各々92%、53%、26%であり、グルコース含有率に
 対応していた。すなわち、グルコース含量が大きいほど
 DOMの分解性は高いと言える。生分解後の糖類組成は、
 湖水と同様に、突出した単糖成分がなく均一的なもの
 となった。湖水と分解後の藻類培地の糖類組成が類似し
 ていたのは、湖水DOMが難分解性 (<10%) であるため
 と推察される。

2.1.2 有機炭素 (TOC) 検出サイズ排除クロマトグラ フィー (SEC) の開発

水環境におけるDOMや難分解性DOMの起源・動態・
 影響を評価するためには、分子サイズに係る情報はとて
 も重要である。水系DOMの分子サイズを測定する最も
 一般的な方法は、サイズ排除クロマトグラフィー
 (SEC) である。SECにおける分離の原理は、いわゆる
 “分子ふるい効果” (molecular sieve) である (図6)。
 SECカラムの固定相には三次元網目構造を持つ多孔性
 粒子が用いられ、サンプル成分はその細孔内部への浸透
 性の差により分離される。細孔の大きさにより大きい分
 子は細孔内部に浸透できず、粒子の間を速やかに
 溶出する。一方、細孔の大きさにより小さい分子は細孔
 内部まで浸透するため、カラム内での移動速度が遅くな
 る。分子サイズの大きい分子ほど速く溶出する。

SECシステムによって水系DOMの分子サイズを測定
 する場合に、一般的にDOMは紫外外部吸光度 (UV) によ

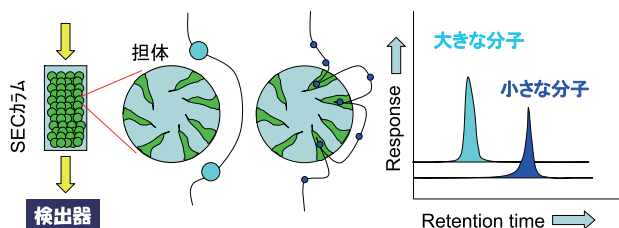
て検出される。このシステムによって、これまでに、
 UV吸収能が高いフミン物質の分子サイズに関して貴重
 な知見が得られている。ところが、DOM中にはUV吸
 収能が低い非フミン物質、親水性のDOMが卓越して存
 在している。従って、DOMの分子サイズをUV検出で
 測定すると、親水性DOMの分子サイズが適切に検出さ
 れないため、DOM全体としての分子サイズを測定する
 ことは難しい。DOMの分子サイズを適正に測定するた
 めには、DOMの存在量を定量的に表せるパラメータ、
 すなわち全有機炭素 (total organic carbon, TOC) によ
 って検出するSECシステムが必要である。しかしながら、
 現在、国内外で、TOC検出器を組み込んだ感度の高い
 (分析的な) 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) SEC
 システムは市販されていない。

我々は、この状況を鑑み、DOMの分子サイズをTOC
 で検出するHPLC-SECシステムの開発を目指した。
 TOC検出器である非分散型赤外線 (NDIR) 検出器とし
 て(株)島津製作所製のTOC計であるTOC-500から当該検
 出器を取り出し改造した。さらに、オンライン無機炭素
 除去ユニット、湿式酸化反応ユニット、Visual Basicに
 よる制御プログラム等を自作して、TOC検出HPLC-
 SECシステムのプロトタイプを作製した (図7)。

このプロトタイプ装置を用いて、分析カラムの種類、
 溶離液組成等の分析条件を幾度となく変えて、最終的に、
 DOMに対する最適な分子量標準であるポリスチレンス
 ルフオン酸を適切にサイズ分離できる条件をHPLCシ
 ステムとしては初めて見出した。このHPLC-SECシステ
 ムを用いて、下水初沈水 (沈殿処理した後の下水) と微
 生物処理を経た下水処理水の分子量分布を比較検討した

サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)とは？

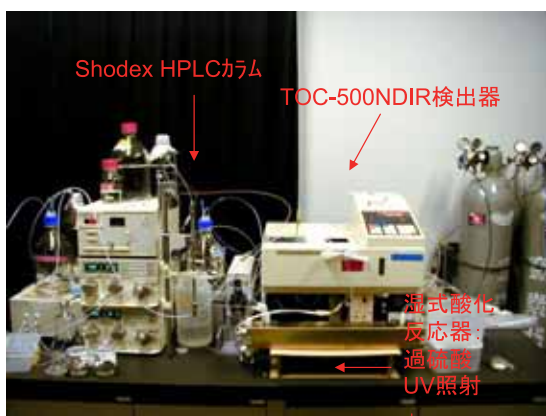
分子ふるい効果に基づいた分子サイズの分析方法



分子ふるい効果:

- ✓ 大きな分子はカラム担体のポアに入らず速く溶出される
- ✓ 小さな分子はカラム担体のポアに入るためゆっくりと溶出される

図6 サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) の測定原理



- TOC-500のNDIR検出器を使ってTOC検出分析的SECシステムのプロトタイプ製作(手作り)
- データ取り込みシステム作成(自作プログラム)
- 昭和電工Shodex HPLCカラム使用(パッキング際のガラス洗浄)

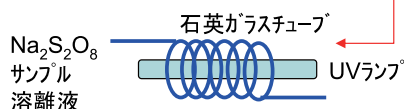
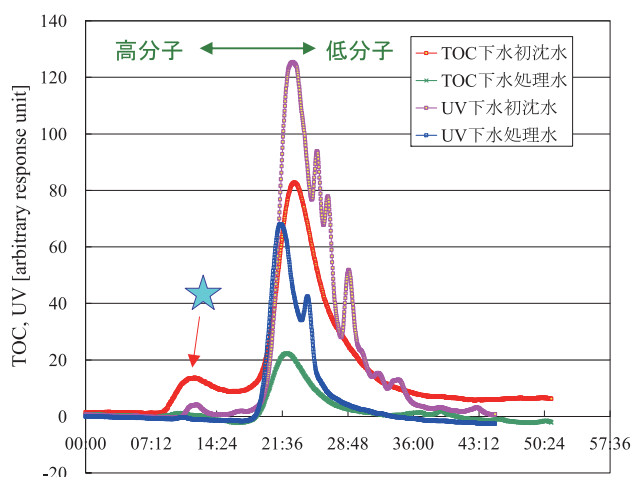


図7 全有機炭素 (TOC) 検出サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) システムのプロトタイプ
NDIR: 非分散赤外線, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: 過硫酸ナトリウム。



分子サイズ
⇕
生分解性
(難分解性)

図8 TOC検出サイズ排除クロマトグラフィーによる下水初沈水(ほぼ生下水)と下水処理水のクロマトグラム
TOCは非分散赤外線(NDIR)検出, 紫外吸光度(UV)は波長260nmでの検出。

(図8)。結果, 下水初沈水にはUV吸光度では検出されない高分子サイズのDOM成分が存在することが明らかとなった。下水処理水にはこの画分は存在しないため, 当該高分子画分は生物分解されやすい, 易分解性のDOMと言える。これは新しい知見である。

2.1.3 炭素同位体比によるDOMの識別化

水環境におけるDOMの生成・輸送(循環)プロセスは, DOMが複雑かつ不均質な混合体であるため, 現在のところほとんど理解されていない。有機物の混合体であるDOMを, できるだけ明確に識別化できる指標が必要とされている。

本研究では, 湖水DOMの起源を推定する新しい分析手法として, 「安定及び放射性同位体解析」に注目した

(図9)。安定同位体比は, 生成起源, 環境中での循環過程が同じであれば類似した同位体比を, これらが明確に異なれば, 異なった同位体比を示す。従って, 複雑な有機物の集合体であるDOMであっても, DOMに含まれる有機炭素(dissolved organic carbon, DOC)の安定炭素同位体比の測定から, DOMの起源, 動態を探ることが期待できる。一方, 放射性炭素年代測定は, 加速器質量分析計により, 最大約5万年前までの年代を非常に高い精度(約50年以内)で決定することができる。つまり, 安定同位体比測定により, DOMが何(What)を生成起源にもつか, 何処(Where)から来たのか, を見積もることができる。さらに, 放射性炭素年代測定から, 何時(When)生成されたかという時間的情報を得ることができる。同一元素における二つの同位体測定に

よって、湖水DOMの変化を2次的に解析すれば、水環境におけるDOMの起源、挙動に関するより詳細な知見を得ることが期待できる。

(1) 霞ヶ浦及び流入河川水における炭素同位体2次元プロット

霞ヶ浦及び周辺河川水の炭素同位体2次元プロットを図10に示す。霞ヶ浦湖水及び河川水の放射性同位体比 ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$) は、約-200‰を境にして湖水試料と河川水試料とで、明瞭な違いを示した (湖水試料：-212‰~-13‰, 河川水試料：-475‰~-17‰)。この結果は、湖水及び河川水中のDOMが、重い (年代として若

い) $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値を持った湖水DOMと、軽い (年代として古い) $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値を持った河川水DOMとに、それぞれ同位体的に識別 (分離) 可能であることを示し、放射性同位体測定が、霞ヶ浦におけるDOMの起源推定を実施するための、とても有効な指標であることを強く示唆している。

霞ヶ浦湖水におけるDOMの安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$) は、-26.3‰から-24.1‰の間に、また河川水DOMは-26.6‰から-24.7‰の間にプロットされた。 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値が湖水と河川水で顕著に異なる値を示すのに対して、いくつかの例外はあるが、ほとんどの湖水及び河川水試料

炭素同位体測定による環境解析

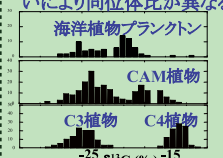
炭素同位体とその地球における存在比
 $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}_{\text{安定同位体}} : ^{14}\text{C}_{\text{放射性同位体}} = 98.9 : 1.1 : 1.2 \times 10^{-10}$

安定同位体比の変動(同位体効果)は生物種に依存せず、物理、化学、生化学反応の過程において規則的に変化する。

☆応用例☆ $\delta^{13}\text{C}$

古環境復元(植生変化・古水温)
藻類の生育生理に関する知見
生態系内の食物網構造解析
などなど...

◇ ^{13}C フィンガープリント
炭素固定における光合成経路の違い、あるいは大気と水中での CO_2 の溶け込む速度の違いにより同位体比が異なる。

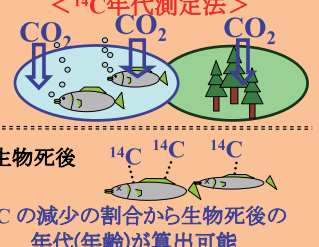


起源推定が可能

☆応用例☆ ^{14}C

年代測定
(数十年から5万年前程度)
同位体トレーサー

< ^{14}C 年代測定法>



生物死後 ^{14}C ^{14}C ^{14}C
 ^{14}C の減少の割合から生物死後の年代(年齢)が算出可能

図9 炭素安定および放射性同位体比とは？

同位体とは、原子番号 (陽子数) が同じで、質量数 (陽子と中性子の数の和) が異なる物質のことを指す。環境中には、常に安定な安定同位体と放射性を発して中性子を放つ不安定な放射性同位体が存在する。同位体の変動は非常に小さいため、特定の標準試料からの差を千分偏差, ‰ (パーミル) で表す表現手法をとっている。

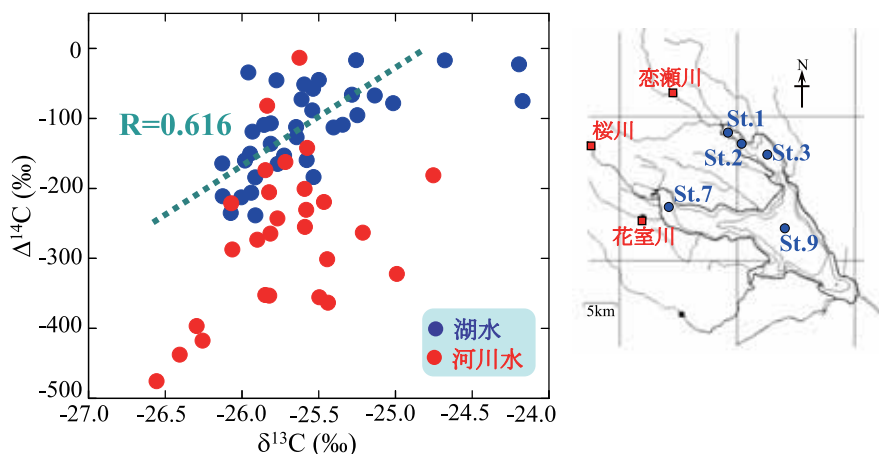


図10 霞ヶ浦および周辺河川における溶存有機物 (DOM) の炭素同位体2次元プロット

の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ は、 -26% から -25% の間で変動し、湖水と河川水とでは有意な違いが認められなかった。この結果は、霞ヶ浦や流入河川水における DOM の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値を決定する要因が、“湖水由来 DOM と河川水（陸起源）由来 DOM の違いによる”と単純に帰結できないことを示している。霞ヶ浦湖水や流入河川水の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は、起源の違いだけではなく、藻類の増殖速度（増殖段階）の違いや DOM の分解に伴う同位体分別の変化などによって複雑に影響されていると予想される。

安定同位体比は、植物が光合成を行う際の炭素固定系（C3 及び C4 植物）の違いにより、その値が明瞭に異なる。本研究で得られた、霞ヶ浦湖水及び流入河川水の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は、典型的な C3 陸生植物、及び淡水植物プランクトンの値（およそ -28% ～ -24% の間で変動）に当てはまる。一方、C4 植物は、C3 植物に比べ重い $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値を持ち（大体 -17% ～ -10% ）、霞ヶ浦近郊で得られたイネ科の C4 植物（*Echinochloa crus-galli*）の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は、約 -13% と報告されている。霞ヶ浦湖岸には、C4 植物である水生植物のイネ科のヨシ（*Phragmites communis*）が繁茂しているが、本研究で得られた $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は C4 植物が持つ $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値とは大きく異なることから、霞ヶ浦湖水及び流入河川水へのヨシ由来 DOM の影響は非常に小さいと言える。

同位体 2 次元プロットは、霞ヶ浦湖水試料における $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値の変動が、正の相関を持つ（ $R=0.62$ ）ことを示した（図10）。つまり、霞ヶ浦湖水 DOM は、重い（若い） $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ を持った DOM と、軽い（古い） $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ を持った DOM との混合で構成されていることが示唆される。これまでの研究から、霞ヶ浦湖水中の難分解性 DOM の起源として、湖内植物プランクトン由来、河川水（河川流域水）由来、下水処理水由来、底泥からの溶出由来が重要であると言われている。同位体 2 次元プロットにおいて、霞ヶ浦湖水 DOM が線形一次関数の相関を示すことから、湖水 DOM は、炭素同位体的に、重い炭素同位体 DOM と軽い炭素同位体 DOM との、大まかに二つのソースを持つことが予想される。淡水における植物プランクトンは、比較的重い $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値を持つことから、霞ヶ浦湖内 DOM の主要な起源の一つとして重要であると予測される。一方、本研究で得られた河川水 DOM の同位体比の結果をみると、 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は軽い値を持つが、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は湖水 DOM の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値とオーバーラップし

ているため、河川水を軽い炭素同位体 DOM の代表として扱うことは難しい。今後、霞ヶ浦湖水 DOM の主要な起源を見積もるために、上記に挙げた下水処理水 DOM、底泥溶出 DOM など、起源の明白な試料の $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 及び $\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$ 測定を行い、これらの値を同位体 2 次元プロットに加えることにより、霞ヶ浦湖水 DOM の起源をより明瞭に理解できると期待する。

（2）霞ヶ浦湖水及び流入河川水試料の $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ の季節変動と ^{14}C 年代値

霞ヶ浦湖水及び流入河川水中の DOM の $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ の季節変動を図11プロットした。霞ヶ浦湖水 DOM の $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は -212% （St.1 の 1 月、年代 1,919 yr BP [year before present, 年前]）から -13% （St.2 の 3 月、年代 131 yr BP）の間で変動した。湖水 DOM の $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は、2 月から 6 月の間は重く（平均値 -83% ）、7 月から 12 月にかけては軽かった（平均値 -148% ）。周辺河川水 DOM の $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は -475% （恋瀬川の 1 月、年代 5,180 yr BP）から -17% （恋瀬川の 10 月、年代 137 yr BP）の間で変動した。河川水 DOM の $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は、1 月から 7 月にかけて重くなる傾向を示した。それ以降は約 -200% 付近の値を示し、大きな変動は見られなかった。10 月に急激に重くなるのは、台風による洪水の影響（台風により雨量も非常に多かった）が考えられる。

1 月から 5 月にかけて、湖水 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値と河川水 $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は大きく異なった。この時期における河川由来 DOM からの霞ヶ浦湖水への顕著な寄与はほとんど無いと言える。一方、7 月から 12 月において、湖水 DOM と河川水 DOM の $\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$ 値は非常に似た値を示すことから、この時期には河川水由来 DOM の寄与が高くなったと推察される。

霞ヶ浦湖水及び周辺河川水の DOM の放射性同位体年

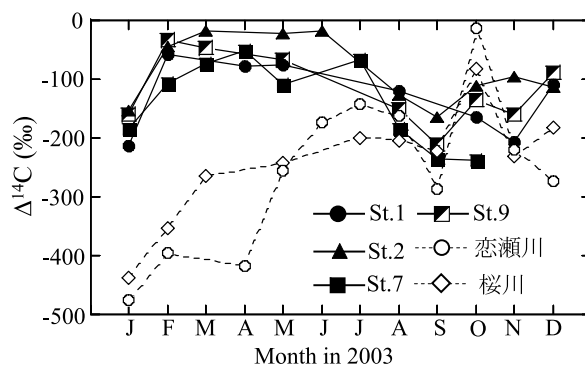


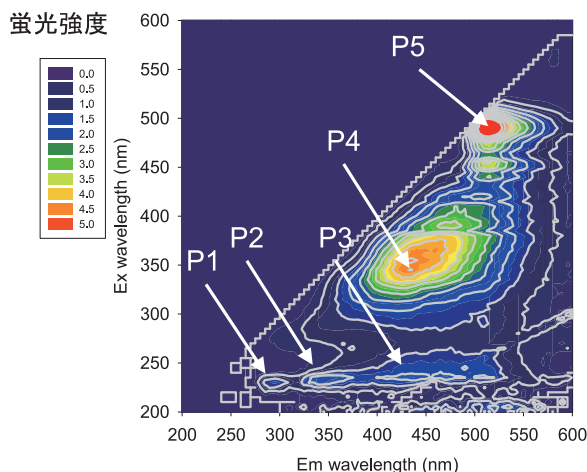
図11 霞ヶ浦湖水および周辺河川水における $\Delta^{14}\text{C}$ の経月変化（2003年）

代測定値 (^{14}C 年代値) は、非常に古い値 (湖水で最大 1,919 年以上前, 河川水試料では最大 5,180 年以上前) を示した。しかし、湖内植物プランクトン由来 DOM が 1,000 年以上古い ^{14}C 年代値をもつとは考えにくく、また霞ヶ浦は非常に浅い湖であるため、湖内での顕著な炭素リザーバー効果が表れるとは思えない。ゆえに湖内 DOM の非常に古い ^{14}C 年代値は、古い ^{14}C 年代値を持った河川水 DOM の影響によるものと考えられる。

河川水が古い ^{14}C 年代値を取る理由として、化石燃料由来 DOM、あるいは難分解性 DOM の混入が考えられる。また、DOM は土壌粒子に吸着しやすいため、土壌由来 DOM が比較的長い滞留時間を持ち、河川に運ばれることも予想される。加えて、バクテリアは新しい (若い) DOM 分子を好み、古い DOM よりも先に分解してゆくことが報告されており、分解過程の違いも DOM の ^{14}C 値に影響を及ぼすと考えられる。このように、DOM における ^{14}C 値を決定する要因は、非常に複雑である。河川水 DOM がなぜ非常に古い ^{14}C 年代値を持つのかを明らかにするために、今後は、DOM 分画試料における ^{14}C 測定や、化石燃料由来有機分子の測定等が必要であると考えられる。

2.1.4 三次元励起蛍光スペクトル法による DOM の特性評価

三次元励起蛍光スペクトル法は、蛍光分析において励起波長、蛍光波長、蛍光強度から成る等高線図 (Excitation Emission Matrix, EEM) を作成し、そのピーク位置とピーク強度から、ある特定物質群に関して、存在の有無と量を推定する手法である。同手法は海水、湖水や河川水に存在する DOM の特性評価に広く用いられている。三次元励起蛍光スペクトル法は感度が高く測定が比較的簡便であるため、水環境中の DOM のモニタリングを行う際の有用なツールとしても期待されている。例として、下水初沈水 (下水を沈殿させた上澄み) の EEM を図 12 に表す。五つの特徴的なピークが出現していることがわかる。特に EEM 上の励起波長/蛍光波長 = 345~350 nm / 430~435 nm 付近で検出されるピークはフミン様物質由来であるとされ、水環境中のフミン物質量を簡便にモニタリングするには都合が良い。ところが、実際にフミン物質と非フミン物質 (親水性 DOM) に分画して、EEM 上のフミン様物質由来ピークがフミン物質のみに存在するかを確認した研究報告はない。従って、



	Ex/Em [nm]	Origin
P1	225/280	タンパク質様物質
P2	225/340	タンパク質様物質
P3	240/420	フミン様物質
P4	350/450	フミン様物質
P5	480/520	Urea? 下水特有ピーク

図 12 下水初沈水中の DOM の励起蛍光マトリックス (EEM) および典型的ピーク
Ex: 励起波長, Em: 蛍光波長。

EEM 上の同ピークがフミン物質の存在を一意的に反映しているかは未だ不明である。

本研究では霞ヶ浦湖水や流入河川水、流域水のうち下水処理水、し尿処理水、生活雑排水について EEM を作成し、各々のサンプルにおける特徴を評価した。さらに、DOM をフミン物質と非フミン物質に分画して、フミン様物質のピークがフミン物質のみに存在し非フミン物質 (親水性) 画分には存在しないのかを検討した。

(1) EEM 作成に係る実験条件の最適化

試料をすべて DOC 濃度が $3 \sim 5 \text{ mgC} \cdot \text{l}^{-1}$ になるように希釈し、HCl 及び NaOH 溶液で pH 6~7 に調整した。測定はオートサンプラーを用いて試料をフローセルに導入し、分光蛍光光度計を用いて行った。ホトマル電圧は 400 V、スキャン範囲は励起、蛍光波長ともに 200~600 nm、スキャン幅は励起、蛍光ともに 5 nm、スリット幅は励起、蛍光ともに 5 nm、走査速度は約 $12,000 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。スペクトル補正は、蛍光波長 640 nm におけるローダミン B 溶液の励起スペクトルの励起光側の装置関数、拡散反射光におけるスペクトルを蛍光側の装置関数として行った。

データの標準化は、超純水のラマン散乱スペクトルのピーク面積を用いて Determann ら (1994) や Matthews

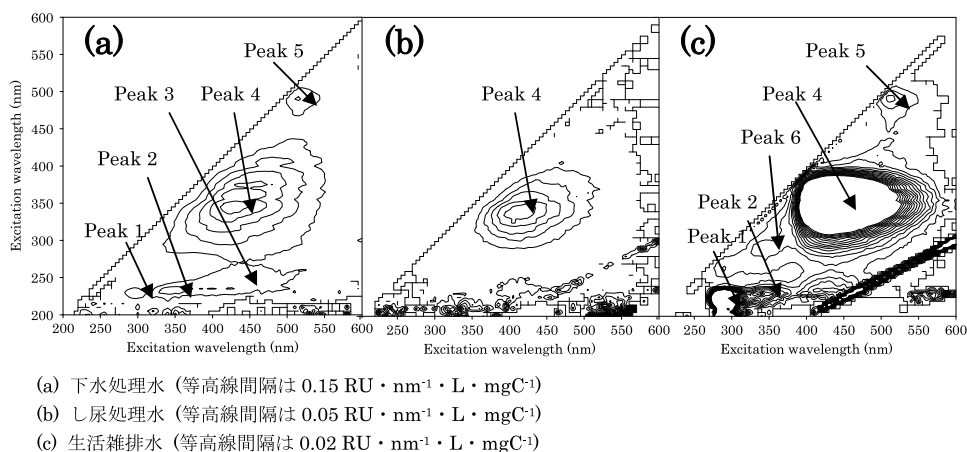


図13 流域発生源由来のDOMの励起蛍光マトリックス (EEM)

(a) : 下水処理水, (b) : し尿処理水, (c) : 生活雑排水。

ら (1996) の方法に準じ, 以下の式に示されるような標準化を行った。

$$RI_{ij} = \frac{AI_{ij} - WI_{ij}}{AREA_j}$$

ここで, i : 励起波長 [nm], j : 蛍光波長 [nm], RI : 標準化された蛍光強度 [RU · nm⁻¹], AI : 試料の測定値, WI : 超純水の測定値 (3回測定の平均値), $AREA$: 超純水のラマンピークの面積。

標準化したデータを用いて蛍光波長, 励起波長, 蛍光強度から成る EEM を作成した。オートサンプラーによる試料の吸引からデータ取り込みまでの制御, データの標準化は全て自作プログラムによって実施した。

(2) 流域水における EEM

霞ヶ浦や周辺河川に流れ込む流域水として下水処理水, し尿処理水, 生活雑排水を対象に EEM を作成した (図13)。下水処理水の EEM には Peak 1~Peak 5 の 5 つのピークが検出された。Peak 1 (励起波長 [Ex]=225nm, 蛍光波長 [Em]=280nm 付近), Peak 2 (Ex=225nm, Em=340nm 付近) はタンパク質様物質が由来であるとされており, Peak 3 (Ex=240nm, Em=420nm 付近), Peak 4 (Ex=350nm, Em=450nm 付近) はフミン様物質が由来であるとされている。Peak 5 (Ex=480nm, Em=520nm 付近) は下水に特有のピークと言われているが, 詳細な検討は未だなされていない。し尿処理水では Peak 4 のみが検出された。また生活雑排水では, Peak 1, Peak 2, Peak 4, Peak 5 の 4 つのピークと共に, タンパク質様物質が由来成分とされる Peak 6 (Ex=280nm, Em=350nm 付近) が検出された。以上のように, 流域発生源の種類 (起源) の違いによって, EEM のピークプロ

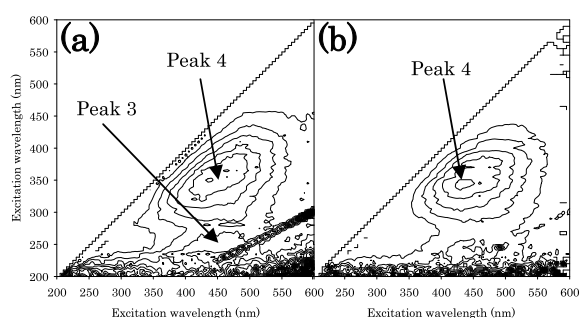


図14 霞ヶ浦湖水および流入河川水中のDOMの励起蛍光マトリックス (EEM)

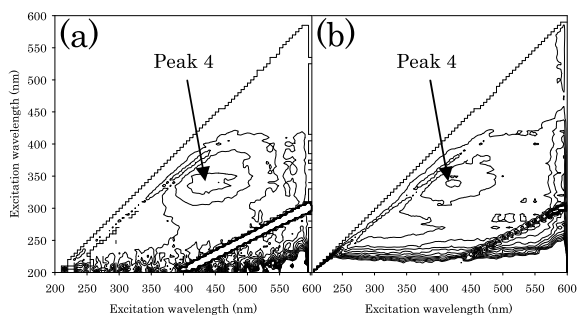
(a) : 霞ヶ浦湖心湖水, (b) : 恋瀬川。

ファイルが顕著な違いがあることが確認された。

(3) 湖水及び河川水における EEM

霞ヶ浦湖水及び流入河川水における EEM では Peak 3 と Peak 4 のみが検出された (図14)。特に Peak 4 は湖水 36 試料, 河川水 8 試料全ての EEM で検出された。湖内では Peak 3/Peak 4=0.6~0.8 を示しており, 特に湖心部の St.9 で高い値を示していた。一方, 河川水では 0.5 前後を示しており, 湖水と河川水とで明確な差異が確認された。Peak 3 は土壌フミンに見られるピークであるとされ, Peak 3/Peak 4 比が高いほどの土壌由来の有機物の寄与が高いと言われている。一方, 底泥間隙水では Peak 3/Peak 4 比が低いことが報告されている。従って Peak 3/Peak 4 比について河川水 < 湖水となったのは, 河川を介して湖に流入してきた土壌フミンや, 底泥溶出の直接的な影響によるものであるとは考えにくい。湖内において変性した有機物, もしくは藻類などに由来する内部生産性有機物の影響によるものであると推測される。

Peak 4はフミン様物質由来であるとされているが、実際に同ピークがフミン物質の存在を反映しているかどうか十分な検証がなされていない。そこで、湖水・河川水の試料を、フミン物質を水サンプルから定量的に分離する一般的な手法であるXAD樹脂吸着分離法を用いて、フミン物質と非フミン物質画分に分離し、各画分に対してEEMを作成した。図15に湖水のフミン物質、非フミン物質画分のEEMを示す。どちらの画分でもPeak 4が検出されることが明白に分かる。湖水だけではなく、他の種類の試料でも非フミン画分においてPeak 4が確認された。Peak 4由来物質が各画分にどのくらいの割合で含まれているかを計算したところ、Peak 4由来物質の40%~50%が非フミン画分に含まれていた。従って、Peak 4をフミン様物質由来とするこれまでの説明は不適切であると結論された。これも新しい知見である。



(a) フミン画分 (等高線間隔は $0.10 \text{ RU} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mgC}^{-1}$)
 (b) 非フミン画分 (等高線間隔は $0.10 \text{ RU} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mgC}^{-1}$)

図15 霞ヶ浦湖水中のフミン物質と非フミン物質画分(親水性画分)の励起蛍光マトリックス (EEM)
 (a) : フミン物質, (b) : 非フミン物質。

2.1.5 降雨時河川水中の溶存有機物 (DOM) の特性

降雨時において河川水中のDOMや難分解性DOMの濃度や特性がどのように変化するか、また懸濁態(あるいは粒状態)有機物(particulate organic matter, POM)から難分解性DOM(recalcitrant DOM, RDOM)への顕著な変換はあるか、についての研究報告例は極めて少なく、未だに詳細が不明である。

そこで、降雨時での河川水DOMの特性を検討・評価するために、霞ヶ浦に流入する主要河川である恋瀬川で降雨時調査を実施した(2005年7月)。採取した水サンプルはDOM分画手法に供した後に、各分画成分の物理化学的パラメータ(電気伝導度、懸濁態有機炭素[particulate organic carbon, POC], 溶存有機炭素[DOC], 栄養塩[窒素, リン], 紫外吸光度[UV], 分子サイズ等)を測定した。DOM分画手法は、水溶性のフミン物質の分離に基礎をおき、長期間生分解試験(100日間, 20°C , 暗所, 60rpm振とう)と樹脂吸着分画手法(非イオン性XAD8樹脂, 陽イオン交換樹脂, 陰イオン交換樹脂)から成る。この手法により、DOM及び難分解性DOMはフミン物質、疎水性中性物質、親水性酸、塩基物質、親水性中性物質の5つに分画される(国立研究所特別研究報告SR-62-2004参照)。

(1) 降雨時におけるDOM及び各分画成分の変動

恋瀬川では降雨時に流量の増大とともにPOM濃度(POCとして)が $0.8 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ から $17.1 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ に急激に上昇した(図16)。一方、DOM濃度(DOCとして)も上昇したが、POMほど著しいものではなく降雨前の約60%増に留まった($2.3 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ から $3.4 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$)。POMとDOMともに流量が最大となる直前に濃度が最大とな

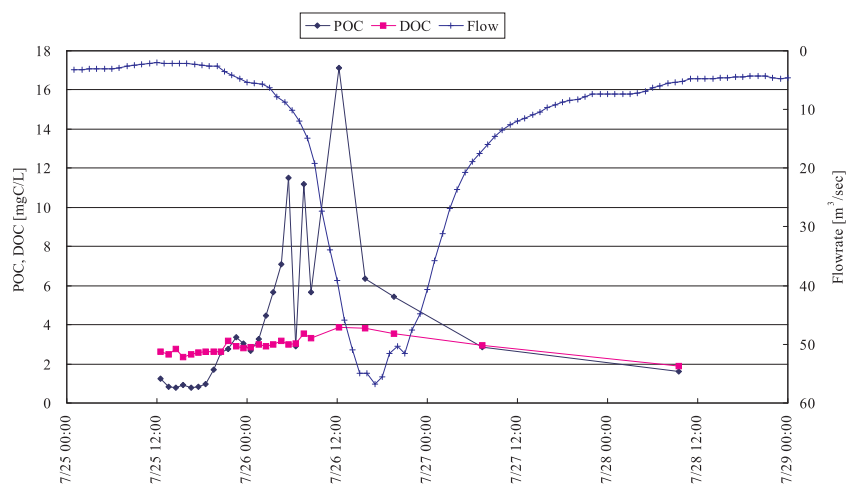


図16 恋瀬川降雨時における懸濁有機物(POM), 溶存有機物(DOM)および河川流量の変化
 POMは懸濁態有機炭素POCとして、DOMは溶存有機炭素DOCとして表す。

り、その際にはPOMは全有機物の約80%を占めた。降雨時イベントでは河川に供給される有機物の大部分は懸濁態であることがわかる。降雨時におけるリンや窒素の挙動も同じような傾向を示した（最大でリン94%、窒素42%が懸濁態）。有機物及びリンは河川流量の低下につれて、溶存態および懸濁態の濃度が低下したが、窒素の場合には、懸濁態窒素のみが低下して溶存態窒素（ほとんどが硝酸態窒素）濃度は増大し続けた。DOMやリンと窒素の降雨時流出特性はかなり異なると推測される。

降雨時における流量増大に伴って河川水DOMの分画分布も変化することが明らかとなった（図17）。降雨前には、フミン物質と親水性酸の存在比はほぼ同じであったが、流量が増大するに伴って、フミン物質の存在比が35%から45%に増大した。つまり、流量増大時にフミ

ン物質を多く含むDOMが河川に供給されたと言える。流量が上昇するとフミン物質の紫外外部吸光度（UV）/DOC比は急激に高まった。同時に、DOMの分子サイズ（UV検出で測定）も $800\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ （dalton）から $1,200\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ （dalton）に大きくなった。UV/DOC比はDOMの芳香族性（ \equiv 疎水性）を表す指標であることを考えると、降雨時には、おそらく土壌起源で疎水性が高く分子サイズの大きなフミン物質を多量に含むDOMが河川に流出してくると推察される。すなわち、晴天時と降雨時では河川水フミン物質の特性、おそらく起源も異なることが示唆される。

（2）降雨時における河川水懸濁態有機物（POM）の難分解性DOMへの寄与
降雨時に採取した水サンプル（POMを含め）とろ過

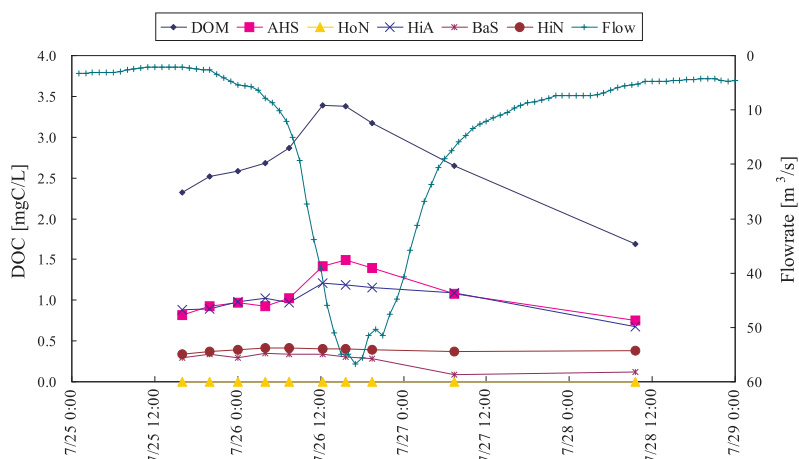


図17 恋瀬川降雨時における溶存有機物（DOM）の分画分布の変化
AHS：フミン物質，HoN：疎水性中性物質，HiA：親水性酸，BaS：塩基物質（ \equiv 親水性塩基物質），HiN：親水性中性物質。

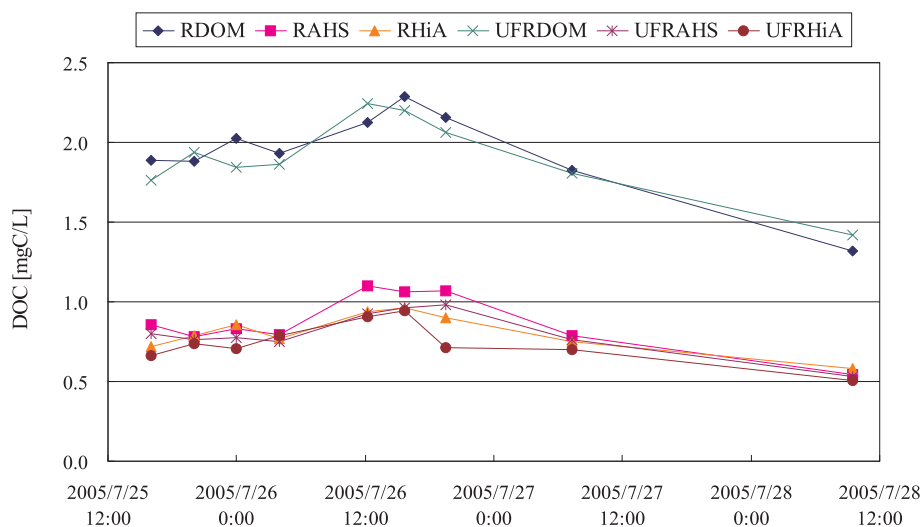


図18 降雨時に採取した水サンプルとろ過サンプルの長期間分解試験後のDOM濃度および分画分布の比較
RDOM：難分解性DOM，RAHS：難分解性フミン物質，RHiA：難分解性親水性酸，UF-：未ろ過サンプル（水サンプル）を分解実験に供した後のサンプルを指す。

サンプルに存在する難分解性DOMの濃度と分画分布には顕著な違いが認められなかった。恋瀬川において観測された水サンプル（未ろ過サンプル）とろ過サンプルの難分解性DOM（RDOM）、難分解性フミン物質（RAHS）および難分解性親水性酸（RHIA）の降雨時変動を図18に表す。RDOM、RAHSおよびRHIAともに、未ろ過サンプルとろ過サンプルで有意な差は認められなかった（*t*-test, RDOM : $P=0.792$, RAHS : $P=0.413$, RHIA : $P=0.267$ ）。この結果は、河川水ではPOMの存在は難分解性DOMの濃度およびその分画分布に影響しないことを示す。すなわち、降雨時に発生した河川水POMが湖沼に流入したとしても、そのPOMから湖水RDOMへの寄与は無視できることを意味する。恋瀬川では平水時にも同様な実験が行われ、同じ結果が報告されている。従って、この二つの成果をまとめると、河川水POMからの

湖水RDOMの寄与は無視できると結論される。

2.1.6 雨水中の溶存有機物（DOM）の特性

（独）国立環境研究所・水環境保全研究ステーション・霞ヶ浦臨湖実験施設の屋上に自ら作製した雨水サンプラーを設置して、2004年5月から10月にかけて、雨水を採取して、そのDOMの濃度、DOM分画分布（フミン物質、疎水性中性物質、親水性酸、塩基物質、親水性中性物質）、生分解性、分子サイズ、栄養塩濃度等を調べた。

（1）雨水の水質特性

調査期間中に降雨イベントとして採取したサンプル数は32、降水量は1mmから64mmの範囲であった。雨水DOM濃度（DOCとしては）は $0.08\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}\sim 4.30\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ 、懸濁物質（suspended solids, SS）濃度は $0.06\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\sim 12.8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、全リン濃度（TP）は $0.00\text{mgP}\cdot\text{l}^{-1}\sim 0.13$

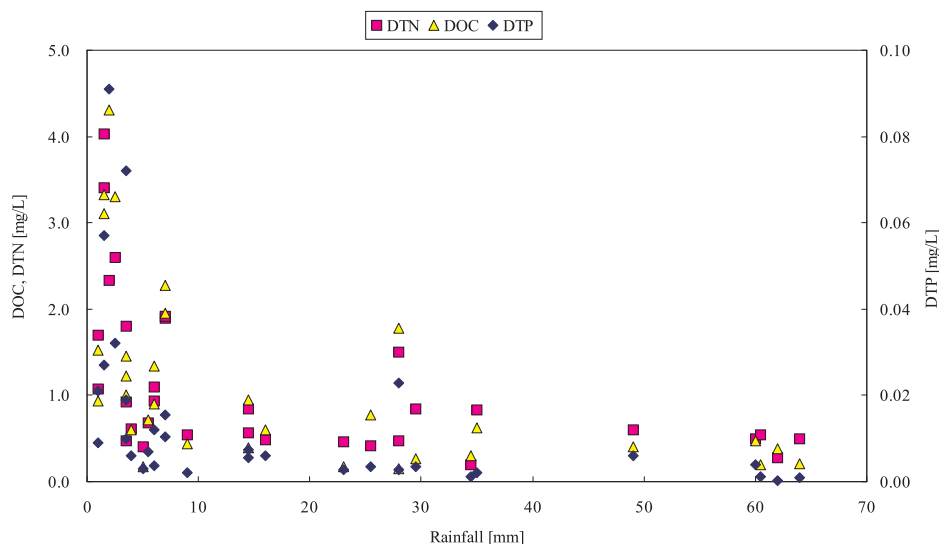


図19 雨水における全溶存態窒素（DTN）、全溶存態リン（DTP）および溶存有機炭素（DOC）の濃度と降雨量の関係

表 1 雨水における水質パラメータの相関関係

Rainfall：雨量， $\text{PO}_4\text{-P}$ ：リン酸態リン，DTP：全溶存態リン，TP：全リン， $\text{NH}_4\text{-N}$ ：アンモニア性窒素， $\text{NO}_x\text{-N}$ ：亜硝酸性窒素+硝酸性窒素，DTN：全溶存態窒素，TN：全窒素，DOC：溶存有機炭素，TOC：全有機炭素，SS：懸濁物質。
* : $p<0.05$, ** : $p<0.01$ 。

	Rainfall	$\text{PO}_4\text{-P}$	DTP	TP	$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_x\text{-N}$	DTN	TN	DOC	TOC	SS
Rainfall	—	-0.41*	-0.43*	-0.41*	-0.52**	-0.49**	-0.49**	-0.49**	-0.52**	-0.54**	-0.46**
$\text{PO}_4\text{-P}$		—	0.83**	0.71**	0.41*	0.72**	0.69**	0.76**	0.89**	0.93**	0.82**
DTP			—	0.98**	0.35	0.59**	0.68**	0.71**	0.80**	0.81**	0.66**
TP				—	0.33	0.50**	0.63**	0.64**	0.71**	0.72**	0.71**
$\text{NH}_4\text{-N}$					—	0.79**	0.83**	0.80**	0.68**	0.65**	0.57**
$\text{NO}_x\text{-N}$						—	0.94**	0.96**	0.91**	0.85**	0.60**
DTN							—	0.98**	0.90**	0.83**	0.58**
TN								—	0.93**	0.88**	0.65**
DOC									—	0.97**	0.76**
TOC										—	0.88**
SS											—

mgP・l⁻¹、全窒素濃度（TN）は0.36mgN・l⁻¹～4.35mgN・l⁻¹の範囲で観測された。

予想通りに、全ての測定項目は降水量と有意な負の相関があり、降水量が増大するにつれ濃度が低下した。溶存態パラメータであるDOM、全溶存態窒素（DTN）、全溶存態リン（DTP）と降水量の関係を図19に表す。降水量の増大とともに濃度が指数的に減少していることがわかる。降水量7mm以下になると急激に濃度が上昇している。測定パラメータ同士の相関を見ていると（Pearson Correlation Matrix）、NH₄-NとDTPおよびTPの関係を除いて、全ての水質パラメータ間において有意な線形相関が認められた（表1）。SSと溶存態成分の相関がとて高いことを考えると、有機物、窒素、リン共に、大気中に漂う粒状物質から降雨イベントによって雨

水に溶け出していると推察される。

（2）雨水DOMの生分解性とDOM分画分布

雨水サンプルをろ過した後、霞ヶ浦のDTNとDTPの平均濃度に相当する量の栄養塩とサンプル量の約1%に相当する霞ヶ浦湖水ろ液を添加して、長期間（100日間）生分解試験を行った。合計39の雨水サンプルの平均分解率は33%で、最小0%から最大76%のDOM分解率が観測された。DOM分解率とDOM濃度の間に有意な線形相関があることが確認された（R²=0.766, P<0.001）（図20）。すなわち、DOM濃度が大きくなるほど雨水DOMは分解しやすくなる。

雨水DOMのDOM分画分布（フミン物質、疎水性中性物質、親水性酸、塩基物質、親水性中性物質）を調べて、湖水DOMの分画分布と比較してみた。大部分の雨

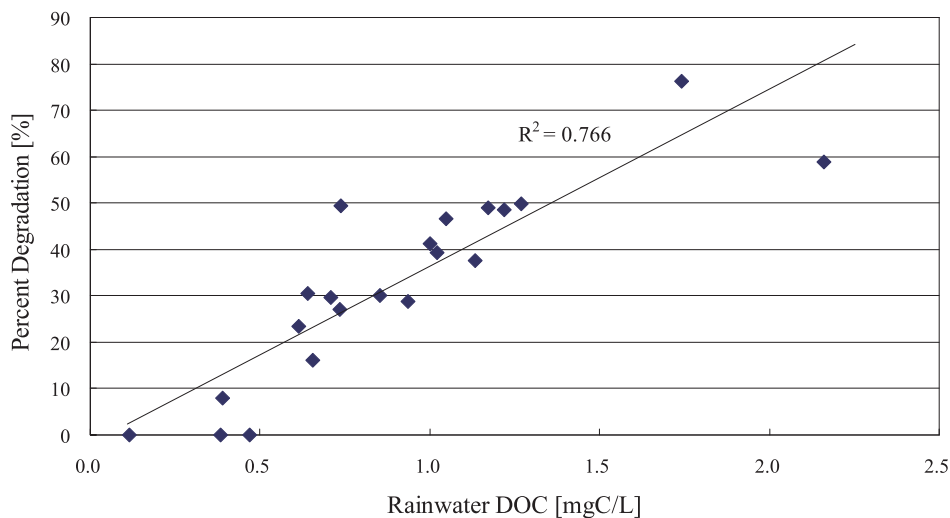


図20 雨水溶存有機物（DOM）の分解率と存在濃度の関係
DOMはDOCとして表記。

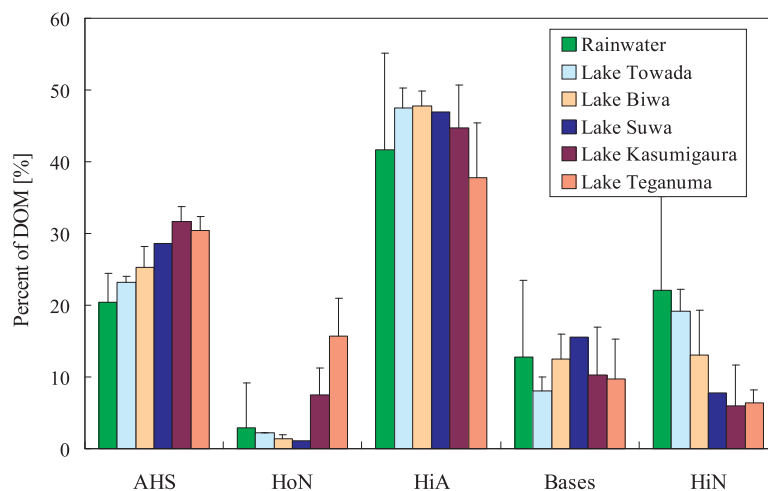


図21 雨水中DOMの分画分布および湖水DOMの分画分布との比較
AHS：フミン物質，HoN：疎水性中性物質，HiA：親水性酸，BaS：塩基物質（≒親水性塩基物質），HiN：親水性中性物質。

水サンプルはDOM濃度（DOCとして）が $1\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下であったため、低濃度サンプルについては凍結濃縮によって濃度を2～3倍を高めた後に分画操作を実施した。濃縮操作による回収率は60%～130%であった。雨水DOMでは親水性酸が卓越していた（平均42%）。次いで親水性中性物質（22%）、フミン物質（20%）の順であった。既存（未発表を含めて）の湖水DOM分画分布のデータ（十和田湖、琵琶湖、諏訪湖、霞ヶ浦、手賀沼）と比較すると、雨水DOMではフミン物質の存在比が顕著に低く、親水性画分である親水性酸、塩基物質、親水性中性物質の存在比が際だって大きいことがわかる（図21）。雨水DOMはとても親水性的なDOMと結論される。図中の湖データは貧栄養湖（十和田湖）、中栄養湖（琵琶湖）、富栄養湖（諏訪湖、霞ヶ浦、手賀沼）というように富栄養化の程度の順に表記してある。この図から、富栄養化が進展するほど、湖水DOMの分画分布は雨水DOMのそれとは異なってゆくことが推察される。

2.2 湖水柱・底泥でのDOMと難分解性DOMの生産メカニズムの解明

2.2.1 底泥における微生物群集構造解析

湖沼の富栄養化は先進国のみならず全世界に及ぶグローバルな環境問題となりつつある。この問題の抑制、あるいは富栄養化した湖沼の修復が急務となっている。湖沼における汚濁負荷量の削減にあたり、底泥からの有機物・栄養塩の溶出を削減することは重要な課題の一つである。有効な削減対策を講じるためには、生態系の物質循環に深く関わる微生物群集の挙動を把握することは重要であり、底泥微生物群集構造を研究することで、放出される有機物や栄養塩との関連が考察でき、有効な削減対策に帰結する情報が得られると考えられる。

これまで湖内のモデル計算、気温・水温等の物理学的データ、湖水柱におけるBOD・COD・栄養塩等の化学的データは詳細に得られているが、湖内の生物に関するデータは求められている反面、未だ乏しく、特に底泥中の微生物群集の挙動に関してはほとんど知られていない。そこで、本研究では、霞ヶ浦のような浅いに湖において、湖内の物質循環に大きく関与している底泥に着目し、分子生物学的手法を用いて、霞ヶ浦底泥に棲息する微生物群集構造の季節変化を調査し、霞ヶ浦底泥の微生物群集構造と底泥環境との相互作用関係について総合的に考察することを目的として研究を実施した。

(1) 底泥サンプリングと群集構造解析

霞ヶ浦底泥サンプリングは（独）国立環境研究所がGEMS/Water霞ヶ浦トレンドモニタリングにおいて毎月実施しているモニタリング調査の一環として行った。霞ヶ浦湖心（St.9）において、湖沼簡易型コアサンプラーで底泥サンプルを採取して、底泥層が乱れないように注意深く保持して実験室に持ち帰った。底泥コアを窒素雰囲気下で、0-1cm、1-2cm、2-4cm、4-6cm、6-8cm、8-10cm、10-15cmの7層に分取した後、 -20°C 以下で冷凍保存した。

本研究では2001年10月から2002年9月までに採取・保存された底泥サンプルを用いた。各底泥サンプルに対して、ガラス及びセラミックビーズを利用した物理破砕法により菌体を破砕した後、微生物DNAを抽出・精製した。抽出した全サブコアサンプルのDNAに関してそれぞれ、真正細菌に特異的なプライマーである27F-1492Rのペアを用いて真正細菌の16SrDNAをPCR反応により増幅した。また古細菌に特異的なプライマーA109F-1492Rを用いて古細菌の16SrDNA配列部分も同様に増幅した。各サンプルの2つのPCR産物を用いてそれぞれクローンライブラリを構築し、制限酵素断片長多型（RFLP）解析により各クローンの制限酵素断片パターンを比較した。特徴的な制限酵素切断パターンを持つクローンを選択し、シークエンスを行い16SrRNA遺伝子部分塩基配列を決定した。決定した塩基配列を、INSD（国際塩基配列データベース）に登録された塩基配列と同一性検索を行い、また、既知種を含めた塩基配列をもとに系統樹を作成し、真正細菌および古細菌群集の構造解析を行った。実験アプローチを図22に示す。

(2) 底泥中真正細菌群集構造の季節変化

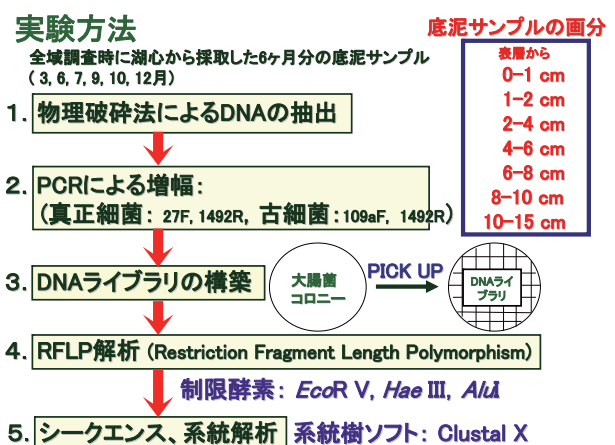


図22 底泥微生物群集構造解析における実験方法の概要

RFLPによるPCR産物の切断パターンを月ごと、深さごとに比較した結果、それぞれに明確な違いがあることが明らかとなった(図23)。例えば、3月および9月を比較した結果、3月は深度方向で切断パターン数にほとんど差が認められなかったが、9月は表層(0-4cm)に、より多くのパターンが確認され、パターン数も3

月と比較して多かった。つまり、3月と9月では深度ごとの底泥真正細菌群集の多様性に違いがあり、9月の0-4cm層中にはより多様な種が存在していると示唆された。そこで、6月、7月、10月、12月のRFLP結果についてさらに詳細に解析した結果、特に7月、10月においてさらに詳細に解析した結果、特に7月、10月において表層0-8cm程度まで非常に多くのバンドパターン

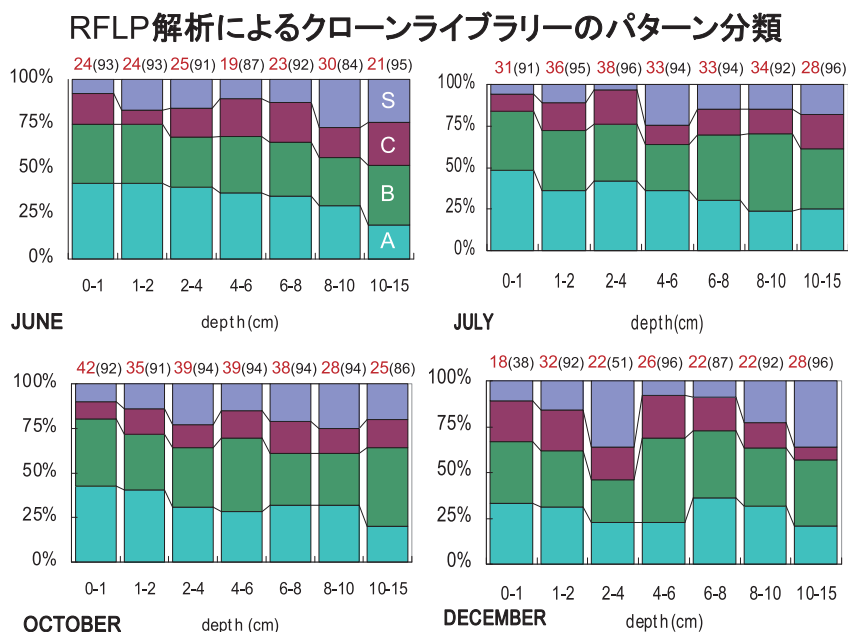


図23 霞ヶ浦底泥中真正細菌群集のRFLP切断パターンによる分類
6月7月10月12月の各深度底泥から得られたクローンライブラリーのRFLP後の切断パターンを示す。グラフの縦軸は出現パーセントを、横軸は底泥深度を表す。バンドの切断パターンを大きく4つのグループ(A、B、C、S)に分類し、それぞれの出現数を深度ごとにカウントした。グラフの上に赤数字は出現パターン総数を、括弧内の数字はRFLP解析に用いたクローン数を示す。

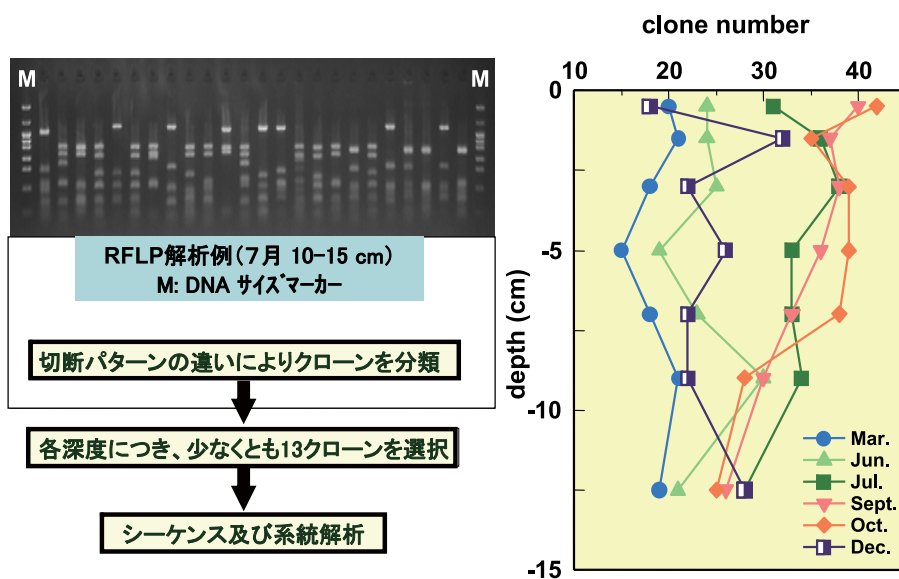


図24 制限酵素切断パターンを利用したクローンの分類
左の写真は7月の10-15cmの24個のクローンPCR産物部位に関して制限酵素(EcoRV, HaeIII)処理したもの。各クローンにより制限酵素切断パターンに違いが認められる(=16S rDNAが違う種類の真正細菌由来である証明)。切断パターン電気泳動写真の画像解析からパターン分類を実施。右のグラフはRFLP解析から得られた各月、各深度でのクローン分類パターン変化。各プロットは83~96クローンからの分類数を表す。

が確認された(図24)。霞ヶ浦底泥中では季節変化に伴い真正細菌群集構造が3次元的(深度的に)に変動すること、0-15cmまでの範囲の底泥中に多様な種が広く存在すること、特に夏季において細菌群集の多様性が高いことが示唆された。

月ごとに作成した系統樹から、 β , γ , δ -プロテオバクテリアをはじめ非常に多岐に渡る種が霞ヶ浦の底泥中に広く存在していることが明らかとなった。その出現パターンを解析した結果、全深度に普遍的に分布していたグループと、季節によりある深度に特異的に存在していたグループがあることが判明した。例えば*Rubrivivax*に近縁な塩基配列を持つクローンは9月から1月にかけて0-4cmの層に比較的多く確認されたが、6月は10-15cmの層で確認された。*Flavobacterium*に近縁な塩基配列のクローンは9月と10月では0-4cmの層で確認され、12月と3月では6-15cmの層で確認された。好気性メタン酸化を行うメタン酸化菌に近縁な塩基配列を持つクローンに関しては、7月、9月、10月では0-4cmの層で、12月、3月、6月では0-8cmの範囲で確認された。この結果から7月、9月、10月の夏季から秋季にかけて、霞ヶ浦では底泥のごく表層まで嫌気化が進んでいること、夏季に水柱で増殖し沈降した藻類を分解するために底泥表層付近に細菌群が集中し、活発に分解していることが強く示唆された。このことは、9月の解析から底泥表層(0-2cm)に藍藻類の溶藻菌との報告がある*Cytophaga*および*Flavobacterium*に近縁な塩基配列をもつクローンが確認されたことから裏付けられる。夏季の活発な一次生産ならびに大量の有機物の沈降による底泥への供給が、底泥細菌群集の群集構造を多様にし、有機物分解活性を高めており、こうした微生物群集による底泥表層での活発な有機物分解の結果、夏季において2cm以深の底泥中で正リン酸($\text{PO}_4\text{-P}$)濃度の局所的かつ急激な濃度上昇が生じていると考察できる(図31参照)。

また、硝化細菌(亜硝化細菌)である*Nitrosospira*(ニトロスピラ)属に近縁な塩基配列をもつクローンも季節に応じて特徴的な変動がみられた。この属に近縁な塩基配列クローンは、3月では4-6cmおよび6-8cmに1クローンずつ、6月では1-10cmに計13クローンが出現し、6-10cmにそのうち8クローンが出現、7月と9月は全層で出現せず、10月に表層(0-1cm:1クローン、1-2cm:2クローン、2-4cm:1クローン)で出現した。底泥中のアンモニア濃度変化から考察すると(図31

参照)、冬から6月までは、底泥中への酸素の供給が深さ8cmぐらいまであり、高いアンモニア濃度の直上域(6-10cm)でアンモニアから亜硝酸、硝酸への変換が活発に行われていることが強く示唆される。その後7月から9月は大量の有機物供給が底泥表層にあるため底泥表層で酸素が消費し尽くされた結果、底泥中での硝化過程が抑制され、水温が低下し有機物分解が一段落する10月になると酸素供給のある底泥表層(0-4cm)で再び硝化過程が開始されると考察できる。

底泥からは硫酸還元菌に近縁な塩基配列を持つクローンが多様性解析を行った全ての月のサンプルで多数確認された。その分布は0-1cm層からはほとんど検出されず、1cm以深のサンプルから大部分が検出され、特に4-8cmにその検出が集中していた。この検出パターンからも、底泥表層から8cm程度の深度にかけて嫌気化が進行している様子が伺える。これは、好気性メタン酸化を行うメタン酸化菌がやはり8cm程度の深さまで分布していることから裏付けられる。また、他の海洋性細菌(例えば、*Oceanospirillum sp.*, 他)に近縁な塩基配列を持つクローンも確認されたことから、霞ヶ浦が汽水湖であったことを反映しているとともに、硫酸還元菌に近縁な塩基配列を持つクローンも多く確認されたことと併せて、底泥中が未だ完全に淡水化していないことを強く示唆している。最後に、これまでにデータベースに登録されているどんなDNA配列とも近縁関係のない配列を持つクラスターが各月ごとに形成されたことは、霞ヶ浦底泥中にこれまで知られていない新規の細菌が存在していることを示している。

(3) 底泥中古細菌群集構造の季節変動

年間を通じてメタン生成が行われていると考えられる霞ヶ浦底泥6-8cm層の底泥サンプルについて、2002年2月、5月、8月の古細菌群集構造をシーケンス解析により明らかにした(図25)。結果として、得られた塩基配列の大部分はメタン生成細菌由来のものであった。このことは、霞ヶ浦底泥中では、通年にわたってメタン生成細菌が棲息し、メタン生成を行っていることを示している。得られた塩基配列から、*Methanomicrobiales*目と*Methanococcales*目と同じクラスターに属する塩基配列を持つクローンは2月、5月、8月と全ての月で確認された。また、*Methanobacteriales*目のクラスターに属する塩基配列を持つクローンは2月と5月で確認されたが8月では確認されなかった。さらに、*Methanosarcinales*目

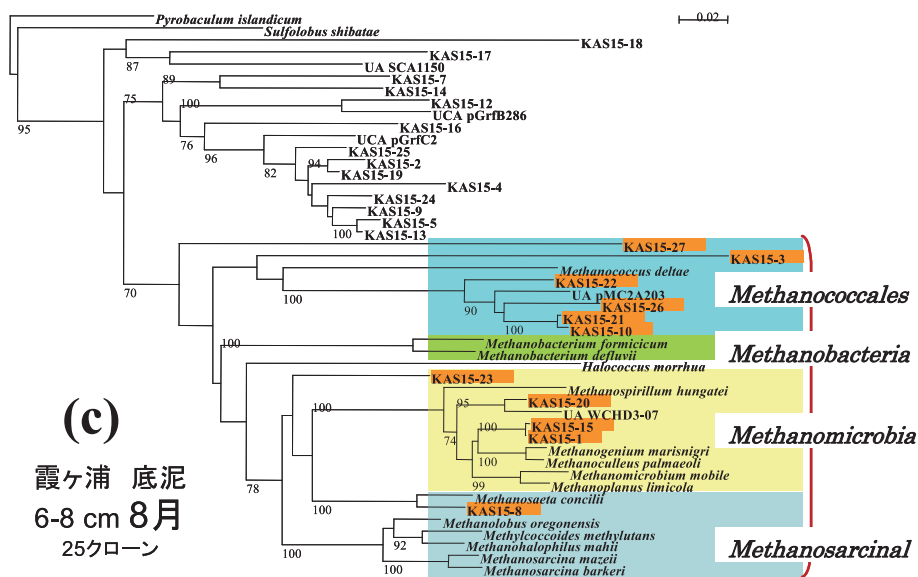
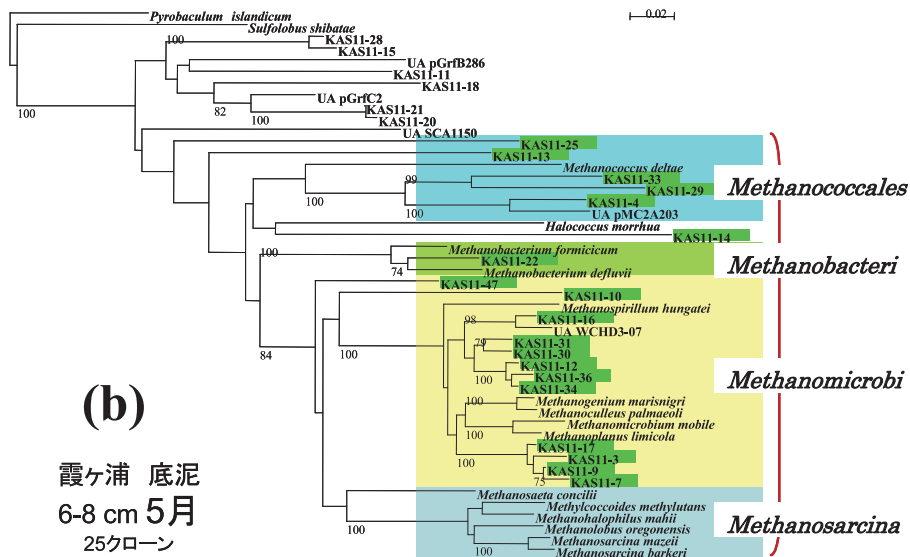
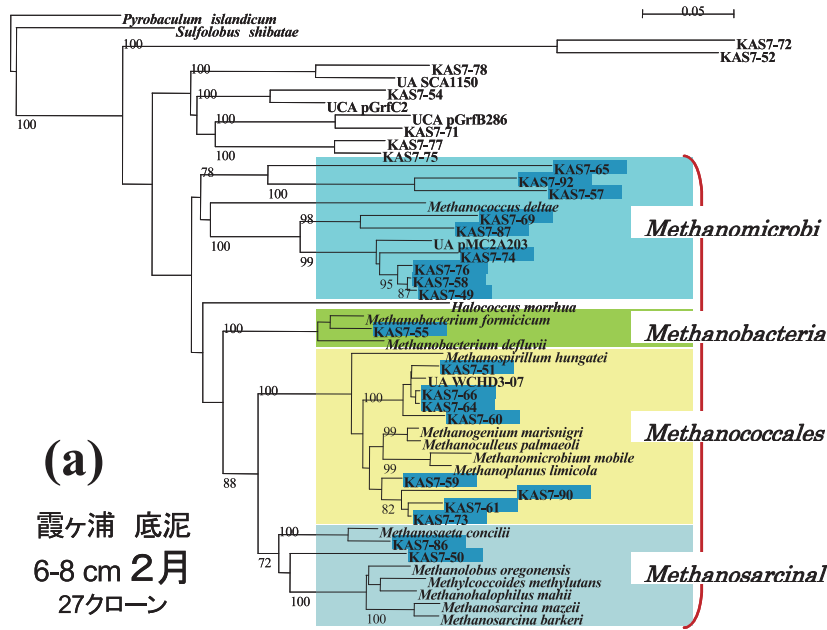


図25 霞ヶ浦底泥（底泥表面より6-8cm）のDNA抽出サンプルから得られた古細菌群集系統樹
 (a) : 2月, (b) : 5月, (c) : 8月。系統樹はNJ法を用い作成した。図中の数字はブートストラップ値を表しており、70%以上の値のみ示した。また、それぞれの図右上の数値と横棒は、比較した塩基配列の違いによる相違距離を示している。

のクラスターに属する塩基配列クローンは2月と8月で確認されたが5月では確認されず、確認された2、8月についても全クローン数に占める割合は小さいものであった。ほとんどのクローンの塩基配列は、これまでにデータベースに登録されているどんなDNA配列とも高い相同性を持つものは認められなかった。この事実は、霞ヶ浦底泥中にこれまでに知られていない新規のメタン生成菌を含む古細菌が存在していることを示している。

クレナアーキオータ (*Crenarchaeota*) のクラスターに属する塩基配列を持つクローン数は2月、5月、8月と増加傾向を示した。このことは、水温上昇と湖水中の一次生産量の増加に伴う大量の有機物の底泥への供給により底泥中の有機物分解活性が高まることと密接に関係していると考えられる。

2.2.2 湖水・河川水中の細菌存在量の推定

従属栄養細菌は、河川から供給された有機物が分解されていく過程において、重要な役割を果たしている。その存在量と群集構造を解析することは、湖水中での有機物の分解、変換機構を解明するために必要である。湖沼や河川における微生物群集構造については、近年発達してきた分子生物学的手法である denaturing gradient gel electrophoresis (PCR-DGGE) 法による解析が緒に就き始めたところである。一方、細菌の存在量については、これも近年発達した蛍光色素染色後の蛍光顕微鏡による直接検鏡によってある程度計数が可能になってきた。しかしながら、基本的に貧栄養な河川・湖沼の細菌は非常に細胞サイズが小さく、懸濁物（特に粘土鉱物）が多い場合、判別はとても困難となる。そこで、本研究では、分子生物学的定量法の一つである定量的PCR (RT-PCR) 法を湖水サンプルに応用して、当該法による湖水細菌存在量の推定法の開発を目指した。湖水から回収し

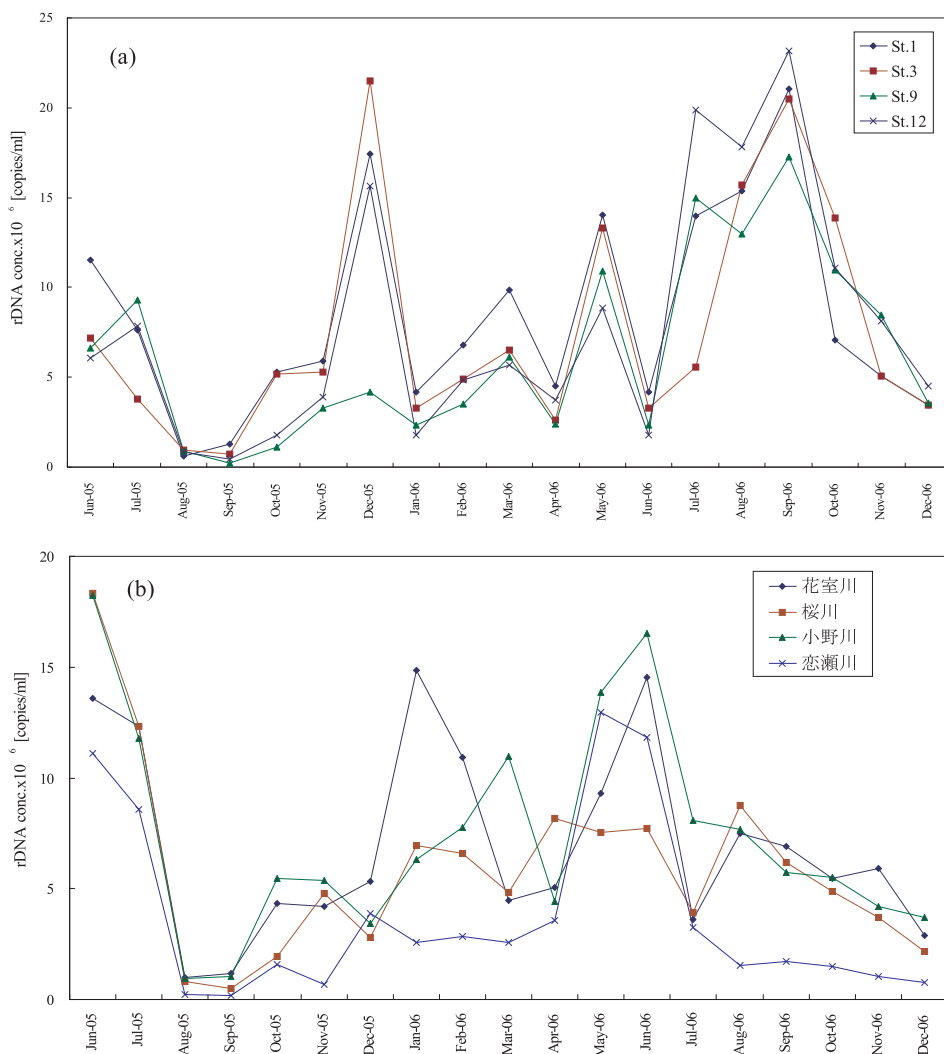


図26 霞ヶ浦湖水及び流入河川水中のrDNA濃度の経月変化
(a)：霞ヶ浦 (Sts. 1, 3, 9 and 12), (b)：流入4河川。図2参照。

た細菌群集に対して、真正細菌に特異的なプライマーを用いた RT-PCR を実施し、河川水と湖水の細菌存在量をリボソーム DNA (rDNA) として定量することを検討した。

群集構造解析には 16SrRNA 遺伝子の配列が用いられているように、16SrRNA 領域は保存性が高く真正細菌共通の配列が知られている。RT-PCR は増幅長 100 から 150bp が最適とされるため、今回の増幅は 357F-518R を用いた。これにより、湖水から抽出された rDNA 濃度のかなりの範囲が増幅できると考えられる。

細菌に由来するサンプルの rDNA 濃度はサンプリング時期によって大きく変動した。湖水では $1.3 \times 10^5 \sim 2.3 \times 10^7$ copies \cdot ml⁻¹、河川水では $1.8 \times 10^5 \sim 1.8 \times 10^7$ copies \cdot ml⁻¹ の間で推移した (図 26 (a), (b))。湖水については、2 年間弱のモニタリング期間であるが、明白に再現性のある季節変化は認められなかった。湖水の地点間の差は基本的には大きくなかったが、湖心 (St.9) は他の地点よりも低い値を示す傾向があった。これは、湖心には河川より供給される有機物等の栄養源が届きにくいことに起因すると予測される。河川については季節変動が比較的明らかで、冬季と春季 (6 月) にピークが出現する傾向が見られた。都市系河川である花室川で冬季に大き

なピークが見られたのは、生活排水等の流入の影響ではないかと思われる。rDNA 濃度を見てみると、恋瀬川は他の 3 河川水に比べて rDNA 濃度が顕著に低かった。恋瀬川の PCR-DGGE 像が他の河川と異なる傾向も認められた。

2.2.3 底泥間隙水中 DOM の濃度プロファイルと溶出フラックス

浅い湖沼において有機物や栄養塩の供給源として底泥からの溶出はとても重要である。例えば、霞ヶ浦の場合、底泥溶出負荷量は化学的酸素要求量 (COD) で全体負荷の 56%、全リンで 56%、全窒素で 34% を占めている (平成 12 年)。すなわち、霞ヶ浦では、有機物 (COD) と全リンの最大負荷源は底泥溶出であると言える。しかしこのように重要な湖沼底泥からの溶出を、長期に渡って実際に測定・モニタリングしたとする報告はとても少ない。底泥間隙水中の DOM や栄養塩についての情報も不足している。

本研究では、霞ヶ浦を対象として、底泥コアサンプルを採取して、間隙水中の溶存有機物 (DOM) および栄養塩 (窒素, リン) の底泥中鉛直濃度プロファイルや溶出フラックスの経年変化および季節変化を検討した。

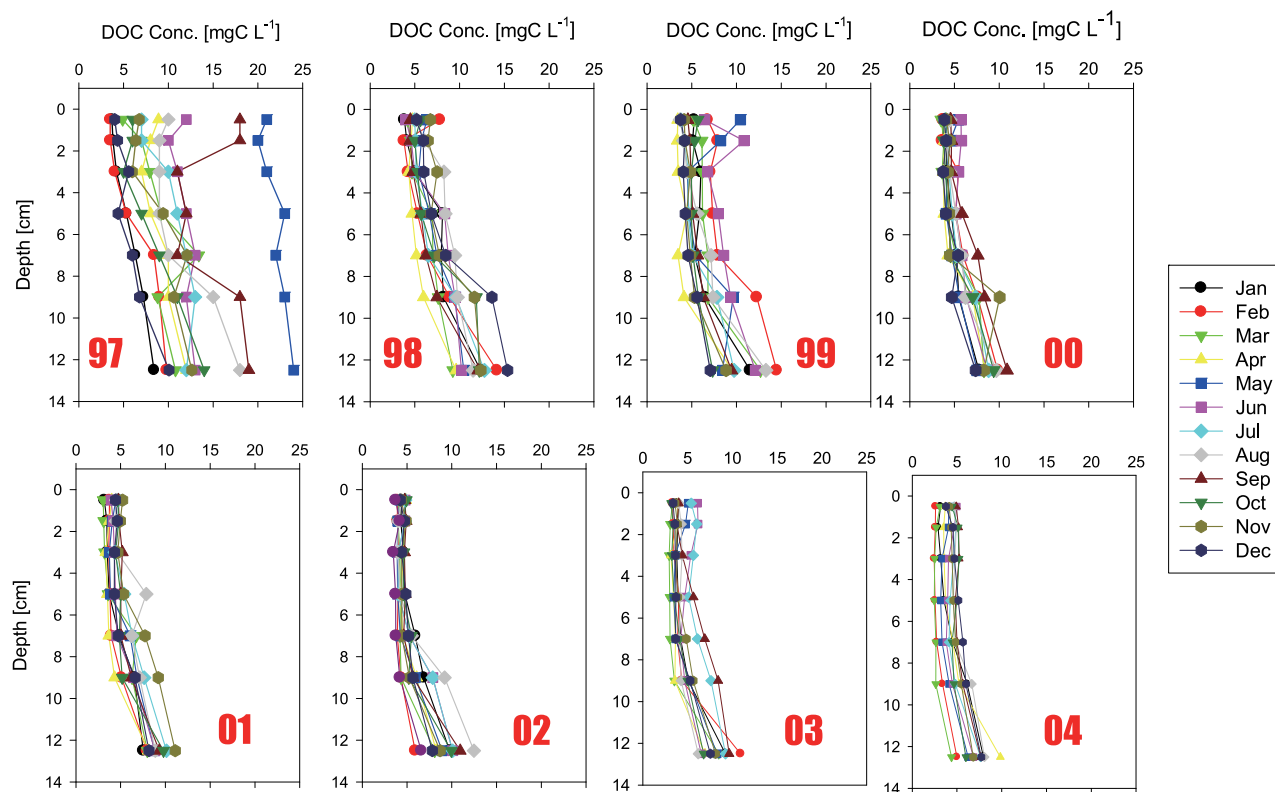


図 27 霞ヶ浦湖心底泥間隙水における DOM の鉛直濃度プロファイル (1997 年～2004 年)

霞ヶ浦湖心 (St.9) で、1997年～2004年に、毎月1回底泥コアサンプルをアクリル製コアサンプラー (内径40 mm) によって採取した。コアサンプルは実験室に持ち帰り、窒素ガス雰囲気下で深さ方向に切り (0-1cm, 1-2cm, 2-4cm, 4-6cm, 6-8cm, 8-10cm, 10-15cm)、低温での遠心分離・ろ過操作によって深さ別の間隙水サンプルを採取した。間隙水中のDOM (DOCとして) と栄養塩を測定した。

(1) 間隙水DOMの深さ方向濃度プロファイル

底泥間隙水中のDOMの深さ方向鉛直濃度プロファイルは経年的にも季節的に著しく変動することが明らかとなった。霞ヶ浦湖心 (St.9) における1997年～2004年での間隙水DOMの鉛直濃度プロファイルを図27に表す。調査期間における間隙水DOM濃度の経年変化は大きかった。DOM濃度は1997年にとても高く、1998年に減少し、1999年には多少増大したが、2000年には著しく減少した。2000年以降は際だった変化は見られなかった。間隙水DOM濃度を濃度等高線表示したものを図28に示す。この3次元表示から、霞ヶ浦において底泥表層では間隙水DOM濃度が著しく減少していることが明白にわかる。間隙水DOMに関する限り、霞ヶ浦の底泥は改善傾向にあると言える。

間隙水DOM濃度は一般的に深さ方向に増大した。ただし、間隙水DOM濃度が高い1997年や1999年では春季や夏季に底泥上層の濃度が下層よりも高くなる逆転現象が観察された (5月, 9月)。季節 (経月) 変化も著しく、底泥表層の間隙水DOMは、全ての調査年において概ね春季 (5月, 6月) に最大値を示した。従来、水温が高くなり底泥の嫌気化が進む夏季に底泥間隙水DOM

濃度が高くなると報告されてきた。水温がそれほど高くない春季において間隙水DOM濃度が、特に底泥表層で高まる現象はとても興味深い。

(2) DOMの底泥溶出フラックス

Fickの拡散方程式に従って、底泥間隙水DOM濃度プロファイルと底泥直上水のDOM濃度からDOMの底泥溶出フラックスを求めた (図29)。底泥からのDOM溶出フラックスは、間隙水DOM濃度のトレンドと同様に、経年変化が大きかった。溶出フラックスは1997年にとても大きく、1998年に顕著に低くなるが、1999年には上昇し、2000年には再び減少して、それ以降は低い値で推移した。すなわち、本研究の調査期間において、霞ヶ浦湖心における底泥溶出フラックスは減少傾向にあることが明らかとなった。

底泥DOM溶出フラックスも季節的 (経月的) に大き

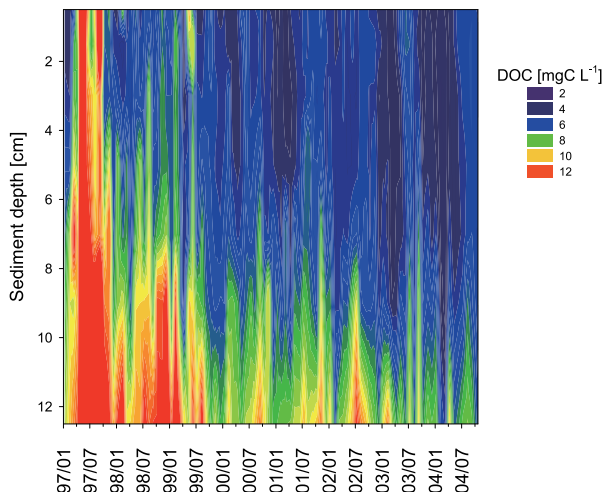


図28 霞ヶ浦湖心底泥間隙水におけるDOM濃度の鉛直方向等高線表示

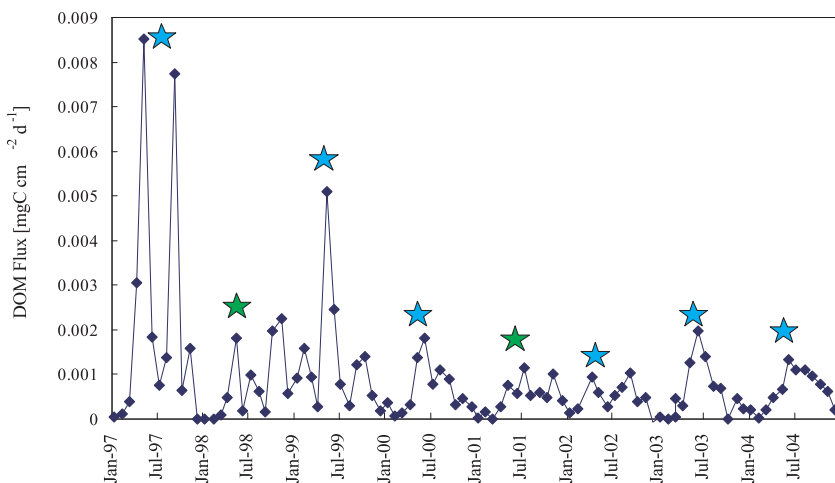


図29 霞ヶ浦湖心におけるDOMの底泥溶出フラックスの変動
星印は春季のフラックスを指す。

く変動し、値自体の高低はあるが、その季節的な変動には共通したトレンドが観察された。底泥溶出フラックスは春季（4月、5月、6月）に顕著なピークを呈した。1998年と2002年を除いて、春季に溶出フラックスの最大ピーク値を示した。例外である当該調査年においても、春季のピーク値は夏季-秋季の最大ピークとほぼ同じ値を示した。夏季から秋季（7月-11月）の溶出ピークは1997年~2002年に観察されたが、2003年と2004年には出現しなかった。

(3) DOMの底泥溶出メカニズム

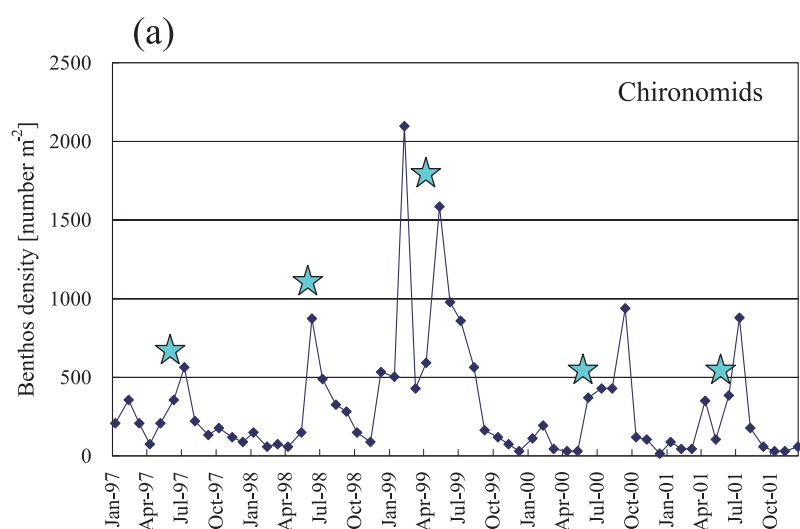
湖沼における有機物の底泥溶出は底泥中の有機物濃度と水温によって支配的に関係していると報告されている。

例えば、霞ヶ浦の場合、溶存態CODの溶出フラックスは以下の式によって算定されてきた：

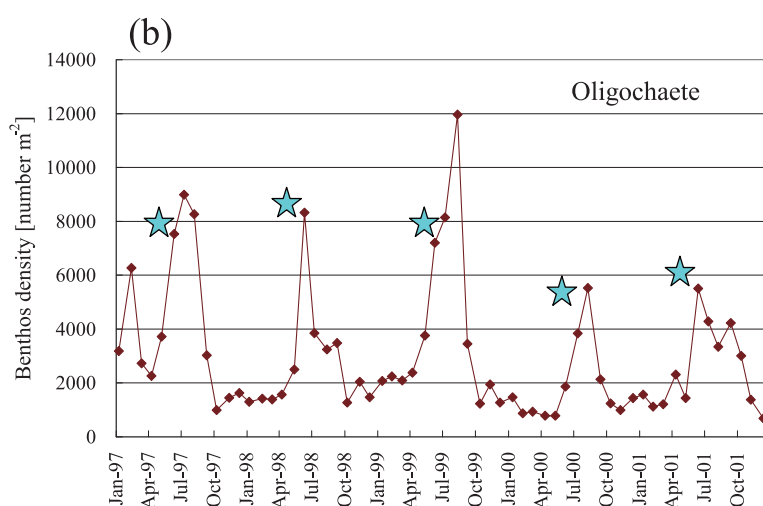
$$CODFlux = 0.00029(COD-15)^{1.5} \cdot 1.096^{(T-20)}$$

ここでCOD FluxはCOD溶出速度 [$g \cdot m^{-2} \cdot day^{-1}$]、CODは底泥中のCOD [$g \cdot m^{-1}$]、Tは水温 [$^{\circ}C$]。

底泥有機物濃度が経月的に大きく変化するとは思えないため、水温の影響が卓越すると想定される。ところが、霞ヶ浦湖心では春季はそれほど水温が高くない（5月で16 $^{\circ}C$ ~19 $^{\circ}C$ ）。また、5月には底泥直上水の溶存酸素も十分に存在するため（5.4 $mg \cdot l^{-1}$ ~9.4 $mg \cdot l^{-1}$ ）、底泥表



ユスリカの数密度は5月から6月にかけて急上昇



貧毛類(ミミズ)の数密度も5月から6月にかけて急上昇

図30 霞ヶ浦湖心における底生動物の数密度の変動

(a)：ユスリカ (Chironomids), (b)：ミミズ (Oligochaete)。

層が強烈に嫌氣的になっているとは思われない。河川水の流入の影響も、湖心では、この時期は大きくない。従って、従来の考え方では春季に底泥溶出フラックスが増大することを説明できない。

そこで、春季におけるDOMの溶出フラックスに関して底泥中の底生動物の影響について考察した。その理由は、1) 春季の水温は高くないが、水温上昇の度合いは年間で最も大きい；2) 霞ヶ浦において底泥中の底生動物（ユスリカ）が湖における栄養塩の回帰に関与する可能性が報告されている、である。（独）国立環境研究所で実施しているGEMS/Water霞ヶ浦トレンドモニタリングで観察された、霞ヶ浦湖心におけるユスリカ（*Chironomids*）とミミズ（*Oligochaete*）の底泥中数密度のデータ（1997年～2001年）を図30(a), (b)にプロットした。当該データはエクマンバジ採泥器による採集結果であるので底泥表層約10cmまでの現存量に相当すると考えられる。ユスリカおよびミミズの底泥表層の数密度は5月、6月に急激に上昇していた。水温上昇とおそらく底泥温度の上昇ともなって、底生動物が底泥表層へ移動したと考えられる。従って、春季におけるDOM底泥溶出フラックスの増大は、ユスリカやミミズ等の底生動物による底泥表層の物理的攪乱、バイオターベーション（bioturbation）に主に起因すると示唆される。

底泥微生物群集構造解析では、硝化細菌である*Nitrospira*属に近縁なクローンが6月に1～10cmで最大数が観測されている。これは、6月には底泥深さ10cm

程度まで酸素が供給されたと解釈できる。バイオターベーションによって底泥が攪乱され“水のみち”ができたのではと考えられる。

2.2.4 底泥間隙水中栄養塩の鉛直濃度プロファイルと溶出フラックス

間隙水中濃度プロファイルや溶出フラックスに関して、DOMと栄養塩の間に類似性があるかを比較・検討するために、DOMと同様に、栄養塩（リンと窒素）の間隙水濃度鉛直プロファイルと溶出フラックスを求めた。底泥間隙水中では、リンはほとんどがリン酸態リン（ $\text{PO}_4\text{-P}$ ）として窒素はアンモニア性窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）として存在していた。そのため、本研究ではこの2つの栄養塩種について検討した。

図31に間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ と $\text{NH}_4\text{-N}$ の鉛直濃度等高線表示を表す。 $\text{PO}_4\text{-P}$ と $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は全く正反対の経年トレンドを示した。底泥間隙水中の $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度は明らかに年々漸増していたが、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度はDOM濃度と同様に減少する傾向が認められた。間隙水の $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度は冬季に上昇する傾向があり（1997, 1999, 2001, 2002, 2004年）、基本的に深さ方向に増大した。間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度はDOMや $\text{NH}_4\text{-N}$ とは異なり、深さ2cm～6cmのところに濃度ピークを示し、その最大値は夏季～秋季に観測された。底泥間隙水中の鉛直濃度プロファイルを見る限り、リンの底泥溶出メカニズムは、明らかにDOMや窒素のそれとは異なることが強く示唆される。

Fick拡散方程式に基づいて算出した $\text{PO}_4\text{-P}$ と $\text{NH}_4\text{-N}$ の

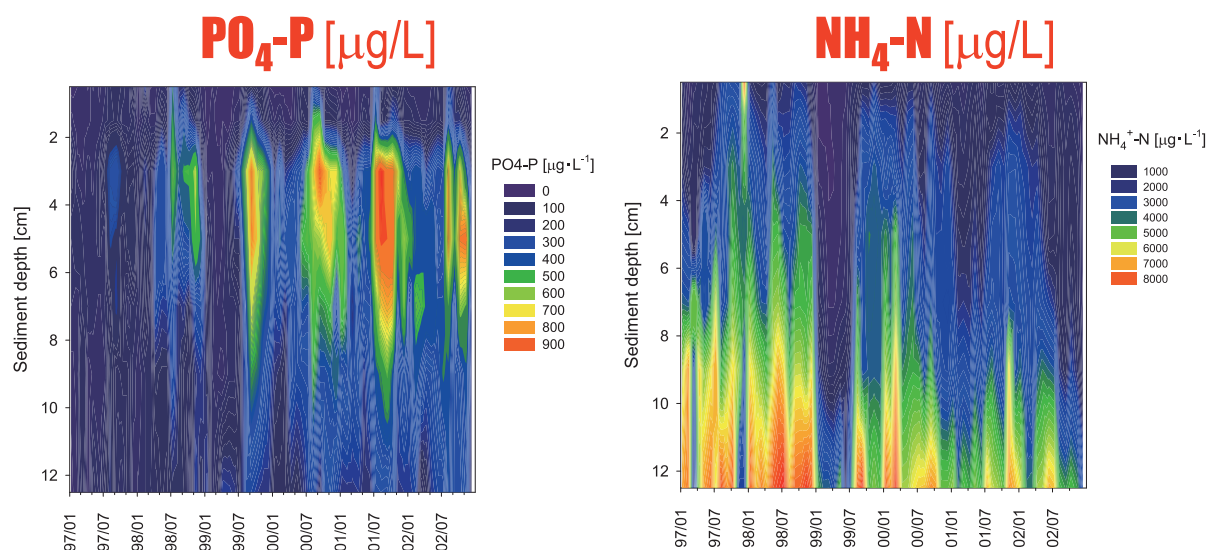


図31 霞ヶ浦湖心底泥間隙水におけるリン酸態リン（ $\text{PO}_4\text{-P}$ ）およびアンモニア性窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）濃度の鉛直方向等高線表示

溶出フラックスのデータを図32と図33に表す。間隙水の濃度プロファイルと同様に、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出フラックスは年々増大する傾向を示し、一方、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶出フラックスは減少傾向が認められた。 $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶出フラックスはDOMと同様に春季と夏季・秋季にピークがあったが、夏季・秋季のピークの方が大きかった。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出フラックスは、夏季・秋季に最大値を示した。春季に顕著なピークは認められなかった。従って、春季にバイオターベーションの影響が顕著であると仮定すると、その影響は窒素の溶出に効くが、リンにはあまり影響しないと推測される。

間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が深さ2-6cmに夏季・秋季に濃度ピークを呈することはとても興味深い。この濃度ピークの発現は、底泥微生物群集構造解析において、硫酸還元菌に近縁な配列のクローンが多数検出され、特に4-8cmに集中していた結果と対応している。硫酸還元は3価鉄 Fe(III) の $\text{Fe(OH)}_{3(s)}$ が還元されて Fe(II) になる酸化還元電位よりも低い電位（より還元的状態）で起こる。従って、硫酸還元が起こっている底泥の直上で鉄の還元が起こると考えられる。鉄の還元が起こると、 Fe(III) 酸化物に吸着されていたリンが脱着された液相に溶出する。2-6cmで $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度ピークが表れるのは、この

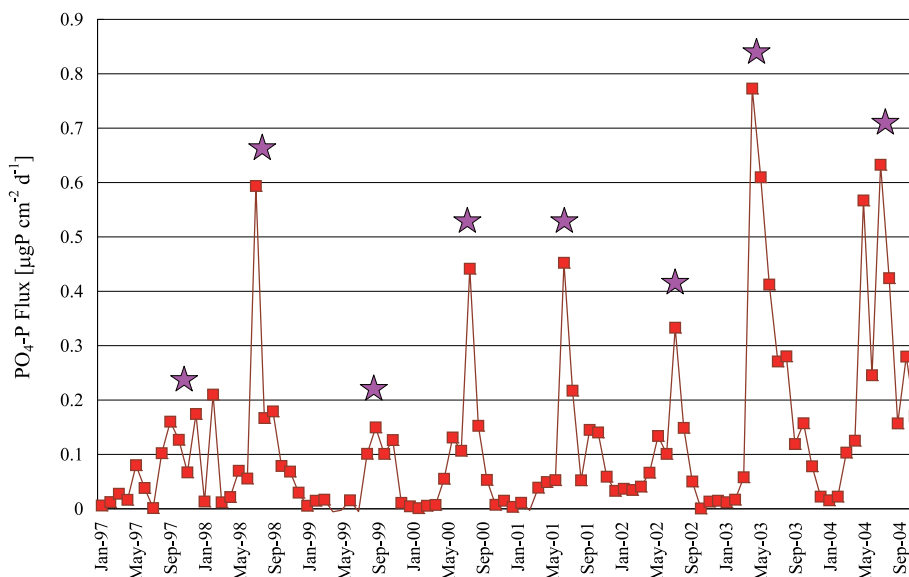


図32 霞ヶ浦湖心における $\text{PO}_4\text{-P}$ の底泥溶出フラックスの変動
星印は最大フラックスを指す。

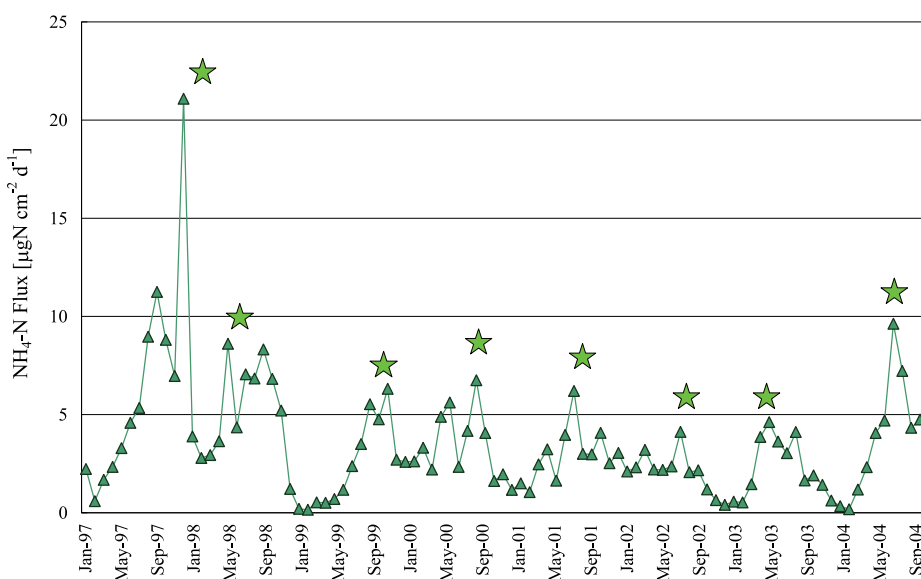


図33 霞ヶ浦湖心における $\text{NH}_4\text{-N}$ の底泥溶出フラックスの変動
星印は最大フラックスを指す。

説明と整合する。底泥表層で $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が減少するのは、この層まで酸素が侵入して好氣的となり Fe(II) から Fe(III) への酸化が起きて、結果として $\text{PO}_4\text{-P}$ が再び Fe(III) 酸化物に吸着されたと想定される。すなわち、リンの溶出と底泥中の硫酸還元菌の働きとの関連（リンケージ）が示唆された。

2.2.5 湖水・河川水DOMの分解性、分子サイズと紫外線吸光能の相互関係

湖水や河川水中の溶存有機物、DOMはとても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。そのため、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。波長260nm当たりの紫外外部吸光度（UV）は、DOMの芳香族性（≒疎水性）、難分解性や分子サイズと正に相関すると報告されてきた。例えば、湖水、河川水、森林渓流水、田面流出水、生活雑排水、下水処理水、着色した池水および藻類培養培地等のろ過サンプルにおいて、長期間生分解試験の前後でUV/DOC比が有意に上昇したと報告されている。

分子サイズの情報は、DOMの特性・反応性（分解性、吸着、凝集沈殿、錯化、トリハロメタン生成能等）に深く関与すると考えられる。最近、水環境中のDOMの分子サイズと特性・反応性の関係については、従来の知見に対して大幅な見直しや修正がなされている。例えば、水環境中の典型的な難分解性DOMであるフミン物質は分子量は10万～100万の高分子であるとされてきたが、現在では分子量1,000以下と認識されている。また、DOMの分解性（生物利用性）についても知見が大幅に

変更された。以前は低分子DOMの分解性が高いと言われていたが、今は高分子DOMの方が高いと理解されている。

湖沼や河川において、DOMの分解率、UV/DOC比および分子サイズについて長期的なスタンスから個々のトレンドや相互関係を検討したとする報告は未だなされていない。本研究では、霞ヶ浦および流入河川を対象として、DOMの分解率、UV/DOC比と分子サイズを約10年間に渡ってモニタリングしてその長期的トレンドを検討・評価した。

DOM分解率はろ過サンプルの長期間生分解試験（100日間、暗所、60rpm振とう）により求めた。紫外外部吸光度（UV）は波長260nmで求めた。DOMの分子サイズは、ポリスチレンスルホン酸を分子量スタンダードとしてUV検出（波長260nm）のサイズ排除クロマトグラフィーによって測定した。

（1）霞ヶ浦湖水におけるDOMの分解率、UV/DOC比と分子サイズの長期的トレンド

霞ヶ浦湖心（St.9）におけるDOM分解率とUV/DOC比の年平均値の経年変化を図34にプロットした。図から、霞ヶ浦湖水中のDOMは年々難分解性化していることが明らかにわかる。1995年に25%であったDOMの分解率は徐々に低下して2000年に10%を切り、以降7%～9%を推移した。1995年以前に報告されている分解率データ（1993年、1994年）も27%～28%であり、1995年近辺を境にDOMの難分解性化が促進されたと示唆される。一方、紫外外部吸光度/DOC比（UV/DOC比）は、DOMの分解率とは反対に、1995年の $16.9 \text{ abs} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1}$ か

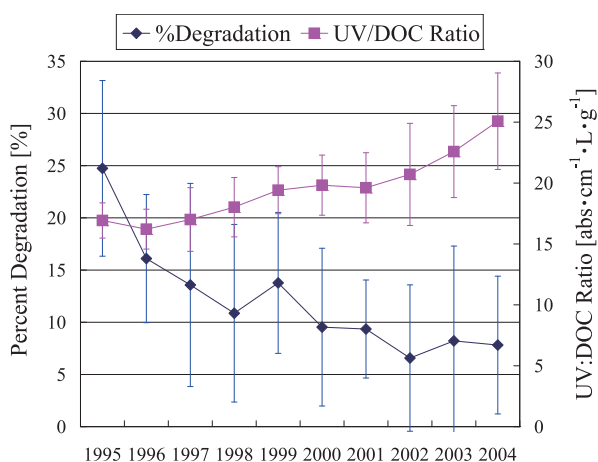


図34 霞ヶ浦湖心におけるDOM分解率と紫外外部吸光度/DOC比の経年変化
エラーバーは1標準誤差を示す。

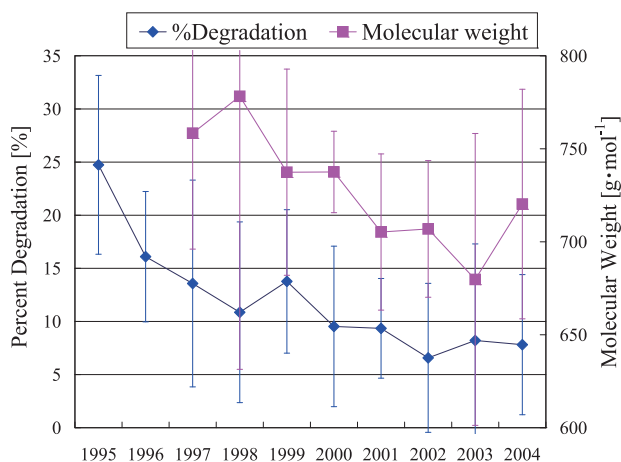


図35 霞ヶ浦湖心におけるDOM分解率と分子サイズの経年変化
エラーバーは1標準誤差を示す。

ら漸増して2004年には約50%増大して $25.1 \text{ abs} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1}$ まで達した。これらの結果から、明らかに、霞ヶ浦湖水DOMが難分解性化するに伴いUV/DOC比が上昇することがわかる。微生物分解によってDOMのUV/DOC比が増大するのは、生分解に伴って難分解性でUV/DOC比が高い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（タンパク質や糖類等）が減少する方向に変化するためと推察される。

次に、霞ヶ浦DOMの分解率と分子サイズの経年トレンドを比較検討する。図35に湖心における年平均値をプロットした。DOMの分子サイズは1997年に $760 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ であったが2004年には $720 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ まで減少した。すなわち、DOMの生分解率が減少するにつれDOMの分子サイズが低下する傾向が認められる。DOMが難分解性化するに伴い、その分子サイズが小さくなることが明らかとなった。

DOMの難分解性に伴うUV/DOC比の上昇と分子サイズの低下は、湖心（St.9）だけではなく、他の4つの調査地点でも認められた。以上の結果は、霞ヶ浦では、低分子でUV吸収能の高いものが難分解性DOMとして年々残存・蓄積していることを示している。すなわち、DOMの難分解性化（分解性）と分子サイズとUV吸収能（UV/DOC比）が密接な連動関係（リンケージ）にあることが明らかとなった。

(2) 霞ヶ浦流入河川水におけるDOMの分解率、UV/DOC比と分子サイズの長期的トレンド

霞ヶ浦に流入する河川水についても、湖水と同様に、DOMの分解率、分子サイズとUV/DOC比のトレンドと

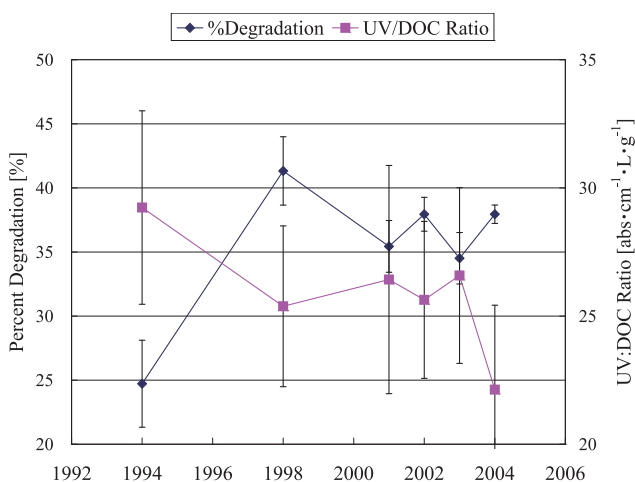


図36 霞ヶ浦流入河川水におけるDOM分解率と紫外部吸光度/DOC比の経年変化
エラーバーは1標準誤差を示す。

相互関係を調べた（図36, 37）。河川水（恋瀬川、桜川、小野川、花室川の4河川の平均値）の場合、湖水とは反対に、DOMは年々分解しやすくなっている、すなわち、易分解性化が進行しているようである（1994年25%、2001年35%、2004年38%）。ところが、分子サイズのトレンドを見ると、易分解性化に伴って分子サイズが減少する（言い換えると難分解性化に伴って分子サイズが増大する）傾向が認められた。河川水DOMの分子サイズは1994年に $830 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ から2004年には $740 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ まで低下した。一方、UV/DOC比は、DOMの易分解性化に伴い減少している（言い換えればDOMの難分解性化に伴い増大している）。1994年に $29.2 \text{ abs} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1}$ から $22.1 \text{ abs} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{gC}^{-1}$ まで減少した。このDOM分解率とUV/DOC比の関係は湖水のそれと同じである。

湖水と河川水DOMの難分解性化（あるいは易分解性化）に伴う分子サイズとUV/DOC比の変化の違いは、おそらく、湖水では難分解性DOMとして親水性DOMが、河川水ではフミン物質が卓越することに因ると推察される。1994年以降、河川水中のフミン物質の存在比は減少傾向にある。例えば恋瀬川の場合、1994年でフミン物質のDOMに占める存在比は40%、1998年で35%、2004年で34%であった。フミン物質は親水性DOMよりも難分解性で分子サイズが大きく疎水性も高いと考えると、1994年以降、DOMの分解性が上昇し、分子サイズは低下し、UV/DOC比が減少した理由は、河川水中でフミン物質の存在比が減少したためと説明できる。

湖水とはパターンが異なるが、河川水でもDOMの難分解性化（分解性）と分子サイズおよびUV/DOC比の

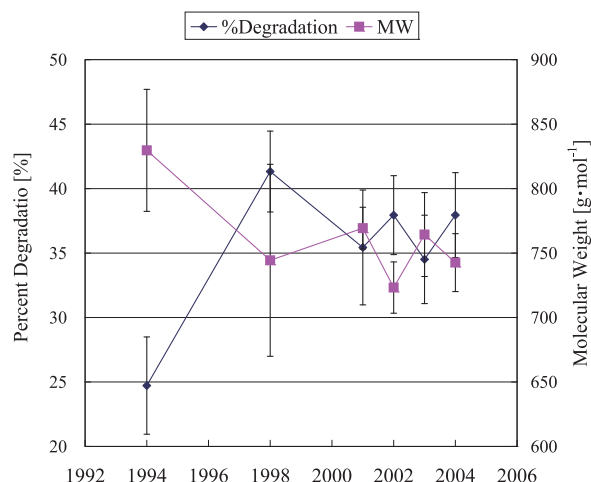


図37 霞ヶ浦流入河川水におけるDOM分解率と分子サイズの経年変化
エラーバーは1標準誤差を示す。

間には密接な関係（リンケージ）があると示唆される。

2.3 DOMの動態および発生源対策効果の評価

2.3.1 DOMおよび難分解性DOMの動態

霞ヶ浦湖心（St.9）における1993年～2004年のDOM濃度（DOCとして）、難分解性DOM濃度および分解率の年平均値を図38にプロットした。霞ヶ浦のDOM濃度および難分解性DOM濃度はともに同じようなトレンドを示し、1993年から1996年まで上昇傾向にあり、1996年から1999年までは減少し、それ以降は比較的安定した値を示していた。DOM濃度は、1993年や1994年の値（ $3.36\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ 、 $3.58\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ ）に比べて、1999年以降の値（ $2.92\sim 3.33\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ ）は低いが、難分解性DOM濃度は1993年や1994年の値の方がそれ以降の調査年よりも低かった（ 2.49 、 $2.58\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ vs. $2.69\sim 3.56\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ ）。すなわち、DOM濃度については改善されているが、難分解性DOM濃度については悪くなっている、少なくとも改善していないと言える。この原因は、DOMの分解率の推移をみれば明らかのように、DOMが年々難分解性化したためと推察できる。霞ヶ浦へ流入するDOMの量は減ったが、流入するDOMの質が変化したため、結果として難分解性DOM濃度が顕著に減少しなかったと考えられる。なぜそのような難分解性化が進行したのか、その原因は明確にはわからない。

霞ヶ浦では1992年に大規模浚渫事業が始まり1995年

には最大となり $657\times 10^3\text{m}^3$ の底泥が浚渫された。それ以降、浚渫量は年々減少しており、2004年では $310\times 10^3\text{m}^3$ に留まっている。湖心は浚渫されていないが、他の地点での浚渫事業の影響として、1993年～1997年において湖心のDOMや難分解性DOMの濃度を押し上げたのかもしれない。

2.3.2 湖内モデルによる施策の費用対効果算定

平成16年（2004年）度にまとめられた総務省の「湖沼の水環境の保全に関する政策評価書」では、“湖沼の流域から流入する汚濁負荷や湖沼の内部で生産される汚濁負荷については、その汚濁機構の解明や実態の把握が必ずしも的確に行われていない”と指摘されている。すなわち、湖沼水質保全計画に従って各種施策を推進しても、汚濁メカニズムや実態が不明であるため、個々の施策の効果を算定できていないことになる。

また、環境省「湖沼環境保全制度のあり方について（答申）」（平成17年 [2005年]）では、湖沼水質保全計画策定において、各施策の費用対効果を検討する重要性が指摘されている。上記の総務省政策評価によれば、汚濁メカニズムの科学的な把握なくしては施策の効果の算定がとても難しい。従って、調査・研究によって汚濁メカニズムを理解することが適切に費用対効果を算定する近道であると言える。

我々の研究グループは、霞ヶ浦を対象として、

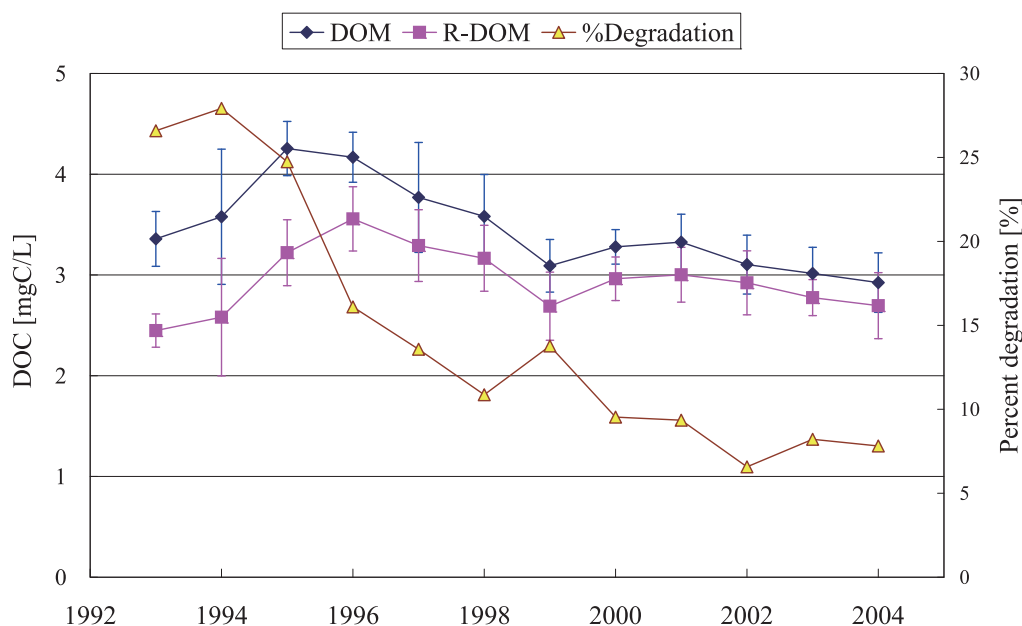


図38 霞ヶ浦湖心における溶存有機物（DOM）、難分解性溶存有機物（RDOM）およびDOM分解率の経年変化
エラーバーは1標準誤差を示す。DOM分解率は見やすくするためにエラーバー表示をしていない。

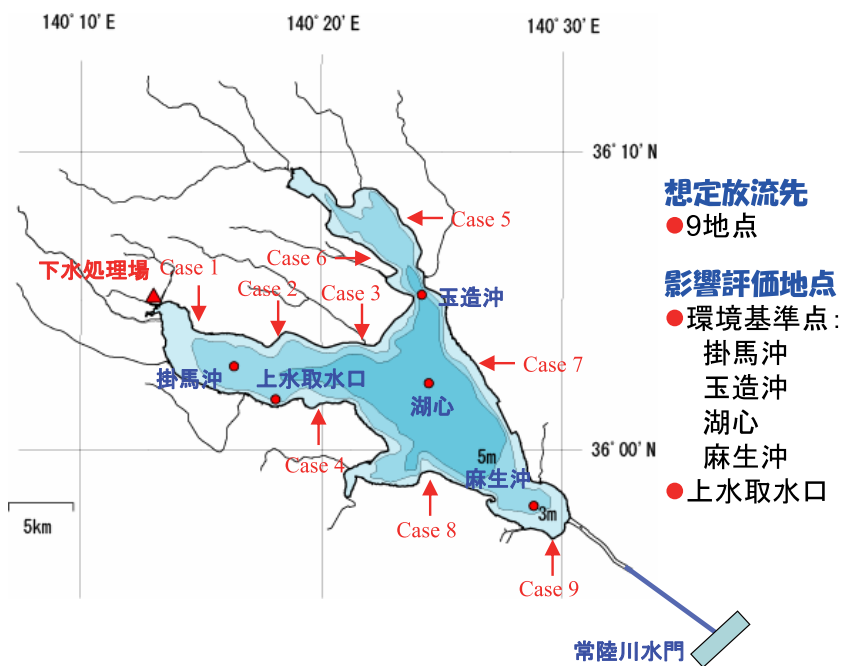


図39 下水処理水放流先変更の効果算定における想定放流先地点と影響評価地点

Princeton-Ocen-Model (POM) の境界条件を改良した 3次元流動モデル（水平方向500m×500mメッシュ、鉛直方向10層）を構築して、難分解性DOM等の濃度変動に係るシミュレーションを実施した。モデル計算において、難分解性DOMの供給源は河川水、下水処理水、湖内部生産（湖水柱生産と底泥溶出）とした。モデルの検証は湖水中の難分解性フミン物質を対象として実施され、2年間（1997年～1998年）、湖内5地点（120サンプル）の平均相対誤差は15.2%ととても低く、モデルの有効性・整合性が認められた。この結果は、当該3次元流動モデルを用いれば、霞ヶ浦の難分解性DOMの挙動を“的確に”把握・評価できることを示唆する。すなわち、湖沼水質保全施策の費用対効果を適切に評価できることになる。

（1）霞ヶ浦を対象として費用対効果算定

本セッションでは、当該3次元流動モデルを用いて、2つの施策（対策）の費用対効果算定を行う：1）下水処理水の放流先変更：2）下水処理場への高度処理導入。下水処理水由来の湖水難分解性DOMへの寄与は相当に大きく、かつ地点によって顕著に異なることがわかっている。下水処理水の寄与は、湖心で13%（St.9）、現状の放流先である土浦入りでは38%（St.7）、高浜入りでは2%（St.3）と算定されている。従って、上記の2つの施策導入によって難分解性DOM濃度の低減に対してかなりの効果があると見込まれる。

モデル計算はモデル検証を実施した1997年を対象とした。対策効果の影響評価地点としては、霞ヶ浦の環境基準点である掛馬沖、玉造沖、湖心、麻生沖の4地点と上水取水口の合計5地点とした（図39）。霞ヶ浦は鉛直方向によく混合されており、実際のサンプリングは長さ2mのカラムサンプラーで実施しているので、モデル計算における濃度は湖水柱2mの平均として算出した。

（2）下水処理水の放流先変更に係る費用対効果算定

1）放流先変更の効果算定：下水処理水の放流先を変更すると難分解性DOM濃度への寄与がどのように変化するかを、モデル計算によって検討した。下水処理水の仮想放流先として図39にあるような9地点（Case 1～Case 9）を選択した。図40に上水取水口における下水処理水放流先変更に係る難分解性DOMの計算結果を表す。放流先変更によって下水処理水由来の難分解性DOM濃度が大きく変化することがわかる。

モデル計算結果から影響評価を年平均値を基にまとめたものを表2に表す。第1列は放流先、第1行は影響評価地点を表している。現状を1として、下水処理水由来難分解性DOMがどの程度増減するかをパーセントで示している。下水処理水の放流先変更に伴う影響は、湖水の流れのため、とても複雑なものとなった。例えば、湖心では土浦入りのCase 2に放流すると最大の増大を示し現状の50%上昇するが、土浦入りのCase 5で放流すると6%減少しただけだった。全体をみると、流出

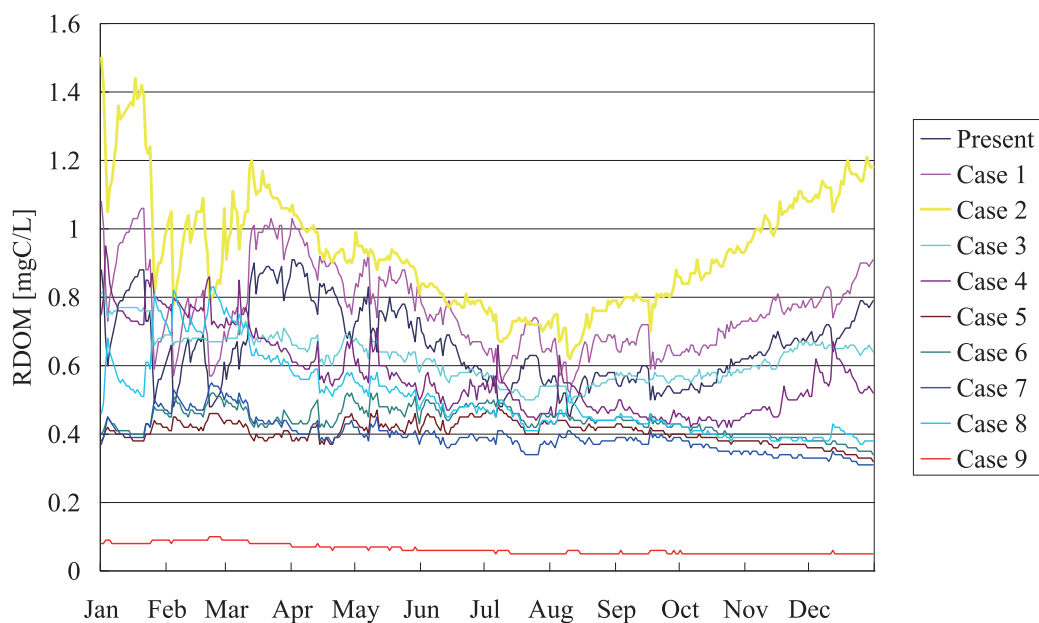


図40 下水処理水放流先変更に伴う上水取水地点における下水処理水由来の難分解性DOM (RDOM) の濃度変動シミュレーション

表2 下水処理水放流先変更に伴う下水処理水由来難分解性DOM濃度の変化 (モデル計算値)
現在の下水処理水由来難分解性DOMの寄与を1として放流先変更に伴う増減をパーセントで表示。

	掛馬沖	玉造沖	湖心	麻生沖	上水取水口
Present	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Case 1	9%	17%	17%	17%	16%
Case 2	-12%	52%	50%	52%	43%
Case 3	-44%	30%	24%	25%	-4%
Case 4	-52%	15%	18%	18%	-11%
Case 5	-63%	127%	-6%	-5%	-36%
Case 6	-60%	151%	2%	4%	-31%
Case 7	-65%	-6%	1%	14%	-38%
Case 8	-57%	13%	29%	41%	-21%
Case 9	-94%	-85%	-84%	13%	-90%

ポイントに最も近い地点であるCase 9に放流する場合が最も濃度低減効果が高かった。湖尻にある環境基準点である麻生沖では13%増大したが、他の4地点では約90%の高い低減効果が得られた。湖尻に下水処理水を放流するだけで、難分解性DOM濃度が湖心で $0.40\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ 、掛馬沖で $0.97\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ 、玉造沖で $0.27\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ と相当に低下すると算定された。

しかしながら、“ウワッ”とある意味喜んだのも束の間で、計算結果を精査してみると、確かに下水処理水由来の難分解性DOM濃度は顕著に減るが、湖尻に放流すると湖流が停滞する傾向が大きくなり、現状に比較して河川水由来や底泥由来の難分解性DOM濃度が増大することが明らかとなった。結果として、表3にあるよう

表3 下水処理水放流先を変更した場合の難分解性DOMの年平均濃度 (モデル計算値)

放水位置	計算値：難分解性DOM [$\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$]				
	掛馬沖	玉造	湖心	麻生沖	上水道
Present	3.11	2.93	3.17	2.96	3.22
Case 1	3.05	2.92	3.15	2.95	3.19
Case 2	2.94	2.92	3.15	2.95	3.16
Case 3	2.89	2.91	3.13	2.93	3.12
Case 4	2.88	2.90	3.12	2.94	3.12
Case 5	2.92	3.08	3.17	2.97	3.15
Case 6	2.91	3.07	3.17	2.96	3.15
Case 7	2.87	2.90	3.12	2.94	3.10
Case 8	2.89	2.91	3.15	2.97	3.13
Case 9	2.84	2.87	3.07	2.98	3.06

に、Case 9でも、難分解性DOM濃度はほとんど減らない (掛馬沖で8.5%、玉造沖で、2.2%、湖心で3.1%、麻生沖で-0.8%、上水取水口で5.0%)。湖水の流れはとても複雑だと言える。そこで系外放流した場合を追加して計算してみた (下水処理水難分解性DOMは100%除去)。このケースでも、下水処理水全量が霞ヶ浦に入らないに伴う流量変化によって河川水由来と底泥溶出由来の難分解性DOM濃度がほんの少し上昇するが、全体としての難分解性DOMの濃度は顕著に低下した (掛馬沖30%、玉造沖9.5%、湖心13%、麻生沖10%、上水取水口18%)。環境基準点4点での難分解性DOM濃度削減の平均値は $0.57\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。

以上のモデル計算結果から、難分解性DOM低減効果の観点から、下水処理水の放流先変更として効果的なケースは系外放流のみと判断される。

2) 放流先変更の費用算定：想定する下水処理水放

流量を現況の放流量である50,000ton/日として放流先変更のコストを算定した。放流先としては、Case 4に相当する美浦村沖を地点4、Case 8に相当する旧桜川村沖を地点8、Case 9に相当する旧東町沖を地点9、そして系外排出に相当する常陸川水門手前を地点10とした(図41(a), (b))。放流先ルートとしては湖周ルート(陸上)と湖底ルートを想定して、処理水を圧送して各地点へ放流することとして、圧送管の断面はポンプの全揚程を概ね30mになるように設定した。圧送管としては管径800mm~1,100mmのものを採用した。

放流先地点別の概算事業費および年価を表4に表す。年価とは年当たりの費用であり、施設別(処理場、ポンプ、管渠等)の年当たりの建設費と年当たりの維持管理費の総和である。年価を使うと各施策に係る費用の比較が容易となる。全ての地点において、湖周ルートのほうが湖底ルートよりも建設事業費および年価が高かった。これは陸上と湖底では管渠整備単価が大きく違うためである。系外放流に相当する地点10での放流では年価として8億2千万/年という値が得られた。

(3) 下水処理場への高度処理導入の費用対効果算定

霞ヶ浦土浦入り湖畔に位置する下水処理場(霞ヶ浦湖北浄化センター)に高度処理を導入した場合の難分解性DOM濃度の低減に係る費用対効果を検討する。高度処理プロセスとして、①砂ろ過、②砂ろ過+オゾン、③砂ろ過+活性炭、④砂ろ過+オゾン+活性炭、⑤凝集沈殿+砂ろ過、⑥凝集沈殿+砂ろ過+オゾン、⑦凝集沈殿+砂ろ過+活性炭、⑧凝集沈殿、⑨凝集沈殿+砂ろ過+逆浸透膜を検討対象とした。

上記の高度処理プロセスによって達成される処理水の難分解性DOM濃度および削減効果(%)は、鈴木と田中(2003)が報告しているCODとしての処理水質から、実測値に基づいた変換係数を使って算定した(表5)。モデル計算によって環境基準点4点および上水取水口における難分解性DOM濃度の平均低減値を求めた。高度処理導入の場合、処理水の放流先変更や系外放流とは異なり、処理水流量の変化はないため、湖流の複雑さによる影響は出ない。従って、削減効果(%)は環境基準点4点および上水取水口で同じである。建設費、維持管理費および年価は、鈴木と田中(2003)にある費用関数をもとに算出した。

(4) 有機物に係る改善シナリオ作成

上記のセクションにおける施策の費用対効果の算定結

果を基に、霞ヶ浦における有機物(COD)に係る改善シナリオを作成する。このようなシナリオ作成には目標設定が必要である。本研究では、霞ヶ浦における第5期湖沼水質保全計画(平成22年までに)のCOD削減目標であるCOD $0.7\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を目標とした。

下水処理水の系外放流による環境基準点4点における難分解性DOMの平均低減値である $0.57\text{mgC}\cdot\text{l}^{-1}$ を、実測データに基づいてCOD濃度に変換した。結果として、系外放流によってCOD濃度は $0.81\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 低下することがわかった。これは水質保全計画の目標値を超えている。

次に下水処理場への高度処理導入の場合を考察する。表5にある難分解性DOM濃度の低減値から判断すると、湖水の系外放流の効果に匹敵する高度処理プロセスは、⑧凝集沈殿+砂ろ過+オゾン+活性炭と⑨凝集沈殿+砂ろ過+逆浸透膜であった。実測値に基づいた変換係数を使うと、高度処理プロセス⑧ではCODは $0.60\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 減少、高度処理プロセス⑨では $0.79\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 低下することがわかった。従って、水質保全計画の目標を満たすのは高度処理プロセス⑨と判断される。

以上をまとめると、水質保全計画のCOD目標値を達成できる改善シナリオを2つ提案できることになる。シナリオ1→下水処理水の系外放流；シナリオ2→下水処理場への高度処理プロセス(凝集沈殿+砂ろ過+逆浸透膜)の導入。次に費用を比較してみると、シナリオ1の年価は8億2千万円/年と算定され、シナリオ2のほうが高くつき10億5千万円/年であった。年間8億円から11億円の支出で、霞ヶ浦の第5期湖沼水質保全計画のCOD削減に係る目標が達成できると推察される。実際には、両シナリオともに湖水柱内部生産のかなりの減少が期待できるので、恐らく算定効果以上に濃度が低減すると推定される。

次にシナリオ1とシナリオ2の費用に対してどのような財源があるか、財源の見積もりを行ってみよう。総務省の政策評価書によると、霞ヶ浦流域住民の支払い意思額は指定湖沼で最も高く、流域全体で19億円に達した。また霞ヶ浦に対するCOD発生源対策事業費としては、年間で504億円が支出されている。さらに、施策によるDOM濃度の低下によって浄水処理場での処理コストが大幅に削減される。このコスト削減は年間で2.6億から3.5億円と見積もられる。すなわち、現状で確保できる財源規模で改善シナリオ1および2は十分に実施

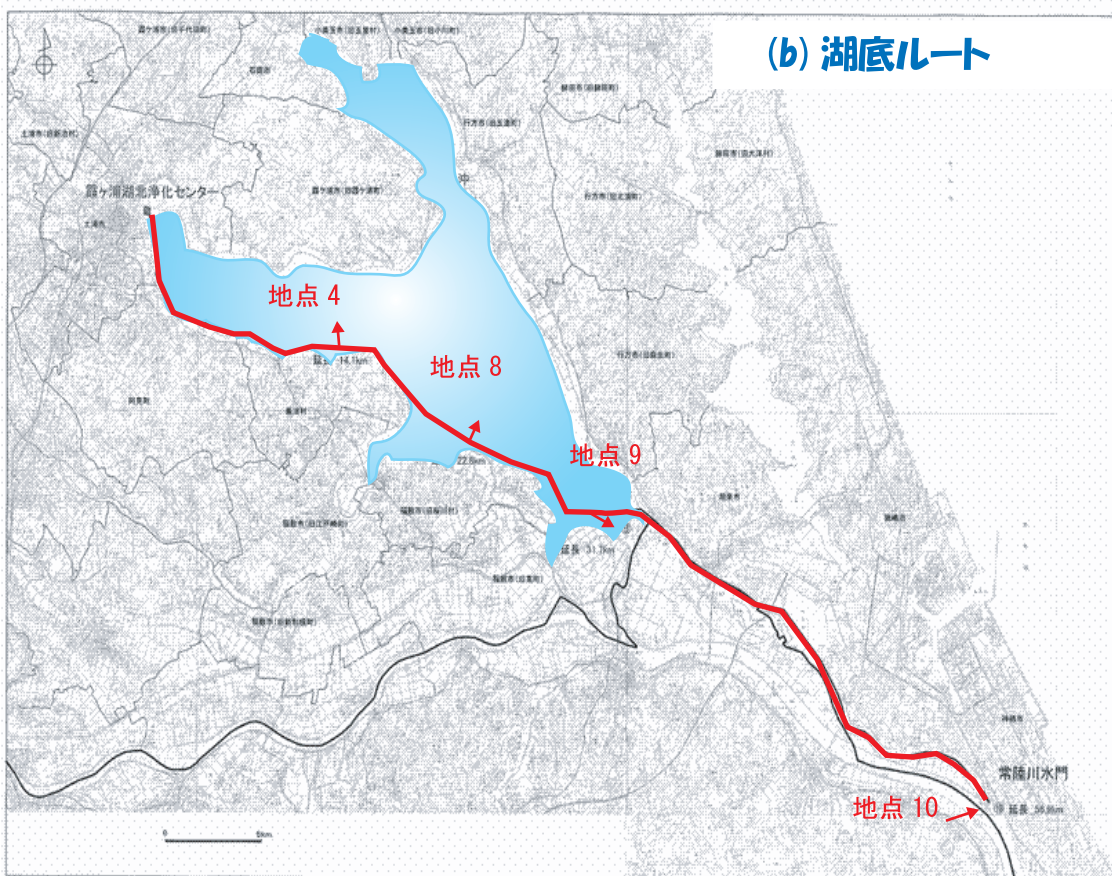
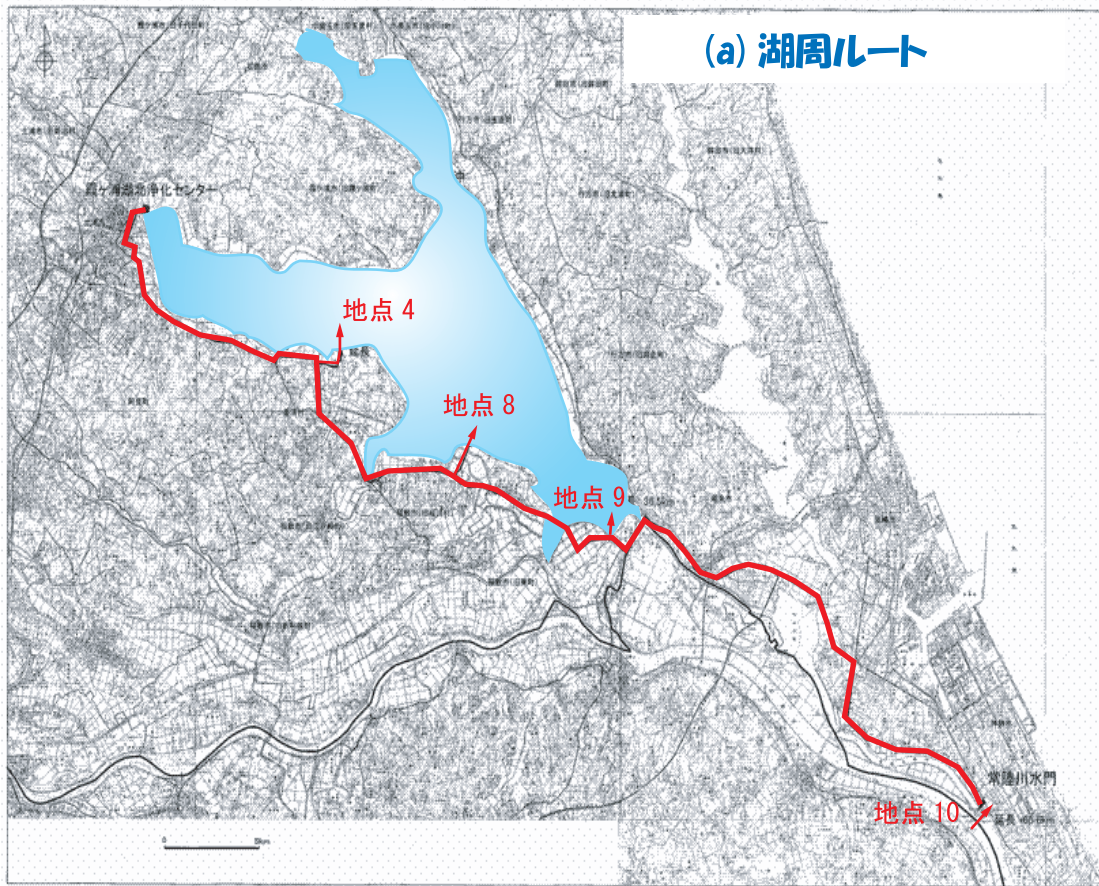


図41 下水処理水放流先変更に伴う事業費を算定するための放流先ルートの設定
 (a)：湖周（陸上）ルート、(b)：湖底ルート。

表4 下水処理水放流先変更に係る概算事業費および年価

	放流管建設費 (百万円)		ポンプ場 建設費 維持管理費 (百万円) (百万円/年)		建設費 合計 (百万円)		年価 (百万円/年)
	湖周ルート	湖底ルート	湖周ルート	湖底ルート	湖周ルート	湖底ルート	
地点4	2976	5034	917	15	3893	5951	218
地点8	5520	8231	917	15	6437	9148	336
地点9	7884	11602	917	15	8801	12519	446
地点10	15875	21338	917	15	16792	22255	819

表5 高度処理導入に伴う処理水難分解性DOM濃度および概算事業費と年価

高度処理プロセス	処理水 RDOM* [mgC・l ⁻¹]	削減効果 [%]	RDOM 濃度低下** [mgC・l ⁻¹]	建設費 [百万円]	維持管理費 [百万円/年]	年価 [百万円/年]
①砂ろ過	2.88	20		2,233	55	212
②砂ろ過+オゾン	2.58	29		2,514	120	297
③砂ろ過+活性炭	1.20	67		5,170	761	1,125
④砂ろ過+オゾン+活性炭	1.08	70		5,095	332	691
⑤凝集沈殿+砂ろ過	1.80	50	0.29	3,451	126	369
⑥凝集沈殿+砂ろ過+オゾン	1.44	60	0.31	3,874	189	462
⑦凝集沈殿+砂ろ過+活性炭	1.08	70	0.37	6,404	827	1,278
⑧凝集沈殿+砂ろ過+オゾン+活性炭	0.90	75	0.40	6,504	402	860
⑨凝集沈殿+砂ろ過+逆浸透膜	0.06	99	0.79	6,400	604	1,054

*難分解性DOM, **環境基準点4点での平均

できると推察される。

上記の費用対効果算定は適切な科学的知見に基づいている。かつ評価ポイントは実際の環境基準点であるため、その効果算定は非常に具体的である。このような科学的な適切さと定量的な具体性を持った費用対効果算定は、環境行政・政策に大きなかつ実質的な貢献を果たすと期待される。

これまでの考察に対して、以下の2つの事柄に十分留意する必要がある。第一に、下水処理水を系外放流した場合に、放流先から下流の環境にどのような影響を及ぼすかについて全く考慮されていない。第二に、本研究におけるシナリオ作成は有機物のみを対象としており、栄養塩であるリンや窒素については検討されていない。上記の留意点に回答を与えるには、さらなる調査・検討が求められる。

2.4 まとめ

サブテーマ1. 有機物組成と分解性のリンケージ

数多くの新しい分析手法を開発・確立した。

✓ 微量濃度レベルの糖類組成分析法 (HPLC-電気化学的検出 [PAD] 法) の開発。従来よりも約100倍感度が向上。

- ✓ 有機炭素 (TOC) 検出サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) システムの開発。溶存有機物 (DOM) の分子サイズを有機物全量として測定。
- ✓ 放射性炭素同位体比 ($\Delta^{14}\text{C}$) 測定の湖水DOMへの適用。
- ✓ 3次元励起蛍光スペクトル測定法の最適化。多くのサンプルを迅速に測定するためのシステム (ハードとソフト) の開発と最適化。

霞ヶ浦湖水の糖類組成はほぼ均一で変化せず。糖類組成の均一であることとDOMが分解しにくいことに関連性 (リンケージ) あり?

霞ヶ浦湖水中の単糖組成比率は年間を通してほとんど変化なくほぼ均一で、主要単糖としてフコース、ラミノース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、ゼイロース、リボースが観測された。湖水DOMはとても難分解性であるため、糖類組成の均一性と難分解性の関連性 (リンケージ) が推察された。

藍藻類 (植物プランクトン) が細胞外に排出する糖類のうち最も多いのはグルコース。微生物によって分解されるとグルコースが最も減る。糖類組成と藻類に

由来するDOMの分解性にリンケージあり。

藍藻類は大量の糖類を細胞外に排出し、最も多く排出される単糖はグルコースであった。藻類由来DOMが分解を受けると、グルコースが選択的に分解された。分解後の糖類組成は湖水のそれは類似していた。藻類由来DOMに関して、糖類組成と分解性のリンケージが示唆された。

炭素安定および放射性同位体比を使うと湖水DOMと河川水DOMを区別することができた。DOMはとても古く、湖水で最大約1900年以上前、河川ではなんと5200年前。

霞ヶ浦湖水DOMの炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DOC}}$) は $-26.3\text{‰} \sim -24.1\text{‰}$ 、河川水DOMは $-26.6\text{‰} \sim -24.7\text{‰}$ で有意な違いが認められなかった。一方、炭素放射性同位体比 ($\Delta^{14}\text{C}_{\text{DOC}}$) では明瞭な違いを示した (湖水: $-212\text{‰} \sim -13\text{‰}$ 、河川水: $-475\text{‰} \sim -17\text{‰}$)。DOMの放射性同位体年代測定値 (^{14}C 年代値) は、河川水DOMの方が湖水DOMよりもとても古い値を示した (湖水で最大1,919年以上前、河川水で約5,180年以上前)。

降雨時には土壌起源のフミン物質を多量に含むDOMが河川に出てくる。

恋瀬川河川水では降雨時に流量の増大とともに懸濁態有機物 (POM) とDOM濃度が増大した。流量の増大に伴って、DOM中のフミン物質の存在比が顕著に増大した (35%→45%)。降雨時には、土壌起源で疎水性が高く分子サイズも大きいフミン物質を多量に含むDOMが河川に流入してくると考えられる。

降雨時でも平水時でも河川水中の懸濁物質から難分解性DOMは生産されない。

降雨時に採水した水サンプルとろ過サンプルを長期間生分解試験に供したところ、難分解性DOM濃度やフミン物質濃度に有意な差が認められなかった。従って、平水時と同じく、降雨時でも河川水POMから難分解性DOMへの寄与は無視できると示唆された。溶存態と懸濁態の間の分配割合と分解性との関連性が指摘される。

雨水ではフミン物質は少なく親水性DOMが卓越。その分解性はDOM濃度に比例した。

雨水中のDOMの濃度、フミン物質の割合および分解

性を調べた。雨水DOMではフミン物質よりも親水性DOMが卓越していた (約80% vs. 20%)。雨水DOMの分解率は平均33%で、DOM濃度が大きくなるほど雨水DOMは分解しやすかった。

サブテーマ2. 湖水柱・底泥でのDOMと難分解性DOMの生産メカニズムの解明

霞ヶ浦湖心における底泥微生物群集は季節的、深度的に変動して、夏季に多様性大。硫酸還元菌に近縁なクローンが深さ4-8cmに集中。

霞ヶ浦底泥中では季節変化に伴い真正細菌群集構造が3次元的 (深度的に) 変動すること、底泥中に多様な種が広く存在すること、特に夏季において細菌群集の多様性が高いことが示唆された。

底泥から硫酸還元菌に近縁な配列を持つクローンが全てのサンプルで多数検出された。その分布は0-1cm層からはほとんど検出されず、1cm以深で大部分が検出され、特に4-8cmにその検出が集中していた。

霞ヶ浦湖心でのDOMの底泥溶出フラックスは経年的に減少、季節的に春季に最大。バイオターベションの影響大。

底泥間隙水中DOMの鉛直濃度プロファイルと溶出フラックスは、経年的・季節的に大きく変動した。本調査期間では、間隙水DOM濃度および溶出フラックスは経年的に減少傾向にあり、季節的には春季 (5月, 6月) に最大となる傾向を示した。春季に溶出フラックスが大きくなる理由として、底生動物 (ユスリカ, ミミズ等) による生物攪乱 (バイオターベション) が示唆された。

リンの底泥溶出フラックスは年々増大、窒素のフラックスは減少傾向。リン溶出は夏季・秋季にピーク、一方、窒素のピークは春季から秋季に観察。

底泥間隙水中のリン濃度 (ほとんどがリン酸態リン, $\text{PO}_4\text{-P}$) は明らかに年々漸増していたが、窒素濃度 (ほとんどがアンモニア性窒素, $\text{NH}_4\text{-N}$) はDOMと同じく経年的に減少する傾向を示した。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 底泥溶出フラックスも年々増大する傾向を示し、一方、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 溶出フラックスは減少傾向にあった。 $\text{PO}_4\text{-P}$ 溶出フラックスのピークは夏季・秋季に観察され、 $\text{NH}_4\text{-N}$ のそれはDOMと同様に春季と夏季・秋季に認められた。

間隙水 $\text{PO}_4\text{-P}$ 濃度が深さ2-6cmに夏季・秋季で最大

濃度ピークを呈した。この濃度ピークの発現は、深さ4-8cmに集中して発現すると想定される硫酸還元菌の働きと関連性（リンケージ）があると示唆された。

霞ヶ浦湖水および河川水DOMについて、DOM分解率、UV/DOC比および分子サイズの間に関連性（リンケージ）あり。

霞ヶ浦ではDOMが年々難分解性化しており、それに伴ってDOMの分子サイズは低下しUV/DOC比は顕著に増大した。DOMの難分解性状態と低分子化およびUV吸収能（≒疎水性の高さ）との関連性（リンケージ）が示唆された。

河川水DOMは、湖水と反対に、年々分解しやすくなる傾向を示した（易分解性の進行）。DOMの易分解性に伴い、分子サイズとUV/DOC比ともに減少した。分解性とUV/DOC比の関連性は湖水と同じであったが、分子サイズのトレンドは反対であった。

サブテーマ3. DOMの動態および発生源対策効果の評価

霞ヶ浦ではDOM濃度は減少傾向、しかし難分解性DOM濃度は上昇傾向。

霞ヶ浦湖心におけるDOM濃度および難分解性DOM濃度（1993年～2004年）はともに同じようなトレンドを示した。1993年、1994年のデータと比較すると、DOM濃度については改善されているが、難分解性DOM濃度については悪くなっている、少なくとも改善されていないと考えられた。

湖内流動モデルを使って、下水処理水放流先変更と下水処理場への高度処理プロセス導入に係る費用対効果を算定。さらに改善シナリオを作成。

霞ヶ浦湖内3次元流動モデルを使って、下水処理水放流先変更および下水処理場への高度処理プロセス導入に係る費用対効果を算定・評価した。結果として、霞ヶ浦第5期水質保全計画のCOD削減目標値を達成する改善シナリオを提案した。当該目標値を達成するためには、シナリオ1-下水処理水を系外放流する、あるいはシナリオ2-下水処理場に凝集沈殿+砂ろ過+逆浸透膜プロセスを導入する、ことが提案された。シナリオ1の年価は8億2千万円/年、シナリオ2は10億5千万円/年と見積もられ、流域住民の支払い意志金額、既存のCOD発生源対策事業費、およびDOM濃度削減による上

水処理コストの削減効果で財源的には十分に対応できると推察された。

今後の展望としては：

● DOMの難分解性メカニズムの解明

難分解性DOMがどこから、どの位の量で湖に流れ込んできているのかについてはかなりの程度把握することができた。今後は、なぜ難分解性DOMは難分解性なのか、どの程度の速さで難分解性化が進むのか、等の不明な点を明らかにする必要がある。

● DOM生成メカニズムの定量的把握

難分解性DOM生成だけではなく、DOM生成メカニズム（藻類1次生産、細菌2次生産、動物プランクトン由来生産、底泥溶出、バイオターベーション等）を定量的に把握・測定・モデル化する必要がある。特に植物プランクトンによる1次生産と細菌による2次生産をモニタリングする手法の開発がとても重要である。

● 生態系サブモデルを含む湖内モデルの開発

湖水柱および底泥において、DOMの生成・分解や難分解性DOMの生成に微生物が大きく関与していると想定される。現在の難分解性DOMに係る湖内モデルに微生物生態系サブモデルを組み込み、DOMおよび難分解性DOMと植物プランクトンや細菌の関連性（リンケージ）を表現することが必要であろう。

● 流域発生源モデルの開発

GIS等を用いて流域における有機物発生源（点源と面源）の地理的情報を与え、さらに発生源から汚濁物が流出する河川までを表現する流域発生源モデルを開発することが強く求められる。最終的に、流域発生源モデルと湖内モデルを統合すれば、ある特定の発生源（点源や面源）が環境基準点の難分解性DOM濃度にどの程度寄与しているのか具体的に算定することができる。

● 各種発生源対策（底泥浚渫、冬季田圃湛水等）のモデル解析による費用対効果算定

本研究では、下水処理水放流先変更や下水処理場への高度処理プロセス導入に係る費用対効果を算定した。同様な考え方・アプローチにより、他の発生源施策（底泥浚渫、植生再生、植生浄化、冬季田圃湛水等）に対する費用対効果を算定する必要がある。

[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)

水土壤圏環境研究領域

湖沼環境研究室	今井章雄
	松重一夫
	永井孝志*
	奈良郁子
水環境質研究室	富岡典子
土壌環境研究室	林 誠二
アジア自然共生研究グループ	
流域生態系研究室	野原精一
アジア自然共生研究グループ	
アジア水環境研究室	越川 海
環境研究基盤技術ラボラトリー	
環境分析化学研究室	佐野友春

*筑波大学 (現在, 独立行政法人農業環境技術研究所)

[B 客員研究員]

相崎守弘	(島根大学)	(平成16年度)
福島武彦	(筑波大学)	(平成16年度)
天野邦彦	(独立行政法人土木研究所)	(平成16年度)
内海真生	(筑波大学)	(平成16年度)
駒井幸雄	(兵庫県立健康科学研究センター)	(平成16年度)
梅本 諭	(兵庫県立健康科学研究センター)	(平成16年度)

[C 共同研究員]

三浦真吾	(株式会社武楊堂)	(平成17~18年度)
------	-----------	-------------

[D 研究生]

井原良展	(筑波大学)	(平成16年度)
尾山洋一	(筑波大学)	(平成16~18年度)
白砂大生	(筑波大学)	(平成16~17年度)
関 智弥	(筑波大学)	(平成16年度)
神谷航一	(筑波大学)	(平成16~18年度)
松澤朝子	(東京大学)	(平成17年度)
永井孝志	(筑波大学)	(平成17年度)
吉田 瞳	(筑波大学)	(平成18年度)
郭 虹	(茨城大学)	(平成18年度)
奥野亜佐子	(東京大学)	(平成18年度)
渡部春奈	(東京大学)	(平成18年度)

2. 研究課題と担当者 (*客員研究員)

サブテーマ1. 有機物組成と分解性のリンケージ (連鎖・連動関係) 評価

今井章雄・松重一夫・小松一弘・永井孝志・奈良郁子・富岡典子・林 誠二・野原精一・佐野友春・
越川 海・相崎守弘*・福島武彦*・駒井幸雄*・梅本 諭*

サブテーマ2. 湖水柱・底泥での溶存有機物 (DOM) と難分解性 DOM の生産メカニズムの解明

今井章雄・松重一夫・小松一弘・永井孝志・奈良郁子・富岡典子・野原精一・佐野友春・相崎守弘*・
福島武彦*・天野邦彦*・内海真生*

サブテーマ3. DOMの動態および発生源対策効果の評価

今井章雄・松重一夫・小松一弘・林 誠二・天野邦彦*

II 研究成果発表一覧

1 誌上発表

発表者・題目・掲載誌・巻(号)・頁・刊年

- Choi S., Ueki M., Imai A., Kim B., Kawabata Z. : Photoalteration of dissolved organic matter (DOM) released from *Microcystis aeruginosa* 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
- Fukushima, T., Matsushige, K., Takamura, N., Fukushima, M. : Metabolic quotient measured by free-water method in six enclosures with different silver carp densities. Hydrobiologia, 511, 201-213, 2004
- Nagai T., Imai A., Matsushige K., Yokoi K., Fukushima T. : Voltammetric determination of dissolved iron and its speciation in freshwater, Limnology, 5, 87-94, 2004
- 天野耕二, 松本邦治, 今井章雄, 松重一夫 : 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, 2004
- Imai A., Matsushige K. : Characterization of dissolved organic matter in shallow eutrophic lake Kasumigaura, Proceedings of 2nd International Workshop on Water Dynamics, Tohoku University, 61-66, 2004
- 福島武彦, 川村修平, 恩田裕一, 今井章雄, 松重一夫 : 霞ヶ浦, 諏訪湖における底質長期変化と栄養塩収支, 水環境学会誌, 28 (5), 313-319, 2005
- Fukushima T., Kawamura S., Seki T., Onda Y., Imai A., Matsushige K. : Why has Lake Kasumigaura changed to so turbid lake? Verh. Internat. Verein. Limnol., 29, 732-737, 2005
- Nagai T., Imai A., Matsushige K., Fukushima T. : Limiting nutrients on the growth of bloom-forming cyanobacteria with special focus on iron speciation, Verh. Internat. Verein. Limnol., 29, 949-952, 2005
- Imai A. : Commitments on Water Issues in Japan - Progress of the Portfolio of Water Actions (PWA), The Government of Japan, 15, 2005
- 井手慎司, 今井章雄, 田中佐代子 : 湖沼における有機物汚濁指標の歴史的背景と問題点, 用水と廃水, 48 (3), 47-57, 2006
- 関 智弥, 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫 : 霞ヶ浦の濁度上昇とその要因について, 土木学会論文集 VII-38, No.811, 149-161, 2006
- Shirasuna K., Fukushima T., Matsushige K., Imai A., Ozaki N. : Runoff and loads of nutrients and heavy metals from an urbanized area, Water Science and Technology, 53 (2), 203-212, 2006
- Nagai T., Imai A., Matsushige K., Fukushima T. : Effect of dissolved organic matter (DOM) and iron availability on the growth of cyanobacteria in a eutrophic lake, Aquatic Microbial Ecology, 44, 231-239, 2007
- Oyama Y., Matsushita B., Fukushima T., Nagai T., Imai A. : A new algorithm for estimating chlorophyll-a concentration from multi-spectral satellite data in Case II waters: - a simulation based on a controlled laboratory experiment - , International Journal of Remote Sensing, 28 (7-8), 1437-1453, 2007
- Nagai T., Imai A., Matsushige K., Yokoi K., Fukushima T. : Dissolved iron and its speciation in a shallow eutrophic lake and its inflowing rivers, Water Research, 41, 775-784, 2007
- Nara F., Imai A., Yoneda M., Matsushige K., Komatsu K., Nagai T., Shibata Y., Watanabe T. : Seasonal variation in the source of dissolved organic carbon in a lacustrine environment, revealed by dual isotopic measurements ($\Delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$), Radiocarbon, Radiocarbon, 49 (2), 767-773, 2007

Nagai T., Imai A., Matsushige K., Fuskushima T. : Growth characteristics and growth modeling of *Microcystis aeruginosa* and *Planktothrix agaradhii* under iron limitation, *Limnology*, 8, 261-270, 2007

Oyama Y., Matsushita B., Fukushima T., Nagai T., Imai A. : Application of spectral decomposition algorithm for mapping water quality in a turbid lake (Lake Kasumigaura, Japan) from Landsat/TM data, *Remote Sensing of Environment*, (in press)

奈良郁子, 今井章雄, 松重一夫, 小松一弘, 柴田康行 : 放射性同位体比を用いた湖沼溶存有機炭素の同位体識別化, 第9回AMSシンポジウム, (印刷中)

2 口頭発表

発表者・題目・学会等名称・開催都市名・年月

- Nagai T., Imai A., Matsushige K., Fukushima T. : Limiting nutrients on the growth of bloom-forming cyanobacteria with special focus on iron speciation, SIL 29th Congress, Lahti, Finland, 2004.8
- Fukushima T., Kawamura S., Seki T., Onda Y., Imai A., Matsuhige K. : Why has Lake Kasumigaura changed to so turbid lake? SIL 29th Congress, Lahti, Finland, 2004.8
- 関 智弥, 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫 : 霞ヶ浦における濁度上昇要因, 第39回日本水環境学会年会, 千葉, 2005.3
- 篠原 梓, 今井章雄, 松重一夫, 小松一弘 : 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, 2005.3
- 永井孝志, 今井章雄, 松重一夫, 福島武彦 : 霞ヶ浦における藍藻類の増殖に対する溶存有機物の影響, 第39回日本水環境学会年会, 千葉, 2005.3
- 松重一夫, 今井章雄, 小松一弘 : 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, 2005.3
- 金田百永, 内海真生, 今井章雄, 松重一夫 : 霞ヶ浦底泥細菌群集構造の季節変動解析, 第39回日本水環境学会年会, 千葉, 2005.3
- 今井章雄, 松重一夫, 天野邦彦, 小松一弘 : 霞ヶ浦底泥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, 2005.3
- 富岡典子, 田中祐子, 松重一夫, 今井章雄 : 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, 2005.3
- 尾山洋一, 松下文経, 福島武彦, 永井孝志, 今井章雄 : 植物プランクトンの反射スペクトルに与える無機懸濁物の影響～湖沼リモートセンシングへの適用～, 第39回日本水環境学会年会, 千葉, 2005.3
- Oyama Y., Matsushita B., Fukushima T., Nagai T., Imai A. : Assessing the robustness of spectral decomposition algorithm for estimating chlorophyll-a concentrations from multi-spectral remote sensing data in Case II waters, The 9th ISPMRS, Beijing, China, 2005.6
- 永井孝志, 今井章雄, 松重一夫, 福島武彦 : 陸水中における溶存鉄の変動要因, 日本陸水学会第70回大会, 柏原, 2005.9
- 小松一弘, 今井章雄, 松重一夫, 篠原 梓 : 糖類組成情報に基づく糖類由来有機物中 DOM の特性評価, 日本陸水学会第70回大会, 柏原, 2005.9
- 奈良郁子, 今井章雄, 松重一夫, 小松一弘, 永井孝志 : 炭素安定同位対比を用いた霞ヶ浦における溶存有機物の起源推定, 日本陸水学会第70回大会, 柏原, 2005.9
- Nara F., Watanabe T., Tani Y., Soma Y., Soma M., Imai A., Nakamura T., Kawai T. : Change of carbon and nitrogen isotopic compositions in an AMS 14C dated sediment of Lake Hovsgol (Mongolia), AMS10, Berkeley, California, USA, 2005.9
- 尾山洋一, 松下文経, 福島武彦, 永井孝志, 今井章雄 : Case 2 水域における衛星データから水質を推定する新規な方法の検討, 第15回生研フォーラム「宇宙から地球環境モニタリングフォーラム」, 東京, 2006.1
- 白砂大生, 福島武彦, 松重一夫, 今井章雄, 尾崎則篤 : 市街地からの雨天時汚濁負荷流出特性の解析とそのモデル化, 第40回日本水環境学会年会, 仙台, 2006.3
- 永井孝志, 富岡典子, 川崎達也, 今井章雄, 松重一夫 : 霞ヶ浦エコトーンにおける細菌群集構造の地理的遷移解析, 第40回日本水環境学会年会, 仙台, 2006.3

Nara F., Imai A., Yoneda M., Matsushige K., Komatsu K., Nagai T., Shibata Y., Watanabe T. : Seasonal variation of dissolved organic carbon in a lacustrine environment (Lake Kasumigaura, Japan), revealed by dual isotopic ($\delta^{14}\text{C}$ and $\delta^{13}\text{C}$) measurements, 19th Radiocarbon Conference, Oxford, England, 2006.4

今井章雄：霞ヶ浦における難分解性溶存有機物 (DOM) の物質収支—下水処理水と底泥溶出の寄与—, 第9回日本水環境学会シンポジウム, 東京, 2006.9

永井孝志, 今井章雄, 松重一夫, 福島武彦 : *Microcystis aeruginosa* と *Planktothrix agardhii* の鉄制限時における増殖モデル, 日本陸水学会第71回大会, 松山, 2006.9 (優秀ポスター賞受賞)

奈良郁子, 今井章雄, 松重一夫, 小松一弘, 柴田康行 : 霞ヶ浦溶存有機物の放射性同位体比の季節変動, 日本陸水学会第71回大会, 松山, 2006.9 (最優秀ポスター賞受賞)

小松一弘, 今井章雄, 松重一夫, 奈良郁子, 永井孝志, 北原潤朗 : 三次元励起蛍光スペクトル法による霞ヶ浦湖水及び流域発生源水のDOM特性評価, 日本陸水学会第71回大会, 松山, 2006.9

今井章雄, 松重一夫, 小松一弘, 天野邦彦, 奈良郁子 : 霞ヶ浦底泥間隙水中の溶存有機物の鉛直プロファイルと溶出フラックス, 日本陸水学会第71回大会, 松山, 2006.9

尾山洋一, 松下文経, 福島武彦, 永井孝志, 今井章雄 : 人工衛星 Landsat/TM 画像を用いた茨城県霞ヶ浦の水質推定, 日本陸水学会第71回大会, 松山, 2006.9

Watanabe Nara F., Imai A., Matsushige K., Komatsu K., Shibata Y. : Application of ^{14}C measurements for isotopic characterization of dissolved organic carbon in lake water, The 9th symposium of Japanese AMS Society, Tokyo, 2006.10

小松一弘, 今井章雄, 松重一夫, 北原潤朗 : 樹脂分画法及び三次元励起蛍光スペクトルを用いた霞ヶ浦湖水, 流域発生源水中DOMの特性評価, 第41回日本水環境学会年会, 大東, 2007.3

川崎伸之, 松重一夫, 今井章雄, 小松一弘, 大岸史和, 矢幡雅人, 三上博久, 後藤 武 : TOC 検出器サイズ排除クロマトグラフィーの開発, 第41回日本水環境学会年会, 大東, 2007.3

永井孝志, 今井章雄, 松重一夫, 福島武彦 : 霞ヶ浦における藻類優占種変遷の要因—鉄が原因か—, 第41回日本水環境学会年会, 大東, 2007.3

今井章雄 : 霞ヶ浦における溶存有機物の底泥間隙水鉛直濃度プロファイルと溶出フラックス, 平成18年度水環境学会併設全国環境研協議会研究集会, 大東, 2007.3

富岡典子, 矢部 徹, 野原精一, 林 誠二, 松重一夫, 今井章雄 : 霞ヶ浦エコトーンにおける水移動と栄養塩の供給に関する研究, 第41回日本水環境学会年会, 大東, 2007.3

[招待講演]

今井章雄 : 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「湖沼における溶存有機物 (DOM) の特性と影響」, 筑波大学, つくば, 2004.8

Imai A. : The 2nd International Workshop: Water dynamics, “Characterization of dissolved organic matter in shallow eutrophic Lake Kasumigaura,” Tohoku University, Sendai, 2004.11

今井章雄 : 平成16年度霞ヶ浦浄化技術研究会「霞ヶ浦における溶存有機物の特性・動態および影響」, 霞ヶ浦浄化技術研究会, つくば, 2005.1

今井章雄 : 水資源機構環境学習会「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, さいたま, 2005.3

今井章雄 : 滋賀県立大学環境科学部セミナー「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, 彦根, 2005.3

今井章雄：第13回生態学琵琶湖賞受賞記念講演「湖沼における新たな問題—難分解性溶存有機物」，大津，2005.7.1

今井章雄：平成17年度十和田湖環境保全会議「湖沼における新たな問題—分解しにくい水に溶けている有機物」，十和田，2006.2.13

今井章雄：金沢大学大学院特別講義「湖沼環境の構造と直面する環境問題」，金沢，2006.10.26

今井章雄：滋賀県議会環境対策特別委員会参考人「湖沼の水質の形成メカニズムについて」大津，2006.11.15

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-78-2007

平成19年 12月 28 日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

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番2
電話 029-850-2343 (ダイヤルイン)

印 刷 株式会社コームラ

〒501-2517 岐阜市三輪プリントピア3

Published by the National Institute for Environmental Studies
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan
December 2007

無断転載を禁じます