

難分解性溶存有機物の由来と水域挙動に関する研究

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 17～平 19

担当チーム：水環境研究グループ（水質）

研究担当者：鈴木穰，北村友一，日下部武敏

【要旨】

湖水に蓄積する難分解性溶存有機物の由来や湖内での挙動を解明するためには、溶存有機物を分類、測定する必要がある。そこで、霞ヶ浦流域を主な調査対象とし、霞ヶ浦湖水、河川水、底泥間隙水、下水放流水を試験水とし、三次元励起蛍光スペクトル(3D-EEMs)により溶存有機物の性状を把握した。その結果、霞ヶ浦湖水と流入河川水の 3D-EEMs は類似しており、霞ヶ浦は、河川の水質に影響を受けていると考えられた。溶存有機性炭素(DOC)は、霞ヶ浦内で高くなる傾向を示し、内部生産の影響も大きいことがわかった。3D-EEMs 上にも、霞ヶ浦内で高くなるピークがあり、このピーク物質は内部生産に由来しているものと考えられた。下水放流水は霞ヶ浦湖水と異なる 3D-EEMs を示したが、200 日程度、明条件で保存すると河川水や霞ヶ浦湖水と類似することがわかった。

キーワード：難分解性有機物、溶存有機性炭素、三次元励起蛍光スペクトル、霞ヶ浦、下水放流水

1. はじめに

流域から湖沼への汚濁負荷は下水道整備などの発生源対策により減少傾向にあるものの、湖沼中の有機物濃度は横ばいあるいは増加傾向が観察されている。図-1 のとおり霞ヶ浦においても、COD 値は環境基準を大きく上回り、横ばい傾向が続いている。

湖水中に蓄積される溶存有機物は、フミン物質などと考えられているものの、精密な定性分析は行われておらず、その発生源についても不明である。また、湖水は水道水源として利用されているところも多く、湖水中の難分解性溶存有機物が水道水を介してヒトの健康に影響を及ぼすことも懸念される。

本研究では、湖沼に流入する河川水や下水放流水などに含まれる溶存有機物の質的・量的な特性を簡易に把握する手法を確立し、湖沼に蓄積する溶存有機物の発生源についての知見を得、発生源から湖沼への到達過程および湖沼内での挙動を明らかにすることを目的とする。

難分解性溶存有機物の発生源や由来を調査するためには、難分解性溶存有機物を定性しこれを測定する必要がある。しかし、難分解性溶存有機物の簡易な定性定量分析法は確立されていない。そこで、本研究では、はじめに、水中の難分解性溶存有機物の簡易分析法の検討を行い、その後、本法を利用し霞ヶ浦流域の水質調査を行い、溶存有機物の性状や発生源に迫ることとした。

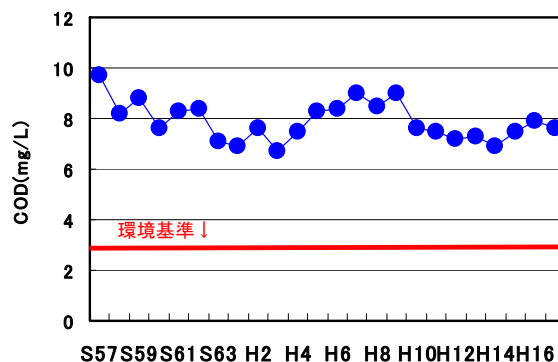


図-1 霞ヶ浦の COD の経年変化¹⁾

2. 調査方法

2.1 三次元励起蛍光スペクトル測定による溶存有機物の特性把握

水中の溶存有機物の簡易分析には、三次元蛍光分光光度計による三次元励起・蛍光スペクトル(three dimensions excitation-emission matrix spectroscopy : 3D-EEMs)測定を適用することとした。三次元励起・蛍光スペクトルは、励起波長、蛍光波長を変化させながら蛍光強度を測定し、横軸を蛍光波長、縦軸を励起波長とするグラフに蛍光強度を等高線として表示するものであり、三次元スペクトルの形状やピーク位置から、簡易に水中の溶存有機物の定性と定量が可能と考えられる²⁾。そこで、霞ヶ浦流域を調査対象とし、霞ヶ浦湖水、流入河川水、底泥間隙水および下水放流水の

3D-EEMs を測定し、どのような 3D-EEMs が得られ、水中の溶存有機物の定性が可能かどうかや、その季節変動の有無、河川上流から下流の間での 3D-EEMs の変化、さらに、3D-EEMs から下水放流水が霞ヶ浦水質に与える影響を調査した。

2.2 霞ヶ浦流域の調査地点

霞ヶ浦流入河川水、湖水、底泥間隙水および下水放流水の採水位置は、図-13のとおりであり、採水時期は、平成17年10～11月の晴天時、平成18年8月、11月、平成19年2月、5月、平成19年9月の出水時と10月の晴天時である。なお、平成18、19年の調査は西浦のみである。

河川の上流から下流の調査は、霞ヶ浦流入河川の中で流量が最も大きい桜川を調査対象とした。採水地点は図-14に示すとおりであり、採水時期は平成18年9月である。

2.3 下水放流水の3D-EEMsとその経日変化

下水放流水の霞ヶ浦内での挙動を解明するため、下水放流水の3D-EEMsの経日変化を調査した。調査は室内実験とし以下の方法で行った。GF/Fでろ過した下水放流水(図-13#5) 500mlを、それぞれ2個の500mlの3三角フラスコに入れ、それぞれに湖水を1%添加した。2個の三角フラスコのうち一つは、光がフラスコ内に入らないようにアルミホイルで包み、2つの三角フラスコを、26°Cの照明付きインキュベーター(明暗周期12時間)で約200日間保存した。保存後、約14日間隔で採水し3D-EEMsのみを測定した。

2.4 分析方法

水試料は、GF/Fガラスファイバーフィルターでろ過し、底泥間隙水は、底泥を3000rpmで20分間遠心分離し、その上澄水をGF/Fでろ過し、ろ液を蛍光分光光度計(日立製F-4500)で測定した。測定条件は、励起波長、蛍光波長とも200～600nmで、その間隔は5nmとした。蛍光強度は、10 μg/Lの硫酸キニーネ水溶液の励起波長350nm、蛍光波長450nmの蛍光強度を1QSUとし、その相対値とした。なお、ブランクには、ミリQ水を用い、全ての測定結果から差し引いた。霞ヶ浦流調査では、一般的な水質分析項目(溶存性有機炭素:DOC、溶存性COD_{Cr}、溶解性窒素NH₄-N、NO₂₊₃-N、PO₄-P)の測定も行った。クロロフィルを反映する励起波長(Ex)460nm、蛍光波長(Em)680nmの蛍光強度の測定も行った。

3. 調査結果と考察

3.1 霞ヶ浦流域の調査結果

平成17年度の霞ヶ浦流入河川水、霞ヶ浦湖水、底泥間隙水および下水放流水の3D-EEMsを図-13に示す。霞

表-1 EEMs上のピーク位置と起源²⁾

	Ex/Em	起源
Peak1	230/300	蛋白質様(チロシン)
Peak2	230/340	蛋白質様(トリプトファン)
Peak3	230/425	フルボ、フミン酸様
Peak4	280/340	蛋白質様
Peak5	320/425	フルボ、フミン酸様
Peak6	345/435	フルボ、フミン酸様 蛍光増白剤様
Peak7	500/525	下水様

ヶ浦流入河川水と霞ヶ浦湖水の3D-EEMsは、概ね類似したパターンを示したが、下水放流水と底泥間隙水は、異なった傾向を示した。河川水や霞ヶ浦湖水では、フルボ酸様物質のピークと考えられるEx230nm/Em425nmの蛍光強度が高いことがわかる。下水放流水では、Ex230nm/Em340nm, Ex230nm/Em425, Ex345nm/Em435nm, Ex500nm/Em525nmの位置で蛍光強度が高くなり、底泥間隙水では、Ex230nm/Em340nmの蛍光強度が高い値を示していた。なお、Ex500nm/Em525nmは下水放流水のみで観察された。

3D-EEMs上でピークが現れた位置と、それぞれのピークを反映すると考えられている物質を表-1に示す。

各河川水、霞ヶ浦湖水、底泥間隙水、下水放流水のPeak1～7の蛍光強度値を用いてクラスター解析(ウォード法, Excel 統計 2004)した結果を図-2に示す。霞ヶ浦湖水は、霞ヶ浦流入河川(新利根川を除く)水と概ね同じグループに分類された。霞ヶ浦の水質は、流入河川の水質に大きく影響されているものと考えられる。下水放流水は、流入河川水と霞ヶ浦湖水のグループと離れているが、下水放流水が湖内に放流された後、蛍光特性が変化している可能性もあり、下水放流水の

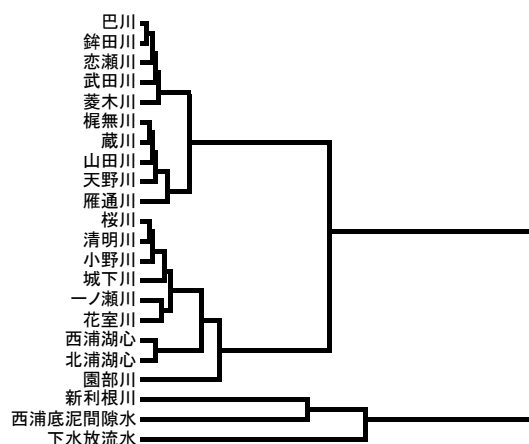


図-2 霞ヶ浦流入河川水、湖水、底泥間隙水、下水放流水のクラスター解析の結果

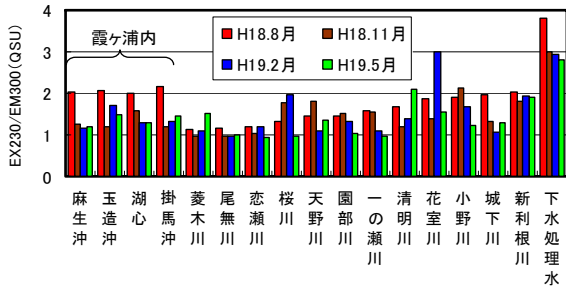


図-3 霞ヶ浦湖水と流入水のPeak1の蛍光強度

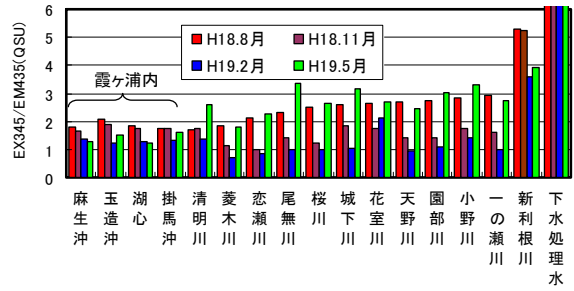


図-8 霞ヶ浦湖水と流入水のPeak6の蛍光強度

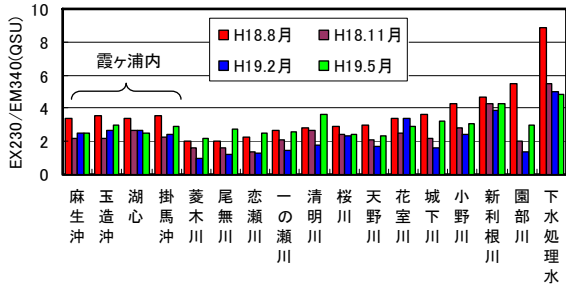


図-4 霞ヶ浦湖水と流入水のPeak2の蛍光強度

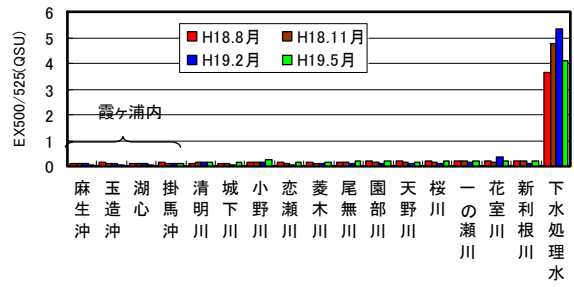


図-9 霞ヶ浦湖水と流入水のPeak7の蛍光強度

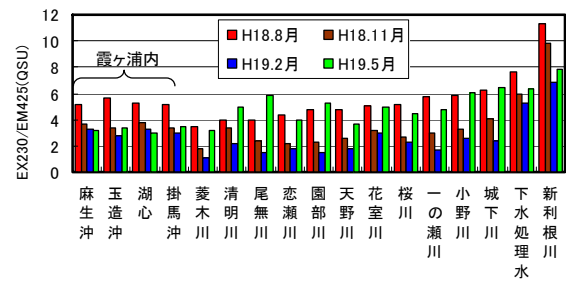


図-5 霞ヶ浦湖水と流入水のPeak3の蛍光強度

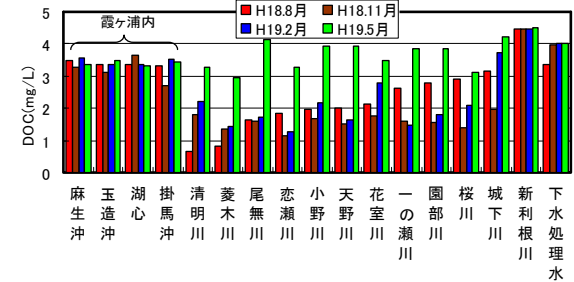


図-10 霞ヶ浦湖水と流入水のDOC濃度

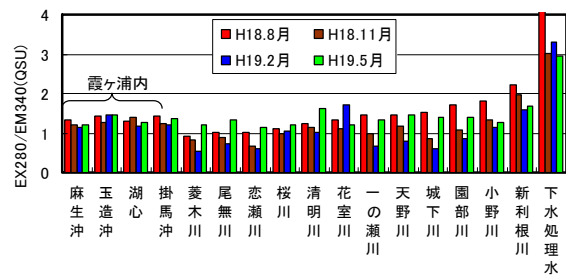


図-6 霞ヶ浦湖水と流入水のPeak4の蛍光強度

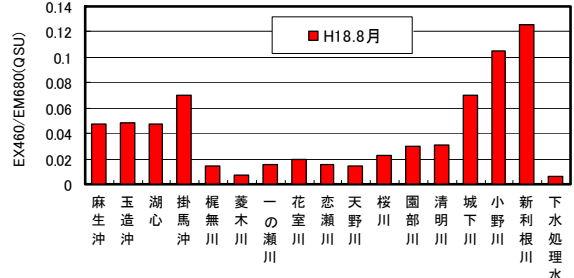


図-11 霞ヶ浦湖水と流入水のEx460/Em680の強度(加口川)

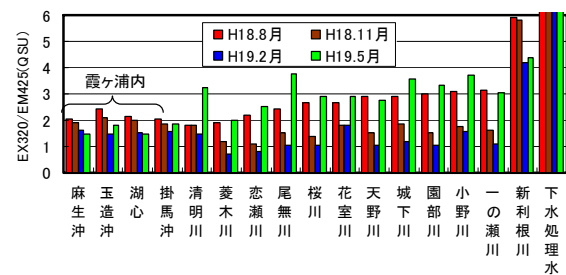


図-7 霞ヶ浦湖水と流入水のPeak5の蛍光強度

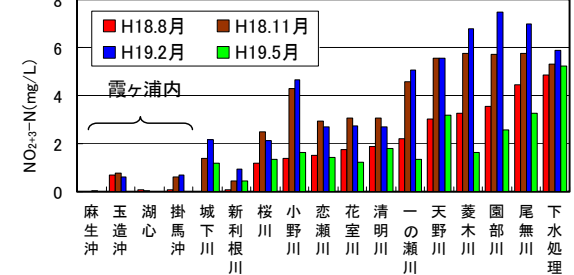


図-12 霞ヶ浦湖水と流入水のNO₂₊₃-N濃度

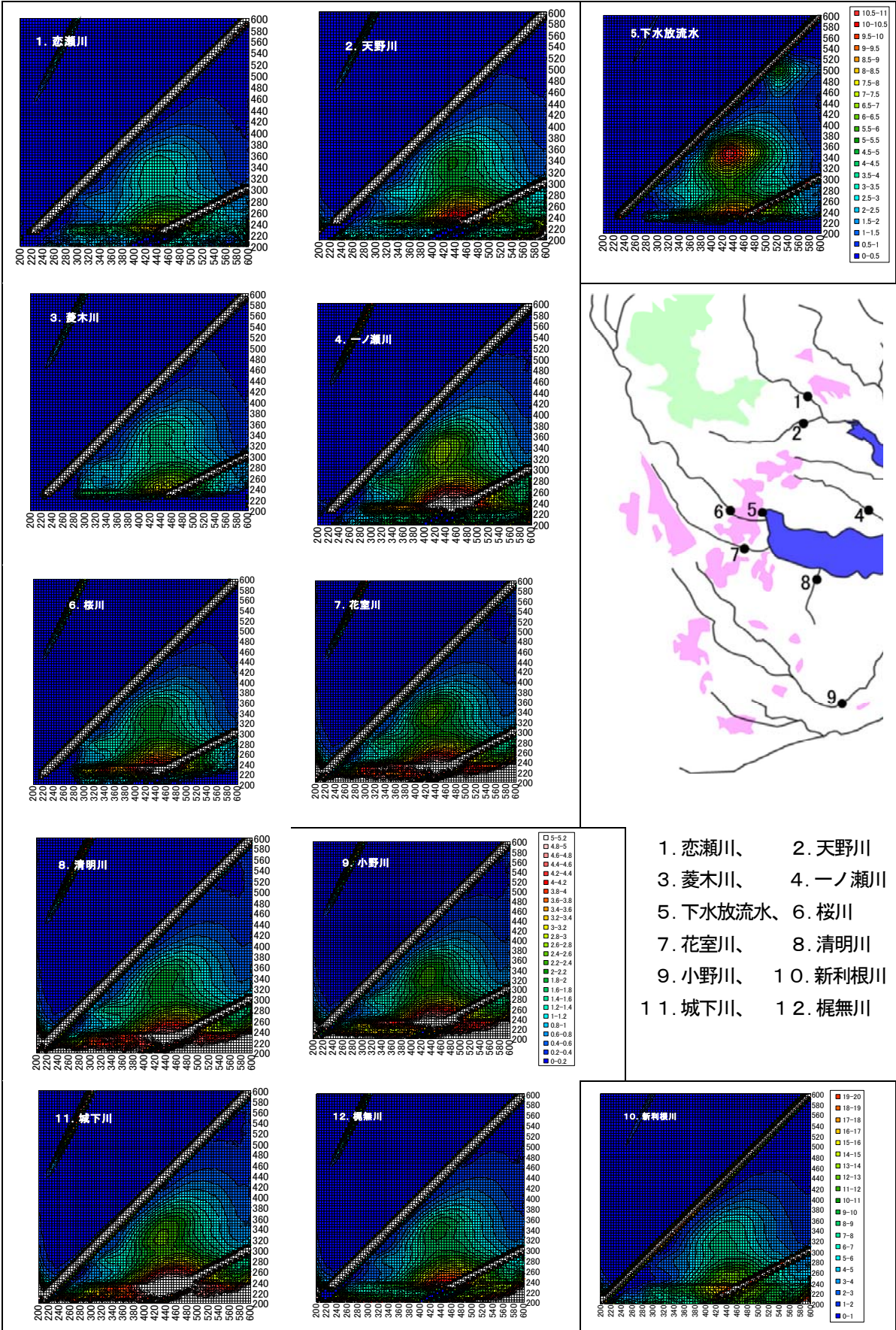
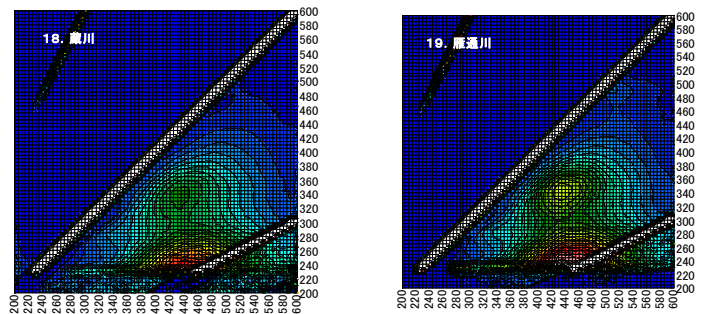
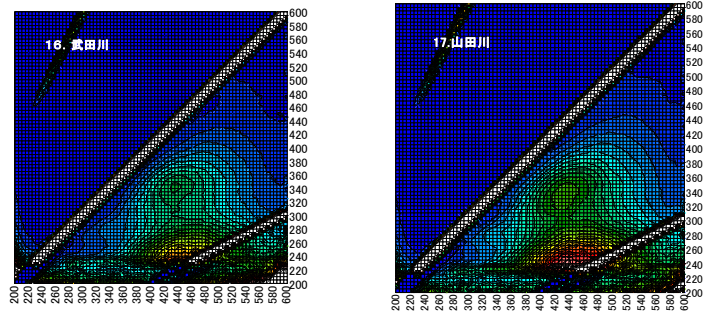
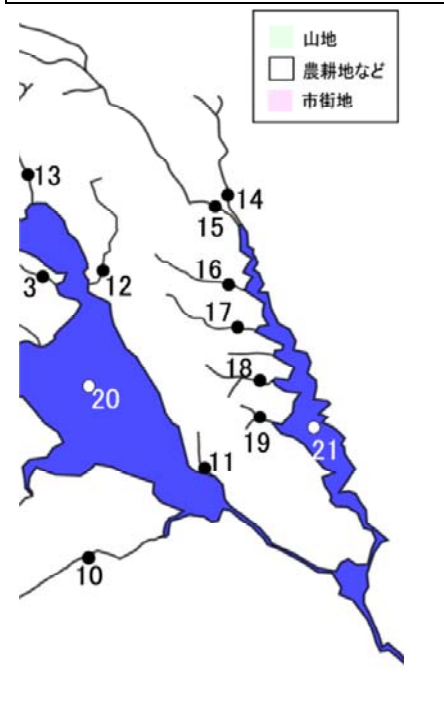
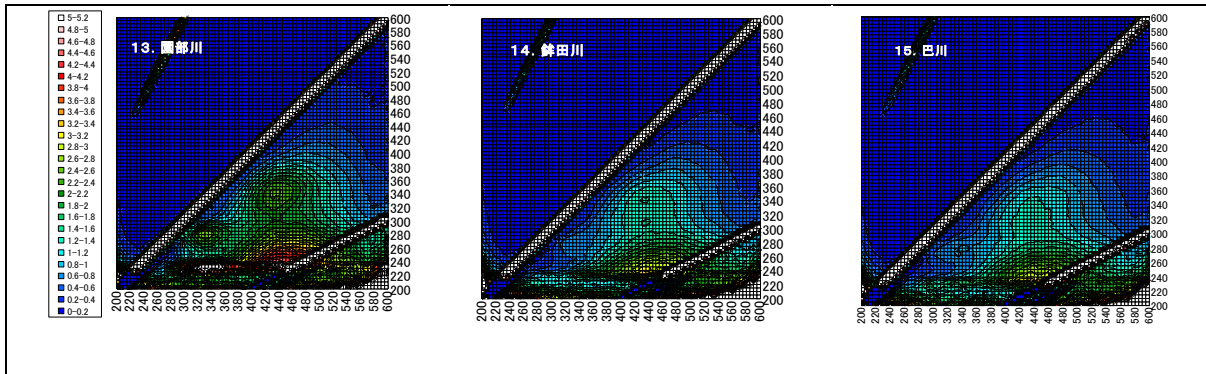
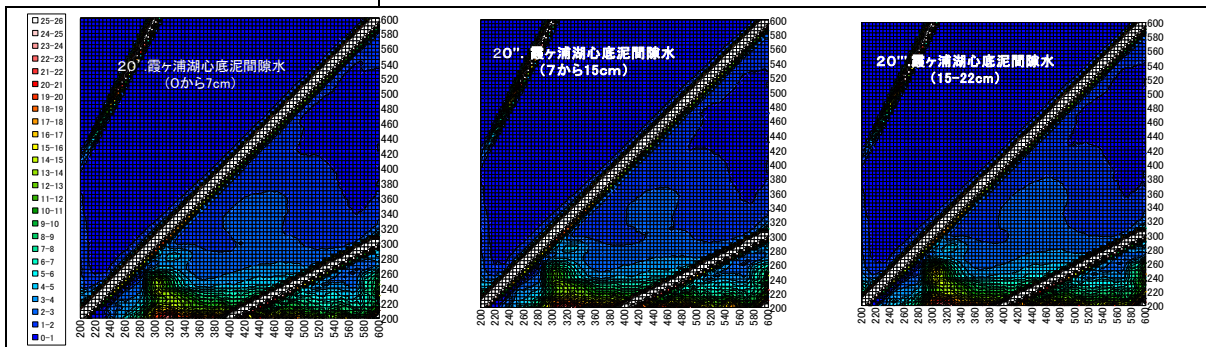
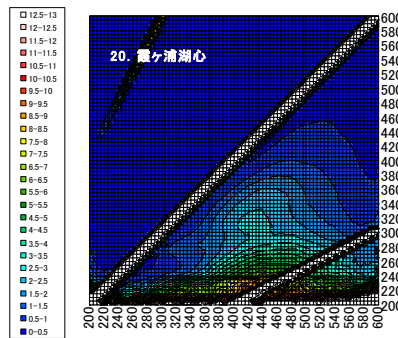


図-13 霞ヶ浦流入河川と霞ヶ浦の採水地点と



13. 園部川、14. 銚田川
15. 巴川、16. 武田川
17. 山田川、18. 蔵川
19. 雁通川、20. 霞ヶ浦湖心
21. 北浦、20'. 霞ヶ浦底泥



そのEEMsスペクトル (横軸は蛍光波長、縦軸は励起波長、単位はnm)

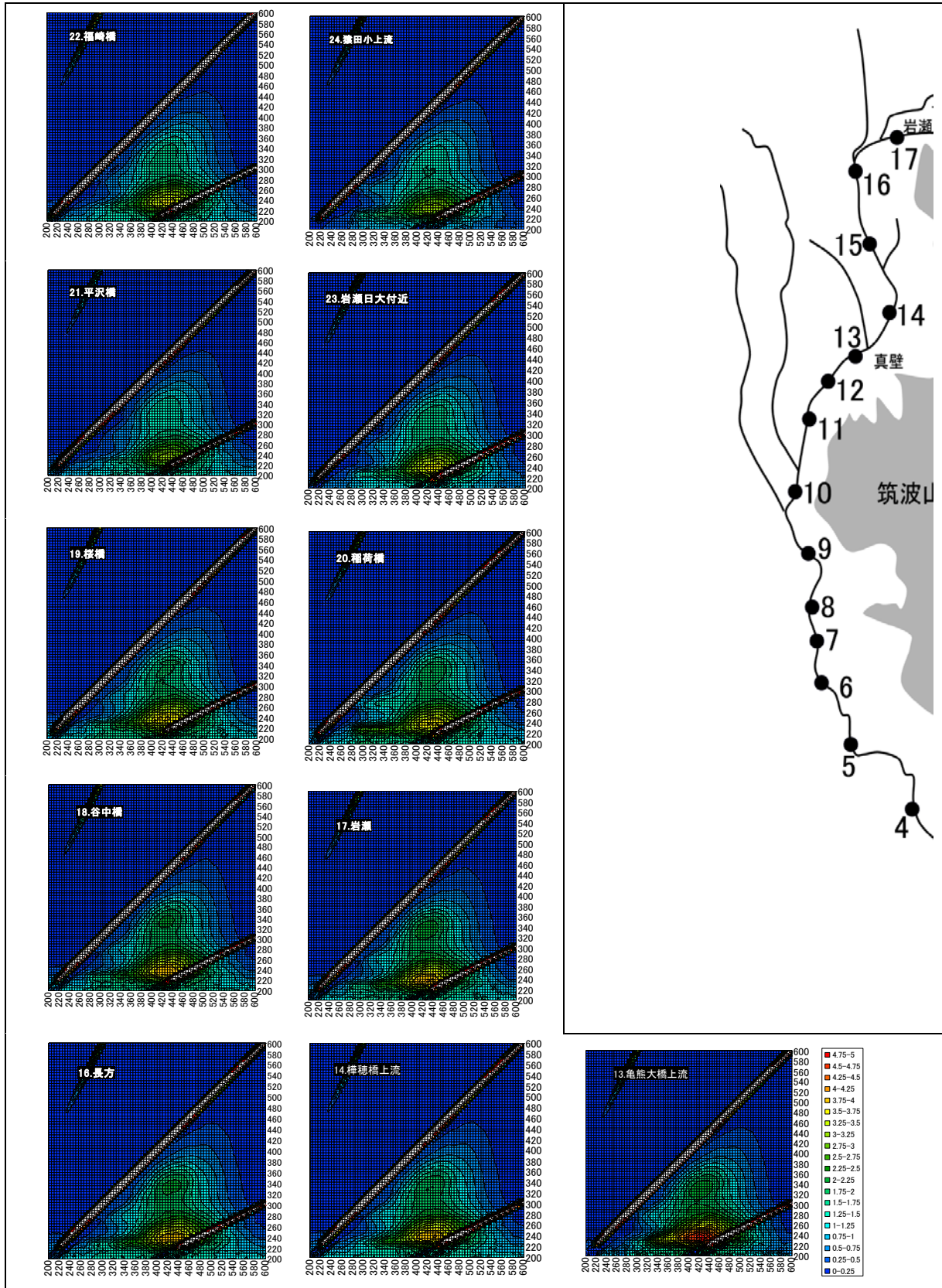
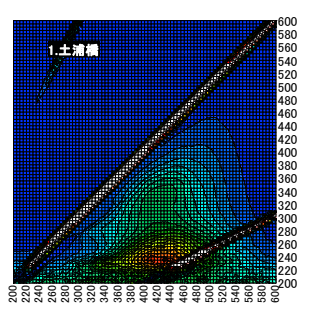
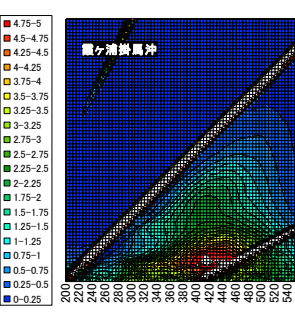
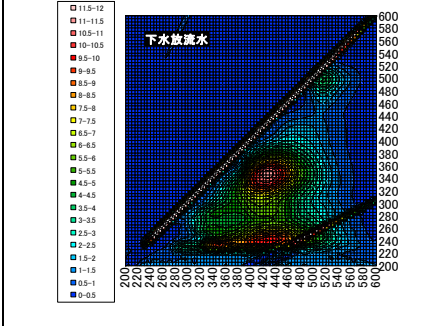
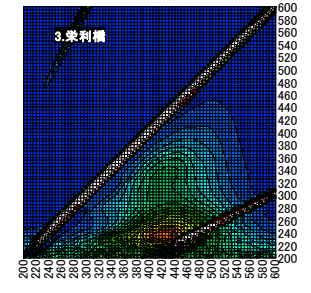
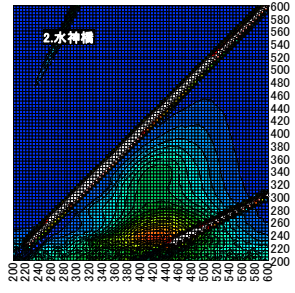
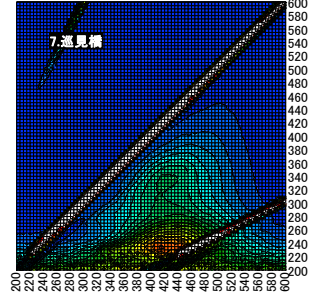
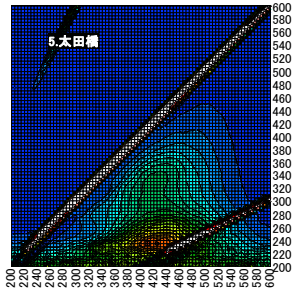
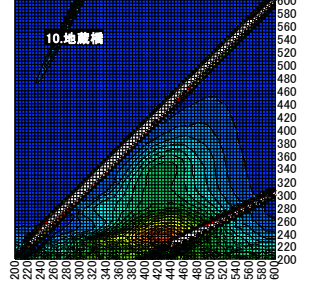
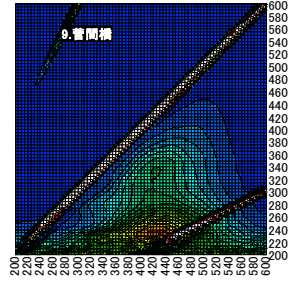
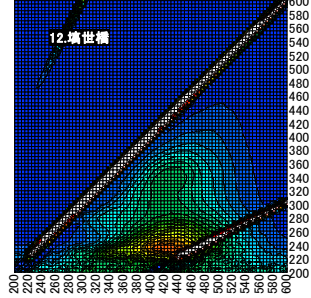
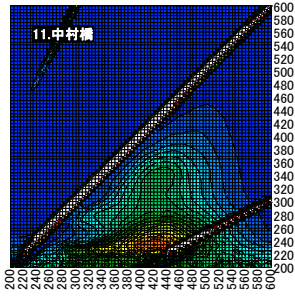
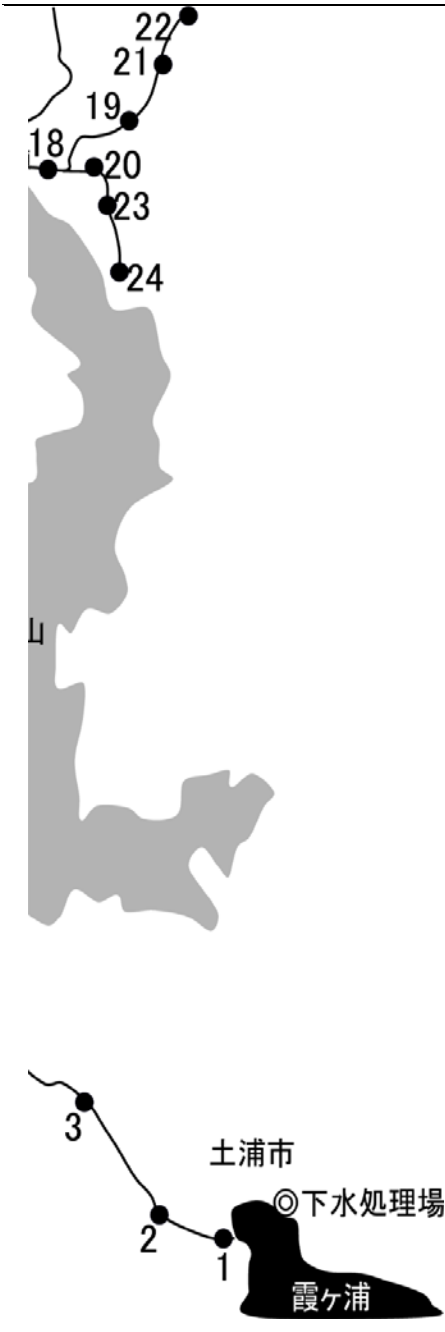


図-14 桜川の採水地点と
(3D-EEMsの横軸は励起



3D-EEMs の測定結果

波長、縦軸は蛍光波長、単位は nm)

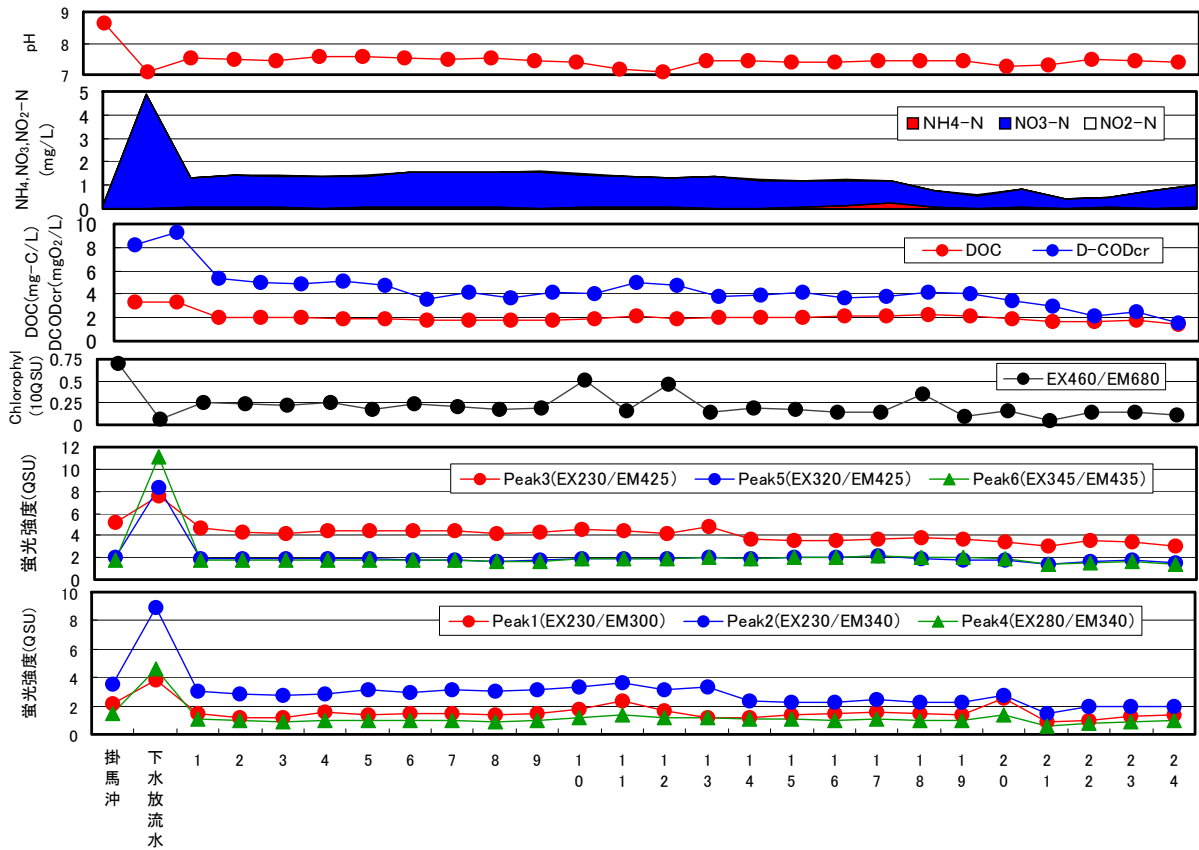


図-15 桜川各地点での pH, NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N, DOC, CODcr, クロロフィル (Ex460nm/Em680nm), Peak1~6 の蛍光強度

霞ヶ浦水質への寄与について調査も必要である。

図-3~12 は、平成 18 年 8 月、11 月、平成 19 年 2 月、5 月の霞ヶ浦流入河川水と霞ヶ浦湖水の Peak1~7 の蛍光強度と DOC、クロロフィル、NO₂₊₃-N である。図-10 の DOC の結果より、5 月を除き、霞ヶ浦内の DOC は、ほとんどの流入河川水より高くなっていることがわかる。DOC ほど顕著ではないが、DOC と類似した傾向を示した蛍光ピークは、8 月の Peak1 であった。霞ヶ浦湖内での DOC の増加は、図-11 のクロロフィルや図-12 の NO₂₊₃-N の結果から、植物プランクトンによる内部生産と考えられる。このことから、Peak1 は内部生産に由来する可能性がある。また、Peak1 は河川水や下水放流水でも検出されており、発生源については、詳細な調査も必要である。フルボ酸やフミン酸と考えられる Peak3、5、6 は、5 月と 8 月で高い値を示した。5 月は田植えの影響を受けていると考えられるが、8 月で高くなる理由は不明である。これらのピーク強度は、霞ヶ浦内での顕著な上昇はみられなかった。

次に、桜川の各調査地点、霞ヶ浦掛馬沖、下水放流水の 3D-EEMs を図-14 に示す。図より、桜川各地点と霞ヶ浦掛馬沖の 3D-EEMs は、類似しており、いずれの

地点でもフルボ酸またはフミン酸と考えられる Peak3 (Ex230nm/Em425nm) 付近の蛍光強度が高いことがわかる。このピークは、桜川上流から下流のすべてで検出され、下流ほど強くなる傾向を示した。図-15 は、桜川各調査地点での pH、クロロフィルの励起/蛍光波長である Ex460nm/Em680nm の蛍光強度、DOC、D-CODcr、NH₄-N、NO₃-N、NO₂-N および Peak1~7 の蛍光強度の結果である。pH は、桜川の各地点とも 7.5 付近であったが、霞ヶ浦掛馬沖では、8.6 付近となり、クロロフィルの蛍光強度も霞ヶ浦掛馬沖で上昇している。逆に、NO₃-N は、掛馬沖で低下していることから、本調査時期には、霞ヶ浦内では、植物プランクトンが増殖していたことがわかる。

桜川での Peak3 (Ex230nm/Em425nm) の蛍光強度は、河川上流付近で低下する傾向を示した。この傾向は、DOC、D-CODcr と概ね類似していることがわかる。霞ヶ浦掛馬沖の DOC、D-CODcr 濃度は、河川水より高い値を示したが、これは、河川から流入するフルボ酸様物質などのベースに下水放流水と内部生産由来の有機物が積み上げられたためと考えられる。特に、下水放流水の DOC と蛍光強度は河川水より高いことから、下水放流水が

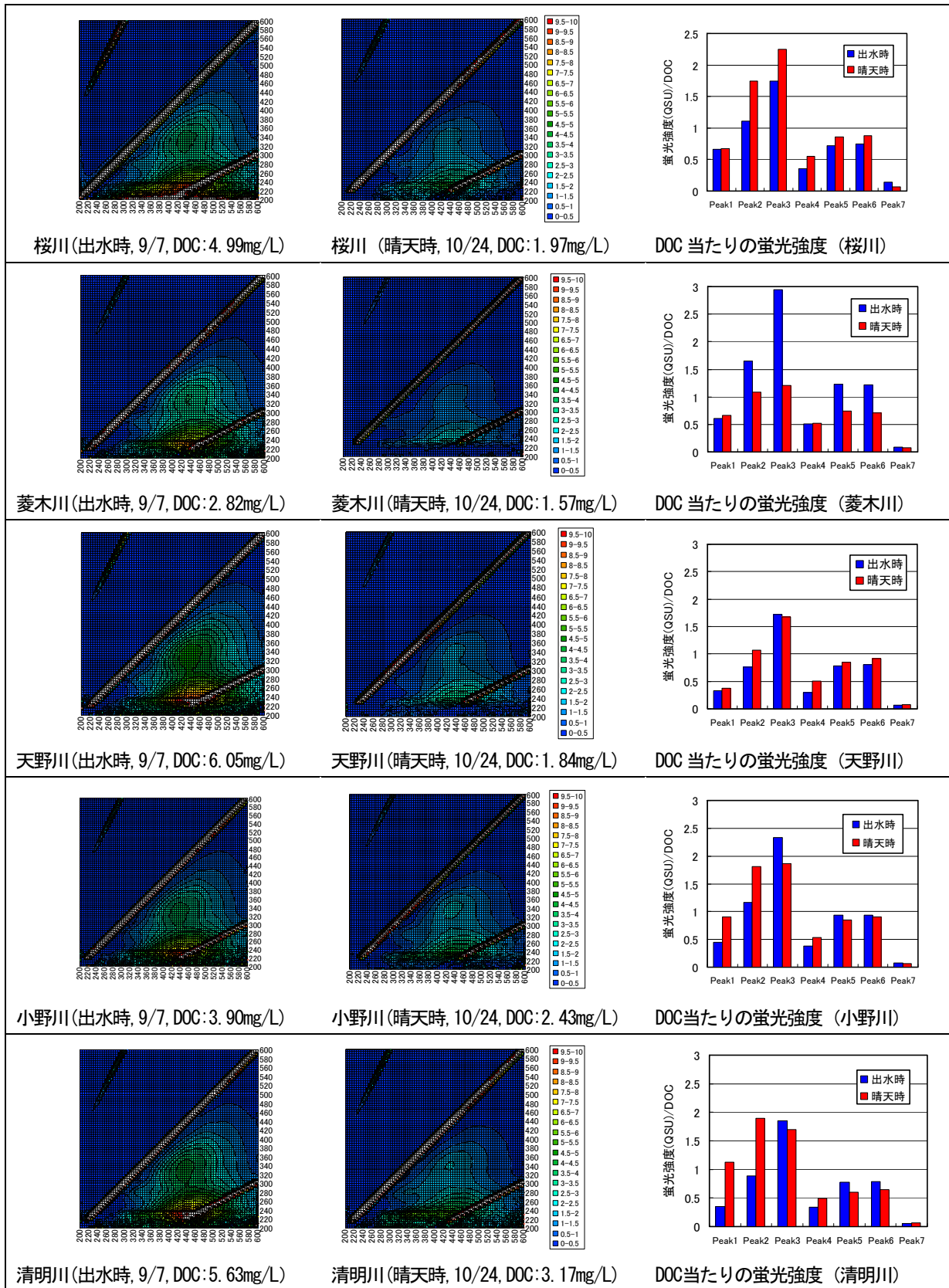


図-16 出水時と晴天時の霞ヶ浦流入河川の3D-EEMsとDOC当たりの蛍光強度
(3D-EEMsの横軸は励起波長、縦軸は蛍光波長、単位はnm)

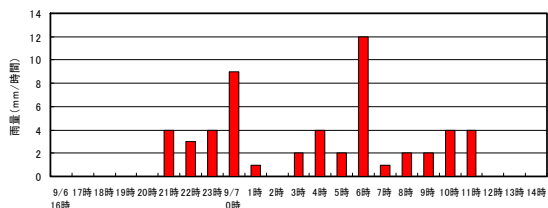


図-17 平成19年9月6日16時から7日14時までの時間降水量（土浦）（アメダスより）

霞ヶ浦水質に与える影響は大きい可能性がある。流入河川や下水放流水の霞ヶ浦水質への寄与率を解明するためには、河川水や下水放流水の負荷量ベースでの解析が重要となる。

平成19年9月7日（出水時）と平成19年10月24日（晴天時）の3D-EEMsを図-16に示す。土浦での9月6日16時から9月7日15時までの時間降水量を図-17に示した。6日から7日の総雨量は59mmであった。7日午後からの降水はなく、採水は7日の午後に行った。図-16より出水時は、全体的に蛍光強度が上昇し、出水時の河川は、霞ヶ浦への有機物負荷は高くなることわかる。出水時のDOCは河川によって異なるが晴天時の1.6～3.3倍高くなっていた。Peak1～7をDOCで規格化すると図-16右図が得られる。図より、出水時に高くなるPeak、出水時と晴天時で変化がないPeak、出水時に低くなるPeakが存在することがわかる。これらのパターンは流域の土地利用や降水強度や採水時間によって変わってくるものと考えられる。DOCで規格化したPeak4、5、6の蛍光強度は、概ね変化しない河川が多かった。

3.2 下水放流水の3D-EEMsの経日変化の結果

暗条件と明条件下での3D-EEMsの変化を図-19、20に示す。図-21、22は、Peak1～7の蛍光強度の経日変化である。明条件では3D-EEMsの変化が顕著にみられ、下水

特有のPeak7（Ex500/Em525）は、2週間以内に消え、Peak3（Ex230/Em425）、5（Ex320/425）、6（Ex345/Em435）は同じ傾向で低下した。Peak3、5、6の60日までのそれぞれの低下率は、約40、55、70%となった。しかし、60日以降は大きく低下することはなかった。明条件の3D-EEMsより、Peak6（Ex345/435）の中心は、短波長側のPeak5（EX320/Em425）付近に蛍光強度を低下しながら移動しているようにも観察される。Peak1（Ex230/Em300）は、保存期間中一端上昇する傾向を示した。なお、明条件では藻類の増殖が観察されており、このPeakは微生物に由来する可能性があると考えられる。Peak2（Ex230/Em340）、4（Ex280/Em340）の蛍光強度は、緩やかな減少傾向を示し、200日までの蛍光強度の低下率は、それぞれ約50、40%であった。

暗条件では、Peak1、2、4は保存期間中一時期（保存期間80～100日間）増加する傾向を示した。増殖した細菌が分解され溶解性のタンパク質様物質が増加した可能性も考えられるが、厳密な条件での再検証が必要と考えられる。Peak3、5、6の強度は、保存期間40日までに30から40%低下したが、それ以降の顕著な低下は

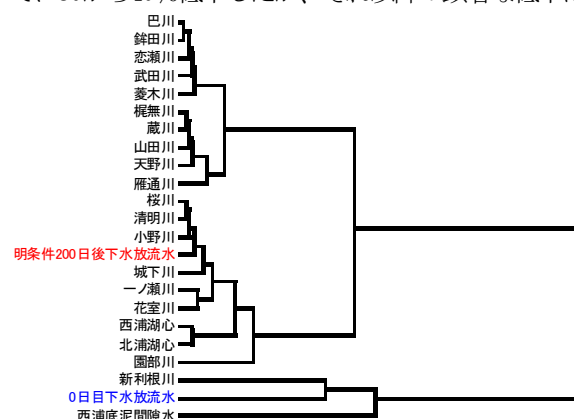


図-18 霞ヶ浦流入河川水、湖水、底泥間隙水、下水放流水、明条件200日後の下水放流水のクラスタ一解析の結果

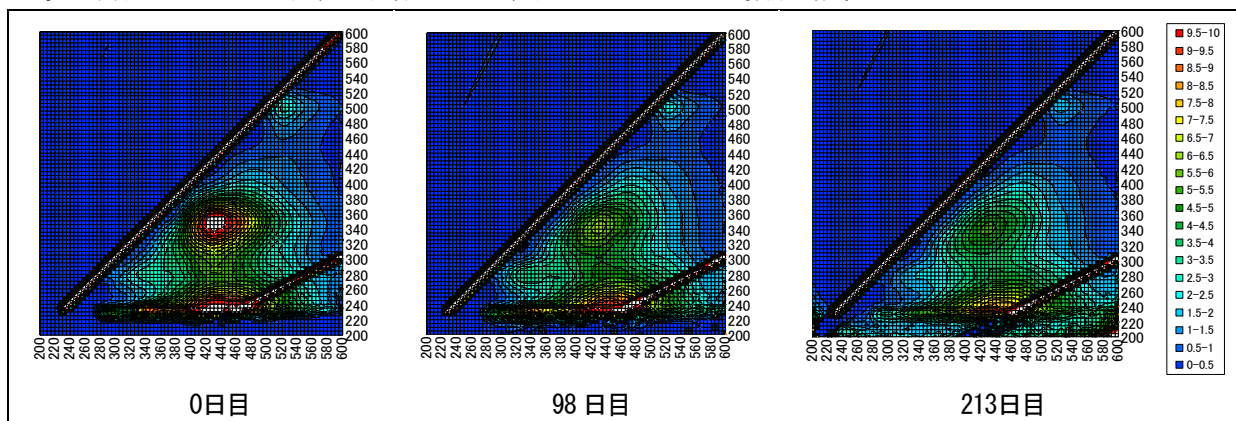


図-19 暗条件下での下水放流水の3D-EEMsの変化(3D-EEMsの縦軸は励起波長、横軸は蛍光波長、単位はnm)

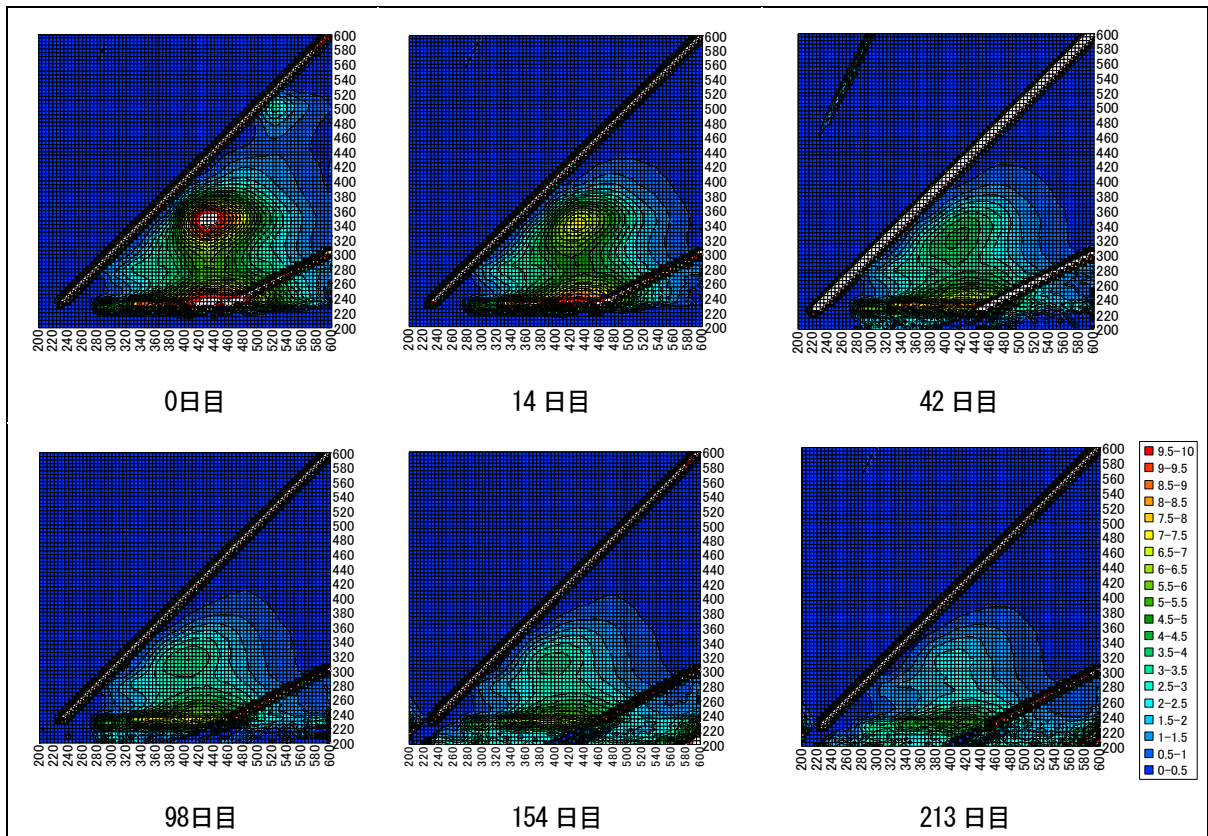


図-20 明条件下での下水放流水の3D-EEMsの変化(3D-EEMsの縦軸は励起波長、横軸は蛍光波長、単位はnm)

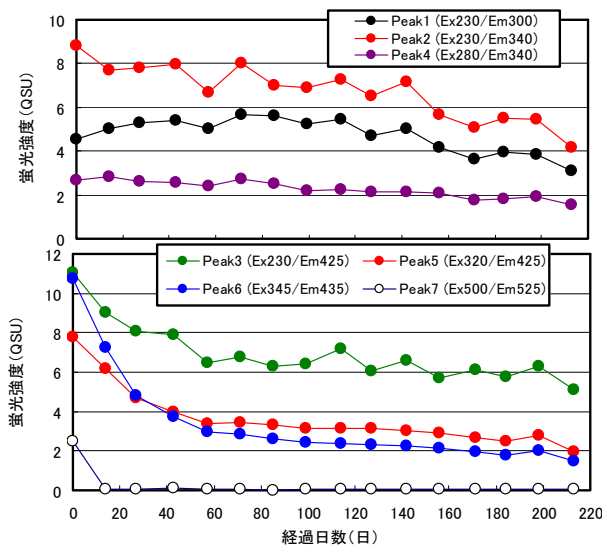


図-21 明条件下での下水放流水のPeak1~6の経日変化

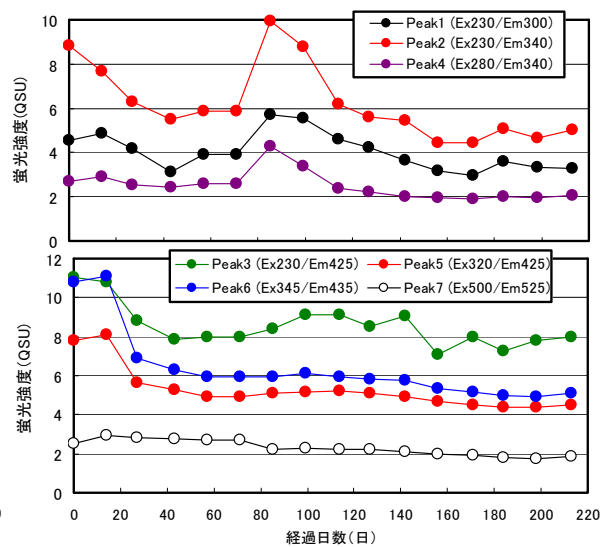


図-22 暗条件下での下水放流水のPeak1~7の経日変化

みられなかった。下水放流水中の有機物は生物処理困難な物質であることから基本的に難生物分解性有機物であると考えられるが、下水放流水の3D-EEMsの各peakの蛍光強度の低下のパターンは異なることがわかった。明条件Peak1, 2, 4は、霞ヶ浦の平均滞留時間と同じ約200日間培養した後も、蛍光強度の低下率は50%以下であり、この有機物は、難分解性である可能性がある。

明条件でより蛍光強度の低下が確認されたが、現時点では、光分解なのか、生物分解なのかは明らかでない。今後、詳細な調査が必要と考えられる。

明条件、約200日後の3D-EEMsの形状は、流入河川水や湖水の3D-EEMsと類似した形状となった。200日後の蛍光強度を用い3.1と同じ条件でクラスター解析した結果(図-18)、200日経過後の下水放流水は、霞ヶ浦

流入河川水や湖水に近いグループに入ることがわかる。この解析では、河川水は、霞ヶ浦流入前の蛍光強度を使っているため、その寄与率については明らかではないが、下水放流水は霞ヶ浦の水質に影響を与えている可能性がある。

6. 霞ヶ浦湖水と琵琶湖水との比較

本研究で得られた霞ヶ浦の3D-EEMsと琵琶湖の3D-EEMsと比較し、湖によって有機物特性が異なるかどうかを解析した。比較試料は、平成18年8月の霞ヶ浦湖心と同月の琵琶湖安曇川沖の表層水とした。図-23は、霞ヶ浦と琵琶湖の3D-EEMs測定から得られたPeak1~7の強度をレーダーチャートで整理したものである。各Peakの蛍光強度は、霞ヶ浦の方で高いことがわかる。このときの霞ヶ浦のDOCは3.35mg/L、琵琶湖は1.70mg/Lであり、霞ヶ浦で約2倍高い値となっていた。有機物組成を比較するため、各Peak強度をDOCで規格化すると図-24が得られる。霞ヶ浦では、Peak3、5、6が高く、琵琶湖では、Peak1が高いことが明らかとなった。

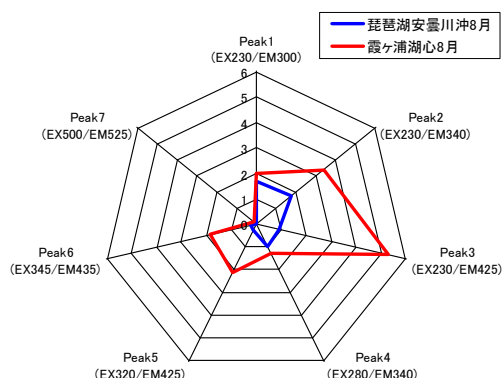


図-23 霞ヶ浦と琵琶湖のPeak1~7の蛍光強度

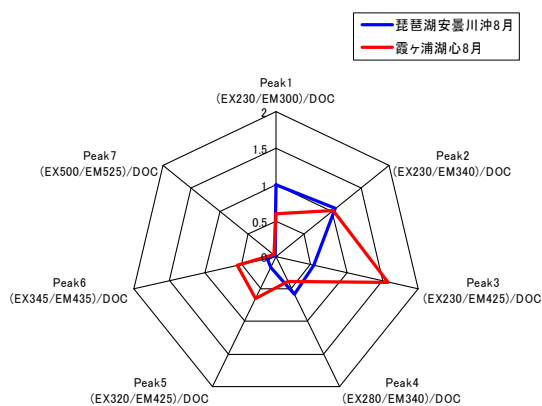


図-24 霞ヶ浦と琵琶湖のPeak1~7のDOC当たりの蛍光強度

7. おわりに

湖水に蓄積する難分解性溶存有機物の由来や湖内での挙動を解明するためには、湖水中の溶存有機物を分類、測定する必要がある。そこで、霞ヶ浦流域を調査対象とし、霞ヶ浦湖水、霞ヶ浦流入河川水、底泥間隙水、下水放流水を試験水とし、3D-EEMsによる溶存有機物の簡易把握への適用性の検討と各試験水の有機物性状把握、さらに、本法による季節変動、河川流下過程、出水時の河川水の有機物特性を把握した。また、下水放流水は、霞ヶ浦湖水質に影響を与えている可能性があることから、下水放流水を霞ヶ浦の平均滞留時間と同じ約200日間、明と暗条件で保存し、その間の3D-EEMs測定を行い、3D-EEMsの経日変化を明らかにした。

本研究で得られた知見は以下のとおりである。

- 3D-EEMs測定により、湖水中の溶存有機物の簡易分類と特性把握は可能であった。今後、3D-EEMs上で現れるピークを反映している物質を追求していく必要がある。
- 3D-EEMsによる分類では、霞ヶ浦湖水と霞ヶ浦流入河川水は類似し、底泥間隙水、下水放流水は異なっていた。
- 霞ヶ浦流域水の3D-EEMsを測定した結果、Ex230nm/Em300nm, Ex230/Em340nm, Ex230nm/Em425nm, Ex280nm/Em320nm, Ex320nm/Em425nm, mEx345nm/Ex435nm, Ex500nm/Em525nmの位置に蛍光ピークが現れることがわかった。
- Ex500nm/Em525nmの蛍光ピークは、下水処理水特有のものであった。このピークは、明条件では2週間以内に消滅した。
- 河川水で観察されたEx230nm/Em425nmのピークは5月と8月に高い値を示した。Ex230nm/Em300nm、は、河川水より霞ヶ浦内で高くなる傾向を示し、この物質は内部生産に由来すると考えられた。
- 桜川の上流から下流の間の3D-EEMsを測定した結果、フルボ酸に由来すると考えられるピークEx230nm/Em425nmが検出された。このピークは桜川上流域でも検出され、下流になるに従い高くなる傾向を示した。
- 出水時の流入河川水は、蛍光強度が増加することがわかった。
- 下水放流水を明条件、26°Cで約200日間保存したときの3D-EEMsは、霞ヶ浦流入河川水や湖心の3D-EEMsと類似していた。
- 下水放流水の明条件での保存実験からEx230nm/Em425nmの蛍光強度は、60日までに約40%

低下したが、それ以降大きく低下しなかった。

- 10) 暗条件では、下水放流水中の蛍光強度は、明条件より低下することはなかった。
- 11) 霞ヶ浦と琵琶湖湖水の3D-EEMsから、DOC当たりの蛍光強度を比較すると、霞ヶ浦では、Ex230nm/Em425nm, Ex320nm/Em425nm, Ex345nm/Ex435nmが高く、琵琶湖では、Ex230nm/Em300nmが高いことが明らかとなった。

参考文献

- 1) 霞ヶ浦環境科学センター, 茨城県水質マップ, 霞ヶ浦, <http://w2.kasumigaura.pref.ibaraki.jp/gmap/suisitu/gmap.html>
- 2) 福島武彦, 中島俊之, 今井章雄, 松重一夫, 尾崎則篤: EEMS による水中様存有機物の特性解析, 水環境学会誌 Vol. 24, No. 10, pp. 686-692, 2001

謝辞

霞ヶ浦の採水は、国土交通省 関東地方整備局 霞ヶ浦河川事務所、琵琶湖の採水は、近畿地方整備局 琵琶湖河川事務所の協力を得て実施されたものである。ここに記して、感謝の意を表す。

Study on origin and behavior of recalcitrant dissolved organic matter

Abstract:

To identify and elucidate origin, quality and behavior of the recalcitrant dissolved organic matter (DOM) in the waters, it is essential to develop methodologies and/or indices for characterization of DOM. In this study, the fluorescence characteristics of DOM in Kasumigaura Lake and their inflowing rivers, were investigated with three dimensions excitation-emission matrix (EEM) fluorescence spectroscopy.

Results in the fiscal year were as follows:

- 1) Major seven peaks at the position of Ex230/Em300 (Peak1), Ex230/Em340 (Peak2), Ex230/Em425 (Peak3), Ex280/Em340 (Peak4), Ex320/Em425 (Peak5), Ex345/Ex435 (Peak6), Ex500/Em525 (Peak7) were found in the EEMs spectra of the Kasumigaura Lake,
- 2) The Peak3 was found in most spectra of river waters. It is considered that Peak3 could be originated from fulvic acid-like organic matters.
- 3) The Peak1 were thought to be affected by the phytoplankton activities. It is indicated that organic matters which appeared at Peak3, Peak5, and Peak6 are supplied from rivers,

Key words: dissolved organic matter, 3D-EEMs, Kasumigaura Lake