

【調査研究】

児島湖の水質改善に向けた難分解性有機物等の実態把握に関する研究（第2報）

Quantitative Estimation of Refractory Organic Matter and Other Substances for Water Quality
Improvement in Lake Kojima (2nd Report)

喜多真帆, 北村雅美, 西村佳恵, 沖拓哉, 坂口浩範

KITA Maho, KITAMURA Masami, NISHIMURA Yoshie, OKI Takuya, SAKAGUCHI Hironori

要 旨

児島湖のCODは環境基準（5 mg/L以下）を達成しておらず、近年改善傾向が横ばいとなっている。その一因として指摘されている難分解性COD及び難分解性有機物について、児島湖内の4地点で実態把握及び発生源の推定等を行った。その結果、難分解性CODの年間平均濃度は4.9 mg/Lであり、難分解性COD比率は平均65 %であった。特に令和5年春期は4地点全体の難分解性CODの濃度範囲が6.7～8.8 mg/Lであり、CODの環境基準値を超過していた。難分解性CODの濃度及び比率は、非かんがい期よりかんがい期が高い傾向にあり、生分解試験後のCOD/TOC比は他湖沼より高い傾向にあった。UV/DOC比からかんがい期は流入河川又は湖内に堆積した土壌由来の溶存有機物（DOM）の影響が大きいと推察された。3DEEMを用いたPARAFAC解析結果から難分解性の有機酸であるフミン質様物質が湖内に存在することが示唆された。

[キーワード：児島湖 難分解性COD 難分解性有機物 UV/DOC比 PARAFAC解析]

[Key words : Lake Kojima Hard-to-degrade COD Hard-to-degrade organic matter
UV/DOC ratio PARAFAC analysis]

1 はじめに

岡山県南に位置する児島湖は、昭和34年（1959年）の完成以来、県下最大の干拓地において水田農業近代化の先導的役割を果たしてきたが、流域の人口増加や産業の活性化などにより水質汚濁が進行した。本県では、「岡山県児島湖環境保全条例」の制定など各種施策の実施と関係者の努力により水質は緩やかに改善傾向にあるものの、平成18年頃からはCODは横ばいとなっており、未だ環境基準（COD 5 mg/L以下等）を達成していない¹⁾。

他の湖沼等では、微生物では分解されにくい「難分解性有機物」の割合の増加が指摘されている^{2)～5)}。一方、児島湖では難分解性有機物に関する知見が乏しいことから、令和4年度から6年度にかけて湖内での難分解性有機物の実態把握を行い、環境基準の未達成要因について推定等を行うこととしており、第1報⁶⁾では生分解試験方法についての検討を行った。本報では児島湖内で実地調査を行った結果を報告する。

2 調査方法

2.1 試料採取

令和4年11月、令和5年2月、5月、8月に図1に示す児島湖内4地点（締切堤防（樋門）（以下「樋門」という。）、

湖心、笹ヶ瀬川河口部及び倉敷川河口部）でポリ容器に直接採取した。

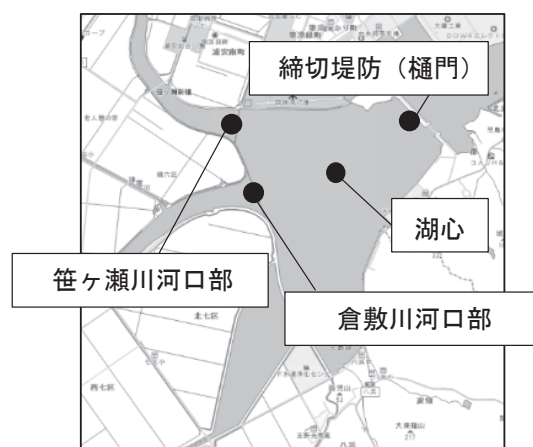


図1 調査地点図

2.2 生分解試験

既報⁶⁾に示したとおり、生分解試験はあらかじめ450℃で4時間加熱処理した5 L広口ガラスビンに採取した各試料2 Lを入れ、アルミホイルでガラスビンの口を完全密封しない程度に覆い、20℃の恒温状態の暗所で100日間200 rpmに設定したマグネチックスターラーを用いて常時かくはんを行った。

2.3 有機物濃度等の測定方法

有機物の指標であるCOD（100℃における過マンガンカリウムによる酸素消費量）、TOC（全有機体炭素）を選定した。CODはJIS K0102 17に、TOCはJIS K0102 22.2に準拠して測定を行った。TOC計は、（株）島津製作所製TOC-Lを使用した。試料採水日を0日目とし、既報⁶⁾のとおり100日後の残存するCODを難分解性COD、100日目までに減少したCODを易分解性CODとした。同様に100日後の残存する有機物を難分解性有機物、100日目までに分解される有機物を易分解性有機物とした。また、あらかじめ450℃で2時間加熱処理したろ紙（Whatman GF/F）でろ過した試料のTOCをDOC（溶存態有機炭素）とし、TOCからDOCを差し引いた値をPOC（懸濁態有機炭素）とした。

2.4 溶存有機物の起源の推定

2.4.1 紫外線吸光度/溶存態有機炭素比（UV/DOC比）

多様な物質の集合体である溶存有機物（DOM）の構成成分の同定はかなり困難であるため、簡易的に構成成分を推測する方法として波長260nmの紫外線吸光度（UV）とDOCの比（UV/DOC比）が用いられる^{7)~9)}。

紫外線吸光度（UV）の分析に当たっては、あらかじめ450℃で2時間加熱処理したガラス繊維ろ紙（Whatman GF/F）でろ過した生分解開始前の試料を用いた。試料採取から数日以内に、ろ液を塩酸でpH2程度に調整し、波長260nmにおける吸光度を分光光度計（島津製作所 UV-1900i）で測定した。

2.4.2 三次元励起・蛍光スペクトル法（3DEEM）を用いたPARAFAC解析

DOMの特性把握に用いられる方法として三次元励起・蛍光スペクトル法（3DEEM）があり、様々な蛍光ピークから特定の挙動を示すピークを分離する手法として多変量解析法の一つであるPARAFAC解析が用いられている^{3), 10)~12)}。

分析は生分解試験開始前の試料を対象とし、あらかじめ450℃で2時間加熱処理したガラス繊維ろ紙（Whatman GF/F）でろ過した。試料採取から数日以内に分光蛍光光度計（日立ハイテクサイエンス、F-7100）で三次元励起・蛍光スペクトルを測定した。試料はセル長1cmの石英セルに入れ、ホトマル電圧450V、スキャン範囲は励起、蛍光共に200~600nm、サンプリング間隔は励起、蛍光共に5nm、走査速度を60,000nm/minの条件で測定した。スペクトル補正はローダミンBを用いて蛍光波長640nmで行った。蛍光強度は10μg/L硫酸キニーネ水溶液の励起波長200nmと蛍光波長200nm

における蛍光強度を基準とし、その相対値とした。PARAFAC解析には多変量解析ソフトウェア3DSpectAlyze1.5.2（株式会社ダイナコム）を使用した。

3 結果及び考察

3.1 易分解性COD、難分解性COD及び難分解性COD比率

図2~5に地点別の易分解性COD、難分解性COD及び0日目のCODに占める難分解性CODの割合（難分解性COD比率）を示す。なお、令和5年8月夏期（以下「R5夏」という。）の湖心は生分解試験後の水量が減少していたため欠測とした。4地点全体における生分解試験後に残存した難分解性CODの濃度範囲は令和4年11月秋期（以下「R4秋」という。）3.4~4.0mg/L、令和5年2月冬期（以下「R5冬」という。）3.4~4.1mg/L、令和5年5月春期（以下「R5春」という。）6.7~8.8mg/L、R5夏4.4~4.9mg/Lであり、各時期とも地点間の差異は少なかった。時期別では全地点でR4秋及びR5冬に比べてR5春及びR5夏に難分解性CODの濃度が高い傾向にあり、特にR5春は全地点で難分解性CODの濃度が環境基準を超過していた。難分解性COD比率の範囲は、R4秋51~59%、R5冬44~82%、R5春71~93%、R5夏55~64%であり、R4秋とR5夏で変動幅が少なく、R5冬においては樋門で82%、倉敷川河口部で44%であり地点による差異が大きかった。児島湖流域は稲作地帯であり、毎年6月1日から9月30日がかんがい期¹⁾とされているが、幅広く考え、R5春及びR5夏をかんがい期、R4秋及びR5冬を非かんがい期と捉えると、湖内4地点において非かんがい期よりかんがい期の方が難分解性CODの濃度及び難分解性COD比率が高い傾向にあった。また、全地点の年間平均は易分解性CODの濃度2.5mg/L、難分解性CODの濃度4.9mg/L、難分解性COD比率65%であり、環境基準値に近い濃度の難分解性CODが湖内に存在していることが示唆された。

3.2 生分解試験前後のCOD/TOC比

水中に存在する有機物の特性を把握する手法として、COD/TOC比により水塊の性質を推測する試みがある^{13), 14)}。図6に生分解試験前後のCOD/TOC比を示す。生分解試験前（0日目）のCOD/TOC比と生分解試験後（100日目）のCOD/TOC比は1.6~2.5であり、生分解試験前のCOD/TOCの全地点の年間平均値は1.99、生分解試験後のCOD/TOC比は1.98であり、生分解試験の前後で水塊の性質に変化はなかった。生分解試験後のCOD/

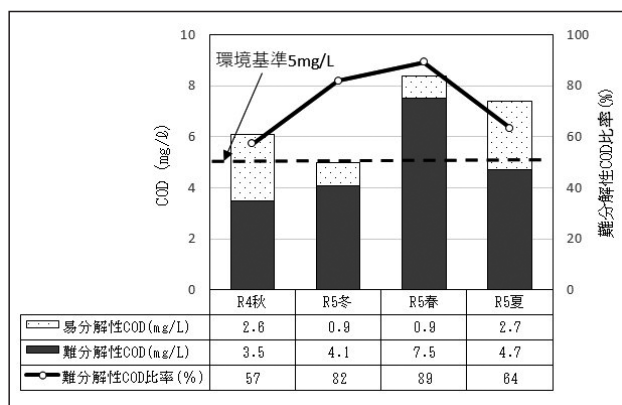


図2 難分解性COD (樋門)

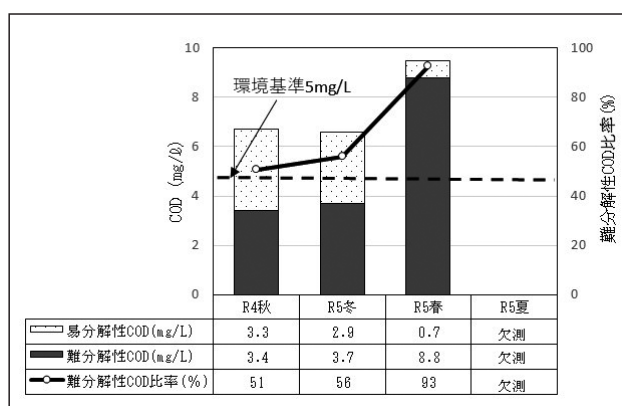


図3 難分解性COD (湖心)

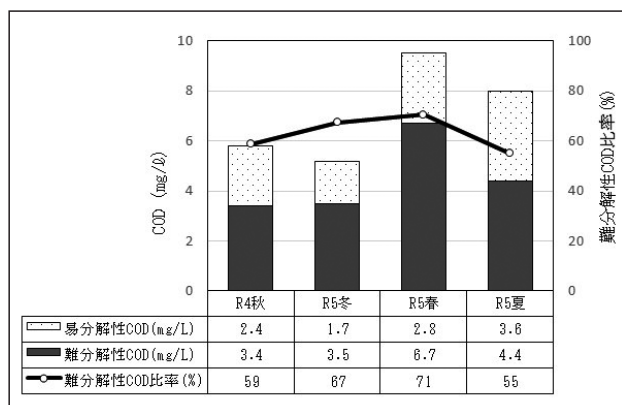


図4 難分解性COD (笹ヶ瀬川河口部)

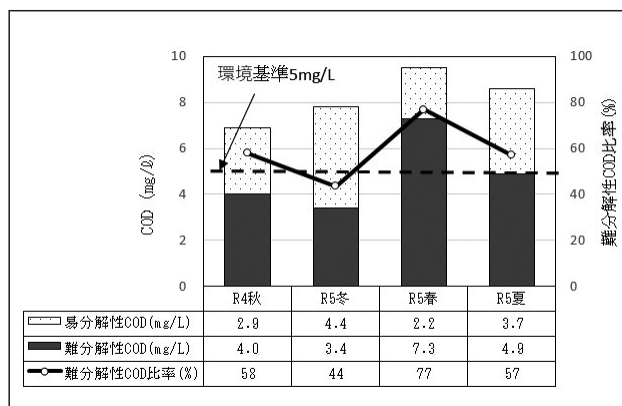


図5 難分解性COD (倉敷川河口部)

TOC比は琵琶湖で1.62¹³⁾、八郎潟で1.72¹⁴⁾との報告がある。また、生分解試験後のCOD/TOC比は発生源に応じ1.00~1.81¹³⁾との報告があり、児島湖は比較的高めの傾向にあると考えられた。また、生分解試験前のCOD/TOC比と比した生分解試験後のCOD/TOC比は、R5冬は地点により異なるが、R4秋、R5夏は全地点で減少し、R5春は全地点で増加し、有機物の分解性に違いが見られ、時期により水塊の性質が異なることが示唆された。

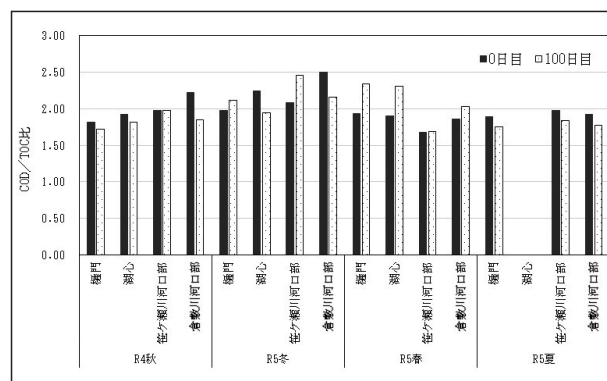


図6 生分解試験前後のCOD/TOC比

3.3 溶存有機物の起源の推定

図7に生分解試験前のDOC濃度とDOC濃度を示す。各地点で大きな差異はなく、全体平均としてDOC/TOC比率が78%であった。また、難分解性DOMは分子サイズ数千ダルトン(Da)以下の低分子で構成されていると考えられており、琵琶湖南湖のDOMは約12万Daの高分子画分と約2,000 Daの低分子画分で構成されているとの報告がある¹⁵⁾。これらのことから、DOMに注目し、発生源の推定を行った。

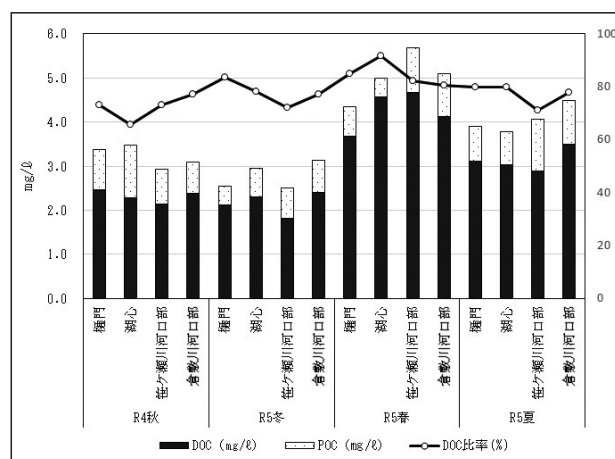


図7 生分解試験前のDOC濃度とDOC濃度

(1) 紫外線吸光度/溶存態有機炭素比 (UV/DOC比)

波長260nmの紫外線吸光度(UV)とDOCの比(UV/DOC比)は水塊によって値が異なり、DOMの起源の推

定に用いられる^{7)~9)}。土壌由来のDOMのUV/DOC比は23~58 (mabs/cm) / (mg/L) ,内部生産由来のUV/DOC比は12 (mabs/cm) / (mg/L) ,生活雑排水や下水処理場由来のUV/DOC比は10~17 (mabs/cm) / (mg/L) と報告されている^{7)~9)}。

図8に地点別の生分解試験前のUV/DOC比を示す。年間を通じて地点ごとの差異は小さかった。表1にUV/DOC比を示す。R4秋及びR5冬19.9~21.9 (mabs/cm) / (mg/L) と比べR5春及びR5夏は29.8~40.3 (mabs/cm) / (mg/L) と高く、R5春及びR5夏に土壌由来のDOMの影響が強かった。児島湖の全体平均は27.8 (mabs/cm) / (mg/L) であり、琵琶湖11.9 (mabs/cm) / (mg/L)⁸⁾ や霞ヶ浦18.2 (mabs/cm) / (mg/L)⁸⁾ と比べて高く、諫早湾干拓調整池36.0 (mabs/cm) / (mg/L)³⁾ と比べて低かった。児島湖の滞留日数は約11.5日¹⁶⁾ であり、琵琶湖(5.5年)¹⁷⁾ や霞ヶ浦(200日)¹⁵⁾ と比べて短く、諫早湾干拓調整池(32.5日)³⁾ に比較的近いため、諫早湾干拓調整池と同様に流入河川等からの土壌由来のDOMや湖内に堆積した土壌由来のDOMの影響が大きいと考えられた。また、植物プランクトン由来のPOCがより細かいDOCになるには生分解試験開始から20日程度かかるという報告¹⁸⁾ から、滞留日数の短い児島湖では内部生産由来のDOMの影響が小さかったのではないかと考えられた。

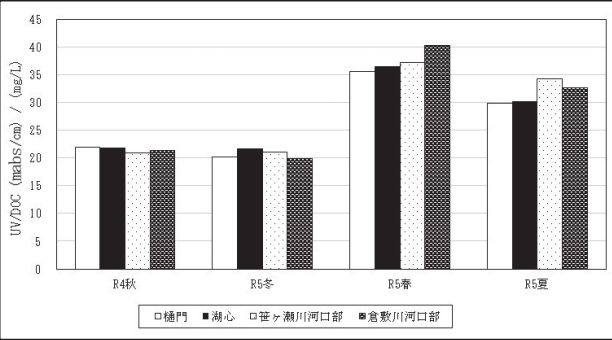


図8 UV/DOC比 (地点別)

表1 UV/DOC比

	R4秋	R5冬	R5春	R5夏
樋門	21.9	20.2	35.6	29.8
湖心	21.8	21.7	36.5	30.1
笹ヶ瀬川河口部	20.9	21.0	37.2	34.3
倉敷川河口部	21.3	19.9	40.3	32.6
全体平均	21.5	20.7	37.4	31.7

単位 (mabs/cm) / (mg/L)

(2)三次元励起・蛍光スペクトル法(3DEEM)を用いた
PARAFAC解析

表2に励起、蛍光波長のピーク位置とそれぞれのピー

クに由来する物質の一例¹¹⁾を示す。本報では難分解性COD比率の高かったR5春の各地点の結果を図9~12に示す。図9~12に共通してEx250 nm/Em435 nm付近の蛍光強度が強くフミン質様物質と考えられた(Component1)。フミン物質は難分解性で疎水性の有機酸であり、土壌有機物、陸上・水生植物、プランクトン等に由来するとされており、天然水中のDOMの30~80%とされている⁷⁾。また、図9~12に共通してEx230 nm/Em345 nm付近で蛍光強度が強くたんぱく質様物質と考えられた(Component2)。全地点で強度に大きな差異がなく同じ傾向の水塊であると推察された。これは、児島湖の滞留日数が短いため、大きな差異が生じにくいことが一因であると考えられた。

表2 3DEEMピーク位置と由来物質

励起波長 (Ex, nm)	蛍光波長 (Em, nm)	由来物質
225	295	タンパク質様
230	345	タンパク質様
250	435	フミン質様
270	350	タンパク質様
320	390	海洋性フミン質様
335	435	フミン質様
495	515	下水処理水

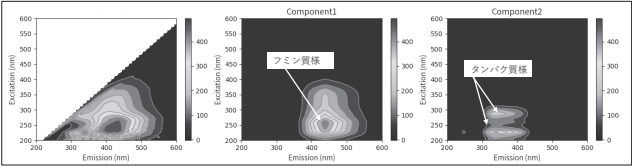


図9 PARAFAC解析結果 (R5春,樋門)

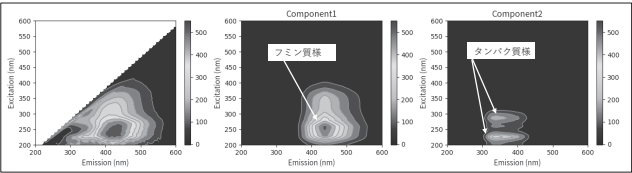


図10 PARAFAC解析結果 (R5春,湖心)

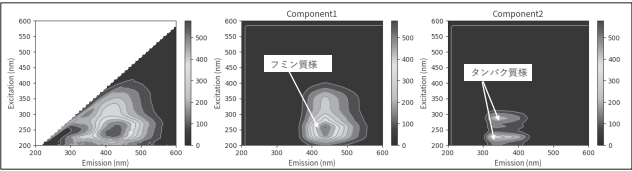


図11 PARAFAC解析結果 (R5春,笹ヶ瀬川河口部)

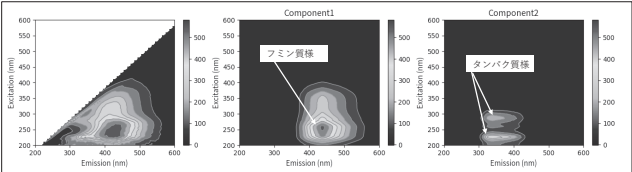


図12 PARAFAC解析結果 (R5春,倉敷川河口部)

4 まとめ

- (1) 児島湖の湖内4地点において非かんがい期よりかんがい期の難分解性CODの濃度及び難分解性COD比率が高い傾向にあった。
 - (2) 難分解性CODの平均濃度は4.9 mg/Lであり、難分解性COD比率は平均65 %であった。特にR5春は4地点全体の難分解性CODの濃度範囲が6.7～8.8mg と最も高く、CODの環境基準値を超えていた。
 - (3) 生分解試験後のCOD/TOC比は琵琶湖や八郎潟より高い傾向にあった。生分解試験後のCOD/TOC比は生分解試験前と比較して、R4秋及びR5夏は減少した一方で、R5春は増加しており、時期により水塊の性質が異なることが示唆された。
 - (4) 全時期を通じて地点ごとのUV/DOC比の差異は小さかった。R5春及びR5夏に流入河川及び湖内に堆積した土壌由来のDOMの影響が強かったと推察された。児島湖は他の湖沼に比べ滞留時間が短いため内部生産由来のDOMの影響に比べ流入河川及び湖内に堆積した土壌由来の影響が強いと考えられた。
 - (5) R5春の水塊について行った3DEEMを用いたPARAFAC解析では、全地点から難分解性の有機酸であるフミン質様のピークが観察された。
- 今回の調査では児島湖内の地点別及び時期別の実態等を大まかに把握することができた。しかし調査期間が1年と短いことから、今後も継続して児島湖における難分解性有機物等を調査し、知見の集積を進めていくこととしている。

文 献

- 1) 岡山県：児島湖ハンドブック，（令和6年3月），2024
- 2) 霞ヶ浦環境科学センター：有機炭素の挙動の解明に関する研究 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報，10，44，2014
- 3) 陣野宏宙，浦 伸孝，桑岡莉帆，橋本京太郎，植野康成：諫早湾干拓調整池等における有機物特性に関する研究，水環境学会誌，42(4)，177-184，2019
- 4) 岡本高弘，佐藤祐一，早川和秀，古角恵美：難分解性有機物を含めた有機物による琵琶湖の水質汚濁メカニズムについて，滋賀県琵琶湖環境科学研究センター研究報告書，5，25-35，2009
- 5) （公財）琵琶湖・淀川水質保全機構 琵琶湖・淀川水質浄化研究所：琵琶湖・淀川流域の難分解性有機物に関する調査・分析の手引書（案）＜概要版＞，（平成28年12月），2016

- 6) 喜多真帆，北村雅美，沖 拓哉，林ひかる，坂口浩範：児島湖の水質改善に向けた難分解性有機物等の実態把握に関する研究（第1報），岡山県環境保健センター年報 47，15-18，2023
- 7) 環境省国立環境研究所：湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究（特別研究）平成9～11年度，国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001，2001
- 8) 福島武彦，今井章雄，松重 一夫，井上隆信，小澤秀明：湖水溶存有機物の紫外部吸光度：DOC比の特性とその水質管理への利用，水環境学会誌，20，397 - 403，1997
- 9) 安田能生弘，古澤佑一，川畑陵介，牧野雅英，亀井とし，谷村睦美：河北潟における難分解性有機物に関する実態調査（最終報），石川県保健環境センター研究報告書，52，1 - 6，2015
- 9) 安田能生弘，古澤佑一，川畑陵介，牧野雅英，亀井とし，谷村睦美：河北潟における難分解性有機物に関する実態調査（最終報），石川県保健環境センター研究報告書，52，1 - 6，2015
- 10) 鈴木 稔，北村友一，日下部武敏：難分解性溶存有機物の由来と水域挙動に関する研究，土木研究所成果報告書，12，2007
- 11) 福島武彦，中島俊之，今井章雄，松重一夫，尾崎則篤：EEMSによる水中溶存有機物の特性解析，水環境学会誌，24(10)，686-692，2001
- 12) 杉山祐子：琵琶湖に溶存する難分解性溶存有機物の蛍光スペクトル解析および超高分解能質量分析による特性把握と起源の推定，平成23年度水質保全研究助成 成果報告書，2011
- 13) 佐藤祐一，岡本高弘，早川和秀，大久保卓也，小松英司：琵琶湖における難分解性有機物の起源：発生源における生分解試験とボックスモデルによる推計，水環境学会誌，39巻1号 p.17-28，2016
- 14) 金 主鉉：難分解性有機物による八郎湖の水質汚濁メカニズム，八郎湖流域管理研究，第3号，pp.7-16，2014
- 15) 霜島孝一，今井章雄：全有機炭素検出サイズ排除クロマトグラフによる 水中の溶存有機物の分子サイズ分布評価，地球環境，Vol.25 No.1&2，23-30，2020
- 16) 岡山県：令和5年度指定湖沼汚濁負荷量削減状況調査報告書，（令和6年2月），2024
- 17) 環境省：コラム 指定湖沼の位置・緒元・水質，平

成14年度公共用水域測定結果，表6，図3，(平成15年12月)，2003

- 18) 古田世子，藤原直樹，池谷仁里，岡本高弘，馬場大哉，岸本直之，池田将平，一瀬 諭，今井章雄：琵琶湖に棲息する緑藻 *Staurostrum arcticon* (Desmidiaceae) の生分解特性に関する研究，水環境学会誌，37(3)，103-109，2014