

### 琵琶湖における難分解性有機物の研究展開

早川和秀  
滋賀県琵琶湖環境科学センター

2017.3.22 琵琶湖淀川水質保全機構 調査研究成果報告会

### 【政策課題】「陸域でのCOD負荷削減が進んでいるにもかかわらず、環境基準のCODが上昇し、改善しない。」

BOD濃度の低下(クロロフィルaも低下)  
↑  
琵琶湖のCODが上昇  
↓  
質的变化、難分解性有機物の存在?

データ：国土交通省琵琶湖地方官報琵琶湖環境科学センター、水産部統計、滋賀県琵琶湖環境科学センター  
クロロフィルa濃度の経年変動(表層平均値)

### 有機物指標のイメージ

有機物全体≡有機炭素濃度 TOC

過マンガン酸カリウムの酸化分解により決定

5日間での微生物試験により決定

難分解性有機物  
微生物に分解されにくい

フミン物質(腐植物質)  
・フルボ酸  
・フミン酸

非イオン性樹脂への吸着性による分画

COD

BOD

易分解性有機物  
微生物に分解されやすい

### 霞ヶ浦の報告 環境儀(2004) 国環研報告より

#### COD増加は難分解性有機物の影響

図2 溶存有機物分画手法の概略図

サンプルろ過水 湖水、河川水、流域水等

生分解試験  
・100日間  
・20℃  
・暗所

樹脂吸着分画手法  
・フミン物質(疎水性酸)  
・疎水性中性物質  
・還生素質  
・親水性酸  
・親水性中性物質

溶存有機物の特性評価  
DOC分画分布、紫外吸収光度特性、分子量分布等

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

DOC [mgC/L]

● 溶存有機物  
○ 難分解性溶存有機物  
▲ 疎水性酸  
△ 疎水性中性物質  
◇ 難分解性親水性酸  
▽ フミン物質  
□ 難分解性フミン物質

難分解性溶存有機物の蓄積

### 樹脂(DAX-8)分画法による琵琶湖の溶存有機物分析

今井・福島・松重・井上・石橋 今井ら(1998) Jpn. J. Limnol.

Fig. 4. Dissolved organic carbon (DOC) fractionation of water samples from Lake Biwa. DOC fractions are as follows: aquatic humic substances, AHS; hydrophobic bases, HoB; hydrophobic neutrals, HoN; hydrophilic acids, HIA; hydrophilic bases, HIB; and hydrophilic neutrals, HiN. Bars represent ±1 standard deviation.

### 難分解性有機物の問題点

- COD環境基準の達成の困難
- 流域の有機汚濁発生源対策の評価困難および有効性の再検討
- 重金属や農薬等の有害化学物質の水中での能動化
- 水道水源での浄水塩素処理で生成される発がん性物質トリハロメタン等の健康リスクの増大
- 湖沼生態系への影響
  - 有機態化による栄養塩(リン、窒素)利用の制限
  - 錯体形成によるリン、鉄等の利用性の変化
  - 有色有機物の増大による光環境の変化
  - 直接および間接的な毒性懸念

### 琵琶湖での難分解性有機物研究の取組

- 溶存有機物の成分分析
- 難分解性有機物の収支
- 難分解性有機物の生物影響評価
- COD増加問題に対する整理

### 3次元蛍光による湖水溶存有機物のキャラクタリゼーション

三次元蛍光分析 (EEM)

タンパク質様蛍光 (peak-T)  
フミン物質様蛍光 (peak-M, C, A)

Mostofa et al. 2005, Yoshioka et al. 2007, Sugiyama et al. 2005  
Hayakawa & Sugiyama 2008, Thottathil et al. 2013, Hayakawa et al. 2016

DOC

Humic-like DOM

Seasonal changes in humic-like dissolved organic matter fluorescence (FDOM<sub>M</sub>) during the study period  
Thottathil et al. (2013) Limnol. Oceanogr.

### 超高分解質量分析

FT-ICR-MS (産総研)

図. 琵琶湖北湖水深25 m 試料保持時間1.8分における質量スペクトル

5-Methylcyanidin 3-glucoside      Malvidin-3-galactoside

親水性画分から同定されたアントシアニン系色素類

杉山裕子氏(岡山理大) 提供

### 難分解性有機物の調査 (滋賀県琵琶湖環境科学研究センター)

生分解試験により、残渣を難分解性有機物と定義する

北湖水の長期生分解の経時変化

- 【結果】
- ○100日で一定
- ⇒琵琶湖における難分解性有機物を100日生分解後に残存する有機物とする。

### 琵琶湖における溶存態難分解性有機物の起源に関する一考察 ボックスモデル

佐藤ら 水環境学会誌 2016

北湖      南湖

河川流入   降水   蒸発   河川流入   降水   蒸発

表水層      一次生産      移流      一次生産      流出

深水層      沈降・沈殿

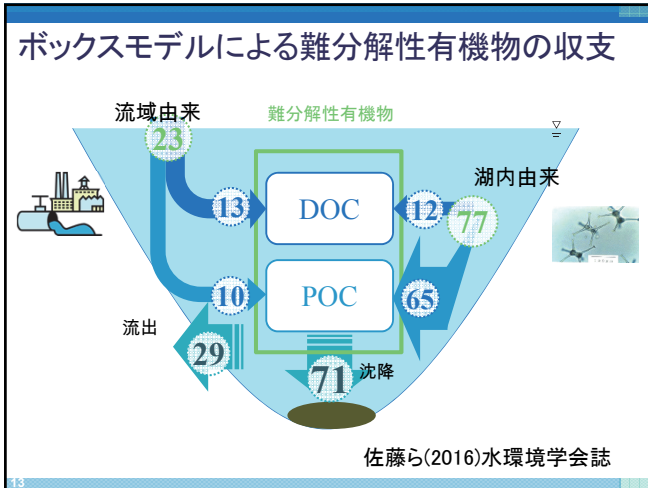
入カデータ

- 流入負荷量: 発生源ごとに原単位法や実績により推定
- 降水量・水質: 観測値
- 蒸発量: 気温や風速等から計算
- 停滞期の期間: 過去の観測から設定 (表水層の厚さは30mに設定)

前提条件

- 難分解性有機物は変質しない
- 一次生産された有機物の動プラ・魚類等による捕食や分解等は考慮しない
- 湖底からの溶出は考慮しない
- 沈降・沈殿はRPOCのみ生じる

RPOC: 難分解性懸濁態有機物  
RDOC: 難分解性溶存態有機物  
※Rは難分解性 (Refractory) を示す



### バイオアッセイ(生態影響試験)

人間または生態系の安全性を評価するための一つの生物試験方法として実施

- 藻類生長阻害試験
- ミジンコ急性遊泳阻害試験
- ミジンコ繁殖阻害試験
- 魚類急性毒性試験

琵琶湖水中の難分解性有機物の代表として、フルボ酸を使用

神戸大 藤根氏提供

現状の琵琶湖のフルボ酸 (=難分解性有機物) の濃度では、上記試験では毒性があると認められなかった。

早川ら(2015) 水処理生物学会誌

### フミン物質が藻類に及ぼす影響

表 溶存腐植物質が藻類に与える影響に関する既往の研究

物質	藻類種類	生長促進	生長阻害
フルボ酸	藍藻 <i>Microcystis aeruginosa</i>		鉄とフミン物質の錯形成による鉄供給の制限、今井ら(1999)
フミン酸	ラフィド藻 <i>Chattonella antiqua</i>	6 μg/Lを最大に増殖効果→鉄利用を促進、フルボ酸は増殖促進の効果無し、福崎ら(2011)	

フミン酸は緑藻、藍藻の生長を抑制し、銅(II)の毒性発現を抑制する(10mg/Lで30%に低下→増殖を促進し、透過性を高める)(2009)

### 琵琶湖のCOD増加の問題点の整理

- 琵琶湖のCOD環境基準が未達成であること → その解釈が課題
- CODの高止まりは有機物の質的な変化であり、湖内由来の有機物が関与している可能性。難分解性有機物の生物急性毒性は認められなかった
- 陸域での汚濁負荷削減対策において、CODは一定の役割を果たしてきた。しかし、CODの低減で、基準値の設定、測定精度など問題が顕在化した
- 琵琶湖の利水で、上水道における臭異、pHの他には、目立った障害はないが、生態系の異変が課題となっている

水質の総合指標としてのCOD 1 ppmを目指す先に、理想とする湖沼の姿は見えない。

### CODによる湖沼管理の限界

CODの増加 → 植物プランクトン由来の可能性

流域負荷、富栄養化をともなわない有機物の質の変化

COD環境基準 → 水質をよくなる目的  
それによって魚介類も戻ってくるはずだった...

しかし近年、アユの餌不足の報告(滋賀 水試)

CODの管理体系では生態系保全につながらない

### 新たな水質管理の枠組みの必要性

従来の考え方: 流入負荷を減らして湖内の水質を改善したい

これからの考え方: 魚類等につながる物質循環を円滑にする

栄養塩濃度は減少【水質保全】したが、魚類等の生産量も減少? 良好な水質と魚類等資源量の改善の両立を図る【生態系保全】



**新たな研究プロジェクト 5-1607**  
**琵琶湖における有機物収支の把握に関する研究**

環境省  
Ministry of the Environment  
環境研究総合推進費

平成28~30年度

**5-1607 琵琶湖における有機物収支の把握に関する研究概要**

琵琶湖では水質は改善しつつあるが、広域生物圏の回復には至っていない。湖内の環境のためには食物網の健全な成り立ちや湖内の有機物収支の把握、生態系に必要とする有機物の供給の把握が重要である。本研究は、一次生産、難分解性有機物フラットの生産や物質収支に関する知識を基に、有機物収支と湖内の物質収支を把握するための研究を進め、湖内生態系の健全な成り立ちを明らかにする。

① 水質環境と湖内生産量の関係の把握、湖内生産量の推定  
 ② 植物プランクトンの一次生産量の推定と環境因子との関係  
 ③ 植物プランクトンの生産量と環境因子との関係の把握

行政への提言  
湖沼計画の改訂  
生態系モデルの改良

施策への反映  
湖沼の生態系物質循環の把握と維持  
湖沼の環境と適行管理  
生態系と水質のバランスのとれた水質管理

琵琶湖の物質収支の把握

**琵琶湖・淀川流域の流下に伴う難分解性有機窒素成分の変化に関する研究**

大阪府立環境農林水産総合研究所 主任研究員 相子 伸之

大阪湾では、水中に微生物に分解されにくく、生態系での物質循環に利用されにくい**難分解性有機窒素**が含まれる

難利用性PON  
難利用性DON  
利用性DIN

難利用性有機窒素  
↓  
利用性窒素

生分解後

地点	PON	DON	DIN
琵琶湖	0.8	0.2	0.1
唐橋	0.6	0.1	0.1
枚方大橋	0.4	0.1	0.1
伝法大橋	0.3	0.1	0.1

**COD増加・難分解性有機物の課題**

**難分解性有機物の影響評価**      **新たな水質管理**

- 生物への間接的な影響？  
錯体反応  
細胞レベルでの影響  
(免疫学的変化など)
- 微生物に利用されにくい有機物の弊害  
海域における窒素利用の弊害
- COD公害規制型の管理から有機炭素フロー等による環境保全型の管理へ
- 生活基準項目の見直し  
利水基準値の見直し  
情報共有と統合的流域管理

**御静聴ありがとうございました**

**琵琶湖環境科学センター調査船 びわかぜ**      **LBER**

謝辞  
本研究の一部は、環境省環境総合研究推進費5-1607の補助を受けて行われた。