

福井県の湖沼における有機物の 新たな指標による評価と浄化に関する研究（第2報） —三方湖に流入する有機物の特性評価—

保月勇志・桑野暁・大久保香澄・三田村啓太・上嶋明子・松永浩美・熊谷宏之

Characterization of Dissolved Organic Matter in Lake Mikata

Takeshi HOZUKI, Satoru KUWANO, Kasumi OKUBO, Keita MITAMURA,
Akiko UEJIMA, Hiromi MATSUNAGA, Hiroyuki KUMAGAI

1. はじめに

三方五湖では、1970年代の調査開始以降、有機汚濁指標である化学的酸素要求量（COD）が環境基準を超過している。その主な原因としては、湖内での一次生産や生物利用能の低い腐植物質の流入が考えられる。腐植物質の流入は、2000年に供用開始した下水道の排水や、流域に広がる水田等からの農業排水の影響が懸念されるが、昨年度の調査において、下水処理水の湖沼への影響が僅かであることが確認され、田畑の影響が大きいことが示唆された。今回、三方湖流域の水田における代掻き後の排水（以下、農業濁水）を対象に、負荷量を推計するとともに、有機物の特性を評価した。有機物の特性は、有機態炭素、窒素、リンの比（C/N/P）および有機物中の芳香族性を評価する単位溶存有機物量あたりの吸光度（SUVA：Specific ultraviolet absorbance）を用いて評価し、腐植物質の動態を考察した。また、腐植物質と溶存鉄の関係についても考察した。さらに、農業濁水に対しては、光酸化分解装置を利用した有機物の分解試験を行った。

2. 方法

2.1 調査水域の概要

鱒川

鱒川は、三方湖最大の流入河川である。流域には、水田、畑、森林、住居、下水処理場等があり、特に水田は面積約7km²と広域を占める。三方湖へ流入する下流域の試料は、河口から1.1kmの地点の上口橋で採水し（以下、鱒川下流）、上流域の試料は、支流である串子川上流の森林流出水を採水した（以下、鱒川上流）。

三方湖

面積3.56km²、平均水深1.3mの非常に浅い湖である。南東部に鱒川が流入し、下流に水月湖が接続している。流入河川の影響を受けやすく、COD、全窒素、全リンが環境基準を超過している。潮汐の影響で塩分が流入し、淡水～汽水の性質を示す。試料は、鱒川の影響を受けやすい東部で採水した。また、下層は、水深約1mで採水した。

水月湖

面積4.16km²、最大水深34mの深い湖である。強固な塩分躍層を形成している部分循環湖であり、下層は常に嫌気状態である。三方湖および菅湖と接し、下流に浦見川を介して久々子湖と接続する。試料は、南部で採水した。また、下層は、水深約5mで採水した。

久々子湖

面積1.4km²、平均水深1.8mの浅い汽水湖である。上流は水月湖に接続し、下流は早瀬川を通じて日本海（若狭湾）に接続する。浅い湖であるが、塩分躍層を形成しやすい。試料は、南部で採水した。また、下層は水深約1.5mで採水した。

水田

鱒川の中流域の水田を調査対象とした。鱒川河口から約3km上流地点に位置する。一農業者が管理する水田3か所の本代掻き後3～4日経過した後に排水したものを採水した。

なお、対象とした地域では、湖への濁水流入防止のため、代掻き後に落水までの期間を設けること、また肥料や農薬の流出を抑えるために側条施肥を推奨しており、当該水田はこれに則って管理されている。

2.2 調査日と調査地点

2.2.1 農業濁水の負荷量調査

代掻き期

調査日：2019年5月13日

調査地点：水田、鱒川上流、鱒川下流（図1）

休耕期

調査日：2020年1月14日

調査地点：鱒川上流、鱒川下流（図1）

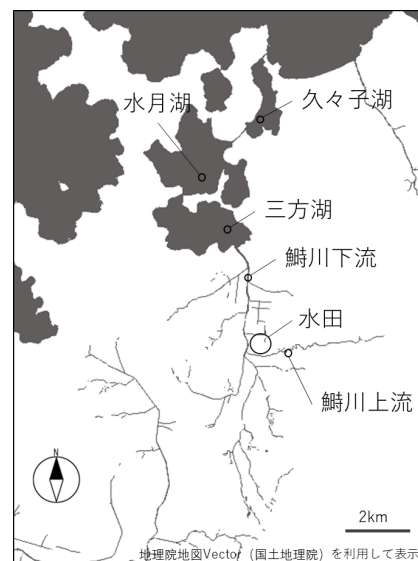


図1 調査地点

2. 2. 2 湖沼調査

調査日：2018年4月17日、6月4日、8月3日、10月18日、12月6日、2019年2月8日、4月5日、6月13日、8月2日、10月11日、12月13日、2020年2月7日

調査地点：鰯川下流、三方湖、水月湖、久々子湖（図1）

2. 3 分析方法

試料は、次の方法により試験した。また、溶存態は、保持粒子径 $0.6\mu\text{m}$ のガラスフィルター（アドバンテック社製 GS-25）によりろ過した後、ろ液を試験に供した。

2. 3. 1 全有機炭素（TOC）

TOC 測定は、JIS K 0102 22.2(2016)に基づき、燃焼酸化－赤外線式 TOC 自動計測法を用いた。TOC 計は、(株)島津製作所製 TOC-VCSH を使用した。

2. 3. 2 COD、BOD、全窒素（TN）、全リン（TP）、亜硝酸態窒素（ $\text{NO}_2\text{-N}$ ）、硝酸態窒素（ $\text{NO}_3\text{-N}$ ）、アンモニア態窒素（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）、磷酸態リン（ $\text{PO}_4\text{-P}$ ）、pH、溶存酸素（DO）

昭和46年環境庁告示第59号に基づく方法により測定した。TN、TP、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{PO}_4\text{-P}$ は、連続流れ分析方法（ビーエルテック社製 QuAAatro39）により測定した。

2. 3. 3 吸光度

溶存態を日本分光(株)製 紫外可視近赤外分光光度計 V-760 により測定した。220nm、254nm、390nm の固定波長を測定した。

2. 3. 4 クロロフィル

湖沼環境調査指針 9.5.12.1 に基づき測定した。

2. 3. 5 鉄

上水試験方法に基づき、ICP 質量分析装置（Agilent 社製 7800）により測定した。

2. 3. 6 マンガン、マグネシウム、アルミニウム

JIS K0102(2016)に基づき、ICP 質量分析装置（Agilent 社製 7800）により測定した。

2. 4 負荷量計算

農業濁水の負荷量を算出するため、次のとおり計算した。
総負荷量＝三方湖流域の水田面積×水深×濃度平均×2回

なお、水田の面積は、三方湖流域の航空写真から水田と判断された面積から 7.3km^2 とした。水深は、代掻き3日後の水田の水深を測定し、平均値である 5cm とした。代掻きの回数は、荒代掻き、本代掻きの計2回とした。

2. 5 有機物の特性評価

2. 5. 1 溶存有機態炭素（DOC）、溶存有機態窒素（DON）、溶存有機態リン（DOP）

i) DOC は、ろ過試料の TOC 測定値とした。

ii) DON は、溶存態窒素（DN）から $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ を引いた値とした。

$\text{DON} = \text{DN} - \text{NO}_2\text{-N} - \text{NO}_3\text{-N} - \text{NH}_4\text{-N}$

iii) DOP は、溶存態リン（DP）から $\text{PO}_4\text{-P}$ を引いた値とした。

$\text{DOP} = \text{DP} - \text{PO}_4\text{-P}$

また、それぞれの比（DOC : DON : DOP）¹⁾は、モル比で計算した。

試料は、次のとおりとした。

・2019年5月に採取した農業濁水、鰯川上流、鰯川下流

・2019年6月に採取した鰯川下流、三方湖、水月湖、久々子湖

2. 5. 2 SUVA

有機物の特性評価として、単位有機物量あたりの吸光度（ $\text{SUVA} = \frac{\text{Xnm (L/mg} \cdot \text{m)}}{\text{DOC (mg/L)}} \times 100$ ）を指標として用いた。波長は、254nm、360nm とした。

試料は、次のとおりとした。

- ・2019年5月に採取した農業濁水、鰯川上流、鰯川下流
- ・2020年1月に採取した鰯川上流、鰯川下流
- ・2018年4月から2020年2月までの隔月で採取した鰯川下流および三方湖
- ・2019年4月から2020年2月までの隔月で採取した水月湖および久々子湖

2. 6 分解試験

2019年5月に採水した農業濁水について、光酸化分解装置を用いた分解試験を行った。光酸化分解装置は、オゾンと紫外線を併用する促進酸化法を採用した装置であり、紫外線の殺菌効果に加えて促進酸化により有機物の低減、脱臭、脱色効果や難分解の薬品の低減を目的に使用される。

試料は、採水翌日まで冷蔵保存したものを使用し、 $100\mu\text{m}$ ナイロンフィルターを用いてろ過し、そのろ液とした。この試料を光酸化分解装置に注ぎ入れ、20分後、40分後、60分後の処理水を装置下部の排出口から採水した。この処理前後の試料について各有機物指標（TOC、COD、BOD）等を分析し、減少傾向等を評価した。

光酸化分解装置の仕様等は、次のとおりである。

装置：セン特殊光源(株)製 UZ1101G-34

光源：ランプから 5cm で $120\mu\text{W/cm}^2$

曝気量：8 L/min

機能：分解槽は縦型の円筒状であり、下部からオゾンを含む空気が供給され試料水が曝気される（図2）。分解槽中心の UV ランプから紫外線が照射されることで、オゾンはヒドロキシラジカルを発生し、強力な酸化剤であるヒドロキシラジカルが対象物を分解させる。また、余剰のオゾンを含む空気は、装置上部から排出される。

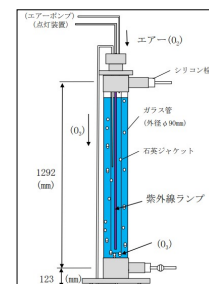


図2

3. 結果

3. 1 負荷量調査

三方湖流域における農業濁水の負荷量調査の結果を表1に示す。代掻きにより排出される負荷量は、1シーズンあたり有機炭素量 5,500kg、窒素量 750kg、リン量 130kg と見積もられた。また、金属類4種の負荷量は、マグネシウム 960kg、アルミニウム 520kg、マンガン 10kg、鉄 280kg と見積もられた。

図3に、農業濁水(2019.5)、鰯川上流、鰯川下流(2019.5、2020.1)における有機炭素、窒素、リンおよび金属の形態別濃度を示す。農業濁水は、有機炭素のほとんどが DOC、窒素の約9割が DON、リンの約4割が DOP であった。農業濁水の金属類の溶存態、懸濁態の別をみると、マグネシウムはほぼ10割、アルミニウムは7割、マンガンは6割

表 1 三方湖流域の農業濁水と下水処理排水の負荷量

	単位	TOC	TN	TP	Mg	Al	Mn	Fe
農業濁水（総負荷量）	kg/season	5,500	750	130	960	520	10	280
下水処理排水（2018.7）＜参考＞	kg/60days	546	966	35.4	-	-	-	-
下水処理排水（2019.1）＜参考＞	kg/60days	396	618	30	-	-	-	-

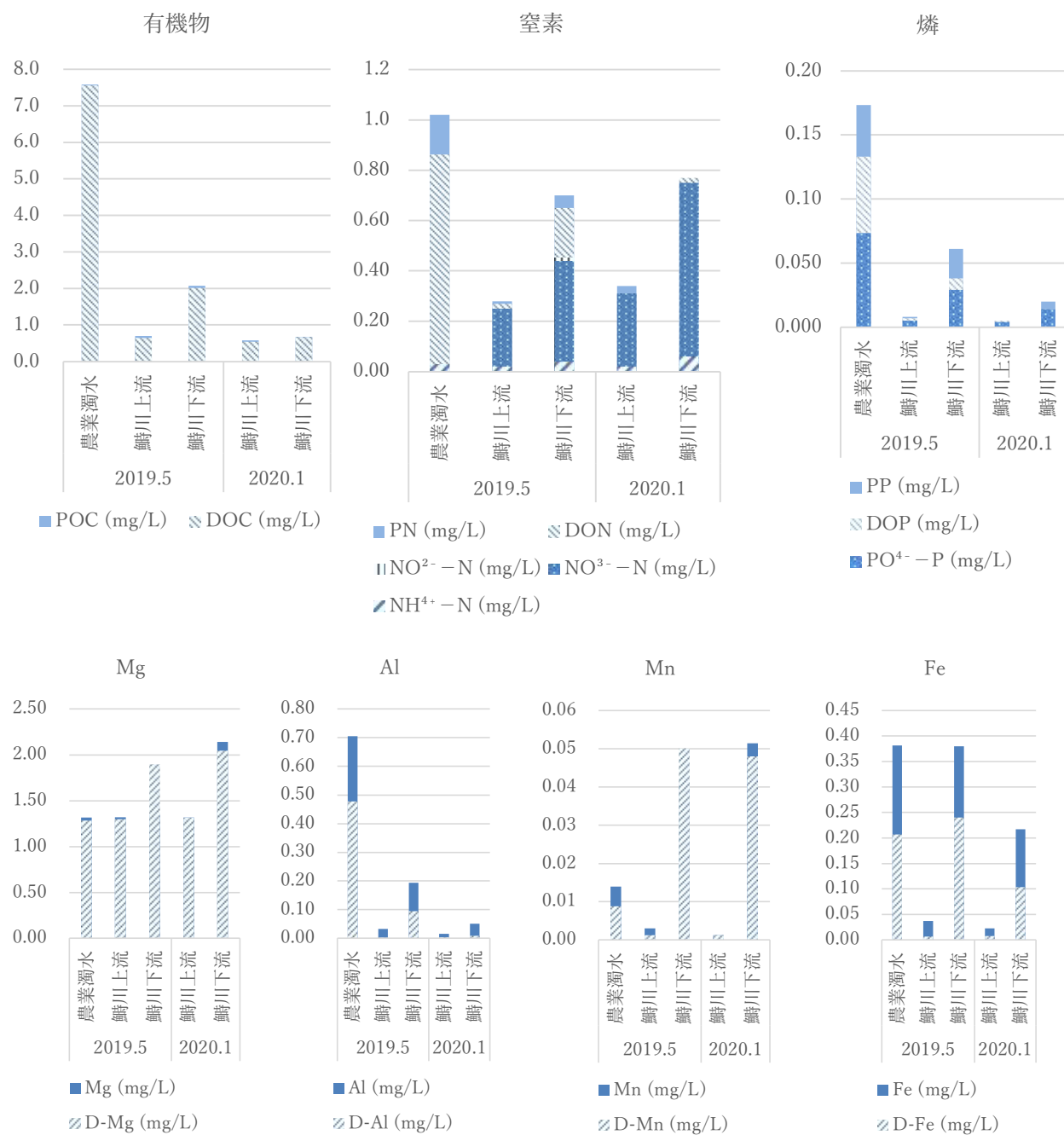


図 3 農業濁水と鰯川における各負荷の形態別濃度

鉄は5割が溶存態であった。河川では、5月（代掻き期）の鰯川下流が、鰯川上流や1月（休耕期）の鰯川下流と比較して、DOC、DON、DOPの濃度が高く、また金属のうちアルミニウムと鉄の濃度も高かった。

3. 2 有機物の特性評価

3. 2. 1 DOC、DON、DOPの比較

農業濁水(2019.5)、鰯川上流および鰯川下流(2019.5, 2020.1)、三方湖、水月湖および久々子湖の表層・下層(2019.6)におけるDOC、DON、DOPの濃度および各々の比を表2に示す。

DOC、DON、DOP の濃度は、農業濁水で高い値 (DOC : 7.6mg/L、DON : 0.83mg/L、DOP : 0.060mg/L (平均値)) を示し、鯉川下流 (代掻き期) や湖はいずれも同程度の値 (DOC : 1.8~2.7mg/L、DON : 0.19~0.28mg/L、DOP : 0.012~0.022mg/L) を示した。さらに、鯉川上流 (代掻き期・休耕期) および鯉川下流 (休耕期) は低い値 (DOC : 0.54~0.57mg/L、DON : ~0.01mg/L、DOP : ~0.002mg/L) を示した。

各々の比をみると、DOC/DON は、いずれの地点も 10-13/1 と同程度の値を示した。DOC/DOP は、鯉川下流が 568/1 と若干高めの値を示したが、水田や湖はいずれも 307-409/1 の範囲を示した。なお、鯉川上流、鯉川下流 (休耕期) は DON、DOP の濃度が極低濃度であったため、比は評価できなかった。

3. 2. 2 溶存有機物の吸光度を用いた評価

農業濁水および鯉川上流 (2019.5)、鯉川下流・三方湖 (2018.4~2020.2)、水月湖・久々子湖 (2019.4~2020.2) における SUVA₂₅₄ および SUVA₃₉₀ を表 3 に示す。

吸光度 254nm は、フェノール基やベンゼン-カルボキシ

ル基などの芳香族に特有の吸収を含むことから、SUVA₂₅₄ は、有機物中の芳香族を示す指標として用いられ、腐植物質の指標でもある。SUVA₂₅₄ は、鯉川上流、農業濁水、鯉川下流で高く、湖沼の流下過程で低くなる傾向を示した。また、鯉川下流および三方湖は、値の変動が大きかったが、下流の水月湖および久々子湖は、変動が小さく年間を通して安定した値を示した。ただし、6 月の水月湖の表層は特異的に高い数値 (6.36 L mg⁻¹m⁻¹) を示した。

吸光度 390nm は上水試験法の透過光測定法により色度を測定する際の波長のひとつであり、腐植物質を対象としたものである。SUVA₃₉₀ は、SUVA₂₅₄ と同様に鯉川下流、農業濁水で高く、湖沼の下流に行くほど低くなる傾向があった。これら二つの波長の指標には、正の相関があることが確認された (R²=0.495)。

さらに、腐植物質は酸性官能基などの金属配位子を多数持ち、金属との錯体を形成することから、溶存有機物中の金属と SUVA₂₅₄ との相関関係を求めたところ、鯉川下流・三方湖・水月湖・久々子湖において D-Fe (溶存鉄)/DOC と SUVA₂₅₄ に強い相関関係がみられた (R²=0.750、図 4(a))。

表 2 DOC、DON、DOP の比較

地点名	調査年月	濃度						比		
		TOC (mg/L)	TN (mg/L)	TP (mg/L)	DOC (mg/L)	DON (mg/L)	DOP (mg/L)	DOC/DON (mol/mol)	DOC/DOP (mol/mol)	DON/DOP (mol/mol)
農業濁水 1	2019.5	9.4	1.2	0.21	9.4	1.07	0.079	10/1	307/1	30/1
農業濁水 2	(代掻き期)	7.2	0.95	0.17	7.1	0.77	0.048	11/1	380/1	35/1
農業濁水 3		6.1	0.91	0.14	6.2	0.66	0.052	11/1	309/1	28/1
鯉川上流		0.7	0.28	0.008	0.6	0.01	0.002	-	-	-
鯉川下流		2.1	0.70	0.061	2.0	0.19	0.009	12/1	577/1	47/1
鯉川上流	2020.1	0.6	0.34	0.005	0.5	0.00	0.001	-	-	-
鯉川下流	(休耕期)	0.7	0.76	0.020	0.7	0.01	0.000	-	-	-
鯉川下流	2019.6	2.7	1.0	0.089	2.6	0.28	0.012	11/1	568/1	52/1
三方湖 (表層)		3.9	0.56	0.073	2.7	0.27	0.017	12/1	409/1	35/1
(下層)		4.0	0.58	0.077	2.7	0.26	0.020	12/1	349/1	29/1
水月湖 (表層)		2.9	0.28	0.024	2.1	0.21	0.016	12/1	337/1	29/1
(下層)		1.8	0.40	0.032	1.8	0.19	0.014	11/1	323/1	30/1
久々子湖 (表層)		1.9	0.32	0.030	2.4	0.25	0.017	11/1	372/1	33/1
(下層)		3.1	0.42	0.047	2.7	0.24	0.022	13/1	314/1	24/1

表 3 有機物の光学的特性 (SUVA₂₅₄ および SUVA₃₉₀)

地点名	調査年月	DOC (mg/L)	Abs.254 (cm ⁻¹)	Abs.390 (cm ⁻¹)	D-Fe (mg/L)	SUVA254 (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	cor.SUVA254 (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	SUVA390 (L mg ⁻¹ m ⁻¹)
農業濁水 1	2019.5	9.4	0.364	0.057	0.266	3.87	3.69	0.61
農業濁水 2	(代掻き期)	7.1	0.284	0.043	0.195	4.02	3.84	0.61
農業濁水 3		6.2	0.258	0.042	0.159	4.14	3.97	0.67
鯉川上流		0.6	0.022	0.002	0.006	3.46	3.39	0.37
鯉川下流		2.0	0.081	0.015	0.240	4.00	3.22	0.73
鯉川上流	2020.1	0.5	0.016	0.002	0.008	2.95	2.86	0.43
鯉川下流	(休耕期)	0.7	0.023	0.004	0.103	3.43	2.42	0.64
鯉川下流	2018.4~2020.2	0.61~2.64	0.018~0.116	0~0.020	0.053~0.412	2.75~4.38	2.04~3.37	0~1.00
三方湖 (表層)		0.97~6.76	0.029~0.114	0.004~0.020	0.001~0.144	1.68~3.91	1.68~3.40	0.22~1.06
(下層)		1.03~6.61	0.029~0.112	0.001~0.029	0.013~0.142	1.67~4.48	1.60~3.95	0.03~1.65
水月湖 (表層)	2019.4~2020.2	1.88~3.06	0.036~0.158	0.005~0.009	0.001~0.029	1.69~6.36	1.67~6.28	0.23~0.38
(下層)		1.75~2.97	0.040~0.074	0.007~0.014	0.000~0.035	1.84~2.49	1.80~2.41	0.30~0.49
久々子湖 (表層)		2.16~2.73	0.042~0.051	0.006~0.008	0.005~0.023	1.68~2.12	1.64~2.06	0.21~0.38
(下層)		1.99~2.68	0.035~0.045	0.005~0.009	0.002~0.020	1.61~2.02	1.61~1.96	0.21~0.32

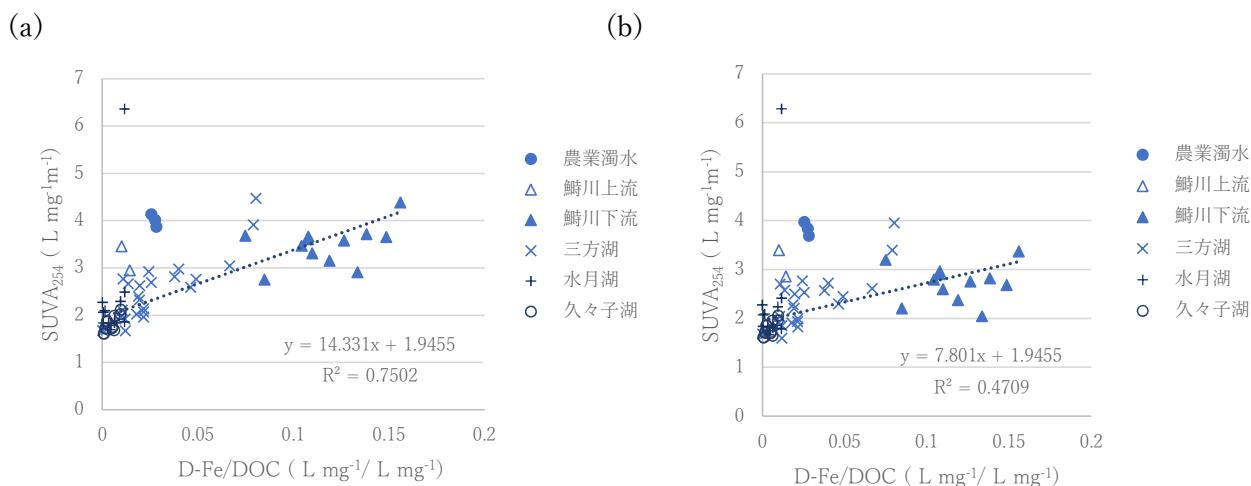


図4 SUVA₂₅₄ と D-Fe/DOC の関係

(a) は補正前、(b)は SUVA₂₅₄ を D-Fe の吸光係数により補正したもの。点線は、農業濁水、鱒川上流を除いた鱒川下流・三方湖・水月湖・久々子湖の近似曲線。

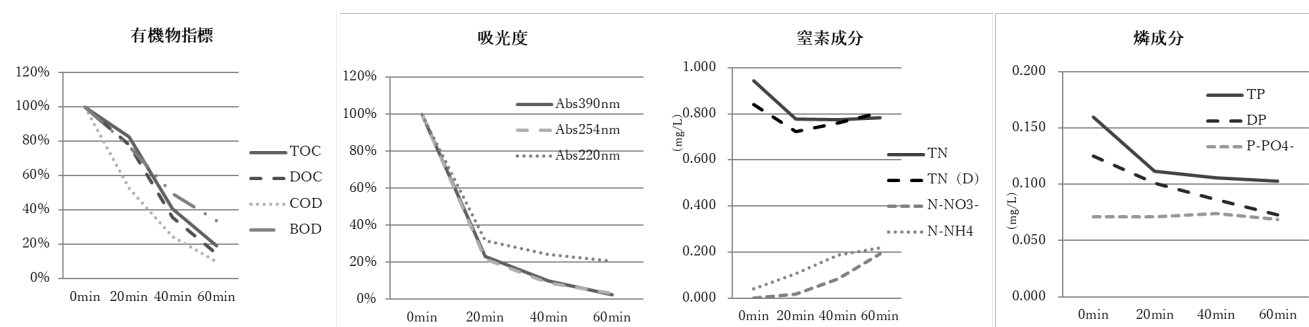


図5 光酸化分解試験における経時的な有機物指標および栄養塩指標の推移

3. 3 光酸化分解試験

農業濁水について、光酸化分解試験を行ったところ、TOC (DOC)、COD、BOD のいずれの有機物指標も時間に比例し減少し、60 分後には初期濃度の 2 割程度に減少した (図 5)。減少傾向は COD>TOC>BOD であった。また吸光度は、390nm および 254nm は 20 分処理で 2 割程度に減少し、60 分処理でほとんどが消失した。一方、220nm は 60 分処理後でも 2 割程度が残存していたが、硝酸濃度が上昇していたことから、硝酸による 220nm 吸収分を差し引き有機物由来の吸光度として補正する必要がある。硝酸の 220nm における吸光係数 $\epsilon = 0.22 \text{ (mg N/L)}^{-1}(\text{cm})^{-1}$ を用いて補正すると、220nm は 60 分処理で 1 割程度残存することが計算された。

栄養塩の TN、TP は、初期濃度の 8 割程度に減少したが、NO₃-N は 0.01mg/L 以下から 0.19mg/L へ、NH₄-N は 0.04mg/L から 0.21mg/L に増加した。

4. 考察

4. 1 負荷量調査

今回、農業濁水の 1 シーズンあたりの総負荷量 (有機炭素量 5,500kg、窒素量 750kg、リン量 130kg) を推計した。これと、代掻き期間の 2 か月間に排出される下水処理施設

からの負荷量 (2018 年 7 月調査; 有機炭素量 546kg、窒素量 966kg、リン量 35.4kg) を比較すると、農業濁水は、下水処理排水に比べ有機炭素とリンが大きな負荷となることが示唆された (表 1)。また、農業濁水は、有機物の負荷となるとともに、有機態窒素や有機態リン、鉄やアルミニウムの負荷となることも考えられた (図 3)。

4. 2 有機物の特性評価

4. 2. 1 DOC/DON/DOP

今回の調査では、DOC/DON/DOP の比が、鱒川下流で DOC/DOP が若干高い値を示したが、いずれも同程度の比を示した。また代掻き期の河川・湖上流・湖下流の流下過程において、TOC、TN、TP の値の変動が大きいにも関わらず、DOC、DON、DOP はいずれの地点でも同程度であることが確認された (表 2)。これは、流下の過程において、有機物の主成分である炭素、窒素、リンの構成比と濃度に変化が少ないことを意味し、生物利用されにくい腐植物質 (難分解性有機物) の性質に類似している。また、DOC/DON と DOC/DOP の比について、農業濁水 (DOC/DON、DOC/DOP の順に 10~11/1、307~380/1)、鱒川下流 (11~12/1、568~577/1)、湖沼 (11~13/1、314~409/1) を、先行研究¹⁴⁾と比較したところ、いずれも淡水性の植物プランクトン起源の腐植物質 (7~14/1、258~388/1) と近

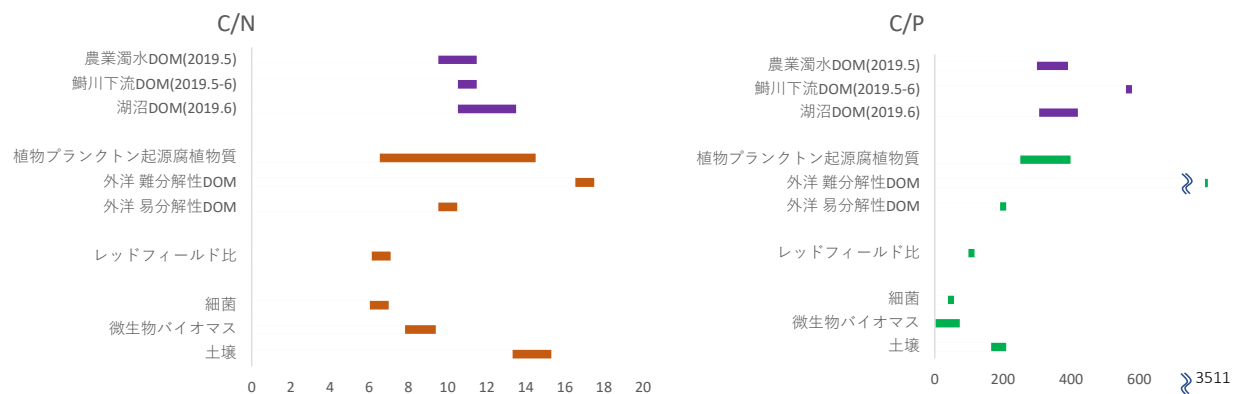


図6 農業濁水、鰯川下流、湖沼の C/N/P 比と、先行研究との比較

植物プランクトン起源腐植物質は小倉ら(1967)²⁾、外洋の難分解性 DOM（溶存有機物）および易分解性 DOM は Hopkinson ら(2005)³⁾ から引用し、DOC/DON/DOP 比を指す。レッドフィールド比は Redfield(1958)¹⁾ から引用した。細菌、微生物バイオマス、土壌は Cleveland(2007)⁴⁾ から引用し、TC/TN/TP 比を指す。

接し、腐植物質の存在を支持する結果であった（図6）。一方、湖よりも滞留時間が長い海洋を対象とした有機物の分解性の研究³⁾と比較すると難分解性有機物（17/1、3511/1）よりも易分解性有機物（10/1、199/1）に近いことがわかるが、湖の時間スケールでは、今回調査した地点の溶存有機物は、難分解性有機物を多く含む組成と捉えることが適当と考えられた。

4. 2. 2 SUVA

SUVA₂₅₄ は、芳香族性を示す指標であり、高値であれば溶存有機物が芳香族を多く含み、また腐植物質の割合が高いことを示す⁵⁾。例えば、海洋、河川、湖沼から抽出したフルボ酸等の腐植物質の SUVA₂₅₄ は、0.6～5.3 L mg⁻¹m⁻¹ 程度と幅広いが、芳香族の含有量が多いほど SUVA₂₅₄ も高い傾向にあり、例えば SUVA₂₅₄ が 5.3 L mg⁻¹m⁻¹ のとき、芳香族炭素が 40.8% を占めるとされる⁵⁾。また、藍藻培養後の溶存有機物は、SUVA₂₅₄ が 1.0 L mg⁻¹m⁻¹ 未満とされ、脂肪酸で構成される⁶⁾。今回対象とした農業濁水は 3.87～4.14 L mg⁻¹m⁻¹、鰯川下流は 4.00 L mg⁻¹m⁻¹ と同程度の値であり、農業濁水から腐植物質の多い有機物の鰯川下流への供給が示唆される。しかし、今回、D-Fe/DOC と SUVA₂₅₄ との間で強い相関関係があることが確認され、溶存鉄が吸光度に与える影響が懸念された。Poulin ら⁷⁾は、腐植物質と鉄が錯形成する場合に吸光が増大することで SUVA₂₅₄ が過大評価されることを指摘している。そこで、錯形成する鉄（Ⅲ）の 254nm における吸光係数 ϵ 0.0653 cm⁻¹/mg L⁻¹⁷⁾ により、SUVA₂₅₄ を補正したところ⁸⁾、農業濁水は 3.69～3.97 L mg⁻¹m⁻¹ と溶存鉄の影響をあまり受けず依然高値を示したが、同一日の鰯川下流は 3.22 L mg⁻¹m⁻¹ と大きく減少した。農業濁水中の溶存有機物は、腐植物質の割合が高いことが考えられるが、鰯川下流の溶存有機物は、農業濁水ほど腐植物質の割合が高くなく、農業濁水以外の有機物の影響を受けていることが考えられた。

一方、河川・湖沼上流・湖沼下流の流下過程に視点を移すと、溶存鉄濃度から補正⁷⁾しても SUVA₂₅₄ は流下過程で減少し、下流の水月湖や久々子湖の値（2.0 L mg⁻¹m⁻¹ 程度）に収まる様子がわかる（表 3、図 4(b)）。これは、河川から腐植物質が湖沼に供給され、流下する過程でその割合が減少し、一定の腐植物質の割合に収まることを示唆

している。Fowler ら(2018)は微生物活性よりも太陽光により SUVA₂₅₄ が減少すること、一方、DOC 濃度は大きく変化しないことを報告している⁹⁾。これは、今回の調査において、流下の過程で SUVA₂₅₄ は減少し、DOC 濃度の変化は少ない傾向と一致しており、腐植物性の低下には、太陽光が大きく作用していることが示唆される。

また、流下の過程で SUVA₂₅₄ の低下とともに、D-Fe/DOC も減少する傾向は、SUVA₂₅₄ の補正後も確認された（図 4 (b)）。腐植物質に含まれる芳香族領域にある官能基は、鉄の主な結合箇所として重要である¹⁰⁾。このことから、本来、不溶鉄(Ⅲ)が、農業濁水等から排出される芳香族性が高い腐植物質と錯形成することにより、河川から湖沼への鉄の供給を可能にし、一方、湖沼内では流下の過程において、芳香族性の低下とともに、鉄の錯形成も崩れることが考えられる。また、腐植物質と錯形成した鉄は、生物利用能 (Bioavailability) が高いとされることから¹¹⁾、湖沼に供給される鉄は、湖沼に棲息する藍藻等のプランクトンの増殖に深く関与している可能性がある。

さらに、近年、国外の湖沼や河川において、腐植物質と錯形成した鉄が水色（可視光域）に影響する事象が多数報告されている^{8, 12-14)}。今回の調査においても、可視光域である 390nm の SUVA₃₉₀ は、有機物中の溶存鉄と相関がある傾向があること（R²=0.35、図 7）から、腐植物質とともに流入した溶存鉄が、湖沼の水色にも影響していることが考えられる。

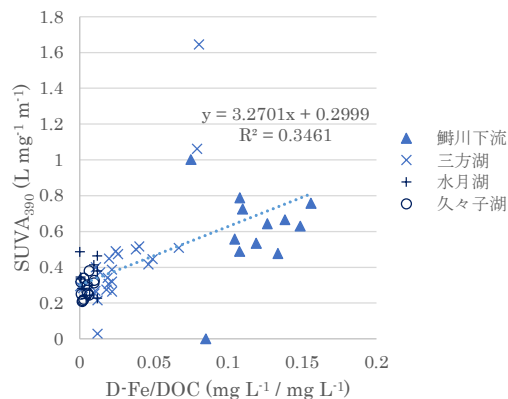


図7 各地点における SUVA₃₉₀ と D-Fe/DOC の関係

このように腐植物質と鉄は、密接な関係にある。三方湖の有機汚濁進行には、内部生産が深く関わっていることから¹⁵⁾、内部生産の抑制や、水色の改善のためにも、腐植物質と鉄の関係は今後注目すべきと考えられる。

有機物特性についてまとめると、農業濁水、鱒川下流、三方湖、水月湖、久々子湖のいずれの溶存有機物も同程度のDOC/DON/DOP比を示し、植物プランクトン由来の腐植物質の構成比と近似した。一方、SUVA₂₅₄の評価により、腐植性有機物の割合は地点により異なり、農業濁水で高く、鱒川下流、三方湖で次第に低くなり、下流の水月湖、久々子湖では一定の割合に収まる様子が確認された。これには、太陽光による影響が考えられた。また、農業濁水を除いた河川・湖沼間では有機物中の腐植性有機物の割合が高い程、鉄を保持する傾向にあり、河川からの鉄供給には腐植性有機物が密接に関係していることが考えられた。また、腐植物質・鉄の関係は、湖の水色や植物プランクトンの生物利用能にも影響することから、今後注目すべきと考えられた。

4. 3 光酸化解解試験

光酸化解解装置を用いた分解試験では、TOC (DOC)、COD、BODのうちCOD、吸光度(220nm、254nm、390nm)のうち390nmの減少が顕著であったことから、腐植物質(難分解性有機物)等の不飽和炭素を含む高分子化合物の分解が速いことが考えられた。一方、BODや吸光度の低波長側が残存することから、生物利用能がある低分子化合物が残存、または分解により生成していることが考えられた。

また、TNおよびTPは、同様に減少傾向を示したが、曝気により反応槽上部の壁に吸着し損失したものと思われる。一方、NO₃-NおよびNH₄⁺-Nの増加が確認されたが、恐らく有機物の分解により生成されたものと考えられる。

当該分解装置は、オゾン発生装置とUV照射機のための簡易な機器であり、また汚泥も発生しないことから汎用性は高いと考えられる。さらに、農薬、医薬品等の生物分解性の低い化学物質も分解できることから、有機汚濁の流入抑制に加え、水生生物保全のためにも有効と考えられる。

5. まとめ

代掻きの後に排出される濁水の影響を評価し、一時期ではあるが下水処理場の負荷よりも大きいことが確認された。特に農業濁水中の有機物は腐植性有機物の割合が高く、錯体を形成し鉄の輸送体となることが考えられた。さらに、湖沼の流下過程(三方湖→水月湖→久々子湖)において、有機物は腐植性有機物の割合が下がると同時に鉄との錯体形成が崩れることが示唆された。

光酸化解解試験においては、腐植物質(難分解性有機物)を含む高分子有機物の分解が著しいことを確認し、また分解処理後も生物利用能がある低分子化合物が残存または生成することが示唆された。

謝辞

本研究は、文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により実施したものです。また、負荷量調査については地元の方々にご協力をいただきました。関係者の方々に深謝します。

参考文献

- 1) Redfield A.: The Biological control of chemical factors in the environment. *Am Sci* 46:205-221(1958)
- 2) 小倉紀雄: 海水中の腐植物質. 日本海洋学会誌, 23, 3(1967)
- 3) Hopkinson Jr., C.S., and J.J. Vallino: Efficient export of carbon to the deep ocean through dissolved organic matter. *Nature* 433:142-145(2005)
- 4) Cleveland CC: C:N:P stoichiometry in soil: is there a "Redfield ratio" for the microbial biomass? *Biogeochem* 85:235-252(2007)
- 5) J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii and K. Mopper: Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4702-4708(2003)
- 6) A. M. Hansen, T. E. C. Kraus, B. A. Pellerin, J. A. Fleck, B. D. Downing, B. A. Bergamaschi: Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation, *Limnol. Oceanogr.*, 61, 1015-1032(2016)
- 7) B.A Poulin, J.N. Ryan, G.R. Aiken: Effects of Iron on optical properties of dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 48, 10098-10106(2014)
- 8) P. L. Brezonik, J. C. Finlay, C. G. Griffin, W. A. Arnold, E. H. Boardman, N. Germolus, R. M. Hozalski, L. G. Olmanson: Iron influence on dissolved color in lakes of the upper great lakes states, *PLOS ONE*, February 13(2019)
- 9) R. A. Fowler, J. E. Saros and C. L. Osburn: Shifting DOC concentration and quality in the freshwater lakes of the Kangerlussuaq region: An experimental assessment of possible mechanisms. *Arct. Antarct. Alp. Res.*, 50(1)(2018)
- 10) 今岡亮, 藤井学, 吉村千洋: 腐植物質の化学的性質が鉄との錯形成に及ぼす影響. 土木学会論文集 G (環境), Col.68, No.7, III_525-III_533(2012)
- 11) E. Orlowska, A. Roller, H. Wiesinger, M. Pignitter, F. Jirsa, R. Krachler, W. Kandoller and B. K. Kppler: Benzoic hydroxamate-based iron complexes as model compounds for humic substances: Synthesis, characterization and algal growth experiments. *RSV Adv.*, 6, 40238-40249(2016)
- 12) G. A. Weyhenmeyer, Y. T. Prairie, L. J. Tranvik: Browning of Boreal Freshwaters Coupled to Carbon-Iron Interactions Along the Aquatic Continuum. *PLOS ONE*, Vol. 9, Issue 2, e88104(2014)
- 13) Y-H. Xiao, T. Sara-Aho, H. Hartikainen, A. V. Vahatalo: Contribution of ferric iron to light absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 58(2), 653-662(2013)
- 14) Y-H. Xiao, A. Raike, H. Hartikainen, A. V. Vahatalo: Iron as a source of color in river waters. *Sci. Total Environ.* (2015)
- 15) 保月勇志, 桑野暁, 三田村啓太, 上嶋明子, 大久保香澄, 熊谷宏之: 福井県に湖沼における有機物の新たな指標による評価と浄化に関する研究 (第1報). 福井県衛生環境研究センター年報, 17, 86-92(2018)