

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（最終報） —北潟湖および三方五湖における有機物特性評価—

保月勇志・吉舎直輝・大久保香澄・三田村啓太・松永浩美・熊谷宏之

Characterization of Dissolved Organic Matter in Lake Kitagata and Lake Mikatagoko

Takeshi HOZUKI, Naoki KISA, Kasumi OKUBO, Keita MITAMURA,
Hiromi MATSUNAGA, Hiroyuki KUMAGAI

北潟湖および三方五湖を対象に、全有機炭素（以下、TOC）を指標に用いた評価を3年間行った。TOCを従来の有機汚濁指標である化学的酸素要求量（以下、COD）と比較したところ、TOCは有機物総量を把握するためには有効であるが、植物プランクトンの存在により過小評価になること、またCODは有機物組成の影響を受けることが推察された。

溶存態、懸濁態の違いや、腐植物質の含有などの有機物特性評価では、流入河川の有機物は、主に溶存態で構成され、6月に高濃度を示すこと、湖水よりも腐植物質の占める割合が高いことが確認された。また、湖内の腐植物質が汽水域の流下の過程で減少していく動態や、腐植物質の機能的な役割としての鉄輸送についても考察した。

1. はじめに

北潟湖と三方五湖は、いずれも日本海に面する汽水～淡水湖であり、閉鎖性の水域である。これらの湖では、1970年代の調査以来、継続して有機汚濁の指標であるCODが環境基準を超過している。

湖沼の水質管理のためには、有機物の全量を把握することに加え、有機物を質的に評価することが必要であるが、CODは、酸化剤の過マンガン酸カリウムの酸化力が弱く、全ての有機物量を正確に測定できないことが指摘されている。今回、CODに代わる指標として全ての有機物を捉えるとされるTOCの有効性を評価するとともに、県内湖沼において、有機物の溶存態、懸濁態の違いの評価や、分光光度計、ICP-MS等を用いた有機物の特性評価を行ったので報告する。

2. 方法

2. 1 調査水域の概要

2. 1. 1 北潟湖

北潟湖は、平均水深2.1mの汽水湖であり、湖下流に設置された水門により海水の流入が制御されている。

今回調査した地点は、北潟湖南部、北潟湖心、北潟湖北部および主要な流入河川の観音川である（図1）。

北潟湖北部は、水門より下流側に位置し、海水の影響が強い地点である。

北潟湖心は、中流域に位置し、観音川の影響を受けやすい地点である。

北潟湖南部は、最上流域に位置し、流入水がほとんどなく水が停滞しやすい地点である。

2. 1. 2 三方五湖

今回調査した地点は、三方湖東部、水月湖南部、久々子湖南部および最大の流入河川であるはす川である（図2）。

三方湖は、最上流部に位置し、淡水～汽水の性質を示す平均水深1.3mの浅い湖である。流域からの影響を受けや

すく有機汚濁が最も深刻な湖である。

水月湖は、中流部に位置し、最大水深34mの深い湖であり、常に塩分躍層を形成する部分循環湖である。

久々子湖は、下流部に位置し、平均水深1.8mの浅い湖であり、直下に海が接続することから、塩分躍層を形成しやすい汽水湖である。

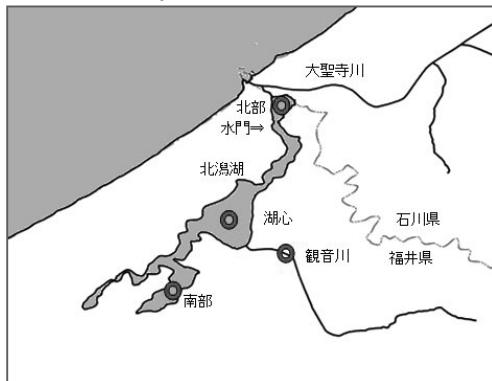


図1 北潟湖の採水地点

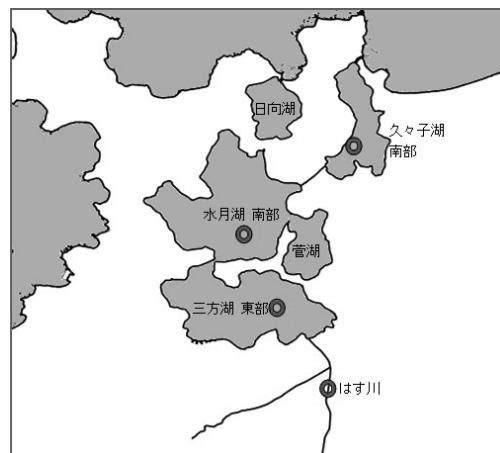


図2 三方五湖の採水地点

2. 2 調査日

北潟湖

観音川、北潟湖心は、2018-2020 年度、北潟湖北部、北潟湖南部は、2019-2020 年度において調査した。

調査日：2018/4/17、6/4、8/3、10/18、12/6、2019/2/8、4/4、6/6、8/1、10/10、12/5、2020/2/7、4/9、6/4、8/6、10/1、12/3、2021/2/25

三方五湖

はす川、三方湖東部は、2018-2020 年度、水月湖南部、久々子湖南部は、2019-2020 年度において調査した。

調査日：2018/4/19、6/4、8/2、10/4、12/20、2019/2/7、4/5、6/13、8/2、10/11、12/13、2020/2/7、4/16、6/5、8/7、10/2、12/4、2021/2/5

2. 3 分析方法

分析方法は、既報¹⁾のとおりとした。

なお、溶存態は、保持粒子径 0.6μm 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。また、254nm の吸光度 (A_{254})、単位有機物量あたりの 254nm の吸光度 ($SUVA_{254}$ (L/mg · m)=吸光度 $_{254nm/cm}/DOC(\text{mg/L}) \times 100$) においては、溶存鉄の測定結果から、鉄 (III) の 254nm における吸光係数 $\epsilon=0.0653 \text{ cm}^{-1}/\text{mg L}^{-1}$ ²⁾ により、補正した³⁾。

2. 4 用語の説明

TOC：全有機炭素、DOC：溶存態有機炭素、POC：懸濁態有機炭素、COD：化学的酸素要求量、SS：浮遊物質量、Cl⁻：塩化物イオン、TN：全窒素、DN：溶存態窒素、PN：懸濁態窒素、TP：全磷、DP：溶存態磷、PP：懸濁態磷、All.Chl：全クロロフィル量、DFe：溶存鉄、DAL：溶存態アルミニウム、Corr. A_{254} ：補正後の 254nm の吸光度、Corr. $SUVA_{254}$ ：補正後の単位有機物量あたりの 254nm の吸光度

3. 結果と考察

3. 1 指標としての TOC の評価

現在、湖沼の有機汚濁指標として環境基準に採用されている COD は、酸化剤の過マンガン酸カリウムの酸化力が弱く、全ての有機物量を正確に測定することができないことが、湖沼の水質管理において課題とされている。一方、TOC は有機物の質に依らず全ての有機物を捉えることができるとされる。既に水道法では COD から TOC に基準が変更されており、湖沼においても TOC の導入が期待されている⁴⁾。

まず、北潟湖および三方五湖の全地点における TOC と COD の散布図を描くと、TOC と COD は直線関係にあることがわかった（図 3）。得られた回帰直線を基に、COD によって捉えられる有機物の割合を算出した。TOC の値からその酸化に要する理論的な酸素要求量を求める場合、 $COD = 2.67 \times TOC$ となる⁴⁾が、実際の測定値は、北潟湖： $COD = 1.55 \times TOC + 0.55$ 、三方五湖： $1.43 \times TOC + 0.14$ となり、COD は TOC の 5~6 割程度しか捉えていないことがわかった。

次に、COD/TOC 比にある程ばらつきがあることが確認されたことから、COD/TOC 比に影響する因子を各分析項目との相関関係から探った。COD/TOC 比と各分析項目の相関係数の一覧を表 1 に示す。

植物プランクトンに関連する項目 (SS, TP, TN, クロロフィル) が高いほど COD/TOC 比が高くなり、また汽水域の下流の地点 (Cl⁻ や透明度が高く、Fe²⁺ が低い) ほど COD/TOC 比が低くなる傾向があることが確認された。

植物プランクトンが COD/TOC 比に与える影響については、先行研究⁵⁾において植物プランクトンが TOC 計の縦型シリジ内で直上方向に浮遊し、容量調節時に排出されることで TOC 値を過小評価することが指摘されており、今回の植物プランクトン関連項目が高値ほど COD/TOC 比が高くなることと一致する。

また、汽水域の下流に行くほど COD/TOC 比が低くなる傾向は、有機物組成の違いを表したものと考えられる。つまり、塩化物イオン濃度や透明度が高く、鉄が低濃度の海側の地点では、COD で酸化できる有機物が相対的に少ないことが考えられる。

なお、三方五湖においては、 $SUVA_{254}$ が COD/TOC 比と正の相関があり、芳香族を多く含有する有機物は COD で捉えられやすいことが考えられた。

以上のことから、湖の有機汚濁の指標として TOC を用いることは、従来の COD で捉えられなかった有機物を含めた全ての有機物を捉えられるというメリットがあるが、現時点では、植物プランクトンを正確に捉えることができないため、分析法の改良が必要となると考えられた。また、地点によって有機物の組成が異なり、COD で捉えられる有機物も異なることから、これまでに蓄積された COD のデータを TOC に変換する場合は COD/TOC 比の地点による差異に留意する必要があることが考えられた。

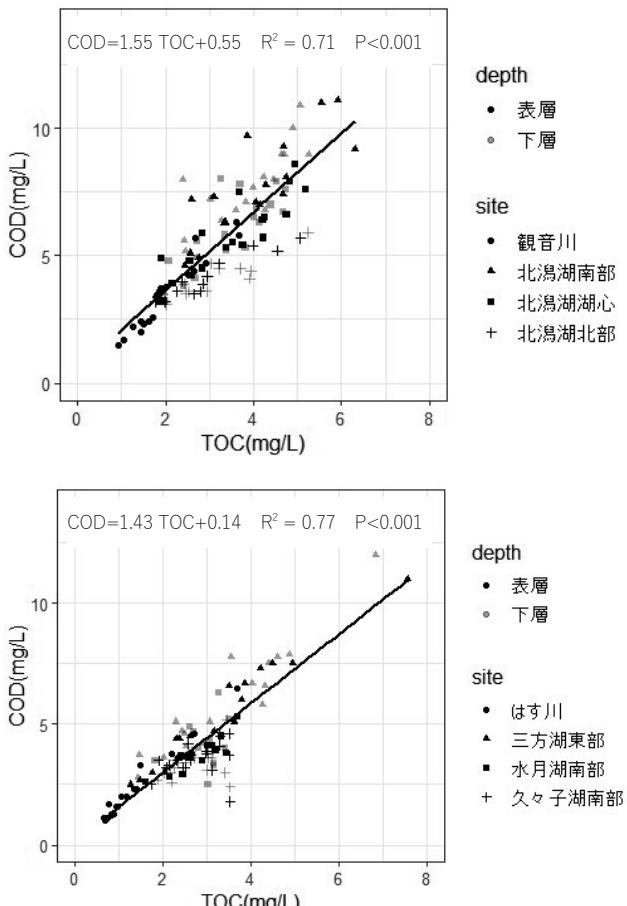


図 3 COD と TOC の散布図
上段：北潟湖、下段：三方五湖。

表1 COD/TOC比と各分析項目との相関関係

		水温	透明度	SS	pH	DO	Cl	TN	TP	All.Chl	Mg	Al	Fe	Mn	Abs.254nm	Corr.SUVA254
北潟湖	COD/TOC比	-0.22	-0.37	0.50	0.04	0.17	-0.38	0.50	0.45	0.42	0.07	0.11	0.52	-0.11	0.00	0.14
三方五湖	COD/TOC比	-0.16	-0.44	0.46	-0.26	0.13	-0.53	0.32	0.28	0.18	-0.06	0.56	0.59	0.03	0.10	0.49

相関係数を表示。北潟湖は、観音川、北潟湖南部、北潟湖心および北潟湖北部、三方五湖は、はす川、三方湖東部、水月湖南部および久々子湖南部における調査結果から相関係数を算出。

3. 2 DOCとPOC

各湖の湖水中の有機物の特性を明らかにするため、まず溶存態と懸濁態に分別し評価を行った。今回の調査では、保持粒子径 0.6μm のガラスフィルター(アドバンテック社製 GS-25)によってろ過したる液中の有機炭素を DOC とし、POC は、TOC と DOC の差から算出した (POC=TOC-DOC)。図 4 に、各地点の表層における経時的な POC および DOC の推移を示す。

3. 2. 1 北潟湖の DOC と POC の推移

観音川の DOC は、6 月に顕著に高濃度になる傾向が確認された。これは、前報⁶⁾の調査から水田の代播きの影響と考えられた。観音川の POC は、DOC に比較して非常に低濃度を示し、周期的な変動は確認できなかった。

北潟湖内の DOC は、夏季 (6~10 月) に高濃度を示す傾向が確認された。地点間を比較すると、上流の停滞やすい地点（北潟湖南部～北潟湖心）ほど高濃度を示した。また、いずれの地点も 6 月を除き観音川よりも高濃度を示した。北潟湖内の POC は、夏季に高濃度を示す傾向が確認され、特に北潟湖南部、北潟湖心で高い濃度を示した。

3. 2. 2 三方五湖の DOC と POC の推移

はす川の DOC は、6 月に顕著に高濃度になる傾向があった。これは、前報^{HOZ}の調査から水田の代播きの影響を考えられた。POC は、年間を通して極低濃度であり、TOC のほとんどを DOC が占めた。

三方五湖内の DOC は、三方湖東部において夏季に高く、冬季に低い傾向が確認され、水月湖南部と久々子湖南部ではその傾向が弱く表れた。また、いずれの地点も 6 月を除きはす川よりも高濃度を示した。POC は、三方湖東部で

は夏季に高濃度を示す傾向が確認されたが、水月湖南部および久々子湖南部では年間を通して低濃度 (1mg/L 未満) で推移し周期的な変動は確認されなかった。

3. 2. 3 湖内の DOC と POC の変動要因の解析

湖内における DOC または POC に影響を与える要因を探るため、他の分析項目との相関関係を評価した。DOC および POC と各分析項目との相関係数の一覧を表 2 に示す。

DOC は、水温、pH、A₂₅₄ と強い正の相関がみられた。pH は内部生産により夏季に高くなる傾向があり、また 254nm の吸光度は、芳香族の特徴的な吸収であることから腐植物質の指標となる。このことから、DOC の濃度上昇には、内部生産による DOC 生産や腐植物質の流入・蓄積が影響することが考えられた。

POC は、SS、TP、クロロフィル、Mg、Al、Fe、Mn と正の相関がみられた。POC の濃度上昇には、内部生産による植物プランクトンの増殖や底泥の巻きあがりが影響することが考えられた。

3. 2. 4 DOC と POC の評価まとめ

湖の DOC と POC の推移と、変動要因の解析から、次のことが考えられた。

①流入河川（観音川、はす川）からの有機物負荷は、溶存態としての形態がほとんどであり、6 月の流入が顕著に大きい。②湖では、腐植物質の流入・蓄積、または内部生産による有機物生産により、6 月～10 月に DOC が高くなる傾向がある。③北潟湖では北潟湖心、北潟湖南部、三方五湖では三方湖東部で植物プランクトンの増殖や底泥の巻き上がりにより、POC が夏季に高くなる傾向がある。

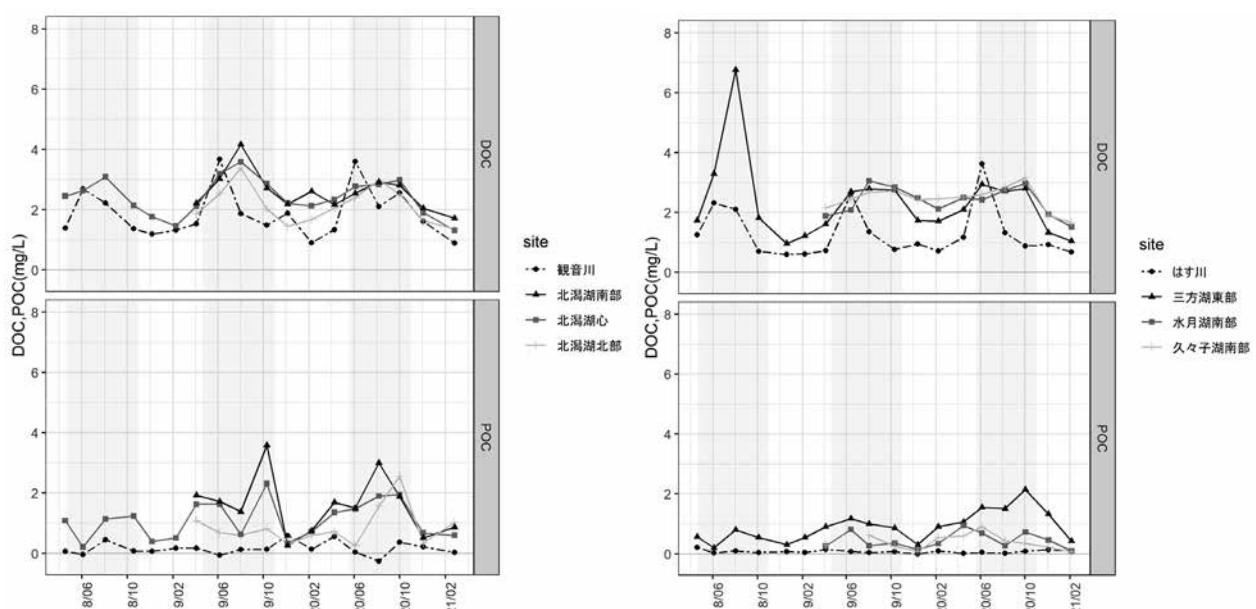


図4 北潟湖（左図）、三方五湖（右図）の表層における DOC、POC の推移

網掛け箇所は夏季（6月～10月）のデータ

表2 北潟湖、三方五湖におけるDOCおよびPOCと各分析項目との相関関係

		水温	透明度	SS	pH	DO	Cl	TN	TP	All.Chl	Chl.a	Caro	Mg	Al	Fe	Mn	A220	A254	A390	Corr.SUVA254
北潟湖	DOC	0.84	-0.16	0.11	0.53	-0.44	0.00	0.07	0.46	0.17	0.22	0.33	0.14	-0.08	-0.05	0.28	0.01	0.90	0.71	0.36
	POC	0.18	-0.43	0.38	0.09	-0.09	-0.19	0.04	0.36	0.27	0.32	0.30	0.51	0.84	0.35	0.64	-0.29	0.43	0.31	0.27
三方五湖	DOC	0.62	-0.05	0.07	0.56	-0.16	0.05	0.17	0.18	0.33	0.39	0.27	-0.14	-0.02	0.05	0.21	0.25	0.72	0.23	-0.29
	POC	0.18	-0.46	0.57	0.07	0.14	-0.16	-0.03	0.20	0.35	0.46	0.30	0.59	0.63	0.47	0.54	-0.13	0.19	-0.03	0.15

北潟湖は、北潟湖南部、北潟湖心および北潟湖北部、三方五湖は、三方湖東部、水月湖南部、久々子湖南部の調査結果から相関係数を算出した。

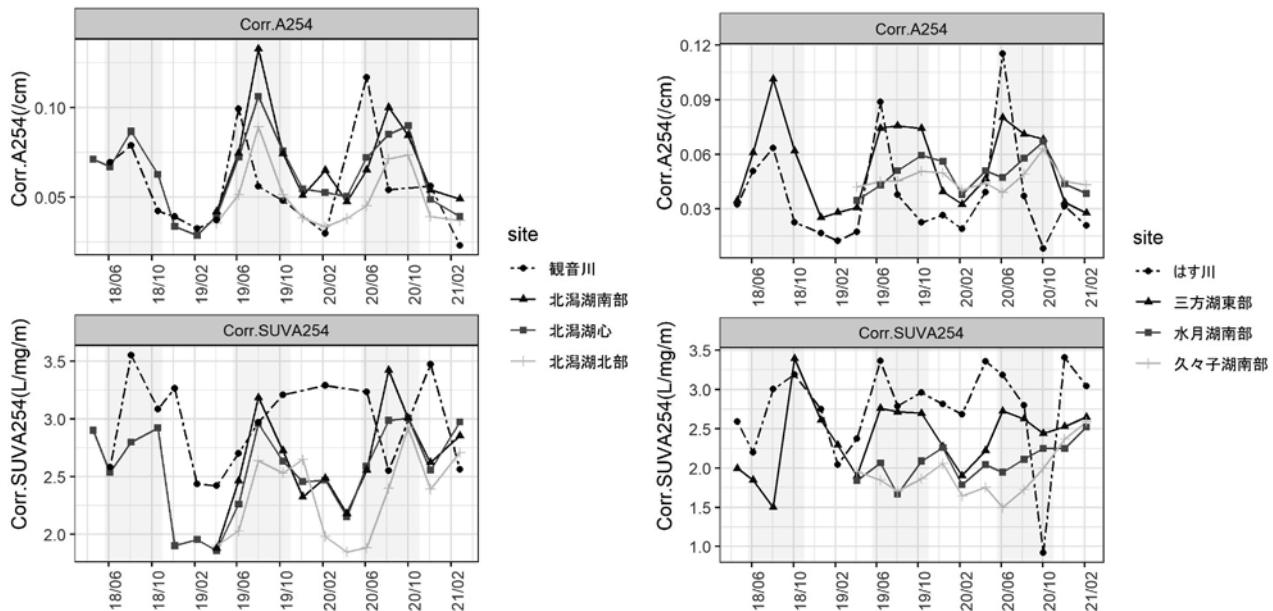


図5 北潟湖（左図）、三方五湖（右図）におけるA₂₅₄とSUVA₂₅₄の推移

流入河川と湖の表層の結果のみ図示している。なお、観音川の2018/4、2019/12、2020/4、2020/10のデータは欠測とし表示していない。

3.3 腐植物質の推移

腐植物質は、化学構造に芳香族炭素を多く含むため、本研究では、芳香族炭素の特徴的な吸収波長である254nmを用いて、A₂₅₄と、SUVA₂₅₄による評価をおこなった。A₂₅₄は、単位容積中の芳香族の量の指標、SUVA₂₅₄は、溶存有機物の芳香族性の指標となる。

なお、SUVA₂₅₄は、J. L. Weishaarの研究⁷⁾では、有機物中の芳香族炭素の割合とおよそ比例関係(芳香族炭素(%)=6.52×SUVA₂₅₄(L /mg/m) +3.63, R²=0.97)にあるとされる。

各地点におけるA₂₅₄とSUVA₂₅₄の推移を図5に示す。

3.3.1 北潟湖

A₂₅₄は、DOCと相関関係にあるが、観音川のA₂₅₄がDOCと比較し特異的に高くなることがあった(図6)。これは、同時に測定したDAIの濃度も高く(順に0.14、0.57、0.36、0.25mg/L)、DAIの吸光が影響し過大評価されていると考え、2018/4、2019/12、2020/4、2020/10のA₂₅₄およびSUVA₂₅₄のデータを欠測とした。

A₂₅₄は、観音川で6月に高くなり、湖沼では8月を頂点に夏季(6月～10月)に高くなる傾向が確認された。

また、SUVA₂₅₄は、年間を通して観音川で高く、湖内で低かった。観音川では周期的な変動は確認されなかつたが、湖内では、いずれの地点も夏季に高くなる傾向があった。また、若干、上流域の方が高い値(南部・湖心>北部)を示す傾向が確認された。

なお、SUVA₂₅₄の値を、先述式により有機炭素中の芳香族炭素の割合に換算すると、観音川では19~25%が、湖水では16~26%が芳香族炭素と見積もられた。

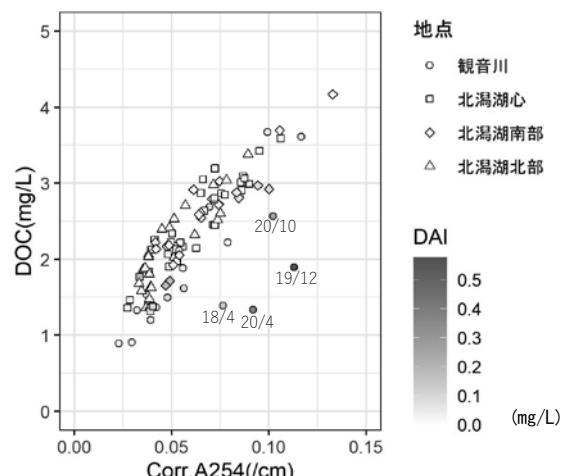


図6 北潟湖、観音川におけるDOC、A₂₅₄の散布図
濃淡は DAI の濃度を示す。

3. 3. 2 三方五湖

A_{254} は、はす川で 6 月に高くなり、湖では三方湖東部で 6 月～10 月にかけて、水月湖南部および久々子湖南部で 10 月に高くなる傾向が確認された。

また、 $SUVA_{254}$ は、はす川で湖よりも高値を示したが、周期的な変動は確認されなかった。各湖においては、三方湖東部で夏季に高くなる傾向があったが、水月湖南部および久々子湖南部では年間を通じて同程度の値を示した。また、上流域の方が高い値（三方湖>水月湖>久々子湖）を示す傾向が確認された。

なお、有機物中の芳香族炭素の割合に換算すると、はす川では 9~26% が、三方湖東部では 15~26% が、水月湖南部および久々子湖南部では 13~20% が芳香族炭素と見積もられた。

3. 3. 3 腐植物質の推移の考察

$SUVA_{254}$ は、観音川、はす川とともに湖水よりも高値を示し、また湖内では北潟湖、三方五湖ともに上流域の方で高値、下流域で低値を示した。このことから、流入河川の溶存有機物は腐食物質を多く含む特性があること、また、河川から流入した腐食物質は湖内に蓄積し、流下の過程で減少する動態が考えられた。流下過程での減少は、海水流入の影響や、既報¹⁾で考察したように太陽光による分解⁸⁾等が考えられた。 A_{254} は、流入河川では 6 月に高いが、湖水では北潟湖は 8 月、三方湖東部は 6~10 月、水月湖南部および久々子湖南部は 10 月に高い傾向があった。流入河川から腐食物質が供給される時期と湖内の腐食物質が多い時期が必ずしも一致しないことから、流入河川からの腐食物質の流入の他に、内部生産により腐食物質が生産されていることが考えられる。

3. 4 腐植物質の機能的役割の考察

腐植物質の流入は、DOC 濃度の底上げに影響すると考えられるが、機能的な面も注目されている。

腐植物質は、鉄をはじめとする金属類との錯形成能があることから、例えば、閉鎖性水域の系外から錯形成により金属が輸送されること⁹⁾、輸送された微量金属が藻類等の生育に利用されること¹⁰⁾、輸送された金属類により水が着色すること¹¹⁾が言われている。そこで、ICP-MS を使った金属分析も同時にを行い、北潟湖および三方五湖における A_{254} との関連について解析した。

図 7 に、各湖沼における溶存鉄 (DFe) と A_{254} の散布図を示す。北潟湖、三方五湖とも流入河川（観音川、はす川）では、DFe と A_{254} の正の相関関係が確認されたが、湖水では、明確な相関関係は確認されなかった。また、DFe は、湖の下流に行くほど低い値を示した。汽水域においては、 Ca^{2+} イオン等の競合金属イオンの濃度上昇により、錯体から鉄原子が解離することなどが知られている¹²⁾。このことから、腐植物質が錯形成することで湖の流域から河川を通じて DFe を湖内に運んでいるが、汽水湖である三方五湖や北潟湖では、競合する塩分により腐植物質から鉄が解離し、無機化（懸濁化）する動態が考えられた。

DFe は藻類の増殖に重要であり、汽水域においては有機物リガンドからの解離によって、DFe が極低濃度となりやすく鉄制限となる可能性が示唆されていることから¹²⁾、今後、DFe や腐植物質などの有機物の錯形成に係る特性については、注視していく必要があると考えられる。

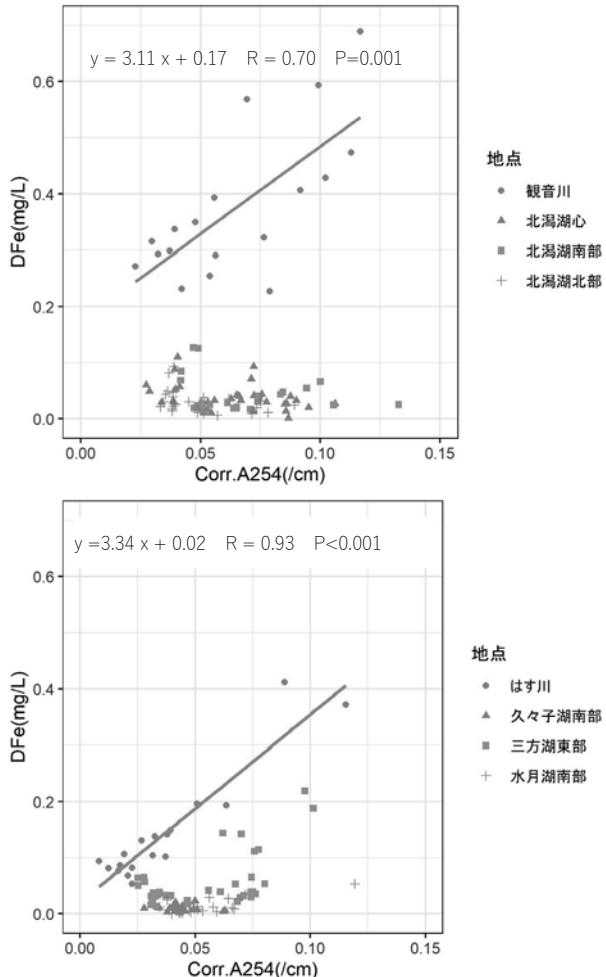


図 7 北潟湖（上段）、三方五湖（下段）における A_{254} と DFe の散布図

近似曲線は流入河川（はす川、観音川）のみのデータから示している。

4. まとめ

TOC を北潟湖、三方五湖における有機汚濁指標とした場合の評価を、従来法の COD と比較して行った。TOC は、有機物総量を把握するためには有効であることが確認された。しかし、TOC は植物プランクトンの存在により過小評価になることや、COD は有機物組成の影響を受けることが考えられたため、TOC 測定法の改良や、COD 値を TOC 値に変換する際には COD/TOC 比の地点による差異に留意する必要があることが考えられた。

有機炭素の溶存態、懸濁態の分別による解析から、北潟湖、三方五湖とも流入河川の有機炭素のほとんどが溶存態で占められていることがわかり、湖では、DOC は腐植物質の流入・蓄積、または内部生産により、POC は植物プランクトンの増殖や底泥の巻き上がりにより増加することが考えられた。

また、 A_{254} と $SUVA_{254}$ を用いた評価により、流入河川の溶存有機物は腐食物質を多く含む特性があること、汽水湖の流下の過程で腐食物質が減少すること、また腐食物質は河川からの流入の他に内部生産にも起因すると考えられた。

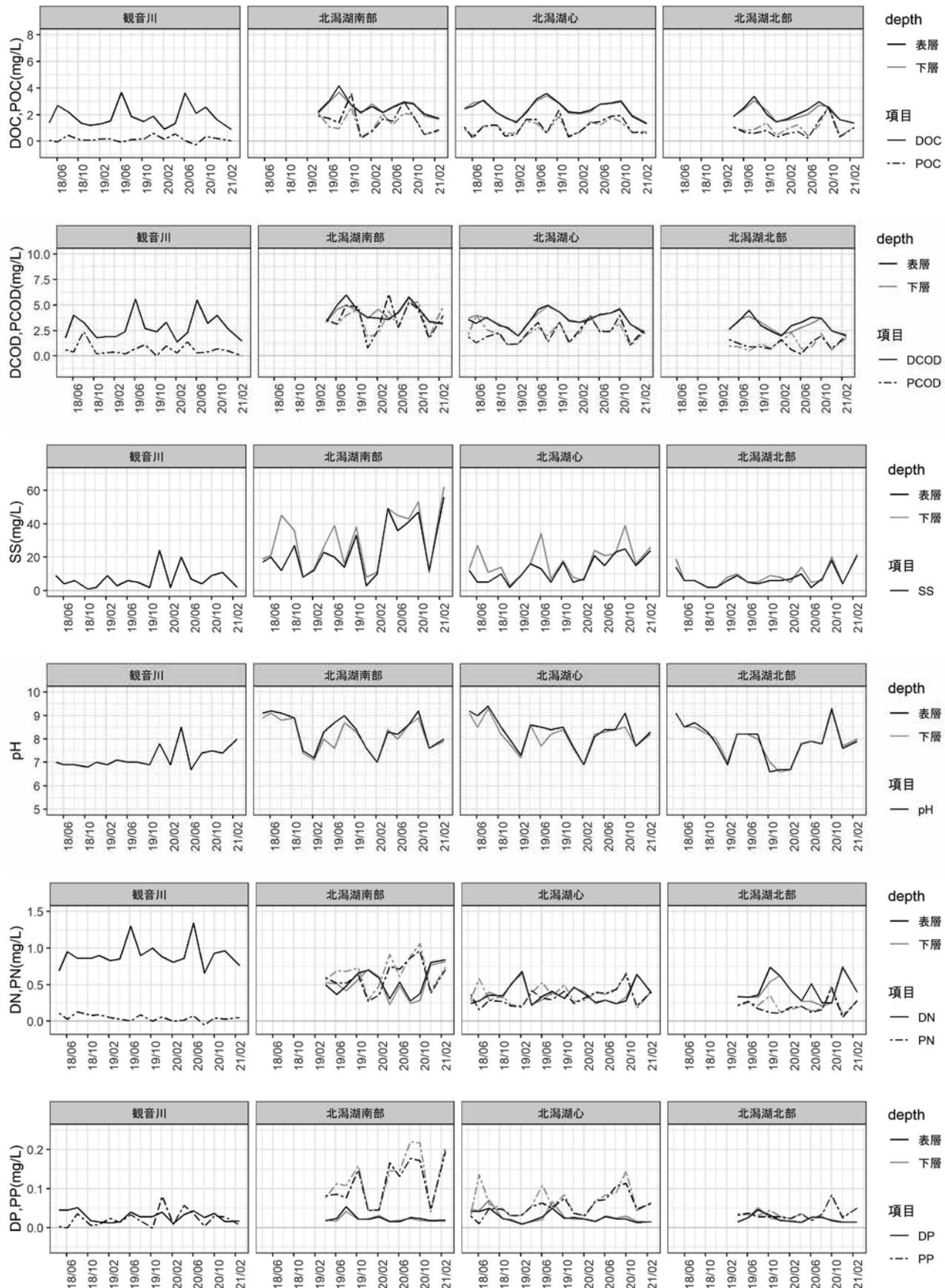
腐植物質の機能的役割として流域からの鉄の供給と、汽水域への流入による鉄の無機化が考えられた。

5. 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あります。関係者の方々に深謝します。

参考文献

- 1) 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: 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). 福井県衛生環境研究センタ一年報, 18, 58-64(2020)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 早川和秀, 岡本高弘, 廣瀬佳則, 佐藤祐一: 低濃度有機汚濁水域における有機物指標の特性把握: 琵琶湖流域における COD (Mn), BOD, TOC の比較から. 水環境学会誌, 41(6), 193-203(2018)
- 5) 早川和秀, 廣瀬佳則, 岡本高弘, 七里将一, 尾原禎幸, 能登紀幸, 井上信介: 湖沼水の TOC 分析について全有機炭素計を用いて精度高く測定する手法の検討. 水環境学会誌, 42(6), 259-267(2019)
- 6) 保月勇志, 吉舎直輝, 大久保香澄, 三田村啓太, 松永浩美, 熊谷宏之: 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3報). 福井県衛生環境研究センタ一年報, 19, 57-61(2021)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 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), 68(7), III-525-III-533(2012)
- 10) E. Orlowska, A. Roller, H. Wiesinger, M. Pignitter, F. Jirsa, R. Krachler, W. Kandtoller 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)
- 11) G. A. Weyhenmeyer, Y. T. Prairie, L. J. Tranvik: Browning of Boreal Freshwaters Coupled to Carbon-Iron Interactions Along the Aquatic Continuum. PLOS ONE, 9(2), e88104(2014)
- 12) 夏池真史, 菊地哲郎, Lee Ying Ping, 伊藤紘晃, 藤井学, 吉村千洋, 渡部徹: 自然水中における鉄の化学種と生物利用性—鉄と有機物の動態からみる森・川・海のつながりー, 水環境学会誌, 39(6), 197-210(2016)



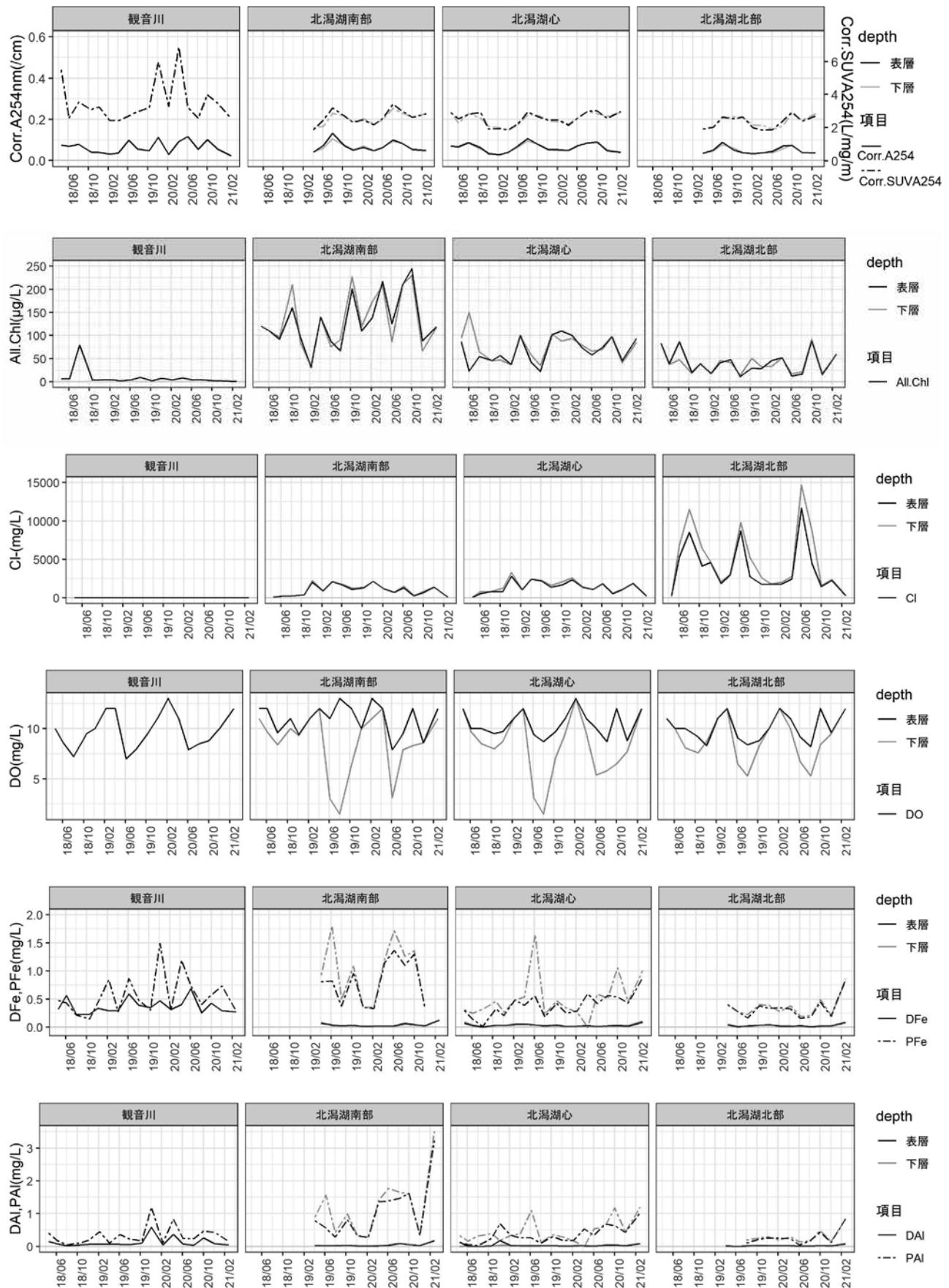
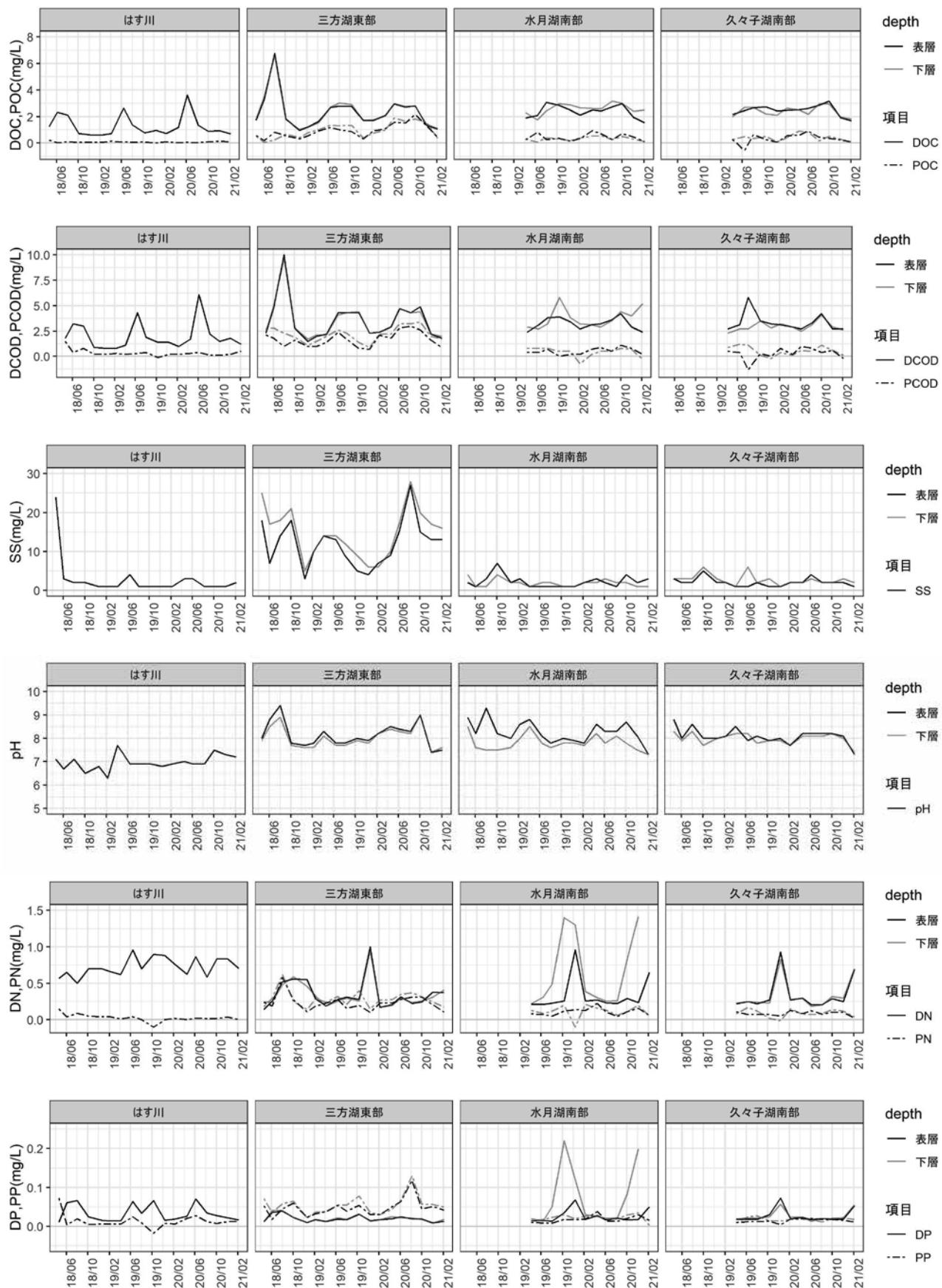


図 8 参考 北湯湖における各項目の推移



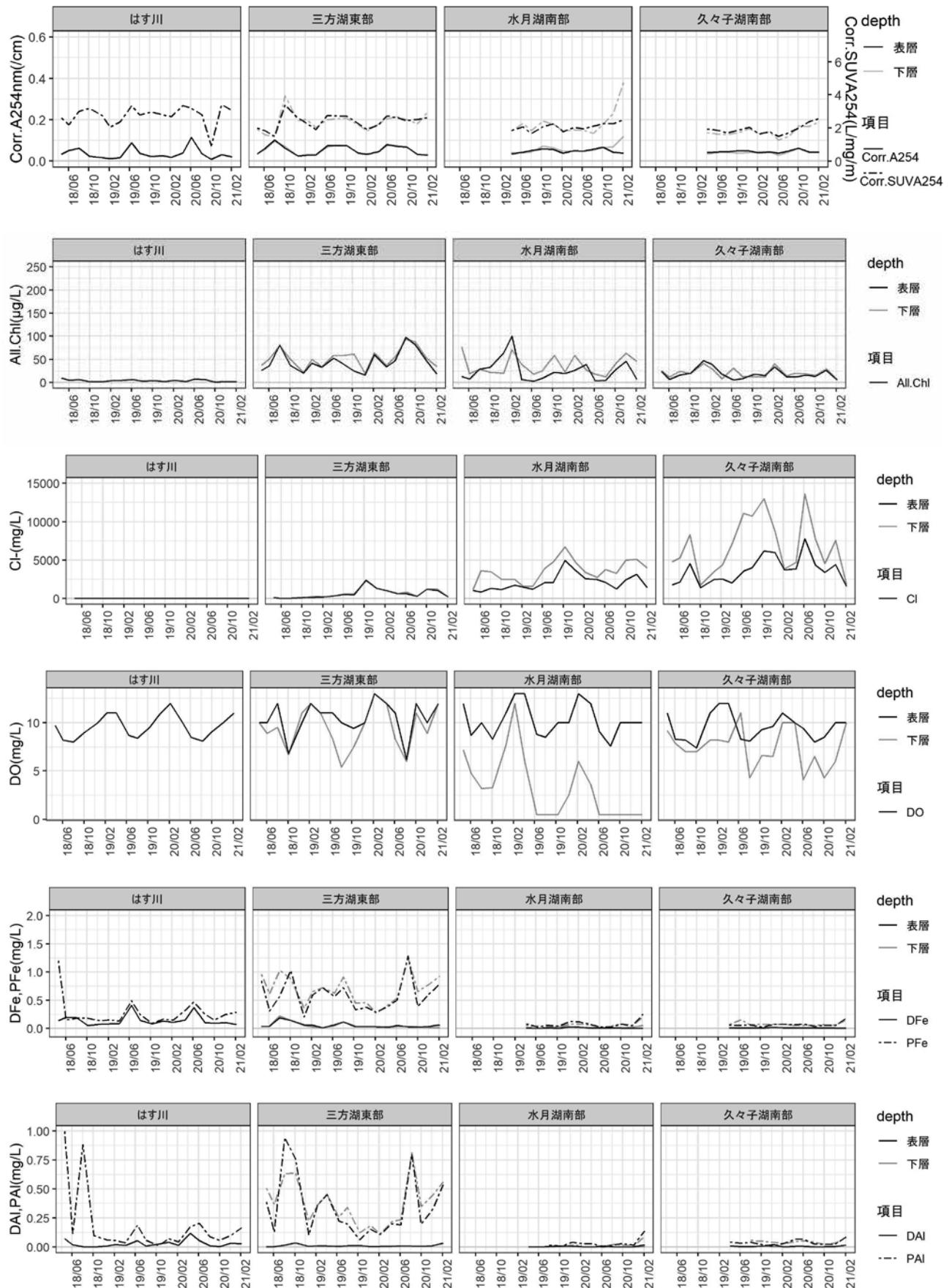


図9 参考 三方五湖における各項目の推移