

宍道湖・中海へ流入する2河川における 溶存態有機物の挙動

杉谷優一¹・宗村広昭^{1*}・武田育郎¹

Behavior of dissolved organic matter in the two rivers inflowing to Lakes Shinji and Nakaumi

Yuichi Sugitani¹, Hiroaki Somura^{1*} and Ikuo Takeda¹

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) in water samples from the Hii and Iinashi Rivers, located in the eastern part of Shimane Prefecture, Japan, was fractionated and characterized, using resin adsorbents, into 5 classes: aquatic humic substances (AHS), hydrophobic neutrals (HoN), hydrophilic acids (HiA), bases (BaS), and hydrophilic neutrals (HiN). Subsequently, the ratios of these 5 classes in the dissolved organic carbon (DOC) content were examined, along with the determination of seasonal variation of the fractionated DOM, the ultraviolet absorbance to DOC ratio (UV:DOC), and the estimation of the DOM fraction from the regression line of the UV absorbance curve at 260 nm (E260). The results showed that the major fractions of DOM were AHS and HiA in the target rivers. There was no significant change in the ratio of AHS and HiA in DOC after a 100-day biodegradation examination of the river samples. In addition, seasonal variation was observed in the DOC concentration and in the AHS and HiA components. After biodegradation of the water samples, some of the DOC concentration peaks decreased and the variation trends became slightly smoother. In addition, the AHS component tended to be higher than the HiA component throughout the year. The relation between AHS and HiA did not change after the biodegradation examination. Moreover, the concentration of refractory DOM was the highest in the upstream water sample of the Hii River, while there were small differences in the concentrations in the downstream water samples of both the Hii and Iinashi Rivers. The UV:DOC ratios obtained from the three target sites were similar and became smaller after the biodegradation examination, but the change was not statistically significant. Finally, the AHS component could be estimated from E260 of the sample before biodegradation using the relationships between the two parameters.

Key words: refractory dissolved organic matter, seasonal trend, water environment, brackish lake

¹ 島根大学生物資源科学部 Faculty of Life and Environmental Science, Shimane University, 1060 Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690-8504, Japan.

* 責任著者 Corresponding author (som-hiroaki@life.shimane-u.ac.jp)

受付日：2016年12月29日，受理日：2017年3月23日

はじめに

湖沼水資源の持続的利用や保全のためには、そこに流入する河川の水質特性などを把握することが重要である。宍道湖および中海は島根県の東部に位置する湖沼で、2005年11月にラムサール会議において国際的に重要な湿地として認定された。また島根県は、それ以前の1989年以降25年にわたって湖沼水質保全計画を策定し、下水道整備などの各種水質保全策を推進している（島根県、2016）。しかし宍道湖・中海のCOD濃度（全層75%値）はそれぞれ、 5.7 mg l^{-1} 、 5.6 mg l^{-1} （2013年度）と発表されており、対策が始められてから現在までその値はほぼ横ばいで推移している。その結果として、環境基準値に設定されている 3 mg l^{-1} を1度も達成できていない。

水中の有機物は懸濁態有機物（POM: Particulate Organic Matter）と溶存態有機物（DOM: Dissolved Organic Matter）に大別され、POMは島根県が実施している各種の施策、例えば、農業集落排水施設や浄化槽の整備、によって削減・除去が進んでいると考えられる。一方近年、湖沼における有機物の多くがDOMであるということやその大部分は生物的に難分解性であることが報告されている（例えば、国立環境研究所、2004；岡本・早川、2011）。従って、多くの湖沼で観測されているCODの漸増は、湖水中において難分解性有機物（RDOM: Refractory Dissolved Organic Matter）が増加・蓄積しているためと考えられている。しかしRDOMについてはその挙動など、把握されていない部分が多く、除去対策が立てにくい現状にある。

そこで本研究では、宍道湖・中海に流入する河川のうち、流域面積が大きく湖沼水環境への影響度が高いと考えられる斐伊川と飯梨川を対象に調査を行い、DOMおよびRDOMの分画による内部組成割合や、それらの季節変動傾向の把握を通して、基礎的知見の蓄積を試みた。

調査対象地域の概要

調査対象河川である斐伊川および飯梨川の位置を図1に示す。斐伊川は島根県の東部に位置し、流域面積 911 km^2 、河川長約63 km（大津地点まで）の一級河川である。上流本川に砂防と発電を目的とした三成ダム、支川の1つである阿井川に発電を目的とした阿井川ダムがある。飯梨川も同様に、安来市を流下する一級河川で、流域面積 210 km^2 、河川長約30 km

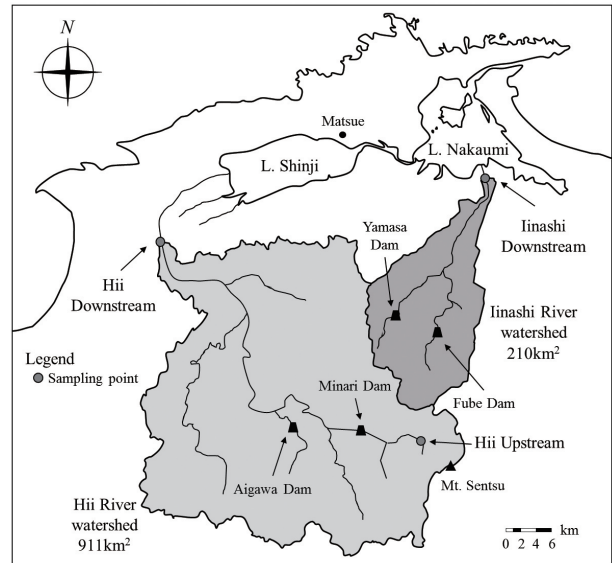


図1 調査対象流域と河川水サンプリング地点。

Fig. 1 The target watersheds and water sampling points.

である。飯梨川流域にも布部ダムと山佐ダムの2つのダムがあり、洪水調整や水の安定供給などの目的で運用されている。また、下流域には浄水施設が存在し、本流域の水は松江市や安来市の水道水源として非常に重要な位置を占めている。

土地利用および土壌種類の割合（表1）から、両流域とも森林面積が大部分を占めており、斐伊川流域が83.0%、飯梨川流域が88.0%と、若干飯梨川流域の方が森林面積の割合が高い。次いで多いのは農地で、斐伊川流域11.6%、飯梨川流域8.7%である。また土壌種類では、褐色森林土壌が両流域とも大部分を占めている。斐伊川流域の方が飯梨川流域より若干その割合が低く、その代わり黒ボク土壌や低平地土壌などの割合が飯梨川流域より高い。

斐伊川および飯梨川はそれぞれ宍道湖と中海に流入しており、湖沼水環境に影響を与えている。

研究方法

河川水サンプリング

斐伊川では、最上流部である船通山の渓流水（以下、斐伊川上流）と下流部に位置する大津地点の河川水（以下、斐伊川下流）を採水した。斐伊川上流では2009年2月から12月にかけて、斐伊川下流では2009年1月から12月にかけて、おおよそ月1回採水を行った。サンプル回数はそれぞれ、斐伊川上流12回、斐伊川下流15回となった。

また飯梨川では、流域の下流部（以下、飯梨川下

表 1 対象流域の土地利用と土壌種類.

Table 1 Land use and soil types in the target watersheds.

	Hii River	Iinashi River
Catchment area km ²	911	210
Land use %		
Paddy Fields	9.6	8.2
Upland Fields with orchards	2.0	0.5
Forest	83.0	88.0
Residential area	3.3	1.5
Water	1.0	1.2
Others	1.1	0.6
Soil type %		
Ochric Gleysols	7.2	8.0
Andosols	13.6	7.5
Cambisols	54.0	66.6
Fluvic Gleysols	10.0	5.8
Regosols	12.7	8.5
Acrisols and Luvisols	2.2	3.3
Others	0.3	0.3

Source: Land use data were based on digital national information from the National Land Information Office in the Ministry of Land, Infrastructure, Transport and Tourism (MLIT). The data were developed based on the 1:25,000 topographic map and 1:100 subdivision plat data (version 2009). Soil data were based on the 1:200,000 Fundamental Land Classification Survey soil map prepared by the MLIT.

流)において採水を行った。飯梨川下流では 2009 年 2 月から 12 月にかけて、斐伊川と同様おおよそ月 1 回採水を行った。サンプル回数は 13 回となった。

河川水のサンプリングは、河川敷においてアイボーイ 1000 ml (アズワン) を用いて、底質を掬い上げない様に細心の注意を払いながら行った。

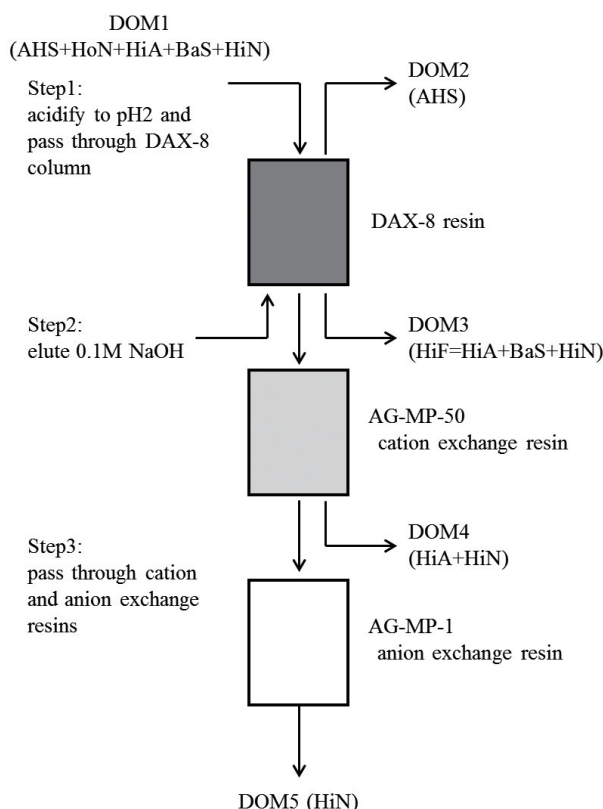
溶存態有機物の分析

DOM 分画試験は、国立環境研究所 (2001), Imai et al. (2003) に従って行った (図 2)。すなわち、長期間分解試験 (易分解性－難分解性の違いによる分画) と樹脂吸着分離手法 (疎水性－親水性, 酸性－塩基性の違いによる分画) を実施し、分画後に各画分の溶存有機炭素 (DOC) 濃度を測定することで DOM の特性を評価した。

サンプリングした河川水は研究室に持ち帰り 450°C,

3 時間焼成処理を施したガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/F: 0.7 µm) で直ちにろ過を行った。ろ液は同様に焼成処理を施した 500 ml のふたつきガラス製サンプル瓶に保存した。各サンプルはろ過直後の DOM 分画試験 (以下, DOM_{before}) と長期間保存後の DOM 分画試験 (以下, DOM_{after}) のため 500 ml 瓶 2 本に取り分けた。長期間保存用のろ過サンプルは, 20°C に保った暗所で 100 日間保存した。本試験では 100 日間経過してバクテリアに分解された有機物を易分解性 DOM, 100 日間経過しても分解されずに残っている有機物を難分解性 DOM とした。

DOM_{before} および DOM_{after} 用のろ液は, 非イオン性樹脂 (DAX-8), 強酸性陽イオン交換樹脂, 強塩基性陰イオン交換樹脂を用いて 5 つ (疎水性酸 Aquatic humic substances: AHS, 疎水性中性物質 Hydrophobic neutrals: HoN, 親水性酸 Hydrophilic acids: HiA, 塩



(Source: Imai *et al.*, 2003; partially modified)

図2 樹脂吸着分画手法の概略図。分画：疎水性酸 (AHS)，疎水性中性物質 (HoN)，親水性酸 (HiA)，塩基物質 (BaS)，親水性中性物質 (HiN)。親水性画分 HiF は HiA, BaS, HiN で構成 (Imai *et al.*, 2003)。

Fig. 2 Schematic diagram of the procedure for DOM fractionation. DOM fractions are AHS: Aquatic humic substances, HoN: Hydrophobic neutrals, HiA: Hydrophilic acids, BaS: Bases, and HiN: hydrophilic neutrals. The word hydrophilic fractions stands for HiF, which comprise HiA, BaS and HiN (Imai *et al.*, 2003).

基物質 Bases: BaS, 親水性中性物質 Hydrophilic neutrals: HiN) に分画した。

分画後のサンプルはそれぞれ，全有機炭素計 (Shimadzu, TOC-V) を用いて DOC 濃度を測定し，以下の計算式 (1～5) によって各画分の濃度を算出した。

$$\text{AHS} = \text{DOM2} \times (\text{elution volume}) / (\text{sample volume}) \quad (1)$$

$$\text{HoN} = \text{DOM1} - \text{AHS} - (\text{DOM3} - \text{B1}) \quad (2)$$

$$\text{BaS} = (\text{DOM3} - \text{B1}) - (\text{DOM4} - \text{B2}) \quad (3)$$

$$\text{HiA} = (\text{DOM4} - \text{B2}) - (\text{DOM5} - \text{B3}) \quad (4)$$

$$\text{HiN} = \text{DOM5} - \text{B3} \quad (5)$$

ここで，DOM1: ろ液サンプルの DOC 濃度，DOM2: DAX-8 カラム通水後 0.1MNaOH で溶出させたサンプルの DOC 濃度，DOM3: DAX-8 カラム通水サンプルの DOC 濃度，DOM4: DOM3 を陽イオン交換樹脂カラムに通水したサンプルの DOC 濃度，DOM5: DOM4

を陰イオン交換樹脂カラムに通水したサンプルの DOC 濃度，B1, B2, B3 はそれぞれ，DAX-8 ブランク，陽イオン交換樹脂ブランク，陽イオン交換樹脂+陰イオン交換樹脂ブランクの DOC 濃度，を示す。

また，DOM_{before} と DOM_{after} の分画前のろ液および各画分の DOC 濃度によって計算される生分解率は以下の式 (6) によって求めた。

$$D_{\text{bio}} = \frac{\text{DOC}_{\text{before}} - \text{DOC}_{\text{after}}}{\text{DOC}_{\text{before}}} \times 100 \quad (6)$$

ここで，D_{bio}: 生分解率，DOC_{before}: ろ過直後サンプルの DOC 濃度，DOC_{after}: 長期保存後サンプルの DOC 濃度を示す。

さらに，ろ液 (DOM_{before} および DOM_{after} 用) の分画前の紫外吸光度は，ろ液を 6M HCl で pH2 に調整後，紫外可視分光光度計 (Shimadzu, UV-1800) を

表 2 DOC 濃度の基本統計量 (mg l^{-1}).

Table 2 Basic statistics in DOC concentration (mg l^{-1}).

Location	Hii Upstream	Hii Downstream	Iinashi Downstream
100 days biodegradation	Before / After	Before / After	Before / After
Average	0.63 / 0.52	0.72 / 0.55	0.72 / 0.56
Standard error	0.075 / 0.070	0.044 / 0.033	0.052 / 0.050
Median value	0.58 / 0.47	0.64 / 0.53	0.67 / 0.48
Standard deviation	0.26 / 0.24	0.17 / 0.12	0.19 / 0.18
Variance	0.067 / 0.059	0.030 / 0.015	0.035 / 0.032
Minimum value	0.40 / 0.33	0.47 / 0.40	0.46 / 0.37
Maximum value	1.42 / 1.23	1.11 / 0.77	1.13 / 0.99
Number of samples	12 / 12	15 / 14	13 / 13

用い、測定波長を 260 nm として測定した。測定波長を 260 nm とした理由は、既往の研究より、疎水性酸の主成分と考えられるフェノール基、ベンゼン-カルボキシル基を持つ化合物や、多環芳香族化合物の極大波長が 200 ~ 290 nm にあること (Buffle et al., 1982; 国立環境研究所, 2001)、波長 240 nm 以下では硝酸イオンなどの影響を受けやすいこと (福島ら, 1997)、波長 250 nm 辺りの紫外吸光度と DOM には正の相関関係があること (Ogura and Hanya, 1968)、波長 260 nm の吸光度 (以下, E260) は RDOM に高感度であること (Tambo and Kamei, 1989)、が挙げられる。

結果および考察

溶存態有機物の DOC 濃度と画分割合

斐伊川上流、斐伊川下流、飯梨川下流における分画前の DOC 濃度の基本統計量を表 2 に示す。DOM_{before} サンプルの斐伊川上流平均 DOC 濃度は 0.63 mg l^{-1} 、斐伊川および飯梨川下流は 0.72 mg l^{-1} であり、3 地点で大きな差異 (統計的有意差) は見られなかった。また最大・最小値や中央値なども同様に地点間の差異が見られなかった。DOM_{after} サンプルでは、3 地点とも DOM_{before} より平均 DOC 濃度が低い値となった。なお、2009 年 2 月 25 日に採水された DOM_{after} の DOC 濃度が DOM_{before} より高い値を示したため、基本統計量を算出する際加味しなかった。

調査地点における DOM_{before} サンプルの各画分割合 (図 3-a) を見ると、調査地点による傾向の違いは見られず、3 地点とも有機酸画分の AHS と HiA が卓

越していた。この 2 画分で、斐伊川上流では 82.8%、斐伊川下流では 77.7%、飯梨川下流では 84.5% の DOC 濃度を占めていた。Imai et al. (2001) が霞ヶ浦流入河川で行った調査においても、AHS と HiA が DOC 濃度全体の 70% 以上を占めていたと報告されており、同様の傾向が確認された。有機酸画分の内部割合 (AHS:HiA) を見ると、斐伊川上流では、51.1%:31.7%、斐伊川下流では、46.0%:31.7%、飯梨川下流では、49.2%:35.3% となり、3 地点とも AHS の方が大きい割合であった。斐伊川下流が他地点に比べて若干 AHS の割合が低いのは、HoN の割合が平均で 2.6 から 3.7% 高かったためである。渓流水・河川水 DOC の主要物質は AHS であり、AHS:HiA は約 50%:25% (Thurman, 1985) や、約 57%:30% (David and Vance, 1991) との報告があり、それらの結果と整合している。また霞ヶ浦流入河川調査 (Imai et al., 2001) では、AHS:HiA は 39%:37% と報告されており、それに比べると、斐伊川および飯梨川とも AHS の割合が大きかった。琵琶湖流入河川調査 (今井ら, 1998) では、AHS:HiA は 37 ~ 73%:23 ~ 35% と報告されており、本研究もおおよそその範囲内であった。

この割合は土壌水の起源によって異なり、浅い O/A 層と深い B 層を比べると、O/A 層の方が AHS の割合が高くなる (Cronan and Aiken, 1985) ことから、3 地点とも伏流水より森林表層水や土壌表層水からの河川流量への寄与が大きいと考えられる。

また、疎水性 DOM (AHS+HoN) と親水性 DOM (HiA+BaS+HiN) の割合は、斐伊川上流が 56.0%:44.0%、斐伊川下流が 54.6%:45.4%、飯梨川下流

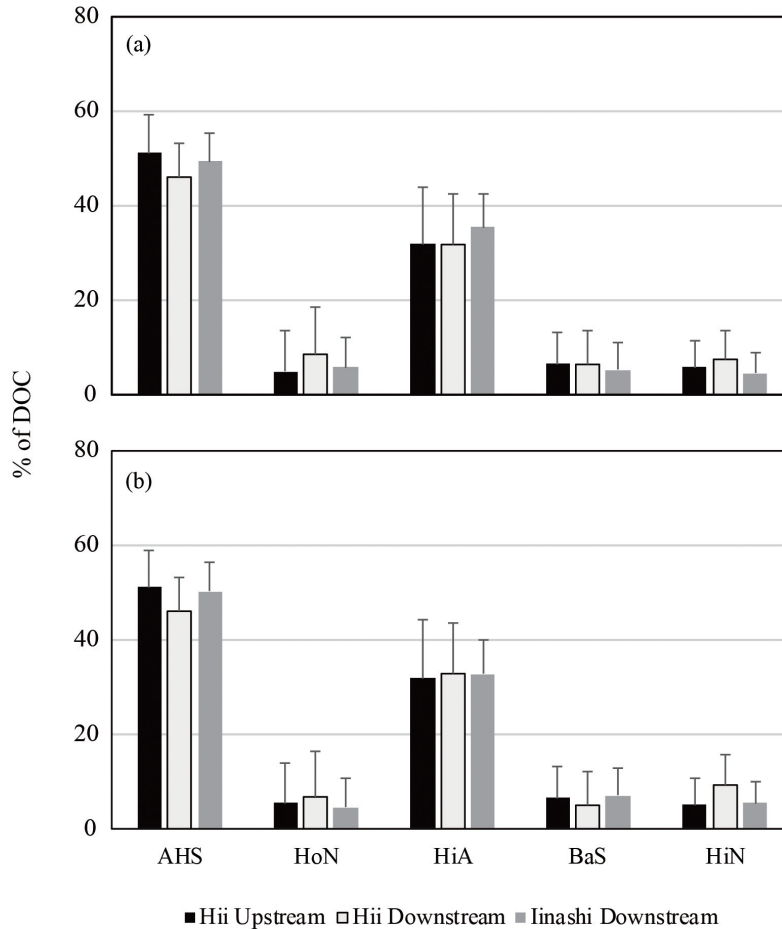


図3 (a) 溶存態有機物 (DOM) および (b) 難分解性溶存態有機物 (RDOM) の各画分割合の比較. 平均値と標準偏差. AHS: 疎水性酸, HoN: 疎水性中性物質, HiA: 親水性酸, BaS: 塩基物質, HiN: 親水性中性物質.

Fig. 3 Comparison of (a) dissolved organic matter (DOM) and (b) refractory dissolved organic matter (RDOM) fractionations. Average percentage with standard deviation. DOM fractions are AHS: Aquatic humic substances, HoN: Hydrophobic neutrals, HiA: Hydrophilic acids, BaS: Bases, and HiN: hydrophilic neutrals.

が 54.9%:45.1%であった. 淀川水系における永井ら (2005) の研究でも, 疎水性酸の存在割合は 42.3% から 64.8%で, 親水性有機物の存在割合より大きいと同程度の値であったと報告されており, 本研究でも同様の傾向が確認された.

DOM_{after} サンプルに含まれる RDOM の各画分割合 (図 3-b) においても, DOM_{before} と同様に, AHS と HiA が全体の大部分を占めており, 調査地点による傾向の違いは見られなかった. この 2 画分で, 斐伊川上流では 83.0%, 斐伊川下流では 78.9%, 飯梨川下流では 82.9%であった. また, 疎水性 DOM (AHS+HoN) と親水性 DOM (HiA+BaS+HiN) の割合 (斐伊川上流 56.6%:43.4%, 斐伊川下流 52.9%:47.1%, 飯梨川下流 54.8%:45.2%) も DOM_{before} と DOM_{after} で大きな変化は見られなかった.

溶存態有機物の季節変化

DOM_{before} サンプルの分画前 DOC 濃度および, その大部分を占める AHS と HiA について季節変化を図 4 に示す. 斐伊川下流および飯梨川下流の変動傾向と比べて斐伊川上流は濃度ピークに違いが見られた. 流域下流の分画前 DOC 濃度は概ね 7 月にかけて漸増し 12 月にかけて漸減する傾向がうかがえた. 一方斐伊川上流では, 2009 年 4 月, 5 月と, 12 月に若干濃度の低下が見られるものの, 9 月 29 日以外はほぼ一定の値を示した. 斐伊川上流横田地点 (北緯 35 度 10.4 分, 東経 133 度 06.2 分) の気象庁降水量データを見ると, 2009 年 9 月 27 日より降水が観測され, 採水日を含む 3 日間の合計降水量は 26.0 mm であった. これが DOC 濃度上昇の一因と考えられるが, 下流域の分画前 DOC 濃度に上昇が見られた 6 月から 7 月に

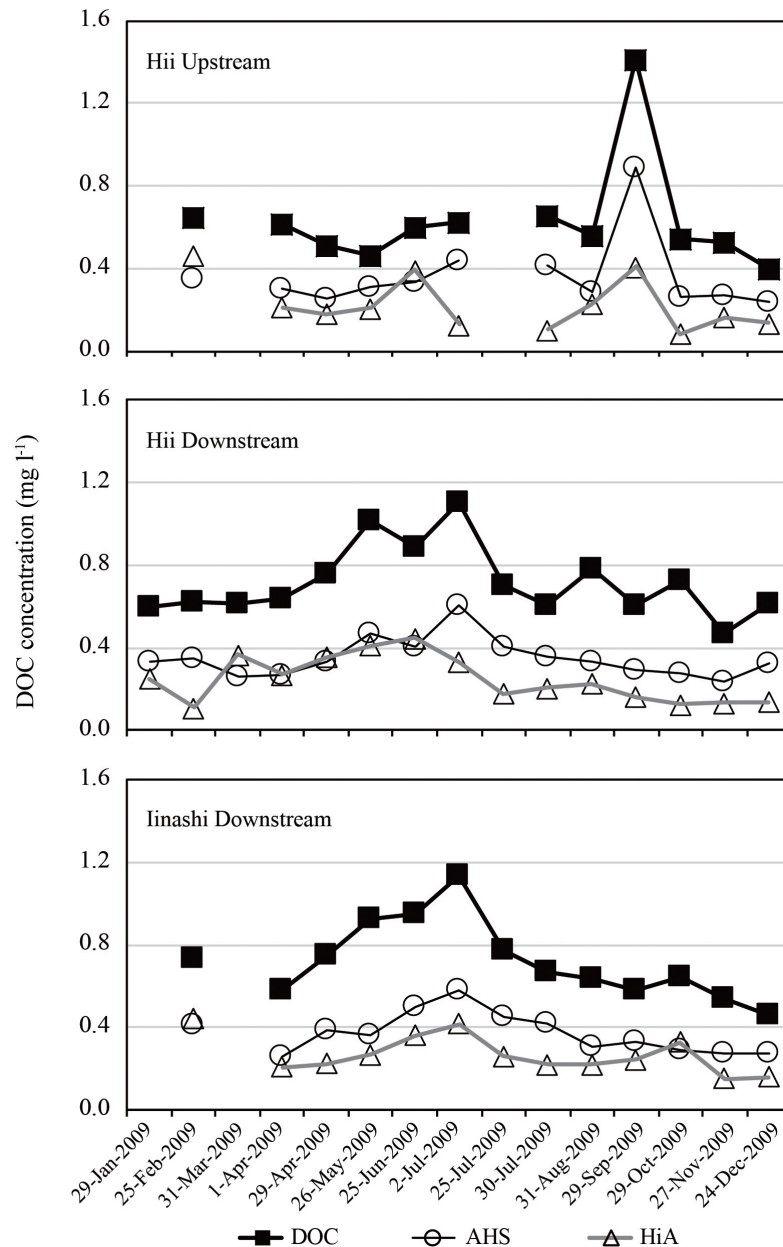


図 4 DOM_{before} サンプルにおける分画前の DOC 濃度と分画後の疎水性酸 (AHS) ・ 親水性酸 (HiA) の季節変化。

Fig. 4 Seasonal variation of DOC concentration before fractionation, and aquatic humic substances (AHS) and hydrophilic acids (HiA) in DOM_{before} sample.

おける降水量増加時（横田地点降水量合計 79.5 mm：6 月 29 から 7 月 1 日）に強い濃度上昇傾向が見られなかったことから、はっきりとした要因は不明である。また年間を通して、AHS と HiA の変動傾向は 3 地点とも、分画前 DOC 濃度に対応した変動傾向を示し、AHS の方が HiA よりも高い傾向がうかがえた。ただし、国立環境研究所 (2004) による恋瀬川の調査結果 (2001 年 4 月から 2002 年 3 月の期間に毎月 1 回採水) では、4 月から 9 月にかけて HiA の方が AHS よりも高

い DOC 濃度を示しており、河川によって違いがあるといえる。

DOM_{after} サンプルの分画前 DOC 濃度および、その大部分を占める AHS と HiA について季節変化を図 5 に示す。なお、斐伊川上流 5 月 26 日の HiA が分画前の DOC 濃度と同程度になったため、グラフ内では点線で表示した。同様に、2 月 25 日の斐伊川下流の分画前 DOC 濃度が DOM_{before} より高くなったため、グラフ内では点線で示した。分画前 DOC 濃度の変動

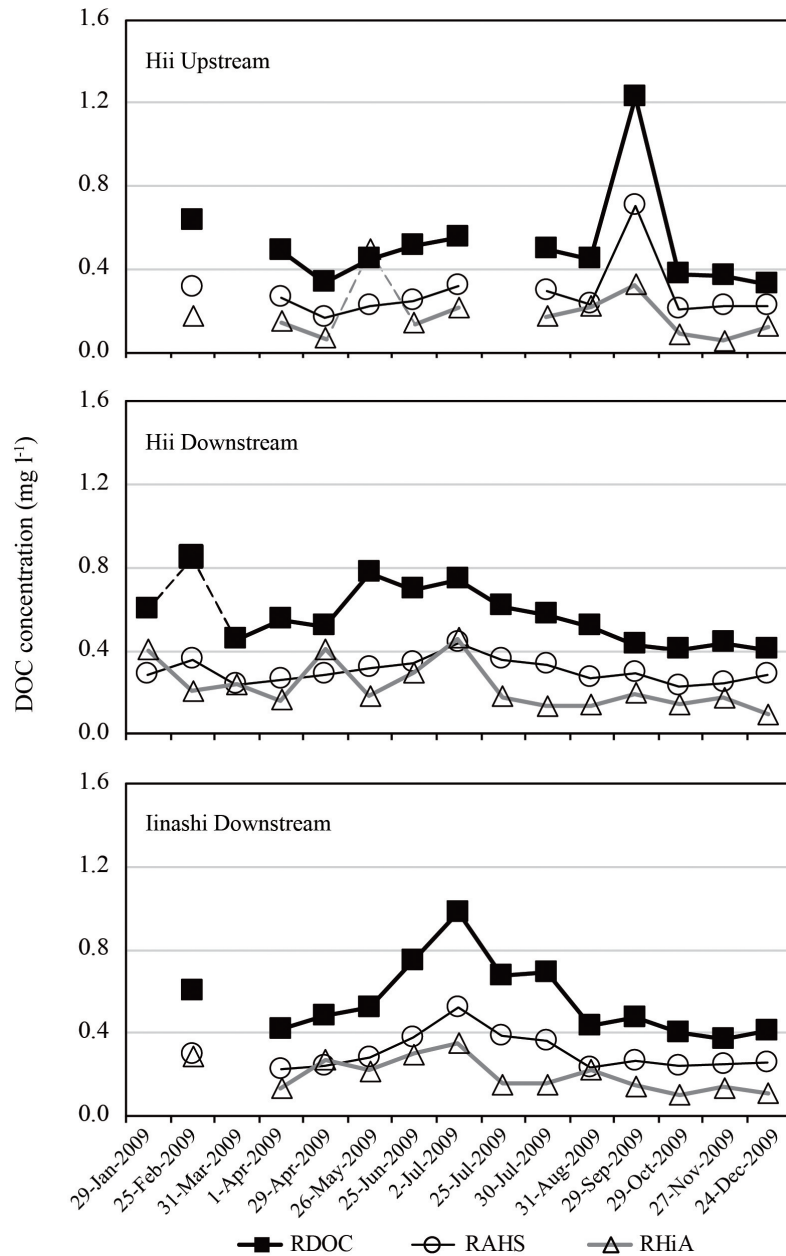


図5 DOM_{after} サンプルにおける分画前の DOC 濃度と分画後の疎水性酸 (RAHS)・親水性酸 (RHIA) の季節変化。

Fig. 5 Seasonal variation of DOC concentration before fractionation, and aquatic humic substances (RAHS) and hydrophilic acids (RHIA) in DOM_{after} sample.

傾向は DOM_{before} の場合と同様であったが、斐伊川下流の DOC 濃度において DOM_{before} サンプルで見られた 5 月 26 日、7 月 2 日、8 月 31 日、10 月 29 日、および 12 月 24 日の濃度ピークが小さくなり、全体的に濃度変動が平準化された。飯梨川下流や斐伊川上流では DOM_{before} に比べて、全体的な分画前 DOC 濃度の低下が見られるものの、斐伊川下流のような傾向は認められなかった。また、DOM_{before} の場合と同様に、年間を通して、AHS と HiA の変動傾向は 3 地点とも、分

画前 DOC 濃度に対応した変動傾向を示し、AHS の方が HiA よりも高い傾向がうかがえた。DOM_{before} の場合と同様に恋瀬川（国立環境研究所，2004）とは逆の傾向であり、河川による違いがあるといえる。

難分解性溶存態有機物の割合

生分解率から RDOM の割合を算出し平均値 ± 標準偏差で比較すると、斐伊川上流が $81.7 \pm 10.7\%$ 、斐伊川下流が $76.6 \pm 12.9\%$ 、飯梨川下流が $75.3 \pm 10.9\%$

となった。斐伊川上流が最も高い平均 RDOM 割合を示し、流域下流に位置する 2 地点の割合が同程度であった。斐伊川上流が森林流域で人為的な影響を殆ど受けないのに対し、斐伊川下流および飯梨川下流は、流下過程で生活雑排水などの影響を多少なりとも受けるため、下流 2 地点の易分解性 DOM の割合が高くなったと推察される。また標準偏差から、斐伊川下流が最もばらつきが大きく、斐伊川上流および飯梨川下流が同程度の値であった。流域の下流に位置する 2 地点においてばらつきに違いが見られるのは、河川水が流下過程で生活雑排水などに含まれる易分解性 DOM の影響を受ける程度が一定でないことや、集水域上流から本川・支川を伝って負荷物質が集積する過程に違いがあるためと考えられる。斐伊川は流域面積が広く、流下過程で複数の大きな支川が流入するため、上流に三成ダムや阿井川ダムがあるもの、広範囲から負荷物質が集まり易く、その分ばらつきが大きくなったと考えられる。一方飯梨川下流は、上流に布部ダムと山佐ダムがあり、流下過程で一旦河川水が貯留され、ダム無しの場合に比べ滞留時間が長くなることや、これら以外の大きな支川が無いことが、ばらつきが小さくなった要因と推察される。ただし平均生分解率の視点で 3 地点を比べると、斐伊川上流 18.3%、斐伊川下流 23.4%、飯梨川 24.7% となり、飯梨川が最も大きい。飯梨川流域において、森林面積割合が高く農地や宅地面積の割合が小さいにも関わらず易分解性 DOM の割合が高かったのは、濃度のばらつきが小さかったことも考慮すると、ダム下流においても家庭雑排水のような易分解性 DOM を含むものが安定的に流入している可能性があるといえる。また、既往の研究（国立環境研究所, 2004）では河川 DOM の生分解率は、恋瀬川、桜川、花室川、小野川の 4 河川平均で 31% と報告されており、斐伊川および飯梨川の方が若干低く、難分解性が多い河川であると考えられた。DOM の大部分を占める AHS では、斐伊川上流 20.3%、斐伊川下流 16.2%、飯梨川下流 17.2% となり、斐伊川上流の平均分解率が最も大きかった。また、HiA では AHS よりも平均生分解率が高く斐伊川上流 38.2%、斐伊川下流 35.9%、飯梨川下流 29.5% であった。河川水において AHS の方が HiA よりも難分解性であることは既往の研究（国立環境研究所, 2004）でも報告されており、同様の傾向であった。

紫外外部吸光度：溶存有機炭素比 (UV:DOC 比) の比較

UV:DOC 比は水塊によって異なり、その原因は土壌起源の腐食質と内部生産由来のものとでその比が

大きく異なるためと報告されている (Buffle et al., 1982; McKnight et al., 1994)。そこで斐伊川および飯梨川において E260 と分画前 DOC 濃度を用いてその比を算出し、地点毎の値を比較した。DOM_{before} サンプルでは、斐伊川上流が 30.2 ± 7.9 (mABS $\cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$ ·mgC $^{-1}$)、斐伊川下流が 32.9 ± 6.8 (mABS $\cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$ ·mgC $^{-1}$)、飯梨川下流が 32.5 ± 9.4 (mABS $\cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$ ·mgC $^{-1}$) となり、3 地点で大きな差異はなかった。福島ら (1997) の研究では、森林流出水の UV:DOC 比が 30 (mABS $\cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$ ·mgC $^{-1}$) と報告されており、それに近い値であった。また、土壌由来 DOM は本質的に芳香族性であり、河川水の UV:DOC 比は 23 から 58 (mABS $\cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$ ·mgC $^{-1}$) 程度 (Fukushima et al., 1996) との報告もされており、その範囲内に収まる結果であった。DOM_{after} サンプルでは、斐伊川上流が 27.2 ± 5.2 (mABS $\cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$ ·mgC $^{-1}$)、斐伊川下流が 28.6 ± 7.0 (mABS $\cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$ ·mgC $^{-1}$)、飯梨川下流が 27.1 ± 5.4 (mABS $\cdot$ l $\cdot$ cm $^{-1}$ ·mgC $^{-1}$) となり、DOM_{before} サンプルよりその比は低い値を示した。しかし、対応のある t 検定を行った結果、生分解試験前後の UV:DOC 比に統計的有意差は認められず (斐伊川上流 $t(11) = 2.012, p = 0.069$; 斐伊川下流 $t(14) = 2.108, p = 0.054$; 飯梨川下流 $t(12) = 2.050, p = 0.063$)、この傾向は、福島ら (1997) と同様であった。福島ら (1997) は、霞ヶ浦および琵琶湖への流入河川サンプルで生分解試験前後の UV:DOC 比の変化が明確でなかったのは、流出・流達過程で生活雑排水由来などの DOM の内、洗剤や食品など UV:DOC 比の低い画分がほぼ分解され、UV:DOC 比の高い画分が大部分を占める状態になったためではないかと推察しているが、未だ要因は明らかでない。また、国立環境研究所 (2001) では、森林渓流水において生分解試験後の UV:DOC 比に統計的有意差は認められなかったものの、平均値は生分解試験前よりも大きな値を示したと報告されており、本研究結果と逆の傾向であった。斐伊川および飯梨川における、生分解試験前後の UV:DOC 比の変化が国立環境研究所 (2001) と異なる理由は、今後更なる調査が必要である。

UV:DOC 比の季節変化 (図 6) を見ると、DOM_{before} サンプルでは、3 月や 4 月に高い値を示し 7 月にかけて低くなる傾向がうかがえ、さらに 8 月や 10 月に少しピークが現れた。3 月から 4 月は雪解けが始まる時期であり、4 月後半からは水田の代掻きなどが始まる時期である。また、8 月から 10 月は降水量の多い時期であることを考えると、これらの時期に、表層土壌の流出や土壌層からの DOM の溶出が多くなることが原因と考えられる (McKnight et al., 1994; 福島ら, 1997)。一方、DOM_{after} サンプルでは DOM_{before} に比べ変動が小さい傾向で、年

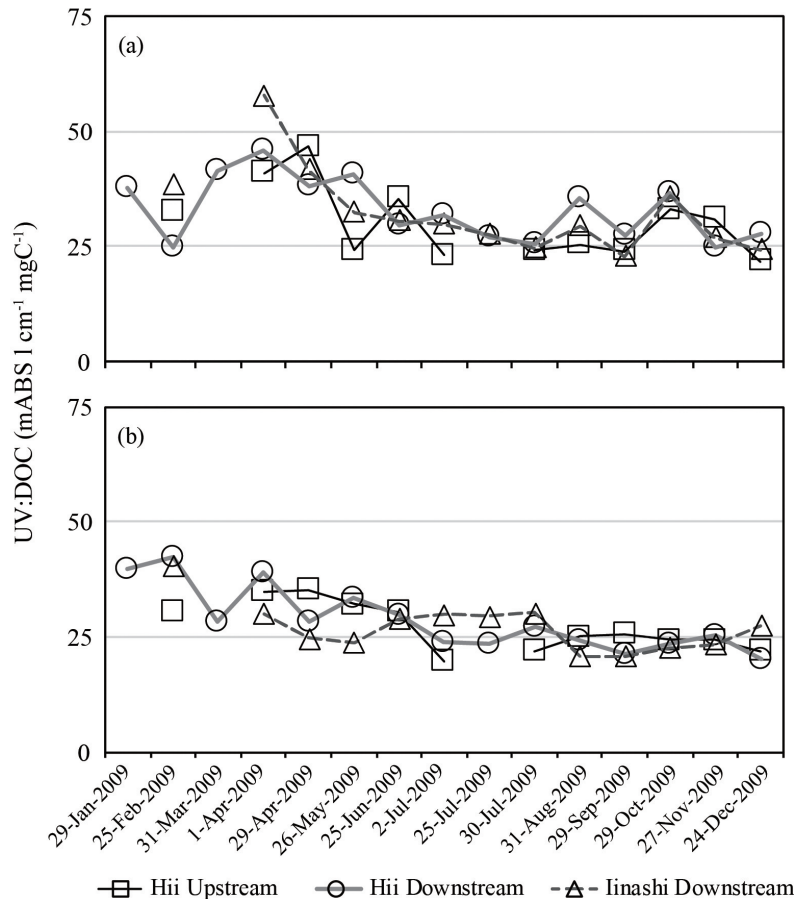


図 6 波長 260 nm を用いた紫外吸光度 (E260) :DOC 比の季節変化. (a) 溶存態有機物, (b) 難分解性溶存態有機物.

Fig. 6 Seasonal variation of UV absorbance at 260 nm : DOC ratios. (a) dissolved organic carbon in DOM_{before} sample, (b) refractory dissolved organic carbon in DOM_{after} sample.

間を通じてほぼ一定の値を示した。この理由は定かではなく更なるデータの蓄積が必要といえる。

DOM_{before} サンプルの紫外吸光度 (E260) と溶存態有機物の関係

本研究では河川水サンプルに含まれる DOC を 5 つに分画し内部割合などを比較検討してきたが、今回用いた手法は操作が非常に煩雑で、分析過程で誤差が生まれ易く、分析に費やす時間も非常に長い。そのため大量のサンプルを分析するには不向きな方法といえる。既往の研究により、E260 は RDOM との関係性が強いと報告されているので、その関係性を利用し、斐伊川および飯梨川河川水に含まれる DOM および RDOM 濃度を E260 から簡便に推定できるか検討した。ここでは DOM_{before} サンプルの E260 と各画分との関係性を評価した (表 3)。特に DOM の大部分を占める AHS と HiA に着目した。その結果、AHS においては、DOM_{before} お

よび DOM_{after} サンプルとも、E260 と DOC 濃度の間に強い相関が確認された。特に人為的な影響の少ない斐伊川上流において、その傾向が顕著であった。しかし、HiA においては高い相関は確認されなかった。E260 は芳香族化合物 (AHS の成分) と密接に関係し、脂肪族成分 (HiA の成分) との相関はない (永井ら, 2005) ことから、妥当な結果といえる。従って AHS 画分に関しては今回採用した煩雑な分画手法ではなく、DOM_{before} サンプルの E260 から簡便にその DOC 濃度を推定できることが示された。

今回示した回帰直線などを活用し AHS の DOC 濃度だけでも定期的にモニタリングすることで、その挙動や経年変動を詳細に把握することができ、宍道湖・中海の COD 濃度改善に資する情報を提供できるといえる。ただし本研究は 1 年間の結果しかないので、関係性に汎用性を持たせるためには更なるデータの蓄積が必要である。

表 3 ろ液 (DOM_{before}) の紫外吸光度 (E260) と溶存態有機物の関係。

Table 3 The relationship between ultraviolet absorbance (E260) of DOM_{before} sample and DOC concentration of dissolved organic matters.

	Hii Upstream	Hii Downstream	Iinashi Downstream
AHS	$y = 13.927x + 0.0494$ ($R^2=0.95$)	$y = 14.178x + 0.0338$ ($R^2=0.72$)	$y = 11.154x + 0.1119$ ($R^2=0.67$)
RAHS	$y = 10.986x + 0.0406$ ($R^2=0.94$)	$y = 8.9727x + 0.0958$ ($R^2=0.77$)	$y = 10.247x + 0.0671$ ($R^2=0.74$)
HiA	$y = 3.8327x + 0.1394$ ($R^2=0.14$)	$y = 4.0211x + 0.158$ ($R^2=0.041$)	$y = 5.6218x + 0.1384$ ($R^2=0.19$)
RHiA	$y = 4.4662x + 0.0885$ ($R^2=0.20$)	$y = 5.2021x + 0.1063$ ($R^2=0.067$)	$y = 6.0093x + 0.0628$ ($R^2=0.28$)

AHS: Aquatic humic substances, HiA: Hydrophilic acids, RAHS: Refractory AHS, RHiA: Refractory HiA, y: Concentration (mg l⁻¹), x: Absorbance.

ま と め

本研究では宍道湖・中海の COD 濃度改善のための基礎情報として、斐伊川と飯梨川から下流汽水湖へ流入する DOM の濃度を調査した。DOM を 5 つに分画し、それらの割合、季節変動、および E260 と DOC 濃度の関係を考察した。本研究のまとめを以下に示す。

- DOM_{before} および DOM_{after} サンプルの各画分割合から、3 地点とも有機酸画分の AHS と HiA が卓越していた。
- DOM_{before} サンプル内の疎水性 DOM (AHS+HoN) と親水性 DOM (HiA+BaS+HiN) の割合は、100 日分解試験前後で大きな変化は見られなかった。
- 分画前 DOC 濃度の季節変化を見ると、DOM_{before} サンプルでは、斐伊川下流および飯梨川下流の変動傾向と比べて斐伊川上流は濃度ピークに違いが見られた。DOM_{after} サンプルでは全体的に濃度が低くなったが、DOM_{before} の変動傾向と比べて、大きな変化は見られなかった。
- AHS と HiA の季節変化を見ると、DOM_{before} および DOM_{after} サンプルともに、分画前 DOC 濃度に対応した変動傾向を示した。また年間を通して AHS の方が HiA よりも高い傾向がうかがえた。
- 河川水サンプル中の RDOM 割合を比較すると、斐伊川上流が最も高い平均 RDOM 割合を示し、

流域下流に位置する 2 地点の割合が同程であった。

- 平均生分解率において、DOM の大部分を占める AHS では、斐伊川上流が最も大きかった。また、HiA の方が AHS よりも平均分解率が高かった。
- UV:DOC 比は地点間で大きな差異は無かった。DOM_{after} サンプルでは、DOM_{before} サンプルよりその比は低い値を示したが、生分解試験前後の UV:DOC 比に統計的有意差は認めなかった。
- DOM_{before} サンプルの紫外吸光度 (E260) と溶存態有機物との関係式を求めた結果、AHS においては、DOM_{before} および DOM_{after} サンプルとも、E260 と DOC 濃度とに強い相関が確認された。特に人為的な影響の少ない斐伊川上流において、その傾向が顕著であった。

今後、斐伊川および飯梨川から下流湖沼へ流入する DOM の削減策を講じるためには、本研究成果で得られた、DOM_{before} と E260 との関係や UV:DOC 比などを用いて、各支川の AHS 画分の挙動・季節変動や流出水の起源調査を、広域で継続的に行うことが重要といえる。

謝 辞

河川サンプルの分画に当たり、国立環境研究所の今井章雄氏にご助言・ご指導いただいた。ここに記して感謝の意を表す。

引用文献

- Buffle, J., Deladoey, P., Zumstein, J. and Haerdi, W. (1982) Analysis and characterization of natural organic matters in freshwaters. I. Study of analytical techniques, *Schweiz. Z. Hydrologie*, 44 (2): 325. doi:10.1007/BF02502297.
- Cronan, C.S. and Aiken, G.R. (1985) Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 (8): 1697 – 1705. doi:10.1016/0016-7037(85)90140-1.
- David, M.B. and Vance, G.F. (1991) Chemical character and origin of organic acids in streams and seepage lakes of central Maine. *Biogeochemistry*, 12 (1): 17 – 41. doi:10.1007/BF00002624.
- Fukushima, T., Park, J., Imai, A. and Matsushige, K. (1996) Dissolved organic carbon in a eutrophic lake; dynamics, biodegradability and origin. *Aquatic Sciences*, 58(2): 139 – 157. doi:10.1007/BF00877112.
- 福島武彦・今井章雄・松重一夫・井上隆信・小澤秀明 (1997) 湖水溶存有機物の紫外部吸光度:DOC 比の特性とそれの水質管理への利用. *水環境学会誌*, 20 (6): 397 – 403.
- 今井章雄・福島武彦・松重一夫・井上隆信・石橋敏昌 (1998) 琵琶湖湖水および流入河川水中の溶存有機物の分画. *陸水雑*, 59: 53 – 68.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K. and Kim, Y.H. (2001) Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Water Research*, 35 (17): 4019 – 4028. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00139-7.
- Imai, A., Matsushige, K. and Nagai, T. (2003) Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake. *Water Research*, 37 (17): 4284 – 4294. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00310-5.
- 国立環境研究所 (2001) 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. 国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001, 30p., ISSN: 1341-3635.
- 国立環境研究所 (2004) 湖沼における有機炭素の物質収支および機能・影響の評価に関する研究. 国立環境研究所特別研究報告 SR-62-2004, 46p., ISSN: 1341-3635.
- McKnight, D.M., Andrews, E.D., Spaulding, S.A. and Aiken, G.R. (1994) Aquatic fulvic acids in algal-rich antarctic ponds. *Limnology and Oceanography*, 39 (8): 1972 – 1979.
- 永井健一・青木眞一・布施泰朗・山田悦 (2005) 琵琶湖・淀川水系河川水中におけるトリハロメタン前駆物質としての溶存有機物質の分画. *分析化学*, 54 (9): 923 – 928.
- Ogura, N. and Hanya, T. (1968) Ultra-violet absorbance as an index of the pollution of the sea-water. *Journal of Water Pollution Control Federation*, 40 (3): 464 – 467.
- 岡本高弘・早川和秀 (2011) 琵琶湖における溶存有機物の現状と課題. *水環境学会誌*, 34 (5): 151 – 157.
- 島根県 (2016) 第 6 期宍道湖・中海湖沼水質保全計画, URL: http://www.pref.shimane.lg.jp/shinjiko_nakaumi/dai_6_kosyou_keikaku/ (参照: 2016/12/29).
- Tambo, N. and Kamei, T. (1989) Evaluation of Extent of Humic-Substance Removal by Coagulation. *Advances in Chemistry*, 219: 453 – 471.
- Thurman, E.M. (1985) *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Dordrecht: Martinus Nijhoff/Junk Publishers, 497p.