

琵琶湖水および起源の明白な水試料を用いた湖水 DOM 特性の把握と起源の検討

○和田千弦¹、早川和秀²、一瀬諭²、熊谷哲¹、杉山裕子³

(1)兵庫県立大学大学院環境人間学研究所, (2)滋賀県琵琶湖環境科学研究センター, (3)兵庫県立大学環境人間学部

1. はじめに

溶存有機物(DOM)とは、一般に孔径 0.1~1 μm のフィルターを通過する有機物を指し、天然水中に存在する有機物の中で最大の割合を占めるものである。DOM は、バクテリアの主要なエネルギー源であり(Tranvik, 1992)、また水中への紫外線入射を調整し湖内の一次生産に影響を及ぼしたり(Arts et al., 2000)、有害物質や金属イオンと錯生成することによりその毒性を低減させるなど(Witters et al., 1990)水中での溶存化学物質の形態や安定性に影響を及ぼしたり、水中生態系を支配する重要な因子である。これらのことから、DOM の化学的・生物学的性質を把握することは大変重要である。しかし、DOM は多種多様な有機化合物の混合物であり、組成はきわめて複雑である。その起源も湖内での生物活動によって生産される自生性 DOM や、流入河川などからもたらされる外来性 DOM などさまざまである(Thurman, 1985)。さらに、天然水中の DOM を構成している有機物はきわめて濃度が低いことから分析が困難であり、ほとんどが未同定の化合物である。

本研究は、極性による分離ができる逆相高速液体クロマトグラフィー(HPLC)及び分子式を得ることができるフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型質量分析(FT-ICRMS)を用いて琵琶湖水 DOM 試料とさまざまな起源を有する自生性・外来性 DOM 試料を分析し、湖水 DOM の起源の解明を目指して行った。

2. 方法

2.1 サンプルングと試料の処理

琵琶湖水試料は、2006年10月12日、北湖(NA)地点(水深 0.5~50 m)と流入河川である野洲川河口(YASU)地点水深 2.5 m で採取した(図 1)。すべての湖水は、ニスキン採水器を用い採取した。外来性起源 DOM 試料として、2008年6月18日に琵琶湖流域内において森林渓流水、野洲川河川水、下水処理水(湖南中部浄化センター)、田面流出水を採取した(図 1)。採取した試料は、ポリカーボネート製採水瓶に保存し、氷冷下で同センター研究室に持ち帰った。また、自生性起源 DOM 試料として植物プランクトン培養液を滋賀県琵琶湖環境科学研究センターより提供していただいた。試料は、予め 1M HCl-1M HNO₃ 混酸で煮沸洗浄した孔径 0.2 μm のヌクレポアフィルターでろ過した。ろ過試料は、次の測定まで 4 $^{\circ}\text{C}$ 以下の冷暗所で保存した。

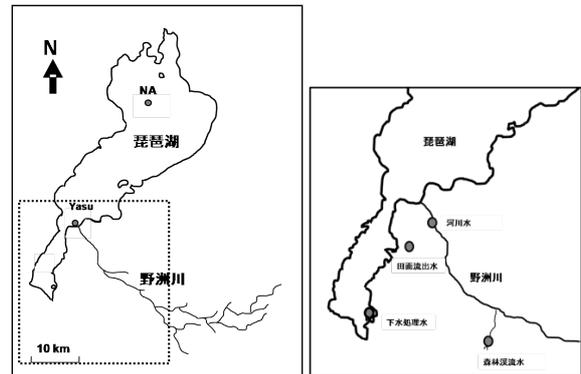


図 1 サンプルングポイント

2.2 実験

すべてのろ過試料について、溶存有機炭素(DOC)濃度測定を行った。さらに、ろ過試料を C18 固相抽出法により濃縮し、濃縮試料の HPLC および FT-ICRMS 分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 HPLC を用いた DOM のキャラクターゼーション

逆相 LC を用いて琵琶湖水 DOM 濃縮試料を分離した結果、親水性有機物が溶離されると考えられる保持時間 7 分未満に、2 つのピークグループ(それぞれ保持時間 2 分、6 分付近)が存在することが分かった(図 2)。さらに前半のピークグループに 3 本(ピーク 1~3)、後半に 2 本のピーク(ピーク 4,5)が分離された。

ピーク 1(保持時間 1.79 分)は、水深 0.5、15 m、YASU 地点で観測された。ピーク 2(保持時間 1.85 分)は、すべての水深でピークもしくはショルダーが観測されたことから、湖水に広く分布する有機物によるものと考えられた。また、同様にすべての試料でピークもしくはショルダーが観測されたピーク 3(保持時間 2.13 分)は、クロロフィル a が高値を示した水深 15 m でもっとも高い紫外吸収を示し、湖内生産 DOM に由来する可能性が示唆された(図 2)。

ピーク 4(保持時間 5.75 分)は、NA 地点水深 40 m、YASU 地点のみで観測された。また、ピーク 5(保持時間 6.24 分)はすべての試料において観測され、琵琶湖水中に広く分布している有機物によるものと考えられた。

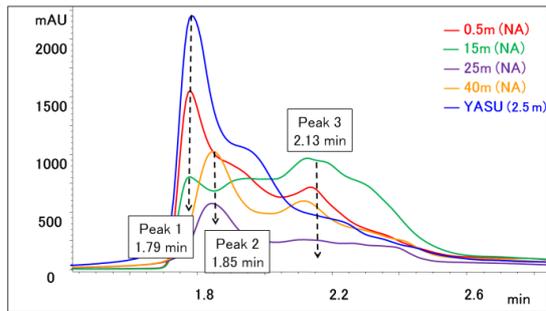


図2 琵琶湖水 DOM の LC クロマトグラム (前半：保持時間 1~3 分)

外来性 DOM 濃縮試料を LC で分離した結果湖水と同様に 2 つのピークグループに、湖水同様 5 つのピークが分離された。森林渓流水にのみ観測された保持時間 1.75 分のピークは NA 地点水深 0.5、15 m、YASU 地点で観測されたピーク 1 と保持時間が類似していたが、これらのピークの UV スペクトル形状は、4 種の試料それぞれで異なっており、サンプルにより異なった化学構造を有する極性の高い物質群がピーク 1 の保持時間に溶解されているものと考えられた。すべての湖水試料で観測された保持時間 1.85 分のピーク 2 は、外来性 DOM 試料においても全ての試料で観測された。また、後半のピークグループはすべての外来性 DOM 試料に観測された。ピーク 2~5 の UV スペクトルは、湖水・外来性 DOM 試料において同じ保持時間のものはそれぞれ類似したスペクトル形状を示し、これらのピークが類似した化学構造を有する有機物によって構成されていることが推測された。

自生性 DOM 濃縮試料を LC で分離した結果、前述の DOM 試料とは異なり前半のピークグループのみ検出された。琵琶湖水で観測されたピーク 3(保持時間 2.1 分)付近に植物プランクトン培養試料においてピークが見られた。このことは前述の琵琶湖水 NA 地点水深 15 m 試料などで大きなピーク高さを示したピーク 3 が自生性 DOM を多く含むという推測を支持している。また、自生性 DOM 試料には後半のピーク(ピーク 4,5)が検出されず、これらのピークが外来性有機物由来であることが確認された。

3.2 FT-ICRMS を用いた DOM のキャラクターゼーション

湖水 DOM 試料(鉛直試料および YASU 地点)の濃縮試料を FT-ICRMS を用いて分析した結果、すべての試料で m/z 200~800 に多数の分子イオンピークが検出された。 m/z 200~500 の範囲内において、NA 地点の試料では 1488~1800、YASU 地点の試料では 1815 の質量イオンピークが検出されたことから湖水 DOM は多数の化合物によって構成されているこ

とが分かった(図 3)。

また、これらのピークのうち ± 1 ppm の精度で分子式を予想することができたピーク数は、NA 地点では 1130~1657、YASU 地点では 1720 であった。同定できた質量イオンピークの全質量イオンピークに対する割合は、NA 地点では 75.9~92.1%、YASU 地点では 94.8%となった。

同定した有機物群を視覚的に比較できる方法として、van Krevelen Diagram がある。図 4 に水深 15 m における琵琶湖水 DOM 濃縮試料の van Krevelen Diagram を示した。すべての水深において、リグニン様物質が検出される領域にピークが多数観測され、湖水 DOM はリグニン様物質を中心に構成されている可能性が示唆された。また、自生性 DOM を多く含むと推測された水深 15 m 試料において、A の領域に他の水深よりも多くの分子の存在が観測された(図 4)。この A の領域は脂質やタンパク質が示す元素比の領域に相当し、この領域に現れた有機物が自生性 DOM に由来するピーク群である可能性が高い。

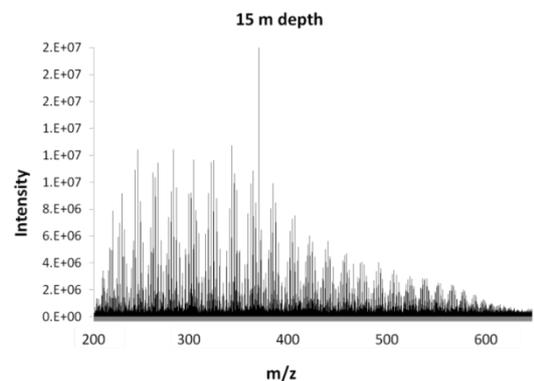


図3 NA 地点 水深 15 m のマスペクトル

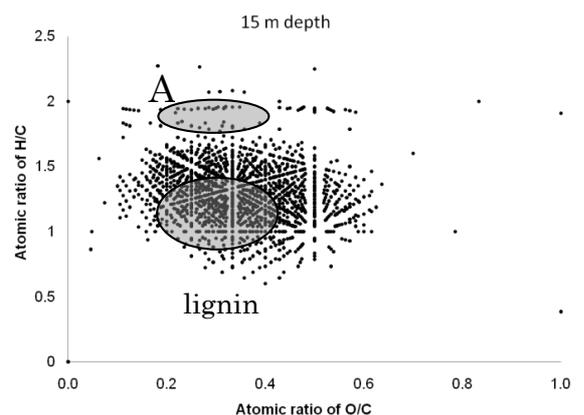


図4 NA 地点水深 15 m の van Krevelen Diagram

参考文献：Tranvik, *Hidrobiologia*, 229, 107-114 (1992)

Arts et al., *Limnology and Oceanography*, 45, 292-299 (2000)

Witter et al., *Journal of fish Biology*, 37, 43-53 (1990)

Thurman, 「Organic Geochemistry of Natural Waters」, (1985)