

【調査研究】

# 児島湖の水質改善に向けた難分解性有機物等の実態把握に関する研究(最終報) —流入河川調査による発生源の推定—

Quantitative Estimation of Refractory Organic Matter and Other Substances for Water Quality  
Improvement in Lake Kojima (Final Report)  
-Estimation of Pollution Sources Based on Inflow River Surveys-

喜多真帆, 藤田和男, 浦山豊弘, 西村佳恵, 原田友昭

KITA Maho, FUJITA Kazuo, URAYAMA Toyohiro, NISHIMURA Yoshie, HARADA Tomoaki

## 要 旨

既報の調査で令和4年11月から令和6年8月までの2年間の平均で児島湖における難分解性CODが4.7mg/L及び難分解性COD比率が約6割であることが確認された。本報ではその流域について難分解性有機物の発生源の推定を行い、三次元励起・蛍光スペクトル法(3DEEM)を用いたPARAFAC解析から湖内及び流域7地点で難分解性有機物の構成成分であるフミン質様物質を確認した。流域の土地利用状況を考慮すると難分解性有機物は山林、田畑、道路や宅地等の様々な場所で発生していることが示唆された。また、紫外線吸光度(UV)/溶存態TOC(DOC)比から流域7地点では土壌由来の有機物の影響が強いことが確認された。フミン質様物質のスコア値とUV/DOC比に強い正の相関があり、令和6年8月は植物プランクトンの内部生産による影響よりも土壌有機物の分解に由来するフミン物質の影響の方が大きかったと考えられた。

[キーワード：児島湖 難分解性有機物 フミン質様物質 UV/DOC比 発生源]

[Key words : Lake Kojima Hard-to-degrade organic matter humic-like substances UV/DOC ratio source]

## 1 はじめに

児島湖流域(以下「流域」という。)は、岡山市、倉敷市、玉野市、総社市、早島町及び吉備中央町にまたがり、岡山県における面積の約8%(総面積543.57km<sup>2</sup>)を占め、人口の約36%(67.2万人)をかかえる、人口集中及び都市化が進行する地域である<sup>1)</sup>。高度成長期の人口増加に伴って水質汚濁が進行し、様々な対策により現在は改善傾向にあるものの、完全には解消できない状況が継続している。

そのため我々は、長年にわたって児島湖の水質調査を行い、水質改善に向けての基礎データを蓄積しており、令和4年からは児島湖内(以下「湖内」という。)における難分解性COD及び難分解性有機物の実態調査やUV/DOC比による発生源の推定等に取り組んでいる。これまでに、令和4年11月から令和6年8月までの2年間の平均で児島湖における難分解性CODが4.7mg/L及び難分解性COD比率が約6割であったこと等を報告してきた<sup>2)~4)</sup>。今回我々は、児島湖に流入する主要3河川(笹ヶ瀬川、倉敷川及び鴨川)について、難分解性有機物等の発生源の推定を行ったので報告する。

## 2 調査方法

### 2.1 試料採取

令和6年8月5日から6日までの2日間に、図1に示す湖内4地点(締切堤防(樋門)(以下「樋門」という。)、湖心、笹ヶ瀬川河口部及び倉敷川河口部)及び笹ヶ瀬川水系4地点(高塚橋、比丘尼橋、入江橋及び笹ヶ瀬橋)、倉敷川水系2地点(稔橋及び倉敷川橋)及び鴨川水系1地点(互譲橋)の合計11地点で採水を行った。児島湖内4地点はポリ容器に直接採取し、流域の河川7地点は金属バケツで採取しポリ容器に入れて持ち帰った。

### 2.2 三次元励起・蛍光スペクトル法(3DEEM)を用いたPARAFAC解析

DOMの特性把握に用いられる方法として三次元励起・蛍光スペクトル法(3DEEM)があり、様々な蛍光ピークから特定の挙動を示すピークを分離する手法として多変量解析法の一つであるPARAFAC解析が用いられている<sup>5)~8)</sup>。

分析は生分解試験開始前の試料を対象とし、あらかじめ450℃で2時間加熱処理したガラス繊維ろ紙(Whatman GF/F)でろ過した。試料採取から数日以内に分光蛍光光度計(日立ハイテクサイエンス製F-7100)



図1 湖内及び流域の試料採取地点図

で三次元励起・蛍光スペクトルを測定した。試料はセル長1cmの石英セルに入れ、ホトマル電圧450V、スキャン範囲は励起、蛍光共に200～600nm、サンプリング間隔は励起、蛍光共に5nm、走査速度を60,000nm/minの条件で測定した。スペクトル補正はローダミンBを用いて蛍光波長640nmで行った。蛍光強度は10μg/L硫酸キニーネ水溶液の励起波長200nmと蛍光波長200nmにおける蛍光強度を基準とし、その相対値とした。PARAFAC解析には多変量解析ソフトウェア3DSpectAlyze1.5.2(ダイナコム製)を使用した。

### 2.3 UV/DOC比

多様な物質の集合体であるDOMの構成成分の同定はかなり困難であるため、簡易的に構成成分を推測する方法として波長260nmの紫外線吸光度(UV)と溶存態TOC(DOC)の比(UV/DOC比)が用いられる<sup>9)~11)</sup>。

あらかじめ450℃で2時間強熱処理したガラス繊維ろ紙(Whatman GF/F)でろ過した生分解試験開始前の試料を用いた。紫外線吸光度(UV)は、試料採取から数日以内に、ろ液を塩酸でpH2程度に調整し、波長260nmにおける吸光度を分光光度計(島津製作所製UV-1900i)で測定した。DOCはろ液をJIS K0102 22.2に準拠して測定を行った。TOC計は、島津製作所製TOC-Lを使用した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 三次元励起・蛍光スペクトル(3DEEM)を用いたPARAFAC解析

表1に励起、蛍光波長のピーク位置とそれぞれのピー

表1 3DEEMピーク位置と由来物質

励起波長 (Ex, nm)	蛍光波長 (Em, nm)	由来物質
225	295	タンパク質様
230	345	タンパク質様
250	435	フミン質様
270	350	タンパク質様
320	390	海洋性フミン質様
335	435	フミン質様
495	515	下水処理水

クに由来する物質の一例<sup>7)</sup>、図2～12に湖内4地点及び流域7地点のPARAFAC解析結果を示す。各図とも左の図は測定された3DEEMスペクトル、中央及び右の図はPARAFAC解析により分離された成分スペクトル(Component1及びComponent2)を表す。Component1のEx250nm/Em435nm付近の蛍光強度は、全ての調査地点で共通して強くなっており、フミン質様物質を検出したものと考えられた。なお、Component2については、同定ができなかった。

全ての調査地点のComponent1の結果を、樋門を1とした相対的な蛍光強度をスコア値とし、図13に示す。倉敷川橋及び互譲橋のスコア値は0.8程度、高塚橋及び比丘尼橋のスコア値は0.5～0.6程度、入江橋、笹ヶ瀬橋及び樋ヶ瀬橋のスコア値は0.4程度であった。流域7地点のスコア値が笹ヶ瀬川河口部を除く湖内3地点よりも低いことから、湖内で内部生産又は蓄積されたフミン質様物質の存在が示唆された。また、笹ヶ瀬川河口部はスコア値の低い笹ヶ瀬橋が直上流に位置することに起因し、スコア値が0.7程度であったと考えられた。

水塊のDOMは表2<sup>9)</sup>のように分画でき、フミン物質の存在確率は霞ヶ浦で30%強<sup>9)</sup>、琵琶湖北湖で25%程度<sup>12)</sup>、諏訪湖で31%及び手賀沼で30%<sup>13)</sup>を占めていると報告されている。また、霞ヶ浦に流入する河川水や流域水におけるDOM中のフミン物質の占有率は、河川水で35%程度、森林渓流水で65%、畑地浸透水で80%弱、田面流入水で40%程度、田面流出水で30%程度、生活雑排水で30%程度、下水処理水で30%程度と報告されている<sup>9)</sup>。フミン物質の測定は煩雑な分画作業<sup>9)・12)</sup>が必要であり大変な労力を要するが、フミン質様物質については、蛍光分光光度計を用いることで簡便に測定することができる。フミン質様物質はフミン物質とほぼ近いが完全な同一ではない点に注意が必要であるが<sup>14)</sup>、流域7地点においてフミン質様物質が確認された事實は、フミン物質の存在を強く示唆するものである。

流域7地点の直上流の土地利用状況<sup>15)</sup>を図14に示す。高塚橋及び比丘尼橋周辺は山林の割合が高く、笹ヶ瀬橋

周辺は市街地であるため道路や宅地等の土地利用割合が高く、倉敷川橋及び互譲橋周辺は稲作地帯であるため田畑の利用割合が高い。このことから、フミン物質は特定の発生源に起因することなく山林、田畑、道路や宅地等

流域内の様々な場所から発生していることが示唆された。フミン物質は難分解性有機物の典型とされている<sup>16)</sup>ことから、難分解性有機物も特定の発生源を持たず流域内全体から発生していると考えられた。

表2 DOMの分類

分画名	対応する有機化合物
フミン物質	フミン酸, フルボ酸
疎水性中性物質	炭化水素, 農薬, オキシ化合物, 鎖状アルキルスルホン酸エステル
親水性酸	糖酸, 脂肪酸, ヒドロキシ酸, オキシ酸, アミノ酸
親水性中性物質	オリゴ糖, 多糖類
塩基性物質	芳香族アミン, タンパク質, アミノ酸, アミノ糖

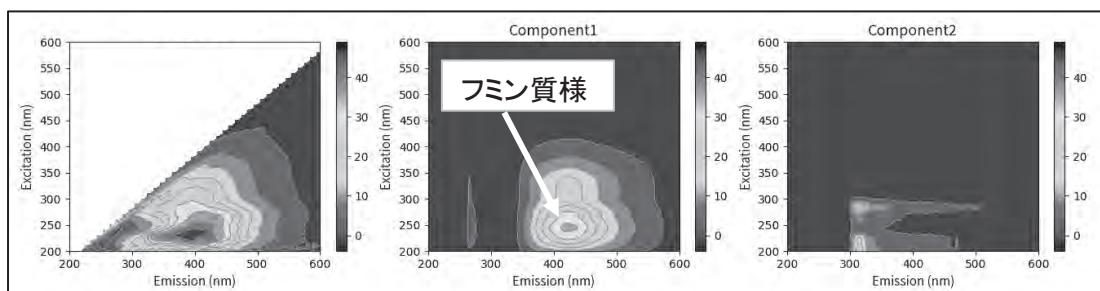


図2 PARAFAC解析結果(樋門)

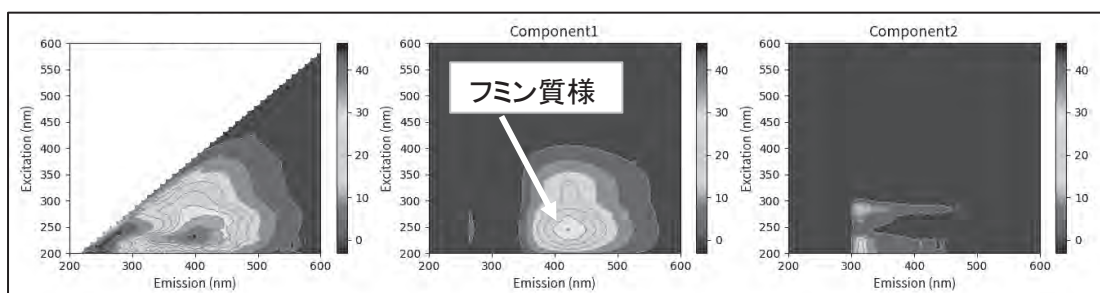


図3 PARAFAC解析結果(湖心)

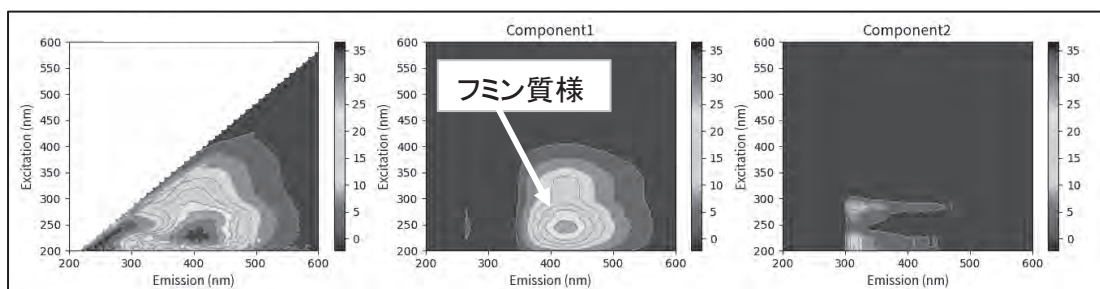


図4 PARAFAC解析結果(笹ヶ瀬川河口部)

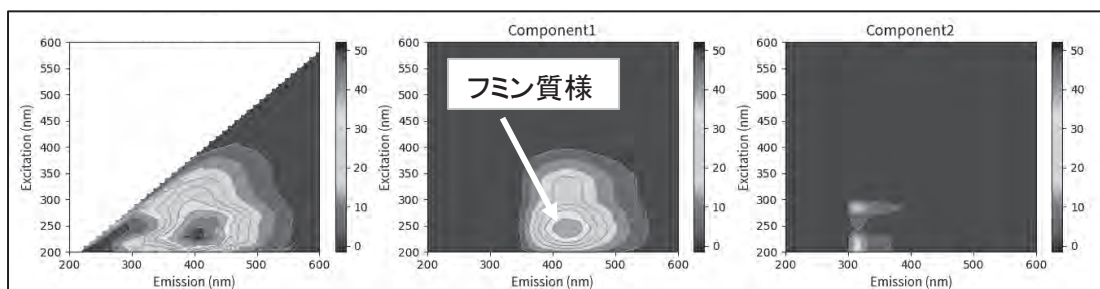


図5 PARAFAC解析結果(倉敷川河口部)

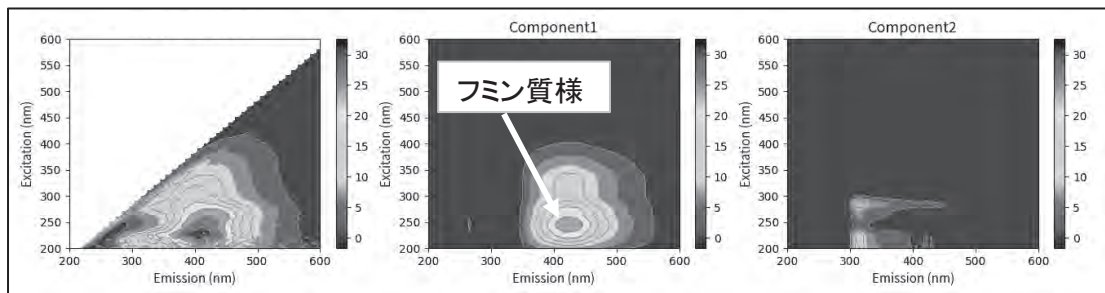


図6 PARAFAC 解析結果(高塚橋)

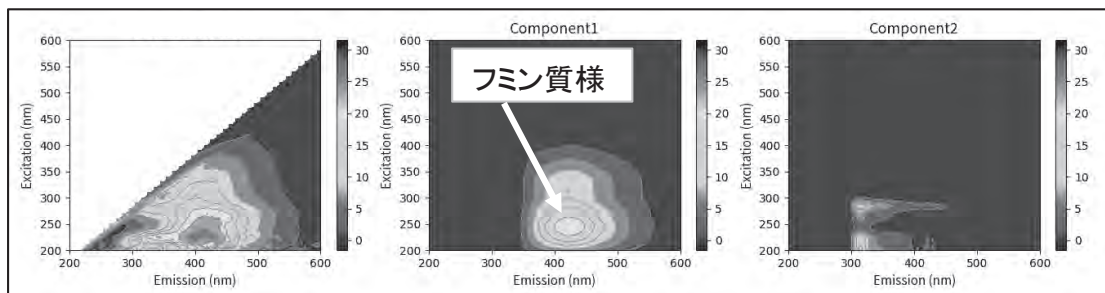


図7 PARAFAC 解析結果(比丘尼橋)

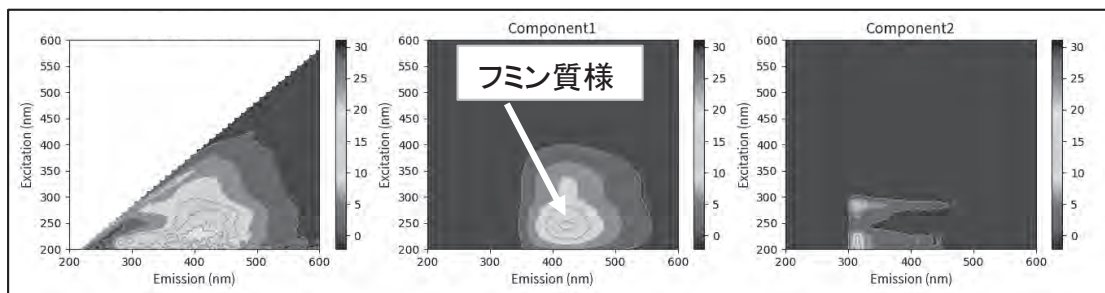


図8 PARAFAC 解析結果(入江橋)

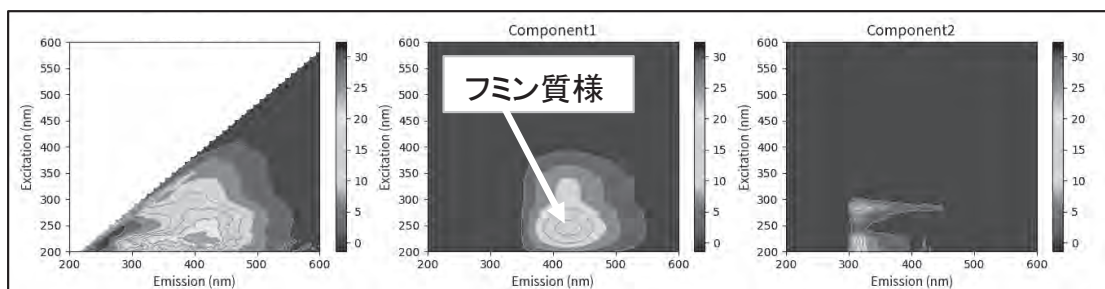


図9 PARAFAC 解析結果(笹ヶ瀬橋)

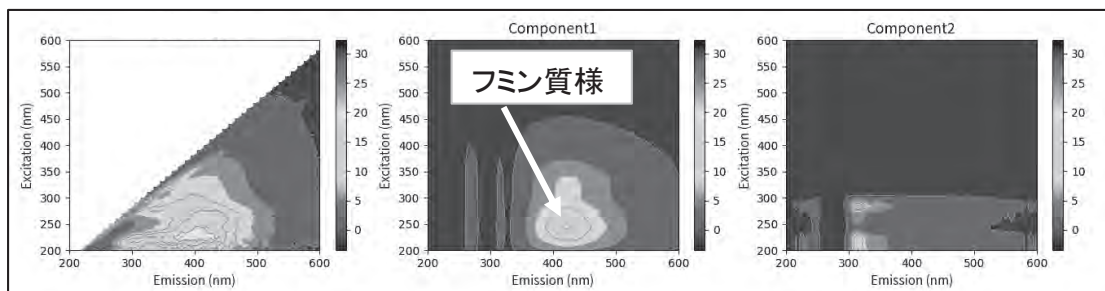


図10 PARAFAC 解析結果(稔橋)

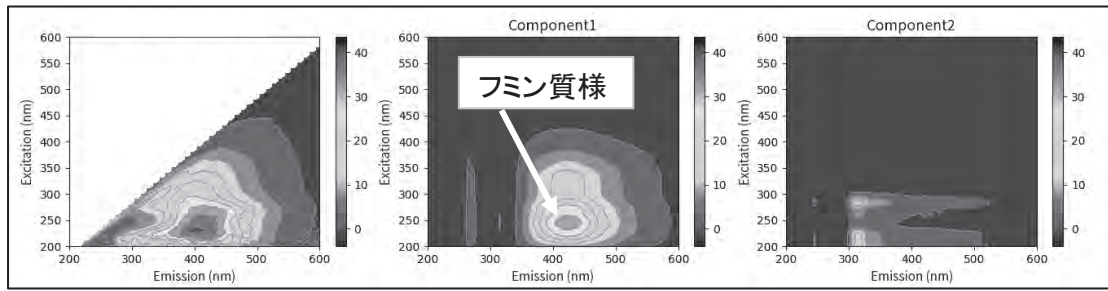


図 11 PARAFAC 解析結果(倉敷川橋)

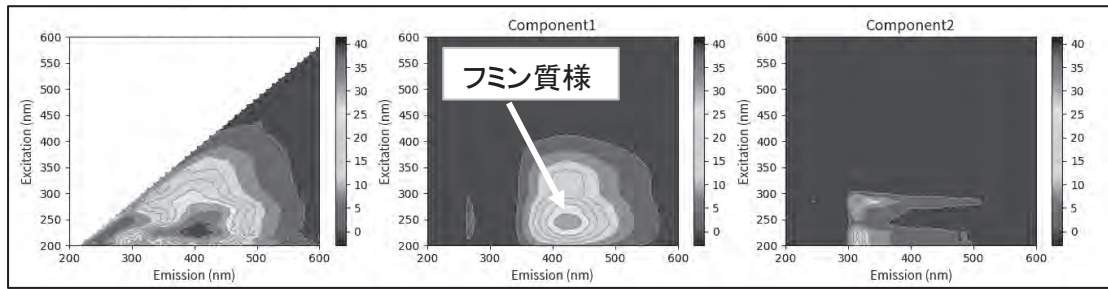


図 12 PARAFAC 解析結果(互譲橋)

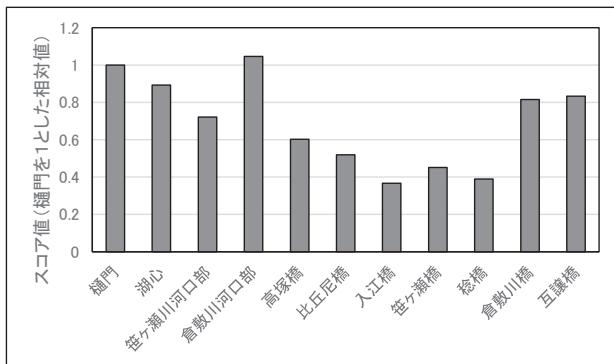


図 13 スコア値(PARAFAC 解析結果 Component1)

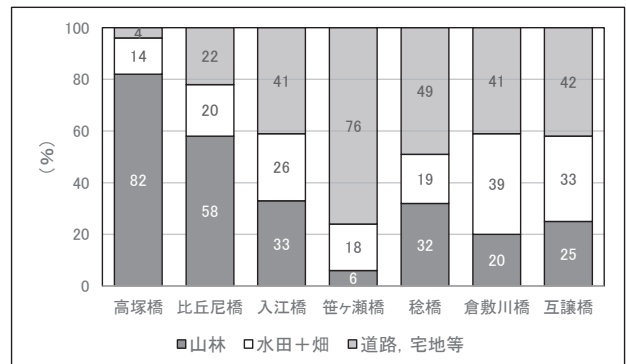


図 14 土地利用状況図

### 3.2 UV/DOC 比

UV/DOC 比は水塊によって異なり，土壤由来の DOM の UV/DOC 比は 23 ~ 58 (mabs/cm) / (mg/L)，内部生産由来の UV/DOC 比は 12 (mabs/cm) / (mg/L)，生活排水や下水処理場由来の UV/DOC 比は 10 ~ 17 (mabs/cm) / (mg/L) と報告されている<sup>9)~11)</sup>。

湖内 4 地点及び流域 7 地点の UV/DOC 比を図 15 に示す。湖内 4 地点の UV/DOC 比は 28 ~ 31 (mabs/cm) / (mg/L) であり，流域 7 地点の UV/DOC 比は 24 ~ 33 (mabs/cm) / (mg/L) であり，いずれの地点も土壤由来の DOM の影響が確認された。

次に，UV/DOC 比と，図 13 に示したスコア値を図 16 に示す。UV/DOC 比とスコア値の相関係数は 0.82 (決定係数  $R^2 = 0.64$ ) であり，強い正の相関を示した。このことから，DOM 中の土壤の影響が強いほど，フミン質様物質の蛍光強度が強くなることが示唆された。これはフ

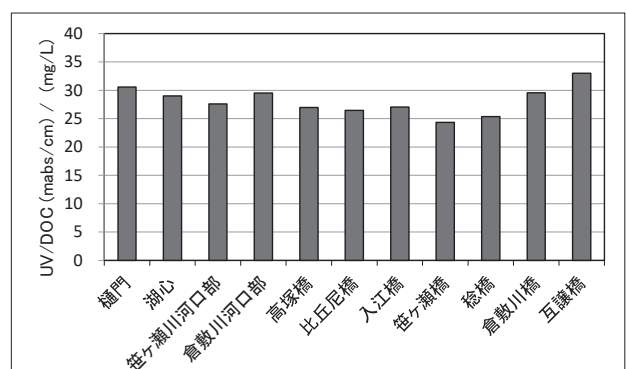


図 15 UV/DOC 比

ミン物質が土壤有機物の分解や植物プランクトンの内部生産により生成される難分解性の高分子有機物であり<sup>17)</sup>，調査した令和 6 年 8 月は植物プランクトンの内部生産による影響よりも土壤有機物の分解に由来するフミン物質の影響の方が大きかったものと考えられた。

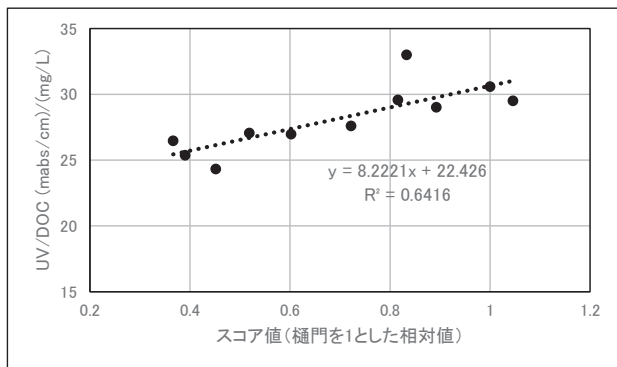


図 16 UV/DOC 比とスコア値

## まとめ

- (1) PARAFAC 解析結果から児島湖内 4 地点及び流域 7 地点において、難分解性有機物の構成成分であるフミン質様物質が確認され、山林、道路や宅地及び田畑等流域内の様々な場所から難分解性有機物が発生していると考えられた。
- (2) 流域 7 地点のフミン質様物質のスコア値が湖内 4 地点よりも低く、湖内で内部生産又は蓄積されたフミン質様物質の存在が示唆された。
- (3) 湖内 4 地点及び流域 7 地点の UV/DOC 比から、いずれの地点の DOM も土壌由来の影響が確認された。
- (4) フミン質様物質の UV/DOC 比とスコア値に強い正の相関があり、令和 6 年 8 月は植物プランクトンの内部生産による影響よりも土壌有機物の分解によるフミン物質の影響の方が大きかったものと考えられた。

## 文 献

- 1) 岡山県：児島湖ハンドブック(令和 7 年 3 月), 2025
- 2) 喜多真帆, 北村雅美, 沖 拓哉, 林ひかる, 坂口浩範：児島湖の水質改善に向けた難分解性有機物等の実態把握に関する研究(第 1 報), 岡山県環境保健センター年報 47, 15-18, 2023
- 3) 喜多真帆, 北村雅美, 西村佳恵, 沖 拓哉, 坂口浩範：児島湖の水質改善に向けた難分解性有機物等の実態把握に関する研究(第 2 報), 岡山県環境保健センター年報 48, 11-16, 2024
- 4) 喜多真帆, 藤田和男, 浦山豊弘, 西村佳恵, 原田友昭：児島湖の水質改善に向けた難分解性有機物等の実態把握に関する研究(第 3 報), 岡山県環境保健センター年報 49, 執筆中, 2025
- 5) 陣野宏宙, 浦 伸孝, 桑岡莉帆, 橋本京太郎, 植野康成：諫早湾干拓調整池等における有機物特性に関する研究, 水環境学会誌, 42(4), 177-184, 2019

- 6) 鈴木 稔, 北村友一, 日下部武敏：難分解性溶存有機物の由来と水域挙動に関する研究, 土木研究所成果報告書, 12, 2007
- 7) 福島武彦, 中島俊之, 今井章雄, 松重一夫, 尾崎則篤：EEMS による水中溶存有機物の特性解析, 水環境学会誌, 24(10), 686-692, 2001
- 8) 杉山裕子：琵琶湖に溶存する難分解性溶存有機物の蛍光スペクトル解析および超高分解能質量分析による特性把握と起源の推定, 平成 23 年度水質保全研究助成 成果報告書, 2011
- 9) 環境省国立環境研究所：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(特別研究)平成 9～11 年度, 国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001, 2001
- 10) 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 井上隆信, 小澤秀明：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, 397-403, 1997
- 11) 安田能生弘, 古澤佑一, 川畑陵介, 牧野雅英, 亀井としら：河北潟における難分解性有機物に関する実態調査(最終報), 石川県保健環境センター研究報告書, 52, 1-6, 2015
- 12) 今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 井上隆信, 石橋敏昌：琵琶湖湖水および流入河川水中の溶存有機物の分画, 陸水学会誌, 59(1), 53-68, 1998
- 13) 今井章雄：水環境におけるフミン物質の特徴と役割, 水環境学会誌, 27(2), 76-81, 2004
- 14) 金 主鉉：難分解性有機物による八郎湖の水質汚濁メカニズム, 八郎湖流域管理研究, 3, 2014
- 15) 岡山県：令和 6 年度指定湖沼汚濁負荷量削減状況調査報告書, (令和 7 年 2 月), 2024
- 16) 今井章雄：研究者に聞く, 環境儀, 13, 4-9, 2004
- 17) 江端一徳, 三輪 徹, 渡利高大, 松本嘉孝：矢作川上流の森林河川におけるフミン物質の季節変化と流出負荷量の把握, 中部森林研究所, 70, 43-46, 2022