

EEM-PARAFAC 解析による河北潟流域の溶存態有機物(DOM)の動態調査

(株) ニュージェック 末永 遼

1. はじめに

河北潟は石川県のほぼ中央に位置する日本海に隣接した面積約 4km² の海跡湖である。元々は汽水湖であったが、1960 年代の干拓で湖水面積のおよそ 2/3 が農地となり、湖水が灌漑用水として利用されている。河北潟の土地利用としては、山林が 54%、水田が 23%、市街地が 7%、畑地が 7%、雑種地などが 6%をそれぞれ占めている(平成 15 年度)。平均水深は約 2m と浅く、平均滞留時間は約 12 日間で、湖水の入れ替えが早いことが特徴である。

河北潟では有機物汚濁が問題となっており、環境基準として定められている化学的酸素要求量(COD)75%値は、平成 6 年度には 8.9mg/L に達し、その後、緩やかに減少しているが、いまだ環境基準値(5mg/L)を超える値が続いている。石川県が行った河北潟流域の負荷量調査では、年平均 COD 負荷の約 45%が内部生産であると推定されている¹⁾。そのため、栄養塩削減対策を軸に水質保全策が実施されてきたが、現在までに大きな効果は認められていない。

河北潟および主要流入河川における溶存態有機炭素(DOC)の難分解性有機物の割合は年平均値でそれぞれ 91%と 84%~86%であったことが報告されており²⁾、河北潟における難分解性の溶存態有機物(DOM)の動態、起源を把握することが、今後の湖沼管理を考えるうえで極めて重要であると考えられる。

本研究では、研究例の少ない日本海側の中規模湖沼である河北潟流域を対象に、EEM-PARAFAC 解析手法を適用し、DOM の動態を明らかにすることを目的とした。

2. 調査方法

(1) 調査地点

図-1 に調査地点を示す。主要流入河川下流(R)、干拓地内排水路(C)および湖沼(L)の表層水の調査を行った。加えて、流域からの DOM 流入源の把握のため、河川中流・上流域(Ru)、渓流水(FS)、ため池・調整池(P)の表層水および水田の暗渠排水・表層水(Rf)の調査を行った。

(2) 調査項目

分析項目として、全有機炭素(TOC)、溶存態有機炭素(DOC)、懸濁態有機物(POC)、全窒素(TN)、溶存態窒素(DTN)、硝酸態窒素(NO₃-N)、亜硝酸態窒素(NO₂-N)、アンモニア態窒素(NH₃-N)および全リン(TP)濃度を測定した。また、3 次元励起蛍光スペクトル法により

Excitation-Emission Matrix(EEM)を測定し、試料に照射する励起光の波長とそのときに試料が発する蛍光の波長から、試料中に含まれる蛍光性溶存態有機物(FDOM)を推定した。

(3) EEM-PARAFAC 解析

環境水の蛍光性溶存態有機物としては、たんぱく質や難分解性有機物の一種であるフミン質などが検出される。EEM-PARAFAC 解析により EEM データを解析することで、試料中に含まれるフミン質様物質やたんぱく質様物質を定量的に評価し、河北潟流域の DOM の質の違いを把握した。

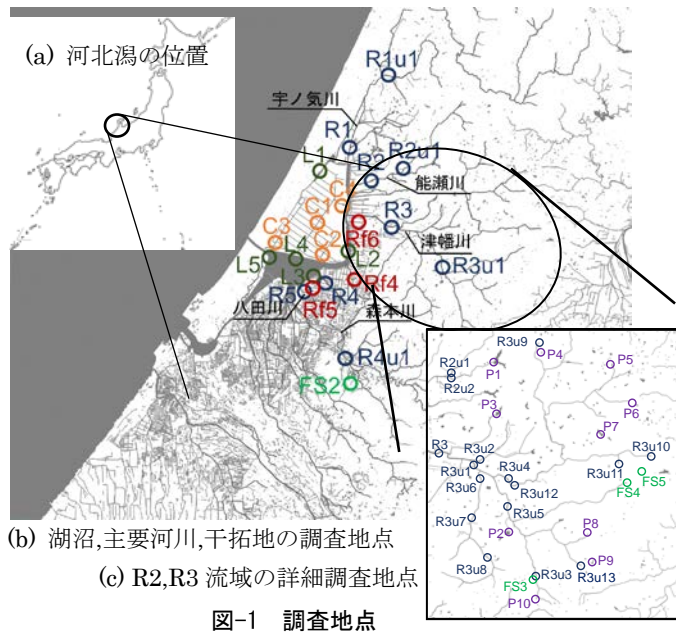


図-1 調査地点

3. 調査結果と考察

(1) 湖沼および主要流入河川水質の季節変動

図-2 に湖沼(L)および河川(R)の各形態別有機炭素(TOC,DOC,POC)の季節変化を示す。L1を除く湖沼(L)の各地点において、TOC濃度は、冬季(12月-2月)に0.79-3.11mg-C/Lと低い値を示すのに対し、春から夏にかけて4.08-7.17mg-C/L程度に達している。有機物の内訳をみると、冬季のTOCのほとんどが溶存態であり、夏季には懸濁態だけでなく、溶存態有機物の大幅な増加が認められた。

一方、主要流入河川下流部(R)における各形態別有機炭素の季節変動を見ると、河川においても湖沼と同様に冬季のTOCのほとんどが溶存態であり、夏季において湖沼と同様にTOCの著しい増加が認められた。DOCは年間を通じて

湖沼と同程度の値を示しており、湖沼における DOC の多くが、河川から流入する DOM に起因していることを示唆した。

河北潟の平均滞留時間は 12 日と短いため、河川水流入水水質が反映されやすいものと推測される。

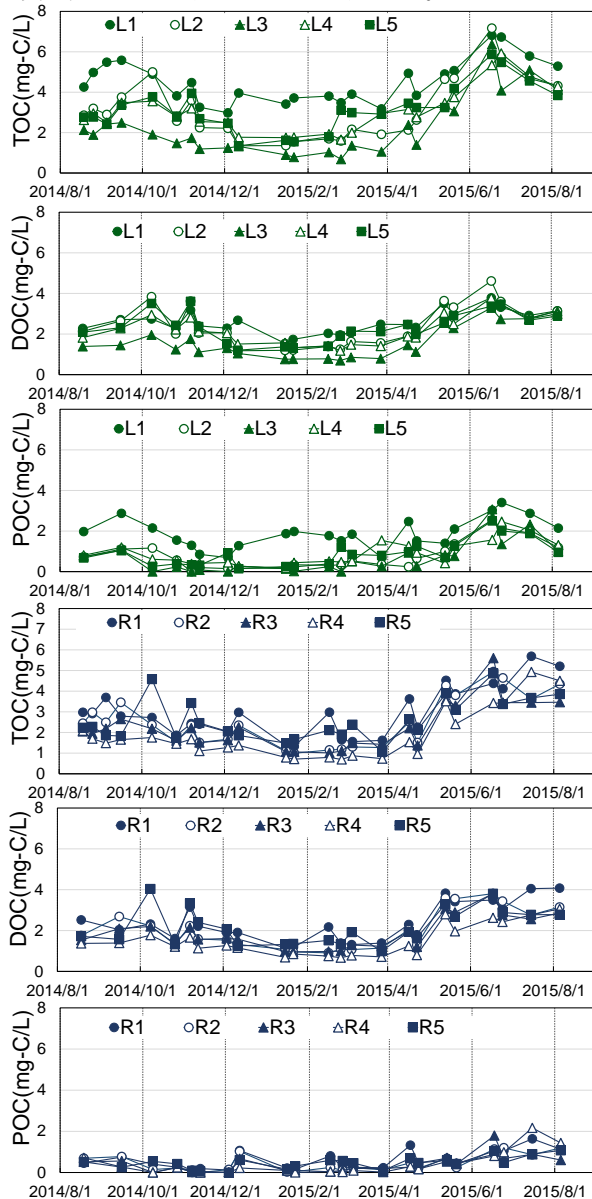


図-2 湖沼(L), 河川(R)における TOC, DOC, POC の季節変化

(2) EEM-PARAFAC 解析による津幡川流下課程での有機物組成の変化

図-3はEEM-PARAFAC解析により抽出されたピークコンポーネントである。Comp. 1から順に、フルボ酸様物質、微生物由来フミン質様物質、フミン酸様物質、フミン質様物質、タンパク質様物質のピークと類似したピークが検出された。

PARAFAC解析では、図-3に示した5つのEEMピークコンポーネントの量が、各試料に含まれる相対濃度として算出される。本稿ではこれをコンポーネント濃度(Comp.i)と呼び、試料間のFDOM濃度の比較のための指標とした。

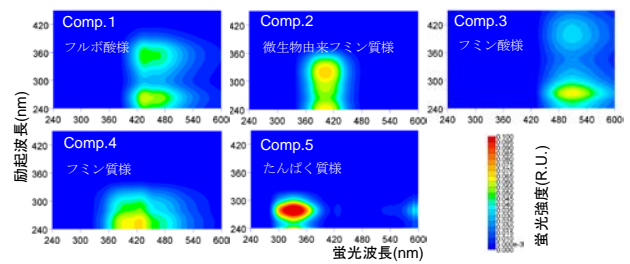


図-3 EEM-PARAFAC 解析より抽出したピークコンポーネント

津幡川(R3)流域およびため池、水田におけるコンポーネント濃度とDOC濃度の流下過程での変化を図-4に示す。コンポーネント濃度の変化はDOC濃度の変化とよく一致し、下流に行くに従い増加した。一方、ため池および水田流出水のコンポーネント濃度は、湖沼に近い値を示したが、DOCに対するコンポーネント濃度の比率が湖沼や河川よりも低いことから、FDOM以外のDOMも存在していた可能性がある。これらのDOMが上流部の至る所から流入し、河川のDOM濃度上昇に寄与していると推定される。

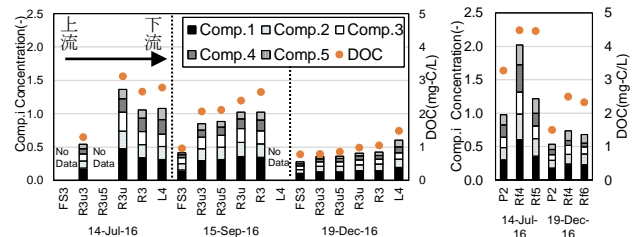


図-4 津幡川のコンポーネント濃度の流下過程での変化

4. まとめ

モニタリングの結果、湖沼内の夏季の有機物濃度の増加の多くがDOMの増加に起因していたことが明らかとなった。DOCは主要な流入河川でも増加しており、湖沼代表地点のDOC濃度の変動は流入河川の変動により説明できた。EEM-PARAFAC解析の結果、DOMの起源は富栄養化したため池および、それを水源とする水田における生産である可能性が示された。一方で、安田ら³⁾は、懸濁態有機物とSSの間に相関は認められないことを報告しており、河北潟の低い透明度の原因は、藻類増殖よりも無機態の懸濁物によるところが大きいと推測される。今後は、これまでの栄養塩管理を中心とした水質改善だけでなく、透視度改善に向けた新たな管理が必要であると考えられる。

5. 参考文献

- 1) 河北潟水質保全対策検討調査報告書:石川県環境保安部, 2006.
- 2) 河北潟における難分解性有機物に関する実態調査(中間報告):石川保環研報,安田能生弘,牧野雅英,谷村睦美,亀井とし, 2013, pp.38-41.
- 3) 河北潟における難分解性有機物に関する実態調査(最終報告):石川保環研報,安田能生弘,古澤佑一,川畑陵介,牧野雅英,亀井とし,谷村睦美, 2015, pp.1-6.