

〈ノート〉

琵琶湖北湖の底質から溶出する有機物量の推定およびその特性解析

沈 尚¹⁾, 日下部 武 敏²⁾, 橋 本 宗 樹³⁾, 清 水 芳 久⁴⁾¹⁾ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター
(〒 520-0811 滋賀県大津市由美浜 1-2 E-mail: shin.shou.48a@st.kyoto-u.ac.jp)²⁾ 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻
(〒 615-8540 京都市西京区京都大学桂 C-1-3-462 E-mail: kusakabe.taketoshi.2w@kyoto-u.ac.jp)³⁾ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター (現 滋賀県)⁴⁾ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター
(〒 520-0811 滋賀県大津市由美浜 1-2 E-mail: shimizu@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp)

概 要

琵琶湖北湖の底層溶存酸素濃度の違いが底質から溶出する有機物の量や特性にどのような影響を与えるのか、底質コアを用いた70日間の溶出試験を実施し明らかにした。1年間の底質からの有機物溶出量は、例年通り1月に全循環が起これば681 tonC、3月末まで遅れた場合には740 tonCになると推定された。さらに易分解性有機物は貧酸素条件の方が好気条件よりも多く溶出し、14日目以降には溶出がほぼみられなかった。また、難分解性有機物は試験期間を通して底質から溶出し続け、溶存酸素濃度による溶出量の違いがないことが明らかとなった。

キーワード：琵琶湖北湖、底質溶出試験、溶存有機物 (DOM)、溶存酸素 (DO)、貧酸素化

原稿受付 2018. 6. 13 原稿受理 2018. 8. 24

EICA: 23(2・3) 164-171

1. はじめに

琵琶湖では、進行している地球温暖化により、成層の強化や湖底での貧酸素化問題が懸念されている。地球温暖化による気温を含めた気象パラメータの変化が湖の水温や循環パターンを変化させることから、水質や生態系への影響が考えられる¹⁾。

琵琶湖は最大水深が100 mを超える日本最大の淡水湖である。夏季には湖面水温が30℃付近に達するのに対し、深水層および底層では年間を通じて6~8℃に保たれる。夏季に形成される水温差が約20℃の水温成層は、冬季になるにつれて湖面水温が減少することで弱体化する。そして例年1月、遅くとも2月になると成層が消滅することで完全な鉛直混合(全循環)が起こり、底層にも酸素が供給される²⁾。この全循環の時期が琵琶湖で遅れつつある。例えば、1990年代以降で1月に全循環が確認された年は70年代や80年代よりも少なくなっている³⁾。さらに、2007年と2016年には3月後半になりようやく全循環が確認された^{4,5)}。

全循環が起こる直前の底層は溶存酸素(DO)濃度が最も低い状態であり、水温成層が長期化することで底層環境にも影響が出ている。例えば嫌気状態を示す硫酸化細菌チオプロローカやメタロゲニウム(マンガン酸化物)がそれぞれ1996年と2002年に琵琶湖北湖

で広範囲にわたり検出された^{6,7)}。この他にも、全循環が3月まで遅れた2007年には湖底生物の死骸が広範囲で確認されている⁸⁾。さらに、リンはDO濃度が低くなるにつれて溶出量が急激に大きくなることが知られている⁹⁾。以上のことから、温暖化の影響等により全循環の時期が遅れ、今後琵琶湖で貧酸素化が進んだ場合には、生態系や水質に負の影響を与えることが懸念される。

底層の貧酸素状態の長期化による懸念事項の一つとして、琵琶湖炭素循環への影響が挙げられる。琵琶湖の炭素源は主に藻類による内部生産^{10,11,12)}、河川からの流入^{10,12,13)}、底質からの溶出^{14,15)}の3つが考えられる。このうち底質からの溶出に関しては、内部生産や流入負荷に比べると研究例は少なく、その中でもリンや窒素の溶出に関する研究が主である^{9,14,16,17,18)}。これは、琵琶湖のような水深の大きな湖では底質へアクセスすることが容易ではないこと、さらにリンや窒素が富栄養化の要因であったからである。そのため、溶出する有機物に関しては、その溶出量だけでなく、有機物組成も含めて研究例がほとんどないのが現状である。

溶存有機物(DOM)の特性を解析する手法の一つに三次元励起・蛍光スペクトル法(EEMS)が挙げられる。EEMS分析はろ過による前処理だけで、水中のDOMの特性を簡便にかつ短時間で分析できる¹⁹⁾。そこで本研究は琵琶湖北湖を対象に、DO濃度の違い

が底質有機物の溶出にどのような影響を与えるのかを明らかにするため、底質コアを用いた溶出試験を実施した。そして有機物の溶出量を推定し、EEMS分析を用いて溶出有機物の特性解析を行った。

2. 実験方法

(1) 底質コアの採泥方法

サンプリングは2014年10月に琵琶湖北湖（今津沖中央、全水深約90m）で実施した。底質コアはHR型不攪乱柱状採泥器（離合社）を用いて、予め塩酸洗浄した7本のアクリル製カラム（内径11cm、高さ50cm、離合社）に採取した。6本の底質コアは採取後すぐに底質の厚さが20cmになるように調整し、ゴム栓で密閉した後、攪乱しないように注意して実験室に持ち帰った。底質溶出試験のカラム内直上水として使用するため、同地点水深85mの湖水をバンドーン採水器で20L採取した。採水後、水冷して実験室に持ち帰った。

残りの1本の底質コアは、底質の表面の厚さが1cmになるように船上で切り分け、水冷しながら実験室へ持ち帰った。切り分けた底質は遠心分離（3,000×g、20分間、Model4000、KUBOTA）を行い²⁰⁾、上澄み液を底質中の間隙水とした。また、底質湿試料約10gを用いて含水比を測定した²⁰⁾。

(2) 底質溶出試験

水深85mの湖水20Lは、事前に450℃で4時間加熱した孔径1.0μmのガラス繊維ろ紙（GF/B、Whatman）で吸引ろ過した。そのうち10Lは高純度混合空気（G2、酸素21%、窒素79%、京都帝酸）で

曝気し、DO濃度8.0mgO₂L⁻¹以上を好気条件と定義した。残りの10Lは高純度窒素ガス（G2、京都帝酸）で曝気しDO濃度2.0mgO₂L⁻¹以下を貧酸素条件と定義した。

持ち帰った6本の底質コアサンプルは、すぐに、底質表面を乱さないようにサイフォンで直上水を取り除いた。そのうち3本には好気条件にしたろ過済みの水深85mの湖水を水柱の高さが22cmとなるように注入し、これらを好気条件下での底質溶出試験用カラムとした（N=3、Fig.1）。貧酸素条件下での底質溶出試験用カラムも残り3本の底質コアサンプルを用いて同様に貧酸素条件にした水深85mの湖水を注入した（N=3）。加えて、好気条件と貧酸素条件にしたろ過済みの水深85mの湖水1Lをそれぞれガラス瓶に用意し、底質溶出試験と同様の条件でコントロール試験を実施した。このコントロール試験は底質溶出試験中の実験室からの有機物汚染を確認するためのものである。試験期間中、底質溶出試験と同じ時間間隔でサンプルを採水し、溶存有機炭素（DOC）濃度を測定した。

底質溶出試験は採水時の底質直上の水温と同じ7℃に保たれた低温環境試験室（AFCHF-3、アメフレック）内で70日間実施した。また、試験期間中の藻類の一次生産による有機物生産を抑えるため、暗条件で実施した。この溶出試験では直上水から粒子態有機物（POM）を除いているため、試験期間中のPOMからDOMへの変換も無視でき、これと暗条件を合わせると、試験中の有機物の増加分を底質からの溶出量として評価することができる。試験期間中の実施期間中は好気条件と貧酸素条件を維持するため、それぞれ高純度混合空気と高純度窒素ガスで曝気しつづけた。この

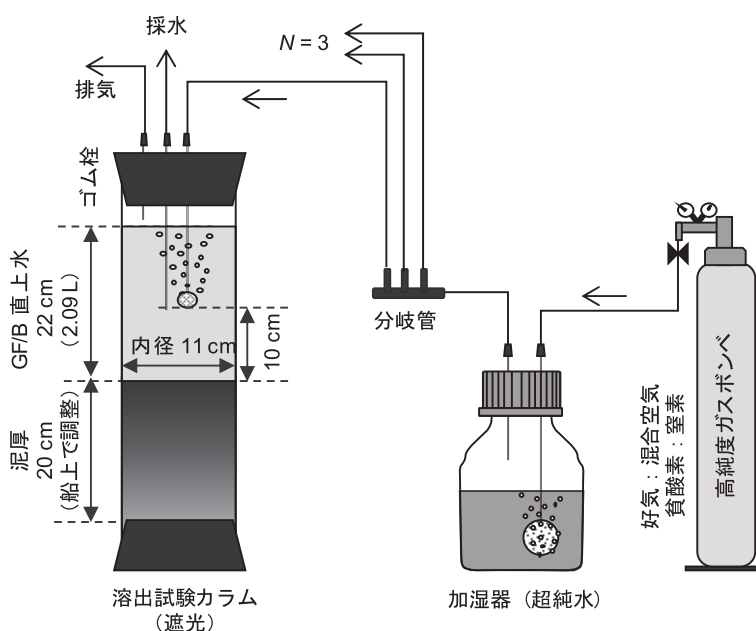


Fig. 1 Experimental set-up for elution test. Three columns were prepared for each condition of dissolved oxygen concentration (N=3). Elution test was conducted in the dark at 7℃.

とき、底質表面を乱さないように、パージは底質表面から 10 cm の高さに設定した。また曝気の際にカラム内の水量が蒸発によって減少するのを防ぐため、ガラス容器に入れた超純水を通して通気した。化学分析のための採水はテフロンチューブを用いてサイフォンで底質表面を乱さないよう、また採水中にサンプルが泡立たないようにして実施した。採水したサンプルの一部を用いて試験期間中の DO 濃度を蛍光式溶存酸素計 (LDO-HQ10, HACH) で測定した。好気条件での底質溶出試験カラム内の直上水 DO 濃度は底質溶出試験開始時に $8.11 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ 、貧酸素条件では $1.98 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ を示した。試験期間中 (70 日間) も、好気条件では $>8.0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ 、貧酸素条件では $<2.0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ が維持されていた。試験期間中、分析用の採水により直上水量が減少するため、18 日目の各カラムに、好気条件あるいは貧酸素条件に調整してある水深 85 m の湖水を継ぎ足し、再び直上水柱の高さを 22 cm にした。

採水したサンプルは、孔径 $1.0 \mu\text{m}$ のガラス繊維ろ紙 (GF/B, Whatman) で吸引ろ過し、そのろ液を DOM と定義して化学分析に供した。DOC 濃度はサンプルを酸性下 (pH3 以下) で通気処理し、TOC-V_{CPH} (Shimadzu) を用いて不揮発性有機炭素 (NPOC) 濃度として求めた。試験期間を通して単位面積当たりの累積 DOC 溶出量 (mgC m^{-2}) を式(1)から求めた。

$$E_i = E_{i-1} + (C_i - C_{i-1}) \times \frac{V}{A} \quad (1)$$

ここで、 E_i は i 日目の採水時における累積 DOC 溶出量 (mgC m^{-2})、 C_i は i 日目の採水時における直上水 DOC 濃度 (mgC L^{-1})、 V は直上水体積 (L) である。また A はカラム内の底質面積 (95.0 cm^2) を用いた。

溶存有機物の特性を評価するため、蛍光光度計 F-4500 (日立製作所) を用いて EEMS 分析を行った。EEMS 分析では、超純水の Raman ピークの強度で補正し、超純水の EEMS スペクトルをブランクとして差し引いた。この操作により異なる測定日に得られた EEMS スペクトル強度の比較を行うことができる。さらに、琵琶湖の吸光度は十分に低いことから、内部遮蔽効果によるスペクトルの補正は行わなかった²¹⁾。琵琶湖の EEMS スペクトルのうち易分解性有機物の指標としてアミノ酸やタンパクなどが検出されるクロシン様ピーク (励起/蛍光= $225/295 \text{ nm}$)、トリプトファン様ピーク (励起/蛍光= $230/345 \text{ nm}$) およびタンパク質様ピーク (励起/蛍光= $270/350 \text{ nm}$) を用いた^{19, 22)}。また、難分解性有機物の指標としてフルボ酸様ピーク (励起/蛍光= $250/435 \text{ nm}$) およびフミン酸様ピーク (励起/蛍光= $335/435 \text{ nm}$) を用いた¹⁹⁾。

試験期間中の DOC 濃度および EEMS スペクトルのピーク強度に対して、パラメトリック法 (二元配置分散分析) を用いて統計解析を実施した。

(3) 底質からの有機物の溶出フラックスの推定

溶出フラックス S ($\text{mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) とは、 i 日目における単位時間当たりの DOC 溶出量であり、式(2)で表すことができる。ここで Δt は $t_i - t_{i-1}$ である。

$$S = \frac{E_i - E_{i-1}}{\Delta t} \quad (2)$$

式(2)に式(1)を代入すると式(3)が得られる。

$$S = \frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta t} \times \frac{V}{A} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \times \frac{V}{A} \quad (3)$$

底質からの溶出は、直上水と底質間での濃度勾配によって引き起こされる現象であるとする、溶出フラックスはフィックの第二法則で表わされる。濃度勾配が底質表層と直上水の濃度の間で一定とすると、濃度勾配は、直上水と底質間隙水中の有機物濃度の差を、溶出層厚で割ったものとして式(4)で表現される。

$$S = -\frac{D}{l}(C_0 - C_s) \quad (4)$$

ここで、 C_0 は t 日目での直上水 DOC 濃度 (mgC L^{-1})、 C_s は底質第 1 層の間隙水 DOC 濃度 (mgC L^{-1})、 l は溶出層厚 (m)、 D は拡散係数 ($\text{m}^2 \text{ d}^{-1}$) である。

式(3)と式(4)を t について解くと、式(5)が求められる。ただし、 $\alpha = (V \times l) / (A \times D)$ である。

$$C_0 = C_s + (C_{(0)} - C_s) e^{-\frac{1}{\alpha} t} \quad (5)$$

琵琶湖の深水層 (水温: $6 \sim 8^\circ\text{C}$) では基質の取り込み速度は細菌群集全体で $0.2 \sim 0.5 \mu\text{gC L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ であり^{23, 24)}、70 日間でも最大 $35 \mu\text{gC L}^{-1}$ 程度であるが、この数値は直上水の DOC 濃度と比べても十分に低い値 (約 3.5%) である。このことから、本底質溶出試験での水温条件である 7°C では微生物活性は十分に低いと考えられるので、本研究で用いるモデル式ではこれを除外した。式(5)を t について微分すると式(6)が得られる。

$$\frac{dC}{dt} = \frac{C_s - C_{(0)}}{\alpha} e^{-\frac{1}{\alpha} t} \quad (6)$$

0 日目での DOC 溶出量 $E_{(0)} = 0$ を境界条件として、式(6)を式(3)に代入して t について積分すると、溶出フラックスは式(7)として得られる。

$$\int_0^t S dt = \frac{V}{A}(C_s - C_{(0)})(1 - e^{-\frac{t}{\alpha}}) \quad (7)$$

式(7)をもとに、溶出カラム断面積 A 、溶出層厚 l (5 mm)、底質第1層 (0~1 cm) の間隙水 DOC 濃度 C_s ($=12.9 \text{ mgC L}^{-1}$) および 0 日目 (底質溶出試験開始直後) の直上水 DOC 濃度 $C_{(0)}$ にそれぞれ実測値を用いて、最小二乗法によるフィッティングから拡散係数 D を求めた。

3. 結果および考察

(1) 底質試料の性状

採泥した底質は主としてシルト質であった。表層から 3 cm 程度は茶色であったが、それ以深では暗灰色であった。表層泥厚 1 cm の間隙水中の DOC 濃度は 12.9 mgC L^{-1} であり、含水比は 215.7wt% であった。また、採水時の底質直上水の DO 濃度は $5.4 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ であった。

(2) DOC 濃度

底質溶出試験期間中、カラム内の DOC 濃度は上昇し続けた (Fig. 2A)。好気条件下では試験開始時は $1.22 \pm 0.02 \text{ mgC L}^{-1}$ (平均±標準偏差) だったが、70 日目には $2.08 \pm 0.15 \text{ mgC L}^{-1}$ まで上昇した。貧酸素条件下では開始時は $1.20 \pm 0.03 \text{ mgC L}^{-1}$ だったが、70 日目には $2.71 \pm 0.14 \text{ mgC L}^{-1}$ まで上昇した。30 日目を過ぎると好気条件と貧酸素条件で差がみられはじめ、70 日目には貧酸素条件の方が好気条件と比べて高い値であった ($p < 0.01$)。18 日目に DOC 濃度が不連続に低下したのは (Fig. 2A)、直上水を注ぎ足したためである。コントロール試験の DOC 濃度は試験期間を通して、好気条件下で $1.14 \pm 0.12 \text{ mgC L}^{-1}$ 、

貧酸素条件下で $1.12 \pm 0.09 \text{ mgC L}^{-1}$ であった。このことから、試験期間中は実験室からの有機物汚染がないこと、また直上水中の DOM が微生物によって分解されていないことが明らかとなった。単位面積当たりの累積 DOC 溶出量は 20 日目を過ぎるころから差がみられはじめ (Fig. 2B)、70 日目には貧酸素条件の方が好気条件よりも大きい結果となった ($p < 0.01$)。

貧酸素条件下では、水酸化鉄に吸着していた DOM が脱着したことで直上水中の DOC 濃度が上昇したと考えられる。Skoog and Arias-Esquivel によれば、室内実験で DO 濃度を段階的に減少させると、直上水中の DOC 濃度と鉄イオン濃度が上昇することが明らかとなった²⁵⁾。さらに底質の間隙水中の DOC 濃度と 2 価の水酸化鉄の間は強い相関があることが知られている²⁶⁾。加えて、底質の表層では沈降した POM や高分子 DOM が DO 濃度によらず分解されることが知られている^{27,28)}。分解された POM や高分子 DOM は低分子 DOM へ変換され、好気条件では最終的に無機化されると予想される。しかし、Burdige は無酸素状態では低分子 DOM の分解は好気条件と比べて遅いと報告していることから²⁹⁾、貧酸素条件下でも鉄に吸着していた DOM は低分子のものが多かったと考えられる。よって、貧酸素条件下では好気条件に比べて低分子 DOM が多いことから拡散係数が高くなり、溶出量が大きくなったと考えられる。

(3) 底質からの溶出フラックスの推定

好気条件下での拡散係数 D は $1.62 \pm 0.19 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ ($R^2 = 0.61 \sim 0.72$)、貧酸素条件下では $2.28 \pm 0.47 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ ($R^2 = 0.88 \sim 0.97$) となった。求めた拡散係数と採泥した地点の直上水 (水深 85 m) の DOC 濃度から溶出フラックス S を推定したところ、好気条件の場合は $3.66 \pm 0.42 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 、貧酸素条件の場合は $5.07 \pm 1.00 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ となった。今井らは霞ヶ浦において DOM の溶出フラックスを求めており、年間で $2.0 \sim 10 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ の間を推移すると報告している³⁰⁾。また東京湾を対象にした研究では $3.25 \sim 30 \text{ mgC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ を推移することが示されている³¹⁾。本研究で推定された琵琶湖底質での溶出フラックスは、霞ヶ浦の溶出フラックスと同じオーダーにあることが明らかとなった。

本研究で得られた溶出フラックス S を用いて、琵琶湖で 1 年間に底質から溶出する有機物量を推定した。湖底の貧酸素化が長期化、常態化することで水質や生態系への影響が懸念されること、琵琶湖北湖の容積 (273 億 m^3) が琵琶湖全体の 99.3% を占めていることから²⁾、本研究では琵琶湖北湖を対象とした。さらに全湖底面積のうち 75.4% が泥質域であると報告されている²⁾。なお、全湖底面積値を入手できなかった

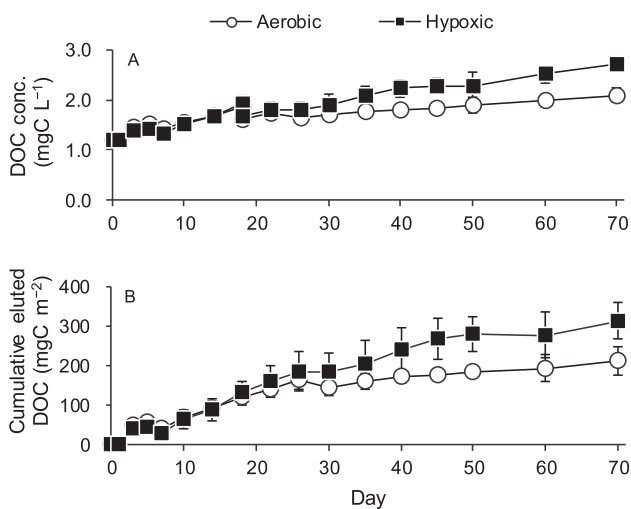


Fig. 2 Time variation of (A) DOC concentration and (B) cumulative eluted DOC from sediments during 70-day elution test. Error bars indicate SD ($N=3$).

め、北湖面積の 75.4% (464.5 km²) を計算に用いた。さらに琵琶湖北湖の底層 DO 濃度は成層期後半の 10 月頃に低くなり始める。全循環が例年の 1 月頃に起こることを想定して³²⁾、琵琶湖底層の DO 濃度が 2.0 mgO₂ L⁻¹ 以下である月を 10 月から全循環直前の 12 月とした。この 3 か月間は底質からの有機物の溶出が本研究で推定した貧酸素条件下での溶出フラックス *S* で起こると仮定すると、3 か月間での底質有機物の溶出量は 216±43 tonC となる。また残り 9 か月間での底質からの有機物の溶出フラックスは、本研究で推定した好気条件下での溶出フラックス *S* を用いることができると仮定すると、底質有機物の溶出量は 465±54 tonC と推算できる。したがって、年間の溶出量は 681±69 tonC と推定された。年間の河川からの流入負荷量および内部生産量はそれぞれ 6,901 tonC および 107,337 tonC であり³³⁾、これらに対して推定された溶出量はそれぞれ 9.9% および 0.63% を占める結果となった。さらに本研究で推定された溶出量は既存の推定値³³⁾である 139 tonC と比べて 4.9 倍高いが、それでも河川からの流入負荷量や内部生産に対する寄与は低いといえる。

次に、2007 年や 2016 年のように全循環の時期が 3 月後半にまで遅れた場合を考える。このとき、10 月から翌年 3 月までの 6 か月間にわたり貧酸素条件下で底質から有機物が溶出することが想定される。この場合の底質有機物の溶出量は 428±84 tonC となり、好気条件下 (4 月から 9 月まで) での底質有機物の溶出量は 311±36 tonC となる。よって年間の底質有機物の溶出量は 740±92 tonC となり、全循環が 1 月に確認される場合からおおよそ 1 割増加する値になる。このことから全循環が遅れると底質からの溶出量が増加することがわかる。

さらに、全循環が起こらない場合を想定する。このとき、全循環による表層からの溶存酸素の供給がされなくなり、底層では 1 年間貧酸素状態が維持される。この期間は底質中の有機物は貧酸素条件下で溶出すると考えられ、その値は 859±169 tonC と推定される。

(4) EEMS 分析による溶出有機物の特性解析

易分解性有機物であるタンパク様、チロシン様およびトリプトファン様物質は、好気条件と貧酸素条件の両方で試験開始後すぐに溶出し始めた (Fig. 3A, B, C)。溶出速度は、好気条件と貧酸素条件の両方で底質溶出試験開始後から 10 日目にかけて高く、また差も見られなかった。タンパク質様およびトリプトファン様物質は 10 日目以降になると、貧酸素条件では累積溶出量が微増に転じ、好気条件とのピーク強度の差は両者ともに大きくなった。しかし 50 日目以降にはその差は減少し、70 日目には好気条件と貧酸素条件

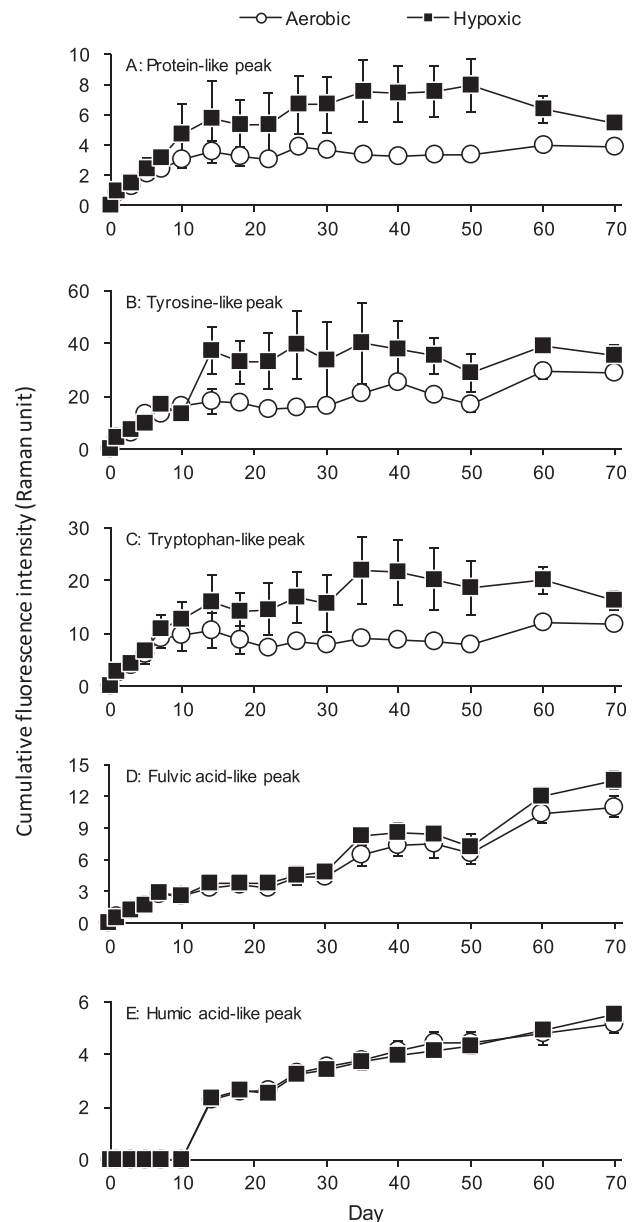


Fig. 3 Time variation of peak intensities with (A) protein-like, (B) tyrosine-like, (C) tryptophan-like, (D) fulvic acid-like and (E) humic acid-like substances during 70-day elution test. Error bars indicate SD ($N=3$).

の差は小さくなったものの、貧酸素条件の方が好気条件に比べて累積溶出量は高い結果となった ($p < 0.05$)。チロシン様物質は 10 日目以降に貧酸素条件の方が好気条件に比べて累積溶出量が高い傾向がみられたが、試験期間後半になるにつれその差が小さくなり、70 日目には有意な差がみられなかった ($p > 0.05$)。以上のことから、易分解有機物は酸素条件の影響を強く受けることが示唆された。

難分解性有機物であるフルボ酸様物質およびフミン酸様物質は試験期間を通してほぼ単調に増加した (Fig. 3D, E)。また、フミン酸様物質では好気条件と貧酸素条件では溶出量に有意な差はみられなかったがフルボ酸様物質では 70 日目に貧酸素条件の方が好気条件に比べて高くなった ($p < 0.05$)。細菌には易分解

性有機物を難分解性有機物に変換する機能があることが知られている^{34,35)}。本底質溶出試験で難分解性有機物であるフルボ酸様物質の溶出量が増加し続けた要因として、直上水中の細菌が易分解性有機物であるトリプトファン様およびタンパク質様物質を分解・変換した可能性が考えられる。しかし、好気条件下の底質溶出試験では、易分解性有機物である3つの物質群の変動がほとんど横ばいである10日目以降でも、累計DOC溶出量とフルボ酸様物質の溶出量が増加している。このことから難分解性有機物の溶出量の増加は、直上水中の細菌による溶出した易分解性有機物の変換によるものではなく、底質からの溶出によるものが主であると考えられる。

底質溶出試験に供試した底質コアは10月のものであり、春季から夏季にかけて一次生産によって生産された有機物が沈降して堆積しているものである。堆積した有機物の一部は再び直上水へ溶出しており、残りは底質中の細菌によって難分解性有機物に変換され底質から溶出し続けている。底質から溶出した易分解性有機物は全循環が起こると細菌によってすぐに利用・分解されると考えられる。そのため、溶出した易分解性有機物はDOM量としてだけでなく、質的な面からも湖内の物質循環への寄与は少ないと考えられる。しかし、難分解性有機物は好気条件でも貧酸素条件でも溶出し続けることとなり、これは生分解されにくく湖内に蓄積されると考えられる。溶出量としては内部生産に比べてかなり小さいが、蓄積され続けることを考慮すれば、湖内物質循環への影響は無視できないと考えられる。

4. ま と め

本研究では、琵琶湖底層での貧酸素化の長期化が懸念されていることを考慮し、DO濃度の違いが底質からの有機物の溶出に与える影響を評価するため、70日間の底質溶出試験を実施し、以下の知見を得た。

- (1) 貧酸素条件では好気条件に比べてDOCの溶出が促進された。琵琶湖底質から溶出するDOC量は年間で 681 ± 69 tonCと推定された。今後、全循環時期が遅くなり、底層でのDO濃度が低下する期間が長期化すれば、この値は 740 ± 92 tonCに増加すると推定される。しかし、内部生産や外部からの流入負荷量に比べれば依然として低い値であり、琵琶湖DOC濃度への寄与は多くないと考えられる。
- (2) EEMS分析による溶出有機物の特性解析では、易分解性有機物は好気・貧酸素両条件下ともに底質溶出試験初期(<14日)までにほぼ溶出することが明らかとなった。また溶出量は貧酸

素条件の方が好気条件よりも大きい結果となった。難分解性有機物では溶出量に差はなく、試験期間を通して溶出し続けることが明らかとなった。

- (3) 以上のことから、易分解性有機物の溶出はDO濃度の影響を受けやすいと考えられるが、全循環によりDOが供給されるとすぐに分解されると予想される。一方、難分解性有機物はDO濃度の影響は受けにくい、1年を通して底質から溶出し続けており、水中に蓄積されやすいことから物質循環への影響は無視できないと考えられる。

謝 辞

本研究は、JSPS科研費JP24360216の助成を受けて実施した。琵琶湖底質コアのサンプリングでは滋賀県琵琶湖環境科学研究センターの皆様のご協力を賜った。ここに記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) IPCC: Climate Change 2007: The Physical Science, Intergovernmental Panel on Climate Change, *Fourth Assessment Report* (2007).
- 2) 宗宮功編: 琵琶湖; その環境と水質形成, 技報堂出版(2000).
- 3) 滋賀県水産試験場: 水産試験場だより, 第3号(2009).
- 4) 滋賀県: 平成18年(2006年)版環境白書【資料編】
- 5) 滋賀県: 滋賀の環境2017 — 資料編 —
- 6) M. Nishino, M. Fukui and T. Nakajima: Dense Mats of Thioploca. Gliding Filamentous Oxidizing Bacteria in Lake Biwa, Central Japan, *Water Research*, Vol. 32, pp. 953-957 (1998).
- 7) 一瀬諭, 若林徹哉, 岡本高弘, 藤原直樹, 加賀爪敏明, 井上健, 宮島利宏: 琵琶湖北湖深層部における微生物由来のマンガン酸化物構造体, 日本陸水学会講演要旨集, Vol. 68, pp. 137-137 (2003).
- 8) 熊谷道夫: 地球温暖化が琵琶湖に与える影響, 環境技術, Vol. 37, pp. 407-413 (2008).
- 9) 本橋敬之助: 底泥からのリンの溶出と溶存酸素, 水質汚濁研究, Vol. 9, No. 1, pp. 45-48 (1986).
- 10) 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, 陸水学雑誌, Vol. 59, No. 1, pp. 53-68 (1998).
- 11) 鈴木恵, 岸本直之, 一瀬諭, 古田世子: 琵琶湖北湖における大型緑藻(車軸藻綱) *Staurastrum dorsidentiferum* var. *ornatum* の消長と増殖生理特性, 水環境学会誌, Vol. 35, No. 11, pp. 181-186 (2011).
- 12) 佐藤祐一, 岡本高弘, 早川和秀, 大久保卓也, 小松英司: 琵琶湖における難分解性有機物の起源: 発生源における生分解試験とボックスモデルによる推計, 水環境学会誌, Vol. 39, No. 1, pp. 17-28 (2016).
- 13) 市木敦之, 佐々木暁人, 坂田典久, 仲倉香菜子, 山手博之, 流入負荷量を考慮した琵琶湖水質分布の予測手法に関する基礎的研究, 環境工学研究論文集, Vol. 40, pp. 183-191 (2003).
- 14) 細見正明, 須藤隆一: 湖沼底泥からのリン溶出モデルに関する

- る研究：衛生工学研究論文集，Vol. 23, pp. 15-28 (1987).
- 15) 霜鳥孝一，今井章雄，高津文人，小松一弘，佐藤貴之，富岡典子，篠原隆一郎，三浦真吾，奥居紳也，桐山徳也，岡本高弘：湖沼における底泥酸素消費量測定法の開発と湖沼環境評価への応用，水環境学会誌，Vol. 40, No. 1, pp. 21-29 (2017).
 - 16) 余湖典昭，那須義和：底泥中のアンモニア窒素について——底泥粒子への吸着と溶出のメカニズム——，水質汚濁研究，Vol. 5, No. 2, pp. 73-82 (1982).
 - 17) 小林節子，西村肇：底質からのリンの溶出における Fe (II) とリン酸イオンの挙動，水質汚濁研究，Vol. 11, No. 12, pp. 755-764 (1988).
 - 18) 篠原隆一郎，古里栄一：湖沼におけるリンの動態に関する近年の動向，地球科学，Vol. 51, pp. 159-170 (2017).
 - 19) 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，Vol. 24, No. 10, pp. 686-692 (2001).
 - 20) 環境省水・大気環境局：底質調査方法(2012).
 - 21) K. Hayakawa, R. Kojima, C. Wada, T. Suzuki, Y. Sugiyama, T. Kumagai, N. Takei and D. Bamba: Distribution and Characteristics of Ultraviolet Absorption and Fluorescence of Dissolved Organic Matter in a Large Lake (Lake Biwa, Japan), *Journal of Great Lakes Research*, Vol. 42, No. 3, pp. 571-579 (2016).
 - 22) J. B. Fellman, E. Hood and R. G. M. Spencer: Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review, *Limnology and Oceanography*, Vol. 55, No. 6, pp. 2452-2462 (2010).
 - 23) A. S. Pradeep Ram, Y. Nishimura, Y. Tomaru, K. Nagasaki and T. Nagata: Seasonal Variation in Viral-induced Mortality of Bacterioplankton in the Water Column of a Large Mesotrophic Lake (Lake Biwa, Japan), *Aquatic Microbial Ecology*, Vol. 58, pp. 249-259 (2010).
 - 24) T. B. Gurung, J. Urabe, K. Nozaki, C. Yoshimizu and M. Nakanishi: Bacterioplankton Production in a Water Column of Lake Biwa, *Lake and Reservoirs: Research and Management*, Vol. 7, pp. 317-323 (2002).
 - 25) A. C. Skoog and V. A. Arias-Esquivel: The Effect of Induced Anoxia and Reoxygenation on Benthic Fluxes of Organic Carbon, Phosphate, Iron, and Manganese, *Science of The Total Environment*, Vol. 407, No. 23, pp. 6085-6092 (2009).
 - 26) Y. P. Chin, S. J. Traina and C. R. Swank: Abundance and Properties of Dissolved Organic Matter in Pore Waters of a Freshwater Wetland, *Limnology and Oceanography*, Vol. 43, pp. 1287-1296 (1998).
 - 27) L. S. Hansen and T. H. Blackburn: Aerobic and Anaerobic Mineralization of Organic Material in Marine Sediment Microcosm, *Marine Ecology Progress Series*, Vol. 75, pp. 283-291 (1991).
 - 28) S. Emerson and J. I. Hedge: Sediment Diagenesis and Benthic Flux. In: H. Elderfield (eds) *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, New York, pp. 293-319 (2003).
 - 29) D. J. Burdige: Dissolved Organic Matter in Chesapeake Bay Sediment Pore Water, *Organic Geochemistry*, Vol. 32, No. 4, pp. 487-505 (2001).
 - 30) 今井章雄：湖沼のブラックボックス負荷「底泥溶出」の定量評価に関する研究，環境研究総合推進費平成 27 年度研究成果報告会 (2016).
 - 31) 田村沙織：間隙水中の溶存有機物と栄養塩類に関する研究，博士学位論文 (2015).
 - 32) 古川博一，河村賢二，原稔明，木戸研太郎，福壽真也：琵琶湖深層部への溶存酸素供給に関する基礎的考察，土木学会論文集 B, Vol. 63, No. 2, pp. 144-153 (2007).
 - 33) 岡本高弘，佐藤祐一，早川和秀，一瀬諭：水質汚濁メカニズムに関する政策課題研究——難分解性を考慮した琵琶湖における有機物の現状と課題——，琵琶湖環境科学研究センター研究報告書，Vol. 7, pp. 87-102 (2010).
 - 34) H. Ogawa, Y. Amagai, I. Koike, K. Kaiser and R. Benner: Production of Refractory Organic Matter by Bacteria, *Science*, Vol. 292, pp. 917-920 (2001).
 - 35) N. Jiao, G. J. Herndl, D. A. Hansell, R. Benner, G. Kattner, S. W. Wilhelm, D. L. Kirchman, M. G. Weinbauer, T. Luo, F. Chen and F. Azam: Microbial Production of Recalcitrant Dissolved Organic Matter: Long-term Carbon Storage in the Global Ocean, *Nature Reviews Microbiology*, Vol. 8, pp. 593-599 (2010).

Estimation of Elution and Characterization of Dissolved Organic Matter from Sediment of the Northern Lake Biwa

Shang Shen^{1)†}, Taketoshi Kusakabe²⁾, Hiroki Hashimoto³⁾ and Yoshihisa Shimizu¹⁾

¹⁾ Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University

²⁾ Department of Environmental Engineering, Kyoto University

³⁾ Shiga Prefecture

† Correspondence should be addressed to Shang Shen :

(Research Center for Environmental Quality Management, Kyoto University

E-mail : shin.shou.48a@st.kyoto-u.ac.jp)

Abstract

Hypoxic period in the bottom layer in Lake Biwa is expected to be longer due to the global warming effects, which may affect dissolved organic matter (DOM) eluted from sediments. We conducted 70-day elution tests to evaluate the difference of the amount and the characteristics of eluted DOM under aerobic and hypoxic conditions. When hypoxic state is maintained till January as usual or till the end of March, the amounts of eluted DOM were estimated to be 681 or 740 tonC yr⁻¹, respectively. Based on the emission excitation matrix (EEMS) analysis, labile DOM were eluted in the early period (<14 days) and the amount of the elution in hypoxic condition were higher than those in aerobic condition. The EEMS analysis also showed that refractory DOM were kept eluting during the elution test.

Key words : Lake Biwa, sediment elution test, dissolved organic matter (DOM), dissolved oxygen (DO), hypoxic