

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月14日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：平成23年度～平成24年度

課題番号：23760511

研究課題名（和文）DOMの光分解特性が生物難分解化に及ぼす影響評価

研究課題名（英文）Characterization of the interaction between photodegradation and biological degradation of DOM

研究代表者 小松 一弘 (KOMATSU KAZUHIRO)

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員

研究者番号：20391104

## 研究成果の概要（和文）：

湖水、流入河川水などを対象に、そこに含まれる溶存態有機物(DOM)の光分解特性を解析した。その結果、湖水中のDOMは光分解性の高いフルボ酸を始めとする疎水性成分の周囲に、光分解されにくい親水性成分等が弱いBindingで結びついた立体構造を形成しているものと推察された。またそうした親水性成分は、TOC検出器付サイズ排除クロマトグラフィーの測定結果から分子量35000Da以上の高分子物質であることが示唆された。

## 研究成果の概要（英文）：

Photodegradation of dissolved organic matter (DOM) in lake water or its inflowing water were characterized by using the technique of measuring dissolved organic carbon (DOC), UV absorbance, and size-exclusion chromatography (HPLC-SEC) with TOC detector. DOM in lake water was revealed to have the conformation of hydrophobic compounds (like fulvic acid) surrounded by hydrophilic compounds. Those hydrophobic compounds were suggested to have high molecular weight (more than 35,000Da) from the result of HPLC-SEC.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,300,000円	900,000円	4,290,000円

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

## キーワード：

## 1. 研究開始当初の背景

我が国の湖沼では、未だに有機物の環境基準達成率が40%と低水準であり、一向に改善されていない。この原因として、湖水に含まれる溶存態有機物(DOM: dissolved organic matter)が、湖内にて蓄積されていることが、挙げられる。こうした漸増傾向は、過去数十年に渡る長いモニタリングの結果、初めて明らかとなった。また湖沼水中のDOMは環境基準の達成を困難にするだけでなく、湖沼生態系への影響、トリハロメタンを始めとする水道水源としての水質悪化など、様々な問題を引き起こしている。

DOMは、ある特定の化学構造を持った物

質ではなく、様々な特性を持つ多様な物質群によって構成されており、近年ではDOM(溶存有機炭素DOCとして)濃度等の「量」的側面だけではなく、DOM中のフミン物質の割合など「質」的側面からの研究アプローチが求められている。そのため、応募者はこれまでDOMの多面的評価を続けてきており、特に蛍光特性に着目して特性評価を試みてきた。その結果、DOMに含まれるフミン様物質(励起波長/蛍光波長=340nm/430nmで発現する物質)が、特に生物難分解性である事が分かった。また国内外の研究においても260nmの紫外外部吸光度の高いDOMが生物難分解性である事が提唱されている。つまり

DOMの光化学特性と生分解特性には、関連があるように推察される。

こうした応募者のこれまでの研究成果及び国内外の研究動向を踏まえ、光化学反応（太陽光による光分解）によるDOMの特性変化と生分解特性の相互関係について研究を行いたい、という着想に至った。

## 2. 研究の目的

湖水、流入河川水、流域発生源水などを対象に、そこに含まれる溶存態有機物(DOM)の光分解特性を解析する。特に光分解により特性が変化したDOMは生物難分解性となるのか？或いは易分解性となるのか？等、光分解と生分解の相互関係に重点を置いて研究を進める。応募者は、そうした相互関係はDOMの特性（分子量分布、疎水性物質の割合、立体構造）の相違によって異なると推察している。そのため、光分解によってDOMの特性がどのように変化するか？についても検討し、生分解性への関与について考察する。

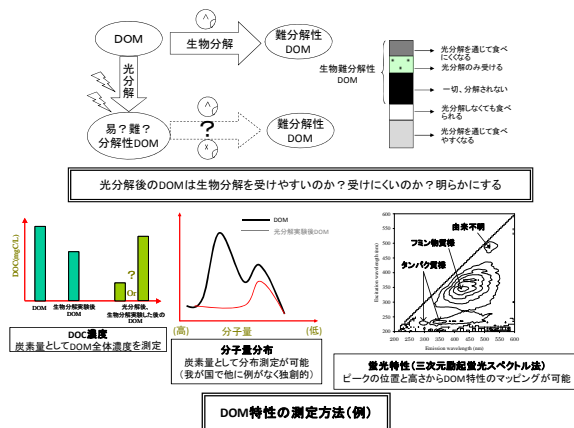


図1：研究の流れ

## 3. 研究の方法

研究目的を達成するために以下の3段階に分けて研究を行った。

- (1) 光照射条件の設定
- (2) 湖水、河川水、流域発生源水中 DOM の光分解特性の検討
- (3) DOM の光分解と生分解の相互関係の検討

### (1) 光照射条件の設定

実際の湖沼で起きるDOMの光分解は太陽光によるものであるため、できる限り太陽光と同質の光照射を行う事ができる光照射装置を用いる必要がある。そこで本研究では太陽光と同様のスペクトルを有するショートアークキセノンランプを使用することとした。ま

た、光照射による試料の温度上昇を防ぐため赤外線カットフィルターを装着し、光が効率的に試料へ照射されるよう石英容器を用いる。

光照射開始後、数十分から数時間おきに試料を採取し、DOMの濃度変化を追う。光分解に伴ってDOM濃度は時間と共に減少すると考えられるが、ある一定の濃度に落ち着いた段階（それ以上、光分解が起きない段階）を最適光照射時間とする。照射時間から積算光子数を求め、霞ヶ浦臨湖実験施設気象等データベースにおける日射量データと比較検討する。

### (2) 湖水、河川水、流域発生源水中 DOM の光分解特性の検討

霞ヶ浦流域を対象として湖水、河川水、流域発生源水を採取し、実験室へ持ち帰った後、(1)で得られた実験条件で光分解実験を行う。また、DOM中から疎水性物質や高分子/低分子量を有する物質を抽出し、光分解実験を行う。

試料中のDOMは、DOC濃度、紫外部吸光度、分子量分布、蛍光特性、疎水性物質の割合等として測定を行う。

### (3) DOM の光分解と生分解の相互関係の検討

光照射前後におけるDOMに対し、生分解実験を行い、光照射によってDOMの生分解特性がどのように変化するか？と言う本研究の「最終的な問い」に答える。この手法においては大量の試料が必要となることから、(1)(2)で確立した光分解実験を繰り返し行う事で大量の試料を得る。

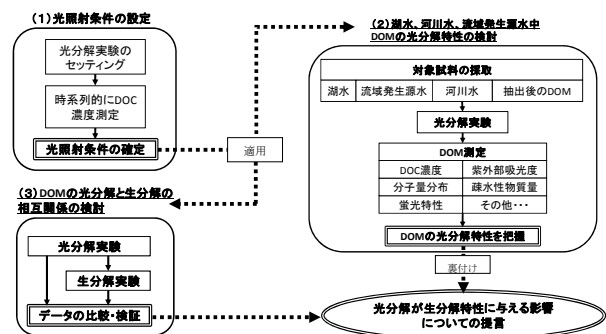


図2：研究の方法

#### 4. 研究成果

まず霞ヶ浦ろ過試料を対象に光分解の室内実験を行った(放射照度は約 1000W/m<sup>2</sup>)。その結果、短時間照射(6 時間照射)で約 10%、長時間照射(24 時間照射)で約 60%と、照射時間の増加に伴う分解率の上昇が確認された。また図 3 に示す通り、UV260/DOC ((Abs・L)/(m・mgC))は、短時間照射後においてそれほどの変化が見られなかったのに対し、長時間照射後には著しく変化することが分かった。つまり UV260 の発現性が高い構造を有する有機物(不飽和二重結合やベンゼン環を多く有する疎水性有機物)が、短時間照射では対して分解されなかったのに対し、長時間照射では急激に分解された事を意味する。

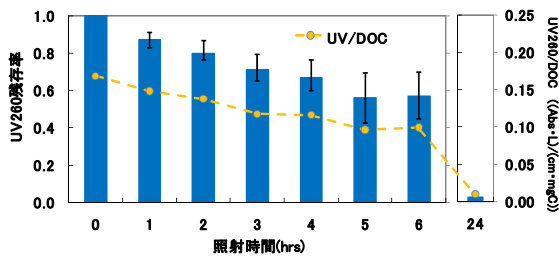


図 3: 光分解に伴う UV260 値と UV260/DOC の変化

そこで、そうした構造を多く持つと考えられるフルボ酸(霞ヶ浦湖水より抽出)を対象に、同様の光分解実験を施した。その結果、図 4 に示す通り、短時間照射でも非常に高い分解率を示す事が分かった。以上の結果から、図 5 に示す通り、DOM は光分解性の高いフルボ酸を始めとする疎水性成分の周囲に、光分解されにくい親水性成分等が弱い Binding で結びついた立体構造を形成しているものと推察された。つまり、短時間照射では周囲成分である親水性成分が光分解を阻害した可能性がある。一方、照射が長時間に及ぶと、親水性成分も分解され、疎水性成分の光分解が促進されることによって、分解率が急激に上がったものと考えられた。

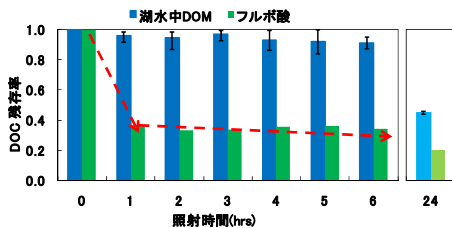


図 4: 湖水中 DOM とフルボ酸の光分解特性比較(DOC 残存率)

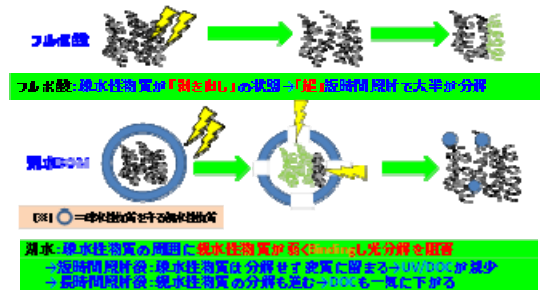


図 5: 想定される DOM の立体構造

光分解前後における DOM の分子サイズの変化についてより詳細に解析を行った。分子サイズについては、サイズ排除クロマトグラフィーを用い、吸光度(254nm)、蛍光(励起 340nm、蛍光 430nm)、TOC(炭素量)で検出した。DOM の生物分解特性は分子量と関連性が高い事から、以上の解析を通じて、光分解後 DOM の生物分解特性を把握する事ができる。図 6 に示す通り、TOC 検出では、光分解前の DOM には分子量 35000Da 以上のピーク(Peak I)、分子量 1000Da のピーク(Peak II)、分子量 500Da のピーク(Peak III)が確認された。

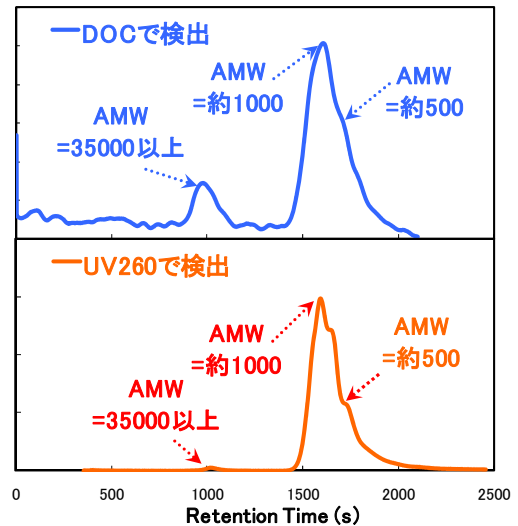


図 6: 光分解前における DOM の分子重量分布

図7に示す通り、短時間照射後、Peak Iは完全に消滅、Peak IIは30%の減衰、Peak IIIは50%増大した。すなわち、短時間照射でDOM濃度に変化は見られなかったが、分子量分布では高分子→低分子への変化が起きたと考えられる。また、図8に示す通り、フルボ酸についても、湖水中DOMと同様の結果が見られた。なお蛍光で検出した場合は、分子量500~1000Da付近に3つのピークが確認されたが、短時間照射でいずれも80~90%減衰した。すなわち、短時間照射でDOMは高分子物質から低分子物質、蛍光物質（フミン様物質）から非蛍光物質へと変化したと考えられる。また、こうした解析を通じて光分解を阻害するDOM中の周囲成分は、分子量35000Da以上の親水性物質であることが示唆された。

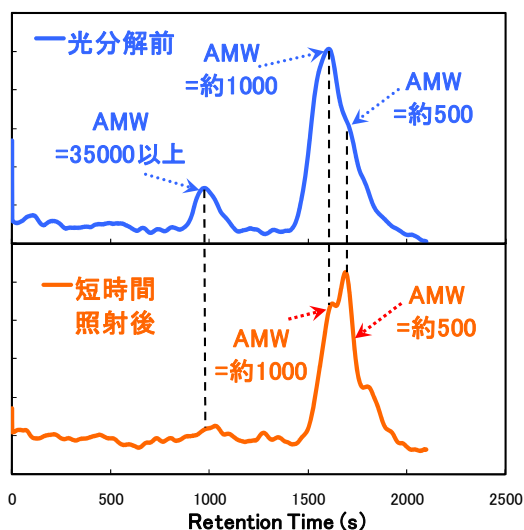


図7: 光分解前後における湖水DOMの分子量分布(TOCで検出)

太陽光を利用した光分解実験は水環境保全再生研究ステーション臨湖実験施設の屋上で行った。曇天時(約15MJ/m<sup>2</sup>/day)の実験では、有意なDOM分解が見られなかった。曇天時の太陽光放射照度は、昨年的人工光を用いた光分解実験において約4時間照射に相当するため、放射照度が充分でなかったためと考えられる。晴天時(約25MJ/m<sup>2</sup>/day)には10%ほどのDOM分解が見られ、分解を進めるためには、ある程度の光エネルギーが必要である事が分かった。これは人工光実験での知見が裏付けるものである。

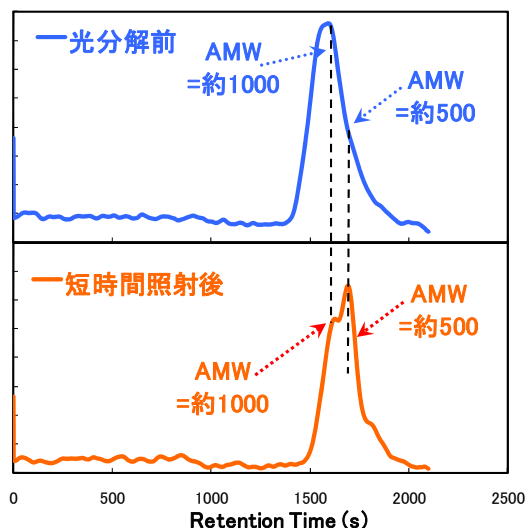


図8: 光分解前後におけるフルボ酸の分子量分布

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

45

[雑誌論文] (計1件)

- ① Kawasaki N., Matsushige K., Komatsu K., Kohzu A., Nara F.W., Ogishi F., Yahata M., Mikami H., Goto T., Imai A. (2011) Fast and precise method for HPLC-size exclusion chromatography with UV and TOC (NDIR) detection: Importance of multiple detectors to evaluate the characteristics of dissolved organic matter. *Water research*, **45**, 6240-6248

[学会発表] (計1件)

- ① 小松一弘, 今井章雄, 富岡典子, 篠原隆一郎, 佐藤貴之, 高津文人, 三浦真吾 (2012) 三次元励起蛍光マトリックス(EEM)における「フミン様物質」が示すもの, 日本水環境学会

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

小松一弘 (KOMATSU KAZUHIRO)

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員

研究者番号: 20391104