

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 11 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340004

研究課題名(和文)琵琶湖底質フミン物質の化学特性と湖水底質間における物質循環の解明

研究課題名(英文) The research on the chemical properties of the Lake Biwa sediment humic substances and material recycling between lake water and sediment

研究代表者

布施 泰朗 (FUSE, Yasuro)

京都工芸繊維大学・環境科学センター・助教

研究者番号：90303932

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年、琵琶湖など閉鎖性水域では、難分解性有機物の増加による生態系への影響が懸念されている。また、地球温暖化の影響により、琵琶湖など水深の深い湖では成層期の長期が発生し、湖底の低酸素化が頻発している。本研究では、琵琶湖の湖底底質と湖水間を含めた物質循環を明らかにすることを目的とし、底質コアを用いた湖底環境シミュレーション実験を行い、直上水及び間隙水中の化学成分の動態について検討した。また、底質に含まれる主な有機化学成分である腐植物質(フミン酸)の化学特性解析法を開発し、不溶性成分の解析も行った。その結果、底質中において水溶性のフルボ酸様物質が生成され、間隙水を介して湖水に溶出することがわかった。

研究成果の概要(英文)：An increase in refractory organic matter in Lake Biwa that is not easily subjected to biodegradation has attracted attention since 1985. Moreover, under the influence of an atmospheric warming, in deep-water lakes, such as Lake Biwa, delay of a stratification period occurs and the derogation phenomena of the amount of dissolved oxygen of the bottom of a lake have occurred frequently. In this study, it was the objective to clarify material recycling between the sediment and lake water of Lake Biwa. The bottom-of-lake environments simulation experiments were carried out using sediment cores, and investigated the dynamic state of right above water and gap underwater chemical component. Moreover, the chemistry property analyzing method of the humus substance which was the main organic components contained in sediments was developed. As a result, it proved that the water-soluble substance like fulvic acid is generated in sediments, and it is eluted through gap water in lake water.

研究分野：環境化学、陸水学、分析化学

キーワード：琵琶湖 底質 難分解性有機物 熱分解GC/MS 腐植物質 シミュレーション実験

1. 研究開始当初の背景

琵琶湖北湖では、1985年以降、生物分解を受けにくい難分解性有機物の増加による水生生態系への影響が懸念されている。また、近年は温暖化の影響などによる成層強化により、深水層における湖底の低酸素化の進行が懸念されている。1987年と2002年には今津沖中央地点(St.17B)の湖底直上において溶存酸素量(DO) 0.9 mg/Lを記録し、2006年と2016年には例年1~2月に観測される全循環が大幅に遅延し3月末に深湖底の溶存酸素が例年並みに回復する事象が発生した。国外では完全循環湖が不完全循環湖へ移行した湖がすでに存在しており、ドイツのコンスタンス湖では、気温の長期上昇に伴い冬期湖水全循環が不完全になったことが観測されている。琵琶湖でも1991年には湖底泥の嫌気化が進むと溶出する硫化物を酸化してエネルギーを得る硫酸化細菌の一種である*Thioploca*の出現が確認され、深底部における低酸素化の進行が指摘された。また、2002年11月には微生物由来のマンガン酸化物の構造体メタロゲニウムが北湖第一湖盆深水層に多量に出現した。このメタロゲニウムも、湖底泥で還元されて溶出したMnが湖水中で酸化されて発生することから、湖底泥の嫌気化、低酸素化が生じたことを示している。一方、湖底の低酸素化の物質循環への影響については、PやMnなどの無機成分について多くの報告があるが、有機成分の動態について検討した例は少ない。また、霞ヶ浦では、湖水中の溶存有機物質への底質からの寄与が12%と報告され、琵琶湖においても底層水でのフルボ酸様蛍光物質濃度が表層水より高いなど底質からの溶存有機物の影響を無視することは出来ない。

2. 研究の目的

本研究では、琵琶湖北湖の底質コアを採取し、湖底環境のシミュレーション実験を行い、底質-湖水間の有機物の物質循環と低酸素化の影響について検討した。また、底質中に含有する有機物の特性解析を行うため、Py-GC/MSを用いる底質乾燥試料の半定量的な直接分析法を開発し、シミュレーション実験前後などの試料中有機物の動態に適用した。

3. 研究の方法

底質試料は2015年5月、10月、2016年5月に琵琶湖北湖今津沖中央(St.17B 水深90m, Fig. 1)で不攪乱採泥器と自作の浮泥捕集システムを用いて底質コアを採取し、湖底環境のシミュレーション実験に用いた(Fig. 2)。直上水はSt.17Bの水深85mで同じ日に採取した試料を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過したものを用いた。湖底環境の再現条件は、2015年5月試料では3本の底質コアに対してそれぞれDOを0 mg/L、2.6 mg/L(成層期末期の底層付近に近似)、10 mg/Lの条件とし、2015年10月試料では3本のコアすべてDOを0 mg/Lとし、pH 7、水温7 °Cで

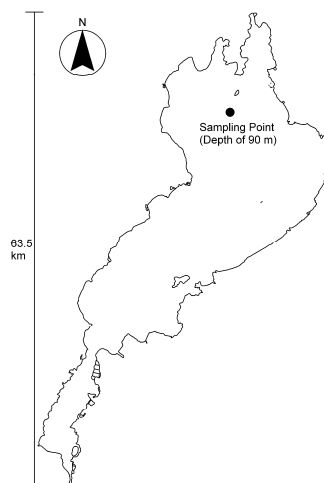


Fig. 1 サンプルング地点

120日間シミュレーション実験を行った。2016年5月試料では3本のコアすべてDOを0 mg/Lとし、pH 7、水温7 °Cでそれぞれ30日、63日、120日間でシミュレーション実験を終了した。実験期間中、1-2週間ごとに25 mL採取し、三次元蛍

光光度法(3-DEEM)により蛍光特性、原子吸光分析などにより化学成分について測定した。底質コアは採取直後とシミュレーション実験終了後、堆積層別に5層(第1層0-1 cm, 第2層1-2 cm, 第3層2-4 cm, 第4層4-10 cm, 第5層10-20 cm)に分離した。堆積層別底質試料を遠心分離(3000 rpm, 20分間)により間隙水と分離し、底質試料は乾燥して粉末試料とした。間隙水はシミュレーション実験の直上水と同様に化学成分を分析した。シミュレーション実験前後の堆積層別試料は乾燥後、ホモジナイズし前処理することなく4 mgの底質粉末試料をPy-GC/MSを用いて熱分解温度600 °Cにおける熱分解生成物の生成量の変化について検討した。

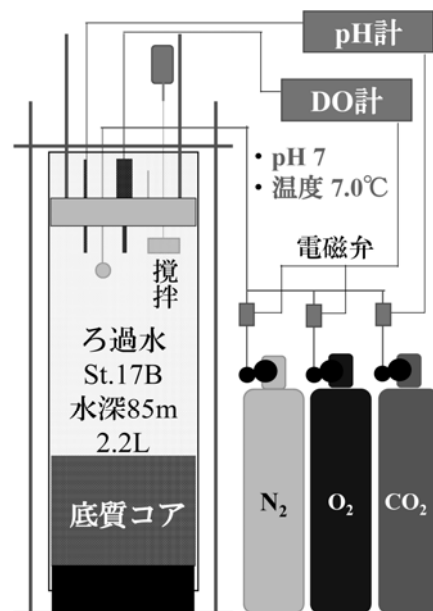


Fig. 2 湖底環境シミュレーション実験の概略図

4. 研究成果

フルボ酸様蛍光物質の蛍光強度は実験開始後上昇し、120日目の値はDO 0 mg/Lの場合が最も低かった(Fig. 3)。タンパク質様

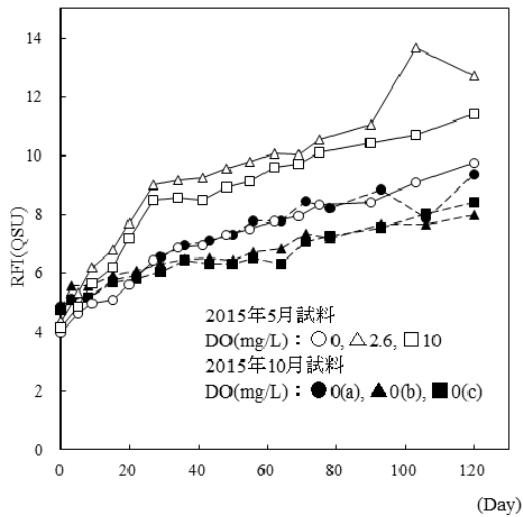


Fig. 3 直上水中フルボ酸様蛍光強度の時間変化

蛍光物質の蛍光強度の変化は小さく、5 QSU程度で推移した。シミュレーション実験前後で間隙水中のフルボ酸様蛍光強度はすべての条件で第3, 4層で増加、第5層で減少した。第2層ではDO 0 mg/L と 2.6 mg/L で増加、DO 10 mg/L では減少した。蛍光強度をBiwako FA (日本腐植物質学会提供) で炭素換算すると、底質表面から難分解性のフルボ酸様蛍光物質が直上水中に 120 日間で 1.68-2.50 gC/m² 溶出し、さらに底質0-10 cmまでの間隙水中で0.13-0.25 mgC増加していた。これらの結果から、底質はフルボ酸様蛍光物質の定常的な供給源であると推測された。

2015年5月のシミュレーション実験前後試料(DO: 0, 2.6, 10 mg/L) のPy-GC/MSの結果を比較すると、DO 2.6 mg/Lにおいて最も大きな変化を示し、脂質起源(Alkanes, Alkenes)の熱分解生成物の生成量は第4層で30%の減少(Fig. 4A)、ポリフェノールリグニン起源(Benzene, Toluene, Xylene)は第1層で35%の増加、タンパク質/アミノ酸起源(Pyridine, Methyl pyrrole)は第3層で55%増加するなど大きな変化を示した。また、DO 0 mg/Lではポリフェノールリグニン起源で

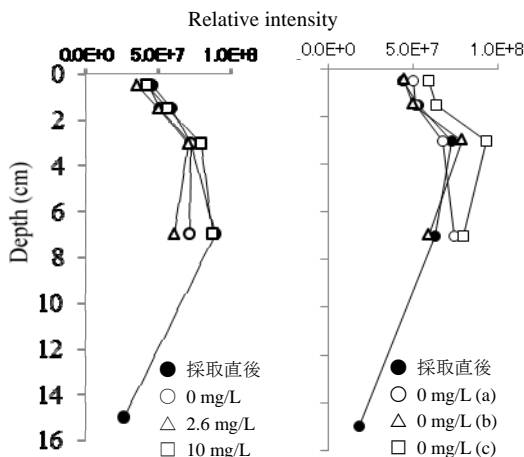


Fig. 4 脂質成分 (Alkenes, Alkanes) の堆積層別熱分解生成物生成量

増加(4~7%)を示したが、脂質起源及びアミノ酸/タンパク質起源は減少傾向(1~20%)を示した。2015年10月試料(DO 0 mg/L)のシミュレーション実験(3本のコアを使用)では各コアによる違いが認められたが、全ての熱分解生成物量が増加(7~28%)を示した(Fig. 4B)。2015年10月のシミュレーション実験の結果が2015年5月(DO 0 mg/L)の結果と異なるのは、底質コアの採取時期の影響と考えられる。

さらに2016年5月に採取した底質コア3本を用いたシミュレーション実験(DO 0 mg/L: 30日後、63日後、120日後にそれぞれ実験を停止)では、間隙水中の化学成分及び底質乾燥試料に含有する有機成分の経日変化について評価した。フルボ酸様蛍光物質は、底質コア深部で時間経過と共に増加する蛍光が確認され、このとき直上水中でも2015年に採取したコアと同様フルボ酸様蛍光強度は増加していた。(Fig. 5)。一方、直上水

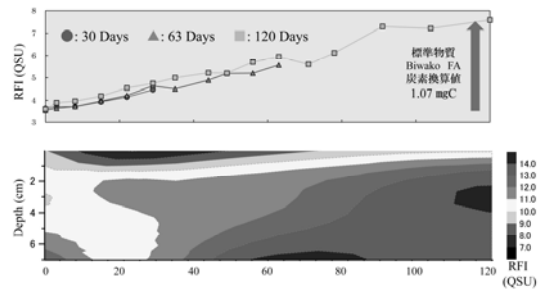


Fig. 5 直上水及び底質間隙水中フルボ酸様蛍光強度の変化

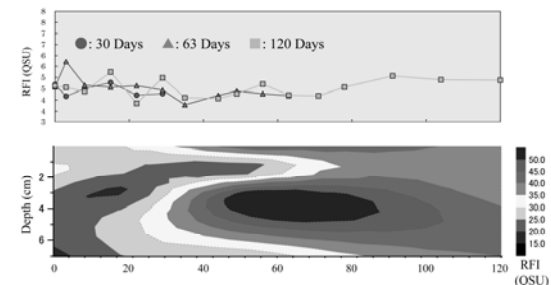


Fig. 6 直上水及び底質間隙水中タンパク質様蛍光強度の変化

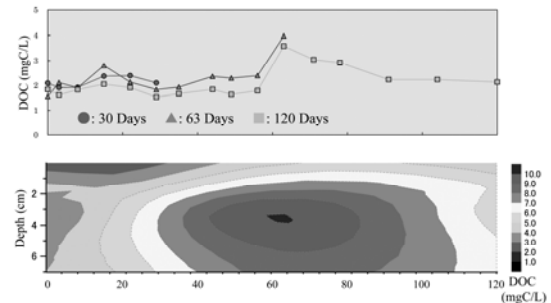


Fig. 7 直上水及び底質間隙水中DOC濃度の変化

中のタンパク質様蛍光強度は、5QSU程度でほぼ一定で推移したが、底質コアにおいて60日目において底質コア第3層の間隙水においてタンパク質様蛍光物質濃度が、急上昇していた。また、表層においても濃度上昇が確認され、底質コア内で増加したタンパク質様

光物質が直上水に溶出せず、コア内に蓄積する傾向が確認された(Fig. 6)。直上水及び間隙水中の溶存有機物(DOC)の変化を Fig. 7 に示す。63 日目に第 3 層でタンパク質様蛍光物質納所の上昇に応じて DOC 濃度も増加していた。このことは、タンパク質様蛍光物質が間隙水中において DOC 成分の主たる成分である可能性を示唆する結果であった。直上水においては、63 日目の間隙水中での増加と共に一時的に濃度増加し、その後、初期値の 2 mg/L に近い濃度となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Py-GC/MS analysis of sediments from Lake Biwa, Japan: Characterization and sources of humic acids, Yasuro Fuse, Takahiro Okamoto, Kazuhide Hayakawa, Hajime Karatani, Etsu Yamada, *Limnology*, **17**, 207-221 (2016).

〔学会発表〕(計 13 件)

①熱分解 GC-MS 法を用いた琵琶湖底質フミン物質の特性解析, 布施泰朗, 山田悦, 日本分析化学会第 63 年会 (2014).

②琵琶湖北湖における底質フミン物質の堆積層別特性解析, 櫻木俊太, 布施泰朗, 山田悦, 日本分析化学会第 63 年会 (2014)

③熱分解 GC/MS, FTIR 等を用いた琵琶湖底質フミン物質の特性評価, 布施泰朗, 山田悦, 日本陸水学会第 79 回大会 (2014).

④琵琶湖北湖底質-湖水間における有機態炭素の動態解析, 布施泰朗, 櫻木俊太, 津田瞳, 岡本高弘, 奥居紳也, 早川和秀, 柄谷肇, 山田悦, 日本陸水学会第 80 回大会 (2015).

⑤琵琶湖北湖底質および湖水中のフミン物質の特性解析, 櫻木俊太, 津田瞳, 布施泰朗, 山田悦, 日本分析化学会第 64 年会 (2015).

⑥琵琶湖北湖底層における有機物の物質循環と低酸素化の影響に関する研究, 津田瞳, 櫻木俊太, 村山耀平, 布施泰朗, 山田悦, 岡本高弘, 奥居紳也, 早川和秀, 日本陸水学会近畿支部会第 27 回研究発表会 (2016).

⑦琵琶湖北湖底層水の溶存酸素減少と底質-湖水間の物質循環のシミュレーション実験による評価, 津田瞳, 村山耀平, 布施泰朗, 岡本高弘, 奥居紳也, 早川和秀, 山田悦, 日本分析化学会第 65 年会 (2016).

⑧熱分解 GC/MS による琵琶湖北湖底質試料中有機成分の半定量的分析とその動態解析, 村山耀平, 津田瞳, 布施泰朗, 岡本高弘・奥居紳也, 早川和秀, 山田悦, 日本分析化学会第 65 年会 (2016).

⑨琵琶湖北湖底質コアを用いた湖底環境シミュレーション実験による化学成分の動態解析, 津田瞳, 村山耀平, 布施泰朗, 岡本高弘, 奥居紳也, 早川和秀, 柄谷肇, 山田悦, 日本陸水学会第 81 大会 (2016).

⑩多環芳香族炭化水素を指標とした底質中琵琶湖北湖における有機物の動態解析, 初雪, 村山耀平, 津田瞳, 布施泰朗, 早川和秀, 水

口裕尊, 柄谷肇, 山田悦, 日本陸水学会第 81 大会 (2016).

⑪熱分解及び熱脱着 GC/MS を用いた琵琶湖北湖底質中有機成分の動態解析, 村山耀平, 津田瞳, 布施泰朗, 岡本高弘, 奥居紳也, 早川和秀, 柄谷肇, 山田悦, 日本陸水学会第 81 回大会 (2016).

⑫琵琶湖北湖湖底における有機物の動態に関する研究, 布施泰朗, 津田瞳, 初雪, 村山耀平, 岡本高弘, 奥居紳也, 早川和秀, 柄谷肇, 山田悦, 日本陸水学会近畿支部会第 28 回研究発表会 (2017).

⑬化学指標を用いた琵琶湖北湖湖底における粒子状有機物質の動態解析, 初雪, 津田瞳, 村山耀平, 水口裕尊, 布施泰朗, 早川和秀, 柄谷肇, 山田悦, 日本陸水学会近畿支部会第 28 回研究発表会 (2017).

6. 研究組織

(1)研究代表者

布施泰朗 (FUSE, Yasuro)

京都工芸繊維大学・分子化学系・助教

研究者番号: 90303932

(2)研究分担者

山田悦 (YAMADA, Etsu)

京都工芸繊維大学・分子化学系・教授

研究者番号: 30159214

(3)連携研究者

柄谷肇 (KARATANI, Hajime)

京都工芸繊維大学・分子化学系・教授

研究者番号: 10169659