

■キーワード

琵琶湖 底質 フミン物質 堆積層別分析 環境科学

琵琶湖における底質フミン物質の化学特性と動態

環境中におけるフミン物質の動態解析

■研究の概要

近年、琵琶湖では微生物の分解を受けにくい難分解性有機物の増加が問題となっています。我々はこれまでの研究で琵琶湖における難分解性有機物は、フミン物質及び藻類由来有機物の一部であることを明らかにしています。成層期における琵琶湖北湖のフルボ酸様蛍光物質濃度は、表層よりも底層水で高く、底質からのフミン物質溶出などの可能性が考えられます。本研究では底質フミン物質の起源と湖底での物質循環システムの解明を目的として、琵琶湖底質から堆積層別にフミン物質を単離し、その化学特性や蛍光特性を解析しました。

■研究・技術のプロセス／研究事例

(1)琵琶湖底質フミン物質の単離と元素組成

2010年から毎年11月に琵琶湖北湖の今津沖中央 (St.17B) において、柱状採泥器を用いて琵琶湖底質を採取し、深さ20cmまで5層に分けて堆積層別に分取しました。底質試料は乾燥後、IHSS (国際腐植物質学会) の方法に従い、底質フミン酸(HA)とフルボ酸(FA)を抽出・単離しました。底質試料の元素分析及び固体TOC分析から、底質の全有機炭素量は第1層(深さ0-1cm)の2-5%に対して、下層では1%-2%まで低下していること、また全有機炭素量に対する底質HAの炭素量比は、第1層の0.03に対し第5層(深さ10-20cm)は0.08であることがわかりました。これらの結果は、下層では底質HAが主要な有機炭素源であることを示唆しています。また底質HAは土壌HAよりも炭素(C)含量が低いこと、他方酸素(O)含量、H/C比及びO/C比が高くなる傾向を示しました。底質下層はこの傾向をより顕著に示しました。

(2)底質HAの特性解析

三次元蛍光分光光度法(3-DEEM)から、底質HA、FAは、それぞれ土壌HA、FAと同様な蛍光特性を示すものの、底質HAではEx/Em=260/370nm付近にタンパク質様蛍光も検出されました。底質HAのプロトンNMR分析は、下層でH_{oc}の酸素と窒素原子に隣接する炭素のプロトン比が高いこと、また土壌HAと比較すると脂肪族性プロトン比が高く、芳香族性プロトン比が低いという傾向を示しました。HAの赤外分光分析から底質HAは土壌HAよりもアミノ酸、多糖類、及びセルロース等を多く含むことがわかりました。以上の分析結果から、植物プランクトンなどにより内部生産されたタンパク質が底質HAの構成単位として寄与していることも推測されます。

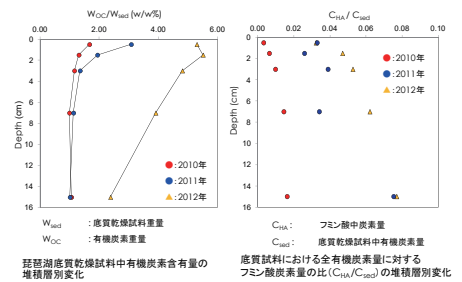
(3)今後の展開

底質フミン物質に加えてマンガンなど金属の湖底での物質循環についても検討し、近年、琵琶湖で成層期後期に発生している湖底での溶存酸素量低下の影響などについても明らかにしていきます。

■セールスポイント

琵琶湖における難分解性有機物の一つであるフミン物質の特性や動態に加え、マンガンなど金属の湖底での物質循環を明らかにすることは、今後の湖沼の水質管理のあり方や監視物質を決定する上で極めて有用です。

琵琶湖での底質のサンプリング



琵琶湖底質フミン酸と標準フミン物質の元素組成(重量%)と原子数比

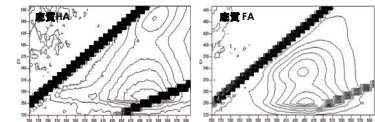
フミン物質	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C
琵琶湖底質フミン酸(2010~2012)平均値 n=3						
Layer 1 (0~1cm)	47.7	5.1	5.1	42.1	1.28	0.66
Layer 2 (1~2cm)	45.8	4.9	4.9	44.4	1.29	0.73
Layer 3 (2~4cm)	42.1	4.4	4.4	49.1	1.26	0.88
Layer 4 (4~10cm)	41.2	4.2	4.3	50.4	1.24	0.92
Layer 5 (10~20cm)	42.1	4.4	4.4	49.1	1.26	0.88
日本の湖沼底質フミン酸の平均値 (n=11)	50.8	5.6	5.2	38.4	1.31	0.57
標準 Dando HA	53	5.3	4.5	36.9	1.18	0.52
Dando FA	47.6	3.5	0.8	48.1	0.89	0.76
Lake Biwa FA (LBFA)	56.1	6.1	2.3	35.5	1.3	0.47

琵琶湖底質フミン酸及び土壌標準フミン酸のプロトンNMR分析結果(%)

琵琶湖底質フミン酸	プロトン種 (δ, ppm)				
	H _a	H _b	H _c	H _{oc}	H _u
	0.5-0.9	0.9-1.6	1.6-3.0	3.0-4.3	6.0-9.0
2010					
Layer 1	22.3	38.1	17.2	15.6	6.7
Layer 2	20.2	31.6	22.8	21.1	4.2
Layer 3	19.9	35.5	19.9	21.3	3.5
Layer 4	18.8	34.4	21.2	22.3	3.3
Layer 5	19.5	32.5	20.7	23.8	3.5
土壌標準					
Dando HA	13.6	27.8	25.4	24.2	9
Inogashira HA	9.8	20.2	21.4	29.7	18.9

H_a: 脂肪族化合物の実機メチル基や脂環式化合物のメチル基プロトン等
H_b: 芳香族からβ位のメチル基、β位以上のメチレンメチン基炭素に結合した脂肪族プロトン
H_c: 芳香族からα位の脂肪族メチル、メチレン、メチン基炭素に結合したプロトン
H_{oc}: OやNに隣接した炭素に結合したプロトン、主にα-ケトンプロトンや糖のHCOのプロトン
H_u: 芳香族プロトン

琵琶湖底質HA及びFAの3-DEEMプロット(2012年11月採取試料)



琵琶湖底質フミン酸と土壌標準フミン酸の赤外吸収スペクトルの比較

