

【5RF-1601】 精密質量分析計を用いた網羅的分子同定による湖沼 COD 成分の解明
(H28-29 12,118 千円)

研究代表者 春日 郁朗 (東京大学)

1. 研究実施体制

(1) 精密質量分析計を用いた網羅的分子同定による湖沼 COD 成分の解明 (東京大学)

2. 研究開発目的

精密質量分析による湖沼溶存 COD 成分の解明に向けて、以下の目的を設定した。

a) 湖沼の溶存 COD 成分の探索手法の確立

複雑な DOM の中のどの成分が溶存 COD に寄与しているのかを明らかにする方法を確立する。ここでは、湖水を過マンガン酸カリウムによって酸化処理し、処理前後の DOM を精密質量分析計 (電場型フーリエ変換質量分析計) によって分析することで、酸化後に消失した成分を溶存 COD 成分として抽出することを試みる。

b) 千葉県印旛沼における溶存 COD 成分の季節変動と起源推定

指定湖沼である千葉県印旛沼において通年の採水を実施し、溶存 COD 成分が分子式レベルでどのような季節変動を示すのかを明らかにする。また、印旛沼の流入河川水中の DOM の組成と湖水中の溶存 COD 成分とを照合することで、湖水中の溶存 COD 成分の起源を分子式レベルで推定する。

c) 微生物分解作用が難分解性有機物及び溶存 COD 成分に及ぼす影響評価

近年、琵琶湖をはじめとして COD の漸増が報告されており、その要因の一つとして難分解性有機物の蓄積が推測されている。難分解性有機物の起源としては、微生物の代謝産物などが疑われている。本研究では、湖水を長期間の微生物分解実験に供することで、微生物分解が難分解性有機物の生成にどのような影響を与え、それらが溶存 COD 成分として寄与するかどうかを評価する。

d) 全国の指定湖沼における溶存 COD 成分の比較

現在、我が国には 11 の指定湖沼があるが、平成 28 年度時点において、いずれの湖沼においても COD の環境基準は達成されていない。これらの指定湖沼における溶存 COD 成分にはどのような特徴があるのか、どのような共通性があるのか、これまで知見がない。そこで、本研究では全指定湖沼から湖水を収集し、水質指標や溶存 COD 成分の分子式組成の特徴を比較する。

3. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

a) 湖沼の溶存 COD 成分を探索する手法の確立

湖沼の COD は、これまでバルクの指標として扱われており、その成分に関する情報

は皆無であった。本研究において、過マンガン酸カリウムによる酸化処理と精密質量分析とを統合することにより、精密質量分析計が出力する DOM 組成のビッグデータから、環境基準の対象となりうる溶存 COD に寄与する成分を抽出する方法を確立することに成功した。

b) 千葉県印旛沼における溶存 COD 成分の季節変動と起源解析

湖沼 COD の値がワースト 1 位である千葉県印旛沼を対象として、通年の採水調査を実施して溶存 COD 成分の季節変動を初めて解明した。溶存 COD 成分の組成を分子式レベルで比較したところ、湖水の溶存 COD 成分は年間を通して検出されるコアな成分と、各季節に特異的に検出される成分から構成されることが明らかになった。このことは、湖水の溶存 COD 成分が決して一様ではないことを示している。また、湖水の COD molecules と印旛沼に流入する河川水中の DOM との照合を分子式レベルで行った結果、印旛沼の溶存 COD 成分の多くは流入河川水にも含まれており、外部負荷の影響が大きいことが推察された。一方、湖水のクロロフィル a が高い時期には、流入河川水からは検出されない成分の頻度も高まり、内部負荷の寄与を示唆する結果が得られた。このように、湖沼の溶存 COD 成分の起源を分子式レベルで評価できる可能性を示したことは、環境科学分野における精密質量分析計の活用例としても新規性がある。

c) 微生物分解作用が難分解性有機物及び溶存 COD 成分に及ぼす影響評価

各地の湖沼で難分解性有機物の蓄積が報告されているが、その一因として微生物の寄与が疑われている。すなわち、易分解性 DOM を微生物が分解すると同時に、微生物が排出する代謝産物や死菌由来の成分が難分解性有機物として蓄積しているという仮説である。本研究では、100 日間の微生物分解実験を実施し、培養後に残存する DOM を解析し、溶存 COD 成分に変化があるかどうかを評価した。その結果、培養前の湖水に含まれていた溶存 COD 成分に加えて、培養後には新たな溶存 COD 成分が生成している可能性が示された。このことは、湖沼における DOM と微生物との相互関係、微生物が溶存 COD 成分をはじめとした DOM の質的形成過程に及ぼす影響を示す知見として、微生物生態学的にも重要である。

d) 全国の指定湖沼における溶存 COD 成分の比較

本研究では、日本全国の 11 指定湖沼から湖水を収集し、溶存 COD 成分の組成を初めて比較した。分子式レベルで 11 指定湖沼の溶存 COD 成分の組成を比較したところ、その組成はそれぞれ特徴的であった。

また、すべての湖沼に共通していた溶存 COD 成分の分子式は限られていた。こうした知見はバルクの COD の値を比較するだけではわからないため、本研究の成果は指定湖沼の有機汚濁の特徴を解明する上でも有用と考えられる。

(2) 環境政策への貢献

湖沼における COD 環境基準達成率の低さは水環境行政の大きな課題である。本研究は、

湖沼における溶存 COD 成分を分子式レベルで解析することで、溶存 COD による湖沼の水質汚濁の詳細を解明した研究である。特に、従来、COD についてはその指標性に課題があることが指摘されてきた。本研究により、DOM の中で過マンガン酸カリウムにより酸化されやすい成分と酸化されにくい成分を分子式レベルで分類することができたことは、環境基準としての COD の理解を深めることに貢献したと言える。

また、溶存 COD として寄与する成分が、恒常的なコアな成分と季節的に変動する成分から構成されることを示した知見については、環境基準の達成を目指すにあたって、湖沼の有機汚濁の季節変動を理解することの重要性を示唆するものである。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究の成果は、COD という指標が何を見ているのか、何を見ていないのかを明示的に示すものであり、湖沼の有機汚濁指標としての COD の妥当性の再評価や、TOC など他の有機物指標の意義を今後検討する上でも有用な知見になると考えられる。

また、本研究が提示した、湖水中の溶存 COD 成分の起源を分子式レベルでトレースする方法論は、湖沼で問題となる溶存 COD 成分の発生源対策の優先順位を決定する際に役立つことが見込まれる。従来、実際の湖沼の COD としてどの起源からの寄与が重要なかを明確に確認することは困難であった。溶存 COD 成分に関して湖水と各起源の有機物を分子式レベルで照合できるということは、水質改善対策の立案を戦略的に進める上でも有用である。

本研究では、日本全国の 11 指定湖沼の DOM、溶存 COD 成分の分子式組成を初めて明らかにした。このような調査自体、前例がなく、我が国の湖沼の有機汚濁の詳細な状況を把握する成果となった。分子式組成データというビッグデータを蓄積することで、湖沼の有機物組成が水質改善対策や気候変動などによって長期的にどのように変化していくのか、データベースとして活用することが期待される。

4. 委員の指摘及び提言概要

「精密質量分析計を活用して湖沼の溶存 COD 成分を分子レベルで解明する」本課題は当初の目的をほぼ達成した。COD 成分を分子式レベルで明らかにする手法は COD 対策に大変有用であるばかりか学術的にも高く評価できる。印旛沼と琵琶湖で得られた実験結果は従来から考えられたものを本手法により証明した意義は大きい。その他の湖沼の結果も含めて、COD 環境基準の達成シナリオを提案する方向への研究の進展を期待する。また、COD の改善ないし指標としての COD の可否等は難しい課題であるが、今後も他の分析法の併用などより、組成やその起源等の解明が望まれる。

5. 評点

総合評点：A