

# 湖沼・河川の水質形成過程 を理解するための新たな視点

1. 湖沼における藻類産生有機物の動態
2. 河川における有機物分子組成の変遷

東京大学工学系研究科都市工学専攻  
水環境制御研究室  
講師 春日郁朗



## 水質形成過程を理解することの重要性

従来

その時、その場所の「結果」としての水質

処理、事故対応、予防措置が後手後手になりがち



本日の話題

どのようなプロセス・履歴を経て  
この水質は形成されたのか？

戦略的な流域管理、水源水質の監視、  
処理条件の最適化、事故対応

- 生物学的な視点
- 化学的な視点

# 生物学的な視点

## 湖沼水質と藻類産生有機物の動態

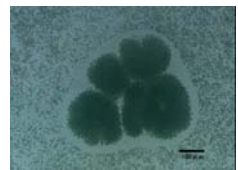
科学研究費「湖沼における藻類産生有機物を起点とする微生物ループの構造解明の試み」  
(H24-25)

東京大学 春日郁朗、栗栖太、木戸佑樹、古米弘明

3

### 藻類産生有機物

- 藻類産生有機物 (Algal Organic Matter: AOM) とは？
  - 光合成によって藻類が生産する有機物
  - 細胞内に蓄積
  - 細胞外に溶存態として排出



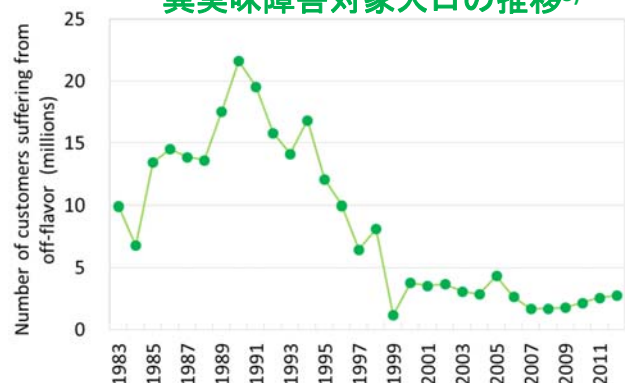
#### <水道原水への影響>

- かび臭 (2-MIB, Geosmin)
- 凝集阻害
- ファウリング
- 消毒副生成物前駆物質
- シアトキシン

#### <湖沼水質への影響>

- 難分解性有機物への寄与
- 琵琶湖 7割<sup>1)</sup>、霞ヶ浦 2割<sup>2)</sup>

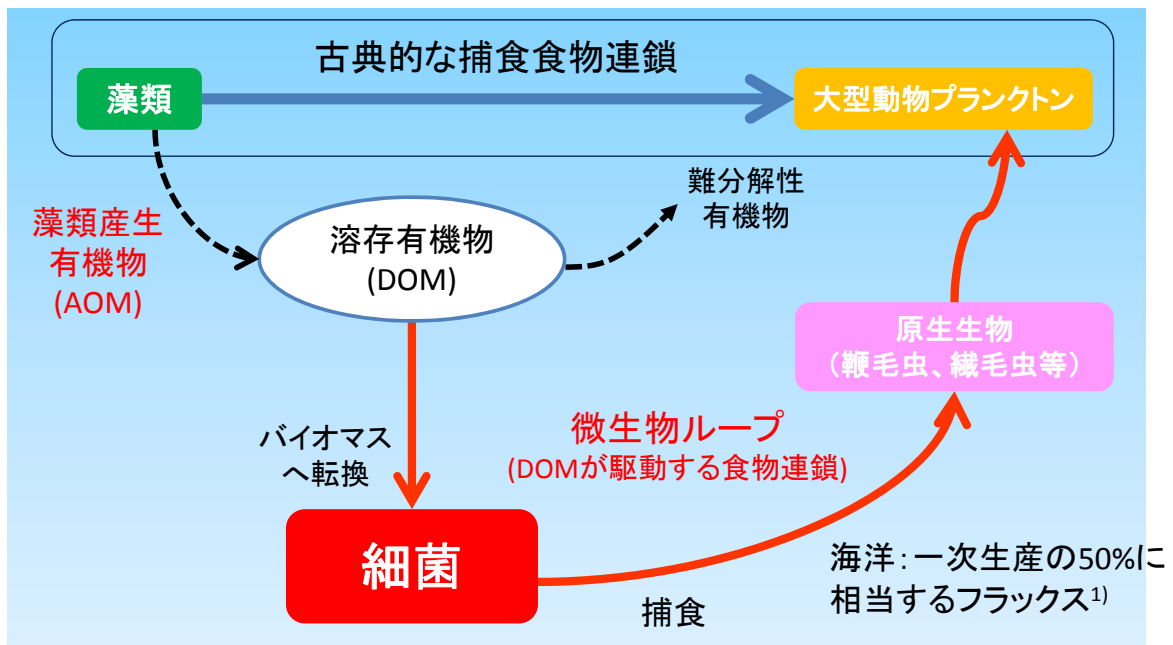
異臭味障害対象人口の推移<sup>3)</sup>



4

1) 岡本ら, 2011 2) 花町ら, 2011 3) 日本の水資源H26

# 微生物ループ: DOMと生態系をつなぐパス

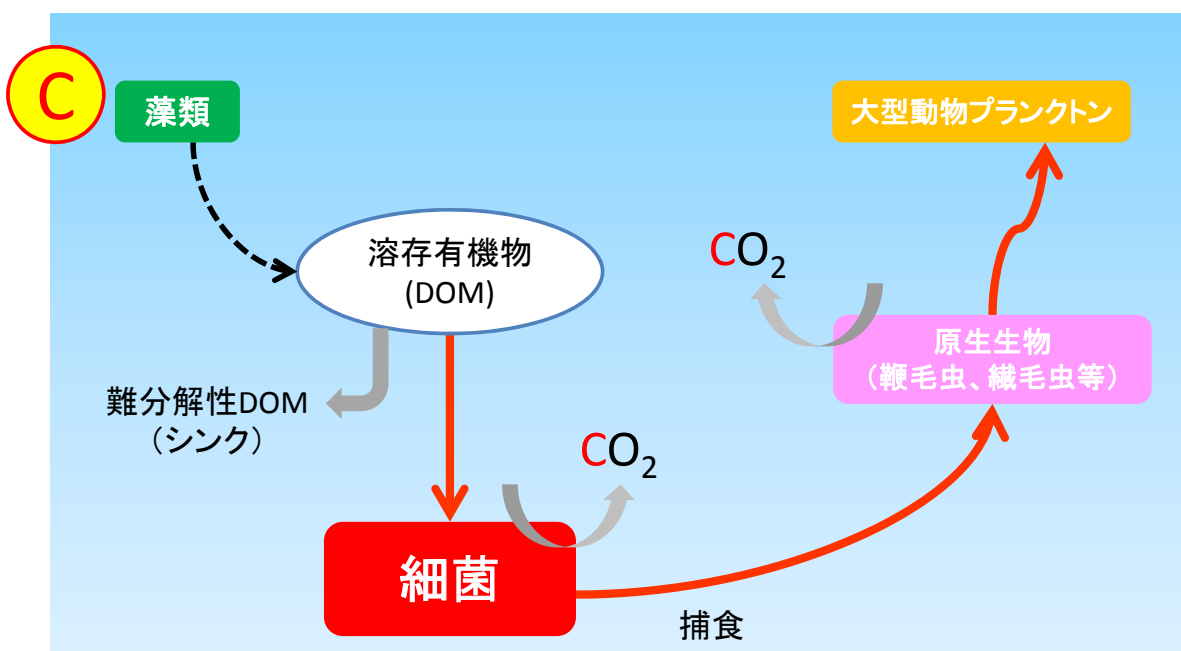


- 湖沼のDOM濃度・組成を規定する重要なプロセスでは？
- 誰がこのループを駆動しているのかは不明

1)永田ら, 2006

5

# 微生物ループを構成する微生物の同定作戦

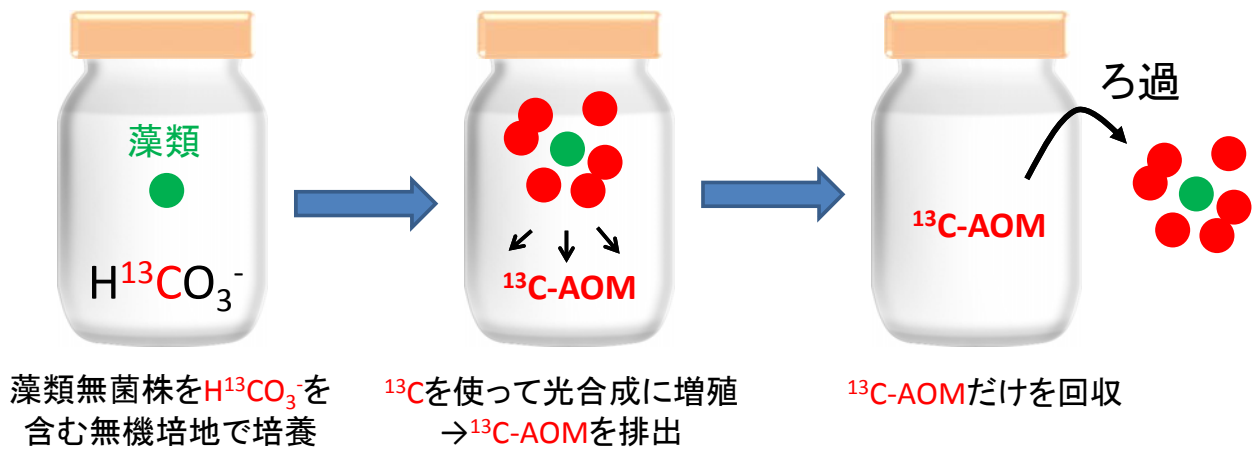


藻類産生有機物に目印をつけ、炭素をトレースすればよい。

1)永田ら, 2006

6

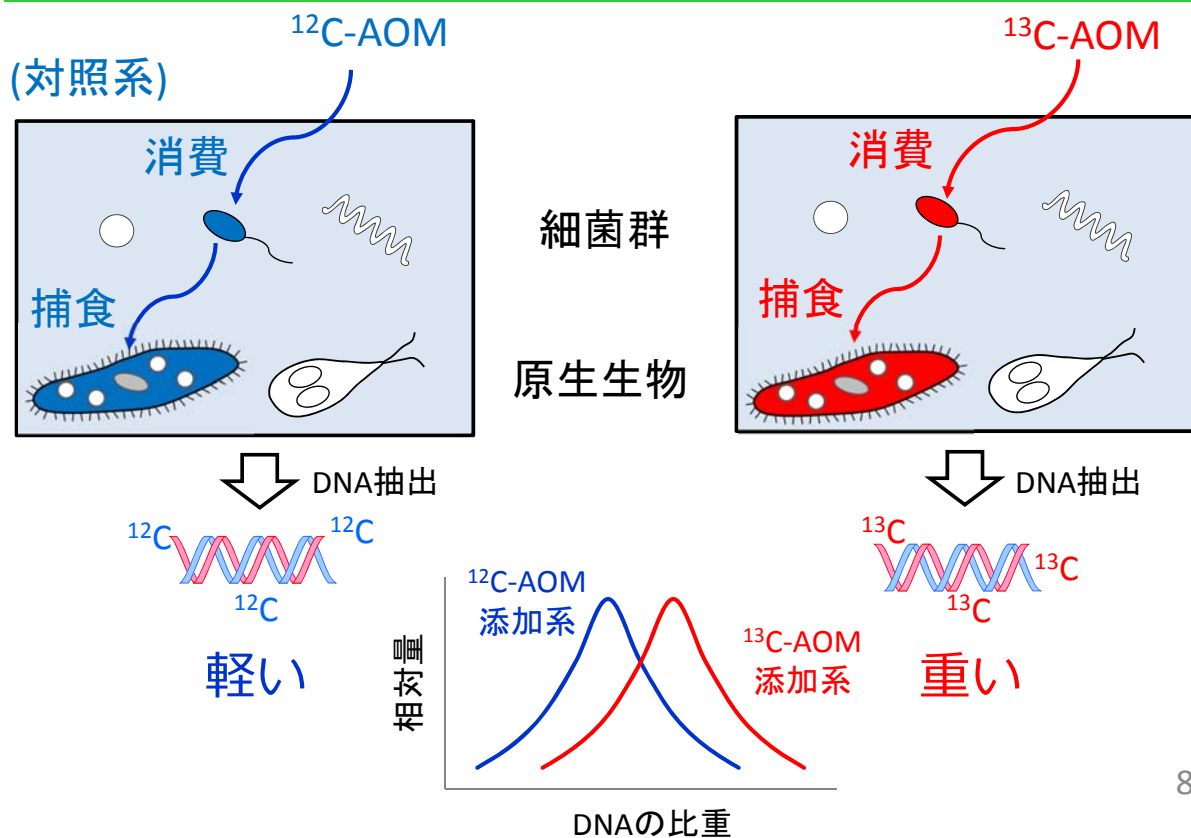
# 安定同位体<sup>13</sup>Cによって標識したAOMの調製



$H^{12}CO_3^-$ を使って $^{12}C$ -AOMも同様に調製

7

# DNA安定同位体プロービング(DNA-SIP)



8

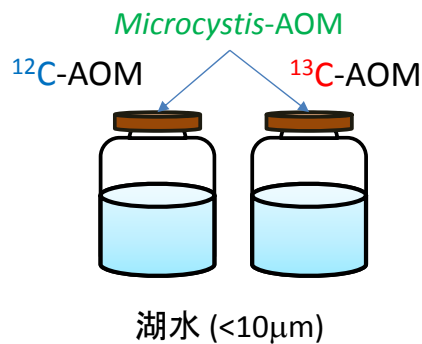
# 津久井湖における研究例

AOM

*Microcystis aeruginosa*を改変CSI培地+ $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ - $\text{NaHCO}_3$ で培養  
→0.2  $\mu\text{m}$ フィルターでろ過して $^{12}\text{C}$ -/ $^{13}\text{C}$ -AOMを調製

津久井湖  
(神奈川県)

2013年6月採水  
(孔径10  $\mu\text{m}$ フィルターでろ過)



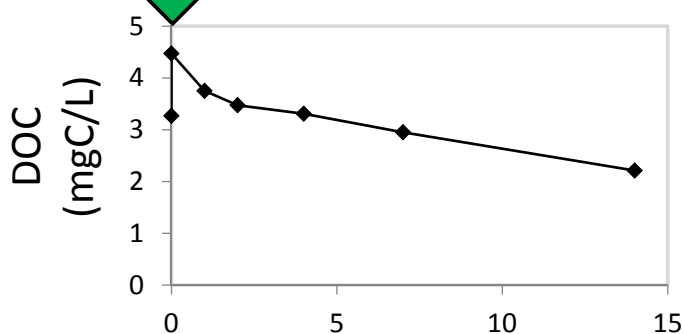
培養試験

$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -AOMを1 mgC/L添加  
→20 $^\circ\text{C}$ 、暗所で2週間培養

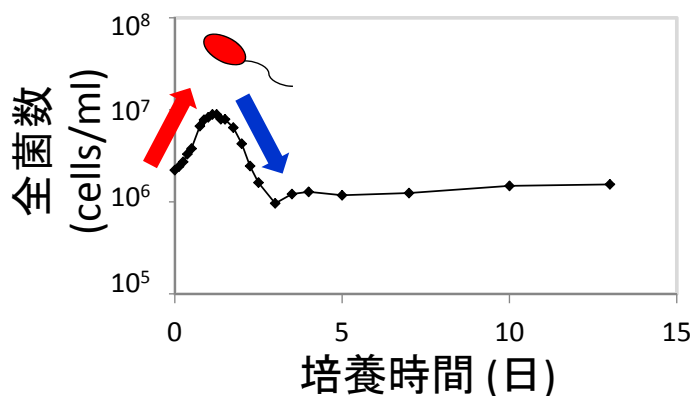
9

## AOMの添加→DOCと全菌数の変化

( $^{12}\text{C}$ -AOM添加系のデータ)



➤ 添加したAOMは4日後までに分解され、その後緩やかに減少

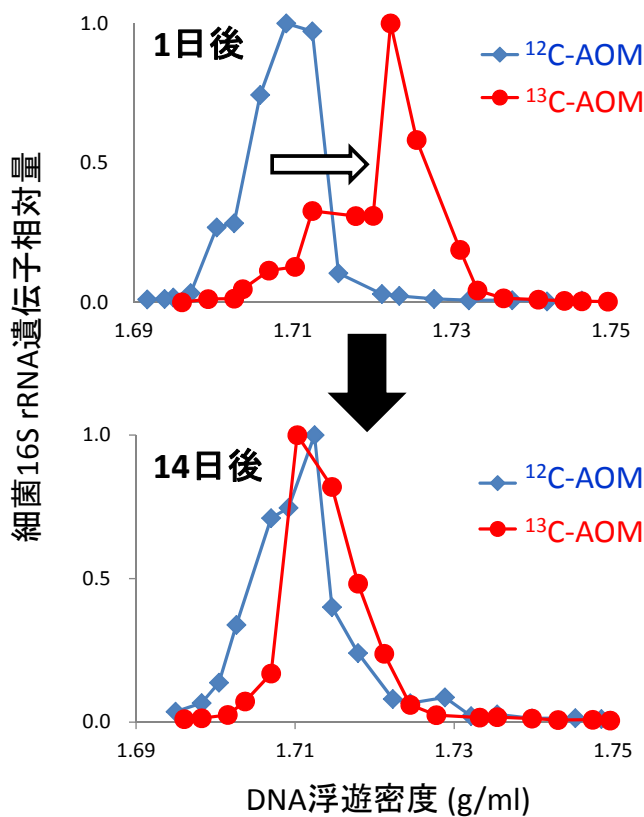


➤ DOCの減少と共に全菌数が急速に増加し、1日後に最大に達したが、以降急速に減少

原生生物に捕食?

10

# 細菌由来のDNAの比重分布



➤ 1日後に $^{13}\text{C}$ -AOM添加系でDNAの比重分布が高比重側にシフト

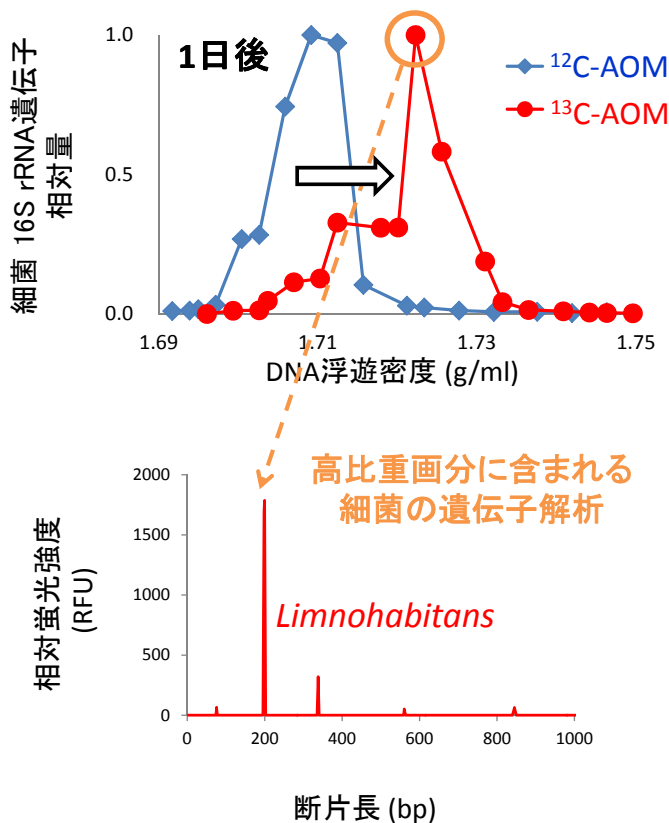
ある細菌が、 $^{13}\text{C}$ -AOM由来の $^{13}\text{C}$ を利用して増殖した！

➤ 14日後では比重シフトが消失

$^{13}\text{C}$ -AOM由来の $^{13}\text{C}$ を利用して増殖した細菌が系内から消えた！  
→捕食？

11

# 1日後にAOMを利用した細菌の同定



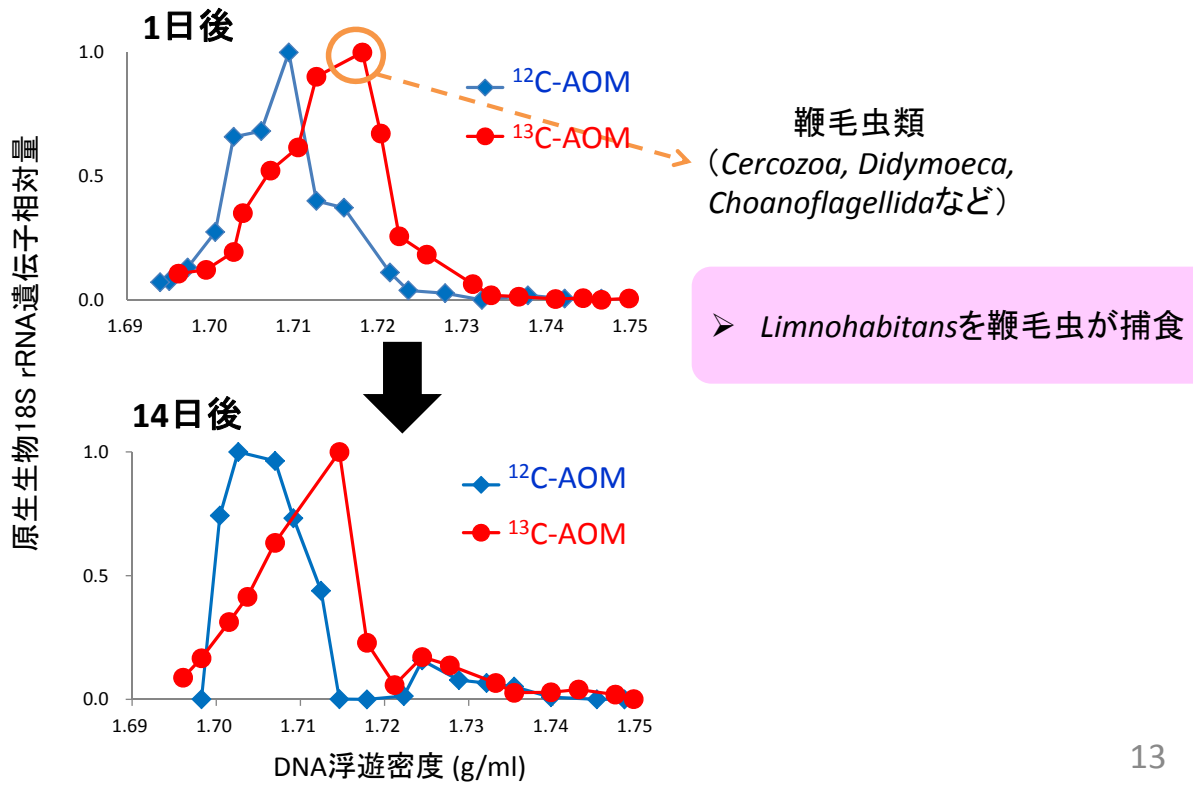
➤ 湖水中の多様な細菌群の中で、*Limnohabitans*が*Microcystis*由来のAOMを優先して利用した。

*Limnohabitans*属とは？

- 世界各地の湖に生息する浮遊性細菌 (Kasalicky *et al.*, 2013)
- AOMを利用できる (Simek *et al.*, 2011)
- 高い増殖速度を持つ一方、鞭毛虫による捕食を受けやすい (Kasalicky *et al.*, 2013)

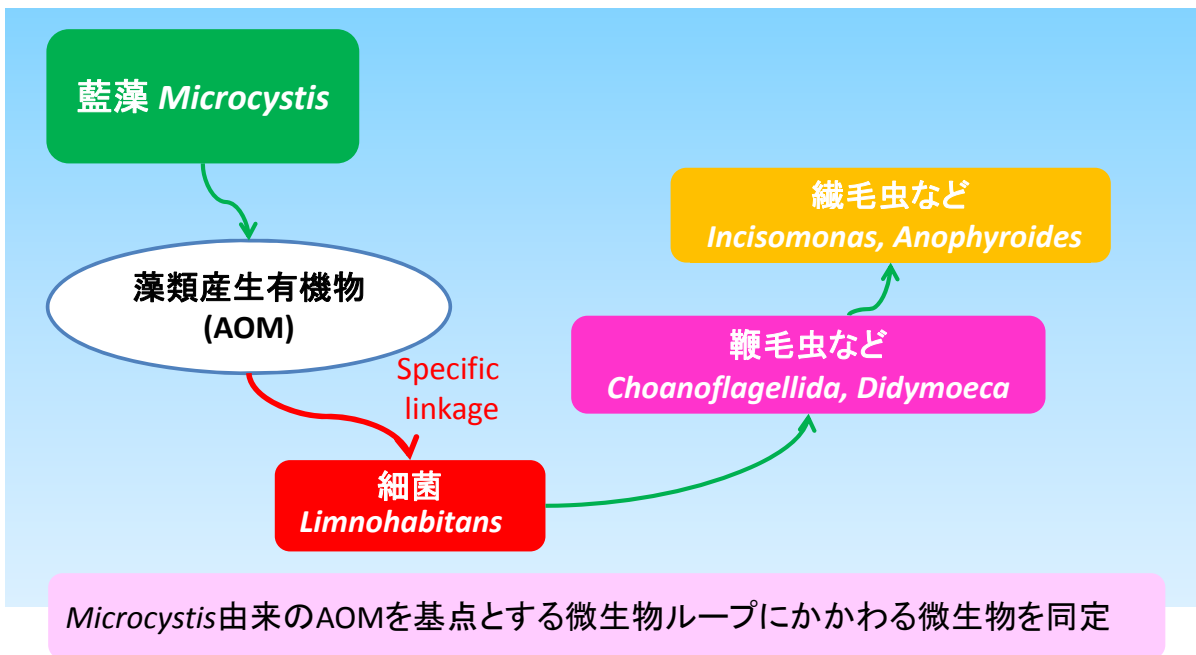
12

# Limnohabitansを捕食した原生生物の同定



13

# 本研究で明らかになった微生物ループの構造



Limnohabitansが藍藻AOMを特異的に利用

14

# 化学的な視点

## 分子レベルで見る溶存有機物の組成

JST 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 「気候変動に適応した調和型都市圏水利用システムの開発」  
(H21-26:古米弘明)

東京大学 水質評価グループ: 栗栖太、春日郁朗、浦井誠、古米弘明

15

### 溶存有機物 (Dissolved Organic Matter: DOM) の理解

- DOMの中身は？
  - 水道水質基準 TOC: 3 mg/L
  - BOD? **有機物の組成については情報をもたない**
  - COD?



- **既知の有機物** <<< **未知の有機物**

各種規制物質  
(水道水質基準)

農薬

医薬品

自然由来・人為由来  
(標準物質がないものも多い)

有機物組成を網羅的に解析 (= 分子を同定)  
→ 水質管理をアップグレード!

16



# Orbitrap型フーリエ変換質量分析計 (Orbitrap-FTMS)

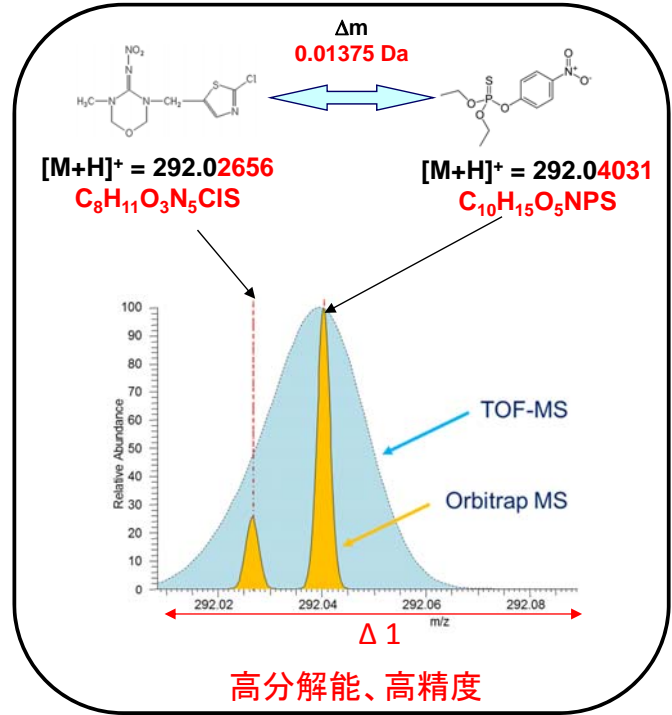
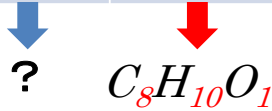


精密質量分析が可能

例 精密質量=122.0744



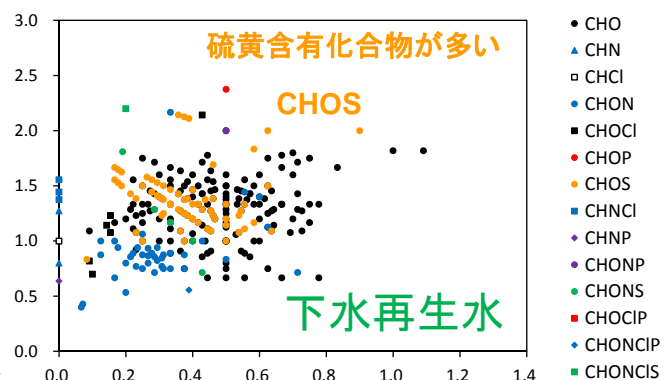
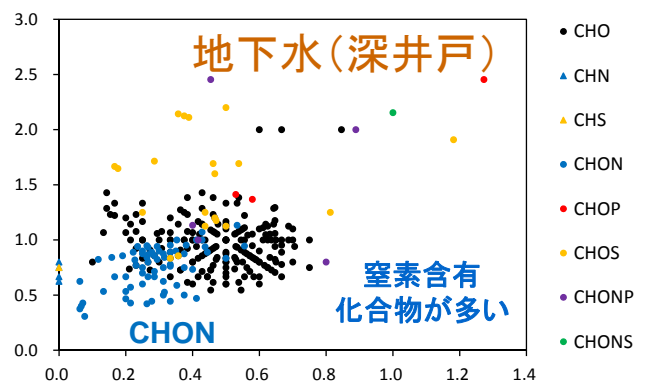
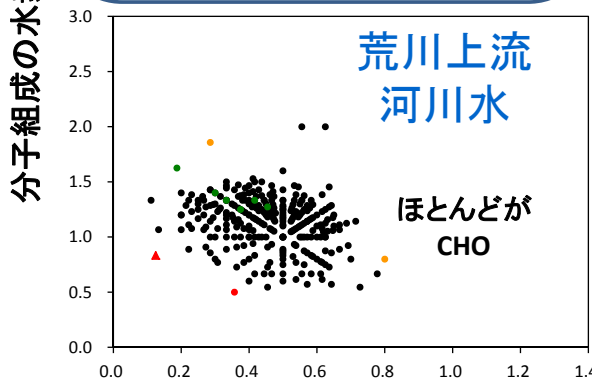
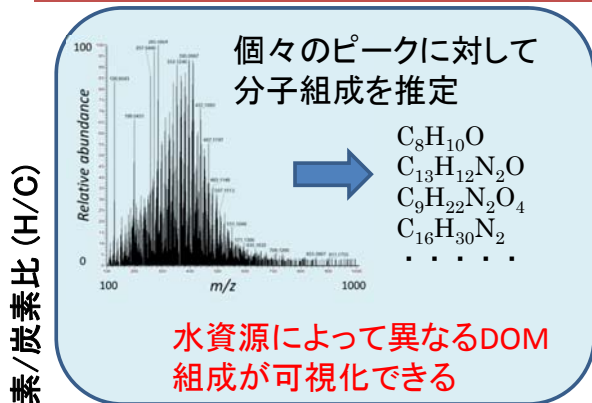
	整数質量	精密質量
<sup>12</sup> C	12	12.00000
<sup>1</sup> H	1	1.00783
<sup>16</sup> O	16	15.99491



未知物質であっても、分子の元素組成を推定できる(構造はわからない)

17

# 様々な水資源のDOM分子組成



Urai et al. (2014)

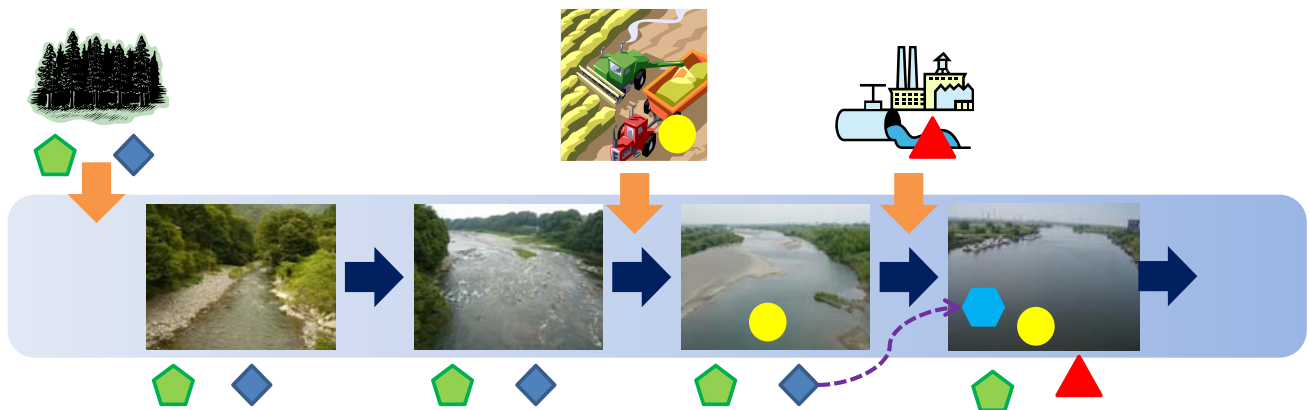
分子組成の酸素/炭素比 (O/C)

18

# 荒川における研究例

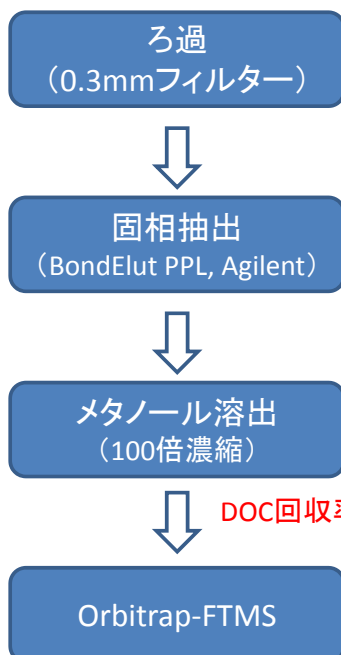
- 様々な起源に由来するDOMが河川に流入
- 流下に伴ってDOMの組成は変化＝水質形成過程

Orbitrap-FTMSを用いて、荒川流下過程におけるDOMの分子組成の変化を評価



TOCでは把握できない分子組成の特徴＝「水の履歴: Water CV」

# 荒川におけるサンプリング(2012.7)



DOC回収率: 42-50%

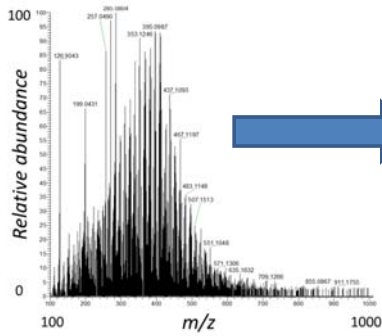


- ネガティブイオン化モード
- $m/z$  range: 100~1,000
- 分子式組成解析

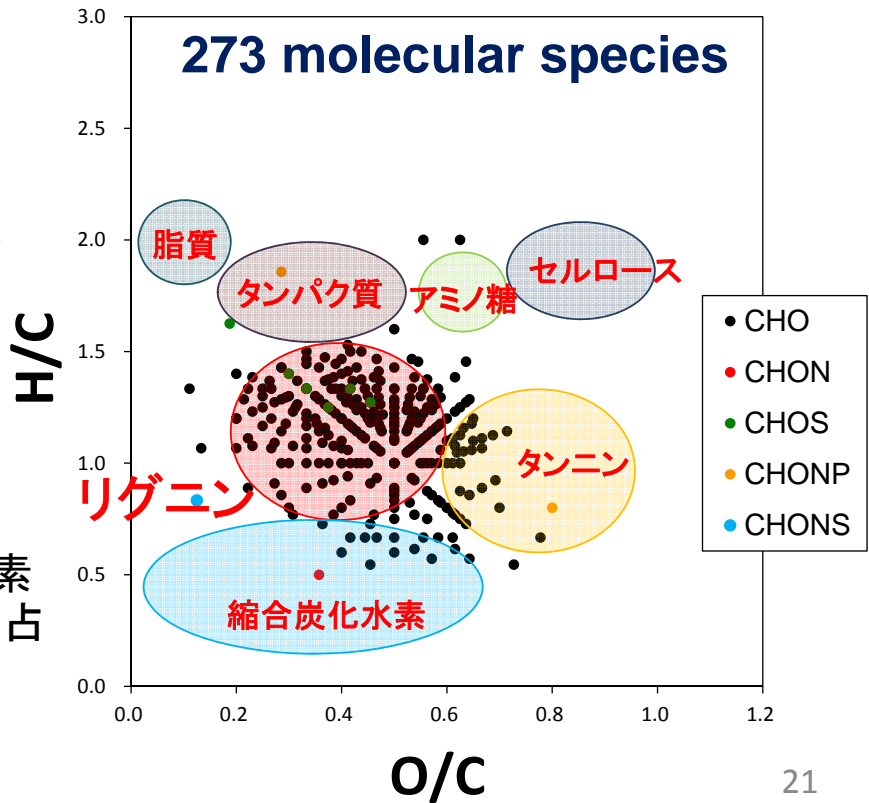
各地点200~300種類の分子式を推定することに成功

# 分子の元素組成の特徴

e.g. A1

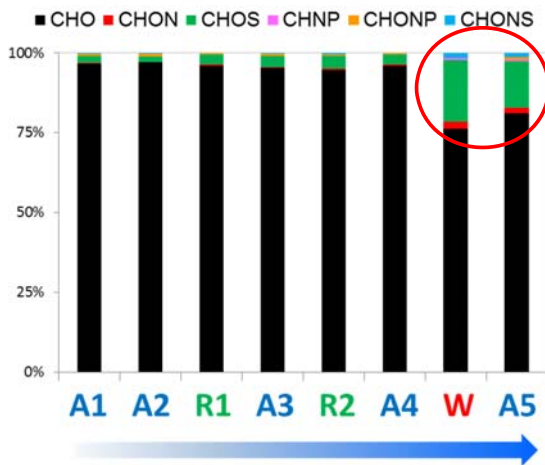


リグニンと同様の元素組成を示す分子が優占

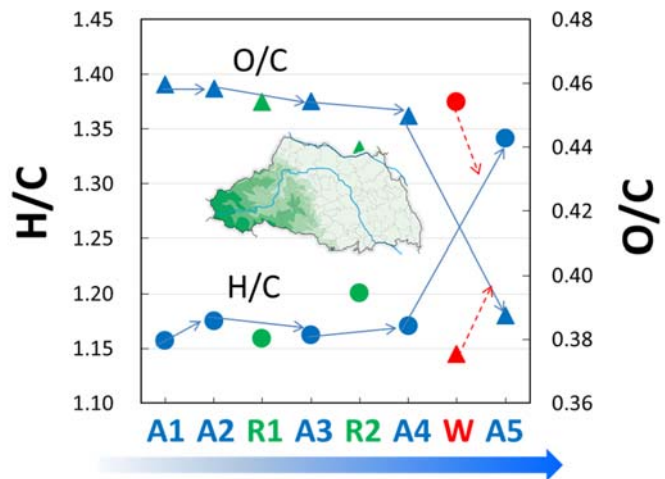


21

# 流下に伴う分子組成の変化



- 大半の分子がCHOのみから構成
- 下水処理水流入により、**硫黄含有分子**が増える



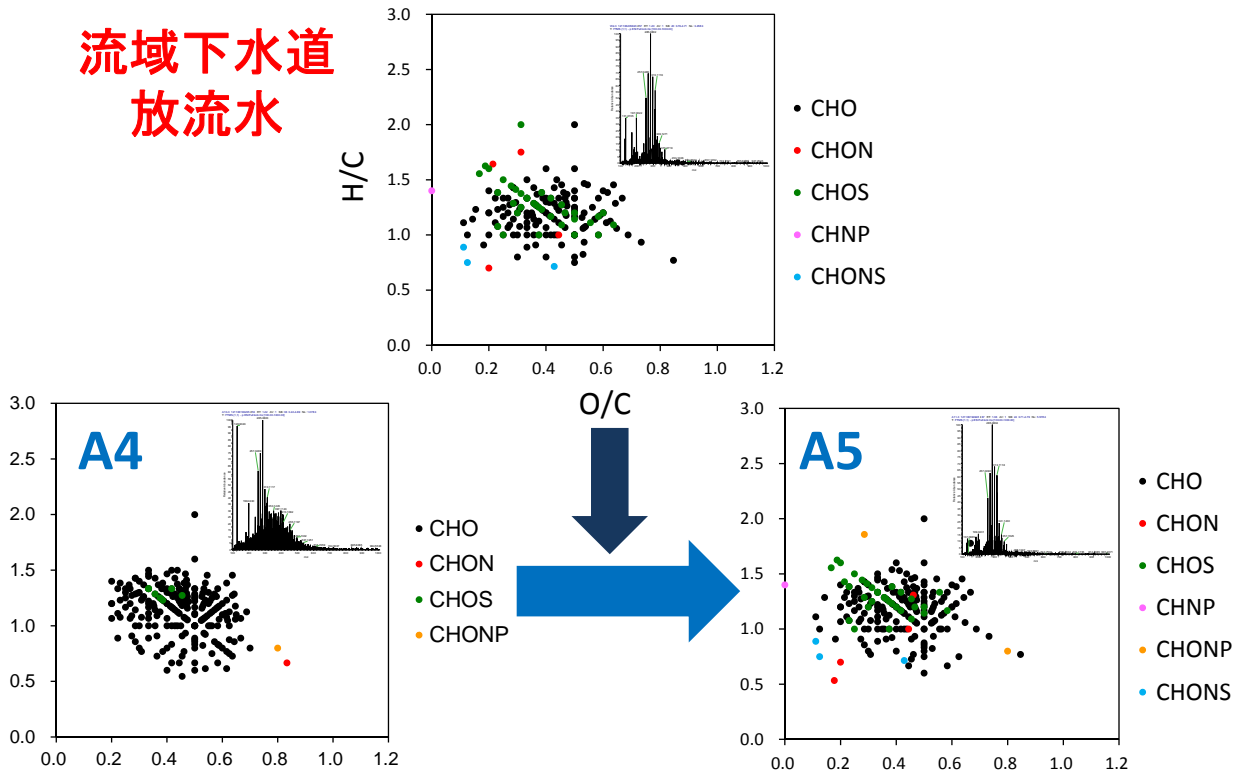
- 下水処理水の流入により、河川水中の有機物分子の平均元素組成比が大きく変化

H/C ↑ O/C ↓

界面活性剤(アルキルフェノール、アルコールエトキシレート)の影響? 22

# 下水処理水放流前後の組成変化

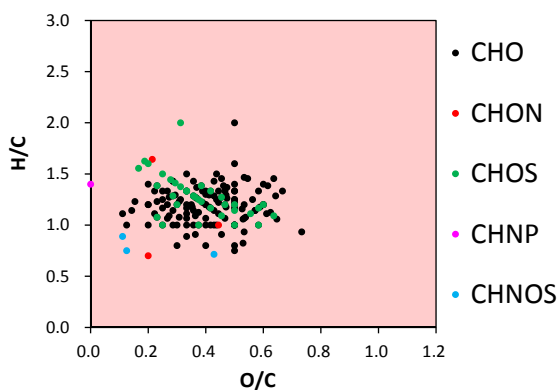
## 流域下水道 放流水



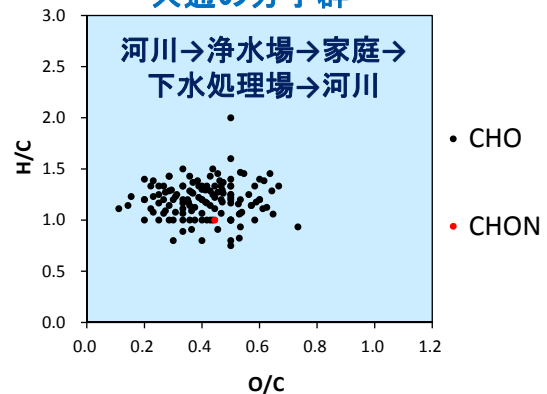
23

# 既知情報ゼロからの下水処理水マーカーの抽出

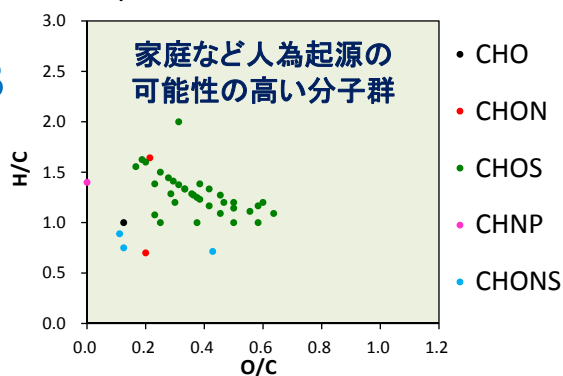
## A: 下水処理水の分子群



## B: 下水処理水と河川水に 共通の分子群



## A - B



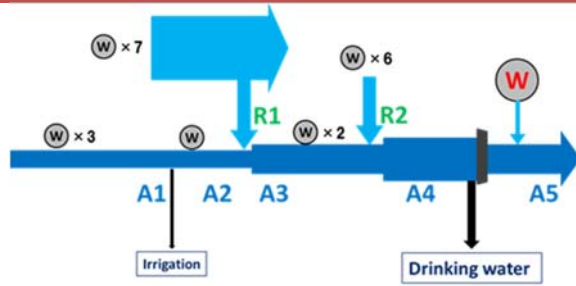
## 下水放流水に特有のマーカー分子

41 分子 (多くが硫黄含有)

20分子: LAS及びその代謝産物  
21分子: 未知化合物

24

# 下水放流水マーカ－の存在状況



流下に伴う下水放流水の影響が明らかに

Linear alkyl benzene sulfonates (LAS)  
Sulfophenyl carboxylic acids (SPC)  
Dialkyl tetralin sulfonates (DATS)  
Dialkyl tetralin sulfonate intermediates (DATSI)

地点	下水放流水マーカ－ 検出分子数					合計
	LAS	SPC	DATS	DATSI	その他	
浦山ダム	0	0	0	0	0	0
A1	3	2	0	0	0	5
A2	2	2	0	0	0	4
武蔵水路	2	2	0	3	0	7
A3	3	3	0	3	0	9
入間川	1	3	0	4	0	8
A4	2	2	0	3	0	7
A5	5	5	5	10	9	34

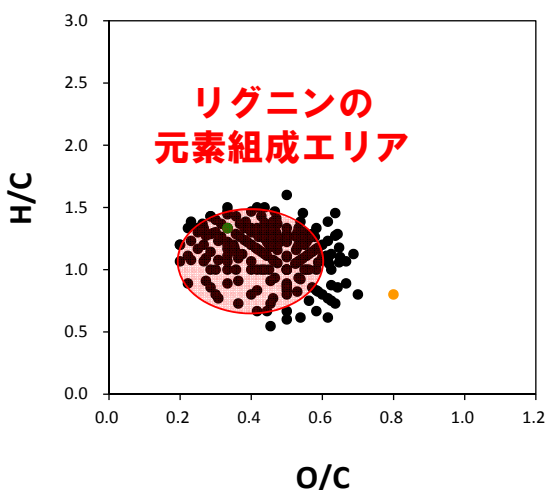
25

## こんなこともできる： 荒川自然由来のDOMとは？

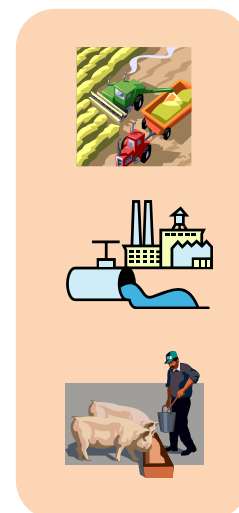
- 荒川河川水には存在し、下水処理水や流入河川水からは検出されない分子を抽出 →212分子

内210分子は、C, H, Oのみから構成 (リグニンと類似した元素組成)

### 荒川本来のDOM分子群



流入



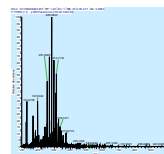
26

# 分子レベルでDOMを見ることの展開

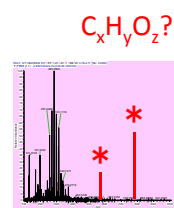
## • 未知物質による水道水源汚染への備え

– H24 江戸川ホルムアルデヒド事故

平常時の「水源DOM分子ライブラリ」の構築  
→異常時の迅速なスクリーニングに活用



平常時



異常時



## • 水質障害を引き起こす未知成分の同定・処理技術の最適化

– 個別の水質障害に関連する成分を分子レベルで特定

- [発生源対策] それらはどこから来ているのか、分子レベルでトレース？
- [重要管理点の抽出] どの処理プロセスで除去・生成しているのか？
- [処理条件のチューニング] 除去を最適化するための条件とは？

