

全有機炭素検出サイズ排除クロマトグラフによる 水中の溶存有機物の分子サイズ分布評価

Evaluation of molecular size distribution of dissolved organic matter in water by
size exclusion chromatography with total organic carbon detection

霜鳥 孝一*・今井 章雄
Koichi SHIMOTORI* and Akio IMAI

国立環境研究所 琵琶湖分室
Lake Biwa Branch Office, National Institute for Environmental Studies

摘 要

有機物循環は湖沼の生態系を支える基盤であり、その理解は湖沼環境評価に不可欠である。湖沼において有機物の大部分は溶存して存在するため、溶存有機物 (DOM) の動態把握は重要である。加えて、DOM の生物利用性は、水柱中における DOM のエネルギーフローに影響を与えるため DOM の質的情報にも注目する必要がある。DOM の生物利用性については分子サイズとの密接な関連が確認されているため、DOM の分子サイズを定量的に評価することができれば、DOM の量と質の同時把握が可能である。この同時把握は、我々の開発した全有機炭素検出を備えたサイズ排除クロマトグラフィーシステム (SEC-TOC) によって実現できる。世界最高レベルの性能で DOM の分子サイズ分布を定量評価可能である。本研究では SEC-TOC の性能と琵琶湖とサロマ湖における DOM の分子サイズ測定結果を紹介し、湖沼環境研究における DOM の分子サイズの定量評価の重要性を議論した。

キーワード：サイズ排除クロマトグラフィー、琵琶湖、分子サイズ、有機物循環、
溶存有機物

Key words : size exclusion chromatography, Lake Biwa, molecular size,
organic carbon dynamics, dissolved organic matter

1. はじめに

溶存有機物 (dissolved organic matter, DOM) は、孔径 0.1~0.7 μm のろ紙を通過する有機物の総称として定義される (Aiken *et al.*, 2011; Repeta, 2015)。水圏においては、有機炭素の大部分は溶存態で存在し (Hansell *et al.*, 2009)、生食食物連鎖、微生物ループの基盤を形成している。そのため、DOM の動態は湖沼の有機物循環を理解する上で極めて重要である。水圏の DOM は複雑な混合物であり、その特性や化学組成は十分に理解されていない (Williams and Druffel, 1988; Hedges *et al.*, 2000)。しかし、その生分解性に基づいて、易分解性、準易分解性、難分解性の3画分に概念的に分類することができる (Church, 2008)。易分解性 DOM、準易分解性 DOM はそれぞれ数日、数ヶ月間で生物分解される。一方、難分解性 DOM は数百年から数千年、水柱中に残存する生物分解を受けにくい性質を有する。易分解性 DOM の主な起源は光合成産物であることが明

らかとなっており (Romankevich, 1984; Carlson and Hansell, 2015)、この生分解を受けやすい画分は微生物ループの基盤として機能し速やかに無機化される (Romankevich, 1984; Bertilsson and Jones, 2003)。難分解性 DOM は生分解を極めて受けにくい性質から、主に炭素の貯留に寄与する (Amon and Benner, 1994; Hama *et al.*, 2004; Kaiser and Benner, 2009)。しかし、その一方で、化学的酸素要求量の漸増や上水の処理過程でトリハロメタン生成リスク要因となることが指摘されている (Imai *et al.*, 2003)。このように、DOM の生分解性は有機物循環の理解のみならず、我々の生活に欠かせない水道水の質にも関わる重要な特性であるため、DOM の生物分解性特性の把握が求められている。

DOM の生分解性はその分子サイズが大きく関係していることが近年の海洋における研究によって明らかとなってきた (Benner and Amon, 2015; Walker *et al.*, 2016)。糖、アミノ酸、タンパク質などの易分解性、準易分解性 DOM はプランクトンの光合成産

受付：2020年9月28日、受理：2020年11月10日

* 〒520-0022 滋賀県大津市柳が崎5-34, E-mail: shimotori.koichi@nies.go.jp

物に由来し、高分子 DOM の構成要素である (Amon and Benner, 1996; Hama *et al.*, 2004)。一方、難分解性 DOM は分子サイズ数千ダルトン (Da) 以下の低分子で構成されていると考えられている (Benner *et al.*, 1997; Ogawa and Tanoue, 2003)。これらの知見は、分子サイズ測定は DOM の生分解性把握のための有効なアプローチであることを示している。それゆえ、DOM の分子サイズに関する研究が、限外ろ過やサイズ排除クロマトグラフィー (size exclusion chromatography, SEC) などの技術を用いて行われてきた (Dittmar and Kattner, 2003; Minor *et al.*, 2002; Parlanti *et al.*, 2002; Shimotori *et al.*, 2009)。その中でも、SEC は連続的に分子サイズを測定できるため、DOM の分子サイズ分布を分析するのに最適な選択であると考えられる。しかしながら SEC に利用される紫外線 (UV) 吸収・蛍光検出器を用いた DOM の分子サイズ分布の調査では DOM の定量性に問題が生じる可能性がある。それは、DOM の構成成分の 1 つである炭水化物は、アルドースやケトースが主成分であるため (Emerson and Hedges, 2008)、UV 吸収や蛍光をほとんど示さない。そのため、UV 吸収や蛍光検出器を用いて DOM の分子サイズ分布を測定すると、DOM の高分子分画の炭素量を大幅に過小評価することになる。この問題を解決するために、SEC に全有機炭素 (total organic carbon, TOC) 検出器を用いる試みがなされてきた (Huber and Frimmel, 1994)。しかし、これらの研究では DOM 分子サイズ標準物質にポリエチレングリコール (polyethylene glycol, PEG) を使用していた。DOM の分子サイズ標準物質としてはポリスチレンスルホン酸 (polystyrene sulfonate, PSS) が最適と報告されており、PEG による分子サイズ算定では過大評価を引き起こす可能性が指摘されている (Chin *et al.*, 1994)。したがって、PSS を分子サイズ標準として DOM の SEC を適切に実施することが重要な課題であった。国立環境研究所では前述した分子サイズ測定の問題解決と炭素量の定量性向上に取り組み、UV・蛍光・非分散赤外線吸収法 (non dispersive infrared, NDIR) による TOC と 3 つの検出器を備えた高性能 SEC システム (SEC-TOC) を開発した (Kawasaki *et al.*, 2011)。しかし、塩化ナトリウムを多量に含む海水試料を SEC-TOC で測定すると、塩化物イオンが UV 照射による湿式酸化を妨害し炭素の定量性及び分子サイズ測定精度に著しい影響を及ぼすことが分かった。そのため、海水試料については DOM の分子サイズ分布の定量精度を向上させるための対処法が必要であった。我々は、電気透析により海水中の塩化ナトリウムを選択的に除去する前処理法を開発し、SEC-TOC による海水 DOM の分子サイズ分布の定量的測定法の構築に成功した (Shimotori *et al.*, 2016)。これにより、すべての水圏のサンプルの分子サイズを測定し比較することが可能となった。

本稿では、SEC-TOC の概要とその炭素定量性能を紹介する。また、日本を代表する淡水湖と汽水湖である琵琶湖とサロマ湖の DOM の測定結果を紹介するとともに、琵琶湖の DOM の分子サイズ特性と汽水湖試料の分析方法の留意点についても解説する。

2. 実験方法

2.1 SEC-TOC の TOC 検出器性能検証用試料の採取と前処理

DOM の炭素量を示す指標として溶存有機炭素 (dissolved organic carbon, DOC) が用いられており、DOM の量的評価に広く使用されている。本研究でも DOM の量については DOC 濃度 (mgC L^{-1}) で評価を行った。SEC-TOC の性能検証においては、幅広い DOC 濃度範囲を示す茨城県の霞ヶ浦流域の河川水を用い、燃焼酸化方式の TOC 計 (Shimadzu, TOC-V) で測定した DOC 濃度と比較した。試料採取は、2017 年 8 月に霞ヶ浦の 24 流入河川と 2 用水路の 50 地点で採水を行った。河川水試料はポリカーボネート製のボトルに充填し実験室に持ち帰った。河川水試料は孔径 $0.2 \mu\text{m}$ シリンジフィルター (アクロディスク, 日本ポール) でろ過し、これを SEC-TOC の TOC 検出器性能検証用試料とした。

2.2 琵琶湖の採取と前処理

滋賀県の琵琶湖南湖は琵琶湖大橋より南側部分を示し、平均水深約 4 m の比較的浅い湖沼である。本研究では、南湖の全域 16 地点 (図 1) において、2018 年 4 月から 2019 年 3 月まで毎月、表層の湖水を採取した。湖水試料はポリカーボネート製のボトルに充填し実験室に持ち帰った。湖水試料は孔径 $0.2 \mu\text{m}$ のシリンジフィルター (アクロディスク, 日本ポール) でろ過し、これを DOM の分子サイズ測定試料とした。クロロフィル a (Chl.a) 濃度は滋賀県の環境白書「滋賀の環境 2018」(滋賀県, 2018) で公表されているデータを用いた。

2.3 サロマ湖試料の採取と前処理

北海道の北見市、常呂郡佐呂間町、紋別郡湧別町にまたがるサロマ湖は、湖面積 150.0 km^2 、最大水深 19.5 m、平均水深 8.7 m の日本最大の汽水湖である。本研究では、2019 年 7 月に図 2 に示す 5 地点の表層水と湖底直上 50 cm の水を採取した。5L が最も水深が深く、4L、10L は降雨時にそれぞれ佐呂間別川、芭露川の影響を受けやすい (三上ほか, 2018)、7L はオホーツク海との合流地点付近で海水との交換が盛んであり、8L は他の地点と比較し閉鎖性が高いなどの特徴がある。調査時の各地点の水深は 4L: 6.4 m, 5L: 18.2 m, 7L: 5.1 m, 8L: 5.1 m, 10L: 10.7 m であった。採取した表層水及び底層水は孔径 $0.2 \mu\text{m}$ カプセルフィルター (アクロパック 200, 日本ポール) でろ過し、これを汽水湖試料とした。汽

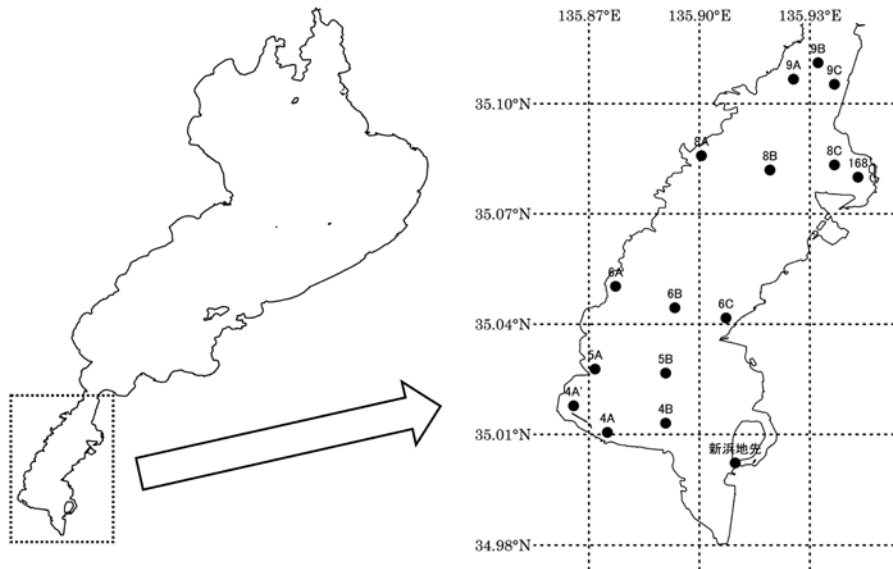


図1 琵琶湖調査地点. 168と新浜地先は地点の記載様式が異なる.

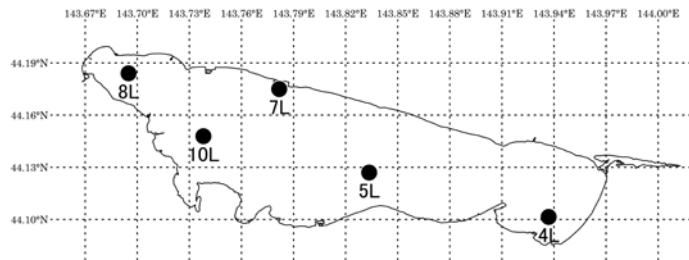


図2 サロマ湖調査地点.

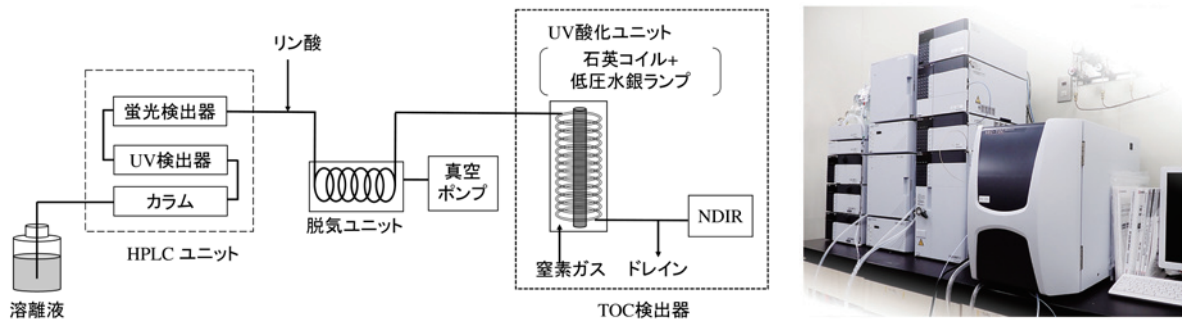


図3 SEC-TOCの構成(左)と外観写真(右).

水湖試料はSEC-TOC分析前に脱塩を行う必要があるが、その方法については、Shimotori *et al.*, (2016)を改良した手法を用いた。汽水湖試料の脱塩は、電気透析器(マイクロアシライザーS3, ASTOM)に分画分子量100 Daのイオン交換膜(Aciplexカートリッジ110-550, ASTOM)を取り付け、汽水湖試料(200 mL)を電気伝導度が 0.6 mS cm^{-1} になるまで脱塩した。この手順で処理した汽水湖試料を分子サイズ分析に供した。

2.4 SEC-TOCによるDOMの分子サイズ分布測定

DOMの分子サイズ分布測定はSEC-TOCを用いて行った。SEC-TOCはUV検出器(SPD-20A, 島津製作所), 蛍光検出器(RF-10AXL, 島津製作所), 並

びに特注のTOC検出器(島津製作所)を備えた高速液体クロマトグラフ(Prominence, 島津製作所)から構成されている(図3)。SECカラムはTOSOHのG3000 SW_{XL}を使用した。溶離液はリン酸ナトリウム緩衝液(60 mmol L^{-1})を用い、流速は 0.8 mL min^{-1} 、試料の注入量は $250 \text{ }\mu\text{L}$ とした。試料はSECカラムを通過する際に分子ふるい効果により分子サイズ分画が行われる。カラム通過後、UV及び蛍光検出器により各成分を検出した後、 3 mol L^{-1} リン酸を 0.07 mL min^{-1} の流量で溶離液に添加しpHを低下させ、脱気装置に導入させることで試料中の無機炭酸を除去した。無機炭素を除去した溶離液はUV酸化ユニットに導入され、NDIRによって炭素量の定量

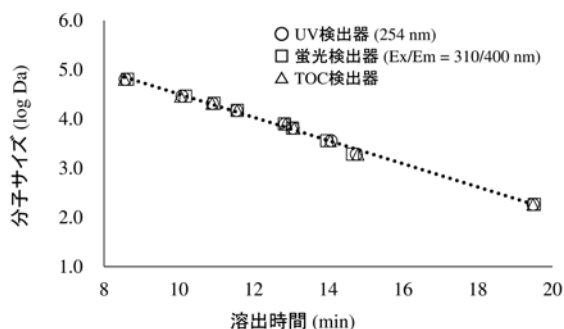


図4 SEC-TOCの分子サイズ校正曲線。

が行われる。DOMの分子サイズは、p-スチレンスルホン酸ナトリウム(184Da)とポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩(PSS)920, 3610, 6520, 7930, 14,900, 20,700, 29,100, 63,900 Da(図4)の校正曲線から、以下の式(Chin *et al.* 1994)を用いて、重量平均分子サイズを算出した。

$$\text{重量平均分子サイズ} = \frac{\sum_{i=1}^n h_i (M_i)}{\sum_{i=1}^n h_i}$$

ここで、 h_i は体積*i*で溶出した試料のクロマトグラムのピーク高さ、 M_i は溶出体積*i*で測定された試料の分子サイズである。

DOC濃度測定の標準物質としては、0.5, 1.0, 2.5, 5.0 mg C L⁻¹のフタル酸水素カリウム溶液を使用した。フタル酸水素カリウムのクロマトグラムのピーク面積により検量線を作成し、測定試料のクロマトグラムのピークエリアの総和からDOC濃度を算出した。SEC-TOCによるDOC測定値の検証として、燃烧酸化方式(Sharp, 2002)によるTOC計(TOC-V, 島津製作所)を用いてDOC濃度を測定、比較検討した。各検出器間の流路長の差に起因する検出時間の差は、各分子サイズ標準物質の溶出時間の平均差を計算し補正した。

3. 結果と考察

3.1 SEC-TOCの炭素定量性能

燃烧酸化方式で測定した霞ヶ浦流域50地点の河川水試料のDOM濃度範囲は1.3~5.3 mg C L⁻¹であった。これらの河川水試料をSEC-TOCで測定し、DOM濃度を算出したところ、図5のように燃烧酸化方式の測定値と非常に高い相関が得られた。加えて、DOM濃度についても両者に大きな差はみられなかった。これらの結果は、SEC-TOCのUV酸化ユニットは5 mg C L⁻¹以下のDOM濃度の環境水の炭素を十分に酸化する能力を備えており、DOC計として使用することができることを示している。現在、湿式酸化法によるTOC測定の際には、酸化剤としてペルオキシ二硫酸ナトリウムが使用されることが多い。一方、SEC-TOCはUV酸化ユニットの

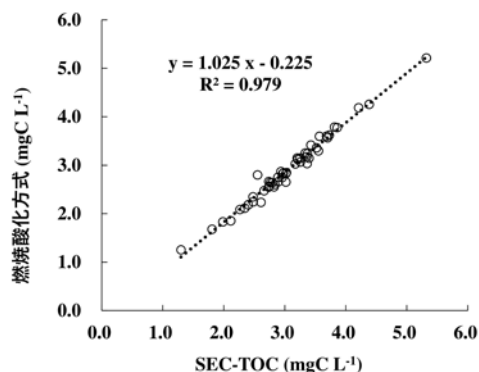


図5 SEC-TOCと燃烧酸化方式TOC計による霞ヶ浦流域河川水のDOC測定値の比較。

みで十分に炭素を酸化することが可能であるため、ペルオキシ二硫酸ナトリウムを必要としない。ペルオキシ二硫酸ナトリウムは第1種指定化学物であるため、これを使用しないSEC-TOCによるDOM測定は環境負荷も少なく、グリーンサステナブルケミストリー(green sustainable chemistry)への貢献も大いに期待できる。

3.2 琵琶湖南湖のDOMの分子サイズ

琵琶湖南湖のDOMをSEC-TOCによって測定したところ、その分子サイズは、約12万Daの高分子画分(HMW)と約2,000Daの低分子画分(LMW)の2画分で構成されていることが分かった。一例として2018年7月の6B試料の分析結果を図6に示す。SEC-TOCが搭載する特注のTOC検出器と既存の検出器であるUV・蛍光検出器のクロマトグラム(図6)を比較すると分子サイズ12万DaのHMWはUVや蛍光検出器では十分に検出できていないことが明らかである。これより、湖沼のDOMについても、分子サイズを定量するためにはTOC検出器を使用する必要があることが確認された。

各検出器のクロマトグラムの比較から、HMW DOMは腐植様蛍光をもたず、わずかなUV吸収とトリプトファン様蛍光をもつDOMで構成されることが分かった。水圏における既存の研究では、HMW DOMが糖類のアルドースやケトース(Emerson and Hedges, 2008)といったUV吸収や蛍光をもたないDOMで構成されていることが知られており、琵琶湖のHMW DOMについても、これら成分が主体となる易分解性のDOMで構成されている可能性が示唆された。ゆえに、今後は糖分析を行うなどしてこの仮説を裏付ける取り組みが求められる。LMW DOMは、強いUV吸収と腐植様蛍光を有することから生物分解性が極めて低い難分解DOMで構成されていることが示唆された。また、タンパク様蛍光も確認されたが、生物易分解性であるタンパク質に起因するものではなく、同様の蛍光特性をもつリグニン由来(Stedmon and Nelson, 2015)である可能性が考えられる。

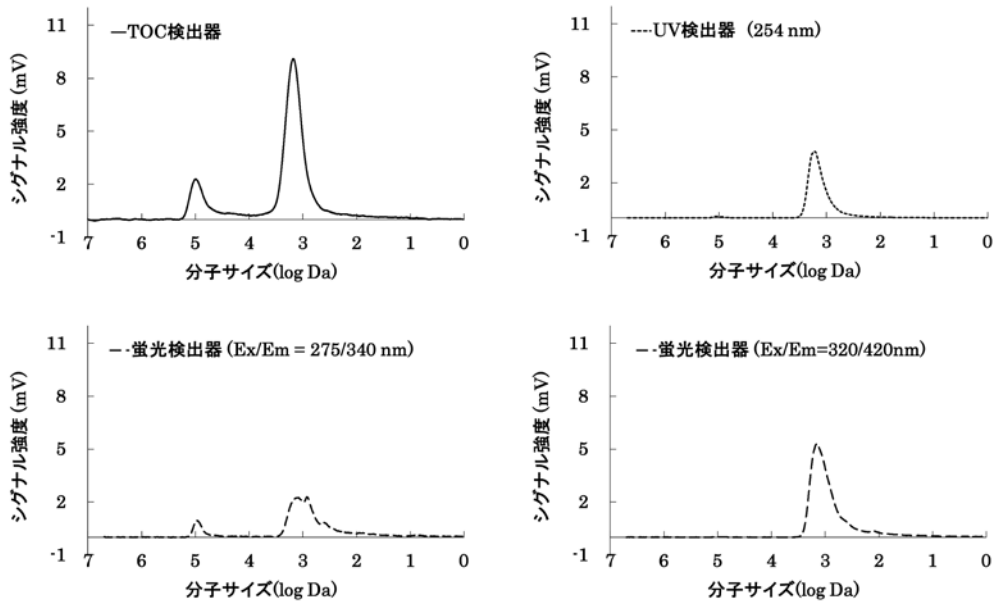


図6 SEC-TOC分析で得られた琵琶湖南湖調査地点(6B)のDOMクロマトグラム(2018年7月).

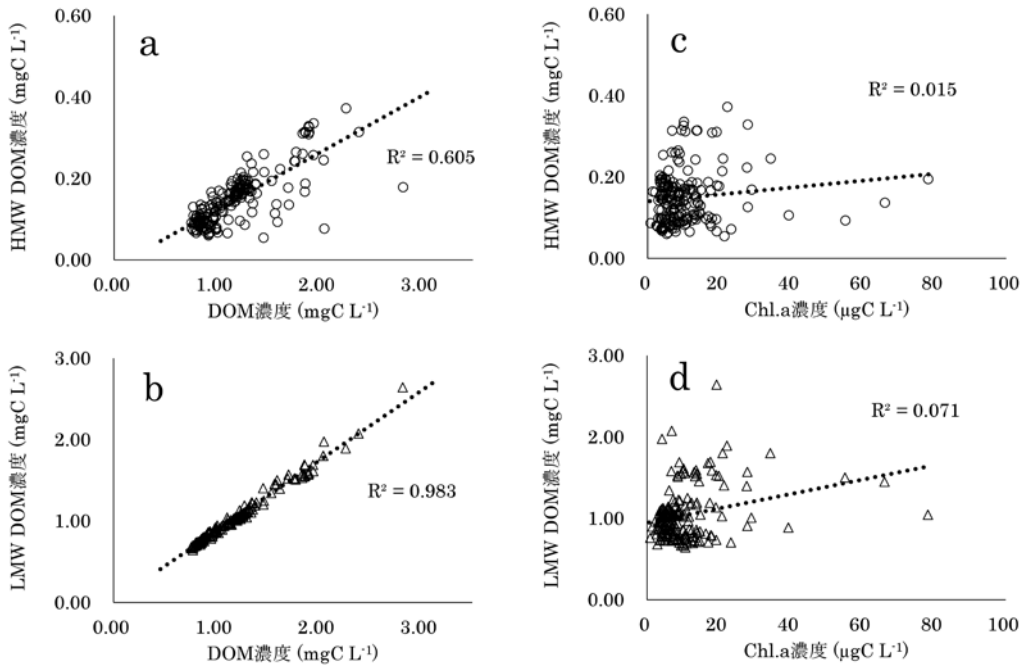


図7 琵琶湖南湖におけるDOM濃度(a, c), Chl.a濃度(b, d)とHMW, LMW DOM濃度との相関.

HMWとLMWの割合については、HMWがDOM濃度全体の12%（調査地点平均）であり、琵琶湖南湖ではLMWがDOMの大半を構成していることが明らかとなった。全調査地点のDOM濃度とHMW DOM濃度及びLMW DOM濃度との相関は図7a, bに示した通りである。LMW DOMについてはDOM濃度と極めて高い相関が見られ、DOM濃度と比例しLMW DOMも増加していくものと考えられる。一方、HMW DOMについては統計的に有意な相関が見られ、DOM濃度と共にその濃度も増加すると推察される。しかしながら、168や8Cといった地点ではDOM濃度とHMW DOM濃度が逆の相関と

なる結果が観測された。これらの結果から、HMW DOMを正しく評価するためにはSEC-TOCによる分子サイズ分析が必要であることが示された。

HMW DOMについては、閉鎖性の強い赤野井湾内の168、及び赤野井湾出口付近の8CでDOM全体に占める割合が低いことが特徴的であった。赤野井湾内の168のDOM濃度は他地点より高く（168年間平均：1.44 mgC L⁻¹、他地点年間平均：1.11 mgC L⁻¹）、富栄養化現象の影響が強く見られた。富栄養化現象が進行したエリアでは植物プランクトンのブルームも発生しやすく、事実、植物プランクトン量の指標となるChl.a濃度も168は他地点より高い傾向に

あった。植物プランクトンのブルームがあった場所では、HMW 画分が増加する報告があるが(Gobler and Sanudo-Wilhelmy, 2003), 本研究結果はこれとは異なり、168 と 8C の HMW DOM の割合は DOM 全体の 8%~9% と他地点と比較しても低くなっていた。加えて、HMW, LMW DOM 濃度と Chl.a 濃度との間に有意な相関も見られなかった(図 7c, d)。この原因としては、閉鎖性が強く富栄養化が進む赤野井湾では微生物活動が活発で、易分解の DOM である HMW DOM の消費速度が高く見かけ上の現存量が低くなっている可能性や、河川からの外部負荷の影響が考えられる。HMW DOM が琵琶湖において微生物活動や外部負荷どのような関係を有しているかについては今後の研究課題であり、藻類一次生産、細菌二次生産、河川調査の結果を含めて検証していくことが必要と考えている。

3.3 汽水湖試料の脱塩手法とサロマ湖の DOM の分子サイズ

SEC-TOC による DOM の分子サイズ分析の際、試料に塩化物イオンが多量に含まれる場合は、UV 酸化ユニットにおいて有機物の酸化が妨げられるため脱塩が必要となる。そのため、汽水湖の試料についても電気透析器(マイクロアシライザー-S3, ASTOM)による脱塩を行った。脱塩手法は Shimotori *et al.*, 2016 に従い、電気透析によって試料の電気伝導度が 1 mS cm^{-1} になるまで脱塩を行った。当該論文で脱塩に使用するイオン交換膜カートリッジ(Aciplex カートリッジ 110-550, ASTOM)は一価の陽・陰イオンを選択的に取り除くため、硫酸イオンなどの二価のイオンはほとんど除去されない。そのため、海水と比較し硫酸イオン濃度が低い汽水湖試料については、電気伝導度が 1 mS cm^{-1} になるまで脱塩しても、塩化物イオンが SEC-TOC 分析に影響を与えない濃度 (10 mg L^{-1} 以下)とならない状況が生じた。サロマ湖の試料については電気伝導度が 0.6 mS cm^{-1} となるまで脱塩することで、前述した塩化物イオンの問題を解消することができた。このように、汽水湖試料においては二価及び三価イオン濃度を考慮し、SEC-TOC 分析に支障のない塩化物イオン濃度となるよう、脱塩を行う必要があることが明らかとなった。

サロマ湖の表層及び底層の DOM 濃度及び分子サイズを測定したところ、すべての調査地点で底層に比べ表層の DOM 濃度が高くなっていた(図 8)。表層の DOM 濃度が高かった原因としては地点ごとに異なり、以下の理由が考えられる。4L, 5L は、流入河川からの淡水が塩水との密度の違いにより十分に混合せずに表層を這うように 7L 付近の流出部へ流れている可能性が考えられる。両地点の HMW DOM/LMW DOM 比を見ても、4%~5% と、オホーツク海との合流点である 7L の HMW DOM/LMW DOM 比(7%)と比べても低い割合であった。

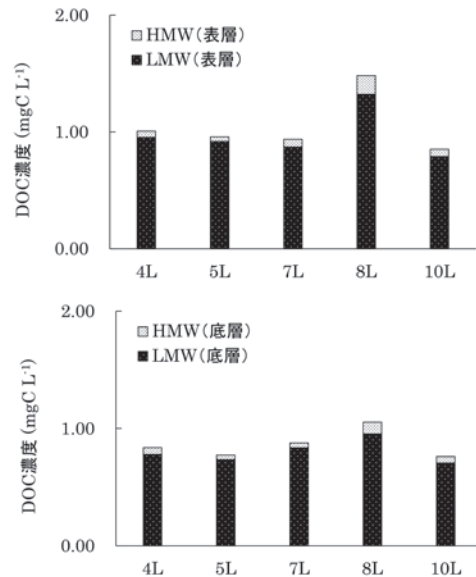


図 8 サロマ湖の表層水及び底層水の分子サイズごとの DOM 濃度。

この原因の 1 つとして森林由来の DOM の寄与が考えられる。サロマ湖の流域は森林が約 7 割の面積を占めている(三上ほか, 2018)。森林から進出する DOM はリグニン等の難分解性成分が多く含まれている(Kögel, 1986)ことから、4L, 5L で観測された低い HMW DOM 割合は河川から供給される森林由来の DOM の影響を受けている可能性が推察される。7L については調査地点の中で唯一、表層と底層の DOM 濃度差が小さかった。これは、7L はサロマ湖とオホーツク海との合流点であり潮位の変動等によって表層、底層の水塊混合が活発であったものと考えられる。8L については、調査地点の中で顕著に DOM 濃度が高く、HLM DOM の割合も 10% を占めるなど他の調査地点と比較し富栄養化傾向が見られた。この原因としては、8L の閉鎖性によって富栄養化現象が生じ、有機物生産が促進された可能性が考えられる。植物プランクトンによる光合成産物は高分子であるため、8L で HLM DOM 割合が高いこととも一致する。今後は、上述の仮説を検証するため河川調査に加えてオホーツク海の DOM の調査を行い、DOM の分子サイズによる起源推定の有効性の検討を進める予定である。

4. まとめ

DOM は水圏の生食食物連鎖及び微生物ループの基盤であり、その動態把握は有機物循環や湖沼環境評価に欠かせない。DOM の分子サイズは生物分解性やその起源推定に利用できるなど、環境指標として多くの可能性を秘めている。本研究では、国立環境研究所が開発した世界トップレベルの TOC 検出器を搭載した SEC-TOC の性能を紹介し、湖沼環境評価への適用の一例を示した。琵琶湖南湖において

は HMW DOM の評価には SEC-TOC の利用が不可欠であることを既存の検出器とのデータ比較により示した。また、富栄養化が進む水域では一般的に光合成が活発化するため HMW DOM の割合が高くなると考えられるが、琵琶湖南湖の閉鎖性が強く富栄養化が進む調査地点では、逆の結果となったことを紹介した。汽水湖の例では、脱塩手法の最適化の手法を紹介するとともに、サロマ湖の表層、底層水の DOM の分子サイズ構成から、DOM がどのような環境影響を受けているかを考察した。今後は、SEC-TOC の分析データを蓄積して、他の環境パラメータとの関連性を評価し、湖沼環境研究への適用を検討していきたい。

謝 辞

琵琶湖調査にご協力頂きました滋賀県琵琶湖環境科学研究センターの皆様には感謝申し上げます。サロマ湖調査ではサロマ湖養殖漁業協同組合の阪口耕一様、北海道立総合研究機構の三上英敏様、関係者の方々にご協力頂きました。ここに感謝申し上げます。本研究は、地方創生共同研究「健全な水環境保全のための水質・底質環境に関する研究」の助成を受けて実施されました。

引用文献

- Aiken, G. R., Hsu-Kim, H. and Ryan, J. N. (2011) Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environmental Science & Technology*, 45, 3196–3201. <https://doi.org/10.1021/es103992s>
- Amon, R. M. W. and Benner, R. (1994) Rapid cycling of high - molecular - weight dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, 369, 549–552. <https://doi.org/10.1038/369549a0>
- Amon, R. M. W. and Benner, R. (1996) Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter. *Limnology and Oceanology*, 41, 41–51. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.1.0041>
- Benner, R. and Amon, R. M. W. (2015) The size-reactivity continuum of major bioelements in the ocean. *Annual Review of Marine Science*, 7, 185–205. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-010213-135126>
- Benner, R., Biddanda, B. Black, B. and McCarthy, M. (1997) Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential - flow ultrafiltration. *Marine Chemistry*, 57, 243–263. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00013-3)
- Bertilsson, S. and Jones, J. B. (2003) Supply of dissolved organic matter to aquatic ecosystems: Autochthonous sources. *In: S. E. G. Findlay and R. L. Sinsabaugh (eds.), Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter*, 3–19. Academic Press, San Diego.
- Carlson, C. A. and Hansell, D. (2015) DOM source, sinks, reactivity, and budgets. *In: Hansell, A. D. and Carlson, C. A. (eds.), Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter, 2nd ed.*, 65–126. Academic Press, London.
- Chin, Y.-P., Aiken, G. and O'loughlin, E. (1994) Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 28, 1853–1858. [https://doi.org/10.1021/es00060a015\[22175925\]](https://doi.org/10.1021/es00060a015[22175925])
- Church, M. J. (2008) Resource control of bacterial dynamics in the sea. *In: Kirchman, D. L. (ed.), Microbial Ecology of the Oceans, 2nd ed.*, 335–382. Wiley - Liss. New Jersey
- Dittmar, T. and Kattner, G. (2003) Recalcitrant dissolved organic matter in the ocean: Major contribution of small amphiphilics. *Marine Chemistry*, 82, 115–123. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00068-9](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00068-9)
- Emerson, S. R. and Hedges, J. I. (2008) Marine organic geochemistry. *In: S. R. Emerson and J. I. Hedges (eds.), Chemical Oceanography and the Marine Carbon Cycle*, 261–302, Cambridge Univ. Press.
- Gobler, C. J. and Sañudo-Wilhelmy, S. A. (2003) Cycling of colloidal organic carbon and nitrogen during an estuarine phytoplankton bloom. *Limnology and Oceanology*, 48, 2314–2320. <https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.6.2314>
- Hama, T., Yanagi, K. and Hama, J. (2004) Decrease in molecular weight of photosynthetic products of marine phytoplankton during early diagenesis. *Limnology and Oceanology*, 49, 471–481. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.2.0471>
- Hansell, D. A., Carlson C. A., Repeta, D. J. and Schlitzer, R. (2009) Dissolved organic matter in the ocean: A controversy stimulates new insights. *Oceanography*, 22, 202–211. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2009.109>
- Hedges, J. I., Eglinton, G. and Hatcher, P. G. (2000) The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. *Organic Geochemistry*, 31, 945–958. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00096-6)
- Huber, S. A. and Frimmel F. H. (1994) Direct gel chromatographic characterization and quantification of marine dissolved organic carbon using high-sensitivity DOC detection. *Environmental Science*

- & *Technology*, 28, 1194–1197. <https://doi.org/10.1021/es00055a035>
- Imai, A., Matsushige, K. and Nagai, T. (2003) Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake. *Water Research*, 37, 4284–4294. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00310-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00310-5)
- Kaiser, K. and Benner, R. (2009) Biochemical composition and size distribution of organic matter at the Pacific and Atlantic time-series stations. *Marine Chemistry*, 113, 63–77. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.12.004>
- Kawasaki, N. and others. (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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.09.021>
- Kögel, I. (1986) Estimation and decomposition pattern of the lignin component in forest humus layers. *Soil Biology and Biochemistry*, 18, 589–594. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(86\)90080-5](https://doi.org/10.1016/0038-0717(86)90080-5)
- 三上英敏・五十嵐聖貴・阪口耕一(2018)サロマ湖における流域と湖底からの栄養塩供給について. 北海道環境科学研究センター所報, 第8号, 33–54
- Minor, E. C., Simjouw J. P., Boon, J. J., Kerkhoff, A. E. and VAN DER Horst, J. (2002) Estuarine/marine UDOM as characterized by size-exclusion chromatography and organic mass spectrometry. *Marine Chemistry*, 78, 75–102. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(02\)00011-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00011-7)
- Ogawa, H. and Tanoue, E. (2003) Dissolved organic matter in oceanic waters. *Journal of Oceanography*, 59, 129–147. <https://doi.org/10.1023/A:1025528919771>
- Parlanti, E., Morin, B. and Vacher, L. (2002) Combined 3D - spectro - fluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. *Organic Geochemistry*, 33, 221–236. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(01\)00154-1](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(01)00154-1)
- Repeta, D. (2015) Chemical characterization and cycling of dissolved organic matter. In: Hansell, A. D. and Carlson, C. A. (eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter, 2nd ed.*, 21–64. Academic Press. London.
- Romankevich, E. A. (1984) *Geochemistry of organic matter in the ocean*. Springer Verlag, Berlin.
- Sharp, J. H. (2002) Analytical methods for total DOM pools. In: Hansell, A. D. and Carlson, C. A. (eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, 35–58, Academic Press. London.
- 滋賀県(2018)滋賀の環境 2018(平成30年版環境白書)資料編.
- Shimotori, K., Omori, Y. and Hama, T. (2009) Bacterial production of marine humic-like fluorescent dissolved organic matter and its biogeochemical importance. *Aquatic Microbial Ecology*, 58, 55–66. <https://doi.org/10.3354/ame01350>
- Shimotori, K., Satou, T., Imai, A., Kawasaki, N., Komatsu, K., Kohzu, A., Tomioka, N., Shinohara, R. and Miura, S. (2016) Quantification and characterization of coastal dissolved organic matter by high-performance size exclusion chromatography with ultraviolet absorption, fluorescence, and total organic carbon analyses. *Limnology and Oceanology*, 14, 637–648. <https://doi.org/10.1002/lom3.10118>
- Stedmon, C. A. and Nelson, N. B. (2015) The optical properties of DOM in the ocean. In: Hansell, A. D. and Carlson, C. A. (eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter, 2nd ed.*, 481–508. Academic Press, London.
- Walker, B. D., Beupré, S. R., Guilderson, T. P., McCarthy, M. D. and Druffel, E. R. M. (2016) Pacific carbon cycling constrained by organic matter size, age and composition relationships. *Nature Geoscience*, 9, 888–891. <https://doi.org/10.1038/ngeo2830>
- Williams, P. M. and Druffel, E. R. M. (1988) Dissolved organic matter in the ocean: Comments on a controversy. *Oceanography*, 1, 14–7. <http://dx.doi.org/10.5670/oceanog.1988.33>



霜鳥 孝一 / Koichi SHIMOTORI

国立研究開発法人 国立環境研究所 琵琶湖分室 研究員。2013年より国立環境研究所 地域環境研究センター 特別研究員、2017年から現職。琵琶湖分室において「健全な水環境保全のための水質・湖底環境に関する研究」を担当。



今井 章雄 / Akio IMAI

国立研究開発法人 国立環境研究所 琵琶湖分室 分室長。1988年米国テキサス大学オースチン校 大学院博士課程修了, Ph.D.(Civil Engineering)。同年 国立公害研究所入所, 2014年 国立環境研究所・地域環境研究センター長, 2017年から現職。1995年から現在まで, 水環境における溶存有機物(DOM)の特性・起源・影響に関する研究を実施。化学的分画, トリハロメタン生成能, 鉄の存在形態, アオコ増殖への影響, ¹⁴C年代測定, 底泥溶出, 分子サイズ分布, 藻類一次生産速度, 細菌に次生産速度, など。DOMは一見地味だが, 多岐に渡り水環境に大きな影響を及ぼしている。興味は尽きない。2005年 生態学琵琶湖賞受賞。