

大阪湾圏域における COD 濃度上昇と貧栄養化との関係性の把握

鈴木元治¹⁾, 古賀佑太郎¹⁾, 藤原建紀²⁾

1) (公財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター

2) いであ株式会社大阪支社

1. はじめに

播磨灘や大阪湾西部では、瀬戸内海の多くの海域と同様に、有機物指標である化学的酸素要求量 (COD) の海水中濃度が上昇しているが、その原因は明らかになっていない。

貧栄養化が進む播磨灘等の海域では、微生物の栄養塩不足によって有機物分解速度が低下している可能性が考えられる。海域の有機物濃度は、有機物の生成と分解の速度で決まる。有機物分解に微生物が栄養塩 (無機態窒素・りん) を必要とすることは、排水処理の活性汚泥法等でよく知られている。

海水中の微生物は、炭素/窒素モル比 (C/N 比) 10.2 を上回る窒素含有割合の少ない溶存有機物を分解するには、海水中から溶存無機態窒素 (DIN) を取り込む必要があるといわれている¹⁾ (分解の窒素制限)。我々はこれまでに、瀬戸内海の貧栄養海域では溶存有機物の C/N 比が大きく、この閾値を超えて分解の窒素制限レベルにあることを確認している²⁾。このため、貧栄養海域において、実際に栄養塩不足によって分解の制限が起きているのかどうかを検証する必要がある。

本研究では、COD 濃度上昇のメカニズムの解明に必要な知見を得ることを目的として、第 1 に、貧栄養海水に栄養塩を添加した海水を用いて、栄養塩不足による分解の制限の有無を確認する分解実験を行った。第 2 に、貧栄養海水に一定の割合で高栄養海水を加えた海水を用いて有機物生成・分解実験を実施し、有機物の生成と分解過程における有機物の質と濃度の変化を調査した。

これらの実験は、海の有機物の分解速度を求めるものであり、また、分解速度に及ぼす有機物の C/N 比の影響と海水中の栄養塩濃度の影響を調べる初めての試みである。

2. 研究方法

2. 1 貧栄養海水に栄養塩を添加する分解実験 (実験 1)

播磨灘及び大阪湾西部の貧栄養の 3 海域 (Stn.A1, A2 及び A3) から表層海水を採取した。Stn.A1 の海水は、アオサを用いて予め栄養塩濃度を減少させた。これらの海水を 250 μ m メッシュのステンレス製ふるいによりろ過し、「栄養塩添加なし」の海水とした。また、Stn.A1 には塩化アンモニウム及びりん酸水素二ナ



Fig. 1 実験 1 の実験装置.

トリウムを添加し，Stn.A2 及び Stn.A3 には硝酸及びりん酸を添加したものを「栄養塩添加あり」の海水とした。栄養塩添加なしとありの海水それぞれ 600 mL を 1 L デュラン瓶に入れ，暗所，20 °C 及び 60 rpm の条件下におき，分解実験を実施した (Fig. 1)。実験期間は，Stn.A1 は 100 日間，Stn.A2 及び Stn.A3 は 30 日間とした。

実験開始後，数日おきに海水及びろ液の有機物，窒素及びりん各態濃度を測定した。なお，ろ液の作成には GF/C ろ紙 (粒子保持能 1.2 μm) を用いた。また，有機物の質の変化をみるため，3次元蛍光スペクトル解析 (3D-EEMS) 等を実施した。

2. 2 貧栄養海水に高栄養海水を加える有機物の生成・分解実験 (実験 2)

神戸市内の高栄養海域及び貧栄養海域の表層海水を採水し，100 μm メッシュのプランクトンネットによりろ過した。

Fig. 2 に示すように，貧栄養海水 20 L を入れた水槽を No.1 とし，貧栄養海水に高栄養海水の割合が 25%，75%となるように混合した海水 (計 20 L) を入れた水槽を，それぞれ No.2 及び No.3 とした。高栄養海水 100%は，No.4 及び No.5 の 2 つ作成した。

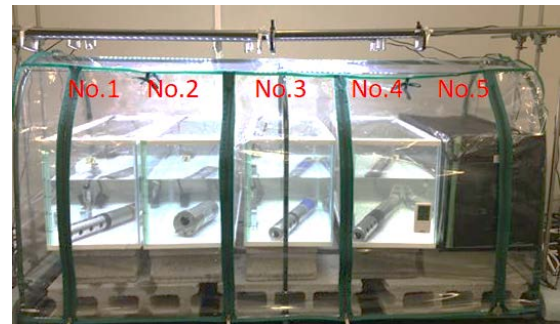


Fig. 2 実験 2 の実験装置.

実験期間は計 50 日間とした。No.1~No.4 の初めの 14 日間は有機物生成を促す期間とし，12 時間毎に明暗を繰り返した。15 日目以降は，遮光布で水槽を覆い，暗条件下にして微生物による有機物分解の期間とした。No.5 は，実験 0 日目から遮光板により暗条件とした。実験中は，循環装置により海水を攪拌し，室内空調により水温を 25°C 程度に保った。また，多項目水質計 WQC-24 又は DO 計 RINKO-DOW により，水温，溶存酸素 (DO) 濃度及び pH (多項目水質計のみ) を 30 分間隔で連続測定した。水質測定用のろ液の作成には GF-75 ろ紙 (粒子保持能 0.3 μm) を用い，その他は実験 1 と同様に水質を測定した。

3. 結果と考察

実験 1 の結果，Stn.A1 及び Stn.A3 の海水は，30 日目には栄養塩添加した全有機炭素 (TOC) 濃度が添加なしよりも 3~4% 低くなった (Fig. 3)。また，蛍光特性をもつ有機物は，栄養塩添加によって Stn.A1 の腐植物質様有機物 (励起波長/蛍光波長 (Ex/Em) =230 nm/400 nm) と Stn.A2 及び Stn.A3 のタンパク質様有機物 (Ex/Em=280/340) の相対蛍光強度 (QSU) がやや小さくなった (Fig. 4)。これらは，いずれも栄養塩添加によって有機物分解が促進された可能性を示唆している。

実験 2 の結果，初めの 14 日間の有機物生成期間では，No.1~No.4 の DO 濃度や pH の明暗に同期した増減と無機態窒素・りん濃度の減少が確認されたことから，微細藻 (付着藻や植物プランクトン) による光合成が起きていたと考えられる。なお，増殖した微細藻を均一に採取できなかつたため，TOC 濃度での評価は省き，ろ過 COD

(DCOD) 濃度及び溶存有機炭素 (DOC) 濃度について考察した。Fig. 5 のとおり、DCOD 濃度及び DOC 濃度には増加傾向がみられ、特に No.2 の濃度上昇が大きかった。No.2 の溶存有機物の C/N 比は有機物生成期間中に 12 から 35 となり、最も増加した。有機物生成期間で作られた有機物は、3D-EEMS 結果から易分解性と難分解性の両方であったことが確認された。

No.2 の海水の混合条件は、貧栄養の海水に河川や事業場からの低塩分の高栄養水が流入する状況に似ている。そのため、No.2 では実際の貧栄養海域の C/N 比の上昇が再現されたと考えることができる。このことから、貧栄養海域のほうが多くの溶存有機

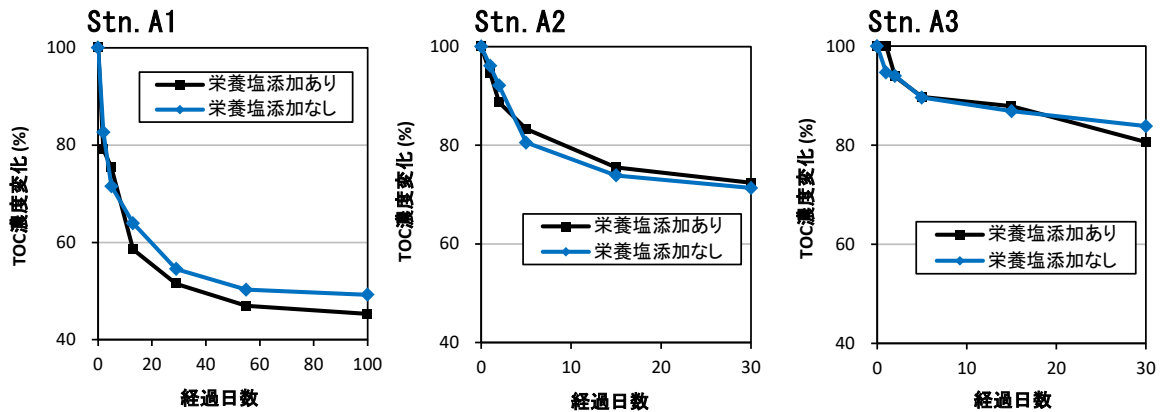


Fig. 3 TOC の初期濃度に対する比率の変化.

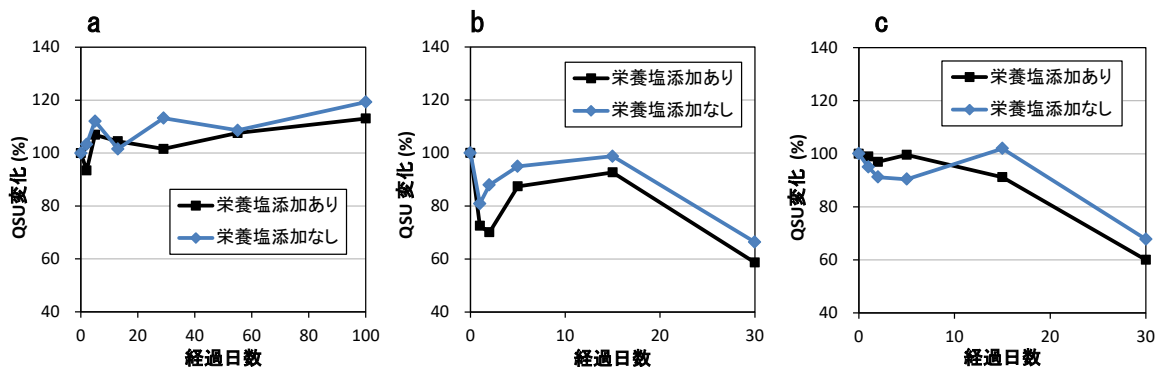


Fig. 4 (a) Stn. A1 の腐植物質様ピーク (Ex/Em=230/400) 及び (b) Stn. A2 と (c) Stn. A3 のタンパク質様ピーク (Ex/Em=280/340) の相対蛍光強度 (QSU) の初期値に対する比率の変化.

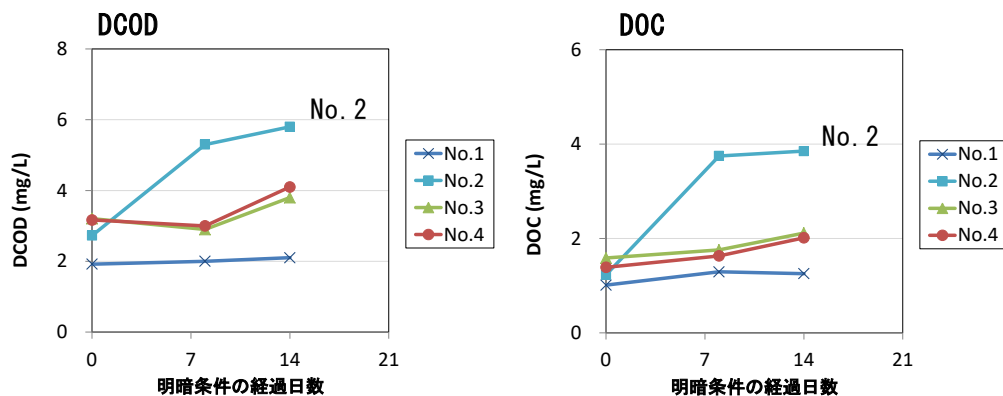


Fig. 5 有機物生成期間 (明暗条件) の DCOD 及び DOC 濃度変化.

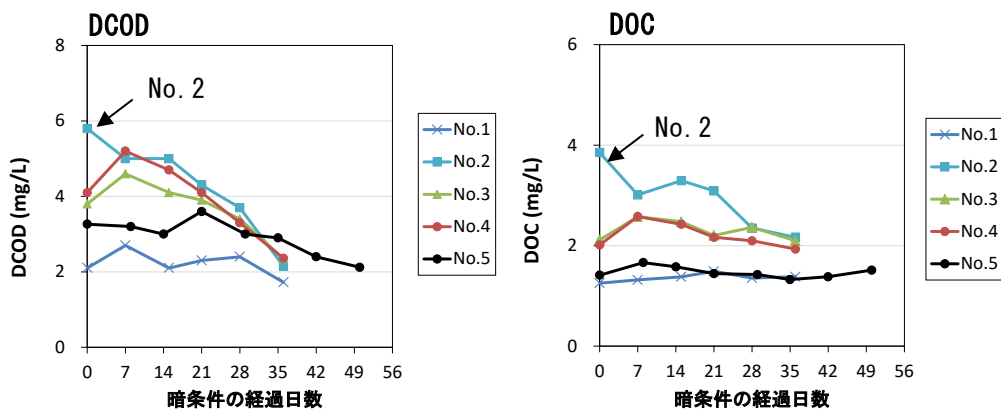


Fig. 6 有機物分解期間（暗条件）の DCOD 及び DOC 濃度変化.

物が作られる可能性があることが示唆される。

有機物分解期間の DCOD 濃度及び DOC 濃度の変化を Fig. 6 に示す。なお、No.1～No.4 は実験開始から 14 日目の暗条件開始日を 0 日目とした。No.2～No.4 は、DCOD 濃度及び DOC 濃度の減少速度が大きかったが、生成された DOC の一部は 36 日目にも残存した。No.2 の溶存有機物の C/N 比は 35 から 16 に減少したが、初期値の 12 よりも高かった。

4. 結論

海の栄養状態の変化が有機物の「分解」と「生成」に及ぼす影響を調査した結果、下記の 2 つの知見が得られた。今後は、様々な水質の海水を用いて同様の実験を繰り返し実施し、今回得られた可能性を検証する予定である。

(1) 貧栄養海水に栄養塩を添加した有機物の分解実験の結果、栄養塩添加によって有機物濃度が減少し、タンパク質様と腐植物質様の蛍光特性をもつ有機物が減少するケースがみられた。

(2) 貧栄養海水に高栄養海水を加えた有機物の生成・分解実験の結果、貧栄養海水に低塩分の高栄養海水を加えると、DCOD 濃度と DOC 濃度が増大し、C/N 比が著しく大きくなる現象が 1 例確認された。このことから、貧栄養海水に河川や事業場等から低塩分の高栄養水が流入する状況が、沿岸域の COD 濃度上昇を引き起こしている可能性が新たに示唆された。

参考文献

- 1) Anderson, R. T., 1992. Modeling the influence of food C:N ratio, and respiration on growth and nitrogen excretion in marine zooplankton and bacteria. J. Plankton Research, 14, 1645-1671.
- 2) 鈴木元治 他, 2020. 瀬戸内海における溶存有機物の難分解化状況の把握（地環研等 13 機関による合同調査結果）. 第 54 回日本水環境学会年会併設研究集会要旨集.