

# 播磨灘、加古川流域を対象とした難分解性有機物及び窒素、リンに関する特性評価

吉田 光方子  
(財)ひょうご環境創造協会  
兵庫県環境研究センター 主任研究員

## [研究目的]

瀬戸内海は種々の規制により、陸域からの汚濁負荷量が削減され水質改善が進んできた。しかし、大阪湾における COD の環境基準達成率は未だ十分ではなく、その一因と考えられる難分解性有機物の存在が注目され、実態を解明することが求められている。一方、播磨灘においては、COD、窒素、リンの環境基準達成率は高いものの、ノリの色落ちや漁獲量の減少など生物生産性の低下が新たな問題となっている。

そこで、本研究では、長期間生物に利用されず海域中に存在していると考えられる難分解性有機物及び窒素、リンについて、陸域からの負荷を中心とした挙動を解析し、陸域・海域を含めた流域全体の汚濁物質を管理するための新たな施策に資する知見を得ることを目的として、陸域、海域の両面から有機物及び窒素、リンの生物利用可能性に焦点を当て長期生分解試験を実施した。

## [研究方法]

### 1. 試料採取

試料は、加古川流域の陸水及び河口近くの沿岸部から沖合にかけて播磨灘の表層水を夏季に採取した。採水地点を Fig.1 に示す。陸域は、下水処理場(P1)、製鉄工場(P2)、製紙工場(P3)、水田用水路(Q1)、ダム(Q2)、ため池(Q3)、河川 4 地点(R1~4)の計 10 地点とし、海域は 5 地点(S1~5)である。

### 2. 試料調製

溶存態の項目を分析するための試料は、Whatman GF/C によりろ過を行い調製した。(以下、前述の試料を「ろ過試料」、未ろ過試料を「生試料」と表記する。)

海域 5 地点の長期生分解試験には、生試料そのものを用い、陸域試料の長期生分解試験には、S5 の海水を濃縮して得られた塩類等を溶解させ、塩分濃度を調整した試料に、S3 の海水を 10%となるように植種したものを用いた。長期生分解試験の条件は、暗所、 $20 \pm 1$  の条件下で通気性を保ちながら 100 日間振とうした。この 100 日後の試料についても、採水直後の試料と同様にろ過を行い、ろ過試料と生試料にわけ、分析に供した。100 日生分解後のろ過試料に含まれる有機物を「難分解性溶存有機物」、生試料に含まれる有機物を「難分解性有機物」と定義した。

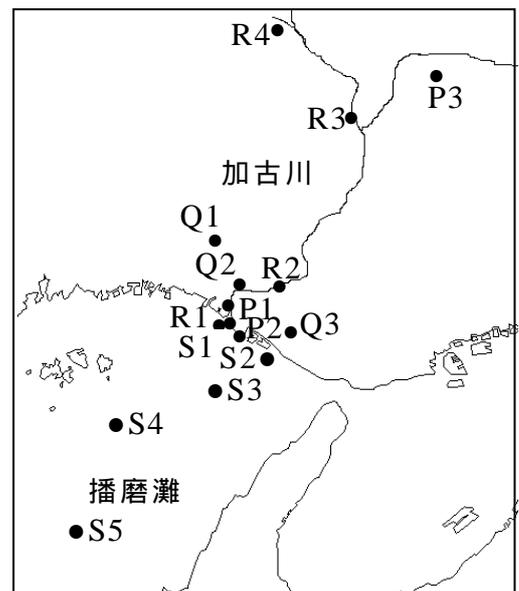


Fig.1 採水地点

### 3. 分析項目及び測定方法

採取試料、BL 及び 100 日生分解後試料について、COD、溶存態 COD (d-COD)、全有機炭素 (TOC)、溶存有機炭素 (DOC)、全窒素 (TN)、溶存態窒素 (DTN)、溶存無機態窒素 (DIN:  $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$  合計値)、全リン (TP)、溶存態リン (DTP)、溶存無機態リン (DIP:  $\text{PO}_4\text{-P}$ ) を測定した。懸濁態の COD 及び有機炭素 (以下 p-COD、POC) は、COD、TOC から d-COD、DOC を差し引くことにより求めた。同様に TN、TP から DTN、DTP を差し引いた値を懸濁態の窒素、リン (PON、POP)、DTN、DTP から DIN、DIP を差し引いた値を溶存態有機態窒素、リン (DON、DOP) とした。

また、ろ過試料を用いて、波長 260nm における吸光度 UV260 (日立 U-2001 使用) の測定、3 次元蛍光スペクトル分析 (日立 F-4500 使用) を行うとともに、ゲルろ過を実施し、各分画について溶存有機炭素 (DOC) を測定し、ゲルクロマトグラムを作成した。

なお、長期生分解試験 0 日目の試料の各成分濃度については、採取試料、BL 及び植種試料の濃度から算出して求めた。

#### [結果と考察]

##### 1. 窒素およびリンにおける態別変化

陸域及び海域試料の生分解前試料 (0d) 及び 100 日生分解後試料 (100d) の窒素濃度を Fig.2 に示す。0d と比較すると、100d において、窒素、リンともに懸濁態は概ね減少し溶存態に変化していた。0d の DON 濃度は 0.37 ~ 0.85mg/L の範囲で他の窒素成分と比較し採水地点による差が小さかったが、100d では ND ~ 1.3mg/L と地点による差は大きくなった。一方、0d の DOP 濃度は、0.01 ~ 0.05mg/L であり、100d では、N.D ~ 0.02mg/L と概ね減少していた。

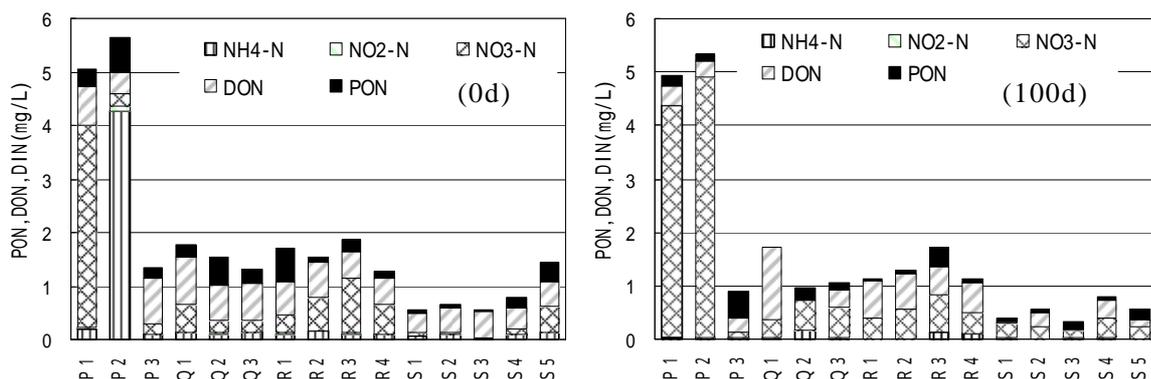


Fig.2 生分解試験前後の窒素濃度

##### 2. COD 及び TOC を指標とした態別有機物量

陸域採取試料、海域生分解前試料 (0d) 及び 100 日生分解後試料 (100d) の COD 及び TOC の結果を、溶存態と懸濁態に区分して Fig.3 に示すとともに、海域 5 地点における 100 日生分解試験後の有機物の残存率を COD 及び TOC 別に Table1 に示す。

ただし、COD の単位は次式により酸素濃度を炭素濃度に換算して表記した。

$$\text{COD}(\text{mgC/L}) = (12/32) \times \text{COD}(\text{mgO}_2/\text{L})$$

陸域試料と生分解前の海域試料を比較すると、海域試料は懸濁態の占める割合は高かったが、100日間生分解後には海域試料の方が低くなり、生分解前の懸濁態の占める割合にかかわらず、難分解性有機物の大部分は溶存態となることが分かった。また、TOCとCODを比較すると、ダム(Q2)での差が最も小さく、海域試料は陸域試料に比べてTOCに占めるCODの割合が小さいことが分かり、海水は陸水に比べて、酸化を受けCOD値として評価される有機物の存存比率が低いことが示された。次に、100日生分解後の残存率をみると、いずれの地点もCODの方がTOCより低い値となることが分かり、COD値で表される有機物量は、TOC値で表される有機物量より生分解を受けて減少する率が大きく表れることが示された。さらに、TOCの残存率より、炭素濃度で換算すると、播磨灘海域の表層水中に含まれる有機物の50%以上が難分解性有機物であると考えられた。

### 3. UV260/DOCによる溶存有機物の構造特性

UV260/DOCが25mABS/cm/(mg/L)以上の高い値を示した渓流水(R4)と水田(Q1)において、UV260/DOCの値が高いと考えられる土壤腐植物質由来の有機物が多く含まれていることが示唆された。また、S1を除く海域試料では、100日生分解後にUV260/DOCの値が低くなることが認められたため、DOC値の高い沿岸域を除くと、芳香族や不飽和二重結合等の官能基の方が直鎖の部分より生分解を受けやすいと考えられた。

### 4. 3次元蛍光スペクトル分析による蛍光特性

3次元蛍光スペクトル分析により得られたピーク位置とその由来物質との関係より、海域試料に比べて陸域試料の方が腐植物質を由来とするピークが多く認められ、海域試料ではタンパク質を由来とするピークの方が腐植物質

Table1 TOC, CODの100日生分解後の残存率

Sample No.	S1	S2	S3	S4	S5
TOC (100d)/TOC(0d)	0.55	0.62	0.64	0.58	0.76
COD (100d)/COD(0d)	0.44	0.48	0.56	0.35	0.48

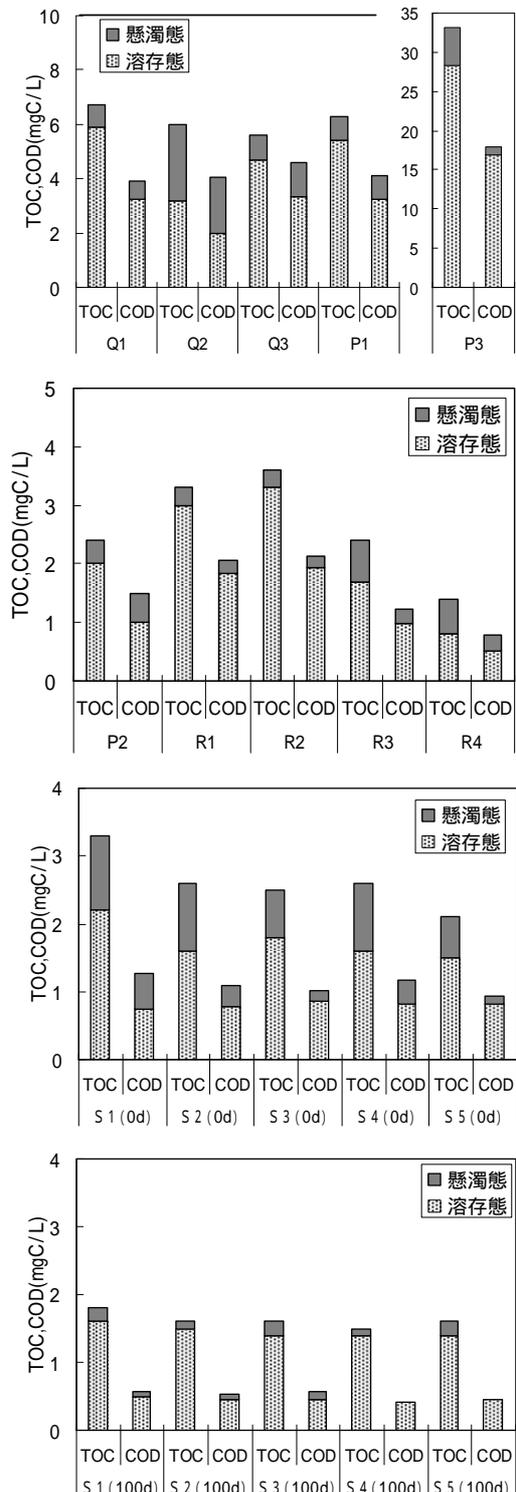


Fig.3 態別 TOC, COD

を由来とするピークより多く存在することが分かった。また、海域、陸域ともに、生分解前に認められたタンパク質を由来とするピークの数も 100 日生分解後には減少し、腐植物質を由来とするピークの数が増えることが示された。

### 5. ゲルクロマトグラフィーによる溶存有機物の分子量分布特性

Fig.4 に得られたゲルクロマトグラムの一部を示す。なお、Blue Dextran (分子量 2,000,000) と Vitamin B12 (分子量 1,355) の溶出位置より、Fraction No.34 をみかけの分子量 1500 以上、Fraction No.55 をみかけの分子量 1,355 の位置とした。陸域試料の結果より、陸域起源の溶存有機物は低分子量域にはほとんど分布しないことが分かり、生分解前の海域試料に認められる低分子量域のピークは内部生産由来と推測された。また、海域の生分解前後を比較すると、生分解前に低分子量域に認められたピークは 100 日生分解後に減少し、100 日生分解後には分子量 1355 ~ 1500 の間に認められるピークが最も大きい値となることが分かった。さらに、100 日生分解後の海域試料より、播磨灘海域の表層水中に存在する難分解性溶存有機物は、大部分がみかけの分子量 1355 ~ 1500 の間と低分子量域に分布し、わずかに分子量 1,500 以上の高分子量域に分布することが分かった。

#### 【結論】

本研究では、播磨灘海域、加古川流域を対象として、陸域起源有機物、窒素、リンが海域中に残存する難分解性有機物、窒素、リンに与える影響を説明す

るための基礎的知見を得ることができた。今後は、さらに難分解性溶存有機物、窒素、リンの特性やその生成メカニズムを明らかにするため、他地域、海域との比較検討を進めるとともに内部生産についての知見を加えていくことが必要と考える。

【参考文献】 仲川ら；兵庫県環境研究センター紀要，1，25-30（2010） 今井；地球環境研究センターニュース 14(7)，11-14（2003） 福島ら；水環境学会誌，20(6)，397-403（1997） 福島ら；水環境学会誌 24(10)，686 - 692（2001） 亀井ら；水道協会雑誌，（519），24-41（1977）

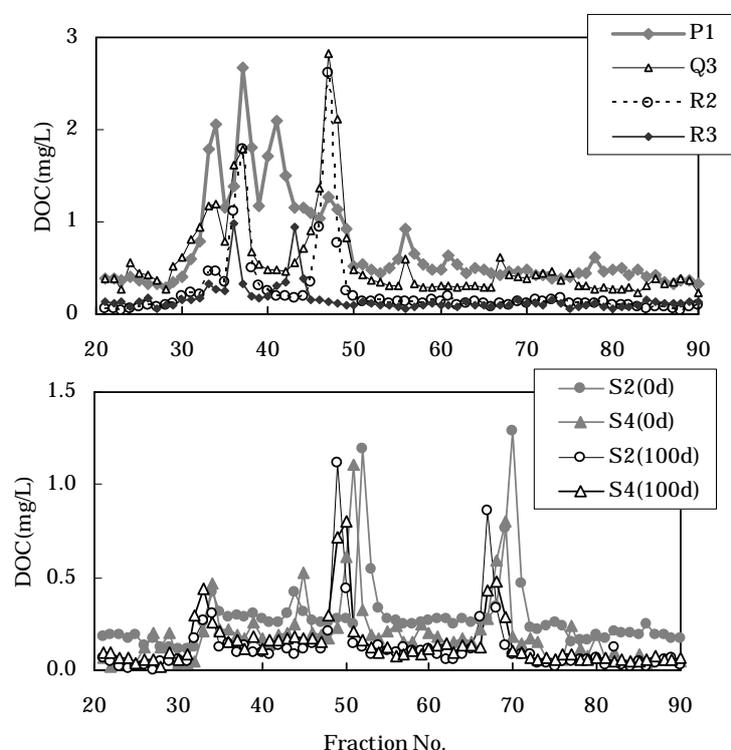


Fig.4 ゲルクロマトグラム