

武庫川流域を対象とした陸域由来による大阪湾海域の難分解性有機物及び窒素、リンに関する研究

吉田 光方子

(公財) 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]

瀬戸内海では、産業排水や生活排水など陸域からの有機物流入対策により、大幅に有機汚濁負荷量が削減され、赤潮発生件数の減少など水質の改善がみられるようになった。しかしながら、大阪湾における COD の環境基準達成率は十分ではなく、陸域からの汚濁負荷量を削減するだけでなく、陸域から海域に至るまでの有機物や栄養塩類の挙動実態を解明することが必要である。

そこで、海域中の COD が改善されない要因として考えられる難分解性有機物と、生物生産に影響を及ぼす窒素、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、大阪湾での有機物及び栄養塩類の適正な管理方策につながる知見を得ることを目的に本研究を実施した。

[研究方法]

1. 試料採取

試料は、武庫川流域の陸水及び河口近くの沿岸部から沖合にかけて大阪湾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 2 地点 (P1, 2)、水田用水路、水源池、ダム各 1 地点 (Q1~3)、河川 4 地点 (R1~4) の 9 地点とし、海域は 5 地点 (S1~5) である。

2. 試料調製及び長期生分解試験

溶存態の項目を分析するための試料は、Whatman GF/C で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)

また、長期生分解試験の試料は以下の通り調製した。陸域試料は、生試料に、塩分濃度が 3%となるよう人工海水を添加し、大阪湾海域中の微生物による生分解が行われるように S4 地点の海水を 10%となるよう植種したものを、海域試料については、生試料そのものを 0 日目の試料とした。これらの試料を 100 日間、暗所、 $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ の条件下で通気性を保ち振とうし、100 日後に残存する有機物及び窒素、リンを「難分解性有機物、窒素、リン」と定義した。

3. 分析項目及び測定方法

生分解試験前後の試料について、生試料については、COD、全有機炭素 (TOC)、全窒素 (TN)、全リン (TP) を、ろ過試料については、溶存態 COD (d-COD)、溶存有機

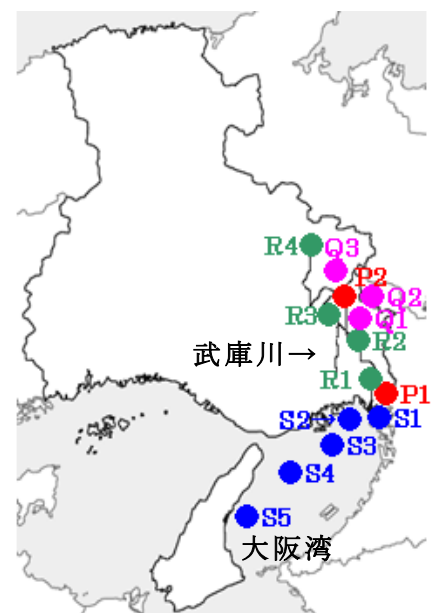


Fig.1 採水地点

炭素 (DOC)、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)、溶存態リン (DTP)、溶存無機態リン (DIP: $\text{PO}_4\text{-P}$) の分析を実施した。

また、生試料の COD 及び TOC から、ろ過試料の溶存態 d-COD 及び DOC を差し引いた値を、それぞれ懸濁態 COD、懸濁態 TOC とした。同様に、生試料の TN、TP から、溶存態の DTN、DTP を差し引いた値を、それぞれ懸濁態有機態窒素 (PON)、懸濁態リン (PP) とし、溶存態の DTN、DTP から、DIN、DIP を差し引いた値を、それぞれ溶存態有機態窒素 (DON)、溶存態有機態リン (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。

[結果と考察]

1. 窒素及びリンにおける態別変化

陸域、海域試料の生分解前試料 (0day) 及び 100 日生分解後試料 (100day) の窒素態別濃度を Fig. 2 に示す。懸濁態有機態窒素 (PON) と溶存態の DTN (DON、DIN) について、生分解前試料と 100 日生分解後試料とを比較すると、100day において、PON は減少し溶存態に変化していた。下水処理場 P1, 2 の 0day 試料では、他試料と比べて DIN 濃度が高いために TN も高くなっており、100day の試料についても、その傾向に変化はなかった。

陸域、海域試料の生分解前試料 (0day) 及び 100 日生分解後試料 (100day) の懸濁態リン (PP) と溶存態の DTP (DOP、DIP) について、生分解前試料と 100 日生分解後試料を比較すると、窒素同様にリンでも 100day において、PP は減少し溶存態に変化していた。

2. COD 及び TOC を指標とした態別有機物量

各地点の生分解前及び生分解後の TOC 及び COD の結果を溶存態と懸濁態に区分して、Fig. 3 に示す。なお、COD の単位は TOC にあわせ、酸素濃度を炭素濃度に換算した。Fig. 3 より、いずれの試料においても生分解前に比べ、生分解後には溶存態の占める割合が高くなり、100 日間の生分解を受け、懸濁態は溶存化または分解し、難分解性有機物の大部分が溶存態となることが示された。また、TOC に対する

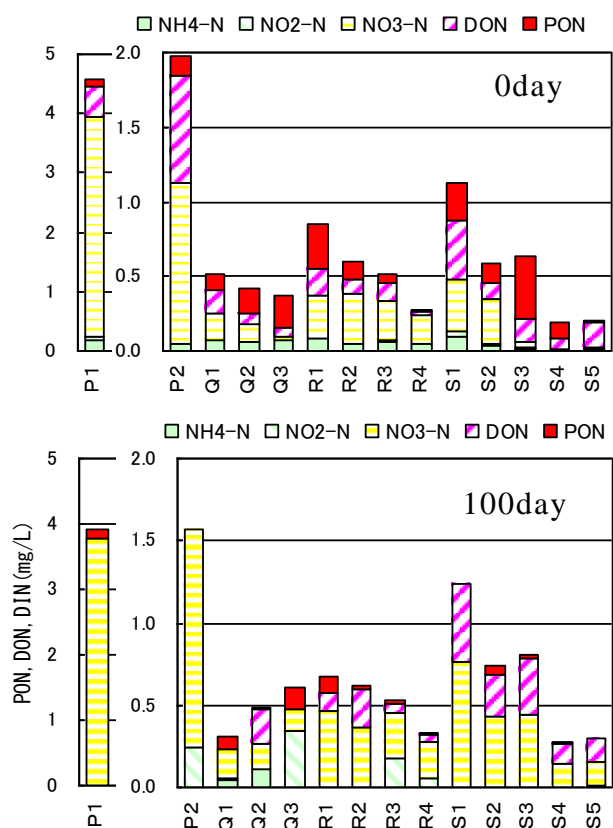


Fig. 2 生分解試験前後の窒素態別濃度

COD の割合は、最も高い生分解前の R4 で 8 割程度、最も低い生分解後の S5 で 4 割程度となり、試料により差はあるものの化学的酸化を受けにくく、COD では評価できない有機物が多く存在していた。さらに、100 日生分解後に残存する有機物の割合は、TOC を指標とした場合に比べて COD を指標とした場

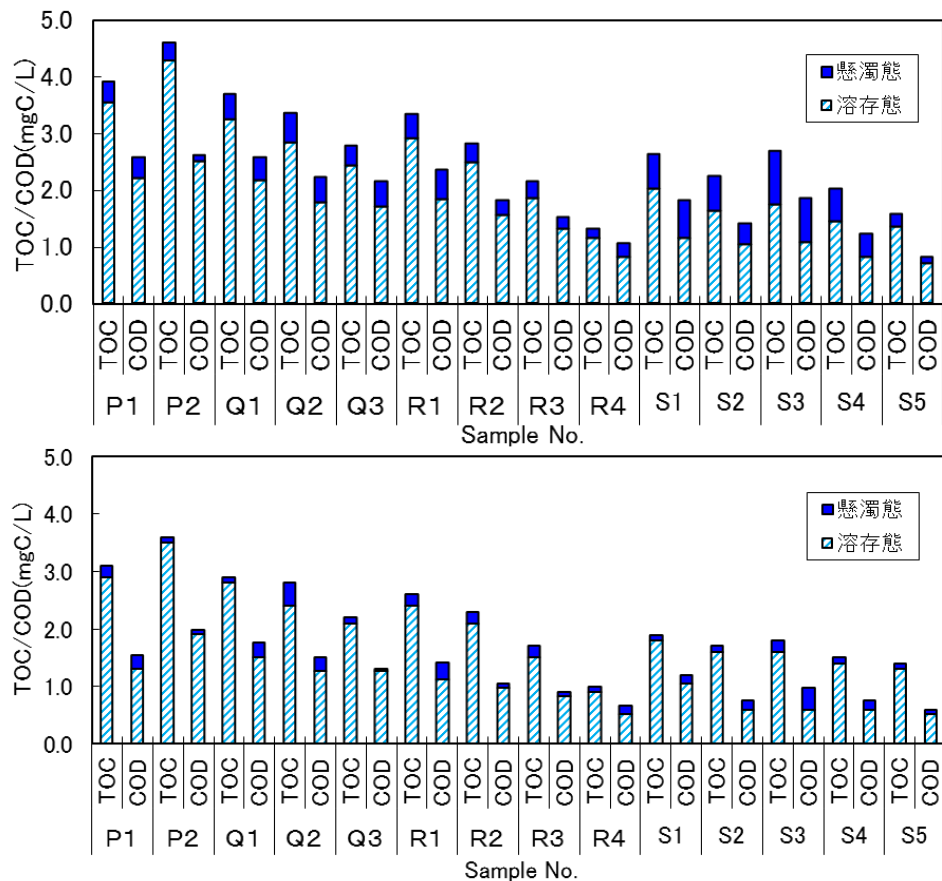


Fig.3 生分解前(上図)及び生分解後(下図)の TOC,COD の結果

合に低くなっており、難分解性有機物を評価する場合は COD でなく、TOC を用いることが望ましいと考えられた。そこで、難分解性有機物の占める割合を TOC で求めると、陸域で 8 割、海域で 7~9 割であり、陸域、海域ともに有機物の中に生物分解を受けにくい難分解性有機物が多く含まれていることが示された。

3. 溶存態有機炭素濃度 DOC に対する UV260 の比 (UV260/DOC) による溶存有機物の構造特性

採取試料の UV260/DOC を比較すると、陸域試料に比べ、海域試料の方が低く、また沖合の方が沿岸域より低い値となった。一般に、土壤腐食物質を多く含む陸域由来の有機物は UV260/DOC 値が高く、内部生産由来の有機物は UV260/DOC 値が低いことから、沖合では内部生産された植物プランクトン由来の有機物を多く含む、沿岸域では陸域から流入する有機物を多く含むことが示唆された。また、生分解前後を比較すると、概ね、生分解後には UV260/DOC の値は低くなっており、芳香族や不飽和二重結合を有する化合物が 260nm 付近に大きな吸収を示すことから、これらの官能基部分は、比較的分解を受けやすいことが推察された。

4. 3次元蛍光スペクトル分析による蛍光特性

海域の生分解前試料の蛍光特性をみると、S4、S5 において、陸域試料ではあまり認められなかったタンパク質と類似した蛍光特性が多く認められたのに対して、S1~S3 においては、陸域試料に認められた腐植物質と類似した蛍光特性が多

く認められた。このことは、採取日前の大雨の影響で、沿岸側の海域採水地点には、河川から流れ出した有機物が多く存在していたと考えられた。また、生分解前に認められたタンパク質と類似した蛍光特性は、生分解後にはあまり認められず、かわりに腐植物質と類似した蛍光特性が増えたため、タンパク質タイプの有機物は腐植物質タイプへと変化することが推察された。

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

海域試料の生分解前後におけるゲルクロマトグラムを Fig. 4 に示す。なお、ゲルは、Sephadex G-15（分画可能分子量 1,500 以下）を用いたため、Blue Dextran の溶出位置（No. 34）を分子量 1500 以上、Vitamin B12 の溶出位置（No. 54）を分子量 1,355 とした。Fig. 4

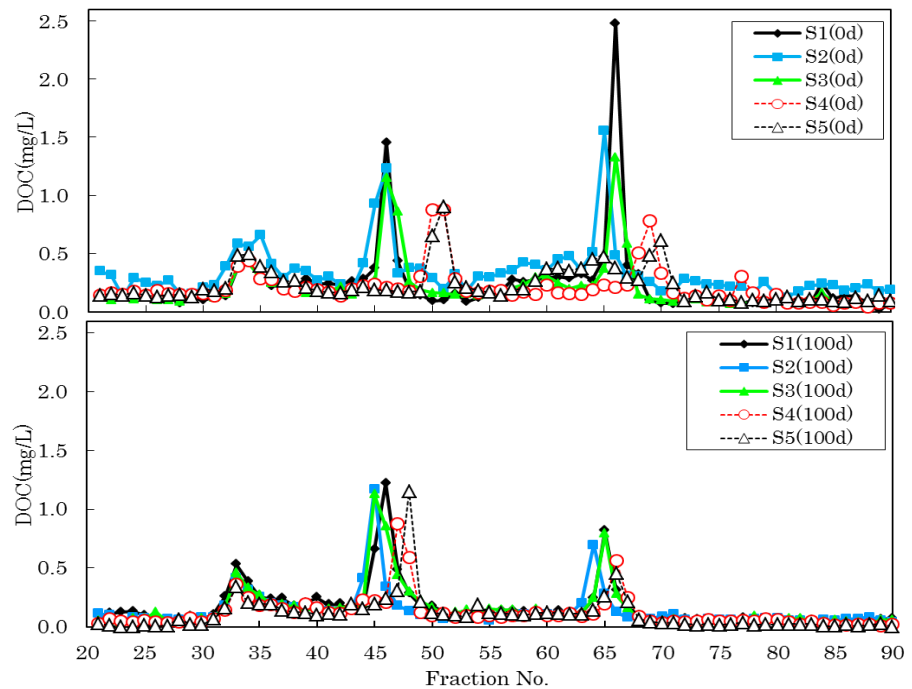


Fig.4 生分解前(上図)と生分解後(下図)のゲルクロマトグラム

No. 65 付近に認められた高いピークは、陸域試料には認められなかったため、この低分子側の有機物は内部生産由来であると推察された。また、このピークは、生分解後に概ね減少したため、内部生産由来の有機物で生分解を受けやすい有機物が存在することが示された。さらに、生分解後のピーク位置より、難分解性有機物は、分子量 1355~1500 の間の有機物を最も多く含むことが示された。

【結論】

本研究では、武庫川流域の陸域起源との比較において、大阪湾海域の海面表層中有機物や窒素、リンについて、生分解特性を把握するとともに、溶存有機物の構造特性、蛍光特性及び分子サイズ特性について解析を行った。

その結果、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解明するための基礎的知見を得ることができた。

今後は、昨年度実施した加古川流域、播磨灘海域との比較及び冬季調査の結果を踏まえた解析を加え、難分解性溶存有機物の特性やそのメカニズムを明らかにし、陸域・海域を含めた流域全体の有機物及び栄養塩管理の新たな視点を加えていくことが必要と考える。