

# 大阪湾流入の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) 地球環境戦略研究機関 関西研究センター 主任研究員  
(前 (公財) ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター)

## [研究目的]

瀬戸内海では、種々の規制や対策により、産業、生活排水からの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進んできた。しかしながら、依然として大阪湾での化学的酸素要求量(COD)に係る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と、生物生産に影響を及ぼす窒素、リンの実態を解明することが必要不可欠であると考えられる。

本研究では、3 ヶ年にわたり播磨灘、大阪湾において、海域中の COD が改善されない一因として、長期間生物に利用されず海域に存在していると考えられる難分解性有機物、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、播磨灘、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てきた。

また今年度は、調査の最終年度であるため、従来の長期性分解試験などの結果とともに、近年の有機物が過去と比較してどのように変化してきたか解明することを目的とし、兵庫県の過去の河川常時監視や広域総合水質調査の測定データを用いた有機物質濃度の経年変化などの解析もあわせて実施した。

## [研究方法]

本調査は、過去 2 年間に実施した兵庫県内での播磨灘・加古川流域及び大阪湾・武庫川流域の夏季調査を拡大し、大阪湾・淀川、大和川流域(夏)及び大阪湾・武庫川流域(冬)について実施した。本要旨では前者について報告する。

### 1. 試料採取

試料は、淀川、大和川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、淀川 2 地点(YD-1, YD-2)、大和川 2 地点(YM-1, YM-2)の計 4 地点、海域は 4 地点(OS-18, 17, 8, 3)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、ガラス繊維ろ紙 Whatman GF/C でろ過し調製した。(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)

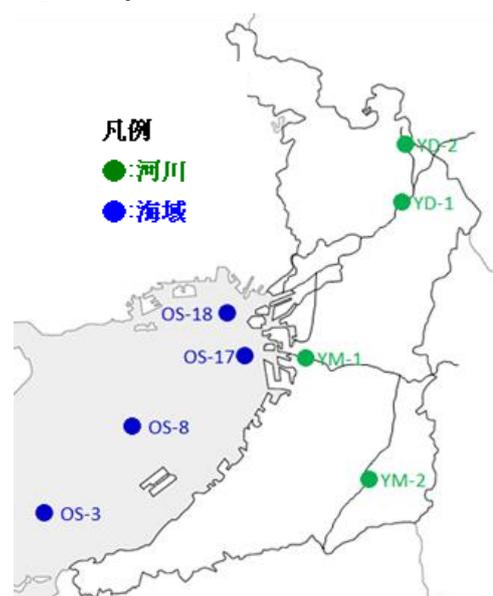


Fig.1 大阪府内採水地点

また、長期生分解試験の試料は以下のとおり調製した。

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 OS-3 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 (SHIMADZU 社製 UV-2450 使用) の測定、3 次元蛍光スペクトル分析 (日立 F-4500 使用) を行った。

#### [結果と考察]

### 1. 淀川、大和川流域及び海域における窒素及びリンにおける態別変化

陸域および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 および無機態窒素) 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 は溶存態に変化し、とりわけ海域の PON は 0day の 1~4 割にまで減少した。

また、図には示していないが、懸濁態リン (PP) と溶存態リン (DTP) 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. 淀川、大和川流域及び海域における 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

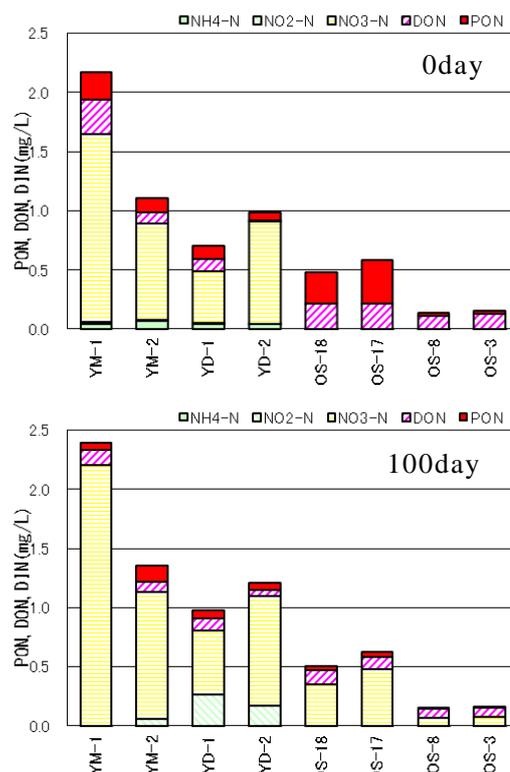


Fig.2 生分解試験前後の窒素態別濃度

て、Fig. 3 に示す。なお、CODの単位は TOC にあわせるため換算式： $COD(mgC/L) = (12/32) \times COD(mgO_2/L)$  により、酸素濃度を炭素濃度に換算した。

Fig. 3 より、YM-2 以外の試料において生分解前に比べ、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。100 日生分解後に残存する有機物の割合は、Table1 のとおり陸

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。難分解性有機物の占める割合を、COD で求めると陸域で 5~9 割、海域で 2~3 割であり、TOC の陸域で 8~9 割、海域で 7~9 割に比べて低くなっており、難分解性有機物を評価する場合は COD では全有機物量を評価できない可能性があるため、TOC を用いることが望ましいと考えられた。

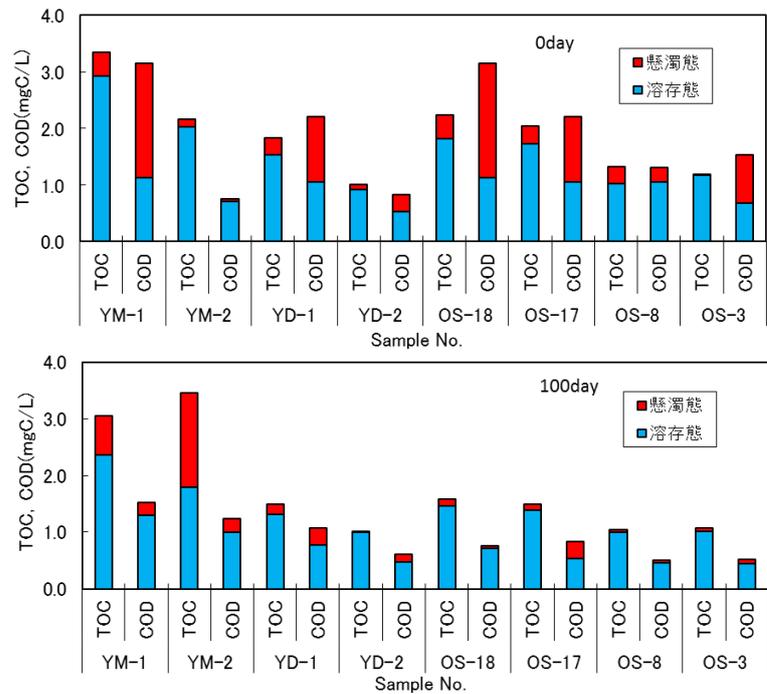


Fig.3 生分解前後の TOC,COD の結果

Table1 100 日生分解前後に残存する有機物の割合 (難分解性有機物の割合)

100day / 0day	YM-1	YM-2	YD-1	YD-2	OS-3	OS-8	OS-17	OS-18
TOC	0.92	1.28	0.84	0.98	0.91	0.79	0.73	0.71
COD	0.54	0.56	0.80	0.93	0.33	0.38	0.38	0.24

### 3. 淀川、大和川流域及び海域における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、海域試料の方が低い値となった。この結果は、過去に兵庫県内で実施した夏季調査と同様であり、外来性由来の有機物に比べて内部生産由来の有機物の方が DOC に対する UV260 の比が低いという報告があることから、大阪府内の夏季調査においても、海域の有機物は、陸域由来の有機物は少なく、内部生産である植物プランクトン由来の有機物割合が多いと考えられた。

### 4. 大阪府内の海域における 3 次元蛍光スペクトル分析による蛍光特性

大阪湾海域の生分解前及び生分解後の 3 次元蛍光スペクトル図から読み取れるピーク位置を Fig. 4 に示す。ピーク位置についてその由来物質を特定する研究が多くなさ

れており<sup>1)</sup>、タンパク質様ピーク(チロシン及びトリプトファンに現れるピークと類似したピーク位置)である Group A、B と、腐植物質様ピーク(腐植物質に現れるピークと類似したピーク位置)である

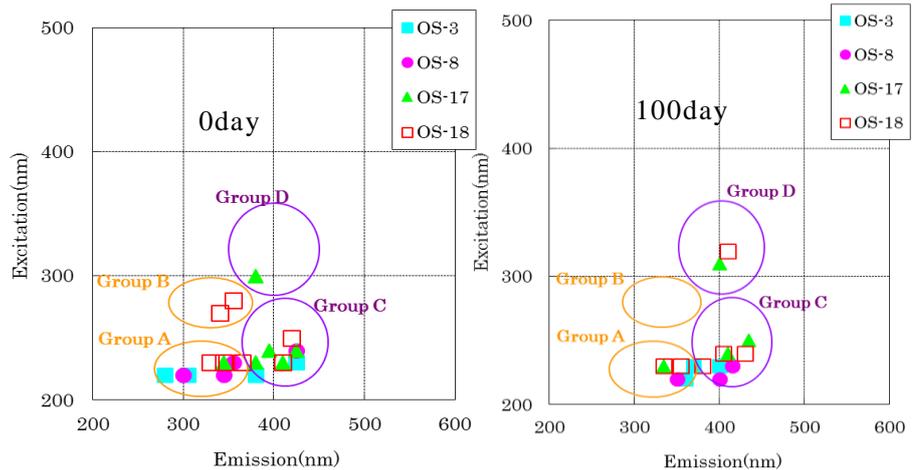


Fig.4 生分解前後の海域における3次元蛍光スペクトルのピーク位置

Group C、Dに分類した。生分解前の海域では、沿岸の OS-18 だけが Group B に、沿岸の OS-17 だけが Group D に現れ、ほかの地点とは異なる形状であった。また、全地点で Group A、C にピークがみられたが、沿岸の OS-18 は他 3 地点と比べると高波長域にピークが現れ異なる形状を示した。

また、100 日生分解後の形状の変化を見ると、若干ではあるが、全地点において、ピーク位置が蛍光波長、励起波長ともに高くなる方向に変化しており、生分解前に比べて、100 日生分解後試料の方が地点による形状の差がなくなることが認められた。

### [結論]

本研究では、大阪府内の大阪湾・淀川流域(夏)及び兵庫県内の大阪湾・武庫川流域(冬)について実施し、陸域起源との比較において、海域の大阪湾沿岸～沖合にかけて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、溶存有機物の蛍光特性などについて解析を行い、本要旨では、夏季の大阪府内の大阪湾・淀川流域調査を中心に結果を報告した。

その結果、陸域起源の有機物、窒素、リンの懸濁態が減少し、溶存態へと変化して残存すること、それらの 3 次元蛍光スペクトルのピーク位置は蛍光波長、励起波長ともに高くなる方向に変化することなど、難分解性有機物、窒素、リンに関する基礎的知見を得ることができた。今回の調査結果は、過去 2 年間に実施した兵庫県内における播磨灘・加古川流域及び大阪湾・武庫川流域の夏季調査の内容と、類似点、相違点などを詳細に解析することで、さらに内容を充実させることができた。

今後は、得られた調査結果から難分解性有機物の特性や、その生成メカニズムをあきらかにし、陸域・海域を含めた流域全体の有機物及び栄養塩管理、循環システムの新たな視点を加えることが必要だと考える。

### 参考文献

1) 福島武彦, 中島俊之, 今井章雄, 松重一夫, 尾崎則篤: EEMS による水中溶存有機物の特性解析; 水環境学会誌, vol.24(10), 686-692, 2001