

長期分解過程における大阪湾・播磨灘の有機物及び栄養塩の動態

仲川 直子* 金澤 良昭 梅本 諭
上村 育代 宮崎 一 藤森 一男

Changes of Organic Matters and Nutrients in Sea Water at Osaka Bay and the Sea of Harima during The Labo-scale Long-term Biodegradation

Naoko NAKAGAWA*, Yoshiaki KANAZAWA, Satoshi UMEMOTO,
Ikuyo KAMIMURA, Hajime MIYAZAKI and Kazuo FUJIMORI

Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe 654-0037, Japan

In recent years, Seto Inland Sea has the problem that the achievement rate of the environmental quality standard on the chemical oxygen demand (COD) has remained at the same level in spite of the reduction of COD loads. Sea water samples in Osaka Bay and the Sea of Harima were biodegraded by a 56-day incubation for studying on changes of organic matters and nutrients during the labo-scale long-term incubation.

These changes showed that the long-term non-biodegraded organic matters existed almost as dissolved organics and COD was not suitable as the index for evaluating the long-term non-biodegraded organic matters.

I はじめに

瀬戸内海は高度経済成長による産業活動の拡大に伴い干潟や藻場等が埋め立てられ、さらに、産業排水や生活排水により水質汚濁が進行し、大規模な赤潮が発生するようになった。このような状況の中、「瀬戸内海環境保全特別措置法」が施行され、化学的酸素要求量（COD）の発生負荷量は大幅に減少し、瀬戸内海の水質は一定の改善がみられた。しかし、CODの環境基準達成率は満足できる状況になく、また赤潮、貧酸素水塊といった富栄養化に伴う環境保全上の問題が発生する状況にある¹⁾。

そこで、本研究は、海水中の生物分解性有機物とCODの関連性を追求する目的で、大阪湾及び播磨灘を

対象として、溶存酸素の補給を行う場合の振とう生分解実験と行わない場合の静置生分解実験の2種類の方法により長期生分解実験を行い、有機物及び栄養塩類の長期分解特性について解析した。

II 材料と方法

1. 調査地点及び試料採取

調査地点は、Fig. 1に示す大阪湾2地点（O-1, O-2）と播磨灘3地点（H-1, H-2, H-3）であり、各地点ともに、2007年7月に表層水20Lを採取し、直ちに実験室に持ち帰った。この表層水は、水温を20±2℃に保った状態で2時間曝気を行い、溶存酸素（DO）を飽和させたものを試料とした。

2. 静置及び振とう生分解実験

1で調製した試料を1Lねじ口ガラスビン8本、及び110mLフランビン15本に分取した。ただし、1Lねじ口ガラスビン8本のうち、4本については、空気層が入

水質環境部

*別刷請求先: 〒654-0037 神戸市須磨区行平町3-1-27

兵庫県立健康環境科学研究所センター

水質環境部 仲川 直子

らないように満水にし、密閉した。残りの4本については、空気層を残し9分目になるように分取した後、シリコ栓でフタをし、通気性を維持した。

密閉したねじロガラスビン4本、及びフランビン15本については、環境省委託業務「広域総合水質調査」の実施要領²⁾に従い、20℃に温度設定したインキュベーター内に暗所で静置した。一方、通気性を維持したねじロガラスビン4本については、遮光状態で室温 $20\pm 2^\circ\text{C}$ の実験室において、毎分50回転で振とうさせた。

各表層水とともに、静置または振とうを開始した時点を0日目とし、7日目、14日目、28日目、56日目にねじロガラスビン1本づつ取り出し、COD、TOC（全有機炭素）、DOC（溶存有機炭素）、 $\text{NH}_4\text{-N}$ （アンモニア性窒素）、 $\text{NO}_2\text{-N}$ （亜硝酸性窒素）、 $\text{NO}_3\text{-N}$ （硝酸性窒素）、について、JIS K0102³⁾及び海洋汚染調査指針作成調査⁴⁾に従って分析を行うとともに、各日、フランビン3本を取り出してDOの分析を行った。

DOC、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の分析には、予め 450°C 、1時間加熱前処理したガラス繊維フィルター（ワットマン GF/C、孔径 $1.2\mu\text{m}$ ）によりろ過を行った試料を用いた。

III 結果および考察

1. 長期生分解過程における DO, COD, TOC の動態

各地点（O-1、O-2、H-1、H-2、H-3）の表層水を用いた静置生分解実験におけるDOの経日変化をFig. 2に、COD、TOCの経日変化をFig. 3に示すとともに、振とう生分解実験におけるCOD、TOCの経日変化をFig. 4に示す。

Fig. 2より、大阪湾のO-1、O-2が最も酸素消費速度が速く、14日目にはDOがほぼ0mg/Lに達することが判明した。また、播磨灘の3地点では、沿岸域に位置するH-1が他の2地点に比べDOの減少が大きかった。

Fig. 3より、COD、TOCともに大阪湾のO-1、O-2が最も高く、静置生分解実験開始直後から急激な減少が認められたが、14日目以降はその減少がほぼ横ばいになることが認められた。

これらの結果より、有機物量の多い大阪湾の2地点では、14日目には有機物の分解のためにDOが消費されてしまい、嫌気状態に達するため、有機物の分解が進まなくなることが示唆された。

一方、DOが分解実験中0mg/Lに達しなかった播磨灘の3地点では、H-1のTOCについて減少がみられ

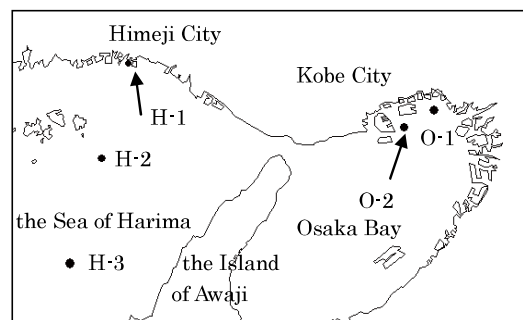


Fig.1 Location of sampling points

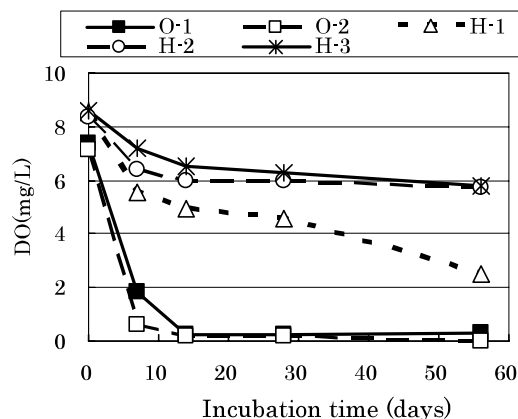


Fig.2 Temporal change in DO of several samples by static incubation
DO shows medium value obtained from three measurements.

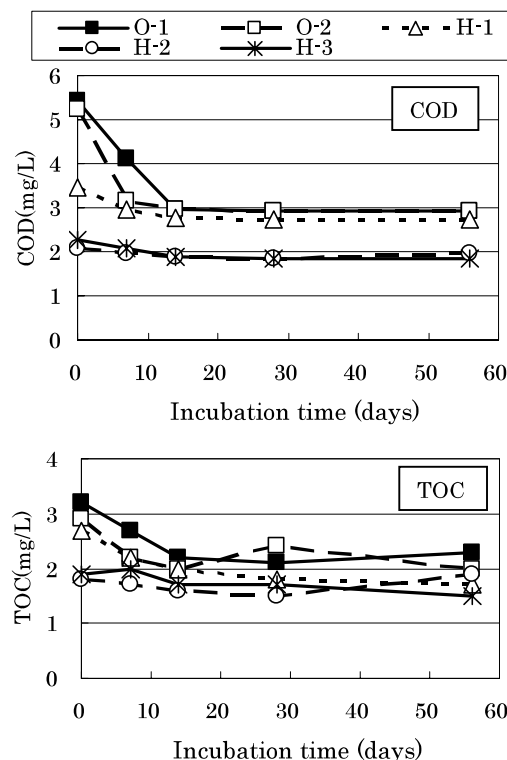


Fig.3 Temporal change in COD and TOC of several samples by static incubation

るものの、その他については、ほとんど減少が認められなかった。

Fig. 4 より、好気状態が保たれた振とう生分解実験では、いずれの地点においても、静置生分解実験よりも有機物の分解は進むことが判明した。そのため、生分解されるのに長期間が必要な有機物について検討するには、酸素が供給され続けることが必要条件であることが考えられた。

一方、COD については、静置生分解実験と同様に 14 日目以降の減少が認められず、14 日目以降も徐々に減少した TOC とは異なる挙動を示した。

このように COD と TOC の挙動に差が出たのは、TOC が全有機炭素を評価する指標であるため、有機物の種類により評価の差が生じないのに対して、COD は酸性高温過マンガン酸カリウム法による酸化力により有機物量を評価する指標であるため、有機化合物が酸化される度合いにより評価が大きく異なる⁵⁾ことが原因することが考えられ、COD による有機物の評価の問題点を補うため、TOC による評価を併せて行うことが必要であることが分かった。

2. 長期生分解過程における $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の動態

各地点 (O-1, O-2, H-1, H-2, H-3) の表層水を用いた静置生分解実験と振とう生分解実験における $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の経日変化を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。

Fig. 5 より、静置生分解実験では、大阪湾の O-1, O-2 において、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の増加が認められたが、播磨灘の H-1, H-2, H-3 では、ほとんど増加が認められなかった。この事実は、大阪湾の O-1, O-2 の試料では、14 日目以降嫌気状態となったため、硝化が進まなかったことが原因であると考えられる。また、Fig. 3 において大阪湾の有機物に顕著な減少が認められたことより、大阪湾では有機物の分解により $\text{NH}_4\text{-N}$ が生成したことも原因の 1 つであることが推察された。

さらに、 $\text{NO}_3\text{-N}$ を多く含む O-1 において、14 日目以降 $\text{NO}_3\text{-N}$ が急激に減少したのに対して $\text{NO}_2\text{-N}$ 及び $\text{NH}_4\text{-N}$ は 28 日目までいずれも増加することが認められた。しかし、28 日目以降 $\text{NO}_2\text{-N}$ は急激に減少するのに対し、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の減少はわずかであることが認められた。この $\text{NO}_2\text{-N}$ の急激な減少は、嫌気状態となった 14 日目以降に $\text{NO}_3\text{-N}$ が $\text{NO}_2\text{-N}$ へと変化し、 $\text{NO}_2\text{-N}$ が増加したが、 $\text{NO}_3\text{-N}$ が枯渇した 28 日目からは脱窒反応により $\text{NO}_2\text{-N}$ が窒素へと変化したためと考えられる。

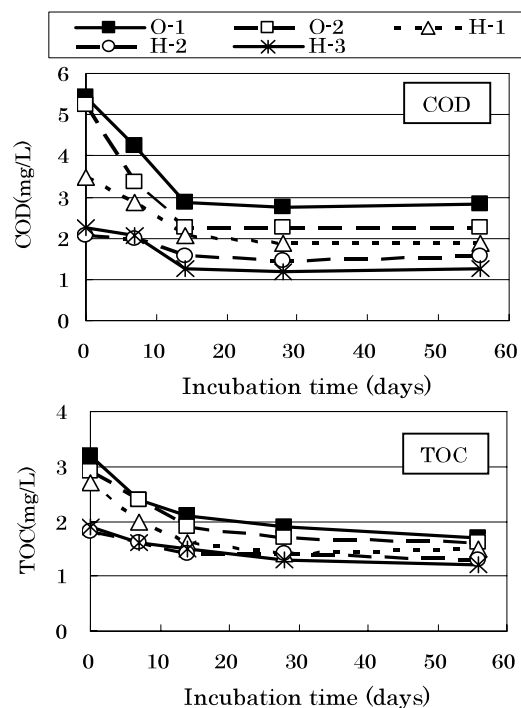


Fig.4 Temporal change in COD and TOC of several samples by shaking incubation

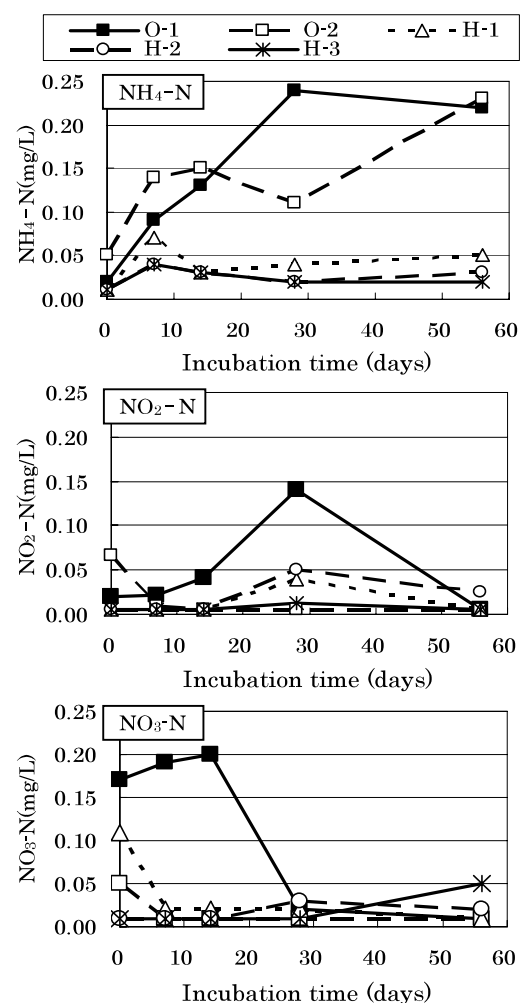


Fig.5 Temporal change in $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ of several samples by static incubation

次に Fig. 6 より, 好気状態を維持した振とう生分解実験では, 各地点間での濃度差があるものの, 有機物やプランクトンの分解によると考えられる $\text{NH}_4\text{-N}$ の弱い増加が一旦見られた. しかし, $\text{NH}_4\text{-N}$ は 14~28 日目の間に減少し始め, これに代わり $\text{NO}_2\text{-N}$ と $\text{NO}_3\text{-N}$ が増加し始めた. また, 28 日目以降は $\text{NO}_2\text{-N}$ の硝化が進み, 56 日目には $\text{NO}_2\text{-N}$ の大部分が $\text{NO}_3\text{-N}$ に変換することが認められた. これらの結果は, 酸素存在下における生分解では, アンモニウムイオンが亜硝酸イオンを経て硝酸イオンまで硝化されるためであり, 今回行った実験期間の 56 日間でこれら $\text{NH}_4\text{-N} \rightarrow \text{NO}_2\text{-N} \rightarrow \text{NO}_3\text{-N}$ への反応がほぼ完了することが判明した.

3. 長期生分解過程における TOC に占める DOC の割合の変化

各調査地点の振とう生分解実験による 0 日目と 56 日目の全有機炭素 (TOC) に対する懸濁態有機炭素 (TOC-DOC) 及び溶存態有機炭素 (DOC) の存在割合について, Fig. 7 に示す.

0 日目においては, TOC が高いほど, 懸濁態の占める割合が高く, 最も TOC の高い地点 O-1 では, 4 分の 1 を懸濁態有機炭素が占めていた. しかし, 56 日目には, いずれの試料においても TOC に対して約 9 割以上が溶存態有機炭素であることを示した. そのため, 酸素が十分に供給される環境であれば, 有機物量に関わらず懸濁態有機物は可溶化し, しかも生分解されずに残る有機物のほとんどが溶存態有機物であることが判明した.

また, 海洋の溶存有機物を 100 とすると, 懸濁態有機物は 10 であり, 外洋中の溶存有機物の約 50% は安定で微生物によって分解されにくい有機物であるとの報告⁶⁾もあることから, 海洋中の有機物の削減を目指すうえで, 生分解されにくい溶存有機物の実態を把握することは必要不可欠であることが考えられた.

IV まとめ

本研究では, 環境省委託業務「広域総合水質調査」の実施要領²⁾に示された静置における生分解実験と, 好気状態を維持した振とうにおける生分解実験を行い, 嫌氣的あるいは好氣的分解による有機物, 栄養塩の分解過程の相違を比較するとともに, 地点間の海水水質の相違を比較した.

その結果, 以下の知見が得られた.

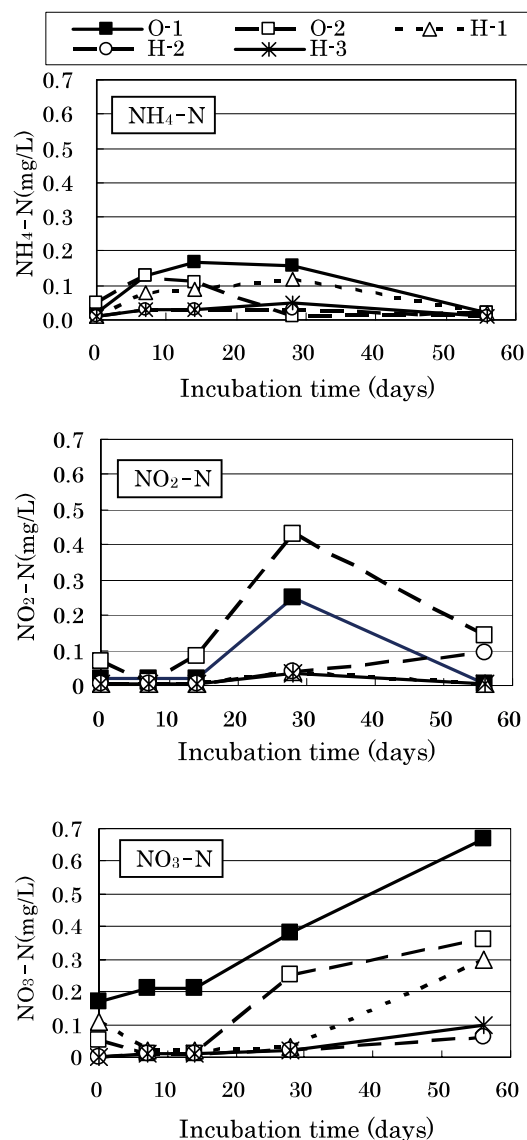


Fig. 6 Temporal change in $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ and $\text{NO}_3\text{-N}$ of several samples by shaking incubation

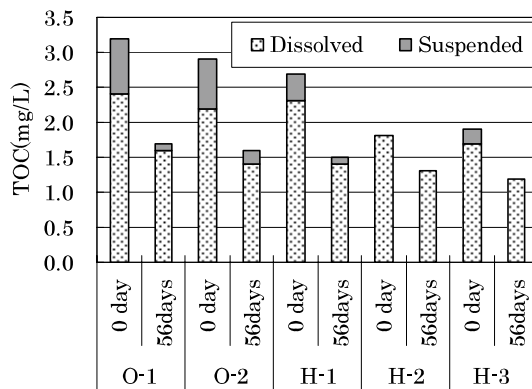


Fig. 7 DOC and TOC-DOC changes during 56 days shaking incubations

1. 長期生分解後の有機物を把握するには、酸素が供給される中で生分解させることが必要であるとともに、COD では評価できない有機物が存在するため、TOC による評価が必要であることが考えられた。
2. 大阪湾の海水は播磨灘の海水に比べ有機物量が多く、DO の消費速度が著しく速いこと、また、全有機物に占める懸濁態有機物の割合が高いことが示された。
3. 酸素存在下では、三態窒素は 56 日間の長期生分解過程において、アンモニア性窒素は亜硝酸性窒素を経て硝酸性窒素までほとんど硝化されることが認められた。
4. 酸素存在下で生分解されずに残留する有機物の大半が溶存態有機物であるため、有機物の削減を目指すうえで、生分解されにくい溶存有機物の実態把握が必要であることが示唆された。

謝 辞

本研究の一部は、大阪湾広域臨海環境整備センタ

ーによる「大阪湾圏域における廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」による助成を受けました。

ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局水環境課閉鎖性海域対策室：閉鎖性海域の環境保全の現状と課題．水環境学会誌，Vol.31 No.5，2-7(2008)
- 2) 環境省：「平成 19 年度広域総合調査委託業務実施要領（瀬戸内海）」，2007
- 3) 日本規格協会：工場排水試験方法 JIS K 0102，p42-44 p57 p94-96，日本規格協会発行，東京（1998）
- 4) 環境庁：「海洋汚染調査指針作成調査」，1994
- 5) 矢部禎昭：COD および排出量の測定技術．用水と廃水，Vol.22 No.10，11-19(1980)
- 6) 斉藤喜二，早野茂夫：フルボ酸のゲルクロマトグラフィー．生産研究，29 巻 3 号（1977）