

ノート

伊勢湾における有機物の分解特性に関する研究

渡邊卓弥, 谷村譲紀, 奥山幸俊, 国分秀樹*, 柘植 亮**, 千葉 賢***

Characteristics of organic matter decomposition in Ise Bay

Takuya WATANABE, Yoshinori TANIMURA, Yukitoshi OKUYAMA,
Hideki KOKUBU, Ryo TUGE and Satoshi CHIBA

伊勢湾内の底層では毎年のように貧酸素水塊が発生しており, 生物生息環境の悪化などの影響を与えている. 貧酸素水塊の発生要因の1つとして, 水中に存在する有機物の分解に伴い, 酸素が消費される点が挙げられることから, 湾内3地点(湾奥, 湾央, 湾口)の表底層水を用いた生分解試験を行い, 水質の変化を調査した. その結果, 湾奥の表層では他の地点に比べ多くの懸濁態有機炭素(POC)が含まれており, 分解の特性時間(緩和時間)は3~7日程度であることが分かった. また, 溶存酸素量(DO)の変化量に対する溶存態無機窒素(DIN)の変化量の関係から, DOの減少は有機物の酸化分解および硝化の進行によるものと考えられた.

キーワード: 伊勢湾, 有機物, 生分解, 分解特性, TOC, COD

はじめに

伊勢湾の水環境は高度経済成長期に発生した水質汚濁により悪化が懸念されていたが, 現在では改善してきていると考えられている¹⁾. 実際に, 1979年から実施されている伊勢湾総量削減等の取り組みにより, 伊勢湾内に流入する陸域負荷は減少し, 湾内の全窒素(TN), 全リン(TP)の濃度も減少してきている²⁾. しかし一方で, 湾内の底層では毎年のように貧酸素水塊が発生しており, 生物生息環境の悪化などの影響を与えている.

貧酸素水塊の発生要因の1つとして, 水中に存在する有機物の分解に伴い, 酸素が消費される点が挙げられる³⁾が, 沿岸海域の有機物の分解特性に関する知見は少ない.

そこで本調査では, 湾内3地点(湾奥, 湾央, 湾口)の表層水および底層水を用いて実験室で生分解試験を実施し, 全有機炭素(TOC)や溶存酸素量(DO)などの経時的変化から, 有機物の分解特性について考察した.

調査方法

1. 調査地点および採水日

2017年7月10日および2017年9月8日, 三重県水産研究所が実施する浅海定線観測調査地点のSt.2(湾奥), St.11(湾央), St.18(湾口)において, 表層水(0.5m)および底層水(Bottom-1m)を採水した. なお, 底層水の採水はCTD搭載のニスキン採水器を用いて行った. 調査地点を図1に, 調査地点の座標および水深を表1に示した.

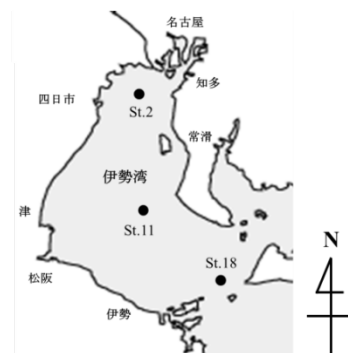


図1 調査地点

* 三重県水産研究所鈴鹿研究室(現所属・三重県保健環境研究所)

** 三重県環境生活部大気・水環境課

*** 四日市大学環境情報学部

表 1 調査地点の座標および水深

調査地点	世界測地系		水深(m)	
	北緯	東経	7月10日	9月8日
St.2	34°57.00'	136°43.95'	23	24
St.11	34°43.11'	136°44.63'	35	35
St.18	34°35.16'	136°56.74'	57	56

2. 生分解試験条件

採水地点の環境に近づけるため、表層水は好気的条件、底層水は嫌気的条件下で生分解試験を行った。

表層水は 2L ガラス瓶に入れ、通気性を保ちながら遮光して恒温槽で振とうした（毎分 50 回転）。底層水は 200ml フラン瓶に入れて密栓し、遮光して恒温槽で静置した。恒温槽の設定温度は採取時の水温を参考に、7 月は表層水、底層水でそれぞれ 25°C、18°C とし、9 月は 25°C、20°C とした。生分解試験開始から 0, 2, 7, 14, 30, 52 日目に DO, TOC, 溶存態有機炭素 (DOC), 化学的酸素要求量 (COD) について分析を行った。また、0, 30, 52 日目には TN, TP, 亜硝酸態窒素 (NO₂-N), 硝酸態窒素 (NO₃-N), アンモニア性窒素 (NH₄-N), リン酸態リン (PO₄-P) も分析した。ただし、52 日目は表層水のみ分析した。

表層水はガラス瓶から必要な試料量だけを抜き取り、底層水は分析日にフラン瓶ごと必要数を取り出して分析に用いた。ガラス瓶、フラン瓶ともに分析日ごとに同一の試料を 3 本ずつ用意し、その平均値を結果として採用した。

3. 水質分析方法

水質分析は表 2 に示す方法で行った。なお、DOC は 450°C で 2 時間焼成した GF/F 濾紙で濾過した試料を用いて分析した。また、懸濁態有機炭素 (POC) については、TOC 値から DOC 値を差し引いた値として求めた。

表 2 水質分析方法

分析項目	分析方法	使用機器
DO	JIS K0102 32.3	ワイエスアイ・ナノテック社製 YSI DOメーター 52型
COD	JIS K0102 17	
TOC	JIS K0102 22.2	島津製作所製
DOC	JIS K0102 22.2	全有機炭素計 TOC-V
TN	JIS K0102 45.2	
TP	JIS K0102 46.3.4	BLTEC社製
NO ₃ -N	JIS K0102 46.2.6	連続流れ分析装置
NO ₂ -N	JIS K0102 43.1.3	SWATT型
NH ₄ -N	JIS K0102 42.6	
PO ₄ -P	JIS K0102 46.1.4	

結果および考察

1. TOC, DOC, POC, COD の経時変化と分解の特性時間

図 2 に示した COD の経時変化を見ると、生分解試験開始直後から減少し、7 月の St. 2 と St. 11 の表層水を除いたほとんどの試料で、52 日目の濃度は 0.5~1.0mg/L 程度となった。一方、TOC は生分解試験開始直後に減少するものの、14 日目以降はほとんど変化が見られず、52 日目には多くの試料で 1.0mg/L 程度となった。これは、14 日目までに易分解性の有機物の分解が進み、難分解性の有機物が残った結果であると考えられる。DOC については初期濃度からほとんど変化しない試料が多いことから、難分解性の有機物が中心の組成で

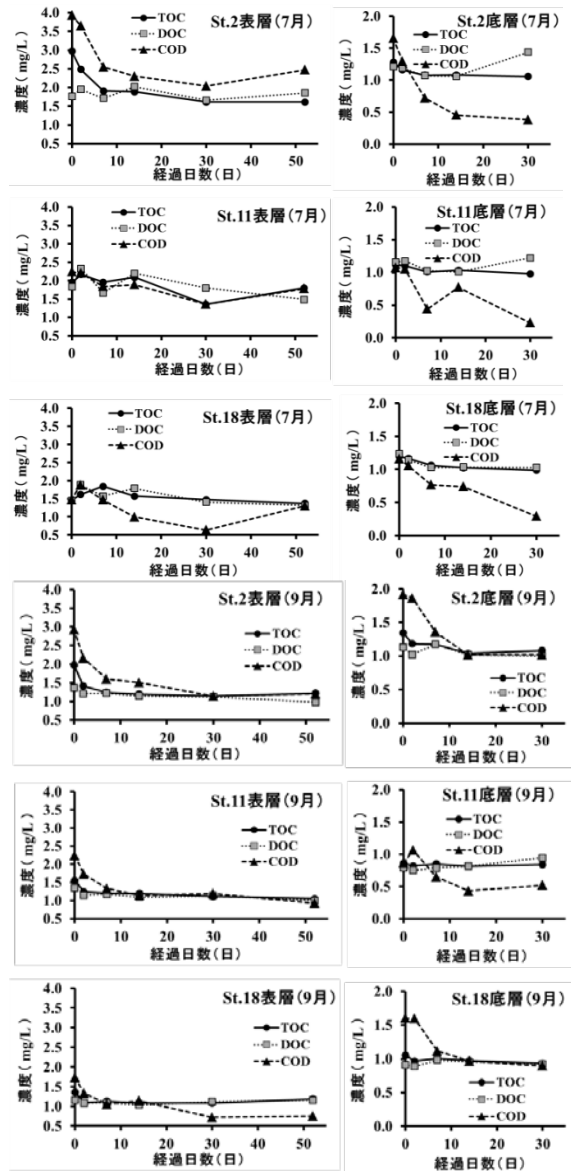


図 2 生分解試験における TOC, DOC, COD 濃度の経時変化

あると考えられる。このことに関して、生分解試験最終日には、 $TOC \approx DOC$ となっていることから、 $TOC \approx DOC > POC \approx 0$ の濃度関係を読み取ることができる。

また、図2の各地点における表層水と底層水のTOCおよびCODの減少の挙動を見ると、表層水と底層水の両方、特に底層水において、TOCの変化が小さくなった後もCODは減少を続ける現象が確認され、TOCとCODが異なる挙動を示した。さらに、図3に示したCOD/TOCの経時変化を見ると、7月のSt.2の表層水を除き、経過日数とともに減少する傾向が見られた。播磨灘においても、同様の現象が確認されており⁴⁾、生分解試験後の有機物に関して、COD値として評価される有機物の含有率が生分解前よりも低下したことを示している。

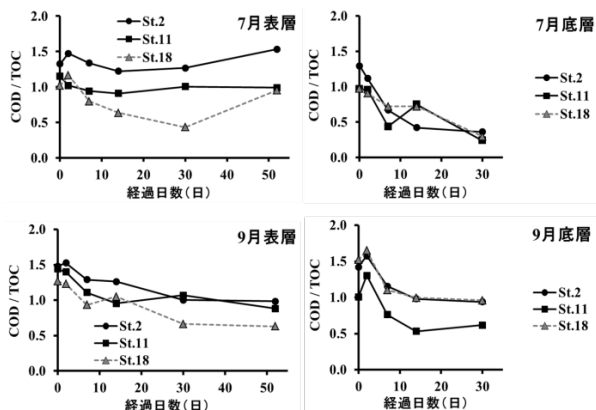


図3 生分解試験におけるCOD/TOCの経時変化

表3に各調査地点における試料採取時のPOC濃度を示した。湾奥(St.2)の表層水では7月、9月ともに、他の地点に比べ多くのPOCが含まれていることが分かった。そしてこのPOCは図4に示すように時間が経過するにつれ減少し、7日~14日ではほとんど存在しなくなることから、易分解性であることが分かる。

表3 各調査地点の試料採取時のPOC濃度(mg/L)

調査地点	調査日	
	7月10日	9月8日
St.2(表層)	1.20	0.62
St.2(底層)	0.07	0.21
St.11(表層)	0.12	0.20
St.11(底層)	0	0.07
St.18(表層)	0	0.21
St.18(底層)	0	0.14

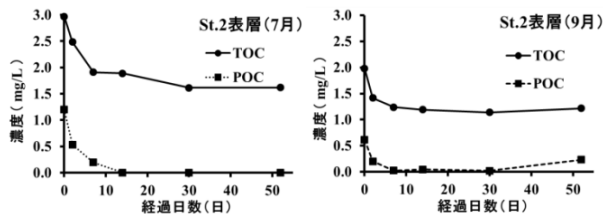


図4 St.2におけるTOC, POC濃度の生分解試験時の経時変化

また、生分解試験後半の30日目、52日目になると、St.2表層水のTOCはほとんど変化しなくなることから、難分解性成分のTOCであると仮定し、これらの平均値を難分解性成分のTOC濃度とした。0, 2, 7, 14日目のTOC濃度からこの濃度を差し引くことでTOCの易分解性成分のみの濃度を求め、0日目の易分解性成分濃度に対する0, 2, 7, 14日目の易分解性成分濃度の割合を算出した。その結果を図5のように指数近似し、回帰式から分解の特性時間を計算した。なお、この特性時間は緩和時間を意味し、ここでは、その時間が経過するごとに易分解性成分濃度が1/e倍となる時間とする。その結果、7月が7.3日、9月が3.2日であり、分解の特性時間は3~7日程度であることが分かった。

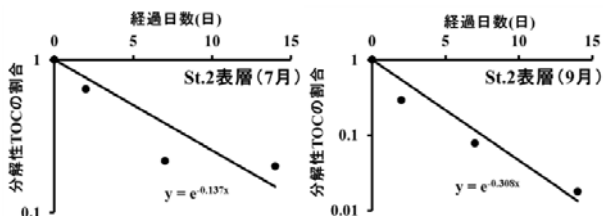


図5 St.2における易分解性成分の経時的な分解特性

2. DOの経時変化と有機物分解の関係性

貧酸素水塊の発生に關係する底層水のDOの変化であるが、生分解試験開始後から減少し、しだいに穏やかになるものの、30日目の生分解試験終了時点まで減少し続けた(図6)。

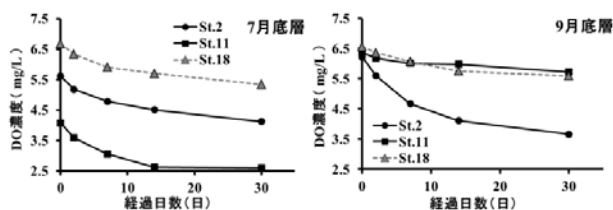


図6 生分解試験における底層水のDOの経時変化

次に、DOの減少は有機物の分解に伴うものと考え、生分解試験の開始時(0日目)から終了時(30日目)までのDOの変化量に対するCODの変化量の関係を図7に示した。その結果、相関係数は $R^2=0.30$ であり、相関があるとは一概には言えない結果となった。

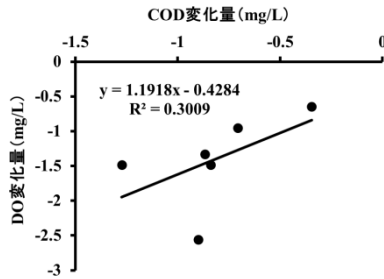


図7 DOの変化量に対するCODの変化量の関係

また、同様にDOの変化量に対する溶存態無機窒素(DIN)の変化量の関係を図8に示した。なおDINは、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の合計値とした。その結果、 $R^2=0.87$ という良い相関係数を示した。

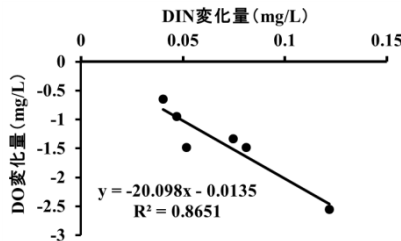


図8 DOの変化量に対するDINの変化量の関係

次に、DOの変化量に対するDINの変化量の回帰直線の傾きを見ると、約20となっていることがわかる(図8)。ここで、TNからDINを差し引いた値を全有機態窒素(TON)とし、底層水の有機物の生分解開始時のC/N比をTOCとTONの濃度から計算すると、モル比で9.34となる。有機物酸化の際の $\text{C}:\text{O}_2$ 比を1.0(モル比)と仮定すると、有機物酸化の際の酸素消費量に対するDINの増加量は重量比で21.3(=9.34×32/14)となる。また、有機物の分解の際に発生するのはアンモニア態窒素であり、図9に示す生分解試験の結果を見ると硝酸態窒素まで変化しているので、硝化により酸素が消費されていると考えられる⁵⁾。これに必要な酸素量は、重量比で2.29となる。前述の21.3にこれを加えると、その値は23.6となり、DOとDINの変化量の回帰直線の傾きよりも僅か

に大きい。これは、実際の海水中では一部の有機物は完全には酸化されず、酸素の消費が小さくなるためであると考えられる。

以上から、DOの減少は有機物の酸化及び硝化の進行によるものと考えられた。

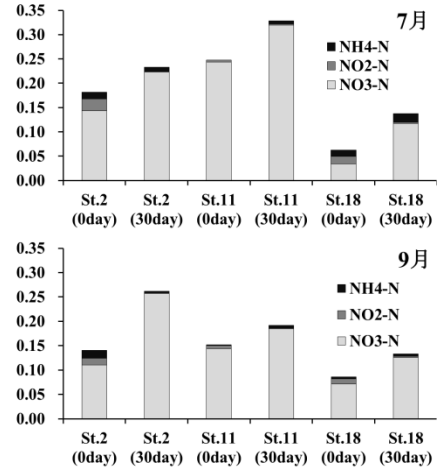


図9 生分解試験における無機態窒素の経時変化

3. 窒素、リンの無機化に関する考察

図10に示すように、今回調査した全ての試料において、生分解試験開始時に比べ、終了時のDIN濃度は増加しており、有機物の分解に伴い有機態の窒素が無機態に変化していることが示唆された。

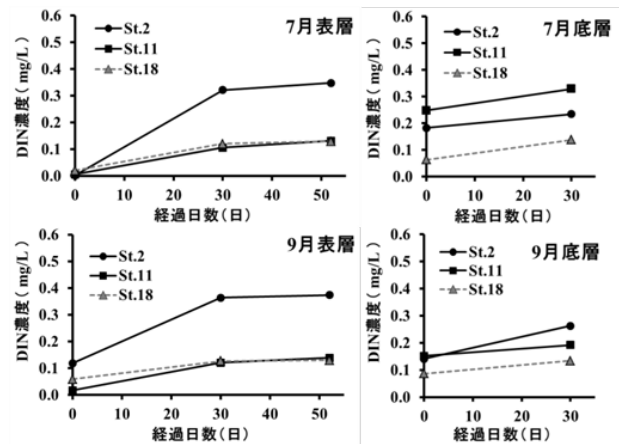


図10 生分解試験におけるDIN濃度の経時変化

また、TOC/TON、TOC/TOPの経時変化を図11、図12に示した。なお、TOP(全有機態リン)はTPから $\text{PO}_4\text{-P}$ を差し引いた値とした。各比は主に表層において時間経過に伴い増加しており、TOCに対してTON、TOPの割合が小さくなっていることが分かる。つまり、TOCの分解による炭素の無機化よりも先に、有機物中の窒素、リンが

DIN, 溶存態無機リン (DIP) として無機化していることが推察された。しかし、底層における TOC / TON に関しては同様の挙動を示さないケースも確認された。有機態リンよりも有機態窒素の方が相対的に分解速度が速いという報告⁶⁾もあり、物質の種類や形態によって無機化の挙動は異なると思われることから、今後さらなる調査が必要である。

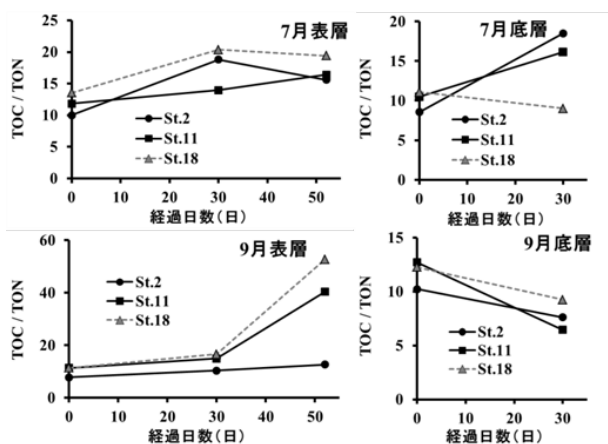


図 11 各調査地点における TOC/TON の経時変化

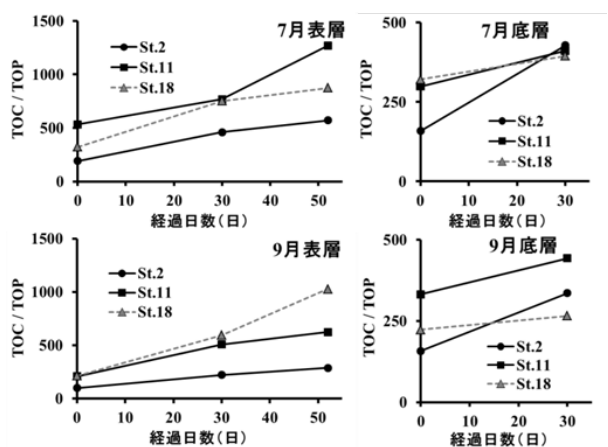


図 12 各調査地点における TOC/TOP の経時変化

まとめ

今回の調査によって、伊勢湾内の有機物の分解特性に関する以下の知見が得られた。

生分解試験による COD の最終濃度は、表層水で約 0.5~1.0mg/L、底層水で約 0.5mg/L であり、TOC の最終濃度は表層水、底層水ともに 1.0mg/L 程度となった。また、POC は易分解性成分、DOC は難分解性成分が中心の組成であることが分かった。COD/TOC の経時変化から、生分解試験によって TOC 中の COD 値として評価される有機物の含有率は低下していくことが分かった。湾奥 (St.2) における易分解性成分の分解の特性時間は、3~7 日程度であることが分かった。DO の変化量に対する DIN の変化量の関係の回帰直線の傾きから、DO の減少は有機物の酸化分解および硝化の進行によるものであると判断された。生分解試験後、全試料で DIN 濃度は増加したことから、有機物の分解に伴って、有機態窒素が無機態窒素へと変化したことが示唆された。

文献

- 1) 環境省：環境・循環型社会・生物多様性白書，第 2 部，第 4 章，大気環境，水環境，土壤環境等の保全 (2017)。
- 2) 谷村譲紀，奥山幸俊，国分秀樹，佐藤弘之，小林利行，千葉 賢，大八木 麻希：伊勢湾の水質の変化とその傾向についての考察，三重県保健環境研究所年報，**19**，50-54 (2017)。
- 3) 柳 哲雄：貧酸素水塊の生成・維持・変動・消滅機構と化学・生物的影響，海の研究，**13**(5)，451-460 (2004)。
- 4) 仲川直子，吉田 光方子，金澤良昭，前川真徳：加古川流域起源有機物との比較における播磨灘海域の難分解性有機物に関する特性評価，兵庫県環境研究センター紀要，**3**，9-15 (2011)。
- 5) 芳倉太郎，西尾孝之，福永 勲：生物学的硝化脱窒法による排水の高度処理，生活衛生，**43**(2)，49-64 (1999)。
- 6) 鈴木 款：海洋の二酸化炭素の調節と海洋生態系の役割，鍵は有機物循環，日本海洋学会誌，**65**，21-28 (2011)。