

[ノート]

大阪湾表層水中有機物の生分解前後における特性変化について

仲川 直子¹ 金澤 良昭¹ 梅本 諭¹ 上村 育代¹

¹ 兵庫県環境研究センター 水質環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

Changes of Characteristic of Organic Matters in Surface Water at Osaka Bay before and after Biodegradation

Naoko NAKAGAWA¹, Yoshiaki KANAZAWA¹,
Satoshi UMEMOTO¹ and Ikuyo KAMIMURA¹

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

近年、瀬戸内海では化学的酸素要求量 (COD) の発生負荷量が減少したにもかかわらず、COD に係る環境基準達成率が満足いくものではなく、その原因の一つとして生物分解されにくい有機物 (難分解性有機物) の存在が懸念される。

そこで、瀬戸内海の中でも COD 濃度が高い大阪湾の表層水を対象として、100 日間の生分解試験前後における COD 及び全有機炭素 (TOC) の分析を行うとともに、3 次元蛍光スペクトル分析による蛍光特性の解析を行った。その結果、TOC に対する COD の比が地点により異なること、溶存有機物が示す蛍光特性が生分解を受けることにより変化すること等、難分解性有機物の解明に繋がる知見が得られた。

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により消失するとともに沿岸部では水質汚濁が進行し、大規模な赤潮が発生するようになった。そのため、瀬戸内海の水質改善を目指した総量規制が始まり、産業排水や生活排水からの有機汚濁負荷量は大幅に減少し、水質汚濁状況や赤潮の発生件数等で一定の改善がみられるようになった。しかし、依然として有機汚濁の指標である COD に係る環境基準未達成の海域は存在しており、近年では COD の改善が進まない状況にある。

そこで、本研究では、閉鎖性海域の COD の改善が進まない原因の一つとして考えられる難分解性有機物¹⁾の生成メカニズムを解明することを目的に、瀬戸内海でも COD 濃度の高い大阪湾を対象として、表層水の生分解試験を行うことにより、有機物の

生分解前後における有機物量や蛍光特性の変化について解析を行った。

方法

平成 20 年 8 月に Fig.1 に示す大阪湾の 5 地点 (St.1 ~ St.5) と下水処理場放流水放流地点 (St.01) 及び埋立処分場放流水放流地点 (St.02) の表層水をそれぞれ採取し、保冷した状態で実験室に持ち帰った。これら各地点の表層水の一部については、予め 450 ℃、1 時間加熱前処理をしたガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C) によりろ過を行った。

次に、ろ過を行わなかった各地点の表層水を用いて、暗所、20±1 ℃ の条件下で通気性を保ち毎分 50 回転の振とう状態で、100 日間の生分解試験を行った。また、この生分解試験後の各表層水については、採取直後と同様にろ過を行った。

結果および考察

なお、100 日間生分解試験を行った後残存する有機物は、今井らの報告^{1) 2)}に従い、難分解性有機物と見なすこととする。

以上の調製により得られたろ液を生分解前ろ過試料及び100日生分解後ろ過試料として、次の1, 2, 3の分析を行うとともに、ろ過を行わなかった生分解前生試料及び100日生分解後生試料について、次の1, 2の分析を行った。

1. 化学的酸素要求量 (COD)

JIS K0102 17³⁾に定める100 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量を求めた。

なお、ろ過試料から得られた結果を溶存態 COD、生試料から得られた値から溶存態 COD を差し引いた結果を懸濁態 COD とした。

2. 全有機炭素 (TOC)

島津製全有機体炭素計 TOC - 5000A を用いて、JIS K0102 22.2⁴⁾に定める燃焼酸化 - 赤外線式 TOC 自動計測法により求めた。

なお、ろ過試料から得られた結果を溶存態 TOC、生試料から得られた値から溶存態 TOC を差し引いた結果を懸濁態 TOC とした。

3. 3次元蛍光スペクトル分析

日立製分光蛍光光度計 F-4500 を用い、励起波長 200 ~ 500nm、蛍光波長 200 ~ 600nm の間の蛍光強度を励起波長 10nm、蛍光波長 5nm の間隔で3次元測定を行った。

なお、腐植物質の定量方法⁵⁾に従い、0.05M 硫酸溶液の 10 µg/L 硫酸キニーネ溶液における励起波長 350nm、蛍光波長 455nm での蛍光強度を 10QSU (Quinine Sulfate Unit) として、試料の相対蛍光強度を見積もった。

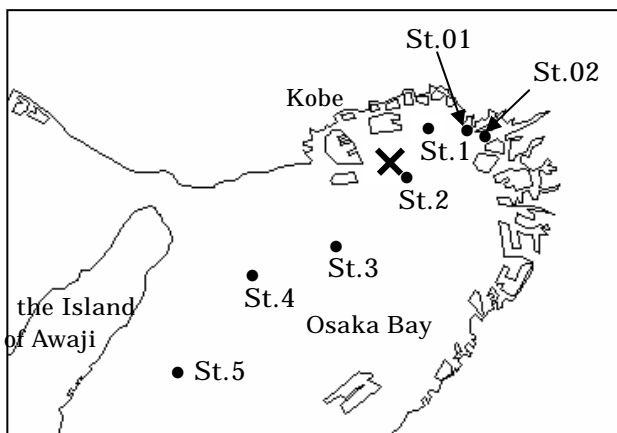


Fig.1 Location of sampling sites

1. COD 及び TOC を指標とした態別有機物量

各地点の生分解前試料 (0day) 及び 100 日生分解後試料 (100days) の COD 及び TOC の結果を溶存態と懸濁態に区分して、Fig. 2 に示すとともに、全 TOC に対する全 COD の割合を Table 1 に示す。

なお、TOC の単位は COD と同じとするため、炭素濃度を酸素濃度に換算 [$TOC(mgO_2/L) = (32/12) \times TOC(mgC/L)$] して表記している。

Fig. 2 (a) より、全有機物に占める溶存態の割合は沿岸域よりも沖合の方が高いことが分かった。

一方、Fig. 2 (b) より、100 日生分解後に残存する有機物は、どの地点においても溶存態の占める割合が高くなることが認められた。そのため、地点に係わらず、100 日間の生分解後に残存する有機物、つまり難分解性有機物の大半は溶存態であることが示された。

また、地点毎に Fig. 2 (a) と (b) の全 TOC を比較すると、St.02、St.1 及び St.2 は 30% 以上が生分解されたのに対して、残りの地点では生分解された有機物は 25% 以下となることが分かった。このことより、St.01 のように下水処理場において生物処理が行われた放流水を多く含む海域を除いた場合、沿岸域に比べ、沖合の方が生物分解されにくい有機物の占める割合が高いと考えられた。

これに対して、地点毎の全 COD を Fig. 2 (a) と (b) で比較すると、St.4 以外の全ての地点において 30% 以上が生分解されており、TOC より生分解される有機物の割合が高い結果となった。このことと、Table 1 において、St.4 以外の全ての地点において COD / TOC の値が小さくなっていったことより、生分解されずに残存する有機物は生分解される有機物に比べ、化学的酸化を受けにくく、COD として評価されない有機物を多く含んでいることが示唆された。

さらに、Table 1 の 0day の結果より、概ね沖合より沿岸域の方が COD / TOC の値が高く、COD として評価される有機物が多く含まれていることが認められた。このことより、生分解されやすい有機物が沿岸域の方が多く含まれていると考えられ、生分解前後の TOC の比較から得られた結果と一致した。

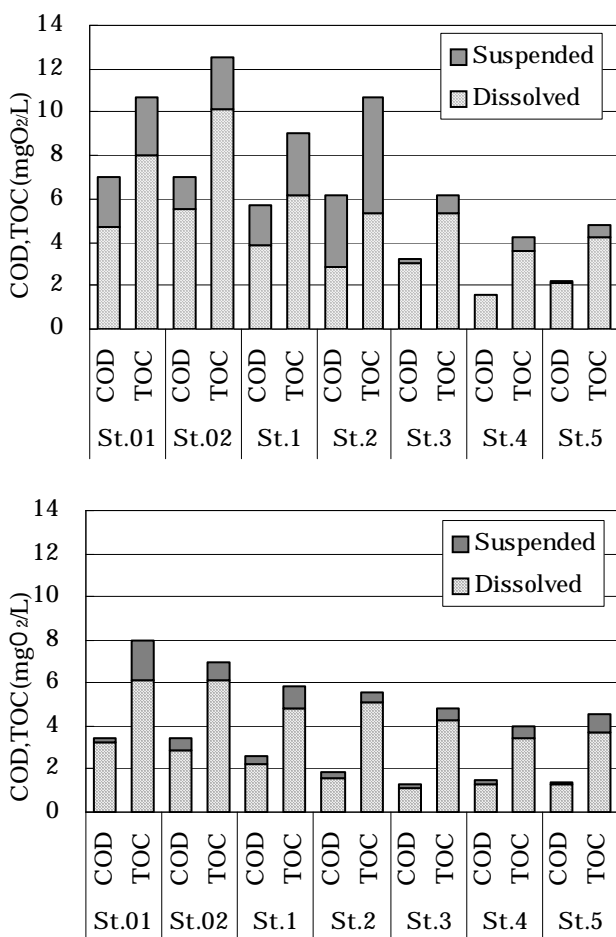


Fig.2 Suspended and Dissolved COD and TOC by 0day(a) and 100days(b) incubations

Table 1 COD/TOC changes during 100 days incubations

Sample No.	COD (mgO ₂ /L) / TOC (mgO ₂ /L)	
	0day	100days
St.01	0.66	0.43
St.02	0.56	0.49
St.1	0.63	0.44
St.2	0.58	0.34
St.3	0.52	0.27
St.4	0.38	0.38
St.5	0.46	0.31

2. 3次元蛍光スペクトル分析による溶存有機物の蛍光特性

各地点の生分解前(0day)及び100日生分解後(100days)のろ過試料について3次元蛍光スペクトル分析を行った結果をスペクトル図としてFig.3に示す。

なお、スペクトル図中の矢印は等高線のピーク位置を示しており、それぞれのピークは、福島ら

によりまとめられた3次元蛍光スペクトルのピーク位置の報告⁶⁾を参考に、タンパク質様ピーク(チロシン及びトリプトファンがピークを示す位置と類似した位置に現れるピーク)と腐植物質様ピーク(腐植物質がピークを示す位置と類似した位置に現れるピーク)の2つのグループに分類し、それぞれA群, B群とした。

各スペクトル図の等高線の間隔より、沖合に位置するSt.3, St.4, St.5のスペクトル図はピークが明確でなく、ピークが示す相対蛍光強度も小さいことが認められた。一方、沿岸域に位置する他の地点のスペクトル図では、ピークが明確に認められ、沖合に比べ、沿岸域の方が蛍光を示す有機物が多く含まれていることが分かった。

また、地点St.2のスペクトル図において、他の地点の最大値をはるかに上回る蛍光強度を持つA群のピークが認められ、このピークの位置が埋立処分場放流水放流地点であるSt.02のスペクトル図で認められた最大値を示すピークの位置と類似していることが分かった。このことより、Fig.1に×で示した地点に位置する沖合の埋立処分場の放流水が地点St.2の水質に何らかの影響を与えていると考えられた。

さらに、生分解前のスペクトル図では、地点に係わらずA群とB群の両方のピークが認められ、どの地点においても海水中の溶存有機物がタンパク質様と腐植物質様の2つの蛍光を発するグループに大別されるというMopperらの報告⁷⁾と一致する結果が得られた。

次に、生分解前(a)と100日生分解後(b)のスペクトル図を地点毎に比較すると、生分解を受けることでピークの数が増加したのは、地点St.02とSt.2のみであった。このように、地点St.02とSt.2だけ増加したのは、どちらも最大値を示すA群のピークの蛍光強度が小さくなり、代わりにB群の数が増えたためであり、埋立処分場放流水に含まれている強い蛍光を発するタンパク質様ピークを示す有機物は生分解を受けやすく、生分解後に数種の腐植物質様ピークを示す物質に変化することが示唆された。また、多くの地点において、生分解後、生分解前に比べ、A群のピークが減り、B群のピークが増え、ピークの位置が蛍光波長、励起波長ともに大きくなる傾向が認められた。そのため、タンパク質様ピークを示す有機物の一部は生分解を受けることで、腐植物質様ピークを示す有機物へと変化することが推察された。

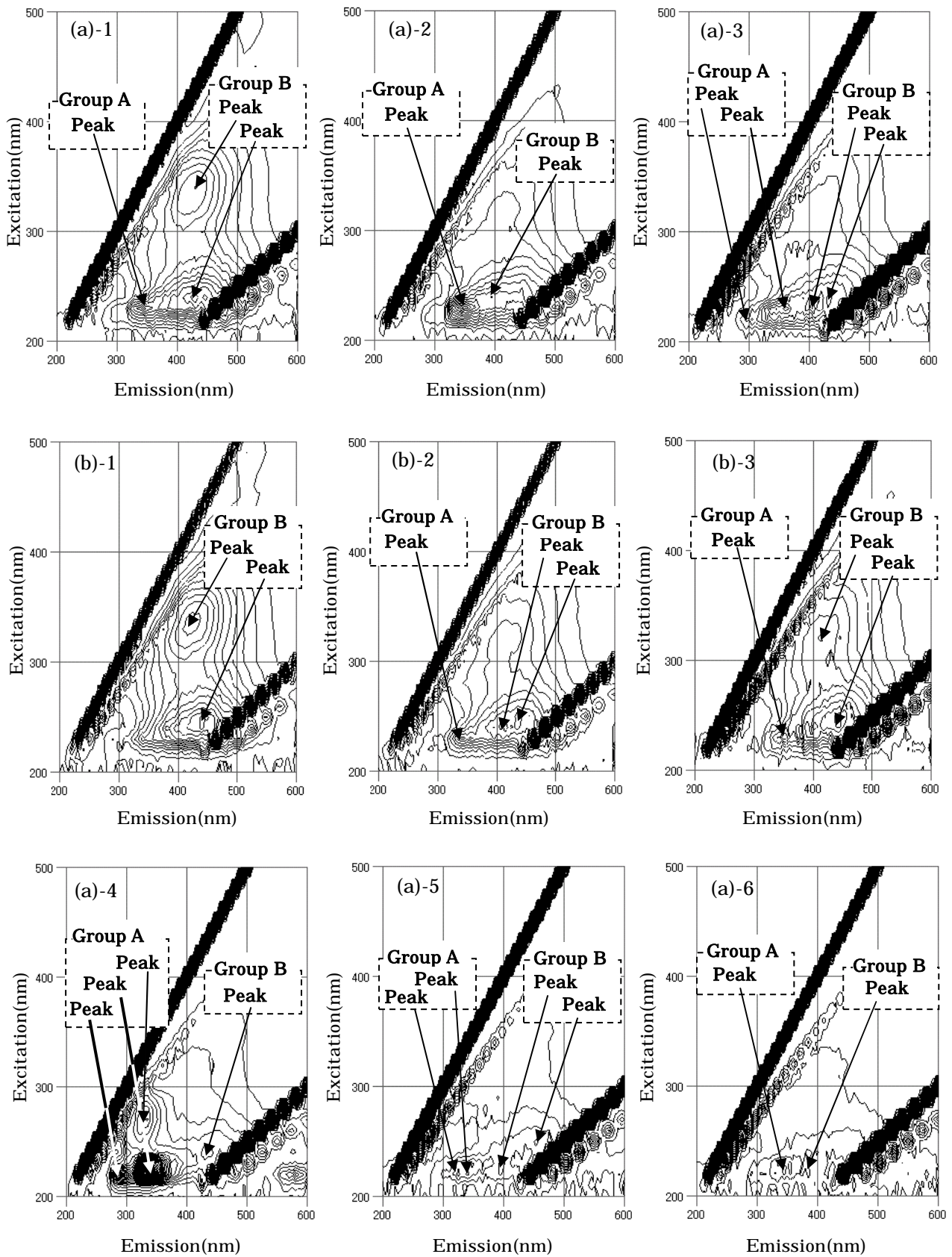


Fig.3.1 Characteristics of fluorescence spectra of sample St.01(1), St.02(2), St.1(3), St.2(4), St.3(5), St.4(6) at 0day(a) and 100days(b) Contour intervals were 5QSU for (a)-1, (a)-2, (a)-4, (b)-1, (b)-2 and 3QSU for (a)-3, (a)-5, (a)-6, (b)-3

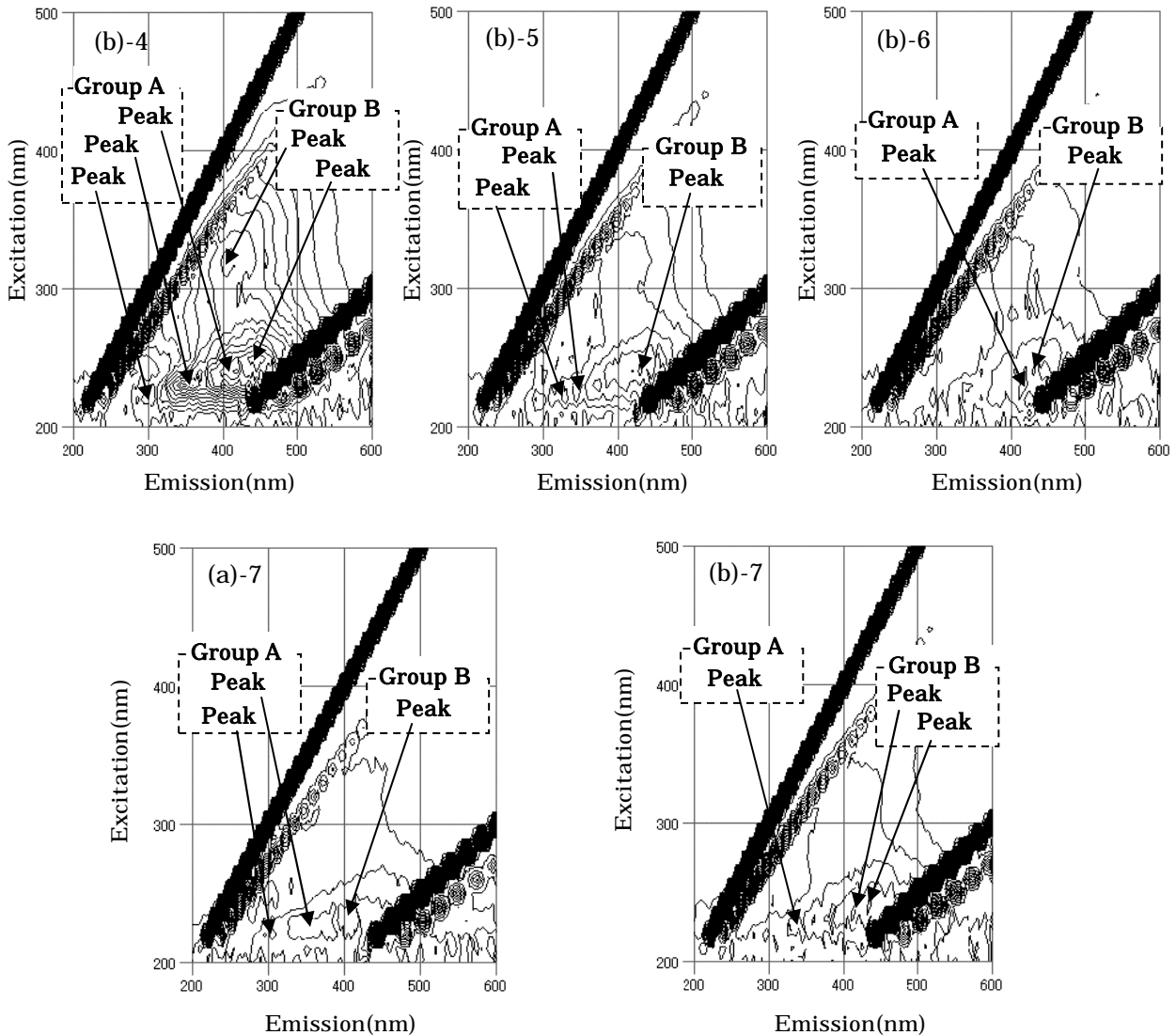


Fig.3.2 Characteristics of fluorescence spectra of sample St.2(4), St.3(5), St.4(6), St.5(7) at 0day(a) and 100days(b)
Contour intervals were 3QSU

結論

本研究では、大阪湾の沿岸域から沖合にかけての表層水を対象として、生分解前後におけるCODとTOCを指標とした態別有機物量及び溶存態の蛍光特性について解析をした。その結果、沖合の方が生分解を受けにくい有機物の占める割合が高いこと等、地点間における有機物の分解特性の相違を把握するとともに、COD/TOCは生分解を受けることにより小さくなること、生分解後に残存する有機物である難分解性有機物は地点に係わらず大部分が溶存態であること、タンパク質様ピークを示

す溶存有機物は生分解を受けることで腐植物質様ピークを示す有機物へと変化すること等が示された。

謝辞

本研究を実施するにあたり、大阪湾広域臨海環境整備センターによる「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」の助成を受けました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) 今井章雄:難分解性溶存有機物 環境儀 ,(13), 4 - 5, 独立行政法人国立環境研究所発行, 茨城県 (2004)
- 2) 今井章雄:湖沼トレンドモニタリングでみる難分解性有機物の特性と動態. 地球環境研究センターニュース, 14(7), 11-14 (2003)
- 3) 日本規格協会:工場排水試験方法 JIS K 0102, 42-44, 日本規格協会発行, 東京 (1998)
- 4) 日本規格協会:工場排水試験方法 JIS K 0102, 57, 日本規格協会発行, 東京 (1998)
- 5) 長尾誠也:腐植物質(フミン物質). 日本分析化学会北海道支部編, 水の分析, 376-378, (株)化学同人, 京都 (2005)
- 6) 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, 24(10), 686 - 692 (2001)
- 7) Mopper, K. and Schultz, C.A.: Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Marine Chemistry*, 41, 229-238 (1993)

Abstract

In recent years, the 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. As the cause of this problem, the existence of the refractory organic matter has been pointed out.

Surface water samples in Osaka Bay were studied on COD, total organic carbon (TOC) and fluorescent property, before and after biodegradation by a 100-day incubation.

It was shown that the refractory organic matter existed almost as dissolved organics, COD/TOC was differenced between points, and fluorescent property was changed by biodegradation.