

## [ノート]

# 加古川流域陸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

仲川 直子<sup>1</sup> 吉田 光方子<sup>1</sup> 金澤 良昭<sup>1</sup> 前川 真徳<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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)

## Characteristics of Refractory Organic Matters in Surface Water at the Sea of Harima in Comparison with Organic Matters from the Kako River Watershed

Naoko NAKAGAWA<sup>1</sup>, Mihoko YOSHIDA<sup>1</sup>,  
Yoshiaki KANAZAWA<sup>1</sup> and Masanori MAEKAWA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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の改善が進まない状況にあり、その原因の一つとして難分解性有機物の存在が懸念されている。

そこで、これまで行ってきた大阪湾における難分解性有機物の特性評価に加え、播磨灘における難分解性有機物の特性を流入する陸域起源有機物との比較において評価するため、播磨灘海域の海面表層水中有機物及び難分解性有機物、さらには、加古川流域の陸域起源有機物を対象として、COD、全有機炭素 (TOC) 及び紫外線吸光度の測定を行うとともに、ゲルクロマトグラフィーを実施し、有機物の構造特性、分子サイズ特性を比較検討した。

### 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、産業排水や生活排水の負荷による水質汚濁が進行していった。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、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改善がみられるようになった。

しかし、瀬戸内海では、未だ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<sup>1)</sup>の実態解明を目的に、これまで行ってきた大阪湾における難分解性有機物の特性評価<sup>1)2)</sup>に

加え、播磨灘海域を対象とした難分解性有機物の特性を把握するために、播磨灘海域の表層水について生分解試験を行い、生分解前後における有機物量や分子サイズ特性の変化について解析するとともに、加古川流域の陸域起源有機物の特性との比較を行うことにより、難分解性有機物の生成メカニズムの解明に繋がる知見を得た。

### 方法

#### 1. 試料採取及び試料調製方法

2011 年夏季に Fig.1 に示す播磨灘海域 5 地点 (S1 ~ S5) の海面表層水を採取するとともに、加古川水系 4 地点 (R1 ~ R4) の河川表層水、ダム湖 (Q2) 及びため池 (Q3) の表層水、水田 (Q1) が

らの放流水, 下水処理場(P1)及び2工場(P2, P3)の排水を採取した。採取した試料は, 保冷した状態で実験室に持ち帰り, 未処理の生試料とガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)によりろ過し, 得られたろ過試料とに分けた。

また, 海面表層水である5地点(S1~S5)の生試料については, 暗所,  $20 \pm 1$  の条件下で通気性を保ち毎分100回転の振とう状態で, 100日間の生分解試験を行った。この生分解試験後の試料は, 採取直後と同様にろ過し, 生試料とろ過試料に分けた。

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<sup>3)4)</sup>に従い, 難分解性有機物とみなし, ろ過試料中に残存する有機物を難分解性溶存有機物とみなした。

## 2. 態別有機物濃度の分析

1において採取及び調製した生試料及びろ過試料について, 化学的酸素要求量COD及び全有機炭素濃度TOCを分析した。

ただし, CODについては, JIS K0102 17<sup>5)</sup>に定める100過マンガン酸カリウムによる酸素消費量により求め, TOCについては, 島津製全有機体炭素計TOC-5000Aを用いたJIS K0102 22.2<sup>6)</sup>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は溶存態とし, 生試料から得られた結果から溶存態を差し引いた値を懸濁態とした。

## 3. 紫外線吸光度(UV260)の分析

芳香族化合物や不飽和二重結合を持つ化合物が紫外外部波長250~280nmに大きな吸収を示す<sup>7)</sup>ことから, 日立製分光光度計U-2001により, 光路長5cmの石英セルを用いて, 1において採取及び調製したろ過試料の紫外外部波長260nmにおける吸光度(UV260)について測定した。

ただし, 単位はセル長当たりのミリ吸光度とし, mABS/cmで表現した。

## 4. ゲルクロマトグラフィー

1において採取及び調製したろ過試料の内P3を除くろ過試料についてロータリーエバポレーターを用いて5倍濃縮になるように減圧濃縮を行った。得られた濃縮試料とP3のろ過試料はシリンジフィルター(Whatman GD/X)でろ過処理をし, ゲル

クロマトグラフィー測定用試料とした。

ゲルろ過は, 内径2.5cmのカラムを用いて, 担体としてSephadex G-15を90cmの高さになるように充填し, 亀井らの報告<sup>8)9)</sup>に準拠した方法で実施した。

なお, ゲルクロマトグラフィー測定用試料の添加量は5mLとし, 溶離液は蒸留水を用いて, 自然流下速度で溶出させ, 得られた溶出液を5mLごとに試験管に分取した。分取した溶出液については, それぞれ溶存態有機炭素濃度DOCを測定し, ゲルクロマトグラムを作成した。

ただし, DOCについては, 2に示すTOCと同様の方法により求めた。

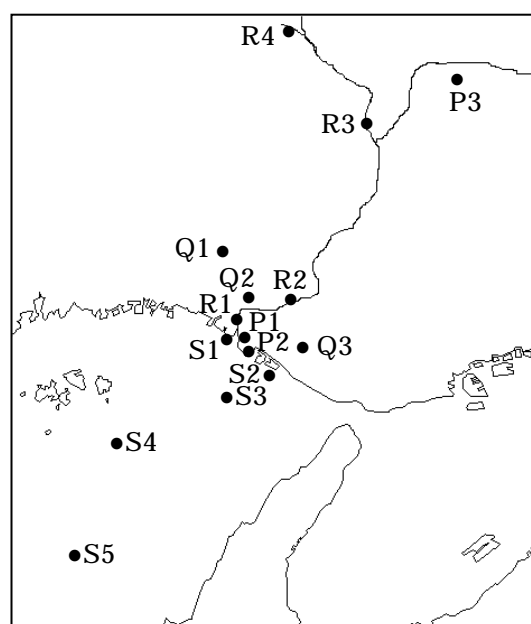


Fig.1 Location of sampling sites

## 結果および考察

### 1. COD及びTOCを指標とした態別有機物量

陸域地点採取試料, 海域地点の生分解前試料(0d)及び100日生分解後試料(100d)のCOD及びTOCの結果を溶存態と懸濁態に区分して, Fig.2に, TOCに対するCODの割合をFig.3に示すとともに, 海域5地点における生分解試験前の0日目の有機物濃度に対する100日生分解試験後の有機物濃度の割合をCOD及びTOC別にTable 1に示す。

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

Fig.2より, ダム湖(Q2)を除く陸域試料に比

べて、生分解前の海域試料 S1(0d) ~ S5(0d)は、懸濁態の占める割合が高いことが分かった。一方、100 日生分解後の海域試料 S1(100d) ~ S5(100d)は溶存態の占める割合が高く、いずれも 80%以上が溶存態であることが分かった。そのため、海面表層水中には、生分解を受けやすい懸濁態の有機物が存在していると考えられ、比較的生分解を受けやすいと考えられる植物プランクトンが懸濁態有機物として多く含まれていたと推察された。

また、この 100 日間の生分解後に残存する有機物である難分解性有機物の 80%以上が溶存態であるという結果は大阪湾における難分解性有機物の特性<sup>1)</sup>と一致した。

次に、Fig.3 より、COD/TOC の値を比較すると、ため池(Q3)において最も高い値を示し、次いで、ダム湖(Q2)、下水処理場(P1)、河口域(R1)、工場(P2)が高く、海域試料 S1(0d) ~ S5(0d)はいずれも陸域試料より低い値となった。そのため、海面表層水は陸水に比べ、酸化を受け COD 値として評価される有機物の全有機物に占める存比率が低いことが示された。また、100 日生分解後の海域試料 S1(100d) ~ S5(100d)では、いずれも生分解前の海域試料 S1(0d) ~ S5(0d)に比べて COD/TOC の値が低くなっており、生分解前の有機物に比べて生分解後に残存する難分解性有機物は、酸化を受け COD 値として評価される有機物の含まれる割合が小さいことが分かった。

さらに、Table 1 に示される 100 日生分解後に残存する有機物の割合を TOC, COD 別に見ると、COD を指標とした場合の方が TOC を指標とした場合に比べて低い値となった。これらのことより、有機物量を COD 値で評価した場合、有機物量を TOC 値で評価した場合に比べて生分解を受けて減少する有機物の割合を大きく表してしまうことが示唆された。

一方、TOC を指標とした場合のみで 100 日生分解後の残存率をみると、いずれの地点においても残存率は 50%以上であることが分かった。そのため、播磨灘海域では、海面表層水中の有機物は炭

Table 1 Ratio of COD and TOC after a 100 - day incubation to COD and TOC before incubation

Sample No.	S1	S2	S3	S4	S5
TOC (100d)/TOC(0d)	0.55	0.62	0.64	0.58	0.76
COD (100d)/COD(0d)	0.44	0.48	0.56	0.35	0.48

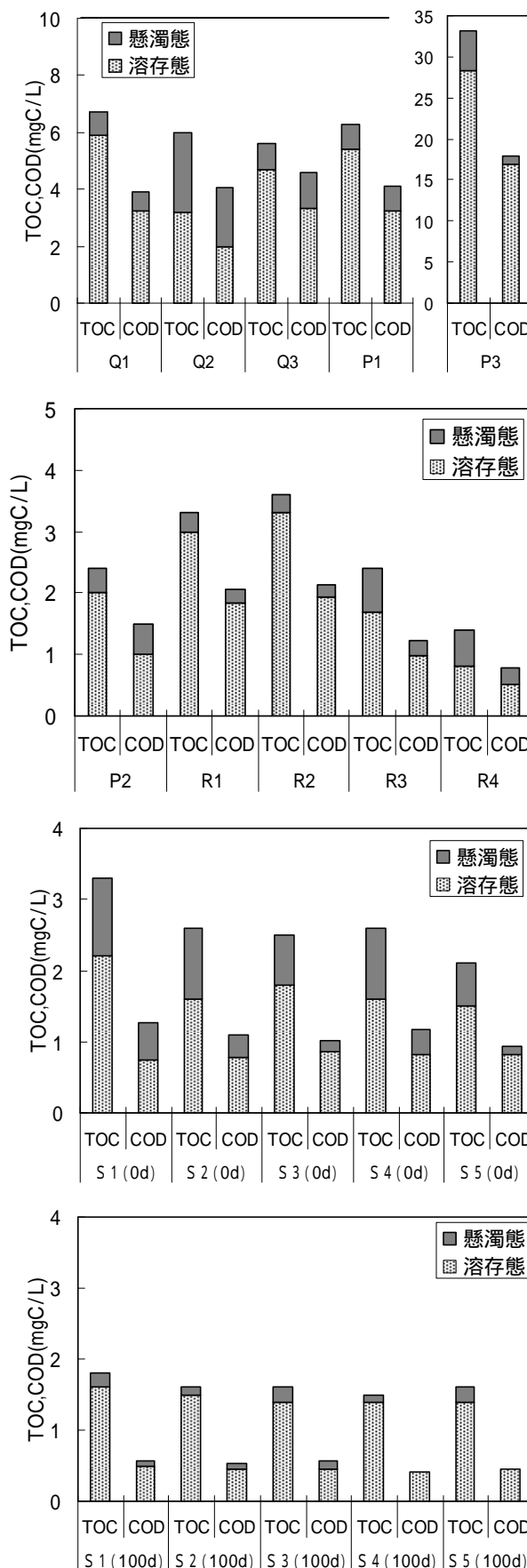


Fig.2 Suspended and Dissolved COD and TOC

素換算で50%以上が難分解性有機物であることが示され、100日生分解試験後に残存する難分解性有機物の割合が炭素換算で50%以上であった大阪湾<sup>1)</sup>と同様の結果が得られた。

次に、これらのTOCにおける残存率を地点毎に比較すると、Fig.2に示される生分解前の海域試料S1(0d)～S5(0d)におけるTOC値から、TOC値が低い地点ほど残存率は高くなるのが分かり、播磨灘海域では、有機物濃度の低い地点ほど有機物中に含まれる難分解性有機物の割合が高くなる傾向が認められた。

## 2. 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

陸域地点のろ過試料、海域地点の生分解前のろ過試料(0d)及び100日生分解後のろ過試料(100d)におけるDOC、UV260及びUV260/DOCをTable 2に示す。

Table 2より、河川R1～R4におけるUV260/DOCは、22～25(mABS/cm/(mg/L))という結果になり、UV260/DOCの値が20～30(mABS/cm/(mg/L))の範囲に入る河川の割合が高いという報告<sup>10)</sup>と一致した。また、最も上流に位置するR4と水田(Q1)においてUV260/DOCは高い値を示しており、土壤腐植物質を多く含む森林流出水のUV260/DOCが30(mABS/cm/(mg/L))前後と高くなるという知見<sup>10)</sup>から、河川上流域において森林等から流出する土壤腐植物質が多く含まれていることと水田に土壤腐植物質由来の有機物が多く含まれていることが伺えた。

さらに、工場(P2)の試料は、他の陸域試料よりUV260/DOCの値が低く、海域試料S1(0d)～S5(0d)の試料と同程度となっていたが、これは、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<sup>10)</sup>があることから、陸域からの影響より海水中に含まれる植物プランクトンの影響が大きかったためと考えられた。

次に、生分解前の海域試料S1(0d)～S5(0d)のと100日生分解後の海域試料S1(100d)～S5(100d)を比較すると、比較的DOCの値が高いS1は、生分解を受けることによりUV260/DOCの値が高くなったが、その他の地点では逆にUV260/DOCの値が低くなるのが分かった。このことより、DOC値の高い沿岸域では、芳香族や不飽和二重結合等の官能基を持っていない溶存有機物で比較的分解を受けや

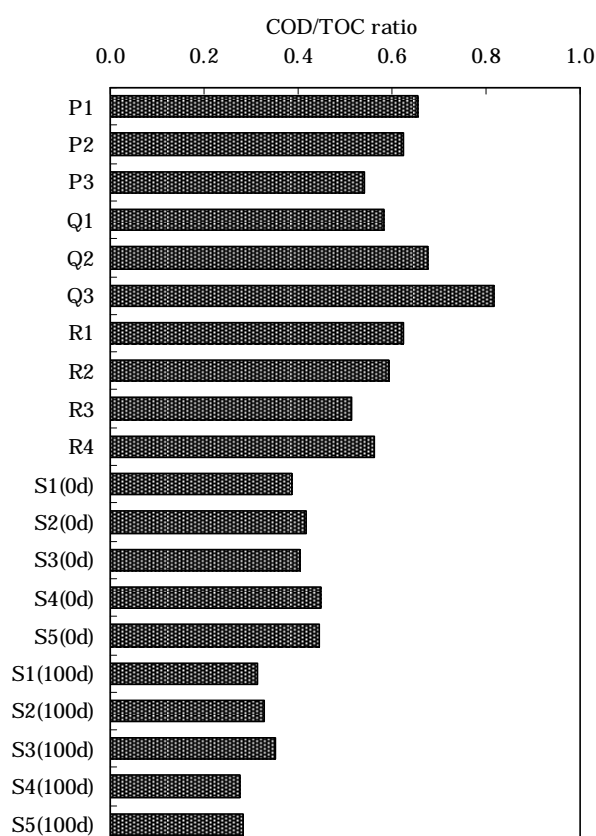


Fig.3 COD ratio for TOC

Table 2 DOC, UV absorbance at 260nm and ratio of UV absorbance at 260nm to DOC

Sample No	DOC (mg/L)	UV260 (mABS/cm)	UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))
P1	5.4	104	19.3
P2	2.0	32	16.2
P3	28.3	606	21.4
Q1	5.9	153	25.9
Q2	3.2	56	17.6
Q3	4.7	98	20.8
R1	3.0	66	22.1
R2	3.3	76	22.9
R3	1.7	37	21.9
R4	0.8	20	25.0
S1(0d)	2.2	39	17.8
S2(0d)	1.6	24	14.8
S3(0d)	1.8	27	14.9
S4(0d)	1.6	28	17.4
S5(0d)	1.5	28	18.4
S1(100d)	1.6	29	18.1
S2(100d)	1.5	18	12.3
S3(100d)	1.4	20	14.4
S4(100d)	1.4	18	13.1
S5(100d)	1.4	17	12.4

すい有機物が多く存在するが、他の地点では、溶存有機物中に含まれる芳香族や不飽和二重結合等の官能基の部分の方が生分解を受けやすいことが推察された。

### 3. 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

陸域地点のろ過試料、海域地点の生分解前のろ過試料(0d)及び100日生分解後のろ過試料(100d)を用いて実施したゲルクロマトグラフィーにより得られたゲルクロマトグラムをFig.4に示す。

なお、本研究に使用したSephadex G-15は分画可能範囲が分子量1,500以下である<sup>11)</sup>ため、分子量20,000,000のBlue Dextranの溶出位置であったFraction No.34をみかけの分子量1500以上の位置とし、分子量1,355のVitamin B12の溶出位置であったFraction No.55をみかけの分子量1,355とした。

Fig.4より、みかけの分子量1500以上の高分子量域に最大値を示すピークが認められたのは水田(Q1)、河川上流側(R3, R4)であり、これらはTable 2においてUV260/DOCの値も高かったことから、河川上流域と水田には土壤腐植物質を多く含んでいるために高分子量域に最大値を示すピークが現れたと考えられた。また、河口域に位置するR1を除いた陸域試料は、その大部分がみかけの分子量1355以上の範囲にピークが現れており、陸域起源の溶存有機物は低分子量域にはほとんど分布しないことが分かった。さらに、河川R1~R4を比較すると、上流から下流にいくに従い、ピークの位置が高分子量側から低分子量側へと変化することが分かった。このことから、河川水に含まれる溶存有機物は上流から下流に向かって、分子量が小さくなっていくことが示唆された。

一方、海域試料S1(0d)~S5(0d)では、みかけの分子量1500以上の高分子量域に小さなピークが認められたものの、最大を示すピークはみかけの分子量1355~1500の間とみかけの分子量1355以下の低分子量域であったため、高分子量域に分布する陸域起源の溶存有機物は海面表層水中にはほとんど存在しないことが分かった。また、みかけの分子量1355~1500の間に示されるピークの位置はダム湖(Q2)とため池(Q3)において示されるピークの位置と類似していたため、海水、淡水にかかわらず閉鎖性水域では、この位置にピークを示す溶存有機物が存在すると推察された。

次に、生分解前の海域試料S1(0d)~S5(0d)と100日生分解後の海域試料S1(100d)~S5(100d)を比較すると、みかけの分子量1355以上の位置に認められるピークは100日生分解後に大きな減少は認められず、みかけの分子量1355以下の低分子量域の位置に認められるピークは100日生分解後に大きく減少することが分かった。一方、大阪湾海面表層水では、100日間の生分解による低分子量域のピークの減少がほとんど認められず<sup>2)</sup>、植物プランクトン由来の溶存有機物では、低分子量域のピークが100日生分解後に減少していた<sup>12)</sup>ことから、播磨灘海域において低分子量域に分布する溶存有機物は植物プランクトン由来の有機物である可能性が高いと考えられた。

さらに、100日生分解後の海域試料S1(100d)~S5(100d)に共通して認められるピークの位置は、みかけの分子量1355~1500の間と低分子量域であり、これは大阪湾における難分解性溶存有機物が示すピークの位置<sup>2)</sup>と一致していたため、海域に係わらず、海面表層水中に存在する難分解性溶存有機物はみかけの分子量1355~1500の間と低分子量域に分布すると考えられた。

## 結 論

本研究では、播磨灘の海面表層水中難分解性有機物の特性を把握するため、生分解特性、構造特性及び分子サイズ特性について、加古川流域の陸域起源有機物との比較をしながら解析を行い、さらに、大阪湾における難分解性有機物の特性との相違について検討した。

その結果、播磨灘海域における難分解性有機物の特性の一部が大阪湾海域における難分解性有機物の特性と一致していることが認められた他、陸域起源有機物と海域中有機物では多くの点で特性が異なること等が示された。本研究からは、陸域起源有機物を与える海域有機物への影響を明確に示すことができなかったが、今後は、陸域起源有機物が海域中で生分解を受ける過程についての分析を加え、陸域起源有機物が海域中難分解性有機物の生成に及ぼす影響についてさらに検討していくこととする。

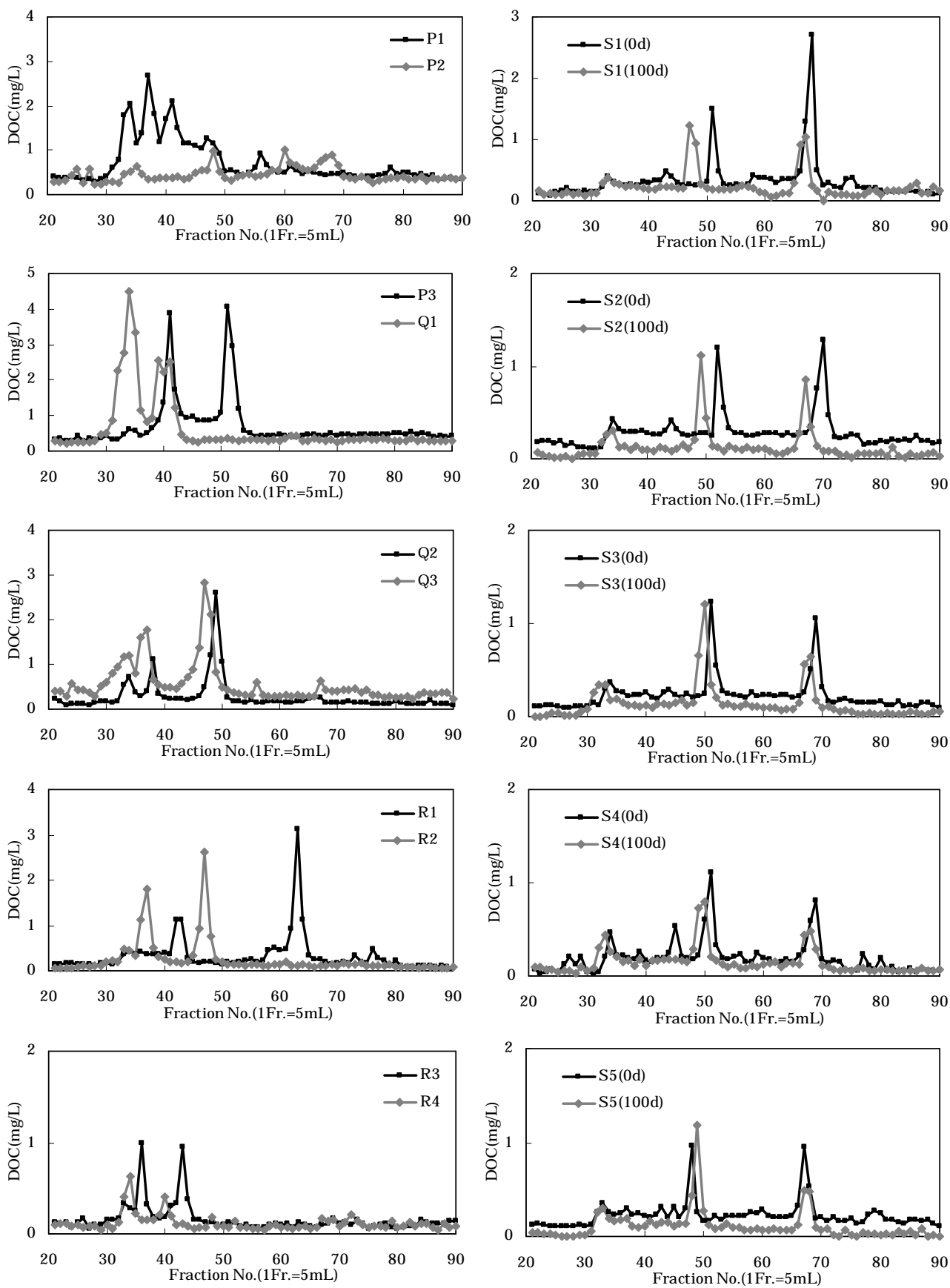


Fig.4 Gel chromatograms with Sephadex G-15

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、試料採取にご協力を頂きました関係機関、関係者の皆様に厚くお礼申し上げます。

また、本研究は大阪湾広域臨海環境整備センターによる「大阪湾圏域の海域環境再生・創造に関する研究助成制度」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) 仲川直子, 金澤良昭, 梅本諭, 上村育代: 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. 兵庫県環境研究センター紀要, 1, 25-30(2010)
- 2) 仲川直子, 金澤良昭, 梅本諭, 上村育代: 陸域溶存有機物との比較における大阪湾域難分解性溶存有機物の構造特性及び分子量分布特性について. 兵庫県環境研究センター紀要, 1, 31-36(2010)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 矢部禎昭: COD 及び排出量の測定技術. 用水と廃水, 22(10), 11-19(1980)
- 8) 亀井翼, 丹保憲仁: 水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー. 水道協会雑誌, (519), 24-41(1977)
- 9) 丹保憲仁, 亀井翼: マトリックスによる都市水代謝の水質評価. 水道協会雑誌(502), 2-24(1976)
- 10) 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 井上隆信, 小澤秀明: 湖水溶存有機物の紫外線吸光度:DOC 比の特性とそれの水質管理への利用. 水環境学会誌, 20(6), 397-403(1997)
- 11) Sephadex: gel filtration in theory and practice, Pharmacia Fine Chemicals, 8
- 12) 仲川直子, 金澤良昭, 宮原一隆, 上村育代, 梅本諭: 珪藻類を対象とした植物プランクトン由来の難分解性溶存有機物に関する特性評価. 兵庫

県環境研究センター紀要, 2, 1-7(2011)

## Abstract

The existence of the refractory organic matters (ROM) have been pointed out as reason that the Seto Inland Sea has the problem that the chemical oxygen demand (COD) values have remained at the same level.

In comparison with the organic matters from the Kako River watershed, the ROM in surface water at the Sea of Harima were examined by total organic carbon, COD, UV absorbance, and analysis of molecular weight by gel chromatography.

These results suggested that COD was not suitable as the index for evaluation of the ROM, and the ROM in sea area had the same molecular weights.