

助成研究テーマ： 琵琶湖・淀川流域の流下に伴う難分解性有機窒素成分の変化に関する研究

大阪府立環境農林水産総合研究所

相子 伸之

中嶋 昌紀

小西 弘和

矢吹 芳教

滋賀県琵琶湖環境科学研究センター

早川 和秀

1. はじめに

琵琶湖では、総量規制や下水道整備などにより流域からの流入負荷量が減少し、改善されてきた。しかしながら、全窒素濃度は環境基準である 0.2 mg/L を上回ったまま横ばい状態が続いている。

著者らは、これまでに大阪湾における物質循環、特に栄養塩の循環を明らかにし、大阪湾で検出される全窒素の一部は微生物に分解されにくい難分解性有機窒素であり、多いところでは全窒素の 5 割程度を占めることを明らかにした。琵琶湖においても、窒素が残存する理由として大阪湾と同様に難分解性有機窒素が含まれていることが考えられた。

そこで本研究は、琵琶湖から淀川を経て大阪湾に流入する水に含まれる難分解性窒素濃度と、その季節変化を検証することを目的とした。

2. 方法

琵琶湖の南湖中央、瀬田川の唐橋、および淀川の枚方大橋と伝法大橋から、5月、7月、8月、10月、12月、2月の1回/2月の頻度で水を採取した。採取した試料は、水質分析を行うとともに、生分解性試験に供した。生分解性試験では、琵琶湖および淀川から大阪湾に流入した際の難分解性成分の組成を調べるために試料を調製した。すなわち、1000 mL 容量の褐色メジウムビンに採取した試料 720 mL と植種水として大阪湾の湾中央部の海水を 80 mL 加え、さらに人工海水のもと（マリンアート）で塩分を調整した。調製した試料に通気性のシリコ栓でフタをして、20°Cの温度条件で 60rpm で攪拌し、好氣的に 100 日間培養した。

琵琶湖と河川から採取した試料、およびそれらを 100 日生分解した試料を、グラスファイバーフィルター（GF/F）で懸濁物質とろ液にろ別した。懸濁物質をろ別したフィルターは錫カップで包み、元素分析計（FlashEA1112、Thermo 社製）を用いて懸濁態窒素（PON）を分析した。ろ液は、オートアナライザー（SWAAT、BLTEC 社製）で各態窒素濃度（溶存態窒素（TDN）、アンモニア態窒素（NH₄-N）、亜硝酸態窒素（NO₂-N）、硝酸態窒素濃度（NO₃-N））を測定した。また、100 日生分解後のろ液の 3 次元励起蛍光スペクトルを 3 次元蛍光分光光度計（F-4500、日立ハイテクノロジー社製）により分析した。3 次元励起蛍光スペクトルの測定で得られた数値は、10mg/L のキニーネ溶液の分析結果から、次式（1）を用いて QSU

値を算出した。また、それぞれのピークに起因する物質¹⁾は表1に示した。

$$\text{QSU} = (\text{ピークの蛍光強度}) / (\text{キニーネ水溶液の励起 345nm/蛍光 450nm の蛍光強度}) \dots (1)$$

表1. 励起/蛍光波長と起因すると推定される物質の関係

対象ピーク	波長: nm(励起/蛍光)	物質
Peak1	230/300	タンパク質様
Peak2	230/340	タンパク質様
Peak3	230/424	フルボ酸様、フミン酸様
Peak4	280/340	タンパク質様
Peak5	320/424	フルボ酸様、フミン酸様
Peak6	345/434	フルボ酸様、フミン酸様

3. 結果

3.1 100 日分解後の窒素濃度組成

5月、7月および8月に採取した水の100日間生分解後の試料中の窒素濃度組成を図1に示す。5月、7月、および8月の試料では、全窒素濃度(PON+DON+DIN)は、琵琶湖南湖、唐橋、枚方大橋の流下方向に高まり、伝法大橋では枚方大橋と同程度であった。一方、これら4地点の100日間生分解後のいずれの試料中にもPONとDONが含まれていた。すなわち、すべての試料中に難分解性有機窒素(PON+DON)が含まれることが示された。また、これらの難分解性窒素濃度は流下方向に若干の増加傾向が見られるものの、全窒素の増加量よりも小さく、全窒素に占める難分解性有機窒素の割合は、全窒素濃度が低濃度の琵琶湖南湖および唐橋で高くなった。

3.2 3次元蛍光スペクトル

5月、7月および8月に採取した水の100日間生分解後の試料中の蛍光強度を図2に示す。100日間生分解後の試料中のpeak 1~6の蛍光強度は下流で高かった。また、同じ試料内では、peak 1~3で高く、peak 4~6で低かった。

図1で先述した、琵琶湖南湖、唐橋、枚方大橋、および伝法大橋の4地点から5月、7月、および8月に採取した延べ12地点の試料について、100日間生分解後のDONとpeak1~6それぞれのQSUの関係を図3に示す。peak 1(タンパク質様)、peak 2(タンパク質様、およびpeak 3(フルボ酸様、フミン酸様)では、決定係数(R²)はそれぞれ0.0188、0.1777、および0.0537となり、相関は低くかった。一方、peak 4(タンパク質様)、peak 5(フルボ酸様、フミン酸様)、およびpeak 6(フルボ酸様、フミン酸様)では、決定係数それぞれ0.4549、0.4522、および0.4935となり、有意水準p<0.02で相関がみられ、難分解性有機窒素がこれらのピークに起因する物質に含まれることが推察された。

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 による水中様存有機物の特性解析, 水環境学会誌, Vol. 24, No. 10, pp. 686-692, 2001

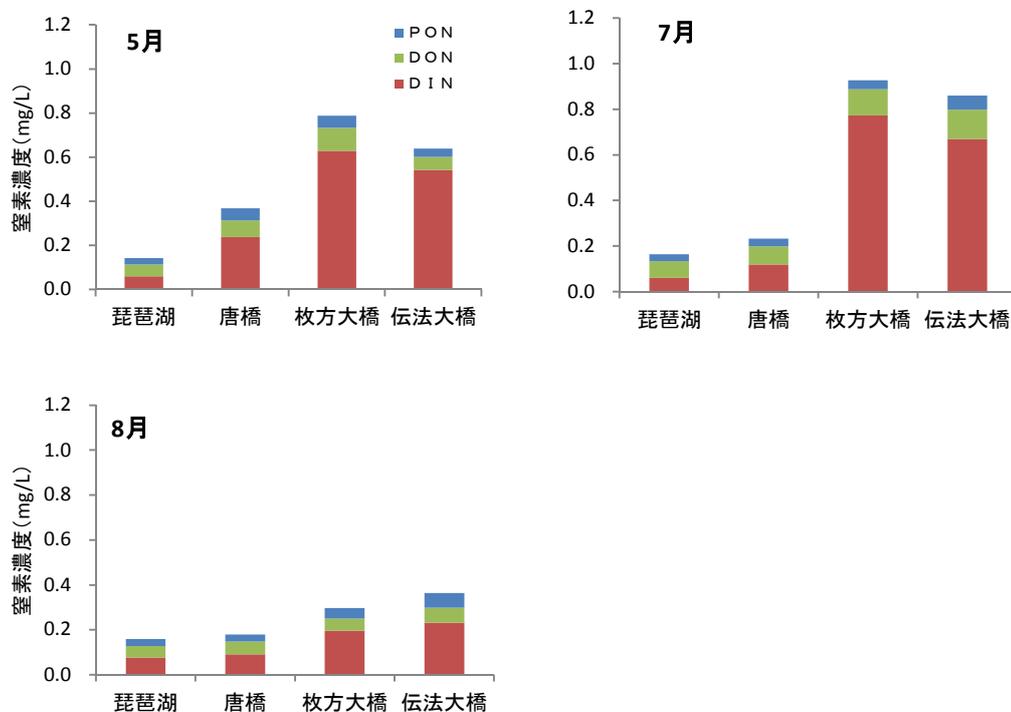


図1. 100日生分解後の窒素濃度組成

DINは $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、および $\text{NO}_3\text{-N}$ の和を、DONはTDNとDINの差をそれぞれ示している。また、PON、DON、およびDINの和は全窒素濃度を示している。

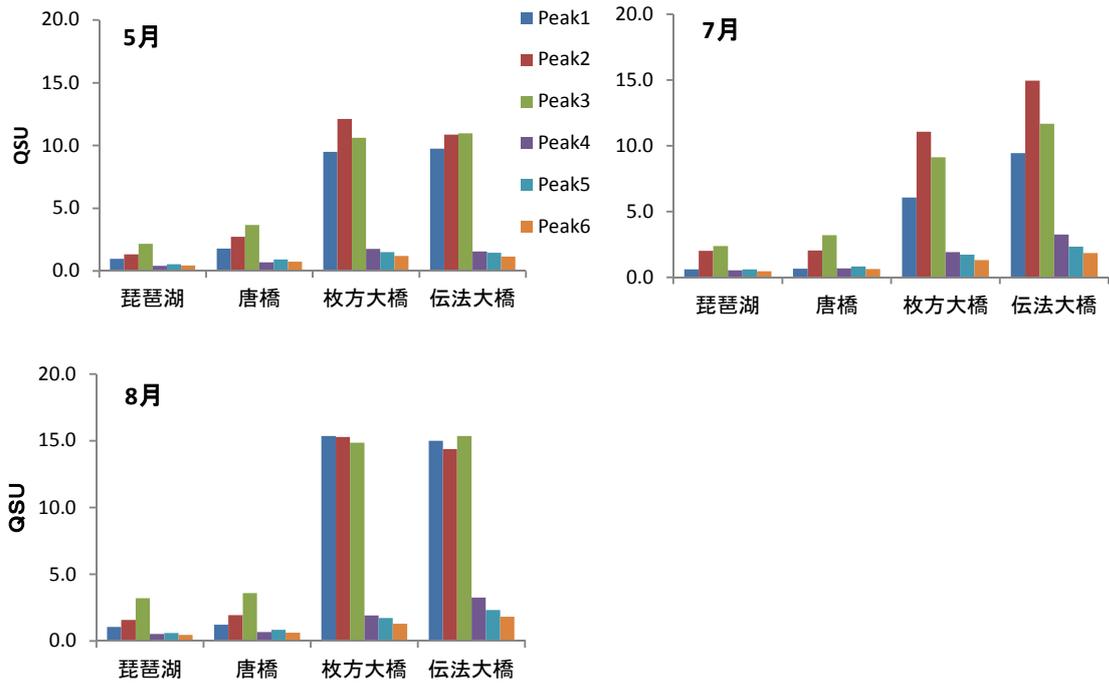


図 2. 100 日分解後の蛍光強度

Peak1~6 の励起/蛍光波長および起因する物質については、先述の表 1 に示した。

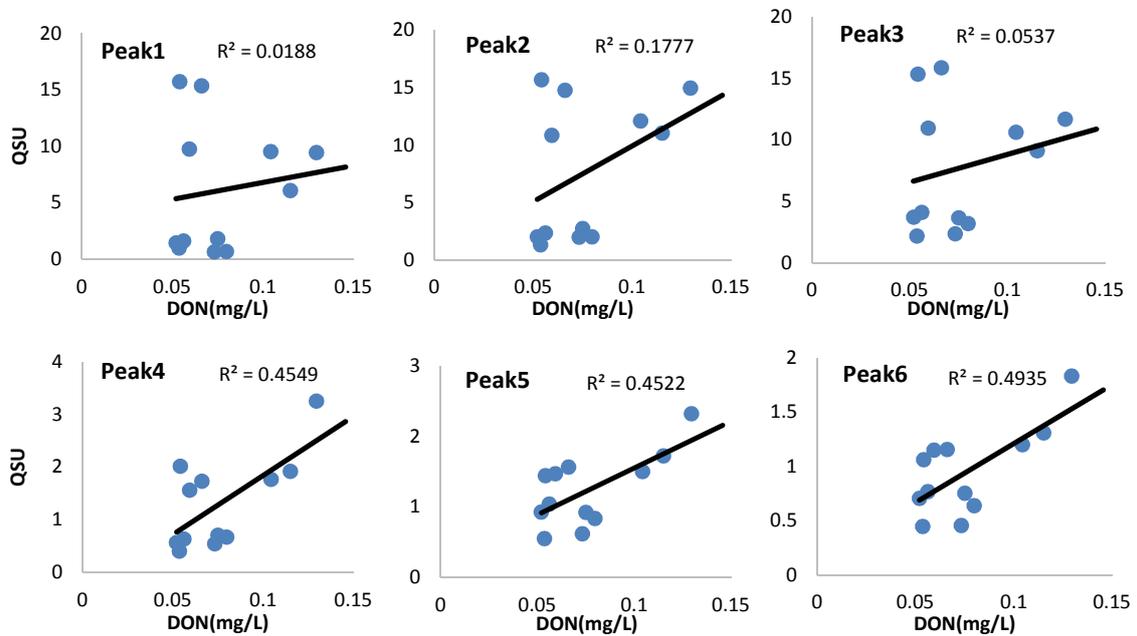


図 3. 100 日分解後の DON と蛍光強度の関係

Peak1~6 の励起/蛍光波長および起因する物質については、先述の表 1 に示した。

図中の数値は、直線回帰式の決定係数 (=相関係数 R^2) を示す。