

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

大阪湾では、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、昔に比べて水質が改善されてきた。近年、生活史が大阪湾で完結する底生魚介類の漁獲量が減少しており、湾口・湾央の一部の海域ではむしろ低栄養状態となっているのではないかと懸念されている。

著者らは、これまでに琵琶湖南湖～淀川～大阪湾にかけて微生物に利用されにくい難分解性有機窒素（当該窒素の性質からより適した表記として、以下「難利用性有機窒素」とする）の研究を行ってきた。この研究では、海水同様の塩分を含み、海水中の微生物を植種した試料を用いて生分解性試験を行った。その結果、琵琶湖南湖あるいは大阪湾湾央・湾口の試料では難利用性有機窒素の割合が5割程度含まれていることが明らかになった。

そこで、本研究では難利用性有機窒素の挙動解明を目指すとともに、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で、平成 26 年 5 月から平成 27 年 6 月まで 2 ヶ月に 1 度の頻度で水を採取した。さらに、平成 26 年 8 月と 12 月には、淀川の支流である宇治川、木津川、および桂川の下流からも水を採取した。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利用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 に人工海水のもと



図 1. 採水地点

(マリンアート)を加えて塩分を調整し、植種水として大阪湾湾口部(OS-3:図1)の海水を80 mL加えた。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日間生分解した試料を、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日間生分解後のろ液の3次元励起蛍光スペクトルを3次元蛍光分光光度計(Aqualog、堀場製作所社製)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。

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

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

ここで難利用性窒素の概念図を図2に示す。河川から採取した生分解前の試料中には、懸濁態有機窒素(PON)、溶存態有機窒素(DON)、および溶存無機態窒素(DIN:アンモニア態窒素(NH₄-N)、亜硝酸態窒素(NO₂-N)、および硝酸態窒素(NO₃-N))が含まれている。このうちPONとDONは100日間生分解で一部はDINに無機化される。生分解後にDINとして検出された窒素は、一次生産で利用される窒素として「利用性窒素」とした。一方で、生分解後にPONあるいはDONとして残存した窒素は、難利用性懸濁態有機窒素(難利用性PON)あるいは難利用性溶存態有機窒素(難利用性DON)とした。

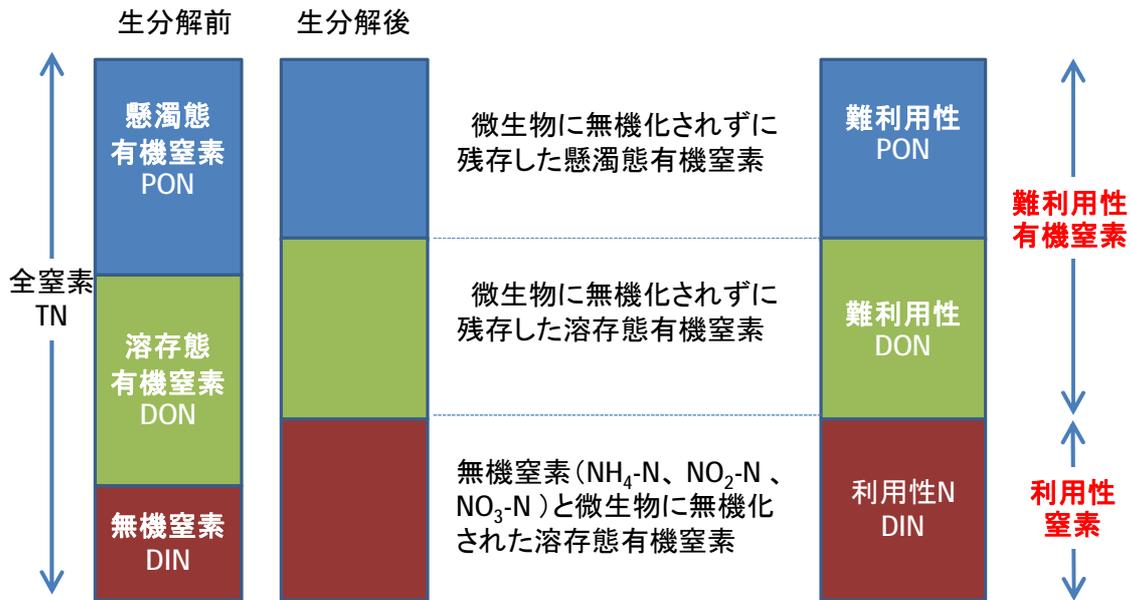


図 2. 難利用性有機窒素の概念図

3. 結果

3.1 生分解後の窒素濃度組成

生分解前あるいは生分解後の全窒素濃度 (PON+DON+DIN) は、若干の変動はあるものの概ね一致した (図 3)。また、年間を通じて全窒素濃度は、琵琶湖南湖と唐橋で低く、枚方大橋と伝法大橋で高く、流下に伴い増加する傾向であった。また、いずれの試料中にも難利用性有機窒素 (PON+DON) が含まれていた。難利用性有機窒素濃度は流下方向に若干の増加傾向が見られた (図 4)。しかしながら、難利用性有機窒素濃度の増加は全窒素濃度の増加よりも小さく、全窒素に占める難利用性有機窒素の割合は、全窒素濃度が低濃度の琵琶湖南湖と唐橋で高くなった (表 2)。また、枚方大橋の前で合流する 3 河川の難利用性有機窒素濃度は、2014 年 8 月では、桂川で宇治川あるいは木津川の 2 倍以上高かったが、2014 年 12 月では低くなり、一定の傾向は見られなかった (図 5)。一方で、この 3 河川で最も水量の多い宇治川と枚方大橋の難利用性窒素濃度が概ね一致したことから、淀川下流の難利用性窒素濃度には、宇治川からの流入負荷が大きく影響していることが推察された。

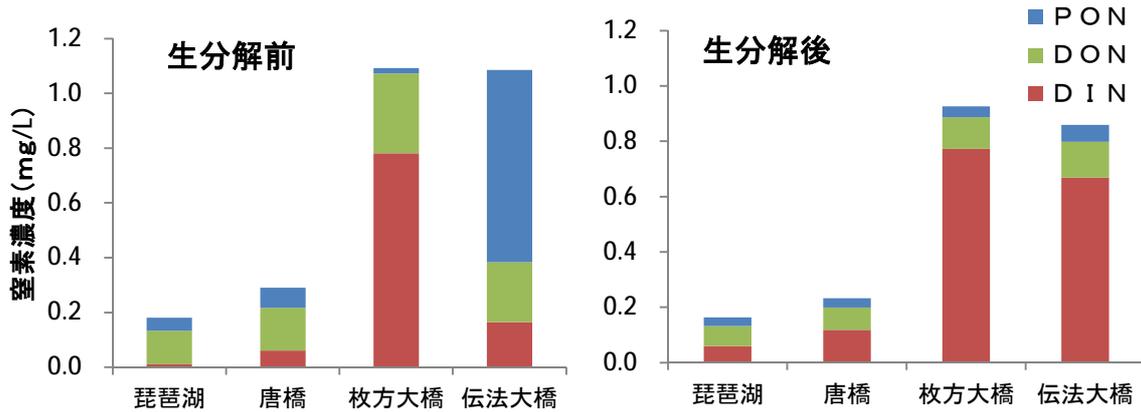


図 3. 生分解前あるいは生分解後の窒素濃度の測定例
(2014年7月に各地点より採取し、100日間生分解を実施)

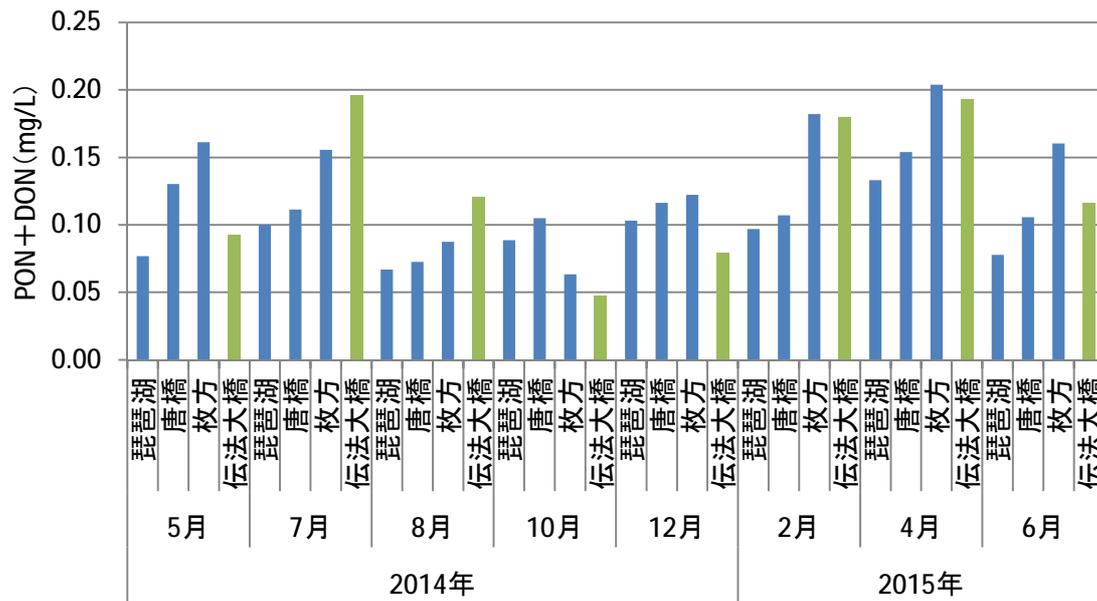


図 4. 流下に伴う難利用性有機窒素濃度の変化

表 2 難利用性有機窒素の割合 (%)

採水		琵琶湖	唐橋	枚方	伝法大橋
2014年	5月	53.3	33.0	18.8	13.3
	7月	60.2	45.8	15.4	20.8
	8月	44.1	41.8	28.7	31.9
	10月	56.3	37.3	6.6	5.3
	12月	37.6	30.1	8.9	4.3
2015年	2月	28.6	23.1	17.8	15.4
	4月	40.7	31.7	21.1	20.2
	6月	37.4	27.5	13.6	15.3
平均値		44.8	33.8	16.4	15.8

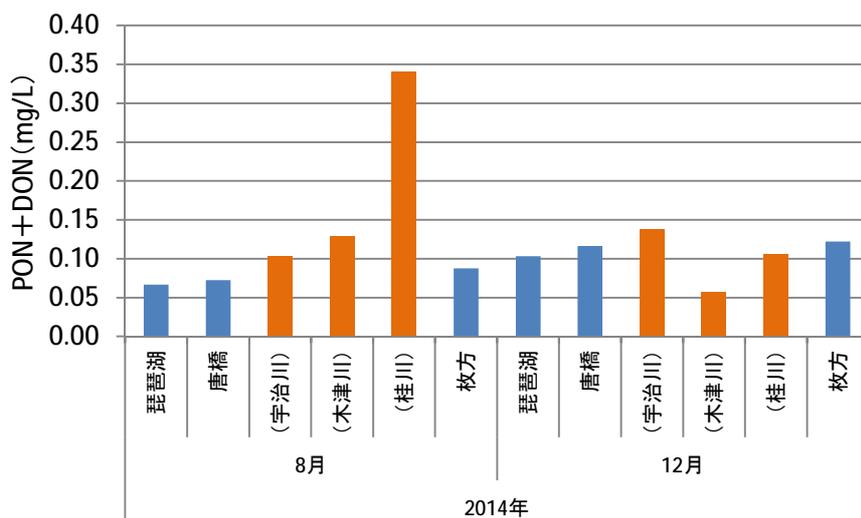


図 5 3河川合流前の難利用性有機窒素濃度

3.2 3次元蛍光スペクトル

100日間生分解後のろ過試料の3次元蛍光スペクトルは、採水地点で蛍光強度に差があるものの類似した形状を示し、試料中の蛍光強度は peak 2 と peak 3 付近で蛍光強度が高かった (図 6、7)。また、peak 1~6 のすべての蛍光強度は下流で高くなった (図 7)。peak 1~6 の蛍光強度の相関関係を表 3 に示す。peak 2 と peak 4、peak 3 と peak 5、peak 3 と peak 6、および peak 5 と peak 6 で相関係数が約 1 となった。すなわち、peak 2 と peak 4 の 2 つ、あるいは peak 3、peak 5 と peak 6 の 3 つの蛍光強度は同一の物質を示していると示唆された。

そこで、peak 1、peak 2、および peak 3 の蛍光強度と 100日間生分解後の溶存有機窒素濃度、すなわち難利用性溶存態有機窒素濃度との関係を図 8 に示す。peak 1 (タンパク質様) では、

相関係数 (**R**) は **0.6367** となり有意水準 **p<0.05** で正の相関がみられた (図 8)。一方で、**peak 2** (タンパク質様)、および **peak 3** (フルボ酸様、フミン酸様) は、**0.3345**、および **0.3611** と **peak1** と比べて相関係数は低いものの有意水準 **p<0.05** で正の相関がみられた。難利用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。

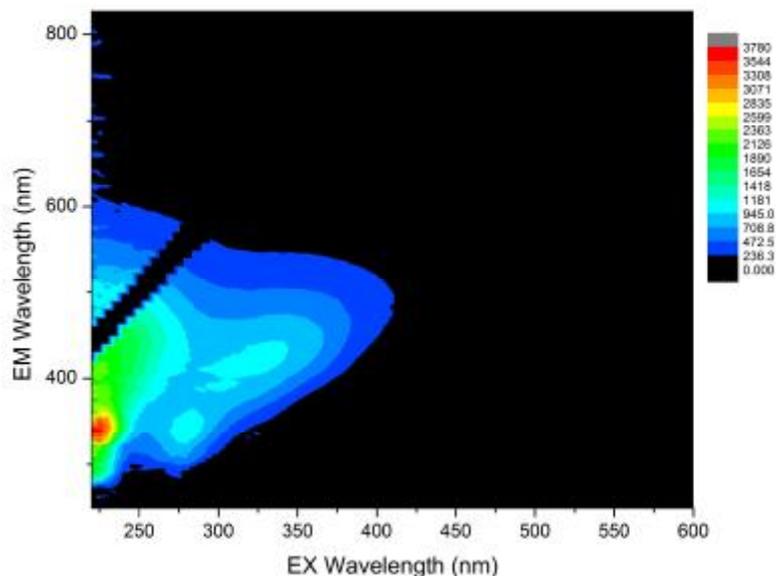


図 6 生分解後の 3 次元蛍光スペクトルの例
(2014 年 7 月枚方大橋)

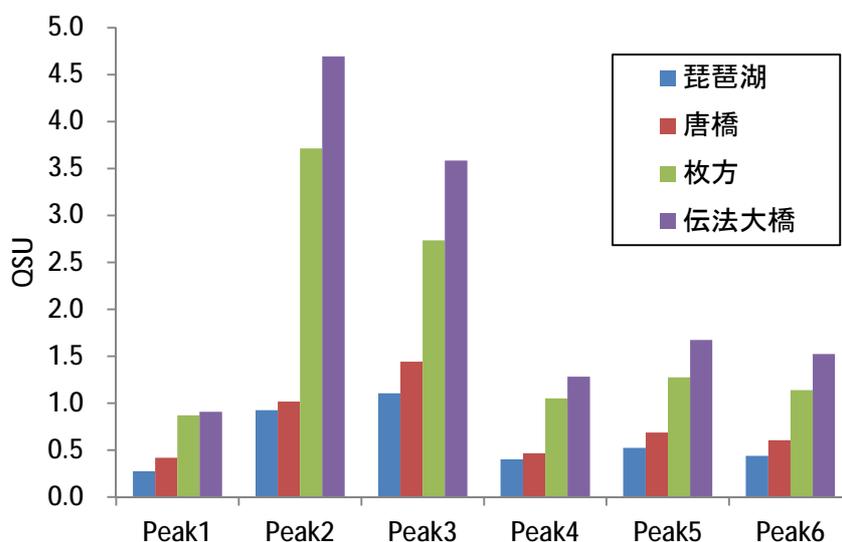


図 7 生分解後の 3 次元蛍光スペクトルの例
(2014 年 7 月)

表 3 それぞれの peak* の蛍光強度の相関係数 (n=36**)

	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4	Peak5	Peak6
Peak1	-	0.81	0.49	0.76	0.49	0.49
Peak2	-	-	0.85	0.98	0.84	0.84
Peak3	-	-	-	0.88	1.00	0.99
Peak4	-	-	-	-	0.89	0.89
Peak5	-	-	-	-	-	1.00
Peak6	-	-	-	-	-	-

* : 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。

** : peak1 は一部欠測となったため測定数は n=24

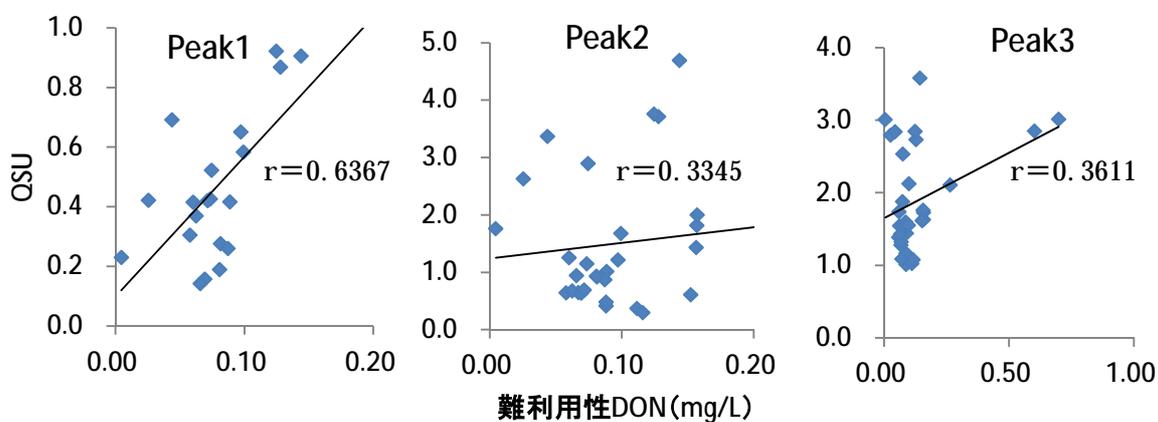


図 8. 難利用性有機態窒素 (DON) と蛍光強度の関係
(図中の数値は、直線回帰式の相関係数 (r) を示す)

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