琵琶湖・淀川流域の難分解性有機物に関する調査・分析の手引書（案）

＜概要版＞

琵琶湖・淀川流域の難分解性有機物に関する調査検討会
(公財)琵琶湖・淀川水質保全機構　琵琶湖・淀川水質浄化研究所

はじめに

琵琶湖を含む淀川水系は近畿 2 府 4 県にまたがる日本を代表する水系の一つです。その流域には人口や社会経済活動が高度に集積した都市が形成されていますが、これらに必要な水は、琵琶湖をはじめ淀川水系に大きく依存し、漁業資源を育み、飲み水や農業、産業用水など近畿圏の人々の貴重な水資源となっています。大阪湾の水域資源も私たちの生活にとって重要です。それらの水域での水質は、高度経済成長期の「公害の時代」に顕在化した有機汚濁問題に対して、法律や各種排水規制および様々な水質保全の取り組みによって近年では改善傾向にあります。

その一方で、依然として湖沼や閉鎖性海域などでは環境基準項目である有機物(COD：Chemical Oxygen Demand)濃度が漸増傾向となっており、その要因の一つに難分解性有機物の関与が指摘されています。そのため、この環境基準である COD 濃度により水域を管理する場合、対象水域およびその流域における難分解性有機物の濃度や負荷量の実態、時空間分布などの特性、水質保全対策との応答等を調査・検討することが必要です。しかし、これまでも難分解性有機物の問題は、種々の知見が得られてきてはいるものの全容が解明されたわけではありません。また、体系的にまとめられたものはありません。さらに、「安全で安心な水質」、「豊かな生態系を育む水質」を目指した「環境の時代」にふさわしい水質管理が求められており、難分解性有機物の取り扱いは重要となっています。

このような背景から、本手引書（案）は、COD に関する今後の効果的な行政対応に資するために、琵琶湖・淀川流域および大阪湾への影響が大きいことがわかってきた「難分解性有機物」について、滋賀県琵琶湖環境科学研究センター、京都府保健環境研究所、地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所および公益財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センターの方々のご協力を得て検討会を組織し、その分析方法や対策、影響等に関する既往知見をわかりやすく整理し、体系的にとりまとめたものです。また、ここで紹介する「標準的な生分解性試験方法」を用いた難分解性有機物の調査・測定を行うことで、さらなるデータの蓄積や流域内の他の結果との比較解析などが進み、より一層の難分解性有機物に関する知見の充実が期待されます。これからの難分解性有機物の適切な対策・対処方法の検討や取り組みに、本手引書（案）を大いに活用していただければ幸いです。

平成 28 年 12 月

公益財団法人 琵琶湖・淀川水質保全機構
琵琶湖・淀川水質浄化研究所

琵琶湖・淀川流域の難分解性有機物に関する調査検討会メンバー（五十音順）

相子　伸之　(地独)大阪府立環境農林水産総合研究所　環境研究部　主任研究員
岡本　高弘　滋賀県琵琶湖環境科学研究センター　環境監視部門　専門員
北野　隆一　京都府保健環境研究所　水質課　主任研究員（平成 28 年度）
木南　敬之　京都府保健環境研究所　水質課　課長　（平成 27 年度）
津野　　洋　(公財)琵琶湖･淀川水質保全機構 琵琶湖･淀川水質浄化研究所　所長
早川　和秀　滋賀県琵琶湖環境科学研究センター　総合解析部門　副部門長
松林　雅之　(公財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター 水環境科　主任研究員
和田　桂子　(公財)琵琶湖･淀川水質保全機構 琵琶湖･淀川水質浄化研究所　副所長

目　　次

はじめに

1.　琵琶湖・淀川水系における BOD と COD の乖離 …… 1

1.1　琵琶湖 …… 1
1.2　淀川流域 …… 1
1.3　大阪湾 …… 2

2.　難分解性有機物の測定方法 …… 2

2.1　難分解性有機物の定義 …… 2
2.2　標準的な生分解性試験方法の提案 …… 3
2.3　試料採取 …… 4
2.4　前処理 …… 4
2.5　培養容器 …… 4
2.6　培養機材 …… 4
2.7　培養条件 …… 6
2.8　水質分析項目 …… 7

3.　琵琶湖･淀川水系における難分解性有機物の測定事例 …… 7

3.1　琵琶湖 …… 7
3.2　大阪湾流域 …… 9
3.3　TOC 発生源単位・難分解比率 …… 11

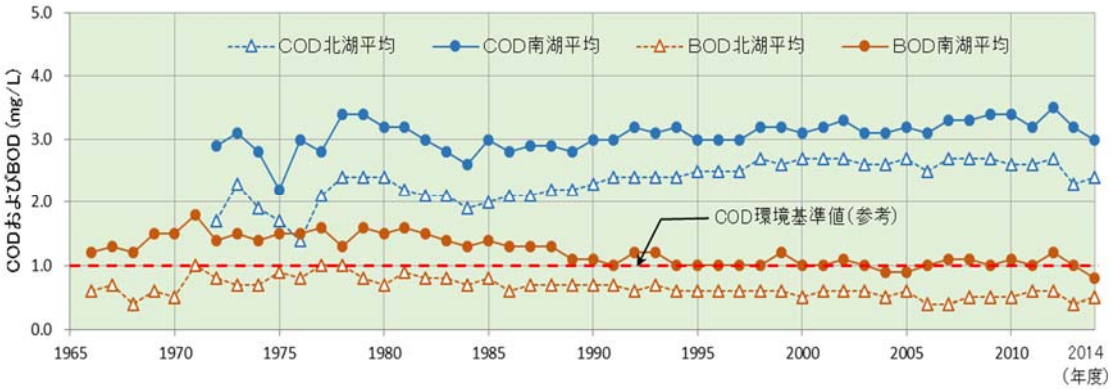
(本書における COD は過マンガン酸カリウム酸性法(JIS K 0102 17：2016) COD_{Mn} を指し、記載は COD とする)

1.　琵琶湖・淀川水系における BOD と COD の乖離

1.1 琵琶湖

全国の湖沼等では、富栄養化現象に起因する水質障害が発生したことに鑑み、水質汚濁防止法に基づく排水規制にくわえ、1984（昭和 59）年、湖沼水質保全特別措置法（湖沼法）が制定され、指定湖沼では下水道整備や排水規制の強化等汚濁負荷量削減のための総合的な計画が推進された。

琵琶湖でも流入汚濁負荷量が増え、著しい有機汚濁や富栄養化が進行により、南湖を中心としたアオコ、異臭味生成植物プランクトンの発生や北湖での淡水赤潮の発生等種々の水質汚濁に関わる問題が生じた。そのため、特に滋賀県では、県民、事業者、行政が一体となって、水質保全対策に取り組んだ結果、近年 BOD は漸減傾向にある。しかし、COD は流入負荷削減の努力にもかかわらず 1985（昭和 60）年頃より増加がみられ、COD と BOD が乖離する現象が生じている。

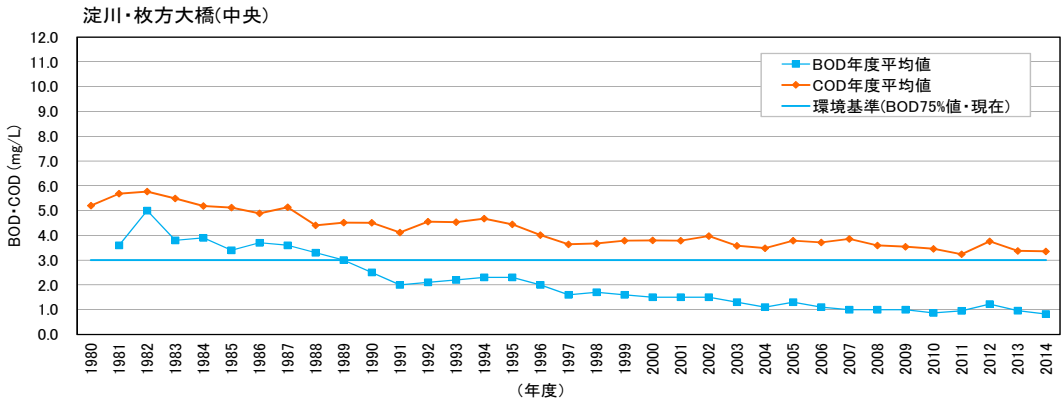


琵琶湖における北湖・南湖の COD・BOD 年度平均値の推移

データ出典： 1966~1978 年度のデータは昭和 57･58 年度版滋賀県環境白書, 1979~2009 年度のデータは滋賀の環境 2010(平成 22 年度版環境白書), 2010 年度以降は該当の各年度環境白書資料編よりデータを引用し作図, 滋賀県 HP/環境白書 http://www.pref.shiga.lg.jp/biwako/koai/hakusyo/（参照日 2016.8.29）

1.2 淀川流域

淀川流域では、京都市域や下流大阪市域の社会・経済活動の活発化に伴い、工場排水や家庭排水等による水質汚濁が進行した。そのため、排水基準の他、上乗せ基準、横だし基準の設置、また、生活排水対策の推進や下水道等の整備や浄化槽の普及、市民への啓発活動等が進められた。その結果、淀川流域は排出負荷量が削減され BOD が大きく改善した。また、COD も同様に改善傾向にあるが、BOD ほどの改善は見られない状況にあることから、COD/BOD 比は上昇し、COD と BOD の乖離現象が見られる。同様に、宇治川、桂川、木津川でも、BOD、COD とも改善傾向にあるが、COD の改善が BOD ほど見られないため、結果として COD/BOD 比は上昇している。

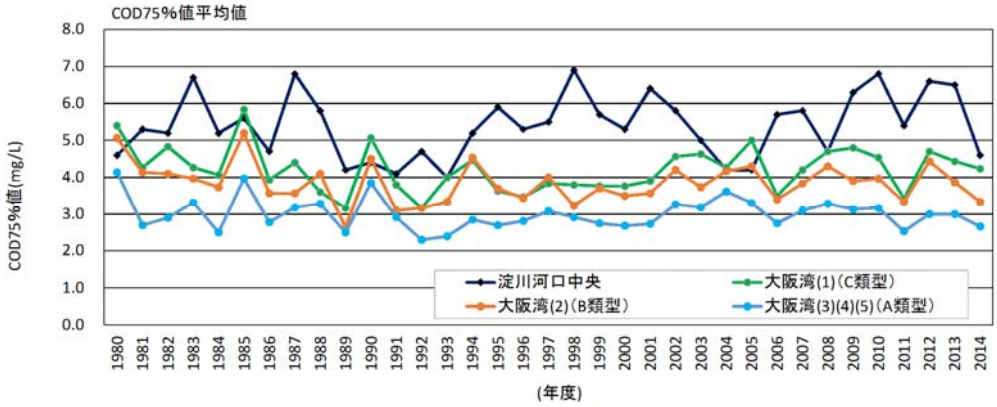


淀川の BOD・COD の経年変化

データ出典：(国研)国立環境研究所環境 GIS 公共用水域の水質測定 http://tenbou.nies.go.jp/gis/monitor/?map_mode=monitoring_map&field=3
国土交通省水文水質データベース http://www1.river.go.jp/　(参照日 2016. 6.16)

1.3 大阪湾

大阪湾では、「水質汚濁防止法」および「瀬戸内海環境保全特別措置法」や水質総量削減制度により、汚濁が著しい広域的な閉鎖性海域の水質汚濁を防止する対策がとられてきている。その結果、大阪湾に流入する汚濁負荷量は着実に削減され、かつ、大阪湾では、富栄養化関連指標(T-N、T-P)が低下している。しかし、C 類型の沿岸域(大阪湾(1))では、各地点の COD 年平均値の環境基準は満足するものの低下はみられない。また、A 類型、B 類型の湾央・沖域(大阪湾(2)～(5))も COD 年平均値は概ね横ばいの状態で低下はみられず、環境基準(COD75%値)の達成も難しい状況にある。



大阪湾の COD75%値の経年変化

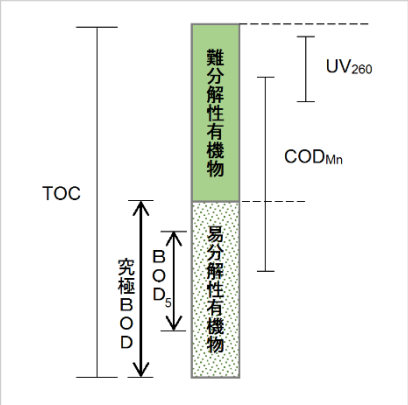
データ出典：大阪府 HP, 下水道普及率 2015, http://www.pref.osaka.lg.jp/gesui_jigyo/tokei/fukyu.html (参照日: 2016. 6.16)

このように、日本各地の湖沼や河川、閉鎖性水域では、水質汚濁防止法に基づく排水規制や下水道整備等による発生負荷量の削減・抑制が実施されてきた。これら汚濁負荷量の削減の着実な実行により、流入河川の BOD 濃度は漸次減少した。しかし、琵琶湖北湖のように 1985 年(昭和 60 年)頃から環境基準項目の COD 濃度が上昇する傾向がみられ、BOD と COD 濃度が乖離する状況は水環境行政の重要課題となっている。COD 濃度の漸増現象は、琵琶湖のみならず、霞ヶ浦、印旛沼、十和田湖、野尻湖など他の湖沼でも生じており、共通の課題となっている。この COD の漸増現象の原因として「**難分解性有機物**」の関与が推測され、琵琶湖や霞ヶ浦を対象に、国立環境研究所や滋賀県環境科学研究センター等で難分解性有機物に関する調査・研究が本格的に行われるようになった。また、大阪湾においては、淀川、大和川等の流入河川も含め 2000 年代の後半より大阪府、兵庫県の関係研究機関等により難分解性有機物の調査・研究が行われている。

2. 難分解性有機物の測定方法

2.1 難分解性有機物の定義

水中の有機物の総量を炭素量で示したものが TOC (Total Organic Carbon)である(JIS K 0102 21.1･2)。生物学的に分解されやすい有機物(易分解性有機物)と分解されにくい有機物(難分解性有機物)に分けると、易分解有機物が溶存酸素の存在のもとに好気性微生物によって酸化分解されるときに消費される酸素の量が究極 BOD※で表され、BOD_5 (JIS K 0102 21：2016)は易分解性有機物の一部の酸素消費量に相当する(※究極 BOD：2～3 週間の連続 BOD 測定を行い、生物分解可能な有機物量を推定するもの)。COD_{Mn} は易分解性有機物の一部と難分解性有機物の一部を過マンガン酸カリウム($KMnO_4$)で酸化する際に消費される酸素量に相当する(右図参照)。



難分解性と易分解性有機物の定義

2.2　標準的な生分解性試験方法の提案

難分解性有機物そのものを直接表す指標はないため、難分解性有機物の濃度を把握するには、まず生分解性試験を実施し、その試験前後の有機物濃度を測定し求めることとなる。これまでに各研究機関等で実施された生分解性試験方法を踏まえ、標準的な生分解性試験方法を以下にとりまとめた。

(1) 試験方法手順

1. 試料採取（実施する試験内容（分析項目等）を踏まえ十分な採取量を確保）
   - 採水量は 1 地点につき 2L を標準とする。有機物の生分解過程を把握する場合や有機物以外の水質項目も測定する場合には採水量を増やす必要がある。

↓

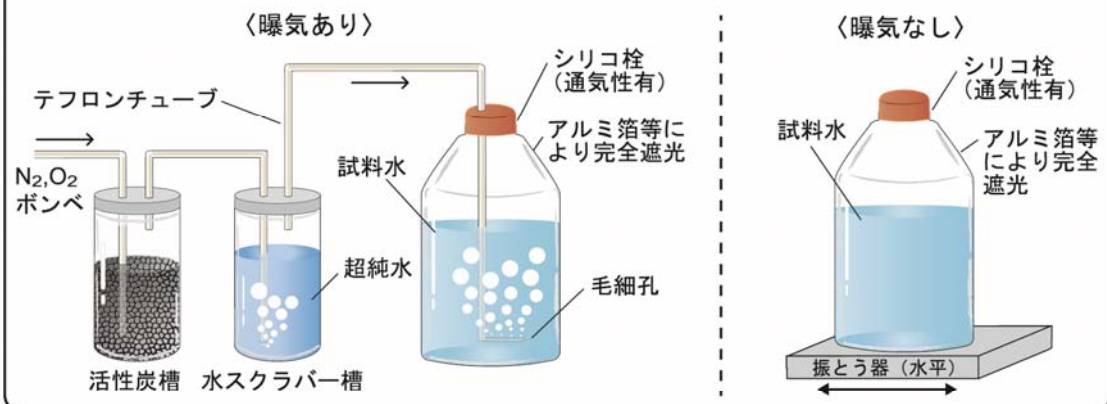
2. 前処理（ろ過※や希釈実施有無）
   - 試験の目的、試料の状態に応じて実施を判断する。

↓ ※既往試験によると未ろ過の場合の方が、生分解が促進されており、ここでは未ろ過を推奨する

3. 培養容器容量・材質選定、洗浄作業
   - 培養容器容量は 2L を標準とする（精度良く計測できる場合にはそれ以下でも可）。
   - 有機物の付着や容器からの有機物汚染のない容器を使用する（ガラス容器等）。

↓

4. 培養機材準備
   - 生分解性試験のための機材を準備する。イメージを以下に示す。



↓

5. 培養条件の設定
   - 生分解性試験のための培養条件を設定する。

   ①培養期間：100 日間　②分析サンプル頻度 (ex.0,7,14,28,56,100 日目など)
   ③水温：20℃　④光条件：暗条件　⑤曝気および振とうの有･無　⑥植種添加の有･無
   ⑦栄養塩および緩衝液添加の有･無　⑧ブランク試験の実施

↓

6. 水質分析
   - 試料採取量に資するようあらかじめ水質分析項目を設定
   - 有機物量は DOC、POC を分析、TOC = DOC + POC で算出。

標準的な生分解性試験方法の全体概略手順（案）

(2) 対象試料水と目標定量限界値

対 象 水	目標定量限界TOC (mgC/L)	備　考
環境水、各種排出水(工場，浄化槽，し尿処理，水田等)	0.02	TOC測定器の精度
ブランク（超純水）試験	0.01	ブランク(超純水)の純度

2.3　試料採取

試料の採取は下記を踏まえて実施するが、ここで記載されていない事項は、工業用水・工業排水の試料採取方法（1994）JIS K 0094 など関連基準に従うものとする。

① 採水器は有機物の付着や有機物汚染の生じない材質のものを使用する。表面採水では、ステンレス鋼製のバケツや柄付き、表層、中層、底層採水の場合は、深度別に採水できるもので、有機物の付着や有機物汚染の生じない材質を使用すること（しっかり洗浄されたバンドーン採水器等)。

② 試料水保存容器はガラス製またはポリカーボネート製 NALGEN*容器を用いる。容器による有機物汚染や有機物が付着することがないよう、ガラス製は事前に 450℃、4 時間強熱処理したものを用い、ポリカーボネート製 NALGEN 容器は、希塩酸洗浄を基本とする。

③ 試料採水量は、初めて生分解性試験を実施する場合は、1 地点につき最低でも 2L を採取する。また、はじめてでない場合でも生分解性試験前後における分析項目、試験途中での分析頻度を勘案して余裕を持って試料を確保すること。

④ 採取した試料水は保冷しながら速やかに実験室に持ち帰り、試験に供する。

2.4　前処理

前処理は目的に応じて実施する。ろ過後の DOC を対象に生分解性試験を実施する例もあるが、本案は､未ろ過の場合の方が生分解はより進むとの知見が得られているため前処理のろ過は実施しない。

2.5　培養容器

培養容器容量は 2 L を標準とする(精度良く計測できる場合にはそれ以下でも可)。ただし、有機物の生分解過程の把握や他の水質項目も測定する場合には必要に応じて容量を増やす必要がある。

生分解性試験中に容器内壁境界面の壁面付着物の影響（有機物の付着、付着した微生物による有機物分解等）が考えられるため、影響回避として容器の単位容量当たりの壁面積（S/V 比）が小さくなるように容器の容量を選定することが重要である（平成 19 年度琵琶湖等湖沼水質保全対策高度化推進調査報告書より)。(SV 比＝（2/容器半径）＋（1/容器高さ)）試料量は容器容量の 8 割程度が目安。

培養容器の材質は、有機物の付着や容器からの有機物汚染のない容器を使用する。また、有機物の付着がないようガラス製容器の場合、450℃で 4 時間、強熱処理を行うものとする。ポリカーボネート製 NALGEN 容器は、希塩酸洗浄を基本とする。

培養容器条件

ケース／項目	難分解性有機物のみを把握する場合	備　考
培養容器容量	2 L	・精度良く計測できる場合にはそれ以下でも可。 ・有機物の生分解過程を把握する場合や、有機物だけでなく他の水質項目も測定する場合には、必要に応じて容量を増やす必要場ある。
試料容量	1.6 L	
適　用	0日、100日目のみの分析を想定	

2.6　培養機材

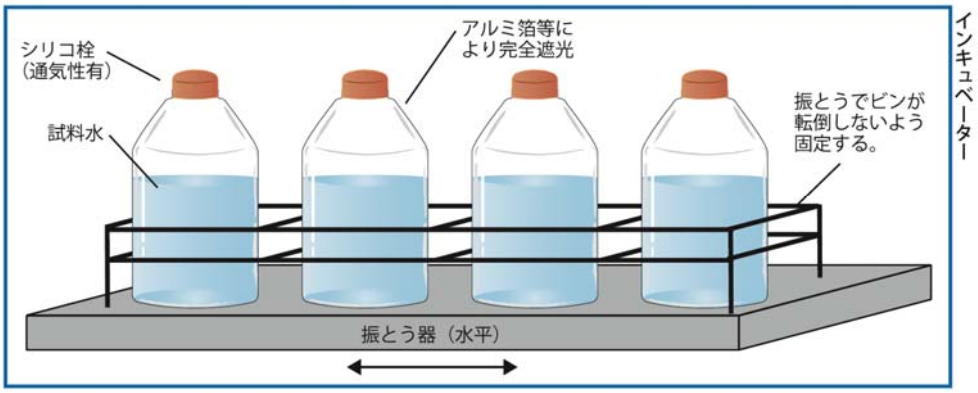
曝気の有無で機材構成は異なるので、対象とする試料水によって曝気条件を考慮すること。環境水では、採水地点の自然な有機物の生分解性を把握するため曝気による強制的な酸素供給は行わない。ただし、非常に有機汚濁が進んでいる試料水は、曝気が必要になる場合がある。

試料別の曝気条件の有無

	試料水	曝気条件	条件採用理由等
淡水域	湖水・貯水池水	なし：×	非常に有機汚濁が進んでいる場合には曝気が必要になる場合がある。
	流入河川	なし：×	
	各種排水（有機物の供給源として）	あり：○	有機物分解時に酸素不足になる恐れがあるため曝気を行う。
海域	海域内	なし：×	非常に有機汚濁が進んでいる場合には曝気が必要になる場合がある。
	流入河川	なし：×	
	各種排水（有機物の供給源として）	あり：○	有機物分解時に酸素不足になる恐れがあるため曝気を行う。

【曝気を考慮しない場合の培養機器構成例】

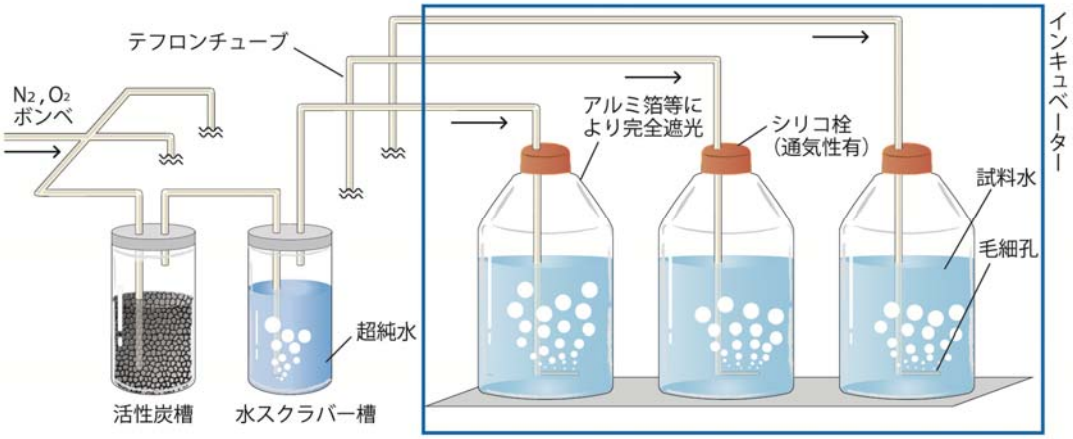
試料が入った培養容器は、水平振とう器がおさまるインキュベーターに一緒に収納し、容器が転倒しないよう固定用器具でしっかりと固定する。また、暗条件を確保するため原則、アルミ箔で容器全体を覆い完全に遮光する。さらに、ある程度の好気条件を維持できるよう、栓は通気性のあるシリコ栓を使用し、振とうによる表面からの酸素供給を許容する。振とう条件は、培養容器内での試料水を均一化するため、水平振とう 60 回/min を目安とする(但し、蒸発量に注意が必要)。



【曝気を考慮する場合の培養機器構成】

曝気はエアボンベのガスを使用し、ガス内の有機物を除去するため活性炭槽と、曝気による試料水の蒸発を抑制するため超純水を満たした水スクラバー槽を設置する。各培養容器への曝気量は、所定のガス量が供給できるよう、活性炭槽、水スクラバー槽の組み合わせを検討する。

培養容器の栓は、曝気によるガスが抜ける通気性のあるものを使用する。曝気により試料水の混合が十分行える場合は、振とうは不要である。また、容器は暗条件を確保するためアルミ箔で容器全体を覆い完全に遮光する。



2.7　培養条件

① 培養期間は、琵琶湖・淀川流域および大阪湾を対象とした先行分析の実績を踏まえ、すべての試料水に対し 100 日間とする。

② 培養期間中の調査（サンプリング）頻度として、生分解性試験が初めての場合や生分解の過程を調べる場合は、調査回数を 6 回程度とし、分解が比較的早く進む期間前半で比較的高頻度で行い、日数の経過とともに調査頻度を小さくする。具体的には、培養開始時（0 日目）、7 日目（1 週間目）、14 日目（2 週間目）、28 日目（4 週間目）、56 日目（8 週間目）および 100 日目（約 14 週間、約 3 ヶ月強）と設定する。また、生分解性試験途中でのサンプリングがない場合は、培養開始時（0 日目）と終了時（100 日目）の 2 回とする。

③ 温度条件は、微生物活性に影響を与え有機物の分解速度に影響を及ぼすため、OECD ガイドラインで採用されている分解性試験法における通常の試験温度である 20～25℃の範囲が推奨されている。また、有機物指標の BOD 測定は JIS で 20℃（一定）の温度条件が設定されている。さらに、既往の生分解性試験でも 20℃（一定）の条件が採用されていることから、これらの設定に準じ、温度条件は 20℃（一定）を採用する。

④ 光条件は、有光下では藻類等の光合成に伴い一次生産により有機物が生産されるため、生分解性試験では暗条件とし、暗室において、光を遮断するため培養容器はアルミ箔等によって容器を完全に覆う。

⑤ 曝気条件として、培養試験における酸素供給の方法には、2.6 に示すように「曝気」、「振とう」によるものがある。曝気による酸素供給方法は、エアポンプで空気を供給する方法と、エアボンベなどを用いる方法が考えられるが、エアポンプで空気を供給する場合は、空気中の有機物やポンプからの有機物の混入の可能性があるためエアボンベ（人工空気：N_2 ガス 79%、O_2 ガス 21%）を採用する。給気量は、培養試料の量にもよるが、0.01～0.02 L/sec とする。なお、培養容器内においてできる限り酸素が拡散するよう、給気チューブ（テフロン製）の先端に小さな穴を多数開け、気泡のサイズを小さくする。

⑥ 植種添加について

生分解性試験を行う上で微生物の存在は必須であり、一般に微生物の種類や存在量により分解速度や分解産物が変化すると考えられる。本法では、各水域での既往試験条件を考慮し試料水によって植種添加の有無を判断すること。

試料別植種条件考慮の有無

水域区分	試料水	植種条件	条件採用理由等
淡水域	湖水・貯水池水	なし：×	採水地点の生分解性を把握するため考慮しない。
	流入河川	なし：×	同上
	各種排水（有機物の供給源として）	あり：○	生分解のポテンシャルを把握するため考慮する。（市販のBIO-CHEM等）
海域	海域内	なし：×	採水地点の生分解性を把握するため考慮しない。
	流入河川	あり：○	海域での生分解条件に近づけるため考慮する。（海域代表点の海水を10%添加）
	各種排水（有機物の供給源として）	あり：○	同上

⑦ 栄養塩・緩衝液添加条件

生分解性試験を行う上で微生物が正常な生理機能を維持することが重要であり、そのためには微生物が必要とする元素（必須元素、微量元素等）を確保する必要がある。ここでは、標準的な生分解性試験における栄養塩や緩衝液の添加条件について、各水域で先行する分析条件を考慮し、試料

水別に下表に示す扱いとする。

水域区分	試料水	栄養塩・緩衝液条件	条件採用理由等
淡水域	湖水・貯水池水	なし：×	採水地点の生分解性を把握するため考慮しない。
	流入河川	なし：×	同上
	各種排水（有機物の供給源として）	あり：○	生分解のポテンシャルを把握するため考慮する。（BOD公定法にもとづく）
海域	海域内	なし：×	採水地点の生分解性を把握するため考慮しない。
	流入河川	あり：○	海域での生分解条件に近づけるため考慮する。（市販の人口海水を添加する）
	各種排水（有機物の供給源として）	あり：○	同上

⑧ ブランク試験について、100 日間という長期にわたる生分解性試験条件等の影響を確認するため、同様の条件にもとづき超純水を対象にブランク試験を実施すること。

2.8 水質分析項目

① 有機物関連項目は、下表に示す各項目を分析する。ここに示すろ過は 450℃で 2 時間処理した WhatmanGF/B ろ紙（粒子保持能：1.0 μm）を用いることを原則とする。また、超純水で洗浄後のろ紙を用いること。

有機物関連項目とその分析方法

分析項目	分析方法
TOC	「DOC＋POC」で算出
DOC	ろ過後、JIS K0102 22.1（燃焼酸化−赤外線式TOC分析法）
POC	ろ過後、残さをCHNコーダーで測定

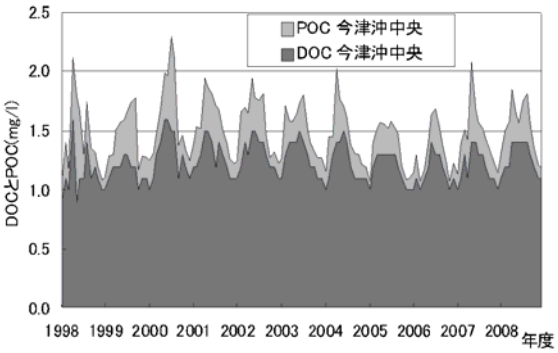
② その他項目については、分析目的に応じ、pH、SS といった一般項目や、栄養塩関連項目（T-N、D-TN、 I-N、 T-P、 D-TP、 PO_4-P 等）などを分析する。この場合には、分析が可能なように試料水を十分に確保する必要がある。また、これらの分析方法は、公定法に従うこと。

3. 琵琶湖・淀川水系における難分解性有機物の測定事例

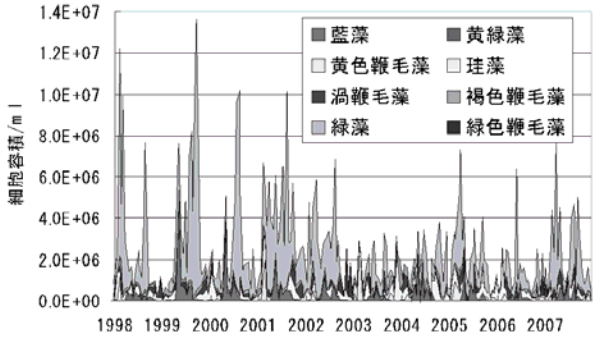
3.1 琵琶湖

① 難分解性 POC・DOC の季節変動 (今津沖中央)

北湖今津沖中央における DOC と POC は毎年、冬季に減少し夏季に増加する。特に POC はその時々の植物プランクトンの発生状況に起因するピークが見られた。2008 年度の今津沖中央における年 4 回の生分解性試験の結果から、生分解後に残存した難分解性 TOC の平均値は、1.05mg/L(標準偏差 0.07)、難分解比率は 76%、難分解性 DOC の平均濃度は 0.95mg/L(標準偏差 0.06)であり、難分解性 DOC の年間変動はほとんどなかった。また、DOC および POC の季節変動に寄与する部分は主に易分解性の画分であり、植物プランクトンの総細胞容積の増減と関連していることが示唆された。



北湖今津沖中央の DOC と POC の経時変動

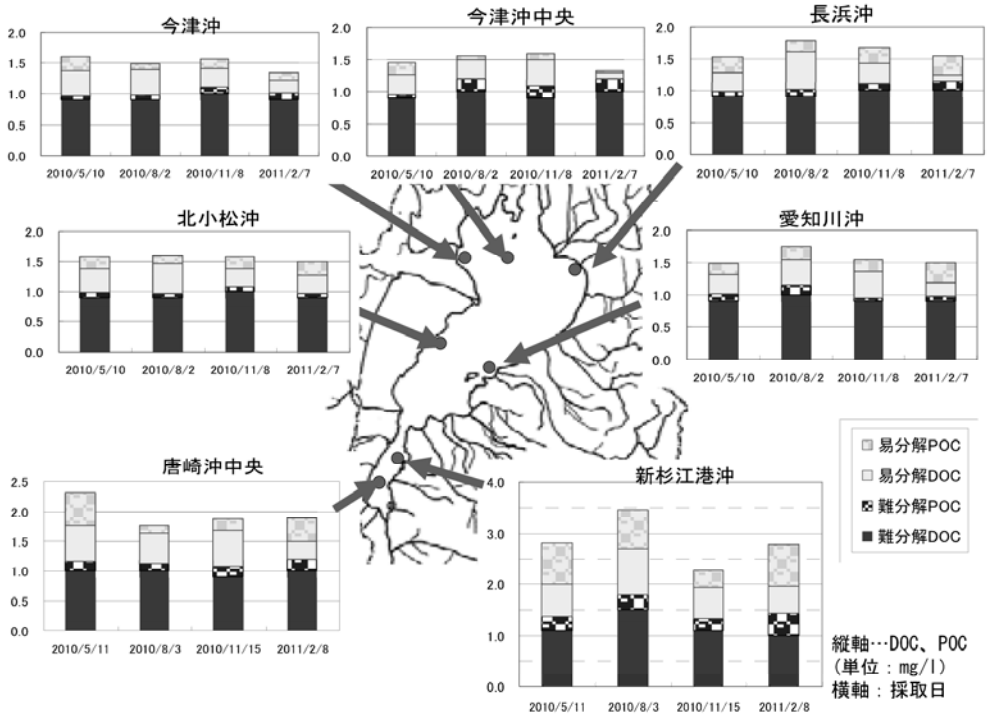


北湖今津沖中央における植物プランクトンの網別細胞容積の経時変動

引用文献：岡本高弘ら(2009)「難分解性有機物を含めた有機物による琵琶湖の水質汚濁メカニズムについて」，滋賀県琵琶湖環境科学研究センター研究報告書第 5 号，pp25-35.

② 難分解性 POC・DOC の地点別・季節変動 (湖内)

琵琶湖の環境基準点 7 地点において 2010 年 5 月から 2011 年 2 月の間に各 4 回採取した湖水について生分解性試験を行った結果、TOC は 1.0±0.1 mg/L と TOC の季節変動はなかった。このうち TOC に占める難分解性有機物は 6～7 割、そのうち 9 割が溶存態であり、2008 年度の調査結果と同様であった。また、TOC に占める難分解性 TOC の比率は北湖で 6 割、南湖は 5 割であった。

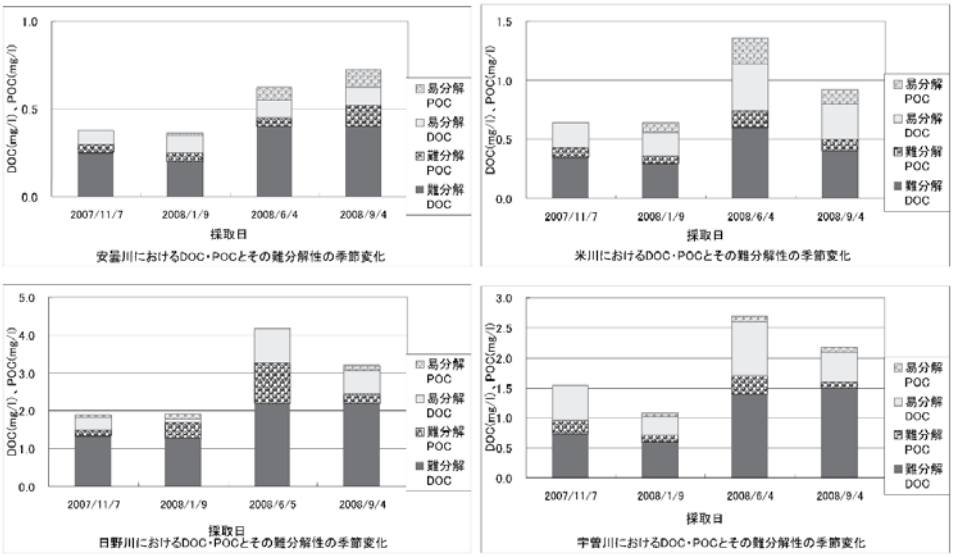


2010 年度 琵琶湖環境基準点の DOC・POC とその難分解性有機物の季節変化

引用文献：岡本高弘ら(2011)「水質汚濁メカニズムの解明に関する政策課題研究－難分解性を考慮した琵琶湖における有機物の現状と課題－」，琵琶湖環境科学研究センター 研究報告書 第 7 号,pp.87-102

③ 難分解性 POC・DOC の河川別・季節変動(流入河川)

琵琶湖流入河川水の 100 日生分解性試験結果を下図に示す。各河川平均の難分解性 DOC は 0.31mg/L～1.76mg/L、難分解比率は 60～80%で、季節や河川による変動は湖水と比べて大きかった。



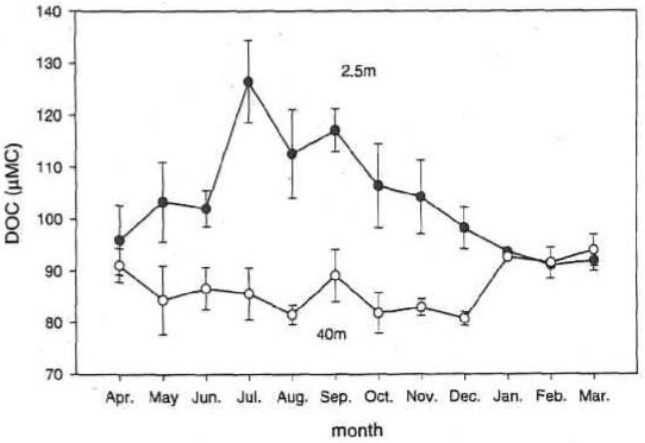
北湖流入河川における DOC・POC の難分解性・易分解性の各画分の季節変化(平常時)

引用文献：岡本高弘ら(2009)「難分解性有機物を含めた有機物による琵琶湖の水質汚濁メカニズムについて」，滋賀県琵琶湖環境科学研究センター研究報告書第 5 号，pp25-35.

④ 溶存態有機物の動態

早川らは、溶存態有機物の 10～20%を占める単糖類の季節変動を分析した(表層、中深層に分けて採水し、1998 年 5 月，8 月，1999 年 2 月に実施)。加えて、湖水を暗条件で放置する生分解実験を約 1 ヶ月間実施して、単糖組成の分解・消失特性について調査を行った。その結果、表層水では春から夏にかけて単糖類は増加したが、夏から冬にかけて元の組成に戻ったことから、夏季に表層で作り出される有機物の多くは速やかに分解・消失されるものであることが分かった。また、生分解性試験の結果、植物プランクトンに由来する単糖類が減少し、腐植物質に由来する単糖類が残っている可能性も考えられた。したがって、琵琶湖北湖の表層では、湖内で生成される溶存態有機物が多く、その溶存態有機物は、表層水中のバクテリアなどにより分解・消費されやすいことが推定された。

一方、深層では、単糖組成が季節的に組成変化に乏しい結果が得られたことから、溶存態有機物量が量的だけでなく、組成的にも安定していることが明らかになった。また、生分解性試験においても、若干の DOC の減少があったものの単糖組成に大きな変化がなかった。したがって、琵琶湖北湖の深層では、溶存態有機物が難分解性で安定していると考えられる。



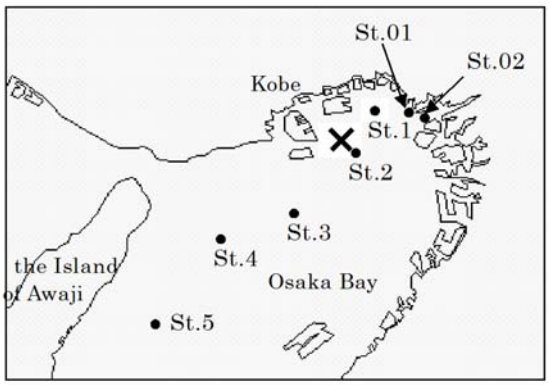
北湖今津沖中央における溶存態有機炭素の水深別変動 (3 年間の月別平均値)
（誤差線は標準偏差・難分解性の各画分と植物プランクトンの総細胞容積の季節変動）

引用文献：早川和秀ら(2002)「琵琶湖北湖における溶存態有機物の動態と COD 増加をとりまく現状」，滋賀県琵琶湖研究所所報, 19

3.2　大阪湾流域

仲川らは、2008 年 8 月に大阪湾の 5 地点(St.1～St.5)と下水処理場放流水放流地点(St. 1)及び埋立処分場放流水放流地点(St. 2)の表層水を採取し、100 日生分解性試験を実施した。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、

全 TOC に対する全 COD の割合を求めた（下表）。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）×TOC(mgC/L)〕して表記している。



採水地点置

大阪湾・地点別・COD/TOC 比(生分解前後)

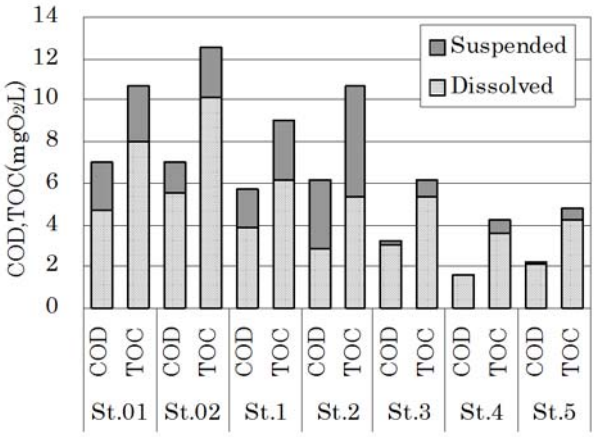
Sample No.	COD（mgO_2/L）/TOC（mgO_2/L）	
	0day	100days
St.01	0.66	0.43
St.02	0.56	0.49
St.1	0.63	0.44
St.2	0.58	0.34
St.3	0.52	0.27
St.4	0.38	0.38
St.5	0.46	0.31

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が、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、地点に拘わらず、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。

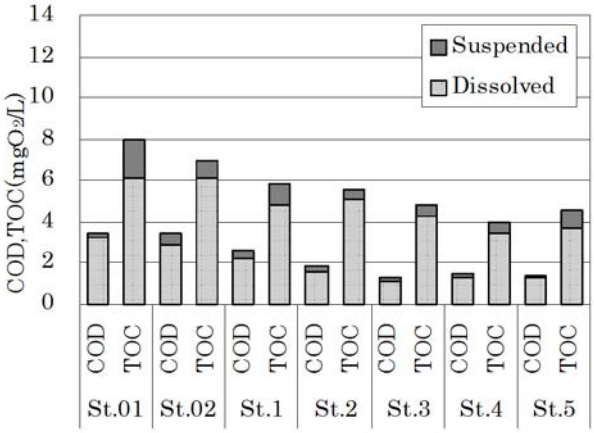
また、地点毎の全 TOC を比較すると、沿岸域(St. 1、St. 2) は 30%以上が生分解されたのに対して、沖合(St. 3，St. 4，St. 5)では生分解された有機物は 25%以下であり、沿岸域に比べ、沖合の方が生物分解されにくい有機物の占める割合が高いと考えられた。

一方、地点毎の全 COD を比較すると、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。この結果と、100 日生分解後の COD /TOC の値が小さくなっていたことを勘案すると、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、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。これより、生分解されやすい有機物は、沿岸域の方に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。

（a：生分解性試験 0 日）



（b：生分解性試験 100 日目）

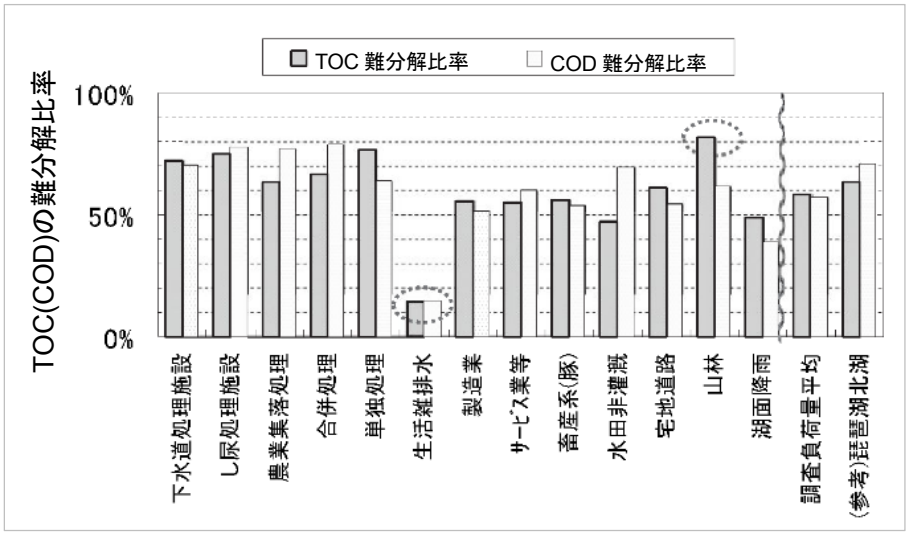


大阪湾・地点別懸濁態・溶存態 COD・TOC(生分解前後)

引用文献：仲川直子ら(2009)「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」，兵庫県立健康環境科学研究センター紀要　第 1 号，pp25-30.
(大阪湾広域臨海環境整備センターからの助成)

3.3　TOC 発生源単位・難分解比率

琵琶湖における難分解性有機物収支を検討するために、琵琶湖環境科学研究センターでは、流域内で発生源（点源・面源）調査が行われた。難分解比率については、岡本らにより、100 日生分解性試験前後の COD、TOC を用いて算定されている。その結果は下図に示すとおり、各発生源の TOC の難分解比率は、発生源によって異なるが、極端に値の小さな生活雑排水の 18%を除くと、概ね 50%以上となっている。特に、下水道処理施設、し尿処理施設、単独浄化槽、山林の TOC 難分解比率は 70%を超え高い値を示している。COD の難分解比率についても、発生源の種類によって異なるが、生活雑排水、湖面降雨を除くと、どの発生源も概ね 50%以上を超える結果となっている。特に、下水道処理施設、し尿処理施設、農業集落処理施設、合併浄化槽、水田非灌漑の COD 難分解比率が 70%を超え高い値を示している。なお、水田非灌漑、山林については、COD と TOC の難分解比率と比較して、20%以上の差異が見られた。



主要な発生源の TOC・COD 難分解比率

引用文献：岡本高弘ら(2011)「水質汚濁メカニズムの解明に関する政策課題研究－難分解性を考慮した琵琶湖における有機物の現状と課題－」，琵琶湖環境科学研究センター 研究報告書 第 7 号,pp.87-102

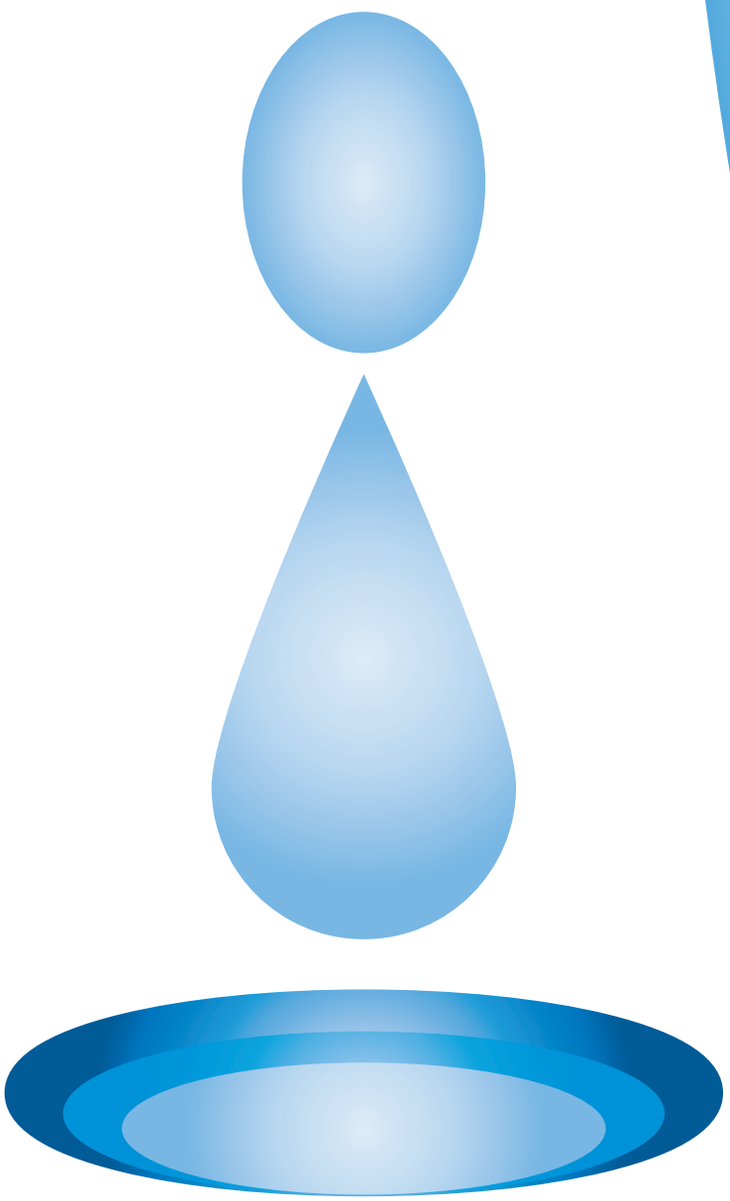
本冊子は、「琵琶湖・淀川流域の難分解性有機物に関する調査・分析の手引書（案）」の中から一部抜粋し、難分解性有機物の現状把握となる「１．琵琶湖･淀川水系における BOD と COD の乖離」、難分解性有機物のデータを充実させ検討や対策につなげるための共通の分析方法として「２．難分解性有機物の測定方法」、および、「３．琵琶湖･淀川水系における難分解性有機物の測定事例」について【概要版】としてとりまとめたものです。

報告書である手引書（案）は、以下のような目次構成となっております。

琵琶湖・淀川流域の難分解性有機物に関する

調査・分析の手引書（案）

はじめに
第１章　本書の目的・役割
第２章　本手引書の構成
第３章　難分解性有機物
　3.1　各水域における有機物指標の動向と COD と BOD の乖離
　3.2　分析対象水と難分解性有機物の定義
第４章　難分解性有機物の分析方法
　4.1　生分解性試験方法以前における難分解性有機物の捉え方
　4.2　対象水別の生分解性試験方法
　4.3　組成・発生源把握のための分画試験方法
第５章　難分解性有機物の動態・メカニズム等これまでに得られた知見
　5.1　概説
　5.2　難分解性有機物の発生源に関する知見
　5.3　難分解性有機物の分布・変化およびそのメカニズム
　5.4　難分解性有機物に関するその他知見
第６章　水質保全計画等における難分解性有機物問題
　6.1　琵琶湖に係る湖沼水質保全計画（滋賀県・京都府）での取組み
　6.2　難分解性有機物の生物影響および新たな有機物指標の検討状況
　6.3　第６期計画期間中の行政の取り組み
　6.4　今後の取組みの方向
第７章　難分解性有機物が及ぼす環境への影響に関する知見
第８章　難分解性有機物の処理法に関する知見
　8.1　処理法の分類
　8.2　代表的な処理法に関する知見
第９章　今後に向けて



(公財)琵琶湖・淀川水質保全機構
琵琶湖・淀川水質浄化研究所
〒540-0008 大阪市中央区大手前1丁目2番15号
（大手前センタービル4階）
TEL （06）6920-3035
FAX （06）6920-3036
http://www.byq.or.jp/