

資 料

広島湾における溶存性有機態窒素 (DON) の分解特性について

濱脇亮次, 小田新一郎, 後田俊直

Decomposition characteristics of dissolved organic nitrogen (DON) in Hiroshima Bay

HAMAWAKI Ryoji, ODA Shinichirou, USHIRODA Toshinao

(Received: November 6, 2024)

海域における溶存性有機態窒素 (DON) は、生態系の窒素循環において、重要な役割を担っており、この分解性を把握することは海域における物質循環の健全性を評価する上で重要な課題である。本報では、瀬戸内海西部に位置する広島湾の海水を用いて、DONの分解特性を評価した。生分解試験の結果、沿岸部でのDON分解率が最も高く、沖合にかけて低くなる傾向が認められた。しかし、分解したDONは全体の1~33%程度であり、その多くが難分解性DONであった。また、DONの分解特性と全有機態炭素/全窒素比 (TOC/TN) には相関関係が認められ、TOC/TNからDON分解特性を推定できる可能性が示唆された。

Key words : 有機態窒素, 生分解試験, 難分解性有機物, 分解特性, 栄養塩

結 言

富栄養化は、沿岸域の生態系にとって大きな脅威であり、河川水や生活排水等といった様々な有機物と栄養塩が多量に投入されることによって引き起こされる現象である。陸域から海域に流入する有機物や栄養塩は、沿岸域や河口域の生産性を高め、生態系サービスを提供する上で重要な役割を果たしている。しかし、有機物や栄養塩の過剰供給は、赤潮 (有害植物プランクトンの異常増殖) や貧酸素水塊の発生等の原因となるため、海域における有機物及び栄養塩濃度は適切な管理が必要である [1-3]。日本最大の閉鎖性海域である瀬戸内海では、1960年代に始まった高度経済成長期に著しく富栄養化が進行した。その後、この富栄養化対策として瀬戸内海環境保全特別措置法による総量規制制度が導入され、1995年以降、海域における窒素・リンの規制が開始された。これにより、陸域から供給される有機物、窒素、リンの汚濁負荷量は削減され、それに伴い瀬戸内海の全窒素 (TN) ・全リン (TP) 濃度は大きく減少し、2022年度における環境基準達成率はTNで96%、TPで95%に達した [4]。一方で、海域における有機物の汚濁指標である化学的酸素要求量 (COD) の環境基準達成率は1995年

以降横ばいで推移しており、COD濃度に大きな変化は見られないどころか、一部では上昇する海域も存在している [4]。

海水中の有機物は粒子状有機物 (POM) と溶存態有機物 (DOM) に大別され、POMに含まれる炭素、窒素、リンは粒子状有機態炭素 (POC)、粒子状有機態窒素 (PON)、粒子状有機態リン (POP) と呼ばれる。一方、DOMに含まれる炭素、窒素、リンは溶存性有機態炭素 (DOC)、溶存性有機態窒素 (DON)、溶存性有機態リン (DOP) として知られている。海域におけるPOMは主に動植物プランクトン、バクテリア等によって構成され、DOMはゲル状物質、内部生産によって生成した有機物や生活排水に含まれる溶存性有機物である [5]。POM及びDOMはいずれも海域の物質循環において重要な役割を果たしており、これらの多くはバクテリア等によって分解され、最終的には無機態炭素 (DIC)、無機態窒素 (DIN) 及び無機態リン (DIP) に変化する。しかし、近年の研究では、富栄養化対策によるTN削減が有機物の組成を変化させ、難分解化を促進させたことが指摘されている [6-8]。

これまで湖沼や海域等、日本各地の閉鎖性水域において、有機物の分解特性を把握するための研究が盛んに行われている [9-11]。しかし、有機態窒素や有機態リン等

の分解特性に関する報告は少なく、特に、瀬戸内海西部の広島湾における有機態窒素の分解特性については、これまで報告されていない。本報では、広島湾を対象に、有機態窒素の分解特性を評価したので、その内容を報告する。

方 法

1 調査地点及び採取日

広島湾は瀬戸内海西部に位置する平均水深約30mの半閉鎖的内湾である(図1)。厳島と西能美島間の那沙美瀬戸を境に大きく北部と南部に分けられるが、湾北部には一級河川である太田川(流域面積1,700km²)が流入し、この湾に流入する全淡水量の約50%を占めている[12]。本報では、広島県の公共用水域常時監視地点のうち、広島湾北部海域2地点(広島湾12, 環境基準類型指定A/Ⅲ(COD/全窒素(TN)及び全リン(TP)):沿岸, 広島湾14, A/Ⅱ:湾央)及び南部海域1地点(広島湾西部21, A/Ⅱ:沖合)の3地点(図1)において、基本項目(水温、塩分等)、有機物関連項目(化学的酸素要求量(COD)及び全有機態炭素(TOC)等)、栄養塩関連項目(全窒素(TN)及び全リン(TP)等)を調査した。各地点の平均水深はそれぞれ15, 21, 32mである。調査は表層海水の栄養塩が枯渇する夏季(2020年8月5日, 2021年8月4日, 2022年8月2日, 2023年8月24日)に実施した。なお、2023年8月24日の調査は、2023年8月22日から23日にかけて、18.5mm(気象庁, 観測局:広島)の降雨直後に実施した。

2 採水・分析方法

採水はバンドーン採水器を用いて各地点の表層(0.5m)の海水を採取した。採水した海水は海洋観測指針[13]、工場排水試験法(JIS K 0102及びJIS K 0170)、広島県公共用水域水質測定計画[14]の方法に準じて分析した。海域版BOD(BOD3)については、既報[15]に準じて分析を行った。溶存性COD(D-COD)、溶存性TOC(DOC)及び栄養塩類は予め450℃で1.5時間熱処理したガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C, 孔径:1.2μm)によりろ過し、得られたろ液を分析に用いた。分析に用いた試薬は全て富士フイルム和光純薬(株)製のものをを用いた。また、直接測定しない形態の炭素、窒素及びリンの測定は次の方法により算出した。粒子状有機態炭素(POC)はTOCからDOCを差し引いた値とした。粒子状有機態窒素(PTN)は全窒素から溶存

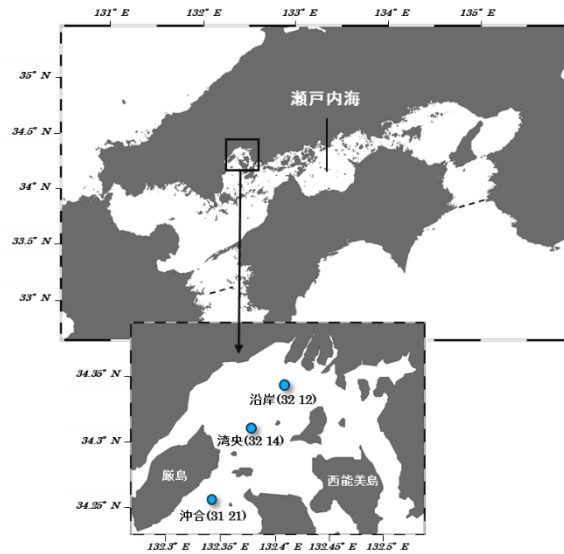


図1 広島湾における調査地点

性全窒素(DTN)を差し引いた値とした。溶存性有機態窒素(DON)はDTNから溶存性無機態窒素(DIN=アンモニア態窒素(NH₄-N)+硝酸態窒素(NO₃-N)+亜硝酸態窒素(NO₂-N))を差し引いた値とした。粒子状有機態リン(POP)はTPから溶存性全リン(DTP)を差し引いた値とした。本報における定量下限値は公共用水域水質測定計画[14]に準じた。なお、この計画におけるBODの定量下限値は0.5mg/Lであるが、海域版BODはその値を下回ることがあるため、DOの繰り返し測定を行い、その標準偏差から定量下限値を求めた。

3 海水の生分解試験

広島湾におけるDONの分解特性を評価するため、GF/Cを用いてろ過した海水(ろ過海水)を用い、既報[10,11]を参考にして生分解試験を行った。試験条件としては、500mLのデュラン瓶にろ過海水を300mL入れ、水分の蒸発を防ぐためにアルミ箔で瓶口を覆い、20℃の暗所で、振とう回数60回/分で試験を行った。生分解試験は100日間培養が一般的であるが、本報では試験開始60日目以降、DONの減少が確認されなかったため、培養期間を60日間とした。既報の生分解試験[10,11]は有機物の生分解に必要な植種が行われるが、広島湾のろ過海水には一定量の海洋細菌が存在すると考えられるため[16]、植種を行わず試験を実施した。また、各地点におけるDONの分解性の経時変化を評価するため、試験開始7, 15, 30, 45, 60日後のサンプルを採取し、栄養塩類及びDTNを測定した。DONの分解率(%)は以下の式(1)から算出した。

$$DON分解率(\%) = \frac{0日目のDON濃度 - 60日後のDON濃度}{0日目のDON濃度} \quad (1)$$

結果及び考察

1 広島湾における表層海水（夏季）の水質

広島湾における水質測定結果を表1に示す。塩分は、広島湾に流入する太田川の影響を受け、沿岸は低く、沖合は高くなった。クロロフィル（Chl-a）の濃度は沿岸で高く、沖合に向かうほど低下しており、関連項目であるpHおよび溶存酸素（DO）も同様の傾向を示した。また、有機物関連項目（TOC, COD, BOD）もChl-aと同様の傾向を示した。栄養塩類に関しては、Chl-aと関連する全窒素（TN）および全リン（TP）がChl-aおよび有機物関連項目と同様の挙動を示し、溶存態栄養塩類（DINおよびPO₄-P）はほぼ枯渇状態にあった。

2 広島湾におけるDONの分解特性

海域におけるDONは、陸域から供給されるものを除けば、主にバクテリア及び植物プランクトンの代謝過程で生成されるものが起源である[17]。このDON等は無機塩を用いた植物の一次生産によって作られる。この有機物は微生物によって分解・無機化され、再び無機塩へと戻る。さらにこの無機栄養塩を元に、一次生産が起こるが、これは再生生産と呼ばれる。つまり、海域の有機物は生産、分解・無機化、再生生産を繰り返しながら循環している[18,19]。このことから、DONの分解特性を把握することは有機物の物質循環を把握する上で重要な要素の一つである [6,7]。

図2に2021年度広島湾のろ過海水を用いた生分解試験結果を示す。各地点でDONの分解性に違いはあるものの、試験開始から1週間後にはDONの分解が確認さ

れた。DONの分解に伴い生成されるDINの挙動は、まずNH₄-Nが生成し、その後NO₃-Nへ変化した。この挙動は植物プランクトン等の有機物が分解する場合にも同じ挙動を示すことが知られている [11,20]。従って、分解したDONは植物プランクトンの光合成等の活動により生産されたDONを主体としたものであると考えられる。

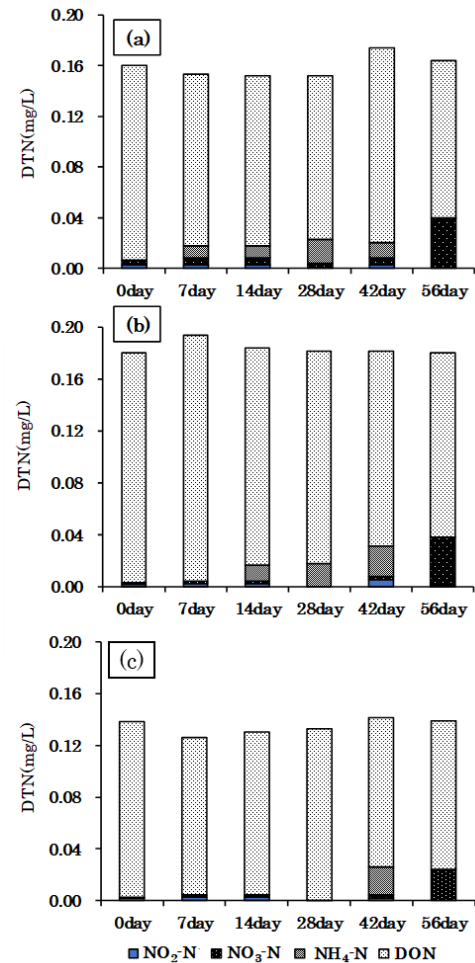


図2 広島湾におけるDONの分解特性
(a)32-12、(b)32-14、(c)31-21

表1 広島湾水質測定結果（基本項目、有機物関連項目及び栄養塩関連項目）

	採取日	水温 (°C)	塩分 (PSU)	pH	DO (mg/L)	Chl-a (µg/L)	TOC (mg/L)	DOC (mg/L)	COD (mg/L)	D-COD (mg/L)	BOD (mg/L)	D-BOD (mg/L)	TN (mg/L)	DTN (mg/L)	TP (mg/L)	DTP (mg/L)	NH ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	NO ₂ (mg/L)	PO ₄ (mg/L)
	定量下限値	—	—	—	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5	0.5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.003	0.003	0.01	0.005	0.005	0.003
沿岸 (32-12)	2020.8.5	29.0	20.9	8.9	11.1	15.6	3.7	1.6	6.1	3.4	1.8	0.3	0.39	0.14	0.026	0.006	<0.01	<0.005	0.01	<0.003
	2021.8.4	30.8	25.2	8.4	8.6	12.4	3.5	2.0	5.1	3.8	2.4	0.3	0.36	0.16	0.033	0.012	<0.01	<0.005	<0.005	<0.003
	2022.8.2	28.4	28.3	8.4	9.4	5.8	3.2	1.9	3.9	2.8	1.9	0.1	0.25	0.12	0.021	0.006	<0.01	<0.005	<0.005	<0.003
	2023.8.24	28.2	18.5	8.2	10.0	17.9	2.7	1.7	3.6	2.5	1.6	0.1	0.38	0.37	0.040	0.029	0.165	0.10	0.011	0.020
湾央 (32-14)	2020.8.5	28.2	17.4	8.8	11.4	9.6	2.9	1.7	5.1	3.1	1.3	0.2	0.31	0.11	0.021	0.006	<0.01	<0.005	<0.005	<0.003
	2021.8.4	30.3	30.4	8.2	6.9	1.7	2.5	1.9	4.1	2.9	1.0	0.1	0.21	0.18	0.025	0.010	<0.01	<0.005	<0.005	<0.003
	2022.8.2	28.0	29.2	8.3	8.1	5.1	2.6	1.9	3.2	2.1	1.3	0.2	0.22	0.12	0.015	0.006	0.014	<0.005	<0.005	<0.003
	2023.8.24	27.9	28.5	8.3	8.9	4.2	2.3	1.8	2.8	2.5	1.0	0.1	0.29	0.18	0.021	0.016	0.022	0.07	<0.005	0.007
沖合 (31-21)	2020.8.5	27.2	23.9	8.4	8.2	1.4	2.0	1.5	3.4	2.7	0.5	0.1	0.17	0.15	0.013	0.006	<0.01	<0.005	<0.005	<0.003
	2021.8.4	28.6	29.8	8.3	7.7	5.0	3.0	2.2	4.5	3.1	1.6	0.2	0.26	0.14	0.027	0.011	<0.01	<0.005	<0.005	<0.003
	2022.8.2	26.8	30.2	8.2	7.8	2.2	2.5	1.7	2.3	2.1	1.0	0.1	0.19	0.18	0.021	0.007	0.030	<0.005	<0.005	0.007
	2023.8.24	27.8	28.9	8.3	8.6	2.7	2.3	1.8	2.9	2.4	0.9	0.1	0.17	0.10	0.020	0.017	0.020	<0.005	<0.005	<0.003

続いて、各地点における生分解試験結果を表2及び図3に示す。生分解試験におけるDON分解率は32-12: 15~33%, 32-14: 1~26%, 31-21: 3~13%の範囲であり、沿岸から沖合にかけて低くなる傾向が認められたが、いずれの地点でも難分解性DONの占める割合が多かった。

表2 生分解試験におけるDONの変化

			DON	DIN	DON分解率(%)
沿岸 (32-12)	2020	0day	0.14	0.000	19%
		60day	0.11	0.026	
	2021	0day	0.15	0.000	21%
		60day	0.12	0.033	
	2022	0day	0.12	0.000	33%
		60day	0.08	0.041	
	2023	0day	0.14	0.111	15%
		60day	0.10	0.151	
湾央 (32-14)	2020	0day	0.14	0.001	11%
		60day	0.11	0.016	
	2021	0day	0.18	0.003	15%
		60day	0.14	0.028	
	2022	0day	0.14	0.004	26%
		60day	0.10	0.041	
	2023	0day	0.10	0.020	1%
		60day	0.10	0.020	
沖合 (31-21)	2020	0day	0.14	0.002	3%
		60day	0.11	0.005	
	2021	0day	0.14	0.000	11%
		60day	0.11	0.014	
	2022	0day	0.11	0.000	13%
		60day	0.12	0.017	
	2023	0day	0.12	0.036	8%
		60day	0.10	0.049	

3 DON分解性と水質項目の関係

ろ過海水を用いた生分解試験の結果、沿岸域はDONの分解率が高く、沖合域では低い傾向が明らかとなった。海域における難分解性物質の状況を把握するためには、本報のように生分解試験を行うことでその動態を明らかにすることができるが、このような長期的な試験は現実的とはいえない。一方、採水時の水質デー

タからDONの分解特性を推定できれば、各水域における分解特性の現状や経年変化を評価することが可能になる。そこで、採水によって得られた水質データとDON分解性の関係性について解析した。

解析の結果、DON分解率とTOCとTNの比であるTOC/TNとの間に高い相関が認められた(図4)。このことから、TOC/TNを測定することで、その水域におけるDONの分解特性を推定できる可能性が示唆された。なお、この結果によれば、TOC/TNが高い海域ほど、DONの分解が起こりやすい水域であると考えられるが、これは従来の知見 [21] とは逆の傾向を示している。これは広島湾の有機物の質あるいは栄養状態によるものかもしれないが、現時点では明らかなため、今後もデータを蓄積し、説明を進める必要がある。

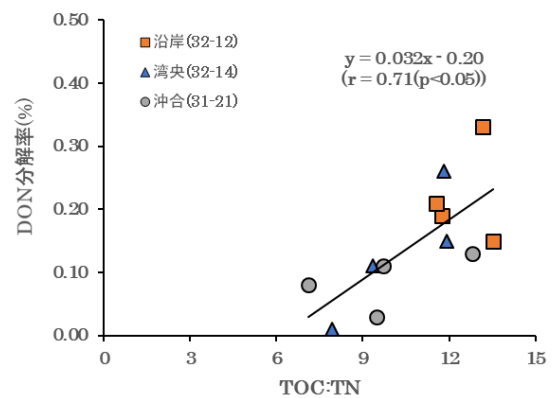


図4 TOC/TNとDON分解率の関係性

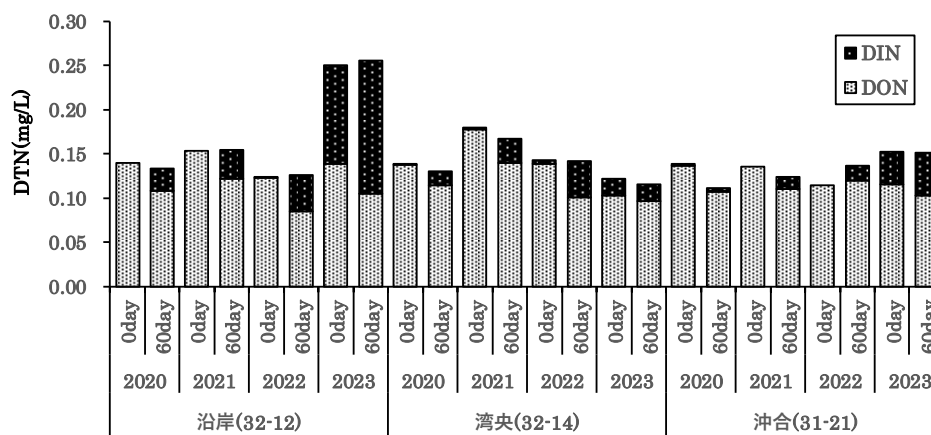


図3 生分解試験によるDONの変化

結 語

広島湾における海域の健全性を評価するため、広島湾の海水を用いて生分解試験を行い、DONの分解特性について、以下の知見を得た。

- 1) 生分解試験により分解したDONは一次生産によって生産されたDONを主体としたものであった。
- 2) 広島湾におけるDONの分解率は沿岸から沖合にかけて低くなった。また、生分解試験により分解したDONは1~33%程度であり、その大半は難分解性DONであった。
- 3) DONの分解特性はTOC/TNと相関関係があり、TOC/TNからDON分解性を推定することが可能であると考えられた。

謝 辞

本研究は、地方公共団体環境研究機関等と国立環境研究所との共同研究(Ⅱ型)「沿岸海域における新水質環境基準としての底層溶存酸素(貧酸素水塊)と気候変動の及ぼす影響評価に関する研究」によって、実施したものである。関係者に謝意を表する。

文 献

- [1] 深谷守平. 瀬戸内海における富栄養化対策の現況. 水利科学. 1980, 24(3), 13-27.
- [2] 李寅鉄, 浮田正夫, 他. 水・底質モデルによる瀬戸内海の水質管理に関する研究. 土木学会論文集. 1996, 545, 101-112.
- [3] 松梨史郎, 今村正裕. 閉鎖水域の富栄養化の可能性と許容される窒素・リンの負荷量に関する研究. 土木学会論文集. 2000, 664, 11-20.
- [4] 環境省. 令和4年度公共用水域水質測定結果. 令和6年3月.
- [5] 宮崎雄三. 海洋表層の生物生産が駆動する海洋大気有機エアロゾルの生成. エアロゾル研究. 2020, 35(3), 183-191.
- [6] 柳哲雄. 瀬戸内海における富栄養化・貧栄養化の力学. 沿岸海洋研究. 2014, 52(1), 3-10.
- [7] 多田邦尚, 藤原宗弘, 他. 瀬戸内海の水質環境とノリ養殖. 分析化学. 2010, 59(11), 945-955.

- [8] 藤原建紀, 鈴木元治. 閉鎖性海域のCOD上昇. 水環境学会誌. 2024, 47(1), 37-46.
- [9] 早川和秀, 岡本高弘, 他. 低濃度有機汚濁水域における有機物指標の特性把握: 琵琶湖流域におけるCOD(Mn), BOD, TOCの比較から. 水環境学会誌. 2018, 41(6), 193-203.
- [10] 仲川直子, 金澤良昭, 他. 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. 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紀要. 2009, 1号, 25-30.
- [11] 中嶋昌紀, 松本弘史, 他. 大阪湾および淀川・大和川における難分解性有機窒素の動態. 土木学会論文集B2(海岸工学). 2012, 68(2), 1036-1040.
- [12] 山本民次, 北村智顕, 他. 瀬戸内海に対する河川流入による淡水, 全窒素及び全リンの負荷. 広島大学生物生産学部紀要. 1996, 35(2), 81-104.
- [13] 日本海洋学会. 海洋観測指針(和文第5版). 2023年6月.
- [14] 広島県. 令和6年度公共用水域等の水質測定計画. 令和6年3月.
- [15] 小田新一郎, 濱脇亮次, 他. 広島湾における栄養塩類及びCOD関連項目の季節変動について. 広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告. 2020, 28, 45-52.
- [16] 今井一郎, 山口峰生. 北部広島湾における海洋細菌の現存量と生産量, および従属栄養性微小鞭毛虫類の季節変化. J.Bull.Nansei.Fish.Res.Inst.1996, 29, 75-86.
- [17] Berman T, Deborah A. Bronk. Dissolved organic nitrogen: a dynamic participant in aquatic ecosystems. Aqual.Microb.Ecol.2003, 31, 279-305.
- [18] 鈴木款. 海洋生物と炭素循環. 東京大学出版会. 1997.
- [19] Chapin III, F.S., Matson, P.A., Vitousek, P.M., 生態系生態学(第2版). 加藤知道監訳. 森北出版. 2018.
- [20] 中谷祐介, 西田修三, 他. 大阪湾における有機懸濁物質の沈降分解過程に伴う栄養塩の鉛直輸送. 土木学会論文集. 2009, Vol.B2-65, No.1, 996-1000.
- [21] 藤原建紀, 鈴木元治, 他. 窒素・リン削減が海域の有機物量(CODおよびTOC)に及ぼす影響. 水環境学会誌. 2021, 44(5), 135-148.