

大村湾における溶存有機物実態調査

中村 心一、浦 伸孝、本多 隆

Study on Actual Conditions of Dissolved Organic Matter in Omura Bay

Shinichi NAKAMURA, Nobutaka URA and Takashi HONDA

The chemical oxygen demand in Omura bay has been going over the environmental quality standard (2.0 mg/L) since 1974. It is believed linked to the accumulation and augmentation of dissolved organic matter, correspondingly water pollution in Lake Biwa and Kasumigaura.

In this study, actual conditions of dissolved organic matter (DOM) in Omura bay, six rivers and ten plants including five sewage treatment plants were investigated by fractionation with a nonionic resin into hydrophilic component, hydrophobic bases, hydrophobic acid and hydrophobic neutral component.

The concentration of the all DOM in the investigation spots of Omura bay, six rivers and ten plants ranged from 0.9-1.5, 0.2-1.7 and 0.4-29.3 mgC/L, respectively. There were little differences between the investigation spots of Omura bay in each component of the DOM. The DOM in Omura bay was distributed near uniformity. As the result of cluster analysis with Ward method between composition ratio of DOM in Omura bay and ten plants, similarity between Omura bay and sewage treatment plants were admitted.

Key words: dissolved organic matter (DOM), Omura bay, total organic carbon (TOC)

キーワード: 溶存有機物、大村湾、有機体炭素

はじめに

長崎県のほぼ中央に位置する大村湾は、南北約 26 km、東西約 11 km、面積約 320 km²、海岸線の総延長約 360 km、針尾瀬戸に通ずる湾口部での最大深度 54 m、平均深度 14.8 m、総貯水量約 4,730,000 km³ で、ほぼ楕円形をした袋状の海湾で、静穏であることから真珠や牡蠣の養殖が営まれ、また絶滅危惧種に選定されている稀少野生生物のスナメリやカブトガニが生息している¹⁾。

一方、袋状の海湾とはつまり、閉鎖的な海湾であることも意味する。閉鎖度指数という海水交換能力を表す基準があるが、この数値の大小は海水交換の良し悪しを示し、数値が大きいと外海との海水交換率が悪いことになる。東京湾、伊勢湾、博多湾及び有明海はそれぞれ 1.80、1.52、2.04 及び 12.90 である。これに対して、大村湾は 54.29 と伊勢湾の約 35 倍であり、閉鎖性が強いことがわかる²⁾。

このような地形的な特徴に加え、流域の都市化に伴った人口の増加もあり (1972 年;約 166,000 人、2007 年;約 277,000 人)、大村湾の水質汚濁が問題

となっている。大村湾は 1974 年に海域 A 類型に指定され、長崎県では水質汚濁防止法に基づく工場・事業場排水基準の規制強化 (上乘せ排水基準) や条例に基づく横出し排水基準の設定、生活排水処理率の向上を図るなどさまざまな対策を実施してきたが、1976 年以降、環境基準項目のうち化学的酸素要求量 (Chemical oxygen demand, COD) が基準値 (2.0 mg/L) を超過した状態が続いている (図 1)。これまでの流域発生源対策や汚濁負荷防止技術の進歩を考えると、流域からの汚濁負荷量が増加しているとは考えにくい状況であり、生活雑排水による汚濁負荷が主な原因と考えられた従前の水質汚濁とは違った、新しいタイプの水質汚濁現象が発生している可能性が推測される。また、琵琶湖、霞ヶ浦をはじめとする湖沼でも同様に、COD の増加現象が報告されており、その原因の一つとして難分解性溶存有機物の蓄積、増加が指摘されている。

本研究では、海水交換能力が低く、閉鎖性が強い大村湾の地形が湖沼と類似性が高いことが考えられ、湖沼と同様の難分解性溶存有機物による水質汚濁現象

が起こっているのではないかという仮説に基づき、その
 検証を目的に大村湾における溶存有機物の実態調査
 を行った。

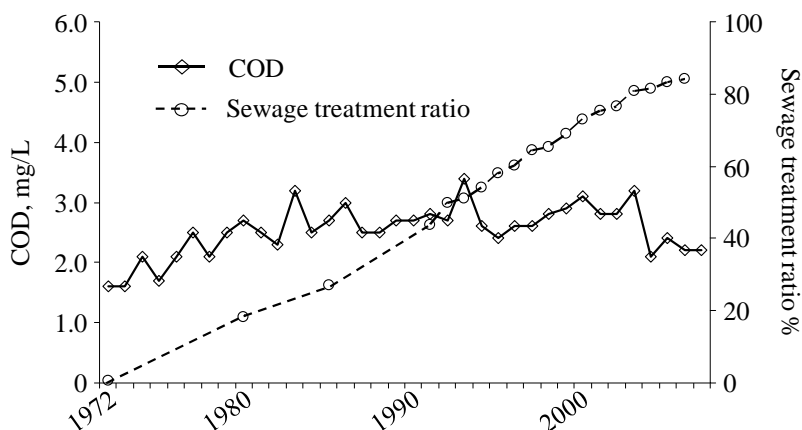


図 1 大村湾における COD 経年変化および生活排水処理率

調査方法

1. 調査地点及び調査期間

調査地点を図 2 に示す。湾内の調査地点は、湾口部から湾奥部にかけて St. 1-5 の 5 地点とし、各地点の表層水及び底層水を採取した。調査期間は 2007 年 10 月から実施した。河川は、大村湾に流入する St. A-F の 6 河川について、2007 年 10 月及び 2008 年 1 月に調査を実施した。また、大村湾に放流する 10 の工場・事業場においても 2007 年 12 月及び 2008 年 1 月に調査を実施した。なお、採水試料は 400℃で 3 時間熱処理したガラス製ボトルに入れ、測定まで 20℃の恒温室に保存した。

2. 試薬及び器具

非イオン性交換樹脂: SUPELCO 社製 Supelite DAX-8 樹脂を 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液に 24 時間浸漬し、上澄み液を捨てる操作を 5 回連続して行い、その後メタノール、ジエチルエーテル、アセトニトリル、メタノールの順に各々 24 時間浸漬洗したものを使用した。

カラム: VARIAN 社製 BOND ELUT RESERVOIR、3 mL を使用した。

試薬: メタノール、ジエチルエーテル、アセトニトリル、水酸化ナトリウム及び塩酸は関東化学社製を用いた。

ブランク水: MILLIPORE 社製 Milli-Q 超純水製造装置で精製した水を使用した。

溶存有機炭素濃度: 島津製作所製 Total Organic Carbon analyzer、TOC-V_{CPN} 全有機体炭素計を用いた。

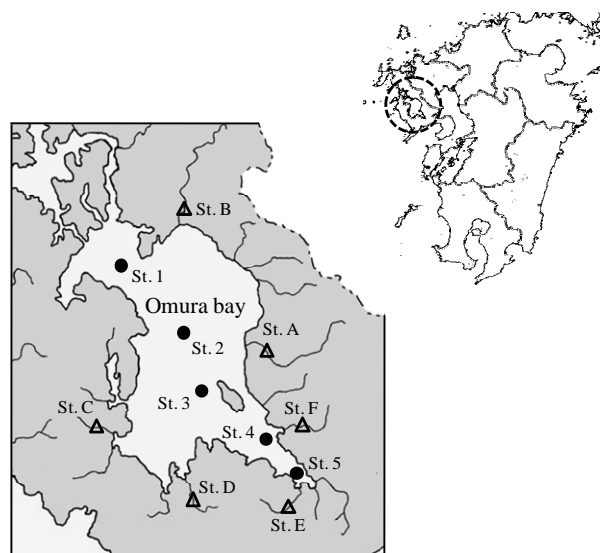


図 2 採水地点

3. 試料の前処理

各調査地点で採取した試料は、400℃で 3 時間熱処理した Whatman 社製の孔径 0.7 μm のガラス繊維ろ紙、GF/F でろ過し、溶存有機物測定用試料とした。

4. 溶存有機物の分画方法

試料 200 mL を 1 M 塩酸で pH 2 に調整した後、非イオン性交換樹脂を充填した分画カラムに通水し、親水性成分及び疎水性塩基成分を分画する。次に、このカラムに逆方向から 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液 10 mL を通水し、疎水性酸成分を溶出させる。疎水性酸成分溶出液は、1 M 塩酸で pH 2 に調整し、全量

を 25 mL として溶存有機物濃度測定を行った³⁾。また、疎水性中性成分は、カラムに保持されたまま溶出されないため、次式により算出した。

$$\text{疎水性中性成分} = \text{全溶存有機物} - \{(\text{親水性成分} + \text{疎水性塩基成分}) + \text{疎水性酸成分}\}$$

溶存有機物の形態別成分としては、親水性成分及び疎水性塩基成分は糖類、タンパク質等、疎水性酸成分はフミン酸、フルボ酸等、疎水性中性成分は炭化水素、農薬、LAS 等が考えられる。

5. 調査内容

(1) 生分解性試験

海域で採取した試料を、400°Cで 3 時間熱処理したガラス製ボトルに入れ、20°Cの恒温室に約 60 日間置くことにより生分解性試験を行い、大村湾における易分解性有機物及び難分解性有機物の有無を調査した。

(2) 大村湾海域における溶存有機物の実態

大村湾の湾口部から湾奥部にかけての 5 地点において試料を採取し、分画法を用い溶存有機物の存在形態について調査を行った。

(3) 大村湾流入河川及び工場・事業場排水の溶存有機物の実態

大村湾に存在する溶有機物の起源を調査する目的で、大村湾に流入する 6 河川及び大村湾に放流す

る 10 工場・事業場の排水試料を採取し、それらの溶存有機物形態について調査し、大村湾海域試料と比較を行った。

調査結果及び考察

1 有機物マーカーとしての TOC の検討

海域試料中 TOC 及び COD の相関を検討した結果、相関係数 $r^2=0.645$ の正の相関がみられた(図 3)。海水中の有機物指標は、環境基準において COD によると規制されているが、COD は有機物の種類、測定温度及び測定時間に影響を受けやすく測定値にばらつきを生じるため、分画した有機物の測定には不向きであることが考えられる。したがって、本研究では、COD と正の相関が見られ、水道法の規定でも取り入れられた TOC を有機物マーカーとして選択し、溶存有機物の評価を行った。

2 生分解性試験

海域で採取した表層試料の生分解性試験結果を図 4 に示す。試料採取日、15、22、29、36、44、50、57 及び 64 日後に TOC 測定を行った結果、採取日から有機物濃度の減少がみられ、約 1 ヶ月後にほぼ一定となった。採取日の有機物濃度と 64 日後を比較した場合、60-70%が生分解されずに残存しており、大村湾において難分解性有機物の存在が示唆された。

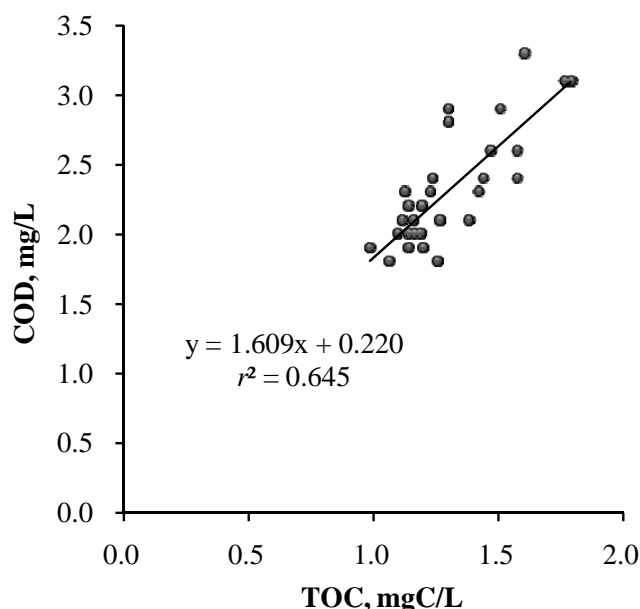


図 3 COD と TOC の相関

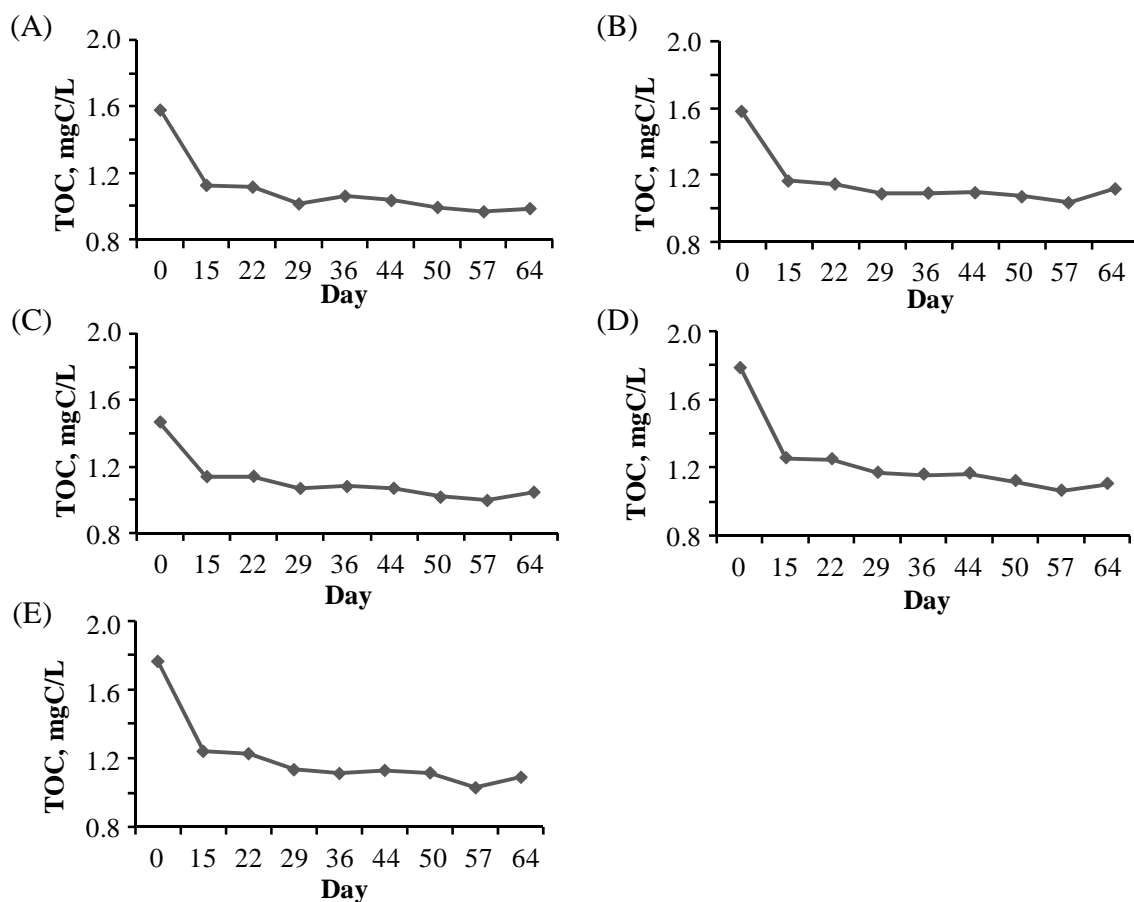


図 4 海域試料の生分解性試験
(A) St. 1、(B) St. 2、(C) St. 3、(D) St. 4、(E) St. 5

3 大村湾海域における溶存有機物実態

大村湾海域 (St. 1-5) において、2007 年 10 月、2008 年 1 月及び 8 月に採取した表層水及び底層水の溶存有機物調査結果を表 1 に示す。全溶存有機物濃度は、0.9-1.5 mgC/L であり、藤平蔵らが実施した富山湾の溶存有機物調査と同程度の値であった⁴⁾。2007 年 10 月における TOC は、湾口部 St. 1 から湾奥部 St. 5 にかけて値が高くなる傾向が見られたが、2008 年 1 月及び 8 月は湾内一様に同程度の TOC 濃度を示した。また、形態別組成比は、各月の間に違いは見られなかった。2007 年 10 月に採取した試料の採取日、36、65 及び 104 日後における形態別溶存有機物の経時変化を図 5 に示す。全溶存有機物、親水性成分及び疎水性塩基成分は、採取日から約 1 ヶ月で 20-30%、104 日後には 30-40% が分解された。一方、難分解性有機物として知られるフミン

酸及びフルボ酸が分類される疎水性酸成分は約 2 ヶ月間に変化が見られず、104 日後に約 20% が分解された。疎水性中性成分は採取日より 2 ヶ月間は分解が進んだが、104 日後には有機物量の増加を示した。表層水において、親水性成分及び疎水性塩基成分、疎水性酸成分の減少量と疎水性中性成分の増加量がほぼ一致することから分解生成物の影響も考えられるが、底層水においては、その収支が一致していない。この点に関しては、今後調査を進め詳細に検討する必要がある。疎水性酸成分の全溶存有機物に対する組成割合は低いものの、大村湾の COD が環境基準を超過していることに対する寄与は大きいものと考えられる。

表 1 大村湾海域における形態別溶存有機物濃度

試料採取日	採水地点	TOC	溶存有機物				
			全溶存有機物	親水性成分及び疎水性塩基成分	疎水性酸成分	疎水性中性成分	
2007. 10	St. 1	表層	1.2	1.0	0.7	0.2	0.2
		底層	1.4	1.2	0.9	0.2	0.1
	St. 2	表層	1.3	1.1	0.8	0.2	0.2
		底層	1.5	1.4	1.1	0.2	0.1
	St. 3	表層	1.3	1.2	0.9	0.1	0.1
		底層	1.5	1.4	1.0	0.2	0.1
	St. 4	表層	1.5	1.3	0.9	0.2	0.2
		底層	1.7	1.5	1.0	0.2	0.2
	St. 5	表層	1.7	1.4	0.9	0.2	0.3
		底層	1.5	1.3	1.0	0.2	0.2
2008. 1	St. 1	表層	1.0	0.9	0.6	0.1	0.2
		底層	1.1	1.1	0.7	0.1	0.2
	St. 2	表層	1.3	1.2	0.7	0.1	0.4
		底層	1.3	1.1	0.8	0.1	0.2
	St. 3	表層	1.3	1.1	0.7	0.2	0.2
		底層	1.3	1.2	0.8	0.1	0.3
	St. 4	表層	1.2	1.1	0.8	0.2	0.2
		底層	1.2	1.1	0.7	0.1	0.3
	St. 5	表層	1.2	1.1	0.8	0.1	0.2
		底層	1.3	1.2	0.8	0.1	0.3
2008. 8	St. 1	表層	1.3	1.1	0.8	0.1	0.1
		底層	1.0	0.9	0.6	0.1	0.1
	St. 2	表層	-	-	-	-	-
		底層	-	-	-	-	-
	St. 3	表層	1.4	1.2	0.9	0.2	0.1
		底層	1.1	1.0	0.8	0.1	0.2
	St. 4	表層	1.3	1.1	0.8	0.2	0.1
		底層	1.1	1.1	0.7	0.2	0.2
	St. 5	表層	1.3	1.1	0.8	0.2	0.1
		底層	1.2	1.2	0.8	0.2	0.2

(mgC/L)

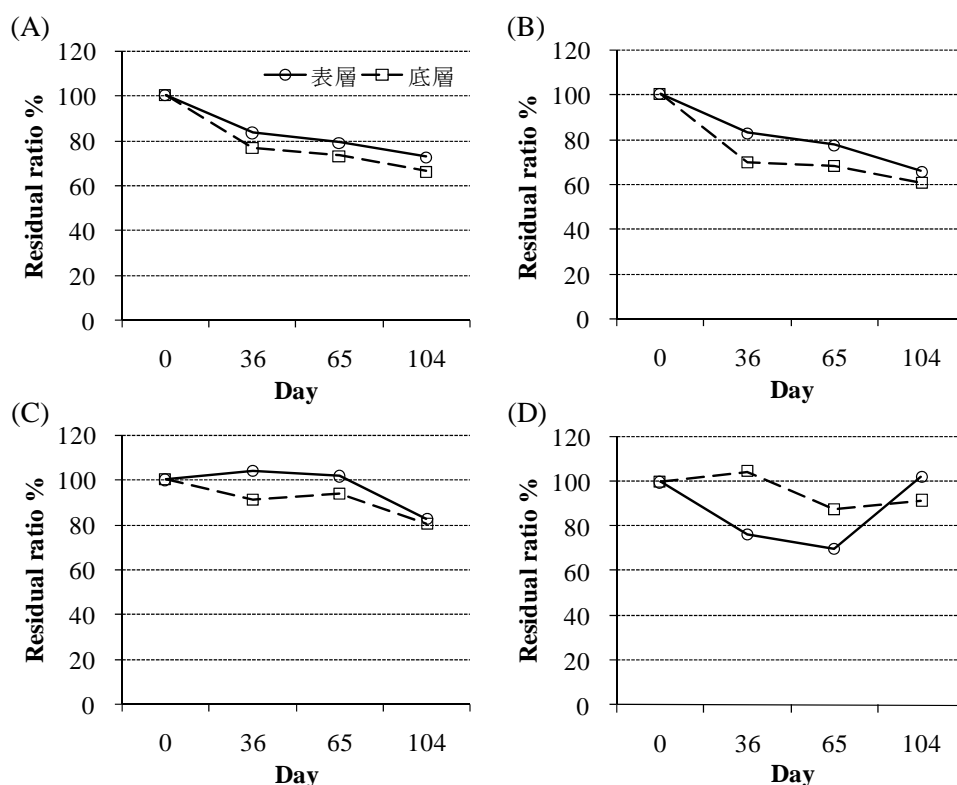


図 5 海域試料における形態別溶存有機物の経時変化

(A) 全溶存有機物、(B) 親水性成分及び疎水性塩基成分、(C) 疎水性酸成分、(D) 疎水性中性成分

4 大村湾流入河川及び工場・事業場排水の溶存有機物実態

2007年10月及び2008年1月に採取した大村湾流入河川(St. A-F)における溶存有機物存在形態の調査結果を表2及び組成比グラフを図6に示す。全溶存有機物濃度は、0.2-1.7 mgC/Lであり、海域より高値の地点も見られたが、調査した河川からの大村湾に対する流入負荷は小さいものと推察する。一方、河川間を比較した場合、河川Cは溶存有機物濃度が低く、また組成比においても疎水性中性成分が極端に小さい結果が得られた。これは、河川Cの流域には民家や農地が少ないため、他の河川に比べて洗剤や農薬の流入が少ないことによると考えられる。

大村湾の溶存有機物量に対する流入負荷には河川からの流入以外に工場・事業場からの流入が考えられることから、2007年12月及び2008年1月に大村湾に放流する工場・事業場(a-j)の排水中の溶存有機物存在形態の調査を実施し、その結果を表3及び図7に示す。10工場・事業場のうち、a-eは下水処理場であり、f-jは食品製造業である。全溶存有

機物濃度は、0.4-29.3 mgC/Lの範囲であった。工場・事業場jの0.4 mgC/Lを除いては海域よりも約2倍以上であり、工場・事業場fにおいては約30倍と高濃度を示した。また、海域の各採水地点の表層水と各工場・事業場排水について、親水性成分及び疎水性塩基成分、疎水性酸成分及び疎水性中性成分の3組成比によるWard法を用いたクラスター分析を行った結果、海域試料及び下水処理場排水は同グループに区分され、類似性が予想された。今後、調査をかさね詳細に検討を進めていくことにしている。

表 2 大村湾流入河川における形態別溶存有機物濃度

試料採取日	採水地点	TOC	溶存有機物			
			全溶存有機物	親水性成分及び疎水性塩基成分	疎水性酸成分	疎水性中性成分
2007.10	St. A	1.1	0.9	0.5	0.2	0.2
	St. B	1.8	1.5	0.9	0.4	0.2
	St. C	0.3	0.2	0.1	0.1	0.0
	St. D	2.0	1.4	0.8	0.4	0.2
	St. E	1.9	1.7	1.0	0.5	0.2
	St. F	0.8	0.7	0.4	0.2	0.1
2008. 1	St. A	0.7	0.7	0.4	0.2	0.1
	St. B	1.8	1.7	0.9	0.7	0.1
	St. C	0.3	0.3	0.2	0.1	0.0
	St. D	1.5	1.4	0.7	0.5	0.2
	St. E	1.4	1.3	0.7	0.4	0.2
	St. F	0.9	0.8	0.4	0.3	0.2

(mgC/L)

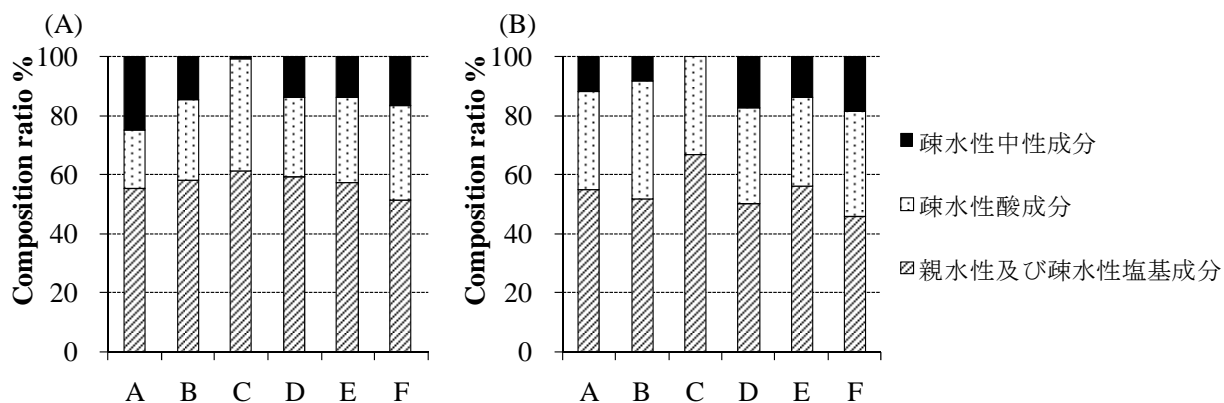


図 6 大村湾流入河川における形態別溶存有機物組成
(A) 2007 年 10 月、(B) 2008 年 1 月

表 3 工場・事業場における形態別溶存有機物濃度

工場・事業場	TOC	溶存有機物			
		全溶存有機物	親水性成分及び疎水性塩基成分	疎水性酸成分	疎水性中性成分
a	4.6	4.0	2.9	0.8	0.4
b	3.5	3.3	2.2	0.7	0.4
c	4.3	4.0	2.7	0.8	0.5
d	5.1	4.2	2.7	1.1	0.5
e	3.9	3.8	2.5	0.9	0.4
f	30.5	29.3	22.6	4.4	2.2
g	2.6	2.5	1.5	0.7	0.4
h	5.5	4.8	3.0	0.9	0.9
i	9.1	8.5	6.6	1.1	0.8
j	0.4	0.4	0.2	0.1	0.1

(mgC/L)

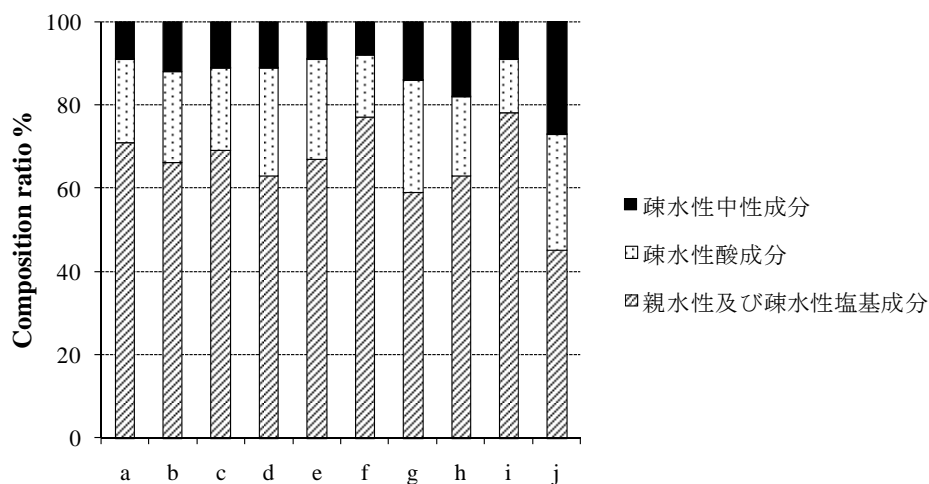


図 7 工場・事業場における形態別溶存有機物組成

まとめ

本研究は、COD が環境基準を超過した状態にある大村湾海域の水質汚濁機構を解明するため、非イオン性交換樹脂による分画手法を用い、大村湾海域における溶存有機物の実態調査を行った。

海域試料の生分解性試験により、難分解性有機物の存在が明らかとなり、琵琶湖をはじめとする全国の湖沼の水質悪化と同様に難分解性有機物の蓄積による水質汚濁を示唆する結果が得られた。大村湾海域の各調査地点の全溶存有機物濃度は、0.9-1.5 mgC/L であり、形態別溶存有機物成分としては親水性成分及び疎水性塩基成分が全体の約 60%を占めており、難分解性有機物として知られるフミン酸及びフルボ酸を含む疎水性酸成分は約 15%であった。分画方法が多少異なるが永井らの琵琶湖における溶存有機物調査によると、全溶存有機物に対する親水性成分、疎水性酸成分及び疎水性中性成分の組成比は、琵琶湖北湖でそれぞれ 60.0、24.8 及び 15.2%であり、琵琶湖南湖ではそれぞれ 53.5、36.9 及び 9.6%と報告している⁵⁾。親水性成分に関しては、ほぼ同程度であるが、疎水性酸成分及び疎水性中性成分には大村湾と琵琶湖の間に組成比の違いがみられた。これは、流域環境の違いによる影響が考えられるが、今後詳細に調査を行うことにしている。

大村湾海域における溶存有機物の起源を調査する目的で、大村湾流入河川及び工場・事業場について

それぞれ形態別溶存有機物の調査を行った。河川及び工場・事業場排水における全溶存有機物濃度は、それぞれ 0.2-1.7 mgC/L 及び 0.4-29.3 mgC/L であり、河川は海域試料と同程度の濃度であった。工場・事業場は、下水処理場及び食品製造業において調査し、クラスター分析により下水処理場と海域試料の間に類似性が示唆された。

今後、さらに実態調査を進め、大村湾におけるより詳細な溶存有機物の実態を把握し、水質汚濁機構の解明などに努めていくことにしている。

参考文献

- 1) 松岡敷充、他：閉鎖系海域での貧酸素水塊が基礎生産系に与える影響 —大村湾を例として—、月刊地球、**30** (8)、(2008)
- 2) 蛭間豊春：わが国の閉鎖性海域の水環境特性分析、水環境学会誌、**31** (6)、(2008)
- 3) 藤平蔵芳光、他：県内水域における溶存有機物の動態に関する研究 (第 2 報)、富山県環境科学センター年報、(2004)
- 4) 藤平蔵芳光、他：県内水域における溶存有機物の動態に関する研究 (第 1 報)、富山県環境科学センター年報、(2003)
- 5) 永井健一、他：琵琶湖・淀川水系河川水中におけるトリハロメタン前駆物質としての溶存有機物質の分画、BUNSEKI KAGAKU、**54** (9)、923~928、(2005)