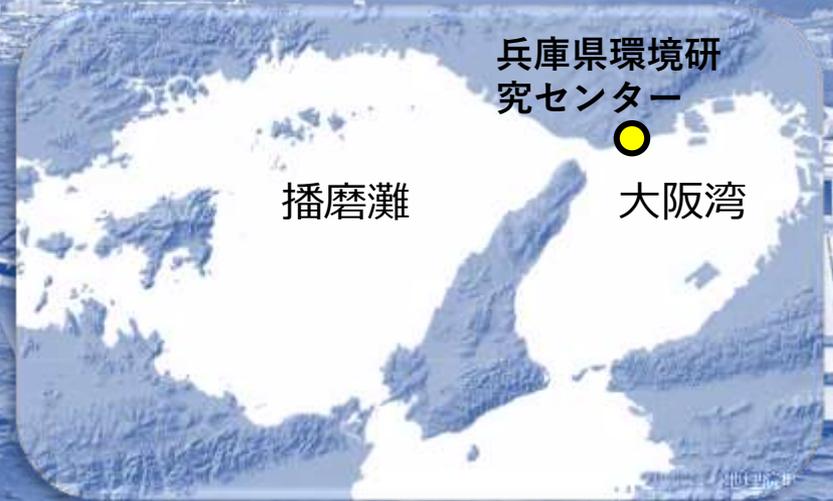


閉鎖性海域の窒素濃度低下 とCOD上昇

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水環境科 主任研究員

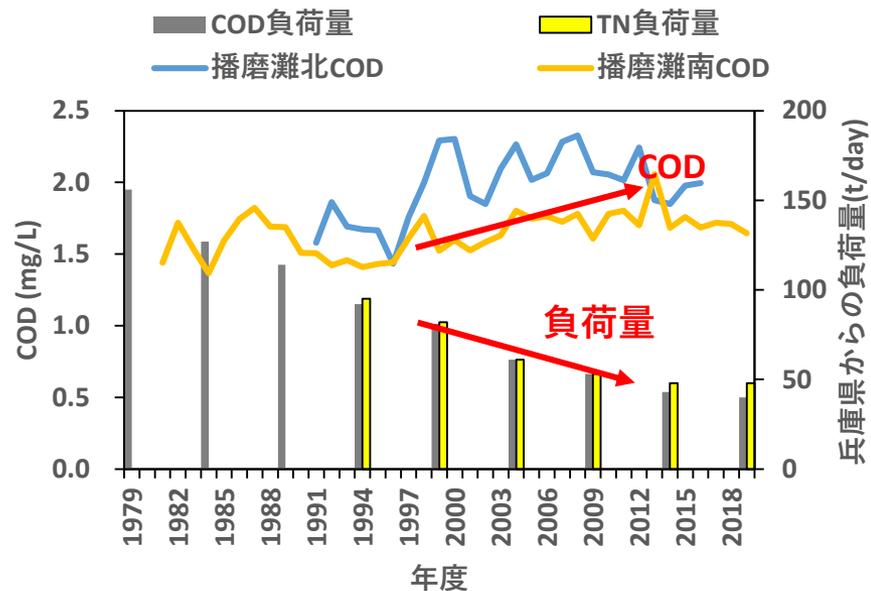
鈴木 元治

suzuki-m@hies-hyogo.jp

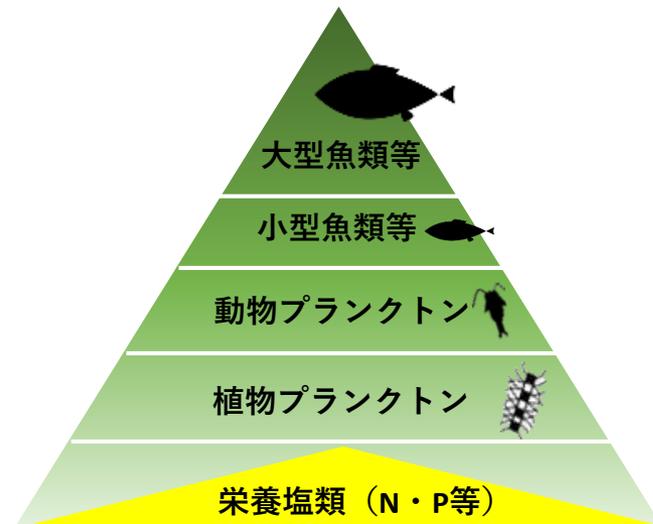


背景

- 日本の閉鎖性海域では、長年、栄養塩類（窒素・りん）の流入負荷量を削減してきた。
- これは、有機汚濁指標であるCODの環境基準を満たすためであるが、実際にはCODは低下せず、環境基準非達成が多くの海域で続いている。



- 一方で、瀬戸内海等では、栄養塩類が減りすぎたことで生物が育たなくなり、漁業不振が起きるようになっている（貧栄養化）。
- 2021年6月には瀬戸法が改正され、**栄養塩類を必要に応じて供給する**取り組みが進められている（栄養塩類管理）。
- **CODが下がらない原因**が分からなければ、海域の有機物量を制御することが出来ず、有機物の基になる栄養塩類を、どの程度の量供給するべきかの判断もできない。



【研究1】 CODが低下しない原因は、TN削減による海域の有機物の組成変化・難分解化であることを解明

藤原建紀，鈴木元治：閉鎖性海域のCOD上昇，水環境学会誌，47(1) (2024.1掲載予定)

鈴木元治，栢原博幸，大島詔，中村玄，向井健悟，藤田和男，小田新一郎，宇都宮涼，浅川愛，管生伸矢，安藤真由美，秋吉貴太，柳明洋，松尾剛，藤原建紀：瀬戸内海における海水中有機物のC:N:P比と窒素・りん濃度の関係性について，全国環境研会誌，46(3)，42-49 (2021)

藤原建紀，鈴木元治，大久保慧，永尾謙太郎：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，44(5)，135-148 (2021)

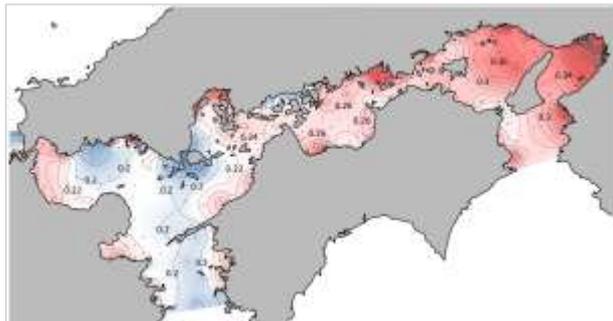
藤原建紀，鈴木元治，大久保慧：窒素・リン削減が海域の有機物量 (CODおよびTOC) に及ぼす影響:削減の効果とその作用機構，水環境学会誌，44(6)，185-193 (2021)

【研究2】 日本各地の環境水中有機物の質（分解特性）の情報収集及びモニタリング指標の検討

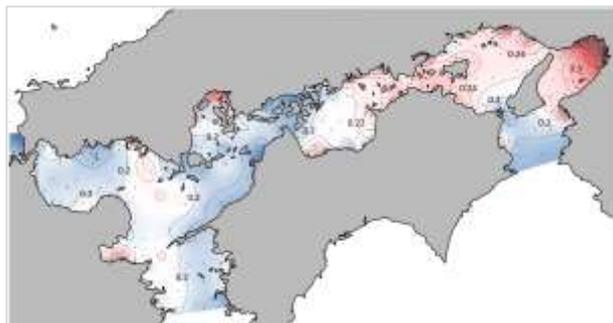
水環境学会，地域水環境行政研究委員会の共同研究として，鹿島財団からの助成を受けて実施中

1990s (1995-1998)

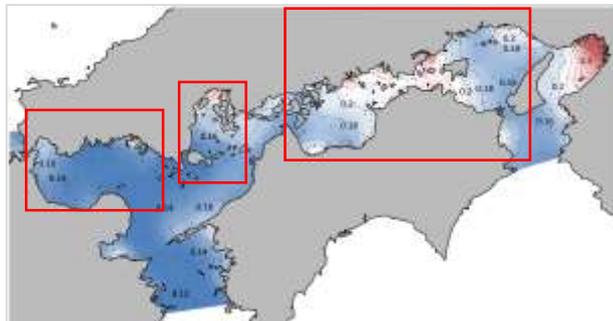
[TN]



2000s (2004-2008)

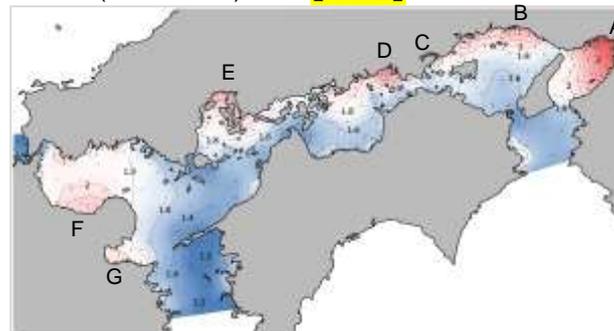


2010s (2014-2017)

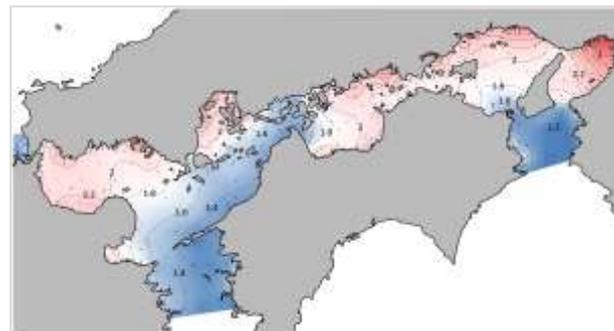


1990s (1995-1998)

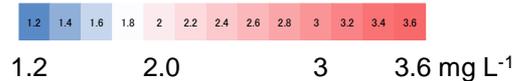
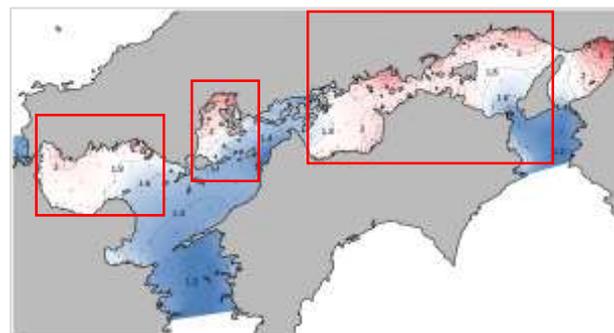
[COD]



2000s (2004-2008)

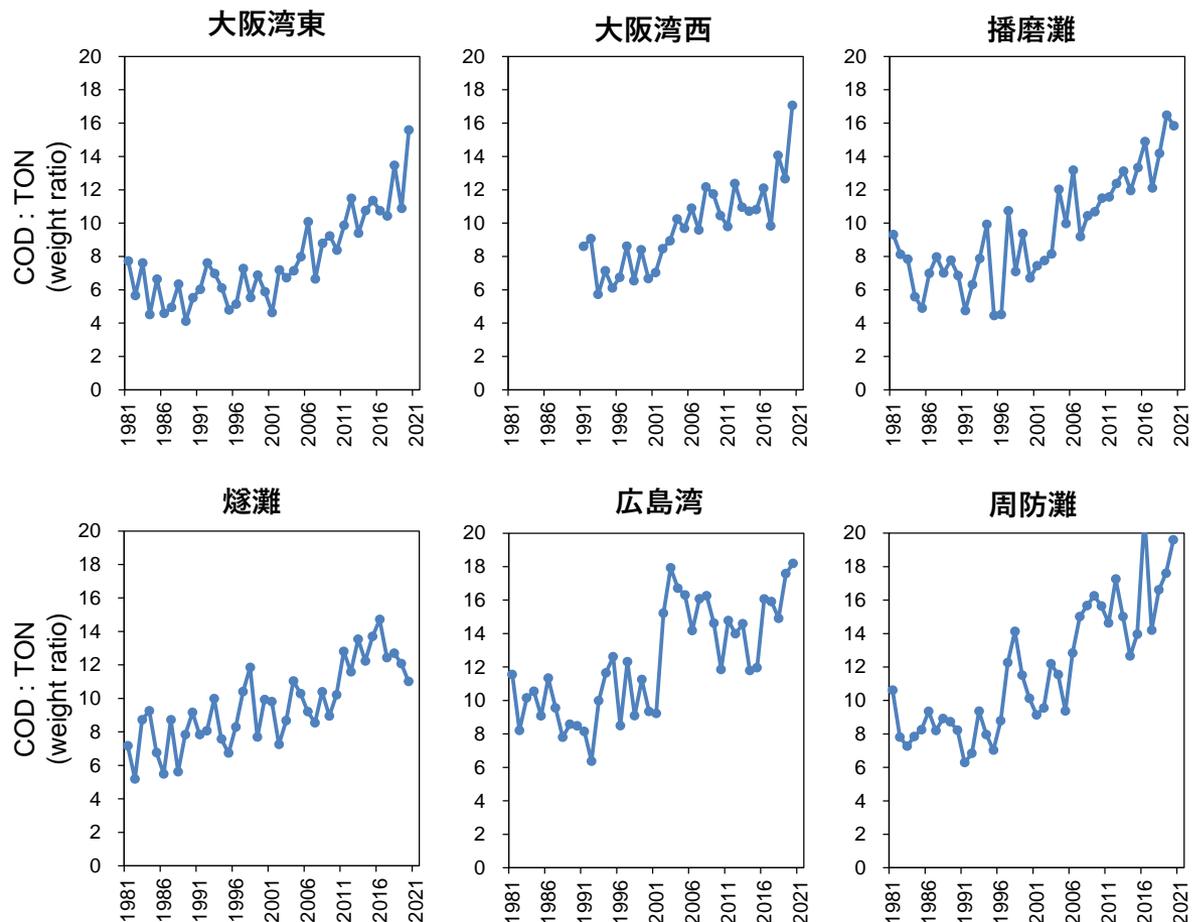


2010s (2014-2017)



引用：藤原建紀，
鈴木元治，水環境
学会誌，47(1)
(2024.1掲載予定)

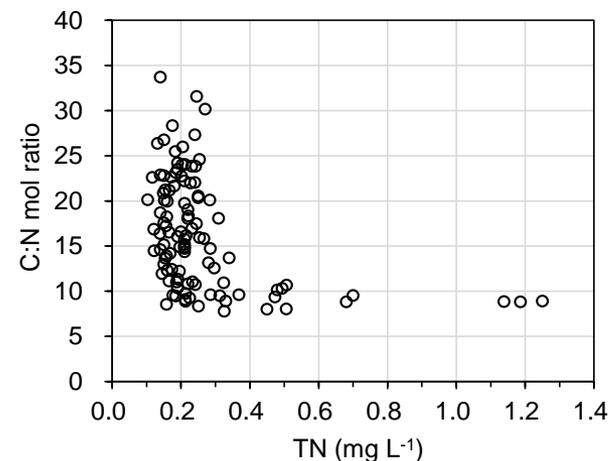
- 有機物指標の内、TON (=TN - DIN)は経年的に減少。CODは横ばい、若しくは増加。⇒**有機物のC:N比 (COD:TON) が増加。**
- 有機物のC:N比の増加から、有機物の難分解化が示唆される。



各海域のCOD:TON比

引用：藤原建紀，鈴木元治，水環境学会誌，47(1) (2024.1掲載予定)

- 一般に、C:N比の大きな有機物は微生物による分解を受けにくい。
- 土壌学では、植物体のC:N比は炭素率と呼ばれ、植物体有機物の分解速度と量を支配する指標として知られている。
- TN濃度の低い海域では、海藻のC:N比も上昇する（ノリの色落ち等）。



瀬戸内海等のTN濃度とアオサのC:N比

引用：藤原建紀ら，水環境学会誌，44(5)，135-148 (2021)

タンパク質
C:N比 = 3.3

<

フミン酸（難分解）
C:N比 = 103

篠塚（1993）の元素組成から最大値を算出。

外海の易分解性溶存
有機物（LDOM）
C:N比 = 9.95

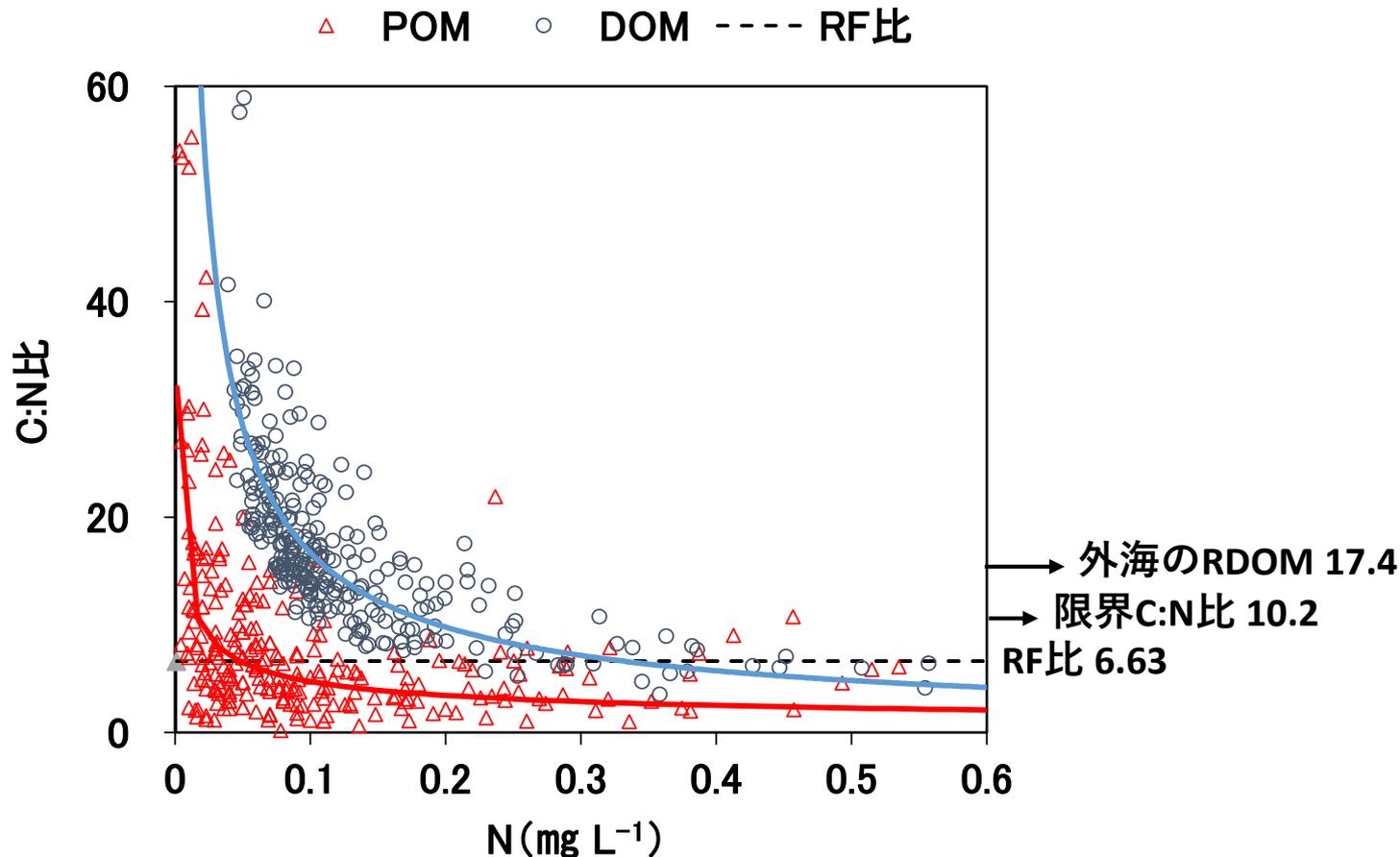
<

外海の難分解性溶存
有機物（RDOM）
C:N比 = 17.4

Charles, et al. 2005.

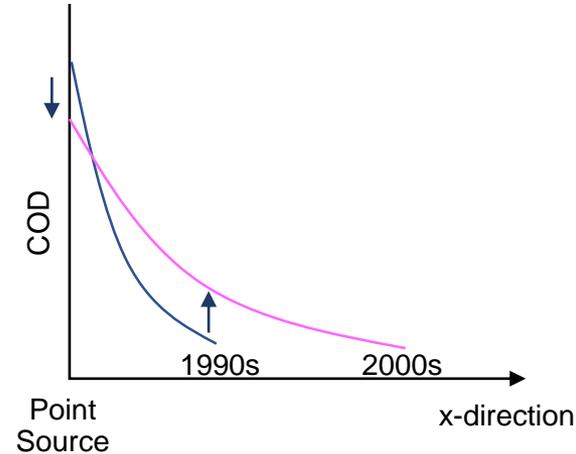
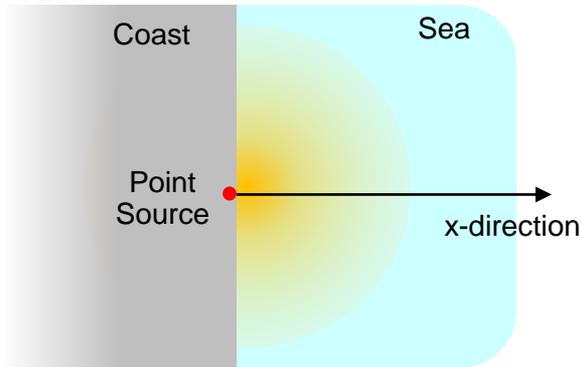
微生物が活動するのに必要な栄養（窒素）を、有機物から得ることができなくなる限界値 C:N比 = 10.2

Anderson 1992.



瀬戸内海の窒素濃度と海水中有機物のC:N比 (2018年)

鈴木元治ら, 全国環境研究会誌, 46(3), 42-49
(2021)のデータを基に作成



点源負荷源からのCODの広がり

引用：藤原建紀，鈴木元治，
水環境学会誌，47(1) (2024.1
掲載予定)

有機物分解が早い1990年代と 分解が遅い2000年代のCOD分 布イメージ

引用：藤原建紀，鈴木元治，
水環境学会誌，47(1) (2024.1
掲載予定)

分解を伴うCOD拡散の基礎式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -K \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) - \frac{1}{\tau} C$$

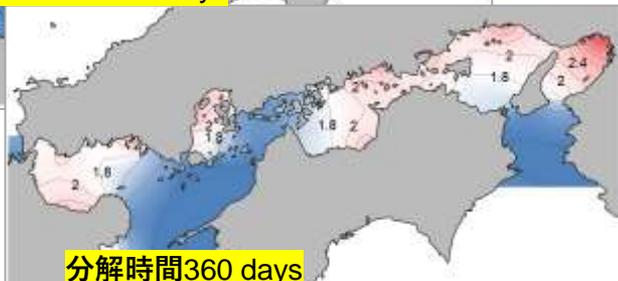
C:COD, K：拡散係数 = $10^3 \text{ m}^2/\text{s}$, τ :分解時間

【計算結果】

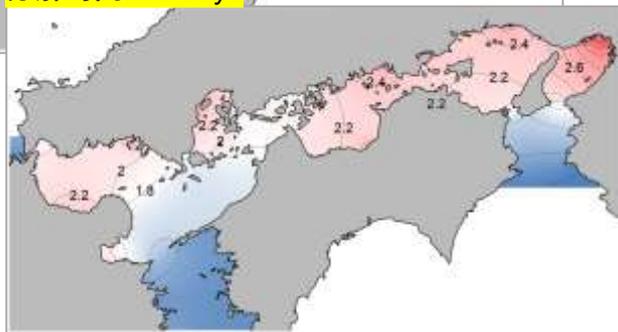
分解時間80 days



分解時間120 days

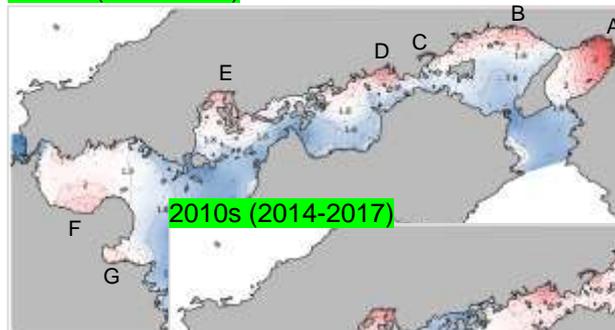


分解時間360 days

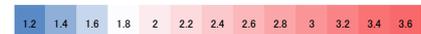
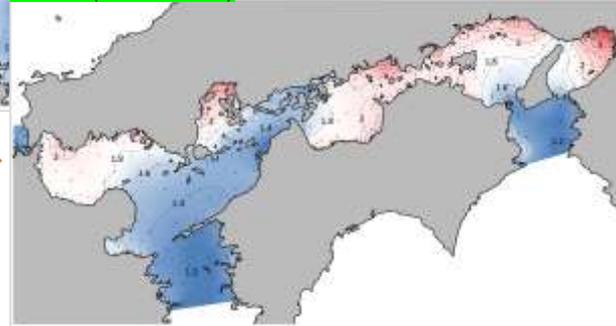


【実測】

1990s (1995-1998)

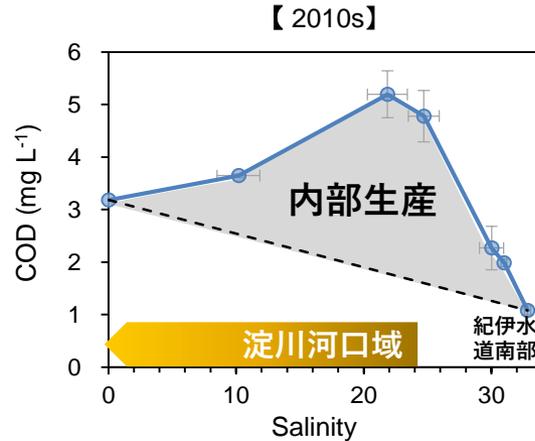
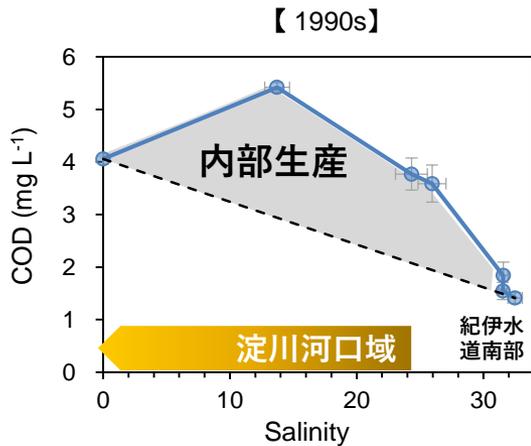


2010s (2014-2017)



1.2 2.0 3 3.6 mg L⁻¹

引用：藤原建紀，鈴木元治，
水環境学会誌，47(1) (2024.1
掲載予定)

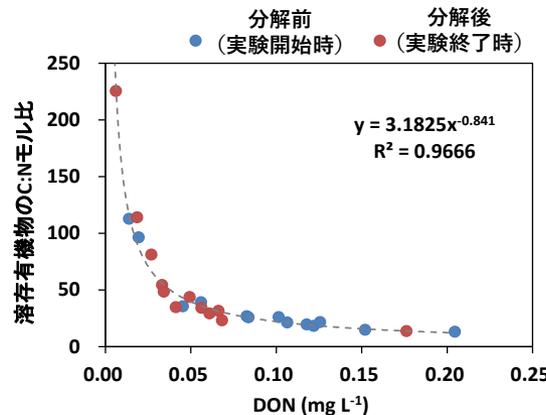


河口域で有機物が作られ、湾灘の大部分では”保存的に”拡散している。

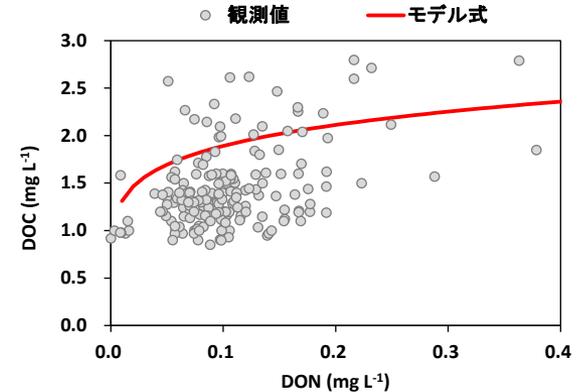
引用（一部加工）：藤原建紀，鈴木元治，水環境学会誌，47(1) (2024.1掲載予定)



恒温室内で海水の有機物分解実験（50日間）



有機物分解によって溶存有機物のC:N比が上昇



モデル式により、瀬戸内海の観測値をおおむね再現可能

海水中の微生物分解によって有機物のC:N比が上昇（海の中で難分解化）

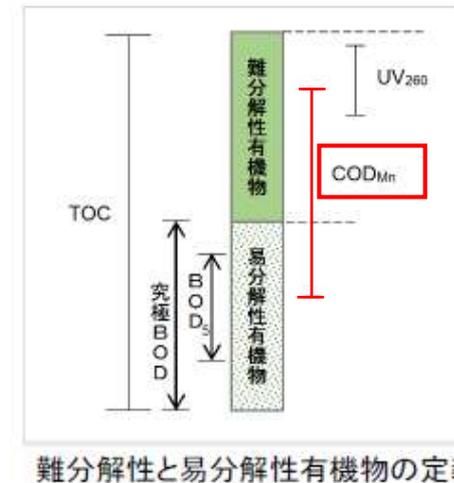
有機物のNとCの分解特性の違いを示すモデル式
 $DOC = 2.73 \times DON^{0.159}$

海域の現地調査、実験及び既存の観測値の解析を行い、TNが減少してもCODが下がらない原因を次のとおり明らかにした。

- 海域のTN濃度が低下すると、海水中有機物の組成変化が起こり、C:N比は上昇する（難分解化）。
- 閉鎖性海域での有機物の難分解化は、有機物の滞留時間を長くし、海域の有機物濃度を上昇させる。

背景

- 汚濁負荷の削減ほどにはCODが減少していない現象は、日本各地の海域・湖沼でも起きている。
- 環境中では問題とならない**難分解性成分**をCODとして測定している。

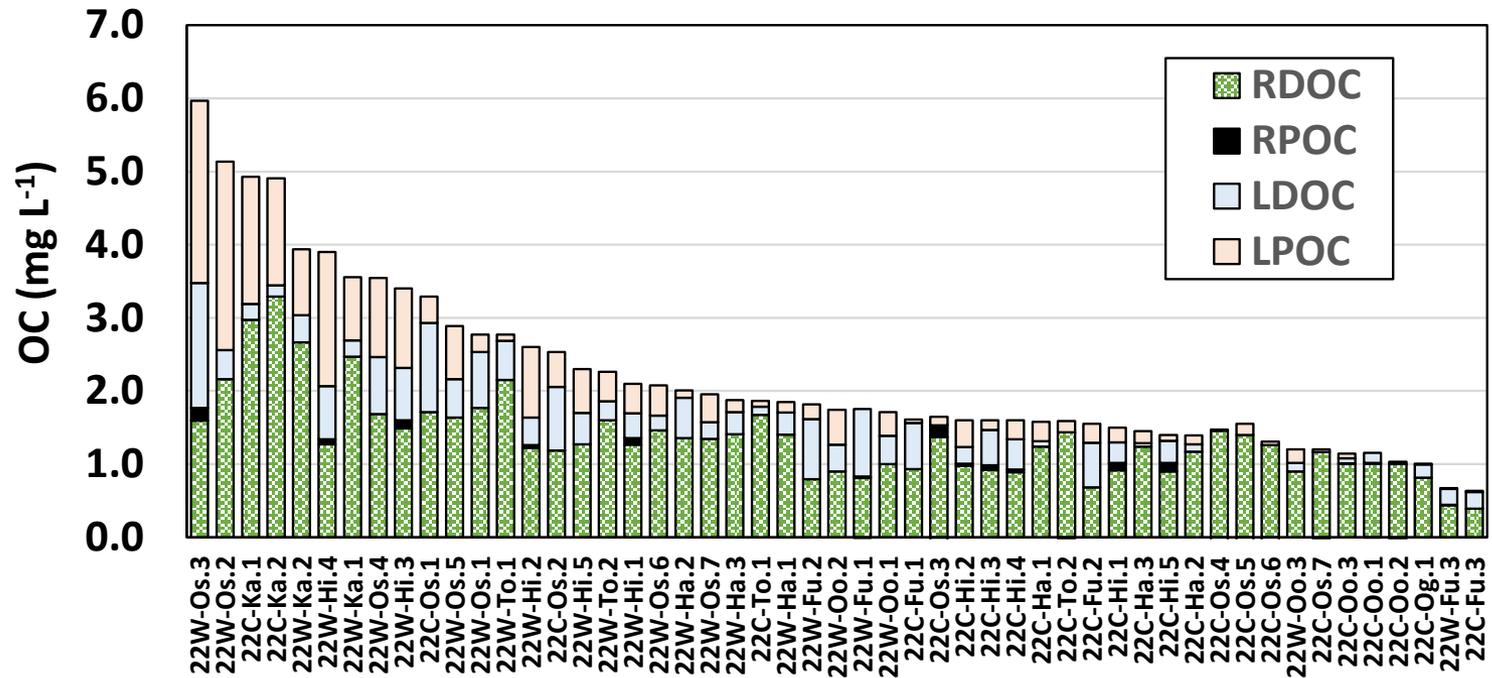


引用：琵琶湖・淀川流域の難分解性有機物に関する調査・分析の手引書（案）概要版。
<http://www.byq.or.jp/ken-to/img/data03.pdf>

目的

- 日本各地の海域・湖沼を対象に、**環境水中有機物の分解特性**を調査（100日生分解性試験等を実施）。
- 分解特性の共通性から、生分解性有機物濃度を推定し得る**モニタリング指標**を見出す。





- 粒状有機炭素 (POC) は、TOC濃度が高い地点ほど多い傾向がみられたが、ほとんどが易分解性 (図中のピンク部) であった。
- 溶存有機炭素 (DOC) は、難分解割合 (図中の緑部) が47～100%であり、地点によって違いがみられた。
- このことは、有機汚濁の分解性の違いが溶存態に依存していることを示唆している。

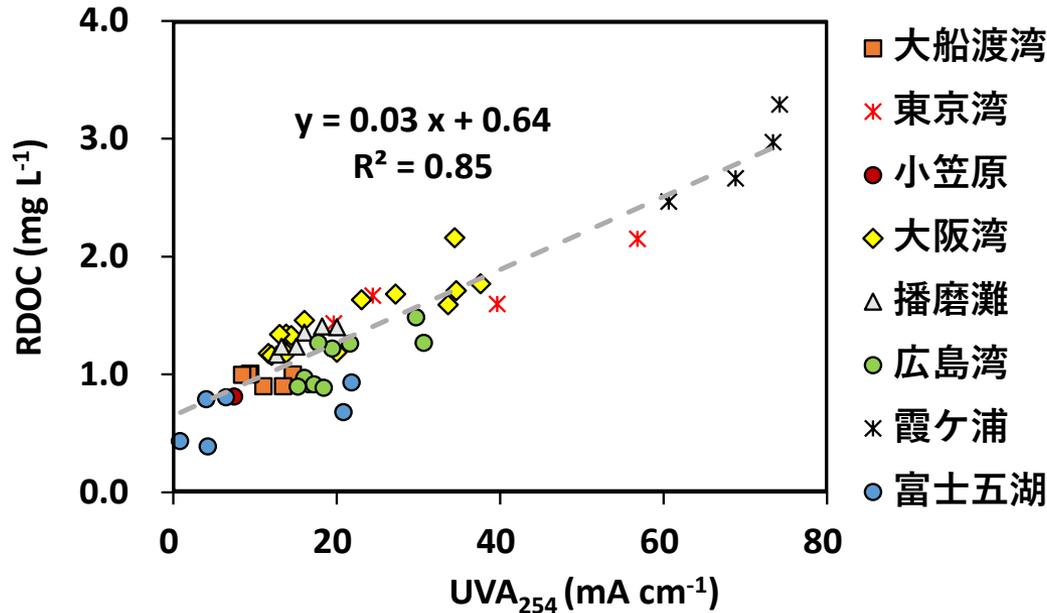
100日生分解試験から得られる、有機物の易分解・難分解についての情報を、迅速かつ簡便に得られる指標を検討する。

指標候補

UVA ₂₅₄ , UVA ₂₈₀ , UVA ₃₅₀	UV254：腐食酸などの吸収波長 UV280：タンパク質などの吸収波長 UVA350：CDOMなどの吸収波長
R Score, L Score	EEMのPARAFAC解析から得られるComponentのScore (難分解性R:Em > 400 nm, 易分解性L:Em < 400 nm)

相関係数R

	RTOC	RDOC	TOC	DOC	DON	UVA ₂₅₄	UVA ₂₈₀	UVA ₃₅₀	R score	L1 score	L2 score
RTOC	-	0.991	0.799	0.859	0.572	0.918	0.913	0.866	0.869	0.685	-0.087
RDOC		-	0.771	0.856	0.595	0.915	0.910	0.868	0.870	0.682	-0.074
TOC			-	0.926	0.448	0.783	0.792	0.825	0.688	0.742	-0.022
DOC				-	0.555	0.867	0.876	0.901	0.814	0.839	-0.019
DON					-	0.560	0.569	0.558	0.626	0.611	-0.032
UVA254						-	0.999	0.942	0.952	0.779	-0.012
UVA280							-	0.949	0.953	0.799	-0.039
UVA350								-	0.860	0.827	-0.077
R score									-	0.784	-0.031
L1 score										-	-0.005

UVA₂₅₄ vs RDOC

- UVA₂₅₄は、検討した指標の中で、RDOC濃度との相関が最も高かった ($R^2=0.85$)。
- 254 nmの波長は、腐食酸が吸収を示す波長であり、汎用性の高い分光光度計により簡便かつ迅速に測定できる。
- 以上から、UVA₂₅₄の測定が有機物の分解特性を把握するモニタリング指標として有効である可能性が示された。

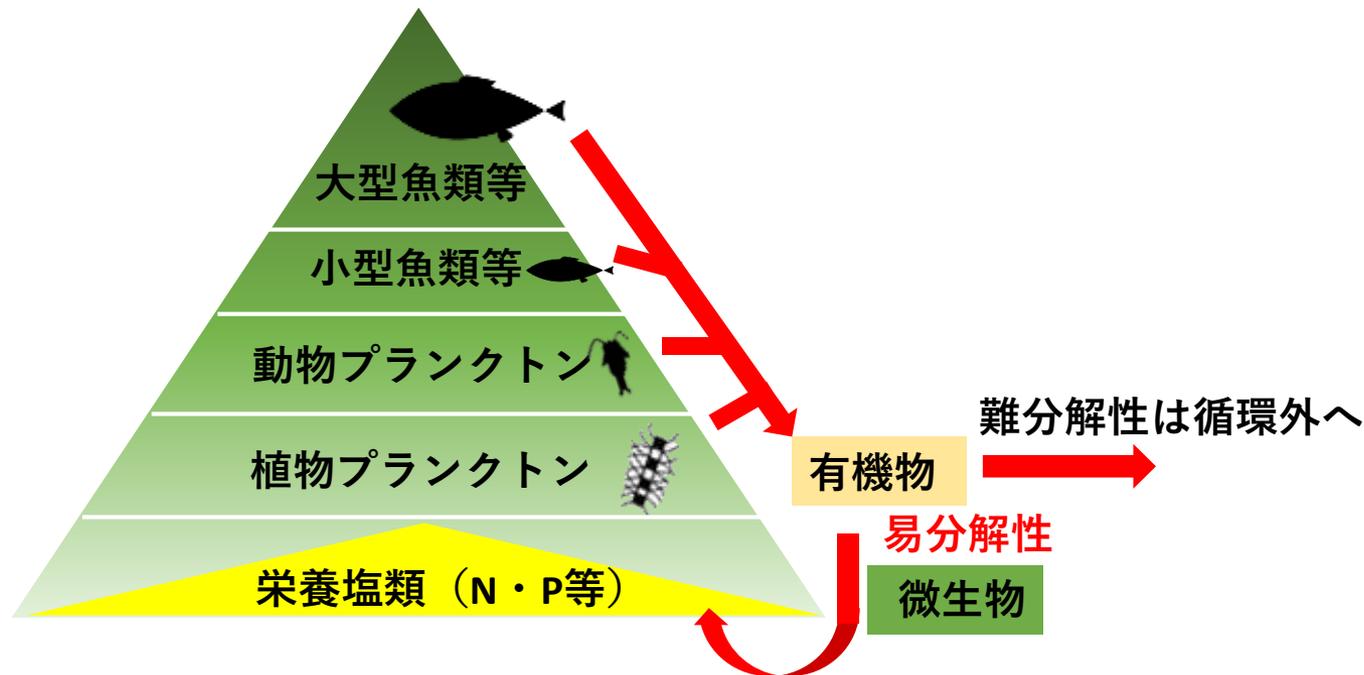
日本各地の海域・湖沼の環境水中有機物の分解特性について調べ、次の知見が得られた。

- 環境水中有機物の分解特性は、主に溶存態に依存していると考えられる。
- UV-Vis吸収やEEMsの測定は、多くの水域で共通してみられるRDOC濃度を推定できる可能性がある。
- 特に、UV254はRDOC濃度との相関が高く、測定の簡便性と迅速性の観点から、生分解性有機物のモニタリング指標として有効であると考えられる。

現在もデータの蓄積を実施中。

全体まとめ

- 閉鎖性海域等の窒素濃度の低下によって有機物の質が変わり、分解しにくくなると、再生生産が弱まり、生態系における栄養物質フローを減少させ、生態系全体にその影響が及ぶ可能性がある。
- 海の生物多様性と生産性を確保するためには、有機物の栄養価についても着目し、モニタリング等を行う必要があると考えられる。



ご清聴ありがとうございました。



謝 辞

本研究の一部は、日本水環境学会 地域水環境行政研究委員会の共同研究として、公益財団法人鹿島学術振興財団研究助成を受けて実施しました。

また、科学研究費基盤C（23K04101）の助成を受けて実施しました。