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

藤原 建紀^{1,2)}

鈴木 元治³⁾
永尾 謙太郎⁴⁾

大久保

慧^{2),*}

Impact of Nutrient Reduction on Organic Matter (COD and TOC) in Coastal Seas

Tateki FUJIWARA^{1,2)}, Motoharu SUZUKI³⁾, Kei OKUBO^{2),*} and Kentaro NAGAO⁴⁾

¹⁾ Emeritus Professor of Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

²⁾ Osaka Branch Office, IDEA Consultants, Inc., 1-24-22 Nanko-kita, Suminoe-ku, Osaka 559-8519, Japan

³⁾ Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences, Hyogo Environmental Advancement Association, 3-1-18 Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe 654-0037, Japan

⁴⁾ Institute of Environmental Informatics, IDEA Consultants, Inc., 2-2-2 Hayabuchi, Tsuzuki-ku, Yokohama 224-0025, Japan

Abstract

Nutrient load reduction has been conducted in many semi-enclosed coastal seas in Japan for restoration from eutrophication. The nutrient concentrations in these seas have significantly decreased; however, the expected reductions were not seen in the organic matter indices (e.g., chemical oxygen demand (COD)). The causes of these phenomena were analyzed and the following was found. (1) The decrease in total nitrogen (TN) concentration caused a reduction in organic nitrogen, but no or lesser reductions in total organic carbon (TOC) and COD. This phenomenon is caused by the increase in C:N ratio in the organic matter in the sea. (2) The increase in C:N ratio caused by the nitrogen deficit is also seen in seaweeds (macroalgae). (3) This plant characteristic suggests that nutrient availability controls the quality (e.g., C:N ratio) of autochthonous organic matter in estuaries and coastal seas. (4) The relationships between COD and TOC have changed spatially and temporally. (5) Nutrient reduction has changed not the quantity but the quality of the organic matter.

Keywords: Nutrient reduction; Total nitrogen; TOC; COD; C:N ratio

1. はじめに

日本の多くの閉鎖性海域・湖沼で、富栄養化対策として窒素・リンの流入負荷量削減が行われてきた。窒素・リン負荷量削減により、海域の全窒素 (TN)・全リン (TP) 濃度が低下したのに対し、当初の意図と異なり、化学的酸素消費量 (COD) で測られる有機物濃度が低下しない現象が多くの水域で現れた^{1, 2)}。

湖沼や海域で、経年的な COD 低下がなかなか実現できないことはよく知られている³⁾。しかしながら、海域の TN・TP が顕著に低下したにもかかわらず COD が低下しない理由についてはよく分かっていない。TN と COD の関係において、大きな疑問点は、「場所的变化」と「時間的变化」が異なっていたということである。つまり、「TN が高い場所 (湾奥) では COD が高く、TN が低い場所 (湾口) では COD が低い」のに対し、ある固定点でみると、「TN が時間的に低下しても、COD は下から

なかった」ということである。

本報では、海域の TN・TP が大きく低下した東京湾、伊勢湾を対象として、海域の TN と有機物量指標 (有機態窒素 (Org.N), 全有機炭素 (TOC) および COD) の関係を、広域総合水質調査・公共用水域水質測定データに基づいて解析する。また、大型藻類の C:N 比と海水の TN の関係も調べた。これらにより栄養塩類濃度が低下しても COD が低下しない原因について明らかにする。

窒素・リンの総量削減が行われてきた閉鎖性海域 (東京湾、伊勢湾・三河湾、瀬戸内海・大阪湾) の中では、東京湾は TN が相対的に高い海域であり、伊勢湾は低い海域である。これらの海域における予備的な解析により得られた作業仮説は、(1) TN が高い海域では、有機物生産速度は飽和し、有機物濃度は TN によらずほぼ一定である、(2) TN が低下すると、海域で生産され滞留する有機物の C:N 比が上昇し、有機態窒素 (Org.N) が減っても、TOC および COD は下がらないということである。

1) 京都大学名誉教授 〒606-8501 京都市左京区吉田本町

2) いであ株式会社大阪支社 〒559-8519 大阪市住之江区南港北 1-24-22

3) 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 〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-18

4) いであ株式会社国土環境研究所 〒224-0025 横浜市都筑区早渚 2-2-2

* 連絡先: okb21324@ideacon.co.jp

一般に、炭素は植物体の構造を形作る主要な元素であり、有機物が酸化分解されるときに酸素を消費するのは主に炭素である。一方、窒素は、生体内では主にタンパク質として存在し、有機物中のタンパク質量は、大まかには Org.N の 6.25 倍（窒素-タンパク質換算係数と呼ばれる）である^{4~7)}。

海洋植物プランクトンの平均的な元素組成は (1) 式、左辺第 1 項で表され、C:N:P モル比は 106:16:1 である⁸⁾。この比はレッドフィールド比 (RF 比) と呼ばれ、海における有機物の元素比を議論するときの基準値として広く使われている。(1) 式は、この海洋植物プランクトン体有機物が酸化され、無機化されるときに化学式であり、C:O₂ 比は 1:1 である⁸⁾。

2. 材料および方法

調査対象とした東京湾および伊勢湾の測点位置を図 1 に示す。解析に利用したデータは、広域総合水質調査（環境省；年 4 回測定）および公共用水域水質測定（千葉県・東京都；毎月測定）である。また東京湾では、国土技術政策総合研究所（国総研）の「2002-2003 年東京湾広域環境調査」データも用いた⁹⁾。この調査では C, N, P の各態の水質が 13 ヶ月にわたって測定されており、これの年

平均値を本報の解析に用いた。

本報で用いる水質項目名と記号を表 1 に示す。各項目の分析法は JIS K0102 に準じて行われている。本報で用いたすべての TOC, DOC は JIS K0102 22. 燃烧酸化-赤外線式 TOC 分析法（22.1 備考 1 または 22.2）により機器分析されている。ここで備考 1 は、「あらかじめ試料に塩酸を加えて pH 2 以下にして、窒素ガスを通気して無機炭素を除去した後、有機炭素量を計測する方法」である。なお、DOC は、ガラス繊維ろ紙 Whatman GF/C でろ過したろ液の TOC である。

表 1 記号表

記号	項目	備考
TOC	全有機炭素	JIS K0102 22.
COD	化学的酸素要求量	
TN	全窒素	
DIN	溶存無機態窒素	= NH ₄ -N + NO ₂ -N + NO ₃ -N
Org.N	有機態窒素	= TN - DIN
TP	全リン	
DIP	溶存無機態リン	= PO ₄ -P
RF 比	レッドフィールド比	C:N:P = 106:16:1 (モル比)
【図 9】 (東京都公共用水域水質測定)		
DOC	溶存有機炭素	濾水を JIS K0102 22. で分析
POC	粒状有機炭素	濾物の CHN コーダによる分析
DON	溶存有機態窒素	= 濾水の TN - DIN
PON	粒状有機態窒素	濾物の CHN コーダによる分析
【図 10】 (国総研・広域環境調査)		
POC	粒状有機炭素	= TOC - DOC
PON	粒状有機態窒素	= TN - 濾水の TN
DOP	溶存有機態リン	= 濾水の TP - DIP
	溶存態 C:N 比	= DOC/DON
	粒状態 C:N 比	= POC/PON
	溶存態 N:P 比	= DON/DOP
	溶存態 C:P 比	= DOC/DOP
【図 13】 (広域総合水質調査)		
D-COD	溶存態 COD	濾水の COD
P-COD	粒状態 COD	= COD - D-COD

図 1 測点位置, (a) 東京湾, (b) 伊勢湾

本報では、 $POC = TOC - DOC$ として求めた。ただし、東京都の公共用水域水質測定では、GF/C フィルターで捕集された懸濁物を CHN コーダーで分析し、POC および PON が求められているので、これらの値を用いた。海水の有機態窒素 (Org.N) は、 $(TN - DIN)$ として求めた。

海の内部生産有機物は、植物プランクトン等 (微細藻類) と海藻 (大型藻類) によって作られたものである。本報では、海域の TN が低いところで、微細藻類由来と考えられる表層水中の有機物の C:N 比が大きい現象がみられた。同様な現象が大型藻類でもみられるかどうか確認するため、大型藻類であるアオサ類の C:N 比と、環境水の TN 濃度との関係も調べた。大型藻類のサンプリングは全国の沿岸海域で 2010~2014 年の間に行ったが、本報では、サンプリング密度の高い伊勢湾、三河湾、瀬戸内海におけるアオサ類の C:N 比を示した。アオサ類は、海岸の岩等に着生しているものを採取し、乾燥後、粉砕して窒素・炭素安定同位体比分析に供した。この分析の前段で、CHN コーダーと同じプロセスで窒素・炭素含量が測られる。本報では、これで得られるアオサ類の C:N 比と、広域総合水質調査および公共用水域水質測定で得

られる海水の TN 濃度 (2014 年度の平均値) を比較した。

COD を TOC と比較するとき、(1) 式を基準として、COD の酸素消費量と TOC の炭素量を比較した。つまり、1 モルの有機炭素が 1 モルの O_2 によって酸化分解・無機化するときの酸化率を 100% とし、

$$\text{酸化率}(\%) = (\text{COD}/\text{TOC}) \cdot (12/32) \times 100 \quad (2)$$

によって酸化率を評価した。ここに、COD, TOC は mg L^{-1} 単位の値である。

3. 結果

3.1 高栄養領域における有機物量飽和

東京湾上層水の TN・TP・COD の経年変動を、類型別に図 2a, b, c に示す。TN はいずれの水域も有意に減少しており、減少割合は年 2~3% である。また、TP もⅡおよびⅢ類型海域では有意に減少している。一方、COD はどの水域でも有意な減少がみられず、横ばいである。

図 2d, e には、2000 年頃と現在の DIN と DIP の季節変動を軌跡図で示す。両時期を比較すると、現在は DIN,

図2 東京湾の (a) TN, (b) TP, (c) COD を類型別平均した年平均値の経年変化および (d), (e) 無機栄養塩季節変動

** および*: それぞれ減少傾向が99%および95%有意, +印は年平均値。データ源: (a)~(c) 広域総合水質調査, 上層, (d), (e) 測点K30 (図1a中) で測られた千葉県公共用水域水質測定値。TN・TPの環境基準値は、Ⅱ類型: (TN < 0.3 mg L⁻¹, TP < 0.03 mg L⁻¹), Ⅲ類型: (TN < 0.6 mg L⁻¹, TP < 0.05 mg L⁻¹), Ⅳ類型: (TN < 1 mg L⁻¹, TP < 0.09 mg L⁻¹)。

る TOC の低下はみられない (図 5c)。このため、有機物の C:N 比は、2012 年以降上昇している (図 5b)。一方、Org.N が高かった 2012 年以前は、C:N 比は、RF 比付近を保っている。

次に、湾央南部 (富津岬の北側) では、TN は 2000 年頃から低下を始めている (図 5, 中央列)。一方、Org.N には 2010 年頃から低下がみられる。しかしこのとき TOC、COD は横ばいであり、低下はみられない。このため、2010 年以後、C:N 比の高い年が現れるようになった。

湾口 (東京湾外湾) にあたる測点 K38 では、TN は 1990 年代から低下傾向である。Org.N は 2003 年ごろから、低下する TN によって上限を制限される形で低下を始め、2010 年以後は 0.2 mg L^{-1} 以下となる年が多くなった。しかし、TOC・COD は横ばいであり、Org.N の低下に対応する低下はみられない。このため、2010 年以後、有機物の C:N 比には、大きく上昇した年が現れるようになった。

3.2.2 伊勢湾

図 5 と同様な図を、伊勢湾について作成した (図 6)。伊勢湾の三重県側では、1990 年以後、現在までの間に、TN の上昇と下降を経験している。このため、両期間の有機物量の変化を観察することができる。また、湾奥における TN の最も高い時期においても、TN は 1.0 mg L^{-1} 程度と低いため、東京湾よりも低 TN 領域での有機物の

挙動を観察することができる。

図 6 の左列は、湾奥の測点における時系列図であり、中央列および右列は、それぞれ湾央および湾口における時系列図である。湾奥の測点では、TN は 1990 年から 2004 年にかけて上昇し、2006 年以後低下している。これに対応して Org.N も上昇、下降している (図 6 の左列)。一方、TOC および COD の CV 値 (変動の標準偏差/平均値) は、それぞれ 0.20 および 0.16 であり、Org.N の CV 値 (0.35) よりもずっと小さい (図 6c)。つまり、TN の増減に対して Org.N は大きく変動するのに対し、TOC や COD の変動は少ない。このため、C:N 比は、Org.N に反比例する形で逆位相で増減し、Org.N が 0.2 mg L^{-1} 近くまで低下すると、C:N 比は RF 比よりも大きくなっている。

TN が湾奥よりも小さい湾央の測点では、この関係がより明瞭に表れている (図 6 中央列)。ここでは、Org.N の CV 値は 0.31 であるが、TOC の CV 値は 0.12 であり、Org.N の場合の 1/2 以下である。ここで注目されるのは、Org.N が 0.2 mg L^{-1} 付近まで低下した年には、これに対応して、C:N 比が RF 比よりも上に大きく上昇していることである。例えば、1990~1992 年、2005~2006 年および 2010 年以後には、C:N 比が顕著に上昇している。

湾口の測点においても同様に、Org.N が 0.2 mg L^{-1} 付近まで低下した年には C:N 比が 10 以上に上昇する応答

図 5 東京湾の各測点における (a) TN、Org.N の時系列、(b) 有機物の C:N 比の時系列、および (c) TOC・COD の時系列

図 5b 中の点線は RF 比を表す。データ源：広域総合水質調査、上層、年度平均。

図6 伊勢湾の各測点における (a) TN, Org.N の時系列, (b) 有機物の C:N 比の時系列, および (c) TOC・COD の時系列

図6b中の点線はRF比を表す。データ源：広域総合水質調査，上層，年度平均。

が明瞭にみられる。なお，ここでのOrg.NのCV値は0.33であり，TOCおよびCODのCV値はそれぞれ0.13および0.18である。

伊勢湾全体のTN, Org.NとC:N比の関係を示すため，各水質項目のイソプレスを図7に示す。TNおよびOrg.Nは，全期間を通じて湾奥で高く，湾口で低くなっている（図7a, b）。両者は，2000～2008年頃までの間高く，2010年ごろからは低くなっている。

Org.Nは， 0.25 mg L^{-1} 以上のところを赤く配色し，以下のところを青く配色した。また，C:N比は9.5以上を赤くし，以下を青くした。Org.Nのイソプレスト，C:N比のイソプレスを比較すると，Org.Nの青いところは，C:N比の赤い部分と，細部にわたってよく対応している。このことは，Org.Nが低いところでC:N比が高いことが，場所的（空間的）にも時間的にも成り立っていることを示している。また，TNの時間・空間変化に，Org.Nは対応しているのに対し，TOC・CODは空間変化のみに対応していることが観察される（時間変化には対応していない）。

図7b, cにおける測点ごと，年度ごとのOrg.NとC:N比の散布図を図S1に示した。Org.Nが 0.25 mg L^{-1} 以上では，C:N比が8付近ではほぼ一定であるのに対し，Org.Nが 0.25 mg L^{-1} 以下に下がるに従って，C:N比が9以

上に上昇し，14に達している。

海域（伊勢湾）のTNが上昇・下降したときの有機物の量（Org.NおよびTOC）および質（C:N比）の変化の軌跡を図8に示す。図8aはTN対Org.Nの軌跡である。各測点，TN（1:1線）に沿って増減している（図4aと共通）。ここで注目されるのは，各測点の軌跡がほぼ共通しており，1つの直線に沿っていることであり，TNが減るとOrg.Nも，TNを上限として減っていることである。また，TN上昇期と下降期は同じ軌跡をたどっており，履歴効果はみられない。

図8bは，TN対TOCの軌跡である。3測点ともTOCは有意な低下を示さず，横ばいとなっている。低下割合（CV値）はOrg.Nの場合よりも小さい。このため，各測点のC:N比は，TNが小さくなるに従って大きく上昇している（図8c）。

図8から分かる重要な点は，TNとの対応において，Org.Nでは場所的变化と時間的变化が一致しているのに対し，TOCでは異なっていることである。

なお，図7（伊勢湾）と同様な東京湾の水質イソプレスを図S2に示す。東京湾では，2010年頃からOrg.Nが低い領域が湾口部に現れ，次第に北上していった。これに対応し，C:N比が高い（7を超える）海域が湾口部から徐々に北上している。東京湾においてもOrg.Nが低い

図7 伊勢湾の水質イソプレス, (a) TN, (b) Org.N, (c) C:N 比, (d) TOC, (e) COD

各イソプレスの縦軸は湾奥から湾口に至る位置 (測点番号順), 横軸は年度を表す。等値線間隔は, (a), (b): 0.02 mg L^{-1} , (c): 0.5, (d), (e): 0.1 mg L^{-1} 。データ源: 広域総合水質調査, 上層。

ところで C:N 比が高いことが, 場所的にも時間的にも成り立っている。また, TN の時間・空間変化に, Org.N は対応しているに対し, TOC・COD は空間変化のみに対応していることも, 伊勢湾と共通している。

3.3 海域の栄養レベルと有機物の組成 (C:N:P 比)

これまで, Org.N が低下すると有機物の組成 (C:N 比) が変わることをみてきた。本節では, 有機物の組成変化について詳しくみる。図 9 には, 有機物を粒状態と溶存態に分けて, それぞれの C:N 比の時間変動を示す。測点は, 東京都公共用水域水質測定測点 22 (図 1a 中, T22) である。以後, 12 ヶ月移動平均 (太線) に基づいて記述する。

TN は増減を繰り返しながら, 長期的には低下している (図 9a)。TN が低下したときには, Org.N も低下し 0.4 mg L^{-1} 以下となる年, 期間もある。Org.N の内訳 (粒状態および溶存態) を図 9b に示す。Org.N の変動に対応

図8 TN が上昇・下降したときの有機物の量および質の変化の履歴 (伊勢湾), (a) Org.N, (b) TOC, (c) C:N 比。各測点は, 湾奥 (St. 11), 湾中央 (St. 28), 湾口 (St. 42) における年度ごとの値。白抜きの丸印は 2000 年度の値。データ源: 図 7 と同じ, ただし 2000~2018 年度。

しているのは主に溶存態 (DON) (2012 年を除く相関係数 $R = 0.907$) であり, 粒状態 (PON) は対応関係が弱い ($R = 0.187$)。また, DOC および POC には, 2006 年以降, Org.N との対応はみられない (図 9c)。

図 9d に, 粒状態および溶存態有機物の C:N 比の時系列を示す。粒状態有機物の C:N 比は, 主に RF 比以下で変動している。一方, 溶存態有機物の C:N 比の変動は大きく, Org.N が 0.4 mg L^{-1} 以下の期間には大きく上昇している。つまり, Org.N の C:N 比変動の多くは, 溶存態において起きている。

図 10 に, 国総研・広域環境調査データから求めた有機物の組成比 (C:N:P 比) を示す。溶存態有機物の C:N 比は, TN が小さくなると, TN に反比例する形で上昇している。TN $< 0.8 \text{ mg L}^{-1}$ (Org.N では 0.4 mg L^{-1} 以下) では, C:N 比は RF 比以上となっている (図 10a)。粒状態の C:N 比は, TN が小さいところで上昇することは共

図9 粒状態および溶存態有機物のC:N比の時間変化(東京湾北東部海域), (a) TNおよびOrg.N, (b) DONおよびPON, (c) DOCおよびPOC, (d) 溶存態および粒状態有機物のC:N比
細線: 月ごとの値, 太線: 12ヶ月移動平均。データ源: 東京都公共用水域水質測定, 上層, 測点22 (図1a中, T22) の値。

図10 東京湾における有機物の, (a) 溶存態C:N比, (b) 粒状態C:N比, (c) 溶存態N:P比, (d) 溶存態C:P比
横軸はすべてTN, 図中の点線はRF比。データ源: 国総研・広域環境調査, 2002年7月～2003年7月の平均値。

通しているものの、全域で RF 比以下である (図 10b)。溶存態の N:P 比および C:P 比も、低 TN 領域で上昇がみられ、全域で RF 比よりも大きい傾向がある (図 10c, d)。なお、TN が場所的に低下したときの溶存態有機物の C:N:P 比の変化は、いずれも外海の難分解性溶存有機物 (RDOM: Refractory DOM) の C:N:P 比 (3,511 : 202 : 1) に近づく方向に変化している^{10, 11)}。

3.4 海域の栄養レベルと海藻の C:N 比

前節では、海域の TN が低いところで、微細藻類由来と考えられる表層水中の有機物の C:N 比が大きい現象がみられた。同様な現象が大型藻類でもみられるかどうか確認するため、大型藻類であるアオサ類の C:N 比と、環境水の TN 濃度との関係も調べた。

図 11 には、アオサ類の C:N 比と、それが育った海水の TN 分布を示す。TN の相対的に高い備讃瀬戸、大阪湾東部、伊勢湾東部および浜名湖 (汽水湖) におけるアオサ類の C:N 比は低い値 (8~10) であるのに対し、TN が 0.3 mg L^{-1} よりも低い海域では、アオサ類の C:N 比の高い値が多くなっている。

また、この図の、TN とアオサ類の C:N 比・炭素含量・窒素含量の散布図を図 12 に示す。C:N 比は、TN が 0.4 mg L^{-1} 以上ではほぼ一定で約 10 であるのに対し、TN が 0.3 mg L^{-1} 以下では 10 を大きく超える点が多く現れている。炭素含量は TN が 0.4 mg L^{-1} 以上では約 35% であるのに対し、TN が 0.3 mg L^{-1} 以下では 25~30% の間に多く分布している。一方、窒素含量は TN が 0.4 mg L^{-1} 以上では約 4~5% であるのに対し、TN が 0.3 mg L^{-1} 以下では大きく低下し、1~2% の間に多く分布している。このため TN が 0.3 mg L^{-1} 以下では、C:N 比が大きく上

昇している。

一般に、表層海水中の有機物は、その場所で作られた有機物 (autochthonous 有機物) と、他所で作られ移流・分散で運ばれてきた有機物 (allochthonous 有機物) の混合物である。東京湾・伊勢湾でも、湾口に近づくとき海水の有機物に占める外海由来の有機物の割合が大きくなる。一方、ここに示すアオサ類の有機物は、確実にその場所で作られたもの (autochthonous 有機物) である。このため、図 11, 12 は、環境水の栄養レベル (TN 濃度) と、そこで生成された植物体有機物の C:N 比の関係を明確に示している。

3.5 TOC と COD の関係

COD は、酸化剤によって試料水を化学的に加熱分解し、このときに消費される酸化剤の量を、酸素量に換算したものである。通常、試料水中に含まれる被酸化物質は有機物が多いので、このようにして測定された COD を、有機物汚濁の指標としている。しかしながら、COD の測定によって有機物の全量が酸化されるわけではない¹²⁾。このため、環境水において COD と TOC の間には

図 11 (a) アオサ類の C:N 比および (b) 海水の TN 緯度・経度 0.1° メッシュ平均。データ源: (a) 海藻 CN 安定同位体比調査 (採取: 2010~2014 年), (b) 公共用水域水質測定および広域総合水質調査 (2014 年度)。

図 12 海水の TN とアオサ類の (a) C:N 比, (b) 炭素含量, (c) 窒素含量の散布図
データ源: 図 11 と同じ。

明瞭で有意な相関があるものの、両者間の回帰式は水域・場所によって異なる¹³⁾。

COD/TOC の場所的および時間的な違いを図 13a のイソプレスに示す。また、ろ過海水の COD/TOC を図 13b に示す。図 13 の左列は東京湾、右列は伊勢湾であり、また各図の横軸は時間 (年) であり、縦軸は場所 (湾奥から湾口に至る 13 測点) である。

COD/TOC は、湾奥で大きく湾口で小さいという場所的な違いを保ったまま、時間的にも変化している。同様な現象が、ろ過海水の COD/TOC にもみられる (図 13b)。ろ過海水の COD/TOC は東京湾の方が、伊勢湾よりも大きい。また、どちらの湾にも、ろ過海水の COD/TOC の経年的な増加傾向がみられる。特に伊勢湾では、2002 年頃の 1.0 近くから、2011 年ごろには 1.3 近くにまで上昇している。

この場所的な違いを、粒状態有機物と溶存態有機物に分けて調べた (図 13c)。元となるデータは、図 13a, b を時間的に平均したものである (2000~2018 年平均)。丸印は粒状態 (P-COD と POC) の散布図であり、+印は溶存態 (D-COD と DOC) の散布図である。ここで、P-COD は $(\text{COD} - \text{D-COD})$ として求めた。なお、図中の一点鎖線は、有機態炭素が 100% 酸化されたときの酸素消費量である (酸化率については (2) 式を参照)。ま

た、×印は日本南岸沖の太平洋表層水の COD と TOC である。なお、湖沼および河川水について同様な図は文献¹⁴⁾に示されている。図 13 の POC については、分析方法上の理由で過小評価であるとの指摘があるので¹⁵⁾、以下に東京湾の溶存態について観察する。

ろ過海水の COD と TOC の回帰式は

$$\text{D-COD} = 2.27 \text{ DOC} - 1.35 \quad (3)$$

$$(R = 0.988, p = 0.000)$$

と表され、回帰式は原点を通らない。このため、原点からの傾き (D-COD/DOC) が場所によって異なり、湾奥では酸化率が約 60% であるのに対し、湾口では約 40% と低くなっている。

日本南岸沖の太平洋表層水 (本報では、外海水と呼ぶ) の有機物は、粒状態は少なく、大部分が難分解性溶存有機物である¹⁰⁾。1975 年から 1994 年に行われた日本近海海洋汚染実態調査 (環境省) では、栄養塩類および COD も測定されており、この調査のデータから得られた外海水の TOC および COD の平均値および標準偏差 ($n = 41$) は、 $\text{TOC} = 0.7 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $\text{COD} = 0.7 \pm 0.1 \text{ mg L}^{-1}$ である (図 13c 中、×印)¹⁶⁾。これを (2) 式に代入して酸化率を求めると 38% となる。この値は、上記の東京湾口

図13 COD と TOC の関係、(左列) 東京湾、(右列) 伊勢湾；COD/TOC の場所的および時間的な違いを示すイソプレス、(a) COD/TOC、(b) ろ過海水の COD/TOC、(c) 粒状と溶存有機態炭素量と COD の散布図 (各点は測点ごとの値、測点ごとに 2000~2018 年度平均)、図中の×印は外海の水

データ源：広域総合水質調査 (湾奥から湾口に至る 13 測点)、上層、2000~2018 年度。

での溶存態有機物の酸化率 (約 40%) とほぼ等しい。つまり、溶存態有機物は、酸化率が場所的に異なっており、湾奥では酸化率が相対的に大きく、湾口および外海水では小さくなっていた。

4. 議論

4.1 高栄養領域における有機物量飽和のモデル化

海の有機物は、無機栄養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、無機栄養塩に戻る。さらに、この無機栄養塩を元に、一次生産が起き、これは再生生産と呼ばれる。つまり有機物は生産、分解・無機化、再生生産を繰り返す、循環している^{5, 6)}。以下には、有機物の生成と分解が並行して起きている水槽における DIN と Org.N の分配を、モデル化して示す。

TN 一定の海水の入ったボックスを考え、この中で Org.N と DIN がどのように分配されるか求める。定常状態を考え、ボックス内の有機化速度 (DIN から Org.N へ) と、無機化速度 (Org.N から DIN へ) が釣り合っている (等しい) とする。

TN, DIN, Org.N をそれぞれ記号 C_T , C_I , C_O で表す。ここで、有機化速度 ($\text{mg L}^{-1} \text{d}^{-1}$) は Michaelis-Menten 式を用い、次式で表されるとすると、

$$C_T = C_I + C_O \quad (4)$$

$$\text{有機化速度} = a C_I / (C_I + C_K) \quad (5)$$

となる。ここで C_K (mg L^{-1}) は半飽和値、 a ($\text{mg L}^{-1} \text{d}^{-1}$) は最大有機化速度である。次に、無機化速度は、 C_O に比例するとし、分解係数を $b(\text{d}^{-1})$ とすると

$$\text{無機化速度} = b C_O \quad (6)$$

となる。ここで各濃度を C_K で除して、 $c_i = C_I / C_K$, $c_o = C_O / C_K$, $c_t = C_T / C_K$ と置き、 $\beta = b C_K$ ($\text{mg L}^{-1} \text{d}^{-1}$) とし、有機化速度 = 無機化速度とすると、

$$a c_i / (c_i + 1) = \beta c_o, \quad c_t = c_i + c_o \quad (7)$$

となる。これを解くと

$c_o = \frac{1}{2} \left\{ c_t + 1 + \frac{a}{\beta} \pm \left[(c_t + 1 + \frac{a}{\beta})^2 - 4 \frac{a}{\beta} c_t \right]^{1/2} \right\}$ となる。ここで、 $\pm$ のうち $+$ の解は、 $c_o > c_t$ となり不適であるので、 $-$ の解をさらに変形すると、

$$c_o = \frac{1}{2} \left\{ c_t + 1 + \frac{a}{\beta} - \left[(c_t + 1 - \frac{a}{\beta})^2 + 4 \frac{a}{\beta} \right]^{1/2} \right\} \quad (8)$$

$$c_i = c_t - c_o \quad (9)$$

が得られる。

式 (8) で、TN が十分大きいとき ($c_t \gg 1$ のとき)、

$c_o \cong \frac{1}{2} \left\{ c_t + 1 + \frac{a}{\beta} - \left(c_t + 1 - \frac{a}{\beta} \right) \right\} = \frac{a}{\beta}$ となる。つまり、Org.N の最大値 (飽和値: $C_{O \max}$) は

$$C_{O \max} = \frac{a}{\beta} C_K \quad (10)$$

である。 $C_T = 2(a/\beta - 1)C_K$ では $C_I = C_O$ となり、これ以上では、 C_O は C_T に関わりなく一定値 $C_{O \max}$ に近く、

飽和している。

式 (8), (9) を最小 2 乗法で図 4a に当てはめたものが図中の実線である。得られた結果は $a/\beta = 2.9$, $C_K = 0.30 \text{ mg L}^{-1}$ であり、 $\text{DIN} = \text{Org.N}$ となる TN は 1.14 mg L^{-1} , 飽和値 $C_{O \max}$ は 0.87 mg L^{-1} であった。また、予測残渣の標準偏差は 0.065 mg L^{-1} , DIN の予測値と実測値の相関係数 R は 0.998 ($p = 0.000$) であり、実測値をよく記述するモデルとなった。

本モデルの特徴は、窒素の有機態と無機態への分配を、年平均値について求めたことである。このため、有機物収支式において定常を仮定した。

実際の海においては、有機物の生成と分解には大きな季節変動があり、非定常である。図 S3 に、東京湾 (St. K35) における TN, Org.N および COD の月ごとの値を示す。Org.N および COD には顕著な季節変動があり、冬 (1 月) から夏 (8 月) にかけて上昇し、初秋 (9 月) から晩秋 (11 月) にかけて下降する。COD データ解析法のひとつである ΔCOD 法では、夏の COD の最高値と、冬の最低値の差を、内部生産 COD としている¹⁷⁾。

図 S3 の全期間平均でみると、TN における Org.N の占める割合は、冬に約 30% であるが、夏には約 90% に達する。冬から夏までの Org.N の上昇量が、他の年よりも大きい年 (例: 2008 年) には、秋の下降量も大きい。逆に、上昇量の小さな年 (例: 2004, 2005 年) には、下降量も小さくなっている。このため、Org.N および COD の年ごとの上昇量と下降量はほぼ等しくなっている。

本モデルは、季節変動ではなく、年平均値に対してのモデルである。このため、定常、有機物の生産速度 = 分解速度という条件が近似的に成り立っているため、当てはまりのよいモデルとなったのであろう。なお、このモデルは、TN の保存性を前提としているわけではなく、TN 中での有機態と無機態の分配を決めているだけであることを強調しておきたい。海洋上層でできた有機物の大部分は、上層内で無機化 → 再生生産による有機化 → 無機化を繰り返しているとされており⁶⁾、上記の年周期のみならず、日周期でも昼間の有機化、夜間の無機化が繰り返されている。このため、有機物の生産・分解サイクルが、TN 中の分配を決める主要なプロセスとなっているのであろう。

このモデルは、2 つのパラメータ (C_K と a/β) だけで当てはめを行う単純なモデルであるが、東京湾・伊勢湾だけでなく、大阪湾においても、TN と Org.N の関係 (ただし年平均値について) を、TN の高いところから低いところまで、よく記述していた。

本報では、作業仮説 (1) として、「高 TN 領域では、有機物濃度が、TN にかかわらずほぼ一定である」を置いた。この仮説が満たされていることは、図 4 で示されている。

4.2 低栄養領域における有機物の C:N 比上昇

本報では、作業仮説 (2) として、「海域の TN 濃度が低下すると、有機物の C:N 比が上昇する」を置いた。この仮説が成り立っていることは、図 5~8 が示している。

4.2.1 有機物の C:N 比上昇の場所的変化と時間的変化

低栄養領域 (具体的には TN の低いところ) で、有機物の C:N 比が大きいことは、場所的にも時間的にも成り立っていた (図 7, 図 S2)。有機物の C:N 比が湾口部に

近づくにつれて大きくなるという場所的变化は、外海の C:N 比の高い海水が混合することによって説明できるようにみえる。実際、塩分を混合指標とする mixing diagram を図 10a (溶存有機物の C:N 比の場所的分布) に適用すると、低 TN 域での C:N 比上昇曲線をよく記述することができる。

しかしながら、この「C:N 比の高い外海水の混入」では、C:N 比の時間的变化は説明できない。また、外海水には粒状有機物がほとんど含まれておらず、湾内の粒状有機物は autochthonous 有機物であることから、粒状有機物の C:N 比上昇も説明できない。

外海の溶存有機物は、河口域 (湾奥) で作られた有機物が、湾内で有機化・無機化を繰り返す過程で変質 (難分解化、高 C:N 比化) し、外海に広がってできたと考えられている^{8, 18)}。本報で示された、大型藻類の低 TN 領域での C:N 比上昇 (図 11, 12) は、湾内での有機化の段階で、環境水の TN 濃度が、生成される有機物の質 (C:N 比) を決めていることを示唆している。

4.2.2 C:N 比上昇原因について

植物が一次生産を行うには、窒素・リンが栄養素として必要である。窒素が不足すると、細胞中の葉緑素が生成されにくくなり、しだいに葉が黄色く小さくなって枯れていき、これを黄化症という⁴⁾。養殖ノリの窒素欠乏では、葉体の色素量が減少し黄色みを帯び、黄化症が見られるが、これは「色落ち」と呼ばれる。

窒素欠乏によって、植物体の C:N 比が上昇すること、つまり植物体のタンパク質含量が低下することは、農作物では古くから知られている¹⁹⁾。海藻 (ノリ) も色落ちすると、窒素含量 (タンパク質含量に対応) が低下し、C:N 比が上昇する (参考: 図 S4)。植物プランクトン (微細藻類) は、栄養律速環境下で、炭水化物 (C:N 比が大きい) のような光合成産物 (溶存有機物) を体外に積極的に排泄している可能性が高いと指摘されている^{5, 20)}。

図 11, 12 でみられた、アオサ類の C:N 比が低 TN 海域で高いことも、上記の植物の一般的な生理特性によると考えられる。また、図 5~8 にみられた、低 TN 海域における有機物の C:N 比の上昇でも、共通する機構 (植物の生理特性) が働いている可能性がある。

なお、ノリの「色落ち」は、海域の過度の栄養塩濃度低下が社会問題化し、瀬戸内海環境保全特別措置法が改正される契機となるできごとであった。

4.3 有機物の難分解化と TOC・COD の濃度上昇

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といわれ、その要因として、(1) C:N 比の高い有機物には、微生物によって分解されにくい分子構造になったものがある、(2) 微生物が活動するのに必要な栄養 (N) を、エサとなる有機物 (C:N 比が高い有機物) から必要なだけ得ることができない、ということが指摘されている^{4~6)}。

以下、(2) を詳しく説明する。有機物を分解する細菌の C:N 比は 4 以下と小さいため、エサとなる有機物の C:N 比がある値 (限界 C:N 比) 以上では、細菌が有機物を分解するときに環境中から DIN を「取り込む」必要が生じる^{4~6)}。このため、細菌が有機物を分解するときに環境中の DIN を消費し、環境中の DIN 濃度が著しく低

下する場合があります、この現象は窒素欠乏現象 (窒素飢餓) と呼ばれている⁴⁾。細菌が有機物を分解・無機化し、DIN を「放出する」のは、有機物の C:N 比が限界 C:N 比以下の場合である。Anderson (1992)²¹⁾ は、定常状態の炭素・窒素カップリングモデルを用い、海での限界 C:N 比として 10.2 を求めている。

伊勢湾の C:N 比 (図 7c) をみると、2010 年頃から 10.2 を超えており、窒素欠乏により有機物の分解が進みにくい領域に入っていることが示唆される。閉鎖性海域での有機物の分解速度の低下 (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方向に作用する。

4.4 TN と有機物量の関係 (時間的变化と場所的变化)

TN が経年的に低下しても TOC は減りにくいこと (固定点でみた時間変化) を、図 14 に模式的に示す。海域の TN が低下すると、TN が上限を押さえる形で Org.N は減っていく。一方、有機物の C:N 比が上昇し、TOC は一定である。つまり、TN 変化に対する応答は、Org.N では時間的变化と場所的变化が同じであるのに対し、TOC では異なっている。

湾奥で高く、湾口で低いという COD の場所的な違い (TOC も同じ) は、塩分との相関が高く、保存的拡散によって濃度が決まっていることが示唆されている²⁾。ここで、保存的とは、COD の生産速度 = 分解速度を意味する。

5. まとめ

本報で得られた結果を以下にまとめる。(1) 海域の TN が高い海域では、有機物生産速度は飽和しており、海域の有機物濃度は TN によらずほぼ一定であった (図 4)。このとき、有機物の C:N 比はほぼ一定であった。(2) TN が時間的に低下すると、海域で生産され滞留する有機物の Org.N は低下するものの、C:N 比が増加するため、

図14 TN が低下したときの (a) Org.N, (b) TOC の応答 (模式図)

TOC および COD はほぼ一定値となっていた (図 14 に模式化して示した)。つまり, TN と TOC の関係は, TN が時間的に変化した場合と, 場所的に変化した場合で異なっていた。(3) 有機物の C:N 比変動は, 粒状態よりも溶存態有機物で大きかった (図 9d)。(4) 窒素欠乏に伴う有機物の C:N 比上昇が, 海藻 (アオサ類) でもみられた (図 11, 12)。(5) この, 植物一般にみられる特性は, 海水の栄養塩濃度が, 湾内で作られる有機物 (autochthonous 有機物) の性質 (C:N 比等) を決めていることを示唆している。(6) 低栄養海域での有機物の C:N 比上昇は, 有機物の難分解化を示唆する。閉鎖性海域における有機物の難分解化は, 有機物濃度 (TOC および COD) を上昇させる方向に作用する。(7) COD/TOC は湾奥で大きく, 湾口で小さかった。この場所的違いを保ったまま, COD/TOC は経年的に変化し, 近年は上昇傾向がみられた。

本報では, 内湾での栄養塩削減は, 有機物の量を減らす (COD を下げる) よりも, 質を変えることが明らかになった。有機物の質が変わり分解しにくくなると, 再生産を弱め, 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⁶⁾。また, いままで内湾の生態系で考慮されることの少ない有機物の栄養価についても, 今後検討が必要であろう。実際, 窒素含量の少ないアオサを餌としたヨコエビは, 窒素含量の高いアオサを餌とするヨコエビよりも, 抱卵数も産卵回数もきわめて少ないということが実験的に調べられている^{22, 23)}。

地球規模での炭素ダイナミクスを解明するなかで, 海洋における有機物の C:N:P 比の分布や, RF 比と異なる理由について調査・研究が活発に行われている²⁴⁻²⁷⁾。しかし, 河口域から内湾での研究はまだ少ない¹⁸⁾。内湾における有機物動態の研究は, 「栄養塩削減しても COD の環境基準が達成できない」という日本国内での問題だけでなく, グローバルな気候変動という課題にも寄与できるチャレンジングな研究となるであろう。

付録: 補足資料

補足資料は下記より閲覧可能である。

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jswe/-char/ja/>
(原稿受付 2021 年 1 月 28 日)
(原稿受理 2021 年 4 月 23 日)

参 考 文 献

- 1) 日本水環境学会, 2009. 日本の水環境行政 改訂版. ぎょうせい, 東京.
- 2) 藤原建紀, 2014. 内湾の貧栄養化 - 窒素・リン負荷量削減が海域の COD, 栄養塩レベルにおよぼす影響 -. 沿岸海洋研究 52 (1), 11-27.
- 3) 環境省中央環境審議会, 2015. 第 8 次水質総量削減の在り方について (答申).
- 4) 独立行政法人高齢・障害・求職者雇用支援機構 職業能力開発総合大学校 基盤整備センター (編), 2011. 土・肥料及び作業法 (改訂版). 一般財団法人職業訓練教材研究会, 東京.
- 5) 鈴木款, 1997. 海洋生物と炭素循環. 東京大学出版会, 東京.
- 6) Chapin III, F.S., Matson, P.A., Vitousek, P.M., 2018. 生態系生態学 (第 2 版). 加藤知道監訳. 森北出版, 東京.
- 7) 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会, 2020. 日本食品標準成分表 2020 年版 (八訂). URL: https://www.mext.go.jp/a_menu/syokuhinseibun/mext_01110.html (2021 年 1 月時点).
- 8) Millero, F.J., 2006. Chemical Oceanography, 3rd ed., CRC Press, Florida, USA.
- 9) 国土技術政策総合研究所. 2002-2003 年東京湾広域環境調査. URL: <http://www.ysk.nilim.go.jp/kankyo/tokyo/data2002/> (2021 年 1 月時点).
- 10) 濱健夫, 和田茂樹, 2011. 海洋溶存態有機物の生産と難分解化過程. 水環境学会誌 34(A) (5), 134-138.
- 11) Jiao, N., Herndl, G.J., Hansell, D.A., Benner, R., Kattner, G., Wilhelm, S.W., Kirchman, D.L., Weinbauer, M.G., Luo, T., Chen, F., Azam, F., 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: long-term carbon storage in the global ocean. Nature Reviews Microbiology 8, 593-599.
- 12) 武田育郎, 2010. よくわかる水環境と水質. オーム社, 東京.
- 13) 厚生労働省, 2003. 第 7 回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料. URL: <https://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/02/s0217-5.html> (2021 年 1 月現在).
- 14) 早川和秀, 岡本高弘, 廣瀬佳則, 佐藤祐一, 2018. 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 41 (6), 193-203.
- 15) 早川和秀, 廣瀬佳則, 岡本高弘, 七里将一, 尾原禎幸, 能登紀幸, 井上信介, 2019. 湖沼水の TOC 分析について全有機炭素計を用いて精度高く測定する手法の検討. 水環境学会誌 42 (6), 259-267.
- 16) 環境庁水質保全局, 1995. 平成 6 年度環境庁委託業務結果報告書 日本近海海洋汚染実態調査.
- 17) 環境庁水環境研究会, 1996. 内湾・内海の水環境. ぎょうせい, 東京.
- 18) Asmala, E., Haraguchi, L., Markager, S., Massicotte, P., Riemann, B., Staehr, P.A., Carstensen, J., 2018. Eutrophication leads to accumulation of recalcitrant autochthonous organic matter in coastal environment. Global Biogeochemical Cycles 32, 1673-1687.
- 19) Nørring, N.P., Jørgensen, E., 2009. Eutrophication and agriculture in Denmark: 20 years of experience and prospects for the future. Hydrobiologia 629, 65-70.
- 20) Mykkestad, S.M., 1995. Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides. The Science of the Total Environment 165, 155-164.
- 21) Anderson, T.R., 1992. Modelling the influence of food C:N ratio, and respiration on growth and nitrogen excretion in marine zooplankton and bacteria. Journal of Plankton Research 14, 1645-1671.
- 22) 吉田吾郎, 堀正和, 島袋寛盛, 首藤宏幸, 2021. 栄養塩等の水環境が藻場生産に及ぼす影響解明. 令和 2 年度漁場環境改善推進事業 (水産庁), 栄養塩の水産資源に及ぼす影響の調査報告書, 44-52.
- 23) Sudo, H., Yoshida, G., 2021. Effects of a reduction in algal nitrogen contents on survival, growth, and reduction of an herbivorous amphipod. Journal of Experimental Marine Biology and Ecology 539, 151543.
- 24) Martiny, A.C., Pham, C.T.A., Primeau, F.W., Vrugt, J.A., Moore, J.K., Levin, S.A., Lomas, M.W., 2013. Strong latitudinal patterns in the elemental ratios of marine plankton and organic matter. Nature Geoscience 6, 279-283.
- 25) Letscher, R.T., Hansell, D.A., Carlson, C.A., Lumpkin, R., Knapp, A.N., 2013. Dissolved organic nitrogen in the global surface ocean: Distribution and fate. Global Biogeochemical Cycles 27, 141-153.
- 26) Ducklow, H.W., Hansell, D.A., Morgan, J.A., 2007. Dissolved organic carbon and nitrogen in the Western Black Sea. Marine Chemistry 105, 140-150.
- 27) DeVries, T., Deutsch, C., 2014. Large-scale variations in the stoichiometry of marine organic matter respiration. Nature Geoscience 7, 890-894.

[論文要旨]

日本の多くの閉鎖性海域で全窒素 TN，全リン TP 濃度は大きく低下した。しかし，有機物指標である化学的酸素要求量 COD は低下しない現象が多くみられ，この原因を調べた。結果：(1) 海域の TN 低下によって，海水中の有機態窒素濃度は低下するものの，有機態炭素 TOC および COD は低下しなかった。つまり，海域の有機物の炭素：窒素比 (C:N 比) が上昇することによって，TOC および COD が低下しない現象が起きていた。(2) 同様な，窒素欠乏に伴う植物体有機物の C:N 比上昇（有機物の窒素含量の大きな低下，炭素含量のわずかな低下）が海藻でもみられた。(3) この，植物一般にみられる特性は，海水の栄養塩濃度が湾内で作られる有機物の性質 (C:N 比等) を決めていることを示唆している。(4) COD と TOC の関係は，場所的および経年的に変化していた。(5) 内湾での栄養塩削減は，有機物の量を減らすよりも，質を変えた。

キーワード：栄養塩削減；全窒素；TOC；COD；C:N 比