

伊豆沼湖水中の溶存有機物の動態

Dynamics of Dissolved Organic Matter in Izunuma

阿部 公恵 三沢 松子* 清野 茂
牧 滋 大庭 和彦

Kimie ABE, Matsuko MISAWA, Shigeru SEINO
Shigeru MAKI, Kazuhiko OHBA

伊豆沼湖水及び流入河川水を対象として溶存有機炭素（以下「DOC」と略す。）をフミン物質（疎水性酸）、疎水性中性物質、親水性酸、親水性塩基、親水性中性物質の5つに分画し、DOC分画分布及び紫外外部吸光度特性により、溶存態有機物の特性及びその起源を評価した。その結果、DOC分画分布からは、難分解性である有機酸の存在割合が約60%から80%を占めていることが明らかになった。さらに、紫外外部吸光度特性からは、大部分が水域由来の内部生産DOCであることが推定された。

キーワード：溶存有機炭素；分画；フミン物質；難分解性有機物

Keywords : dissolved organic carbon ; fractionation ; aquatic humic substances ; recalcitrant organic matter

1 はじめに

宮城県の湖沼におけるCODの環境基準の平成14年度達成率は8%である。この汚濁の原因となる有機物の多くは溶存態で不均質な混合物であると考えられている。この汚濁に対する有効な改善施策を検討する上で、溶存態有機物の動態や起源を明らかにすることが重要であるが、これまで各成分の存在比や特性を評価した報告は少ない。

そこで、本研究では今井らの方法¹⁾により、伊豆沼湖水及び伊豆沼に流入する河川水等を対象としてDOCをフミン物質（疎水性酸）、疎水性中性物質、親水性酸、親水性塩基、親水性中性物質の5つに分画し、DOC分画分布及び紫外外部吸光度特性により、溶存態有機物の特性及びその起源を評価した。

2 方 法

2.1 樹脂の精製方法

分画に使用する樹脂は、非イオン性マクロ網状アクリル樹脂Supelite™DAX-8 (Supelco 40-60mesh, 平均表面積160m²/g, ポア径225Å, AmberLite XAD 8 と同等品)、強酸性マクロポーラス陽イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG-MP50, 100-200mesh, 水素イオン形) 及び強塩基性マクロポーラス陰イオン樹脂 (Bio-Rad AG-MP-1, 50-100mesh, 塩基イオン形) の3種類である。

DAX-8樹脂は、0.1MNaOH溶液に24時間浸漬した後

* 現 廃棄物対策課

に上澄み液を捨てる操作を連続5回を行い、次に、円筒ろ紙 (ADVANTEC88Rシリカ織) に入れ、24時間ソックスレー抽出洗浄をメタノール、ジエチルエーテル、アセトニトリル、メタノールの順序で行い精製した。

陽イオン交換樹脂は、メタノールで24時間ソックスレー抽出洗浄を行い精製した。

陰イオン交換樹脂は、メタノールで24時間ソックスレー抽出洗浄を行い、その後、樹脂量の約10倍量の1MHClで逆再生を行い、溶出水のpHが中性となるまで超純水で洗浄した。さらに樹脂量の約20倍量の1MNaOHで再生した後、再び溶出水のpHが中性となるまで超純水で洗浄した。

2.2 DOC分画方法

DOC分画は、今井ら¹⁾²⁾の方法に準じた。樹脂吸着によるDOC分画法の概略を図1に示す。

DAX-8樹脂3mlをガラスカラムに充填し、超純水で洗浄後0.1MNaOH10ml及び0.1MHCl10mlを交互に各3回通水し、その後、超純水を通水しブランクを採取する (B1)。陽イオン交換樹脂6ml及び陰イオン交換樹脂12mlをガラスカラムに充填し、陽イオン交換樹脂及び陰イオン交換樹脂の順で連結し、コンディショニング終了直前に陽イオン交換樹脂から超純水を採取する (B2)。さらに、連結したカラムを通過した超純水のブランクを採取する (B3)。

試料は、450°Cで4時間熱処理したガラスびんに採取し、採取後450°Cで4時間熱処理したWhatmanGF/F (平均孔径

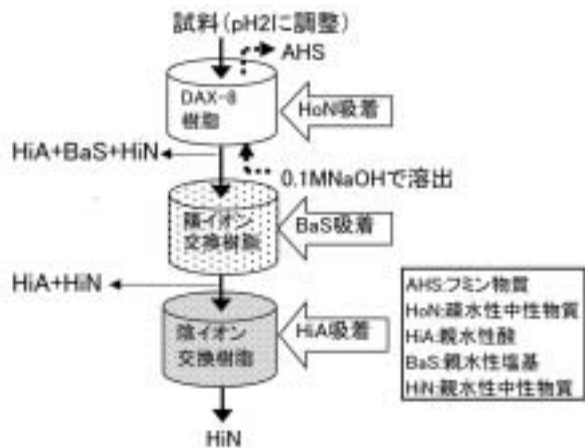


図1 樹脂吸着によるDOC分画法

0.7 μm)ろ紙でろ過した。

6 M HCl で pH 2 に調整した試料 200 ml (DOC 1) を DAX-8 樹脂カラムに流速 1 ml/分 で通水する。次に、6 ml の 0.1 M HCl でリンスし、9 ml の 0.1 M NaOH を逆方向から流速 0.5 ml/分 で通水し、溶出させ (DOC 2)、その溶出量を測定する。

DAX-8 樹脂カラムを通過した溶液 (DOC 3) を陽イオン交換樹脂-陰イオン交換樹脂の順で連結したカラムに流速 1 ml/分 で通水し、36 ml 通過後、陽イオン交換樹脂通過液 (DOC 4) 及び陰イオン交換樹脂通過液 (DOC 5) を採取する。

上記の操作で得られた溶液及びコンディショニングに使用した超純水に 2 M HCl を添加し pH 2 に調整後、高純度窒素ガスを通気し無機炭素を除去後、DOC (Shimadzu TOC500) を測定した。紫外外部吸光度は、光路長 1 cm の石英セルを用いて 260 nm における吸収 (日本分光 V-560) を測定し、UV/DOC 比 [(mAbs/cm)/(mg/l)] を計算した。

各画分の DOC 濃度は、以下のとおり算出した。但し、疎水性塩基性物質については、今井ら¹⁾によれば多くの天然水及び排水サンプルでは、ほとんど存在しないとの報告があることから無視することとした。

- フミン物質 (AHS) = DOC 2 × 溶出量 / サンプル量
- 疎水性中性物質 (HoN) = DOC 1 - フミン物質 - (DOC 3 - B 1)
- 親水性塩基 (BaS) = (DOC 3 - B 1) - (DOC 4 - B 2)
- 親水性酸 (HiA) = (DOC 4 - B 2) - (DOC 5 - B 3)
- 親水性中性物質 (HiN) = DOC 5 - B 3

3 結果及び考察

3.1 伊豆沼におけるDOC分画分布の季節変動

伊豆沼中央 (表層水) におけるDOC分画分布の季節変動を図2に示す。

いずれの季節においても難分解性といわれているフミン物質 (21%~33% : 0.72 mg/l~1.25 mg/l) 及び親水性酸 (29%~35% : 0.90 mg/l~1.19 mg/l) の存在比が大きかつ

た。次いで、親水性中性物質 (14%~29% : 0.57 mg/l~1.02 mg/l) の存在比が大きく、疎水性中性物質 (3%~20% : 0.14 mg/l~0.83 mg/l) 及び親水性塩基性物質 (5%~12% : 0.57 mg/l~1.02 mg/l) の存在比は小さかった。

3.2 伊豆沼湖水、流入水及び底質からの溶出水のDOC分画分布

伊豆沼湖水、伊豆沼に流入する浄土川河水、栗原郡衛生センター排水 (し尿処理施設)、築館町都市下水路排水 (生活雑排水)、荒川河水及び底質からの溶出水のDOC分画分布を図3に示す。

伊豆沼湖水では、親水性酸が35% (1.12 mg/l) と最も多く存在し、次いでフミン物質が24% (0.78 mg/l) 存在し、親水性酸とフミン物質を合わせた有機酸が約60%を占めた。また、流入水についても、親水性酸は浄土川で42% (1.44 mg/l)、栗原郡衛生センター排水で71% (4.03 mg/l)、都市下水路排水で39% (1.80 mg/l)、荒川で23% (0.51 mg/l)、底質からの溶出水で31% (1.08 mg/l) 存在していた。フミン物質は浄土川で32% (1.11 mg/l)、栗原郡衛生センター排水で13% (0.71 mg/l)、都市下水路排水で23% (1.05 mg/l)、荒川で22% (0.49 mg/l)、底質からの溶出水で40% (1.40 mg/l) 存在していた。親水性中性物質は9%~32% (0.36 mg/l~0.72 mg/l)、疎水性中性物質 0%~17% (0 mg/l~0.38 mg/l)、親水性塩基性物質 6%~20% (0.14 mg/l~0.93 mg/l) 存在しており、荒川を除く流入水及び底質からの溶出水についても、有機酸 (親水性酸とフミン物質) が約60%から80%の割合で優占した。

なお、伊豆沼湖水の有機酸の占める割合は、今井ら¹⁾²⁾ している霞ヶ浦や琵琶湖の70%とほぼ同様の結果が得られた。

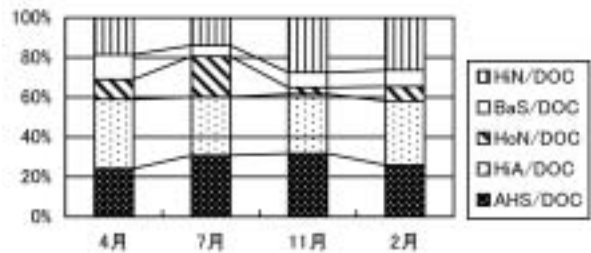


図2 伊豆沼中央におけるDOC分画分布の季節変動

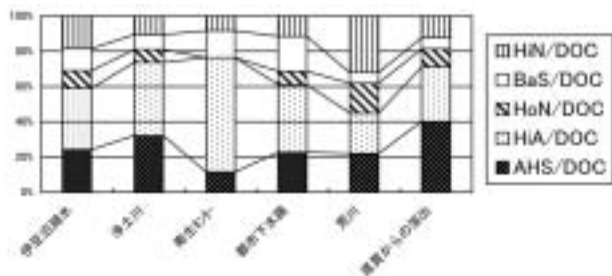


図3 伊豆沼湖水、流入水及び底質からの溶出水のDOC分画分布

3.3 生分解試験後の伊豆沼湖水及び流入水のDOC分画分布

伊豆沼湖水及び伊豆沼に流入する浄土川河川水、栗原郡衛生センター排水、築館町都市下水路排水（生活雑排水）及び荒川河川水の生分解試験後（20℃、暗所保存、100日後）のDOC分画分布を図4に示す。

生分解試験後も試験前と同様に有機酸が約60%から80%の割合で優占した。特に、いずれの検体においてもフミン物質の存在割合が上昇したことから、他の画分に比べてフミン物質が難分解性であることが確認できた。

このことから、流入水の伊豆沼への寄与率は未解決であるものの、極めて難分解性の親水性酸やフミン物質を含む生活雑排水、し尿処理水及び河川水の流入や底質からの溶出により、これら有機酸による汚濁が進行していることが示唆された。

3.4 DOC起源の推定

紫外外部吸光度/溶存有機炭素比（UV/DOC比）を用い、DOC起源の推定を行った。

自然水中のDOCは、土壌由来の外來性DOCと水域由来の内部生産DOCに分類され、Zumstein and Buffleら³⁾は、外來性のDOCは芳香族性、内部生産DOCは脂肪族性であると報告している。したがって、外來性DOCのUV/DOC比は高く、内部生産DOCのUV/DOC比は低い。

腐植物質等を多く含む外來性DOCのUV/DOC比は23～58 [(mAbs/cm)/(mg/l)]、植物プランクトンから分泌された光合成産物、動物プランクトン、魚からの排泄物等が主体の内部生産DOCのUV/DOC比は12 [(mAbs/cm)/(mg/l)]と報告⁴⁾されている。

また、フミン物質について、Mcknightら⁵⁾は、外來性DOCが卓越する河川水フミン物質のUV/DOC比は40 [(mAbs/cm)/(mg/l)]、藻類由来DOCが卓越する湖水フミン物質のUV/DOC比は16～17 [(mAbs/cm)/(mg/l)]であると報告している。

伊豆沼湖水及び流入水のUV/DOC比を図5に示す。

伊豆沼湖水DOCのUV/DOC比は18.5 [(mAbs/cm)/(mg/l)]であった。このことから伊豆沼湖水DOCは大部分が水域由来の内部生産DOCであると思われるが、土壌由来の外來性DOCからの寄与も無視できないと推定される。

伊豆沼湖水DOCのうちそれぞれ約30%を占めるフミン物質及び親水性酸のUV/DOC比についてさらに解析を行った。

同様にフミン物質もUV/DOC比が24.4 [(mAbs/cm)/(mg/l)]で、内部生産DOCのUV/DOC比より高く、外來性DOCのUV/DOC比より低い。したがって、フミン物質も、内部生産DOCに外來性DOCが寄与しており、その程度は湖水全体のDOCに比較し、外來性DOCの寄与の程度が高いと推察される。

また、親水性酸については、UV/DOC比に関する報告はないが、同様の傾向であるとすれば、8.8 [(mAbs/cm)/

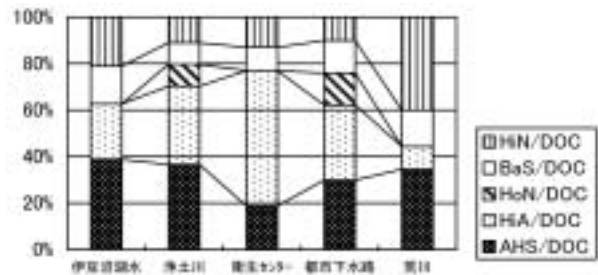


図4 生分解試験後のDOC分画分布

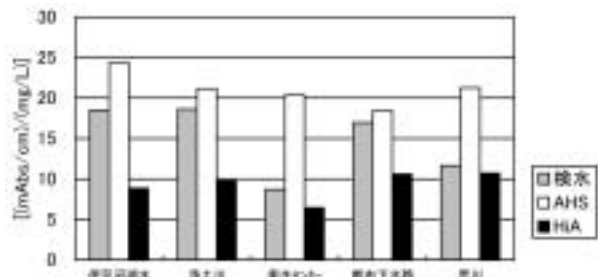


図5 伊豆沼湖水及び流入水のUV/DOC比

(mg/l)]と低いことから、大部分が内部生産由来と思われる。

また、流入水のUV/DOC比は8.7～18.6 [(mAbs/cm)/(mg/l)]、フミン物質は18.2～21.3 [(mAbs/cm)/(mg/l)]及び親水性酸は6.4～10.7 [(mAbs/cm)/(mg/l)]であることから、大部分が水域由来の内部生産DOCであることが推察された。

以上の結果から伊豆沼湖水の汚濁は、難分解性の有機酸によるものであり、その起源は、土壌由来の寄与は小さく大部分が水域由来の内部生産DOCの寄与が大きいことが推定された。

4 ま と め

伊豆沼湖水、流入水及び底質からの溶出水を3種類の樹脂を用い、フミン物質、疎水性中性物質、親水性酸、親水性塩基、親水性中性物質の5つに分画した結果、難分解性である有機酸の存在割合が約60%から80%を占めた。

また、生分解試験後も有機酸が約60%から80%の割合で優占した。

さらに、UV/DOC比を用い、DOCの起源を推定した結果、伊豆沼湖水及びフミン物質は、外來性DOCの寄与も無視できないが、大部分が水域由来の内部生産DOCであることが推定された。また、親水性酸は内部生産由来であることが推定された。さらに、流入水及びそのフミン物質、親水性酸についても土壌由来の寄与は小さく大部分が水域由来の内部生産DOCであることが推察された。

5 謝 辞

本研究を行うにあたり、ご指導、ご助言を賜りました

国立環境研究所の今井章雄室長に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 井上隆信, 石橋敏明: 陸水学会誌, **59**, 53 (1998).
- 2) 環境省国立環境研究所特別研究報告: “湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究”, (2001).
- 3) Zumstein, J.and Buffle, J. :Water Res, **23**, 229 (1989)
- 4) 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 井上隆信, 小澤秀明: 水環境学会誌, **20**, 397 (1997).
- 5) Mcknight, D.M.,Andrews, E.D.,Spaulding, S.A.and Aiken, G.R. : Limnol.Oceanogr., **39**, 1972 (1994).