

汽水域における難分解性有機物質の分画手法の開発—第2報—

公益財団法人島根県環境保健公社

○北尾 大樹、下前 さおり、園山 雅幸、石原 正彦

1. はじめに

近年、湖沼において、全国的に BOD は減少し COD は横ばいまたは増加する水質乖離現象が起きている^{1),2)}。このことは、微生物によって分解され易い易分解性有機物質が減少し、分解され難い難分解性有機物質が増加していることを示唆しており、現在閉鎖水域系においての課題となっている。この課題に対処するためには、難分解性有機物質の特性と内訳を分画操作により明確にし、その発生起源を特定する必要がある。

淡水湖沼環境における難分解性有機物質は今井ら³⁾により分画手法が確立され 5 種類に分けられている (Table 1)。しかし、汽水域での分画事例は報告されていない。今井らによる分画手法では、難分解性有機物質のうち塩基物質及び親水性物質の分画にイオン交換樹脂を用いるが、汽水試料では、高塩分による妨害を受けるため使用することができない。

本研究では、この問題に対応するため、イオン交換樹脂に替わり、高塩分による妨害を受けない活性炭 (AC-2) カラムを用いた新しい分画手法を開発したので報告する。

Table 1 難分解性有機物質の分類

疎水性酸	フミン酸、フルボ酸
疎水性中性	炭化水素、オキソ化合物、LAS 等
塩基物質	芳香族アミン、タンパク質、アミノ酸等
親水性酸	糖酸、脂肪酸、ヒドロキシ酸等
親水性中性	オリゴ糖、多糖類等

2. 活性炭カラムを用いた分画方法の検討

2.1 実験

活性炭カラムを用いて、塩基物質及び親水性物質の分画が可能か純水に指標物質を添加し検討を行った。活性炭カラムには Waters, Sep-Pak Plus AC-2 を使用した。有機物質の分画フローを Figure 1 に示す。初めにジクロロメタン、メタノール、0.1 M HCl、0.1 M NaOH 水溶液各 10 mL でカラムをコンディショニングし、純水 400 mL を 5 mL/min で通液することでカラムの洗浄を行った。純水 50 mL に各種指標物質を添加し、酸性 (pH = 2) にした後 3 mL/min でカラムに通液した。カラムを通過した試料を採取し、画分 1 とした。この時、親水性物質は AC-2 カラムに吸着し、塩基物質はカラムに吸着されず通過すると考えられる。続いて、1 % NH₃ 水溶液 10 mL を 0.5 mL/min で通液し、バックフラッシュ溶出を行った。溶出した成分を中和後、50 mL にメスアップしこれを画分 2 とした。カラムからは親水性酸のみが溶出し、親水性中性物質はカラムに保持されたままであると考えられる。得られた画分 1、2 について TOC の測定 (TOC 計: 島津製作所 TOC-V_{CPH}) を行い、指標物質の回収率を求めた。

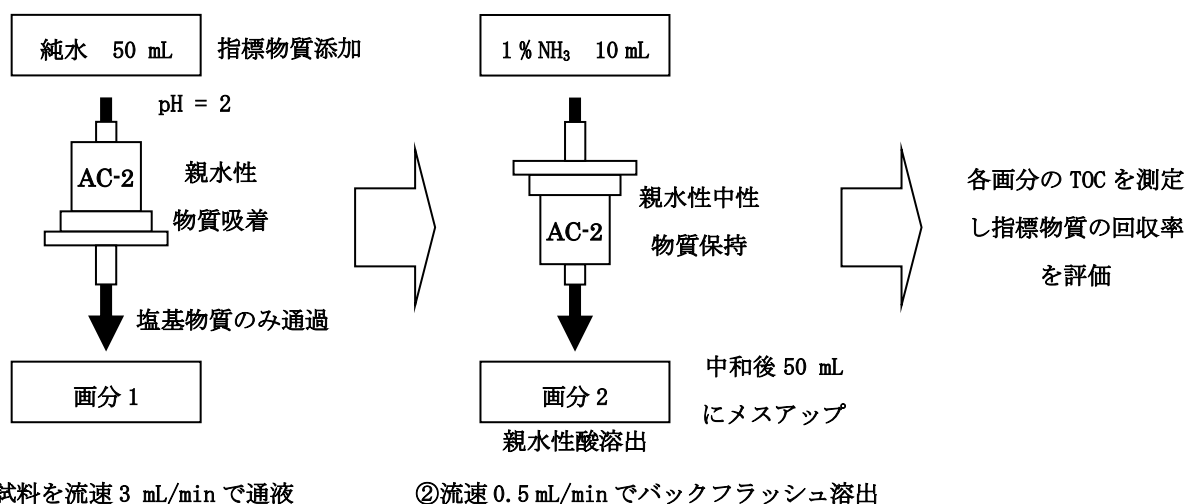


Figure 1 AC-2 カラムを用いた分画フロー

2.2 結果と考察

指標物質の TOC 測定値及び回収率を Table 2 に示す。今回指標物質として塩基物質 3 種、親水性中性物質 3 種、親水性酸 4 種をそれぞれ TOC 値 2 mg/L となるよう添加した。実験の結果、画分 1 において塩基物質が、画分 2 において親水性酸がそれぞれ 80 %以上の高い回収率で得られた。また、親水性中性物質はカラムに保持されたままであると考えられることから、AC-2 カラムによる塩基物質と親水性物質の分画は可能であると考えられる。

Table 2 AC-2 カラムを用いた分画結果の平均値と回収率 ($n = 3$)

塩基物質	純水 (ブランク)	リシン	グルタミン酸	アスパラギン酸
画分 1 (mg/L)	0.20	1.90	2.14	1.92
回収率 (%)	—	85	97	86
画分 2 (mg/L)	0.43	0.47	0.50	0.32
回収率 (%)	—	—	—	—

親水性中性物質	純水 (ブランク)	グルコース	ガラクトース	<i>N</i> -アセチル ガラクトサミン
画分 1 (mg/L)	0.20	0.34	0.37	0.22
回収率 (%)	—	—	—	—
画分 2 (mg/L)	0.43	0.43	0.58	0.36
回収率 (%)	—	—	—	—

親水性酸	純水 (ブランク)	グルクロン酸	グルコン酸	ガラクトツロン酸	アスコルビン酸
画分 1 (mg/L)	0.20	0.20	0.29	0.36	0.24
回収率 (%)	—	—	—	—	—
画分 2 (mg/L)	0.43	2.35	2.31	2.10	2.19
回収率 (%)	—	96	94	86	88

*回収率 = (各画分の TOC 値 - 純水ブランクの各 TOC 値) / 指標物質質量 × 100

3. 汽水試料を用いた分画

3.1 実験

AC-2 カラムを用いて塩基物質と親水性物質の分画が可能であると判明したため、汽水試料を用いて分画を行った。今回、汽水試料として、宍道湖（塩化物イオン濃度:1500 mg/L）と中海（塩化物イオン濃度:10000 mg/L）の試料を用い、指標物質を添加し、検討を行った。なお、本研究では、分画手法の確立を目的としているため、生分解試験による易分解性有機物質の除去は行っていない。有機物質の分画フローを Figure 2 に示す。疎水性物質の分画にはスチレンジビニルベンゼン共重合体カラム（Waters, Sep-Pak Plus PS-2）⁴⁾ を使用した。PS-2 カラムと AC-2 カラムを連結させ、上述の方法でカラムのコンディショニングと洗浄を行った。汽水試料 50 mL に各種指標物質を添加し、酸性 (pH = 2) にした後、3 mL/min でカラムに通液した。この時、疎水性物質は PS-2 カラムに、親水性物質は AC-2 カラムにそれぞれ吸着し、塩基物質はカラムに吸着されず通過すると考えられる。カラムを通過した試料を採取しこれを画分 1 とした。続いて、カラムを分離し、PS-2 カラムには 0.1 M NaOH 水溶液を、AC-2 カラムには 1 % NH₃ 水溶液をそれぞれ 10 mL ずつ 0.5 mL/min で通液し、バックフラッシュ溶出を行った。PS-2 カラムからは疎水性酸のみが、AC-2 カラムからは親水性酸のみがそれぞれ溶出すると考えられる。疎水性中性物質及び親水性中性物質はカラムから溶出せず、保持されたままであると考えられる。溶出した成分を中和後 50 mL にメスアップし、それぞれ画分 2、3 とした。得られた画分 1、2、3 について TOC の測定を行い、添加した指標物質の回収率を求めた。

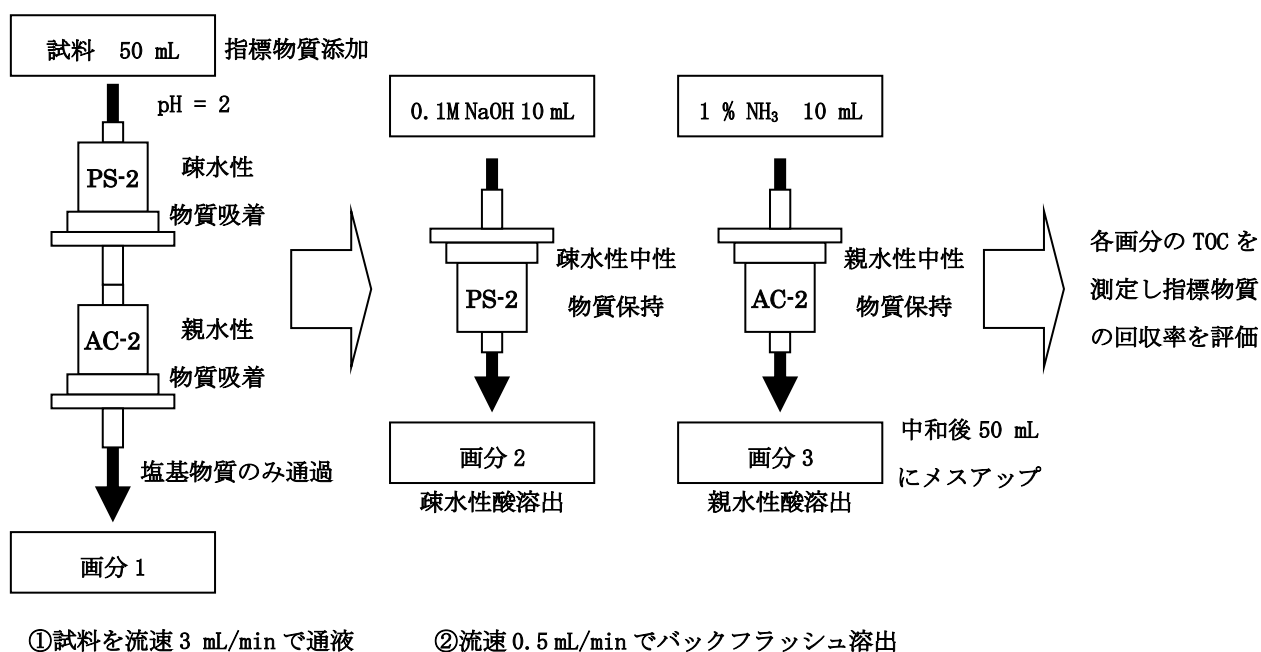


Figure 2 汽水試料における難分解性有機物質の分画フロー

3.2 結果と考察

今回、添加した指標物質は、疎水性酸としてフミン酸を、疎水性中性物質として LAS を、塩基物質としてリシンを、親水性酸としてグルクロン酸を、親水性中性物質として N-アセチルガラクトサミンをそれぞれ用い、各 TOC 値 1 mg/L となるよう添加した。実験の結果、宍道湖試料及び中海試料で画分 1、2、3 において指標物質が 80 % 以上の回収率で得られ

た (Table 3)。なお、想定どおり LAS 及び *N*-アセチルガラクトサミンの溶出は見受けられず、カラムに吸着したままであった。以上より、本法は汽水試料での難分解性有機物質の分画に十分適用可能であると考えられる。

Table 3 汽水試料の分画結果

宍道湖	試料 (ブランク)	平均値 ($n = 5$)	CV (%)
画分 1 (mg/L)	0.26	1.23	6.0
回収率 (%)	—	97	—
画分 2 (mg/L)	0.75	1.66	6.6
回収率 (%)	—	91	—
画分 3 (mg/L)	0.54	1.45	6.7
回収率 (%)	—	91	—

中海	試料 (ブランク)	平均値 ($n = 5$)	CV (%)
画分 1 (mg/L)	0.27	1.20	7.7
回収率 (%)	—	93	—
画分 2 (mg/L)	0.79	1.68	11.3
回収率 (%)	—	89	—
画分 3 (mg/L)	0.58	1.54	2.3
回収率 (%)	—	96	—

*回収率 = (各画分の TOC 値 - 試料ブランクの各 TOC 値) / 指標物質質量 × 100

4. まとめ

今回、イオン交換樹脂に替わり活性炭カラムを用い、高塩分が存在する汽水域でも適用可能な新しい難分解性有機物質の分画手法を開発した。本法を汽水試料である宍道湖と中海の試料に適用したところ、添加した指標物質を 80%以上の高い回収率で得ることができ、汽水試料での分画に成功した。発表当日は、より高塩分な試料である海水試料への適用と淡水試料における既存の方法との比較についても述べる予定である。

参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局：平成 26 年度公共用水域水質測定結果，2015
- 2) 岡本高弘ら：難分解性を考慮した琵琶湖における有機物の現状と課題，滋賀県琵琶湖・環境科学研究センター試験研究報告第 7 号，87-102，2008-2010
- 3) 今井章雄ら：琵琶湖湖水及び流入河川水中の溶存有機物の分画，陸水学雑誌，59，53-68，1998
- 4) 角脇怜，吉田恭二：スチレンジビニルベンゼン共重合体樹脂を用いた天然水中における疎水性と親水性の溶存有機物の分画，水環境学会，Vol. 32，No. 4，205-211，2009