

II-657

湖水溶存有機物の化学的分画

国立環境研究所 正会員 ○今井章雄
同上 正会員 福島武彦

1. はじめに

地球規模スケールにおいて溶存有機炭素(DOC)と溶存無機炭素(DIC)は陸水中にはほぼ同程度の濃度で存在する(河川水の平均濃度:DOC約7mg C/L、DIC約12mg C/L)。DICの場合、その構成物質や性質は良く理解されている。一方、DOCは複雑で不均質な有機物の混合物であり、自然水系におけるDOCの物理化学的、生態学的、地質学的役割は十分に理解されていない。一般に、DOCはあくまでも非選択的なマクロ指標であり溶存する全有機物量を示すに過ぎない。DOCの起源、動態、機能についての理解を深めるためには、DOCを共通の性質を持つ分画に分け各分画成分の特性を把握することが肝要と考えられる。

発表者は、湖水(霞ヶ浦)を対象として、疎水性-親水性、酸性-塩基性の違いに基づいてDOC分画を行い、各分画成分の存在比、動態、生分解性について検討している。ここでは、現在までに得られた結果及び考察について報告する。

2. 実験方法

[サンプリング] 図-1に示す霞ヶ浦6地点(SL 1, 2, 3, 7, 9, 12)で1994年5月から毎月1回のペースで湖水をサンプリングした。採水には2mのカラム採水器を用いた。採取したサンプルはHClで洗浄したガラスボトルに入れ、氷冷状態にして持ち帰った。GF/Cフィルターで前ろ過、0.45- μ mメンブレンフィルターでろ過した後、ろ液に対してDOC分画を行った。採水後、直ちに実験できない場合には、ガラスボトルに入れ低温で保管した(約3℃)。

[DOC分画手法] 非イオン性マクロポーラス樹脂(XAD-8)、陽イオン交換マクロポーラス樹脂(Bio-Rad AG-MP-50)、陰イオン交換マクロポーラス樹脂(Bio-Rad AG-MP-1)を用いて、湖水DOCを疎水性酸、疎水性塩基、疎水性中性物質、親水性酸、親水性塩基、親水性中性物質の6グループに分画した(図-2)。本研究では、疎水性酸は溶存フミン物質(フミン酸+フルボ酸)に等しいとみなし、溶存フミン物質についてはカラム容量ファクター50の有機物が50%捕捉されるように設定したXAD-8樹脂カラムに吸着され0.1M NaOHで脱着するものとして操作的に定義した。DOC分画は同一サンプルに対して2回行った。分画手法の手順は:200mLのろ液をXAD-8樹脂カラムに通水する;0.1M HClを逆方向に通水する(溶出分画は疎水性塩基、XAD-8に捕捉されたままの分画は疎水性中性物質);XAD-8樹脂カラムを通過したろ液をHClでpH2に調整し、再びXAD-8樹脂カラムに通水する;0.1M NaOHを逆方向に通水する(溶出分画は疎水性酸);XAD-8カラム通過液を陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂の順序で連結された二つのカラムに通水する(陽イオン交換樹脂に捕捉されるのは親水性塩基、陰イオン交換樹脂に捕捉されるのは親水性酸、二つのカラムを通過するのは親水性中性物質)。通水はタイゴンチューブを用いペリスタポンプで30 bed volume/h以下の流量で行った。ポンプチューブ以外のチュービングは全てテフロンチューブを用いた。

XAD-8樹脂は0.1M NaOH浸漬(24h、5回);メタノール、

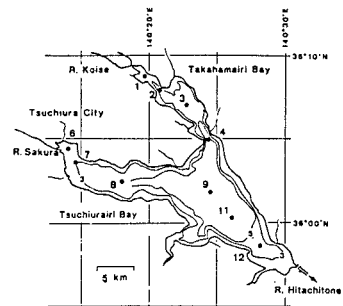


図-1 霞ヶ浦サンプリング地点

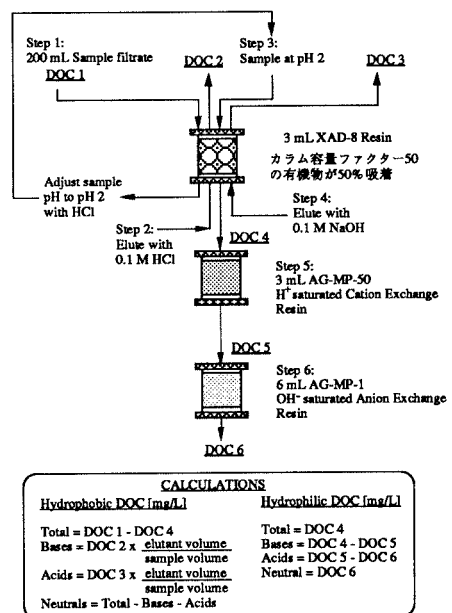


図-2 湖水 DOC 分画手法の概略

ジエチルエーテル、アセトニトリル、メタノールの順序で24 h ソックスレー抽出洗浄；ガラスカラムに充填後 1 L の蒸留水洗浄；0.1 M NaOH-0.1 M HCl の順に3 回洗浄；最後に、200 mL の脱イオン蒸留水で洗浄した。イオン交換樹脂はメタノールで24 h ソックスレー抽出洗浄を行った後に1 L の蒸留水、200 mL の脱イオン蒸留水により洗浄した。DOC の分析は、HCl 添加により pH を 2-3 とし、窒素ガス通気後に高感度触媒を組み込んだ Shimadzu TOC-5000 により測定した。サンプル採取用ガラス瓶は550℃で約5 h 熱処理した。

3. 実験結果及び考察

〔霞ヶ浦湖水 DOC 分画〕霞ヶ浦湖水 DOC の構成成分として、疎水性分画、親水性分画ともに有機酸が卓越することが明らかとなった。霞ヶ浦 6 地点から採水した湖水 DOC の各分画成分の存在比の範囲を表-1 に表す。疎水性酸、すなわちフミン物質は全 DOC の22%-36%、親水性酸は 34%-64% を占めた。全 DOC の80% 以上はフミン物質と親水性酸の二つの分画より成り、有機酸の化学的特性が湖水 DOC の特性を反映すると考察された。この結果は、今後、霞ヶ浦湖水 DOC に関して研究を行う場合、フミン物質と親水性酸に焦点を置くべきと示唆する。

〔フミン物質の変動〕霞ヶ浦におけるフミン物質濃度の変動パターンは、河川流入地点と湖心地点とでは大きく異なっていた（図-3）。主要河川は St. 1 付近に流入し、湖水は St. 1→St. 2→St. 3→St. 9→St. 12 方向に流下する。5 月-8 月では、河川流入地点のフミン物質濃度は湖心地点よりも顕著に高く流下方向に沿って減少する傾向を示した。しかしながら、9 月から11 月にかけては、反対に流下方向に沿って上昇した。河川由来のフミン物質は流下方向に移動するに従い希釈されると考えられるため、河川流下地点に比べ著しく高い湖心付近フミン物質濃度をすべて河川由来のフミン物質に因るとして説明することは難しい。従って、霞ヶ浦では、初夏から秋にかけて難生分解性物質であるフミン物質が顕著に内部生産されると推察される。

表-1 霞ヶ浦湖水の DOC 分画

分画	St. 1	St. 2	St. 3	St. 7	St. 9	St. 12
	存在比 [%]					
疎水性塩基	0-10.1	0.4-3.3	0.5-3.3	0.9-3.4	0.5-2.3	0.5-1.7
疎水性中性物質	0-7.0	0-10.2	0-8.9	0-11.5	0-13.5	0-16.0
疎水性酸	27.1-36.2	27.3-32.9	24.5-31.2	23.6-34.4	25.1-35.4	21.9-34.3
親水性塩基	0-14.5	5.8-11.9	0-11.6	0-10.0	0.3-18.2	3.1-14.0
親水性中性物質	5.8-17.6	4.5-12.9	5.6-13.7	6.3-14.1	5.8-17.0	3.6-19.6
親水性酸	39.0-53.3	34.2-57.0	41.3-55.0	37.8-63.6	37.0-59.3	36.9-51.5
DOC [mg/L]	3.5-4.4	3.5-4.4	2.6-4.5	3.2-4.2	2.9-4.4	3.1-4.5

〔親水性酸の変動〕親水性酸の変動パターンもフミン物質の場合と同様に場所的な違いが認められた（図-4）。河川流入地点、湖心地点ともに春から夏にかけて上昇し夏から秋に減少する傾向を示したが、フミン物質の場合と異なり、親水性酸は河川流入付近で大きく変動した。特に7 月に急激に上昇し、8 月、9 月と湖心付近の親水性酸を上回る濃度が観察された。一方、湖心付近の親水性酸の変動は比較的小さくそのピークは8 月に観察された。河川流入付近のほうが湖心付近よりも藻類現存量は大きいことを考慮すると、親水性酸の生成は藻類の代謝あるいは分解に関連しているのではと推測される。また、親水性酸はフミン物質に比較して生分解性が高いことから、湖水付近での親水性酸の小さな変動は流下過程における生分解の結果であると思われる。親水性酸はフミン物質の前駆物質であるとする仮説が提唱されている。この仮説に拠り、流下過程で親水性酸が分解されフミン物質が生成されると仮定すると、図-3 に示した湖心付近でのフミン物質の顕著な増大を説明できるかもしれない。

4. まとめ

霞ヶ浦湖水 DOC を疎水性-親水性、酸性-塩基性の違いに基づいて分画した。霞ヶ浦湖水 DOC 成分としては疎水性分画、親水性分画ともに有機酸が卓越していることが明らかとなった。疎水性酸（フミン物質）と親水性酸に顕著な季節的及び湖水流下方向での変動が認められた。

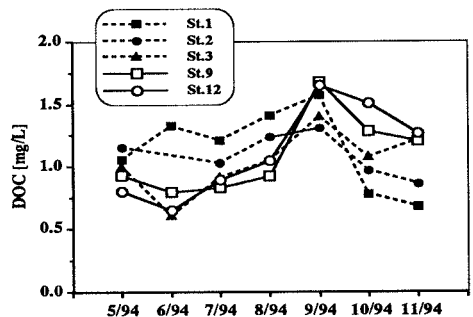


図-3 霞ヶ浦湖水におけるフミン物質の変動

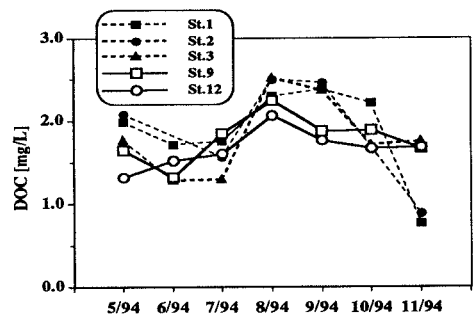


図-4 霞ヶ浦湖水における親水性酸の変動