

海水混合による都市河川水中のフルボ酸鉄の凝集とエストロゲンの動態との関係

宮崎大学工学部 学生員 古川隼士
宮崎大学大学院 学生員 中村孝洋
宮崎大学工学部 正会員 鈴木祥広

1. はじめに

一般に、河川水中の溶存有機物は、河口・沿岸域などの海水混合域において、懸濁粒子や鉄などの凝集・沈降に重要な役割を果たしていると考えられている。溶存有機物のなかでも腐植物質のフルボ酸 (FA) は、鉄と錯体を形成して海水混合域まで運搬され、凝集・沈降に大きく関与するとされている¹⁾。一方、水環境における外因性内分泌攪乱物質と称される化学物質において、調査・研究対象として重要な物質として、人畜由来の 17 β -エストラジオール (E2) が挙げられる。「環境ホルモン戦略計画 SPEED98」以降の調査研究によって、水環境の湖沼・河川あるいは下水や下水処理プロセスにおける E2 の挙動に関する知見・情報が多数集積されつつある²⁾。しかしながら、海水混合域における E2 の挙動に関する知見・情報は極めて少ない。E2 は最もエストロゲン活性の高い物質であり、E2 の凝集・沈降による底質への蓄積過程があるとするれば、海水混合域の生態系に及ぼす影響も否定できない。そこで本研究では、海水混合による溶存態のフルボ酸鉄の凝集プロセスにおける E2 の動態との関係を検討した。

2. 実験方法

2.1 フルボ酸抽出方法

湿試料 500g と 0.1N の NaOH 溶液 5L を 1 分間攪拌させ、24 時間静置させた。その後、3000rpm で 20 分間遠心分離を行い、pH を 1.0 以下に調節し、濾過したものをフルボ酸抽出液とした。なお、酸性条件でフルボ酸を XAD-8 等の樹脂カラムで精製しない場合には、溶存鉄が抽出液に共存するため、その抽出液を中和することによってフルボ酸と鉄の錯体が形成される。

2.2 模擬河川水の作成

河川水に溶存態のフルボ酸鉄が存在する河川水を想定し、人工河川水³⁾とフルボ酸抽出液を混合した模擬河川水を作成した。人工河川水 800mL とフルボ酸抽出液 200mL (有機炭素濃度 300mg/L に調整) を混合して pH を 7.0 に調節し、50rpm で 24 時間攪拌した。攪拌後、ガラス繊維濾紙 (GF/F, Whatman) で濾過して凝析・凝集したフルボ酸鉄を除去し、この濾過模擬河川水を用いて海水混合実験を行った。なお、各種のフルボ酸抽出液を用いて模擬河川水を作成した結果、河口底泥 FA と森林土壌 FA を用いた場合において、濾過模擬河川水には、溶存態のフルボ酸鉄が 37.6~47.2mg-C/L の高濃度で存在した。したがって、下記の海水混合実験では河口底泥 FA と森林土壌 FA を用いた。

2.3 海水混合実験

濾過模擬河川水 500mL に E2 標準物質を最終濃度が 10ng-E2/L となるように添加し、続いて人工海水³⁾ 500mL (70psu) と混合し 100rpm で 6 時間攪拌した。混合液の塩分は 35psu となる。また、フルボ酸鉄凝集が E2 の動態に与える影響について、フルボ酸が存在しない場合における E2 濃度変化を検討するため、フルボ酸非添加である、人工河川水 400ml、イオン交換蒸留水 100ml、および人工海水 500ml の混合液についても調べた。

2.4 分析項目

全有機炭素 (TOC) と溶存有機炭素 (DOC) は、全有機炭素濃度計 (TOC-5000, 島津製作所製) を用いて測定した。全鉄濃度 (T-Fe) と溶存鉄濃度 (D-Fe) は、Ferrozine 比色法 (UV-2200, 島津製作所製) で測定した⁴⁾。E2 濃度は、酵素免疫定量法 (ELISA キット, 日本エンバイロケミカルズ製) で測定した。

キーワード：フルボ酸，フルボ酸鉄，17 β -エストラジオール (E2)

連絡先：〒889-2192 宮崎市学園木花台西 1-1，TEL.0985-58-7339，FAX.0985-58-7344

3. 結果と考察

3.1 有機炭素濃度及び鉄濃度の変化

攪拌後の混合液における TOC と DOC の濃度変化を図-1 に示す。森林土壌 FA では、TOC と DOC で、それぞれ 22.4mg-C/L と 16.5mg-C/L となり、FA の有機物の凝集が認められた。河口底泥 FA では、わずかに DOC の方が高く検出されたが、コントロールにおいても 2.7mg-C/L の有機炭素濃度が検出されており、ほぼ TOC と DOC は同等であったと推測される。いずれの FA 抽出液を用いた場合においても、濾過による濃度低下は小さく、フルボ酸の凝集は森林土壌で若干認められたものの、凝集するフルボ酸は少なかった。本実験系のように河川水に溶存態として安定的に存在するフルボ酸は、海水と混合してもフルボ酸自身は溶存態で存在し続けることが示唆された。

攪拌後の混合液における T-Fe と D-Fe の濃度変化を図-2 に示す。森林土壌 FA の鉄は海水混合によって凝析し、大部分の鉄は溶存態から懸濁態に変化し、濾過によって除去された。河口底泥 FA の場合においても T-Fe の約 50% が懸濁態として除去された。河川水中の溶存フルボ酸鉄は、海水と混合することによって、フルボ酸から遊離し、水酸化されて水酸化鉄フロックを形成した¹⁾と考えられる。

3.2 E2 濃度の変化

攪拌後の混合液におけるフルボ酸無添加のコントロールの E2 濃度と各 FA を用いた場合の溶存 E2 濃度を比較した(図-3)。コントロールと各 FA の溶存 E2 濃度は一致し、その検出された E2 濃度も、所定の設定濃度の 10ng/L とほぼ同一の値を示した。フルボ酸鉄は、海水混合によって鉄が水酸化鉄フロックとして凝集し、濾過によって除去されたにもかかわらず(図-2)、E2 は溶存態として存在した。このことから、海水混合によるフルボ酸鉄の凝集プロセスにおいて、E2 が水酸化鉄フロックへの共沈あるいは吸着によって除去されないことが強く示唆された。

4. まとめ

海水と混合することによって、河口底泥 FA の T-Fe の約 50%、森林土壌の T-Fe の大部分が懸濁態として除去された。しかしながら、E2 濃度について、海水混合によるフルボ酸鉄の凝集において、E2 は凝集に関わらず、溶存態として安定的に存在することがわかった。

参考文献

- 1) 藤井学, 佐々木陽, 渡部徹, 大村達夫: 河口・沿岸域におけるフミン鉄の錯体平衡と凝集特性, 環境工学研究論文集, Vol. 41, pp. 389-400, 2004.
- 2) 鈴木祥広, 平良浩保, 増田純雄, 高橋伸幸, 満山宗人, 下津義博, 丸山俊朗: 都市排水路およびその合流先河川におけるエストロゲンの実態調査, 水環境学会誌, Vol. 26, No.11, pp.791-795, 2003.
- 3) APHA, AWWA and WEF: Standard Method., pp.8-11, 1998.
- 4) Stooky, L.L.: Ferrozine-A New Spectrophotometric Reagent for Iron, Analytical Chemistry., Vol. 42, No.7, 1979.

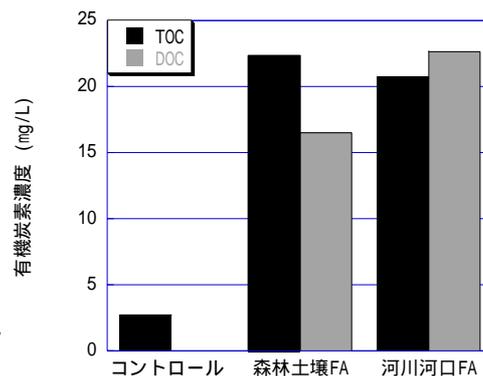


図-1 有機炭素濃度変化

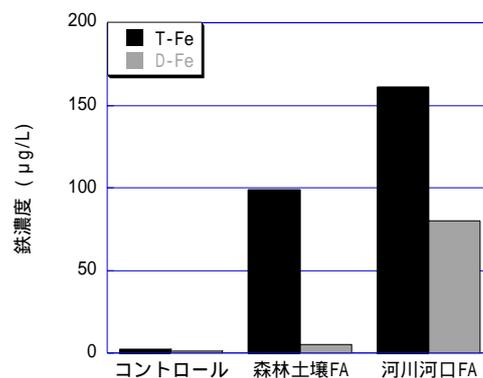


図-2 鉄濃度変化

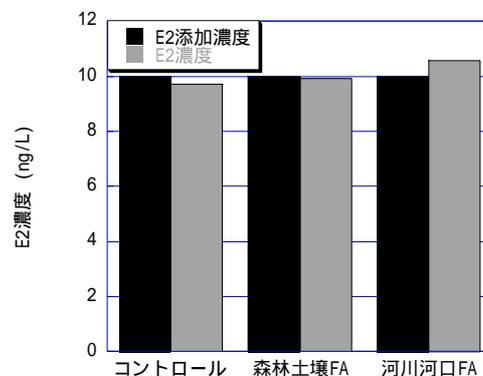


図-3 E2濃度変化