

B-37 環境水中の難分解性有機物の分画試験に関する検討

○天日 美薫^{1*}・宮原 絵美¹・横山 佳裕¹・中西 弘²

¹一般財団法人 九州環境管理協会（〒813-0014 福岡市東区松香台1-10-1）

²山口大学名誉教授（〒759-0206 山口県宇部市東須恵987-18）

* E-mail: tennichi@keea.or.jp

1. はじめに

環境水中の難分解性有機物は、腐植物質と呼ばれる有機物で構成されており、難分解性の腐植物質は河川水中の溶存有機物（DOC）の70～90%、湖沼中のDOCの約40%、海水中のDOCの約10%を占めていると報告されている。また、湖沼域などの閉鎖性水域においては、水域に蓄積する難分解性有機物がCODを上昇させる原因になっていると考えられ、CODの環境基準値を満足することができない要因の一つとなっている。したがって、環境水中の難分解性有機物量を把握することは、閉鎖性水域等で問題となっているCOD上昇原因の究明とその解決への足がかりとなることが期待される。

一般的に、環境水中の難分解性有機物は、複雑で不均一であるため、その構造の特定や濃度の測定するには煩雑な分析操作や膨大な時間が必要とされ、難分解性有機物の指標をより簡便に測定できるようになることが求められている。本研究では、難分解性有機物の指標の一つとして有効と考えられるDOCに注目した。アクリルエステル系の樹脂を用いてDOCを親水性DOCと疎水性DOCに分画し、各画分の分布を把握することで、難分解性有機物の指標としての有用性について検討した。

2. 分析法

(1) 分析対象試料

湖沼水、海水、河川水及び排水試料とした。

(2) 分画試験法

a) 器具等

アクリルエステル系樹脂：本試験で、疎水性物質を吸着する性質を有するDAX-8樹脂を使用した。分画試験を実施する前に、不純物の除去やブランクの低減させるた

めに、樹脂を水酸化ナトリウムや塩酸で精製した。

器具：試験で使用する器具は、主に樹脂を充填するカラムとビーカー、孔径1μmのガラス繊維ろ紙（GFP）が挙げられる。なお、本試験で使用する器具は、器具からの汚染を防ぐために、全てガラス製とし、全て洗剤及びアセトンで洗浄した後、550℃で乾燥させた。

TOC計：分画試験により得られた溶離液中の全有機炭素を全有機炭素分析装置（TOC計）で測定した。本試験で使用するTOC計は、島津製作所社製AT5000とした。

b) 分画の作業手順

精製処理したDAX-8樹脂を使用して、DOCの分画試験（図1）を実施した。水試料を孔径0.45μmろ紙でろ過を行い、ろ過の前後の試料のTOC測定を実施した。ろ液を塩酸によりpH2に調整し、DAX-8樹脂に通水させ、吸着した有機物を水酸化ナトリウム溶液により溶離させた。通過液と溶離液中のTOCを測定し、親水性DOCと疎水性DOC濃度を算出した。

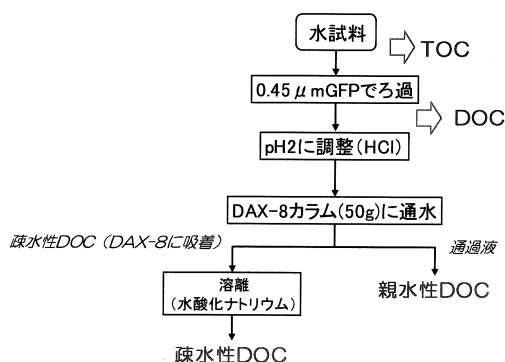


図1. 分画試験操作の概要

3. 結果と考察

(1) 操作ブランク試験

溶存有機物の測定では、試薬や器具等からの汚染を防ぐことが重要である。本試験で使用した超純水を分析試料としたブランク試験（n=3）を実施した結果を表1に示す。表1より、Blank1の試験では、イオン交換水中のTOC及びDOC濃度は、0.1mg/L未満であったが、親水性DOC及び疎水性DOC濃度は検出された。これは、DAX-8樹脂による分画操作中に、何らかの汚染が生じたためと考えられる。そこで、Blank2の試験で、分画試験直前に水酸化ナトリウム(NaOH)溶液によるコンディショニングを実施した結果、親水性DOC及び疎水性DOC濃度は、0.1mg/L未満であった。このことから、分画試験を行う前に、水酸化ナトリウムによるコンディショニングを実施することで、DAX-8樹脂や器具からの汚染による分析値への影響を抑制することができることが確認された。また、Blank2の繰り返し試験により算出した親水性/疎水性DOCの定量下限は以下に示すとおりであった。

親水性DOCの定量下限値：0.2 mg/L
疎水性DOCの定量下限値：0.1 mg/L

表1. 操作ブランク試験結果

試料名		TOC (mg/L)	DOC (mg/L)	親水性 DOC (mg/L)	疎水性 DOC (mg/L)
Blank1	1	0.1未満	0.1未満	0.3	0.1未満 (0.03)
	2			0.2	0.1未満 (0.03)
	3			0.2	0.1未満 (0.02)
Blank2	1	0.1未満	0.1未満	0.2未満 (0.06)	0.1未満 (0.03)
	2			0.2未満 (0.04)	0.1未満 (0.02)
	3			0.2未満 (0.07)	0.1未満 (0.04)

Blank1：コンディショニング操作なし

Blank2：NaOH+イオン交換水によるコンディショニング

表4. 分画溶液中のCOD及びBOD濃度

試料名	親水性DOC分画溶液			疎水性DOC分画溶液		
	親水性DOC	COD濃度	BOD濃度	疎水性DOC	COD濃度	BOD濃度
湖沼水A	1.9	2.0	0.8	2.5	3.5	0.5未満
湖沼水B	0.5	1.0	0.7	2.2	3.3	0.5未満
湖沼水C	0.4	0.8	0.6	2.0	3.2	0.5未満
湖沼水D	0.2	0.7	0.5未満	1.9	3.4	0.5未満

単位：mg/L

(2) 回収率試験

分画試験の正確性を検討するために、疎水性有機物であるフミン物質溶液の親水性/疎水性DOC分画試験を実施した。分析結果を表2に示す。2種類の濃度に設定したフミン物質溶液を測定した結果、溶液中のDOC濃度と疎水性DOC濃度もほぼ一致し、回収率も良好であった。

表2. 回収率試験結果

フミン物質濃度	DOC	親水性DOC	疎水性DOC
0.5mg/L	0.48	0.02	0.45
		0.02	0.47
		0.02	0.46
5mg/L	5.2	0.03	5.4
		0.03	5.2
		0.04	5.1

単位：mg/L

(3) 試料中の難分解性有機物の分画試験結果

閉鎖系水域の水試料のDOCの分画試験結果を表3に示す。これらの結果より、本分析法では数mg/Lである水試料中の親水性及び疎水性DOCの分画試験が±10%内の精度で測定可能であることが確認された。

表3. 分画試験結果

試料名		親水性DOC	疎水性DOC
湖沼水	①	2.3	0.30
	②	2.4	0.25
	③	2.5	0.27
平均(RSD)		2.4±0.1(4.2%)	0.27±0.03(9.2%)

単位：mg/L

(4) 親水性DOC/疎水性DOC 分画溶液中のBOD濃度

湖沼水試料の親水性及び疎水性DOC 分画溶液中のBOD濃度を表4に示す。この結果より、親水性DOC分画溶液については、親水性DOC濃度が低くなるにつれて、COD及びBOD濃度が低くなることが確認された。一方、疎水性DOC分画溶液のCOD濃度は3.2～3.5mg/Lであるのに対し、BOD濃度は0.5mg/L未満であり、微生物分解がされにくいことが確認された。以上のことから、本試験で分画された疎水性DOCは、生物分解しにくい難分解有機物であることが示唆された。

(5) 湖沼水中の親水性/疎水性DOC濃度の経時変化

湖沼水試料のDOC濃度、親水性DOC濃度及び疎水性DOC濃度の分析結果を図2に示す。なお、試料は、25℃下の暗所で保存した。図2より、試料採取から日数が経過すると、親水性DOC濃度及びBOD濃度は減少傾向であるのに対し、疎水性DOC濃度は増加する傾向にあった。これより、環境水中のDOCは、時間が経過すると、生分解されにくい有機物へと変化していることが示唆された。

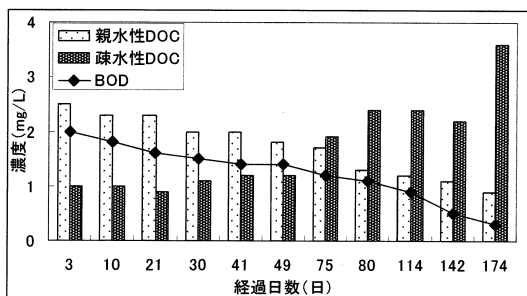


図2. 疎水性及び親水性DOC濃度の経時変化

(6) 環境水試料中の難分解性有機物の分画試験結果

表4及び図2より、分画試験により得られた疎水性DOCは、難分解性有機物の指標としてなり得る可能性があることが示唆された。そこで、様々な環境水に対して実施した分画試験結果を図5に示す。図3より、以下の点が確認された、

【海水試料】水深が浅い海水A地点では、親水性DOCと疎水性DOCの割合は、表層と底層はほぼ同じであった。それに対し、水深が深い海水B試料では、両者の割合が大きく異なる傾向にあった。

【湖沼水試料】疎水性DOCの割合が親水性DOCよりも高い傾向にあった。これらの地点は、BOD濃度は30mg/L以下と低いのに対し、COD濃度が45mg/Lと高い地点であり、難分解性有機物がCOD上昇の一因であることが示唆された。

【河川水試料】上流で採水した試料と比較すると、下流の方が疎水性DOCの割合が多い傾向にあった。これは、終末下水処理場などの人為的活動が影響している可能性があることが示唆された。

【排水試料】疎水性DOCの割合が多い傾向にあった。

4. おわりに

本研究で実施した分画試験法により得られた疎水性/親水性DOC濃度は、これまで煩雑な分析操作と膨大な時間を必要とした難分解性有機物の指標の一つとしてなり得る可能性があることが示唆された。また、本研究における分画試験を様々な試料に適用した結果、以下の点が確認された。

- ・環境水中のDOC濃度は時間が経過するにつれて、親水性DOC濃度及びBOD濃度は減少傾向であるのに対し、疎水性DOC濃度は増加する傾向にあった。
- ・様々な環境水や排水試料に対して分画試験を実施した結果、溶存有機物の特徴を把握できる可能性があることが期待される。
- ・環境水中の疎水性DOC濃度が増加すると、BOD濃度は低くなる傾向にある。

今回の試験結果より、調査対象地域の水域における疎水性DOCは、生物分解されにくくかつ化学的分解されやすい有機物であることが示唆された。今後、様々な水域の分画試験と水質分析を行い、閉鎖系水域等で問題となっている水質汚濁の原因究明とその問題解決につながることを期待される。

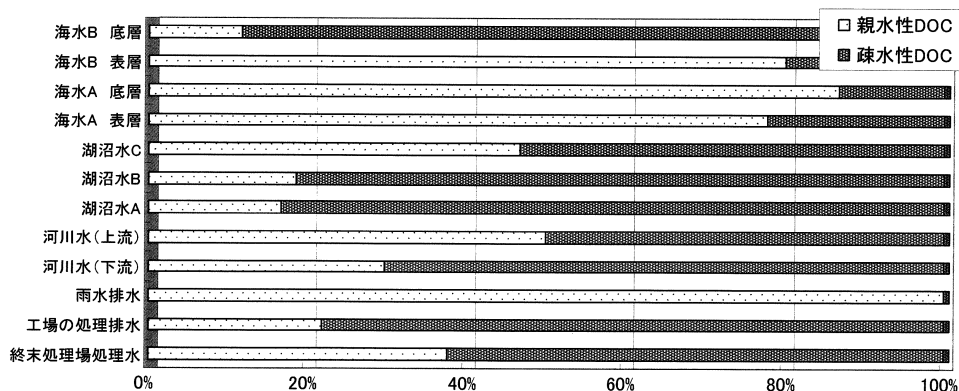


図3. 様々な環境水中の分画試験結果