

[ノート]

陸域溶存有機物との比較における大阪湾域難分解性溶存有機物の構造特性及び分子量分布特性について

仲川 直子¹ 金澤 良昭¹ 梅本 諭¹ 上村 育代¹

¹ 兵庫県環境研究センター 水質環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

Characteristics of Structure and Molecular Weight Distribution of Refractory Dissolved Organic Matter in Surface Water at Osaka Bay in Comparison with Dissolved Organic Matter from Inland

Naoko NAKAGAWA¹, Yoshiaki KANAZAWA¹,
Satoshi UMEMOTO¹ and Ikuyo KAMIMURA¹

¹ Water Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

大阪湾では、有機汚濁の指標である化学的酸素要求量 (COD) の改善が進まず、横ばいの状態が続いており、その一因として難分解性有機物の存在が懸念される。

そこで、大阪湾の難分解性有機物の生成メカニズムを解明することを目的に、大阪湾奥部から中央部にかけての表層水中溶存有機物と生分解試験により得られた難分解性溶存有機物、さらには、陸域起源として、河川水、下水処理場放流水及び埋立処分場放流水の溶存有機物を対象として、溶存有機炭素濃度、紫外線吸光度の測定及びゲルクロマトグラフィーの実施により、構造特性及び分子量分布特性の比較検討を行った。

はじめに

瀬戸内海は、産業排水や生活排水の負荷により有機汚濁が進行したため、有機汚濁の指標の一つである化学的酸素要求量 (COD) の総量規制が始まり、COD の発生負荷量は大幅に減少していった。しかし、瀬戸内海の中でも特に大阪湾における COD に係る環境基準達成率は満足いくものでなく、横ばいの状況が続いている。そして、その原因の一つとして、生物分解されにくい有機物である難分解性有機物¹⁾²⁾の存在が懸念される。

そこで、本研究では、難分解性有機物の大部分が溶存態と考えられる³⁾ことから、溶存態有機物に焦点を当て、大阪湾の表層水中溶存有機物と生分解試験により得られた難分解性溶存有機物の構

造特性、分子量分布特性の解析を行った。また、大阪湾に流入する武庫川河川水、下水処理場放流水及び埋立処分場放流水を対象として、陸域起源の溶存有機物においても同様の解析を行った。

方法

1. 試料採取及び調製

平成 20 年 8 月に Fig.1 に示す武庫川水系の 4 地点 (R-1 ~ R-4) の河川表層水、下水処理場 (P-1) 及び埋立処分場 (P-2) の放流水をそれぞれ採取するとともに、大阪湾 5 地点 (S-1 ~ S-5)、下水処理場放流水放流地点 (PS-1) 及び埋立処分場放流水放流地点 (PS-2) の海面表層水を採取した。

採取した試料は、保冷した状態で実験室に持ち

帰り、一部について予め 450℃、1 時間加熱前処理をしたガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/C) によりろ過し、ろ過試料を得た。

次に、海面表層水である 7 地点 (S-1~S-5, PS-1 及び PS-2) の生試料を用いて、暗所、 20 ± 1 ℃ の条件下で通気性を保ち毎分 50 回転の振とう状態で 100 日間生分解試験を行った。この生分解試験後の試料は、採取直後と同様にろ過し、得られたろ液に含まれる有機物を今井らの報告¹⁾²⁾⁴⁾に従い難分解性溶存有機物とし、ろ液そのものを難分解性溶存有機物試料とした。

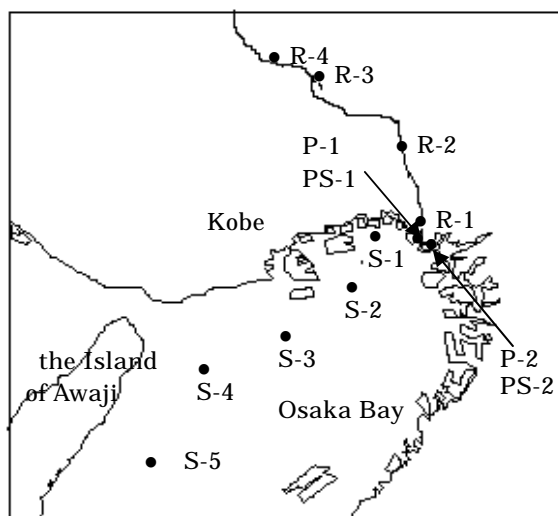


Fig.1 Location of sampling sites

2. 溶存有機炭素及び紫外線吸光度の分析

1 において調製を行ったろ過試料と難分解性溶存有機物試料の溶存有機炭素濃度 (DOC) を、島津製全有機体炭素計 TOC-5000A を用いて、JIS K0102 22.2 に定める燃焼酸化 - 赤外線式 TOC 自動計測法⁵⁾により測定した。

また、芳香族化合物や不飽和二重結合を持つ化合物が紫外外部波長 250~280nm に大きな吸収を示す⁶⁾ことから、日立製分光光度計 U-2001 により、光路長 5cm の石英セルを用いて、紫外外部波長 260nm における吸光度 (UV260) についても測定した。

なお、単位はセル長当たりのミリ吸光度とし、mABS/cm で表現した。

3. ゲルクロマトグラフィー

1 で調製したろ過試料の内、地点 P-1, P-2, R-1~R-4 については 10 倍濃縮に、残りの地点と難分解性溶存有機物試料については 5 倍濃縮になるように、ロータリーエバポレーターを用いて減圧濃縮を行った。得られた濃縮試料はシリンジフィル

ター (Whatman GD/X) でろ過を行い、ゲルクロマトグラフィー測定用試料とした。

なお、ゲルろ過は、亀井らの報告⁷⁾⁸⁾に準拠し、内径 2.5cm、長さ 100cm のカラムに高さが 90cm になるように Sephadex G-15 を充填し、添加試料を 5mL として実施した。また、溶離液は蒸留水を用い、自然流下速度で 5mL ごとに試験管に分取し、分取した溶出液についてそれぞれ DOC と UV260 を測定することでゲルクロマトグラムを求めた。

結果および考察

1. DOC に対する UV260 の比 (UV260/DOC) による溶存有機物の構造特性

各地点のろ過試料及び難分解性溶存有機物試料における DOC, UV260 及び UV260/DOC を Table 1 に示す。

Table 1(1)より、河川水 R-1~R-4 の UV260/DOC は、18~28 (mABS/cm/(mg/L)) という結果になり、UV260/DOC が 20~30 (mABS/cm/(mg/L)) の範囲に入る河川の割合が高いという報告⁹⁾とほぼ一致した。また、R-3 以外の河川水では、上流から下流にかけて UV260/DOC が小さくなることが認められ、土壤腐植物質を多く含む森林流出水の UV260/DOC が 30 (mABS/cm/(mg/L)) 前後と高くなるという知見⁹⁾から、上流の方が森林等から流出する土壤腐植物質を多く含んでいることが推察できた。なお、R-3 が上流に位置するにもかかわらず、最も下流の R-1 より UV260/DOC の値が小さくなった原因として、地点 R-3 が貯水池の水質の影響を受ける地点であったことから、貯水池において土壤腐植物質がある程度分解されたためと考えられた。

さらに、P-2 における UV260/DOC の値は最も低い値となったことから、埋立処分場放流水は河川水や下水処理場放流水に比べて、芳香族や不飽和二重結合等の官能基を持たない溶存有機物を多く含んでいることが示された。

次に、Table 1(2)より、海域のろ過試料における UV260/DOC は 10~16 (mABS/cm/(mg/L)) となり、河川水の結果に比べると低いことが認められるとともに、沿岸域に比べて沖合の方が UV260/DOC は低くなる傾向が見られた。これらのことと、外来性由来の有機物に比べて内部生産由来の有機物の方が DOC に対する UV260 の比が低いという報告⁹⁾から、沿岸域の方では、河川水中の腐植物質の影響を受けている可能性が示唆された。

また, Table 1(2)と(3)より, 海域のろ過試料と難分解性溶存有機物試料を比較すると, 比較的DOCの値が高いPS-1, PS-2, S-1は, 生分解を受けることによりUV260/DOCの値が高くなり, その他の地点では低くなることが分かった. このように差が生じた原因として, DOC値の高い沿岸域では, 芳香族や不飽和二重結合等の官能基を持たず, 生分解を受けやすい溶存有機物が多く含まれていることが考えられた.

Table 1 DOC, UV absorbance at 260nm and ratio of UV absorbance at 260nm to DOC

(1) Dissolved sample P-1, P-2, R-1, R-2, R-3 and R-4.

	P-1	P-2	R-1	R-2	R-3	R-4
DOC(mg/L)	4.4	12.5	2.7	3	3.4	3
UV260(mABS/cm)	88	146	55	75	61	85
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	20	12	20	25	18	28

(2) Dissolved sample PS-1, PS-2, S-1, S-2, S-3, S-4 and S-5.

	PS-1	PS-2	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
DOC(mg/L)	3	3.8	2.3	2	2	1.4	1.6
UV260(mABS/cm)	48	48	30	33	26	17	16
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	16	13	13	16	13	12	10

(3) Refractory dissolved organic sample PS-1, PS-2, S-1, S-2, S-3, S-4 and S-5.

	PS-1	PS-2	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
DOC(mg/L)	2.3	2.3	1.8	1.9	1.6	1.3	1.4
UV260(mABS/cm)	43	41	25	25	16	12	13
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	19	18	14	13	10	10	9

2. ゲルクロマトグラフィーによる溶存有機物の分子量分布特性

各地点のろ過試料及び難分解性溶存有機物試料から得られたゲルクロマトグラムをFig.2に示すとともに, 各ピーク位置におけるUV260/DOCの値をTable 2に示す.

なお, 本研究に使用した Sephadex G-15 は分画可能範囲が分子量 1,500 以下である¹⁰⁾ため, 分子量 20,000,000 の Blue Dextran の溶出位置であった Fraction No.32 をみかけの分子量 1500 の位置

とし, 分子量 1,355 の Vitamin B12 の溶出位置であった Fraction No.54 をみかけの分子量 1,355 とした. また, 各ピーク位置を分類するために, みかけの分子量 1,500 付近及び 1,500 以上の範囲を画群, みかけの分子量 1,355 ~ 1,500 の範囲を画群, みかけの分子量 1,355 付近を画群, みかけの分子量が低分子量域となる範囲を画群として, Fraction No.20 ~ 90 を4つの画群に分割した.

Fig.2 の各試料のゲルクロマトグラムより, 最も高分子域である画群に最大のピークを示したのは河川水 R-2, R-3, R-4 であり, これらのピークが示す UV260/DOC の値を Table 2 で見ると, 約 20 (mABS/cm/(mg/L)) と高いことが分かった. そのため, 河口域を除く河川水に含有する溶存有機物は, 芳香族や不飽和二重結合等の官能基が占める割合が高く, 高分子側に分布する有機物を多く含むと考えられた.

次に, PS-1, PS-2, S-1 ~ S-4 のろ過試料(a)と難分解性溶存有機物試料(b)のゲルクロマトグラムを比較すると, 生分解を受けることにより, 画群とに位置するピークは減少することが認められたが, 画群に位置するピーク値はほとんど減少しなかった. そのため, 低分子領域より高分子側の溶存有機物の方が生分解を受けやすいと考えられ, 低分子分画よりも高分子分画の方が炭素源として生物利用されやすいという知見¹¹⁾と一致する結果が得られた.

また, これらのピークの UV260/DOC を Table 2 から読み取ると, 画群に位置するピークが示す UV260/DOC は, 他の画群に位置するピークが示す UV260/DOC より大きい値となったことから, 海水中では, 芳香族や不飽和二重結合等の官能基が占める割合が比較的高く, 低分子側に分布する溶存有機物が難分解性溶存有機物として存在することが推察された.

一方, 難分解性溶存有機物試料(b)のゲルクロマトグラムと海域に流入する陸域側のろ過試料である P-1, P-2, R-1 のゲルクロマトグラムを比較すると, 難分解性溶存有機物試料において認められた主なピークが画群とに分布していたのに対して, P-1 では画群 ~, P-2 と R-1 では画群 ~ の位置にそれぞれピークが認められた. そのため, 陸域から流入する画群とにピークを示す溶存有機物は難分解性溶存有機物としてほとんど残存しないことが分かった.

また、下水処理場放流水である P-1 のゲルクロマトグラムでは画群 にピークが認められなかったにもかかわらず、その放流地点である PS-1 のろ過試料(a)と難分解性溶存有機物試料(b)のゲルクロマトグラムでは画群 にピークが認められたことから、低分子領域にピークを示す溶存有機物の一部は外来性由来でなく内部生産由来であると考えられた。

さらに、各地点の難分解性溶存有機物試料(b)に共通して認められるピークの位置が画群 とであったことから、海域の地点に係わらず難分解性溶存有機物を構成する有機物は、みかけの分子量 1,355~1,500 の間と低分子量域に分布することが示唆された。

結 論

本研究では、大阪湾の沿岸域から沖合にかけての表層水を対象として、難分解性溶存有機物の分子量分布特性及び構造特性について解析を行うとともに、大阪湾に流入する河川水、下水処理場放流水及び埋立処分場放流水についても同様に解析

を行い、陸域起源溶存有機物と難分解性溶存有機物の特性比較を行った。

その結果、沿岸域の表層水中に含まれる溶存有機物は、河川水中の腐植物質の影響を受けている可能性があること、陸域起源溶存有機物を構成する有機物の一部は難分解性溶存有機物として残存しないこと、海域の表層水中に含まれる芳香族や不飽和二重結合等の官能基が占める割合が高い低分子量域の溶存有機物は生分解を受けにくいこと、難分解性溶存有機物を構成する有機物は概ね分子量 1,355~1,500 の間と低分子量域に分布することが示された。

謝 辞

本研究を実施するにあたり、大阪湾広域臨海環境整備センターによる「廃棄物・海域水環境保全に係る調査研究助成事業」の助成を受けました。ここに記して謝意を表します。

Table 2 DOC,UV absorbance at 260nm,and ratio of UV absorbance at 260nm to DOC of each peak

	P-1			P-2				R-1				R-2		
Fraction No.	32	39	58	32	44	57	66	33	46	58	65	32	35	47
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	7.0	15.9	20.4	1.1	11.4	2.8	17.1	2.9	13.8	2.3	15.8	12.7	19.7	16.5
	R-3			R-4			PS-1(a)				PS-1(b)			
Fraction No.	33	40	57	34	44	56	33	46	56	66	32	45	65	
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	17.8	9.3	0.4	23.0	14.8	0.6	7.9	11.8	2.4	19.8	6.9	12.7	16.3	
	PS-2(a)			PS-2(b)			S-1(a)				S-1(b)			
Fraction No.	33	46	65	32	45	65	33	38	49	68	33	48	65	
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	4.0	12.1	16.7	5.4	20.4	25.8	3.8	7.0	10.5	14.3	6.1	15.5	20.0	
	S-2(a)			S-2(b)			S-3(a)				S-3(b)			
Fraction No.	33	49	68	33	47	65	34	50	57	63	69	49	66	
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	3.6	10.0	16.6	4.6	10.9	14.7	3.8	8.7	2.8	2.5	13.6	13.4	17.6	
	S-4(a)			S-4(b)				S-5(a)			S-5(b)			
Fraction No.	33	50	69	32	41	49	67	33	49	69	32	48	66	
UV260/DOC (mABS/cm/(mg/L))	2.0	6.9	10.4	6.7	1.1	9.4	15.7	5.4	8.6	10.6	5.9	6.4	8.0	

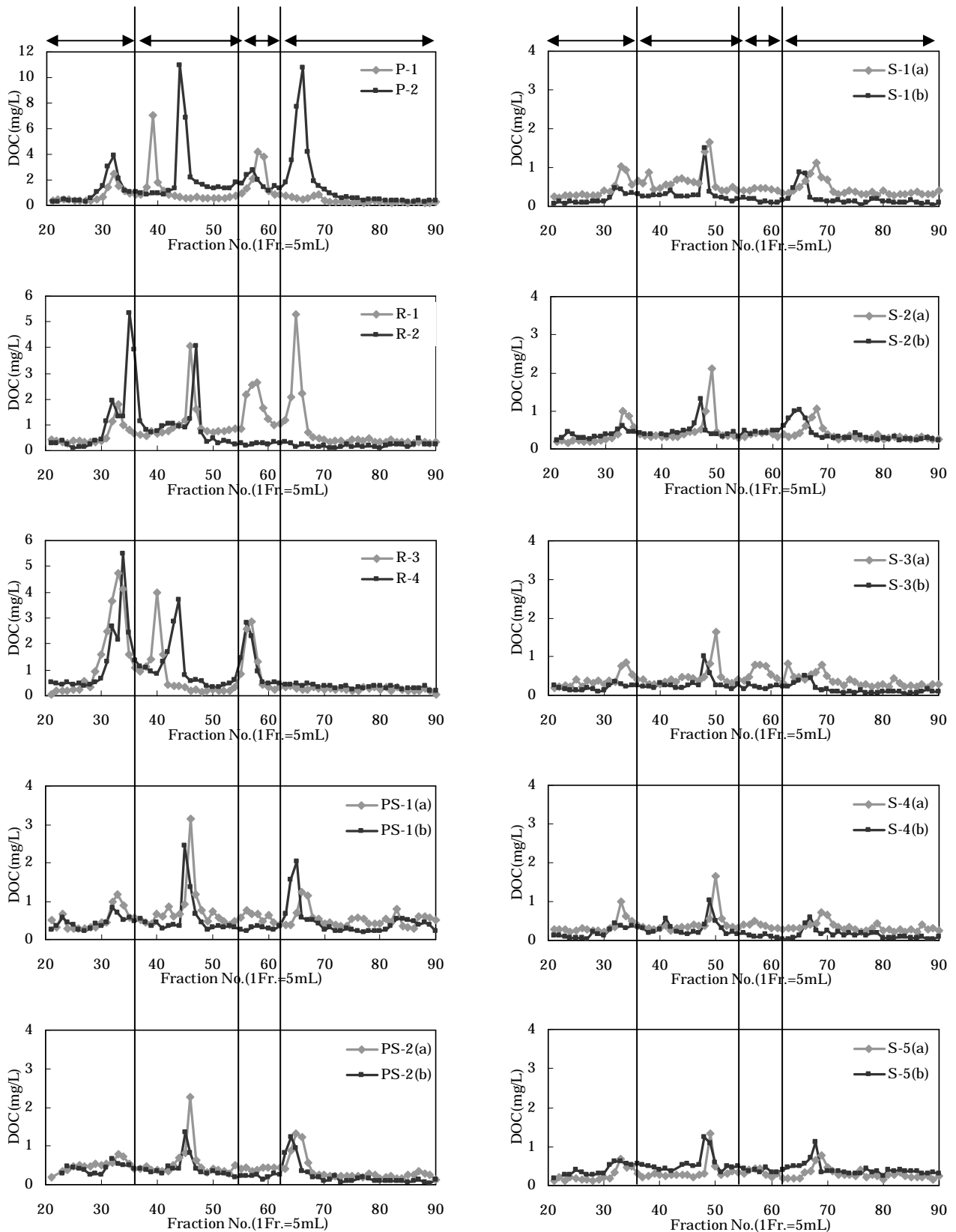


Fig.2 Gel chromatograms with Sephadex G-15 of dissolved samples (a) and refractory dissolved organic samples (b)
 The fraction group(, , and) were shown in upper the figure

文 献

- 1) 今井章雄:難分解性溶存有機物 環境儀 ,(13) , 4 - 5 , 独立行政法人国立環境研究所発行 , 茨城県 (2004)
- 2) 今井章雄:湖沼トレンドモニタリングでみる難分解性有機物の特性と動態 . 地球環境研究センターニュース , 14(7) , 11-14 (2003)
- 3) 仲川直子 , 金澤良昭 , 梅本諭 , 上村育代 , 宮崎一 , 藤森一男 : 長期分解過程における大阪湾・播磨灘の有機物及び栄養塩の動態 . 兵庫県立健康環境科学研究所 , (5) , 84-88 (2008)
- 4) 小田泰史 , 今村修 , 山崎文雄 , 山形卓 , 植木肇 : 緑川の難分解性有機物負荷量 . 熊本県保健環境科学研究所報 , (31) , 61-65 (2001)
- 5) 日本規格協会 : 工場排水試験方法 JIS K 0102 , 57 , 日本規格協会発行 , 東京 (1998)
- 6) 矢部禎昭 : COD 及び排出量の測定技術 . 用水と廃水 , 22(10) , 11-19 (1980)
- 7) 亀井翼 , 丹保憲仁 : 水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー . 水道協会雑誌 , (519) , 24-41 (1977)
- 8) 丹保憲仁 , 亀井翼 : マトリックスによる都市水代謝の水質評価 . 水道協会雑誌 (502) 2-24 (1976)
- 9) 福島、今井ら : 湖水溶存有機物の紫外線吸光度 : DOC 比の特性とそれの水質管理への利用 . 水環境学会誌 , 20(6) , 397-403 (1997)
- 10) Sephadex : gel filtration in theory and practice, Pharmacia Fine Chemicals, 8
- 11) 今井 : 水環境における腐植物質の役割と分析法の進歩 . 水環境学会誌 , 27(2) , 2004

of refractory DOM had molecular weight from 1355 to 1500 at any point.

Abstract

The existence of the refractory organic matter has been pointed out as a reason that COD value doesn't decrease in Osaka Bay .

Dissolved organic matter (DOM) from inland and refractory DOM in surface water at Osaka Bay were examined by dissolved organic carbon, UV absorbance and analysis of molecular weight by gel chromatography .

These results suggested that a part of DOM from inland was biodegraded in sea water, the DOM in surface water with low molecular weight fraction was not biodegraded easily, and most