

湖沼中の難分解性有機物に関する研究

【水環境室】 九鬼貴弘、小川美緒*¹、南條吉之*²

*¹ 現 中部総合事務所生活環境局、*² 退職

1 はじめに

湖山池では、流域発生源対策が行われているにもかかわらずCODは環境基準湖沼類型Aを達成していない。その要因として生分解が困難な「難分解性有機物」が無視できない量存在する（CODの約6割を占める）ことが判ってきた¹⁾（図1-1参照）。また、琵琶湖や霞ヶ浦といった国内の代表的な湖沼でも同様の報告がある^{2)、3)}。

そこで、水中の「難分解性有機物」を吸着除去することを目指し、その吸着剤として鳥取県東部産の天然石を用い、5箇所で採取した14種類の天然石を粉碎・調製した「天然石粉末」について、前処理して難分解性有機物のみ残存する湖山池湖水や流入河川水、及び「人工腐植（代表的な難分解性有機物）溶液」を用い、「天然石粉末」による水中の難分解性有機物の吸着特性を把握するための室内実験を行った。

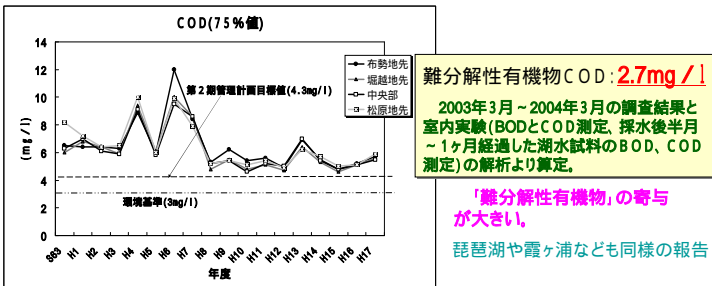


図1-1 きっかけ...湖山池のCODと難分解性有機物

2 方法⁴⁾

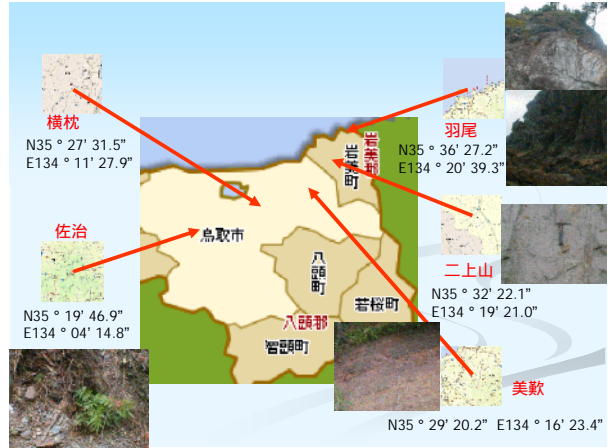
1) 試料調製等

(1) 天然石粉末の調製 (図2-1、2-2参照)

県内5箇所で採取した14種類の天然石を粉碎・分級して粒径0.5mm未満のものを試料とした。

(2) 湖山池湖水及び流入河川水 (表2-1参照)

湖山池湖水(中央部)、流入河川水(5河川)、下水処理水(3箇所)を採取し、室温(18~25℃)、暗条件下で8週間曝気して調製。調製した試料の生分解性有機物は分解され、難分解性有機物が残存すると考えられる。



鉱物(天然石)採取

粉碎・分級(粒径<0.5mm) 吸着試験へ

図2-1 試料採取調製について

採取箇所	No.	採石種	採石	1	2	3	4	5
横枕	1-1	流石	L(風化程度低)					
	1-2	流石	M(風化程度中)					
	1-3	流石	H(風化程度高)					
	1-4	火山岩(凝灰岩)	M(風化程度中)					
	1-5	火山岩(凝灰岩)	L(風化程度低)					
佐治(鹿巴峠)	2-1	流石	L(風化程度低)					
	2-2	流石	M(風化程度中)					
	2-3	流石	H(風化程度高)					
羽尾	3-1	流石	M(風化程度中)					
	3-2	火山岩(凝灰岩)	L(風化程度低)					
二上山	4-1	流石	L(風化程度低)					
	4-2	流石	M(風化程度中)					
	4-3	火山岩(凝灰岩)	L(風化程度低)					
美敷	5-1	凝灰岩	H(風化程度高)					

鳥取県東部地域の5地点で14種類の鉱物を採取。

図2-2 採取した鉱物の種類・形状等

表2-1 実験に用いた現地水(河川水、下水処理水、湖水)

採水箇所・地名	区分	採水直後	難分解性	難分解性
		COD	COD	TOC濃度
		(mg/l)	(mg/l)	(mg-C/l)
大寺屋	河川水	19.0	9.8	4.4
堀越	河川水	3.0	2.7	1.9
東岸	河川水	2.5	2.7	2.9
枝川	河川水	5.4	4.1	3.2
長柄川	河川水	3.6	3.7	1.1
吉岡	下水処理水	5.0	4.4	2.9
福井	農集排水	5.3	5.1	4.1
松保	農集排水	6.1	6.5	4.3
湖山池中央部	湖水			2.4

難分解性COD: 8週間分解した試料水のCOD測定結果

難分解性TOC: 8週間分解した試料水のTOC測定結果

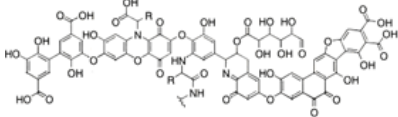
(3)人工腐植溶液

難分解性有機物の代表的物質として流域の土壤等に含まれる腐植物質がある^{2)、3)、5)}。本研究では、代表的腐植物質のフミン酸(市販品、和光純薬製)1.00gを0.1% - NaOH 2Lに溶解し、6mol/L-HCl でpH7.0に中和後GF/Cで濾過したものを蒸留水で希釈して数段階の濃度の「人工腐植溶液(約1~200mg-C/L)」を調製した。

「腐植」…代表的な難分解性有機物

「腐植」とは、生物の遺骸が分解されていく過程で生成する安定な有機物で、土壤中や水中に広く存在。

多段階の濃度の溶液を調製して実験を行うため、「腐植」の1種である「フミン酸(市販品)」を使用して「人工腐植溶液」を調製し、実験。



調製方法

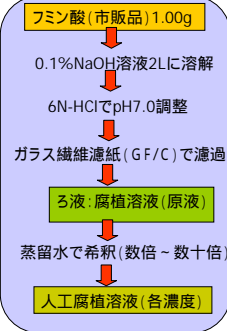


図2-3 「人工腐植溶液」について

2) 吸着実験(バッチ式吸着試験)

蓋付遠心管内に秤取した天然石粉末 0.8gに上記人工腐植溶液、又は湖水・河川水(別にTOC濃度を測定)40.0mlを添加し、振とう(20、24時間)し、遠心分離(3000rpm、20min)して得られた上澄み液中のTOC濃度を測定し、天然石粉末による難分解性有機物の除去率や吸着量を求め、吸着特性に関する基礎的知見を得た。



図2-4 バッチ式吸着試験

3 結果及び考察

1) 「人工腐植溶液」を用いて採取した14種の鉱物粉末についてバッチ式吸着実験を行ったところ、泥岩H(美歎)、及び火山礫凝灰岩H(二上山)の吸着能力が高いことが判った(図3-1参照)。

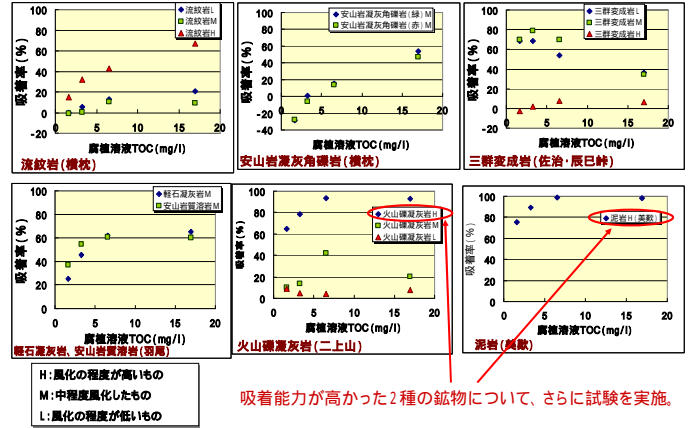


図3-1 鉱物別吸着実験結果(人工腐植溶液でのバッチ式吸着実験)

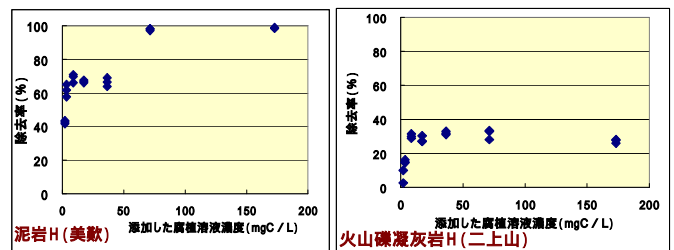
2) 1) で吸着能力が高かった泥岩H(美歎)、及び火山礫凝灰岩H(二上山)について、さらに広い濃度設定(特に高濃度側)で「人工腐植溶液」を調製し、バッチ式吸着実験を行ったところ、以下のことが判った。

(1)吸着除去率の推移(図3-2参照)

泥岩H(美歎): 低濃度でも高い除去率(約7割)で、高濃度側でさらに上昇(ほぼ100%)。火山礫凝灰岩H(二上山): 除去率が低くなり、3~4割程度で頭打ちとなった。

(2)添加有機物濃度と吸着量との関係(図3-3参照)

泥岩H(美歎): 溶液中の有機物濃度上昇とともに吸着量が増加(増加率は大きく不連続)。火山礫凝灰岩H(二上山): 連続的に吸着量が増加するものの、増加率はやや小さく頭打ち。

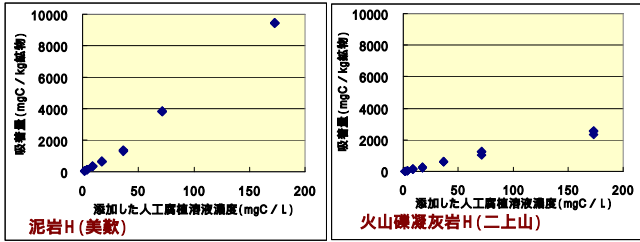


$$\text{除去率} = (\text{添加濃度} - \text{平衡濃度}) / \text{添加濃度} \times 100 (\%)$$

美歎産泥岩: 高い除去率(7割程度)で、高濃度側でさらに上昇(ほぼ100%)。

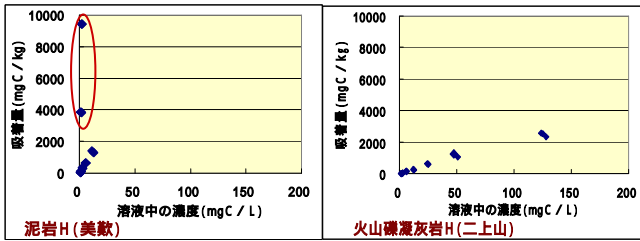
二上山火山礫凝灰岩: 除去率がやや低く、3~4割程度で頭打ち。

図3-2 難分解性有機物の除去率の推移(人工腐植溶液)



美歎産泥岩: 添加有機物の濃度上昇とともに吸着量が大きく増加 (不連続に増加)。
二上山火山礫凝灰岩: 吸着量が増加するが、増加率はやや小さく頭打ち (連続的に増加)

図3-3 添加濃度と吸着量との関係 (人工腐植溶液)



等温線の勾配より、吸着しやすさは、泥岩H (美歎) > 火山礫凝灰岩H (二上山)
泥岩H (美歎): 1本の線とならず、不連続な等温線となった (高濃度側で吸着特性が変化)。異なった2つの吸着機構 (又は吸着以外の機構) を示唆。
火山礫凝灰岩H (二上山): 連続な1本の等温線となった。同じ吸着機構で推移。

図3-4 難分解性有機物の吸着等温線 (人工腐植液)

吸着平衡に達した状態での溶液中の濃度と吸着量との関係

(3) 吸着等温線の推移 (図3-4 参照)

「吸着等温線」とは一定温度・圧力条件下の吸着平衡状態での溶液中の濃度と吸着量との関係を示す曲線で、その形状から吸着剤の吸着質に対する吸着特性 (親和性やその吸着量に伴う変化、反応の可逆性等) を把握することができる⁶⁾。

今回の2種の鉱物に対する人工腐植溶液を用いたバッチ式吸着実験結果を基に、吸着等温線を作成したところ、火山礫凝灰岩H (二上山) では1本の線となるのに対して、泥岩H (美歎) では1本の線とならず (特に有機物濃度が高い場合に吸着性が不連続的に高くなる)、異なった2種以上の吸着機構が存在する可能性が示唆された。

3) 1)、2) で吸着能力が高かった泥岩H (美歎)、及び火山礫凝灰岩H (二上山) について、実際の湖山池湖水や流入河川水 (表2-1 参照) を用いたバッチ式吸着実験を行ったところ、吸着除去率が低くなり、泥岩H (美歎) で9~38%、火山礫凝灰岩H (二上山) で5~19%と、試供水毎に変動し、「人工腐植溶液」よりも吸着性が低くなった (図3-5 参照)。

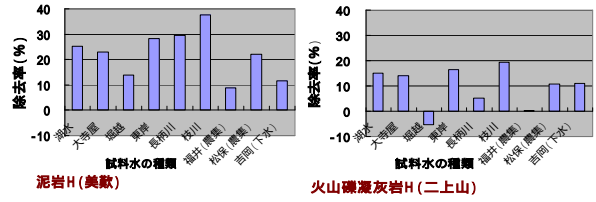
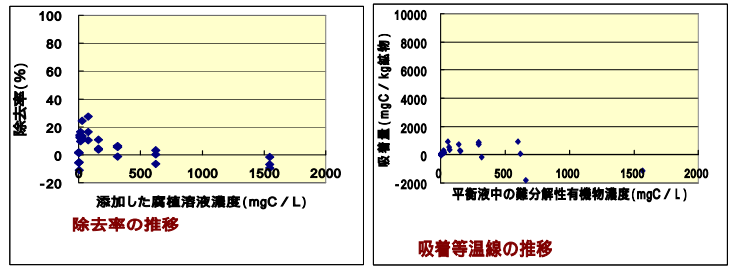


図3-5 現地水を用いたバッチ式吸着試験結果

4) これまでの実験で比較的吸着能力が高い結果が得られた泥岩H (美歎) について、2) よりもさらに広い濃度範囲 (高濃度側) の「人工腐植溶液」を調製 (市販フミン酸5.00gを0.1% - NaOH 1 Lに溶解 以下同じ...、これを希釈調製) して吸着試験を実施したところ、殆ど吸着しなかった (図3-6 参照)。



分量 (フミン酸量、0.1% - NaOH溶液量) を変えて調製した「人工腐植溶液2」を基に調製した溶液で吸着実験を行ったところ、ほとんど吸着せず。

図3-6 バッチ式吸着試験結果 (高濃度人工腐植溶液)

...さらに広範囲濃度 (高濃度側に拡張) 人工腐植液で実施...泥岩H (美歎産)

5) フミン酸等の腐植物質を代表とする難分解性有機物はR - COOH (カルボキシル基) やAr - OH (フェノール性水酸基) のような、プロトン解離性の官能基が多く含まれる不定形高分子有機化合物であることから (図2-3 参照)、溶液のpH変化に伴ってこれら官能基が解離して (R - COOH R - COO⁻ + H⁺ 等) 分子の極性等の性質が変化し、吸着性に影響することが考えられる。

そこで、上記の泥岩を用いた吸着実験の2) (吸着したもの) と4) (吸着しなかったもの) 両方の実験系を比較したところ、吸着後の上澄み液pHに差があることが判った。TOC濃度 (添加濃度) が同様なものどうしを比較したとき、pHが低い方がより多く吸着していた (表3-1 参照)。

表3-1 調製方法が異なる2種の人工腐植溶液の吸着特性(大きく変化)

人工腐植溶液1 (吸着したもの)				人工腐植溶液2 (吸着しなかったもの)			
溶液調製・実験条件	TOC濃度		pH	溶液調製・実験条件	TOC濃度		pH
	添加溶液 (mgC/L)	実験後 (mgC/L)			添加溶液 (mgC/L)	実験後 (mgC/L)	
泥岩+100倍希釈液	1.07	5.78	5.78	泥岩+1000倍希釈液	1.52	6.04	6.04
"	1.06	5.65	5.65	"	1.51	6.02	6.02
"	1.09	5.64	5.64	"	1.53	6.03	6.03
泥岩+50倍希釈液	1.27	5.54	5.54	泥岩+500倍希釈液	3.44	6.03	6.03
"	1.29	5.53	5.53	"	3.27	6.02	6.02
泥岩+20倍希釈液	2.65	5.38	5.38	泥岩+200倍希釈液	6.92	5.96	5.96
"	2.99	5.38	5.38	"	6.87	5.91	5.91
"	2.56	5.32	5.32	"	7.03	5.92	5.92
泥岩+10倍希釈液	5.84	5.32	5.32	泥岩+100倍希釈液	12.7	5.87	5.87
"	5.91	5.32	5.32	"	13.7	5.82	5.82
"	5.90	5.38	5.38	"	13.3	5.88	5.88
泥岩+5倍液	11.3	5.25	5.25	泥岩+50倍希釈液	26.0	5.79	5.79
"	13.2	5.25	5.25	"	22.8	5.78	5.78
"	12.3	5.28	5.28	"	26.5	5.84	5.84
泥岩+2.5倍液	2.15	5.19	5.19	泥岩+20倍希釈液	64.8	5.77	5.77
"	1.34	5.21	5.21	"	69.7	5.78	5.78
"	1.40	5.18	5.18	泥岩+10倍希釈液	152	5.80	5.80
泥岩+原液	2.40	5.23	5.23	"	142	5.78	5.78
"	2.47	5.34	5.34	"	153	5.78	5.78

両溶液の調製方法

人工腐植溶液1

フミン酸(和光1.00g)

0.1% - NaOH 2Lに溶解 (pH12.4)

6N - HClを滴下して中和 (pH7.0)

GF / Cでろ過

希釈して吸着実験

人工腐植溶液2

フミン酸(和光1.00g)

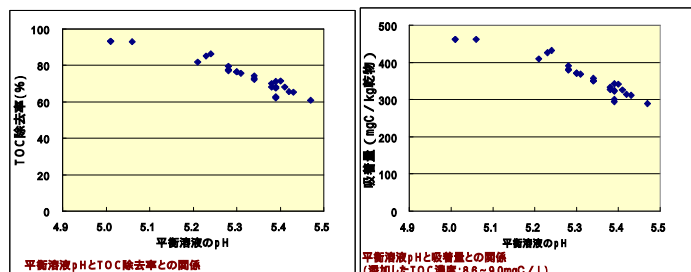
0.1% - NaOHに1Lに溶解 (pH12.1)

6N - HClを滴下して中和 (pH7.4)

GF / Cでろ過

希釈して吸着実験

6) 3) ~ 5) の結果も踏まえ、これまでの実験で最も吸着能が高かった泥岩H (美歎) について、有機物濃度を揃え (8.6~9.0mg-C/L)、1M - HCl 又は 1M - NaOH を滴下して pH4~8 に 0.5 刻みで段階的に調製した「人工腐植溶液」を用いてバッチ式吸着実験を行ったところ、溶液の pH の変化に伴って吸着量が変化し、吸着平衡に達した溶液の pH で 5.0 付近では添加した有機物の 9 割以上が吸着したが、pH の上昇とともに吸着量が減少し、pH5.5 では 6 割程度となった (図3-8 参照)。



pH5.0付近: 添加した有機物 (TOC) の 9 割以上が吸着 (溶液の pH 上昇) (吸着量が減少)

pH5.5付近: 6 割程度の吸着量

...吸着特性は溶液の pH に依存 (pH の変動に伴う R-COOH R-COO⁻ + H⁺ 等、官能基の解離等に伴う有機物分子の構造変化 (極性の変化) が原因では?)。

図3-8 溶液の pH 変化に伴う吸着量の変化... 泥岩 H (美歎)

ところで、図 2-3 の構造を踏まえると、溶液の pH が上昇すると、R - COOH R - COO⁻ + H⁺ 等の有機物の官能基の解離反応が進行して分子の極性が高くなり (水への溶解度は上昇) 逆に溶液の pH が低下すると逆反応が進行して分子の極性が低くなる (水への溶解度は低下) と考えられる。このことから、この有機物の鉱物への吸着は、疎水性吸着によるものであるとともに、当該有機物の水への溶解度にも影響を受けることが示唆された。

4 まとめ

- 1) 県内東部で採取・調製した 14 種の鉱物粉末について、市販フミン酸で調製した「人工腐植溶液」を用いて難分解性有機物の吸着実験を実施。泥岩 H (美歎) 及び火山礫凝灰岩 H (二上山) が、比較的吸着能力が高いことが判った。
- 2) 吸着能力が高かった上記 2 種の鉱物について、さらに広い有機物濃度の溶液で吸着実験を実施したところ、泥岩 (美歎) の吸着能力が高い (特に高濃度側) とともに、2 つ以上の吸着機構がある可能性が示唆された。
- 3) 泥岩 H (美歎) に対する pH を変えた「人工腐植溶液」による実験や、実際の試料水 (河川水、下水処理水、湖水) を用いた実験結果等から、水中の難分解性有機物の鉱物への吸着は疎水性吸着であることが示唆され、吸着特性が有機物の種類や溶液の pH 等の雰囲気の変化 (+ それに伴う有機物の構造の変化) によって敏感に変化することが判った。鉱物による有機物の吸着能力は、条件が整えば非常に高いが、有機物の種類や化学構造・形態に敏感であると考えられる。湖水や流入河川水等での吸着除去を適用する場合、処理対象の有機物が多種の混合物で pH も変動することが予想されることから、能力を発揮させるには前処理 (pH 調製等) が必要であり、検討する必要がある。

参考文献

- 1) 小川美緒他(2005)「鳥取県衛生環境研究所報第 45 号」p23~27
- 2) 環境省国立環境研究所(2001)「国立環境研究所特別研究報告 SR-36-2001 湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究」
- 3) 滋賀県(2002)「難分解性有機物対策調査」 -1~12
- 4) 大伴絢他(2004)「鳥取大学教育地域科学部平成 16 年度地域調査実習報告書」
- 5) 熊田恭一他(1981)「土壤有機物の化学 (第 2 版)」学会出版センター
- 6) 近藤精一他(2001)「吸着の科学」丸善