

Characterization of whole dissolved organic matter and their interactions with polycyclic aromatic hydrocarbon and azo dye in freshwater and treated wastewater systems

Tanveer Ahmed (アハメド タンビル)

環境動態学専攻

はじめに

本研究は、琵琶湖水および流入水の一つである下水処理水中の溶存有機物 (DOM: Dissolved Organic Matter) を対象とし、人為起源の汚染物質である多環芳香族有機化合物 (PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) や染料と有機物の水圏での相互作用について論じた。地理的相違、起源による相違から生じる DOM がもつ化学的特質を種々の化学分析法、化学指標に基づいて解析することにより、これら DOM が、環境汚染物質の環境動態にあたる影響を解明する上で重要な種々の知見を明らかにした。まず、PAH と DOM の相互作用を蛍光消光作用から解析し、人工汚染有機物質-天然有機物会合体 (錯体) の結合定数を評価した。

次に琵琶湖水、および下水処理水中全 DOM、典型的腐植様物質 (長野県白駒池にて採取) の各々の特徴について化学的指標を測定し、琵琶湖水から抽出された非有色系標準フルボ酸 (LBFA: Lake Biwa Fulvic Acid) との違いを比較した。琵琶湖水や下水処理水を主として採取し、これらの試水に存在する微生物由来の低分子フルボ酸等と対照試料: LBFA を用い、これらが人為起源の有機物とどのように水中で相互作用が起こるかについて検討した。これら各有機物の性状を明らかにした上で、母国: バングラデシュで問題視されている染料を用い、これと DOM の相互作用を蛍光消光作用、熱力学的指標を用いて定量化し、DOM の性質の違いから生じる結合定数の変化を、有機物の疎水性、元素組成と結びつけて説明した。

1-ナフトールと琵琶湖溶存有機物、下水処理水中腐植様物質の相互作用

低分子かつ非イオン性の PAH として 1-ナフトールを対象とし、両者の複合体形成によって生じる蛍光消光を測定した。琵琶湖沖帯の深度 10m より採取した試水を凍結乾燥させて得られた全溶存態有機物を再溶解させた溶液、大学内の水路の水 (琵琶湖水由来)、下水処理場の処理水、処理場から 1km ほど離れた処理水の放流口の水を試水に用いた。対照試料として LBFA を用い、全ての試料について概ね DOC (dissolved organic carbon) として 4.5mg/L (環境試料として実際の系に近い濃度を意識して実験) になるよう調節した。これらの試水に含ま

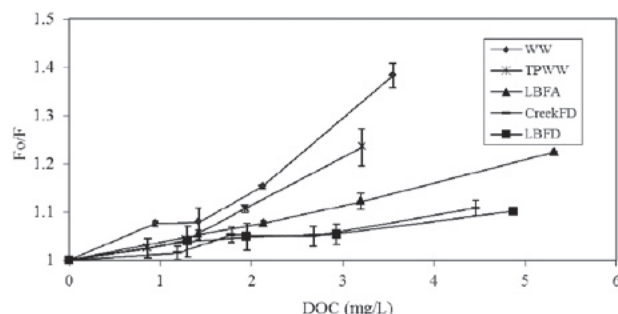


図 1 : Stern-Volmer plot による、1-ナフトールの蛍光消光に与える各溶存有機物濃度の影響。WW (下水処理水) が、単位炭素量あたりも最も強い消光作用を持つことがわかる。

れる DOM が 1-ナフトールと相互作用すると、結合強度に依存してナフトール由来の蛍光強度が低下する。ナフトール: DOC の炭素比を 0.01-0.04 の範囲として実験を行った。天然の試料、排水の試料 (effluent DOM: eDOM) はそれぞれ、種々の化学的指標によって特徴づけられた。測定した指標は、TOC (全有機炭素: Total Organic Carbon)、相対的疎水性 (RH: Relative Hydrophobicity)、高速サイズ排除クロマトグラフィー (HPSEC: High Performance Size Exclusion Chromatography) による紫外吸光検出、蛍光検出による分子量分布と各画分の濃度測定等である。このほか光学的特性として 254nm における吸光度 SUVA₂₅₄、McKnight Index, Fulvic Acid Index (FAI), Molecular Weight Index (MWI), FI₃₄₀₋₄₃₅-UV₃₄₀などを測定し、解析に用いた。各試水の分析から得られたこれらの化学的指標と、LBFA での測定値を比較した。eDOM-1-ナフトール系について Stern-Volmer プロットを行うと、吸着・分配に基づく上に凹の曲線が得られ、この傾向は琵琶湖水試料を用いた場合より明瞭であった。このプロットより得た結合定数 K_{doc} を他の指標と比較したところ、 $\log K_{doc}$ と、相対的疎水性 (RH)、UV 吸光度あるいは FI 340-435-UV340 (MWI) の間に高い正の相関がえられた ($r^2 > 0.80$)。これらの結果より、微生物由来と考えられる低分子量のフルボ酸 (分子量 800Da 以下: 図 2 参照) が、eDOM-ナフトール系の相互作用に優占的に関わっていることが示された。これには eDOM 中の溶存有機物の構造が関係していると考えられ、結果として天然水試料よりも 5-6 倍高い K_{doc} が得られたと推測さ

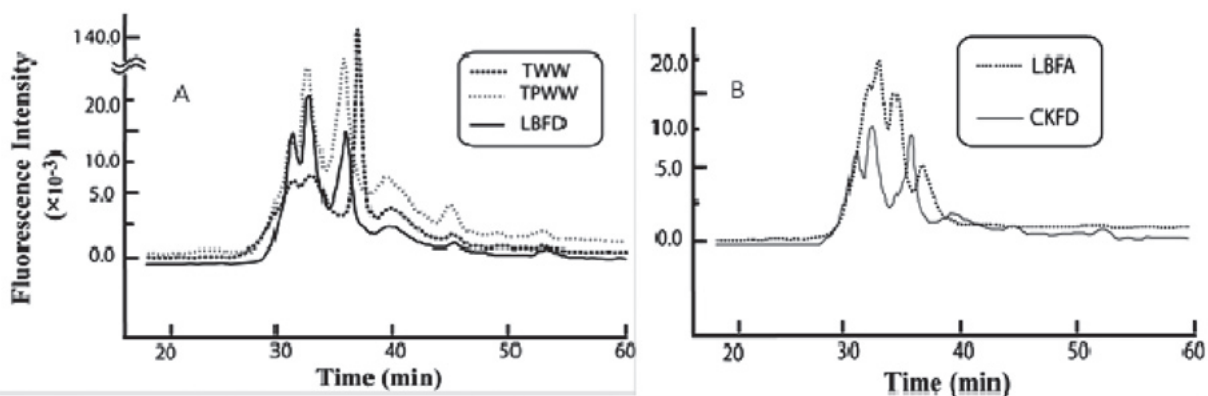


図2：HPSECによる、溶存有機物のクロマトグラム。TWW（下水処理水）において、特に低分子量側（保持時間38分付近）に大きなピークが存在し、低分子量有機物が多く存在している可能性を示している。

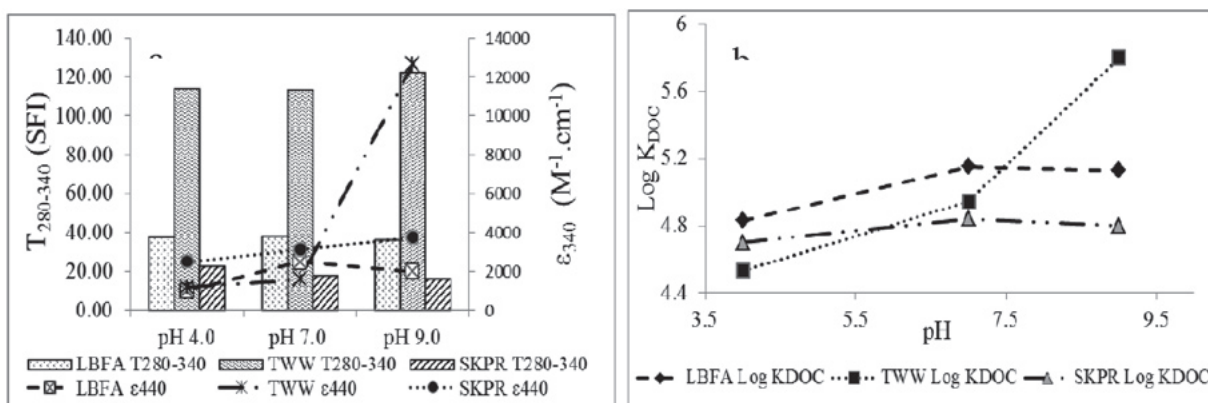


図3：a トリプトファン様ピークの蛍光強度 (Ex. λ 280 – Em. λ 340), 440nmにおける分子吸光度 (ϵ_{440})。 $T_{280-340}$ は、同じ溶存炭素濃度に換算した際の、蛍光強度を示す。b LBFA、TWW、SKPR（白駒池腐植）と、コンゴレッドの結合定数 $\text{Log } K_{\text{doc}}$ （温度 20°C ）。pHを4.0、7.0、9.0に調節して測定。TWWにおいてaでは ϵ_{440} が、bではpH上昇によりK値が上昇している。

れる。

染料（コンゴレッド）と腐植様有機物の相互作用に与える pH、温度の効果

以上の結果を踏まえ、比較的高分子量であり、汎用されているアゾ染料であるコンゴレッド (Congo Red: CR) を対象として DOM との相互作用を検討した。特に低分子の微生物由来フルボ酸の形態変化に影響すると考えられる温度および pH の影響に注目した。この研究においては、特異的な紫外可視吸収特性、蛍光特性を示すフミン酸様、フルボ酸様、タンパク様の DOM (CDOM: Chromophoric DOM) を高濃度を含む試水を選択した。最初の実験で測定した化学的指標に加え、全酸性度、元素組成 (CHNO の元素分析)、同期的三次元蛍光測定 (3D EEM)、腐植化指標 (HIX) を測定し、これらの値に基づいて DOM の pH による形態変化について研究した。アルカリ性条件下 (pH9) では、フミン様物質を含む腐植栄養湖である白駒池(長野県南佐久郡:

標高 2200m) 採取試料では、DOM 分子の膨張が見られた。また LBFA 試料 (琵琶湖フルボ酸: 中栄養湖水) では DOM-コンゴレッドの結合定数 (K_{doc}) にあまり pH の影響がなかった。pH が 4.0 から 9.0 に変化するといわゆる 'Red Shift' が、三次元蛍光スペクトルの 450-500 nm 領域で生じる。また、300 nm 付近の蛍光強度が若干低下する。このことは白駒池試料や LBFA にふくまれる DOM 分子が芳香環の等方的な相互作用によって凝集するために生じると考えられる。結論として、コンゴレッドと白駒池試料や LBFA に含まれる DOM の結合定数は pH7 までは上昇し、pH9 ではわずかに低下した。これとは対象的に下水処理水から得られた微生物由来 (タンパク様) CDOM では、アルカリ性になると分子の膨張によって結合定数が 5-8 倍上昇した (図 3 a, b 参照)。pH9 では特徴的な 'Blue Shift' が三次元蛍光スペクトルの 300 nm 付近で観察された。このことは下水処理水の DOM が官能基の解離によって生じた負電荷同士の電氣的反発によって散

大したことを示している。pH9における特異的な‘Blue Shift’は下水処理水のDOMの親水性の増大に起因しており、同時にHIXの低下によっても支持される。熱力学的測定から得た自己凝集特性からみても、下水処理水は親水性（ π 結合性、電荷移動相互作用）を、白駒池試料は疎水性（非特異的分配、ファンデルワールス力）を示し、 ΔH 値は-66.9から $6.73\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と大きく異なった。 K_{DOM} 対数値と $\text{SUVA}_{272, 440\text{nm}}$ の吸光度、N/C比、トリプトファン様ピーク（ $T_{280,340}$ ）強度の間には正の相関があり、アルカリ条件下で微生物由来のフルボ酸が膨張し、 $\text{CH}_2-\pi$ あるいは $\text{NH}-\pi$ 相互作用が結合に影響していることを示した。HIXと $\log K_{\text{DOM}}$ の対象的な相関によっても、pH変化によって生じる微生物由来CDOM分子の膨張、散大の程度は、親水性の表面（外圏）をどのくらい持つかに特に依存していることが示唆される。分子の外圏の親水性は、たとえ低分子量のDOMを高濃度を含む高い汚水であったとしても、その水におけるコンゴレッドなどアゾ色素の動態が、環境条件によって大きく異なってくることを示している。温度・pHを変化させたとき、CDOMの自己凝集効果やアゾ色素との相互作用が起源によって大きく変化するという事象を明確にした点では、この研究が初めてである。以上のように、起源に特異的なCDOM一次構造の膨張や直線化は、CDOMとコンゴレッドなどアゾ色素との相互作用に競争的な効果をもたらすことが明らかになった。

まとめ

本研究では、比較的測定しやすい指標を、数多く測定、比較することで、分子構造の変化、有機物間の相互作用への影響に言及することができた。その結果、これまであまり目を向けられなかった非有色系腐植物質の動態の一端を、環境汚染物質との相互作用を軸において新たに開明することができた。詳細な分子の構造解析を行うには、この結果を質量分析等の分析結果と結びつける必要がある。また実際の環境下での有機化合物の性状変化を知るには、PAHや染料と、比較的分子量のフルボ酸様水中腐植物質の相互作用、それに関係する光分解をともなう溶存有機物の動態を把握する必要がある。