

## 湿原水に溶存する腐植物質のキャラクタリゼーション

長縄祐佳、丸尾雅啓、大田啓一（滋賀県立大学 環境科学部）

### 1. はじめに

湖沼や河川水中の溶存腐植物質は溶存有機物の主成分であり、また難分解性であるため、難分解性溶存有機物の制御には腐植物質について知ることが重要である。そこで本研究では、溶存腐植物質に含まれるフミン酸とフルボ酸の水中濃度、分子量分布、リグニンフェノール組成を明らかにした。

腐植物質を酸化銅やニトロベンゼンで酸化すると、リグニンフェノールとなる。リグニンフェノール組成は、腐植物質の起源植生や続成作用の程度の目安となる。腐植物質のリグニンフェノール組成は、起源植生によって異なり、針葉樹ではバニリルのみが、広葉樹ではバニリルとシリンジルが、木本の葉や草本ではバニリルとシリンジルとシンナミルが含まれている (Tareq et al., 2004, Hedges and Mann, 1979)。このことから起源植生が推定できる。また、続成作用を受けるほどカルボキシル基が増えるため、リグニンフェノール酸/アルデヒド比から続成作用の程度を推定できる。

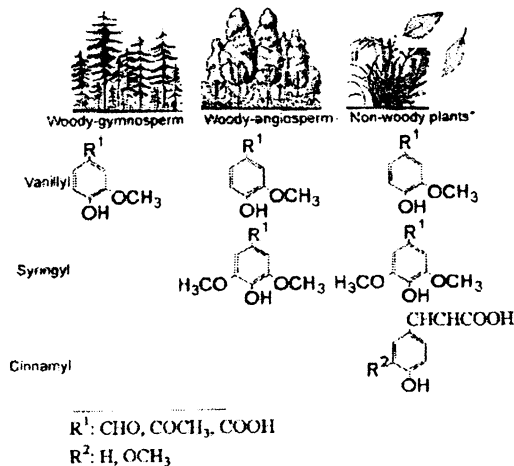


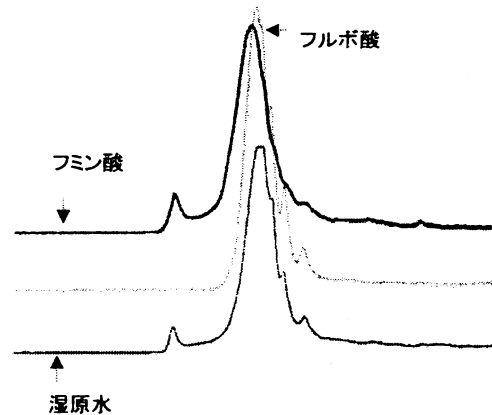
図1. 植生とリグニンフェノールの関係

### 2. 材料および方法

実験に必要な腐植物質の量を確保するために、溶存腐植物質濃度が高い池河内湿原（福井県）から湿原水 60L を採取し、GF/F（繊維間隙  $0.7 \mu\text{m}$ ）でろ過した。国際腐植物質学会（IHSS）法を用い、湿原水からフルボ酸とフミン酸を抽出・分離した。湿原水、フルボ酸水溶液、フミン酸水溶液を紫外吸光検出器を備えた HPLC で分析した。また、溶存有機炭素濃度を全有機炭素計で測定した。フルボ酸については、HPLC のピーク面積と炭素量の検量線を作成した。フルボ酸、フミン酸についてアルカリ-ニトロベンゼン酸化法によりリグニンフェノール分解をし、HPLC で定量した。

### 3. 結果と考察

IHSS 法で得たフミン酸とフルボ酸の重量比は、71 : 3 であった。また、池河内湿原の溶存有機物の 56% (炭素ベース) が腐植物質であることがわかった。



大 ← 分子量 → 小  
 図2. 紫外吸光検出によるクロマトグラム

湿原水、フルボ酸、フミン酸の HPLC クロマトグラムを比較すると、より低分子の画分がフルボ酸に、より高分子の画分がフミン酸に多いことがわかった(図2)。Thurman et al.(1982) は small angle X-ray scattering 法により、湿原フルボ酸の分子量を 500-2000、フミン酸の分子量を 1500-5000 としている。最近の研究ではフルボ酸の分子量は 1000 前後であり、Thurman et al.(1982)より小さいが、フルボ酸がより低分子であることは一致している。

リグニンフェノール分析の結果(表1)、フェノール酸/アルデヒド比(ad/al)を見ると、バニリル(ad/al)vにおいてもシリンジル(ad/al)sにおいてもフルボ酸の方が大きな値となった。このことから、フルボ酸はフミン酸と比べてより強く続成作用を受けていることが示唆された。

フルボ酸とフミン酸では、シリンジルとバニリルの濃度比(S/V)と、シンナミルとバニリルの濃度比(C/V)に差が見られた。どちらの値も、フミン酸の方が大きな値となり、フミン酸は起源植生をより反映していることがわかった。腐植物質全体では、図3に示す位置になることから、池河内湿原の腐植物質は主として広葉樹に由来すると結論した。実際、池河内湿原の周辺にはハンノキを中心とした植生がみられ、この結果を支持している。

	S/V	C/V	(ad/al)v	(ad/al)s
フルボ酸	1.048	0.176	3.599	0.992
フミン酸	1.435	0.177	1.765	0.973
溶存腐植物質全体	1.074	0.176	3.420	0.990

表1. 池河内湿原水のリグニンフェノール組成

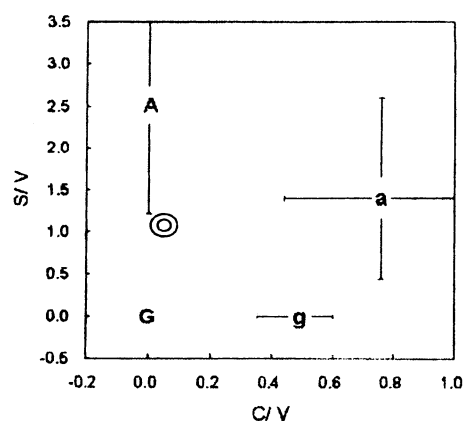


図3. 起源植生の推定

A:広葉樹木材部

a:広葉樹非木材部、草本

G:針葉樹木材部

g:針葉樹非木材部

◎:池河内湿原溶存腐植物質

#### 4. 参考文献

Hedges J. I. and D. C. Mann(1979): Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 1803-1807

中野準三(1982): リグニンの化学—基礎と応用. ユニ出版株式会社

Tareq S. M., N. Tanaka, and K. Ohta(2004): Science of the Total Environment, 324, 91-103

Thurman E. M. (1985): Aquatic humic substances. In Organic Geochemistry of Natural Waters: Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publishers, Boston, p. 273-362