

## 溶存腐植物質のキャラクタリゼーション

\*大田啓一、湯浅かずみ、小沢佳那子、丸尾雅啓  
(滋賀県立大学 環境科学部)

### 1・はじめに

フルボ酸は湖沼や河川水中の溶存有機物の主要な成分であり、DOC ベースで 40~80% を占める。フルボ酸は水中における様々な環境事象に関わっており、水中紫外光の吸収、一酸化炭素と過酸化物の生成、水中の重金属との錯形成、汚染有機物とのコンプレックス形成、浄水塩素処理時にトリハロメタンを生成することなどがよく知られている。

このようなフルボ酸の反応や機能を分子レベルで理解するためには、フルボ酸の化学構造情報が必要不可欠である。しかし、複雑な混合物であるフルボ酸を分離し、単一の成分について化学情報を取得することは大変困難であると考えられてきており、事実、研究例は見当たらない。

本研究ではフルボ酸について、この複雑な混合物を可能な限り分離したうえで、単一の化合物について化学構造情報を得ることを試みた。

### 2・材料と方法

滋賀県東部の犬上ダム湖に注ぎ込む人為的な影響をほとんど受けない渓流水 60L を採取し、GF/F でろ過した。その後、IHSS 法（国際腐植物質学会が定めるフルボ酸抽出方法）を改良した手法を用いてフルボ酸を抽出した。すなわち、試料水を酸性にして DAX-8 樹脂に通水した後、0.1mol/L NaOH aq で溶出し、その溶出液を酸性にしてブタノールで抽出した。

フルボ酸の抽出を確認するため、各抽出段階とブタノール抽出されたフルボ酸を含む 5 試料に対して、高速サイズ排除クロマトグラフィー (HPSEC) 分析を行った。また、試料水の溶存有機炭素濃度を全有機炭素計で測定した。

抽出したフルボ酸に対してリグニンフェノール分析を行い、官能基の組成を推定した。

また、抽出したフルボ酸をさらに分離するために無水酢酸/ピリジンでアセチル化を行い、次いで薄層クロマトグラフィー (TLC) を用いていくつかの画分に分

け、分取した。分取した画分に対して TMS 化を行い、TMS 化する前とした後を比較するためにガスクロマトグラフィー (GC) 分析に供した。さらに、TMS 化したフルボ酸に対して GC/質量分析装置 (GC/MS) で分析を行った。

### 3・結果と考察

試料水 60L (溶存有機炭素濃度 0.52mgC/l) 中からブタノール抽出されたフルボ酸は 20mg であった。HPSEC クロマトグラムを比較すると、試料水中の約 6 割のフルボ酸は DAX-8 樹脂に捕捉され、そのほとんどがブタノールによって抽出されたことがわかった。さらに DAX-8 樹脂に吸着しない成分はより低分子量に偏っていることも示された。

リグニンフェノール分析により、抽出フルボ酸の官能基パターンを精査したところ、vanillyl グループが syringyl グループに対して濃度比で 5 : 1 で優占していた。これはフルボ酸が主として針葉樹に由来していることを示唆するものであり、サンプリング地点の植生分布と調和的であった。

アセチル化物を TLC で分離し、 $R_f$  0.5 の画分を分取し、さらに TMS 化したものは GC 分析を可能にした。すなわち、混合物であるフルボ酸を GC 的に複数の化合物に分離できた。また GC/MS 分析により、この画分には分子量が 200~500 の範囲の化合物がおおくふくまれること、また長鎖状の恐らくは一連の脂肪酸が含まれていることが明らかになった。この知見は、溶存腐植物質を IHSS 法にのっとり分取した混合物には、脂肪酸と思われグループがかなり存在する、という報告と一致するものである。

アセチル化物の TLC で原点近くにとどまった画分はメタノール系の溶媒で展開することにより、 $R_f$  0.8 付近に二つの画分を与えた。それぞれを分取 TLC により分離し、TMS 化して、GC 分析に供した。両画分とも複雑な組成で、かつ顕著な主成分が存在しないクロマトグラムを与えた。