

## C<sub>18</sub>固相抽出法を用いた天然水中溶存有機物の分画に関する基礎検討

北野史子<sup>1</sup>, 西本鷹耶<sup>1</sup>, 和田千弦<sup>2</sup>, 島野淳<sup>3</sup>, 丸尾雅啓<sup>3</sup>, 津田久美子<sup>4</sup>, 藤嶽暢英<sup>4</sup>, 熊谷哲<sup>1</sup>, 杉山裕子<sup>1</sup>, 早川和秀<sup>5</sup>

(<sup>1</sup>兵庫県立大学環境人間学部, <sup>2</sup>兵庫県立大学環境人間学研究科, <sup>3</sup>滋賀県立大学環境科学部, <sup>4</sup>神戸大学農学部, <sup>5</sup>滋賀県琵琶湖環境科学研究センター)

### はじめに

C<sub>18</sub>固相抽出法は、シリカ材にオクタデシル基を修飾させた固相に、有機物を吸着させ、試料中に溶解している物質から極性の低い物質を優先的に分離・濃縮する化学分画法の一つである。天然水中溶存有機物の分離濃縮にも近頃は用いられるようになり、特に超高分解能フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴型質量分析(FT-ICRMS)の前処理法として使用が広がりつつある<sup>(1, 2, 3)</sup>。また我々は、琵琶湖に溶存する蛍光性有機物が効率よく C<sub>18</sub>固相抽出法により分離されることを見出している<sup>(4)</sup>。C<sub>18</sub>固相抽出法は、一般には低極性有機分子を分離すると考えられるが、実際に天然水から同法によって抽出分離される有機物の全有機物に占める割合や、抽出分子の特徴や化学特性などについての情報はまだ十分であるとは言えず、非イオン性アクリル系疎水性樹脂 DAX8 を用いた溶存腐植物質抽出法(IHSS 法)に対する C<sub>18</sub>固相抽出法の化学的位置付けも明確でない。本研究は、C<sub>18</sub>固相抽出法を用いて溶存有機物を大量に捕集し、抽出された有機物の化学的特徴を蛍光分析・質量分析・NMR 測定結果を基に明らかにし、それを IHSS 法により分離された「溶存腐植物質」と比較することにより C<sub>18</sub>固相抽出法の化学的位置付けを行うことを目的とした。

### サンプリング

試料採取は 2008 年 7 月 31 日に琵琶湖最深部ポイント T1(35°22'N, 136°06'E, 水深 85m)にて行った。T1 において約 1 m の水深から、ポンプ採水により 60L の試料を採取した。汲み上げられた試料を直ちに船上にて GF/F カートリッジを充填した濾過システムに導入し、濾過を行った。濾過試料は、ポリカーボネート製採水瓶に保存し、氷冷下で研究室に持ち帰った。

### 実験

#### ① C<sub>18</sub>固相抽出ディスクへの吸着率・

##### 回収率の算出

無蛍光メタノールを用いてコンディショニングを行った C<sub>18</sub>固相抽出ディスクに、超純水を 10L 通過させ、コンディショニングに用いたメタノールをディスク上から除去した後、pH2 に調整した試料 200ml を担持させた。ディスク通過前、通過後の試料に対し DOC 測定を行い、吸着率を算出した。また、担持させた溶存有機物を 80%メタノールで溶離させ、窒素吹き付けによりメタノールを完全に除去した後 50ml の超純水を加え、再溶解させた試料の DOC 濃度を測定し、回収率の計算を行った。

#### ② C<sub>18</sub>吸着 DOM・非吸着 DOM の蛍光スペクトル測定

3次元蛍光スペクトル測定は JASCO FP6200 蛍光分光光度計を用いて行った。

波長範囲は励起 220~450nm, 蛍光 220~500nm, 励起・蛍光バンド幅:5nm で行い、  
 蛍光強度は 10µg/L 硫酸キニーネ 0.1M 硫酸溶液の Ex/Em=345/450nm における蛍光強度を 10QSU として規格化を行った。

3次元蛍光スペクトル測定用試料は、pH2に調整した湖水 DOM 試料 200ml を C<sub>18</sub> 固相抽出ディスクに担持させ、80%メタノールで溶離させた試料を、窒素吹き付けによりメタノールを完全に除去した後 50ml の超純水を加えて調製した。

### 結果と考察

#### ① C<sub>18</sub> 固相抽出ディスクへの吸着率・回収率

湖水 DOC 濃度, C<sub>18</sub> 固相抽出ディスク通過後試料の DOC 濃度と C<sub>18</sub> 固相抽出ディスクへの試料の DOC 吸着率・回収率の結果を表 1, 2 に示す。

表 1. 湖水 DOC 濃度, C<sub>18</sub> ディスク通過後の DOC 濃度

	DOC濃度(mg/C)
湖水試料	1.34
C <sub>18</sub> 通過後試料	0.76
C <sub>18</sub> 吸着試料	0.58
C <sub>18</sub> 回収試料	0.49
C <sub>18</sub> 残存メタノールブランク	0.01

表 2. C<sub>18</sub> 固相抽出ディスクへの吸着率・回収率

吸着率(%)	43.28
回収率(%)	83.62

計算式:

C<sub>18</sub> 通過後 DOC 濃度=C<sub>18</sub> 通過サンプル測定値-C<sub>18</sub> 残存メタノールブランク

吸着 DOC 濃度=湖水 DOC 濃度-C<sub>18</sub> 通過後 DOC 濃度

回収 DOC 濃度=(C<sub>18</sub> 溶離サンプル測定値-残存メタノールブランク) / 4

吸着率=C<sub>18</sub> 吸着 DOC 濃度/湖水 DOC 濃度×100

回収率=回収 DOC 濃度/C<sub>18</sub> 吸着 DOC 濃度×100

#### ② C<sub>18</sub> 吸着 DOM・非吸着 DOM の 3次元励起蛍光スペクトルの特徴

琵琶湖水試料・C<sub>18</sub> 吸着 DOM・非吸着 DOM の蛍光ピークを図 1 に示す。試料には、2種の腐植様物質蛍光ピーク H-A, H-B およびタンパク様ピーク P-A が観測され(ピーク波長はそれぞれ、Ex/Em=330/407・245/403・280/345 nm)、C<sub>18</sub> 分離によって、元の試料の蛍光ピーク強度はそれぞれ、61.12・61.09・47.60%減少した。

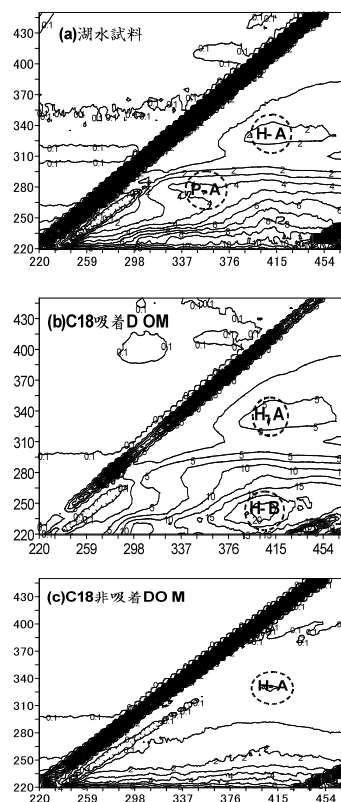


図 1. 琵琶湖水試料・C<sub>18</sub> 吸着 DOM・非吸着 DOM の蛍光ピーク((b)C<sub>18</sub> 吸着 DOM の濃縮率は 4 倍)

### 参考文献

- (1) Kim S. et al., Org. Geochem., 34, 1325-1335 (2003)
- (2) Kim S. et al., Mar. Chem., 92, 225-234 (2003)
- (3) Hockaday W. C. et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 71, 3432-3445 (2007)
- (4) 杉山裕子他, 日本腐植物質学会第 21 回講演会講演要旨集, 54 - 55 (2005)