

資料

長期生分解性試験における有機物濃度の挙動について

秦弘一郎・柏原学

近年注目を集める難分解性有機物の評価には、長期の生分解性試験を行う必要があり、試験環境整備にかかるコストが多検体の分析の実施や比較検討を困難にしている。ガス置換による汚染防止及び酸素供給は、消費するガスの金銭的成本と、作業の煩雑化が考えられる。そこで、試験雰囲気浄化操作を省略した密閉系における生分解性試験中の有機物濃度について、その挙動を調査した。試験条件によっては長期生分解性試験後でも有機物汚染を防ぐことができることが確認された。また、溶存酸素が枯渇しない条件であれば、試験条件に関わらず生分解性試験後の有機物量は同程度の値であった。

[キーワード : COD_{Mn}、TOC、生分解性試験、難分解性有機物]

1 はじめに

近年、一部の閉鎖性水域において、水中に含まれる有機物量の指標であるCODの下げ止まりが見られ、その原因解明が閉鎖性水域の共通の課題となっている。陸域の閉鎖性水域である湖沼の場合には、CODの環境基準達成率は2018年度で54.3%と低く、その原因の一つとして難分解性有機物の存在が指摘されている^{2,3)}。閉鎖性海域においても、湖沼と同様に、難分解性有機物の蓄積がCODの下げ止まりの原因の一つと考えられている^{4,5)}。

難分解性有機物は、比較的長期間の生分解性試験後に残存する、生物による分解が困難な有機物の総称である。現在、難分解性有機物の評価手法には、公定法や統一手法が無く、各機関が独自に評価・検討を行った手法を用いている²⁻¹²⁾。一般的に有機物減少の変化が一定となる100日前後を試験期間とするものが多く、試験操作中の汚染を防ぐために、清浄な試験環境の構築と長期にわたる維持が必要となっている。しかしながら、フィルターを用いた試験雰囲気汚染防止対策、純空気ガスや純酸素ガスによる気相の置換等の試験環境整備にかかるコストが、試験導入や多数の検体の分析実施を困難にし、比較検討を難しくする一因となっている。

難分解性有機物を評価する際の生分解性試験を行うための設備にかかるコストは、多検体の分析や定期的なモニタリングを検討する場合には現実的ではない。例えば、気相置換を行う場合には、既報³⁾を参考に用いる純空気ガスの流量を0.01 L/sとし、試験期間を100日に設定すると、消費する純空気ガスの量は約86 m³となる。これは一般的な

47 Lポンベ (7.0 m³充填) の約12本分に相当する。また、ポンベを用いてガスを供給する場合には、頻繁にポンベの交換やガス流量の調整を行う必要が発生する。

長期生分解性試験を行う上では、汚染を十分に防ぎ、かつ、ガス置換等を行わない実験系が望ましい。そこで、試験コストや作業の手間を削減可能な密栓系において、検水を長期間保存した場合の有機物濃度の挙動について調べたので報告する。

2 試験方法

2・1 有機物量の評価

有機物の評価手法として、100°Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (COD_{Mn}) 及び全有機態炭素 (TOC) を選定した。COD_{Mn}は「JIS K 0102¹³⁾ 17」に準拠し、TOCはTOC-L (株式会社島津製作所製) を用いて、「JIS K 0102 22.2」に準拠して測定した。

JIS K 0102 17には、COD_{Mn}の定量下限として0.5 mg-O/Lが規定されている。しかしながら、超純水の汚染の程度を確認するためには、より低濃度のCOD_{Mn}を評価する必要がある。また、TOCにおいては、装置の性能評価として、低濃度側の感度を確認する必要がある。そこで、COD_{Mn}については、「化学物質環境実態調査実施の手引き (平成27年度版)」¹⁴⁾を参考に分析方法の検出下限 (MDL) を算出した。同様に、TOCについては、装置の検出下限を算定するため、装置検出下限 (IDL) を算出した。

2・2 試料及び器具

超純水は、イオン交換水を超純水製造装置 (RFU665DA、アドバンテック東洋株式会社製) によって精製したものをを用いた。海水は、福岡県南西部に位置する閉鎖性海域であ

る有明海(東経130.4113, 北緯33.0346; WGS84)において、令和2年10月19日に金属製のバケツを用いて採取した表層水を用いた。

試料の保管に用いるガラス製ネジ口瓶(柴田科学株式会社製)及びフラン瓶(宮本理研工業株式会社製)は、アセトン(富士フィルム和光純薬株式会社製残留農薬・PCB試験用)及びヘキサン(富士フィルム和光純薬株式会社製残留農薬・PCB試験用)で洗浄後、自然乾燥させ、使用前直前に超純水で洗浄したものを使用した。

2・3 超純水の有機物濃度の経日変化

気密性の高いポリプロピレン製のネジ式キャップ(ガラス製ネジ口瓶に付属のもの)又は通気性を持つシリコ栓(信越ポリマー株式会社製)を用いて栓をした場合の検水の有機物濃度の挙動について、 COD_{Mn} とTOCの濃度の経日変化を調べた。試験操作の概略を図1に示す。規格容量1L(実容量1.1L)のガラス製ネジ口瓶に対して検水として超純水1Lを入れ、ネジ式キャップ又はシリコ栓で蓋をし、チャック付きのアルミ袋(株式会社生産日本社製)に封入した(それぞれ $n=3$)。それらを、 $20^{\circ}C$ に保たれた恒温室内で、水平振とう器(60 rpm)を用いて振とうし、0, 1, 7, 14, 28, 49, 102日目にそれぞれ約125 mLずつ採取し、 COD_{Mn} とTOCの分析に供した。また、採水操作の影響について検討するために、ネジ式キャップで密栓し、チャック付きアルミ袋に封入し、102日後に開封して COD_{Mn} とTOCの分析を行った($n=1$)。

2・4 密閉法による生分解性試験

超純水の有機物濃度の挙動に関する調査結果を基に、実検体を用いた生分解性試験後の有機物濃度について調査した。有機物を含む検水を用いる場合は、超純水を用いる場合とは異なり、検体中に含まれる有機物の酸化に伴う酸素消費が予想される。そこで、瓶の上部空間に十分な気相

容量を確保することで、密閉容器中で検水に酸素供給を行った(密閉法)。

実容量1.1 Lの容器に0.5 Lの検水を入れるとき、気相は0.6 L存在することになる。大気中に含まれる酸素の割合を21%とすると、系内の気相には約200 mgの酸素が存在する。海水に含まれるTOC及び全窒素(T-N)が全て完全酸化され CO_2 と NO_3 に変化すると仮定し、有明海海水のTOC及びT-Nをそれぞれ2 mg-C/L、1 mg-N/Lと十分に大きく見積もった場合、酸素消費量は約9 mg-O/Lとなる。この時の酸素消費量は、系内の酸素存在量の2%程度であり、変化量は十分に小さいものと考えた。上記を踏まえて海水における実験系を以下に示す通りに構築した。規格容量1 L(実容量1.1 L)のガラス製ネジ口瓶に対して検水として超純水又は海水0.5 Lを入れ、ネジ式キャップで蓋をし、チャック付きのアルミ袋に封入した。

また、試験中の振とう操作が生分解性試験後に残存する有機物量に与える影響を確認するため、密閉法による生分解性試験では振とうの有無について調べた(それぞれ $n=3$)。100日保管後の試料について、残存する有機物濃度の評価を行った(残存する COD_{Mn} : R-COD、残存するTOC: R-TOC)。

2・5 BOD₁₀₀法による生分解性試験

生物化学的酸素要求量(BOD)は生分解性試験の一種であり、容器中に満たした検水に含まれる溶存酸素が枯渇しない範囲で試験が行われる。そこで、「JIS K0102 27. 生物化学的酸素要求量(BOD)」を参考に、試験期間を100日として溶存酸素による長期生分解性試験を行った(BOD₁₀₀法; $n=1$)。超純水又は海水を200 mL容のフラン瓶それぞれ6本に満水まで入れ、初期値と100日後の測定にそれぞれ3本ずつ用いた。用意したフラン瓶の2本を溶存酸素の測定に用い、1本を COD_{Mn} 及びTOCの測定に用いた。

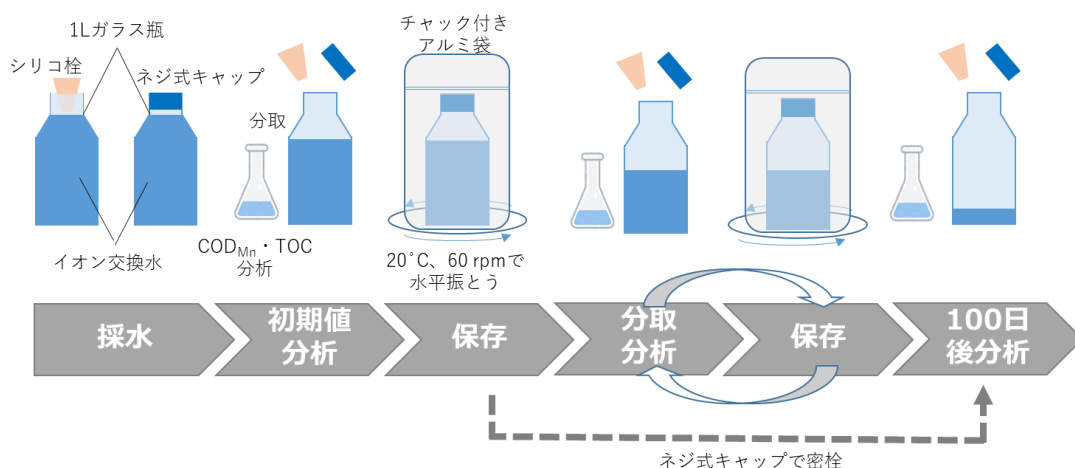


図1 経日変化試験操作の概略

3 結果

3・1 検出下限値の算出

COD_{Mn}のMDLはMDL = 0.19 mg-O/L、TOCのIDLはIDL = 0.11 mg-C/Lとなった（危険率5%、自由度5）。以下の報告では、MDL又はIDL未満であった分析値を0 mg/Lとして扱った。

3・2 COD_{Mn}及びTOCの経日変化

ガラス製ネジ口瓶に入れ、ネジ式キャップ又はシリコ栓で蓋をした超純水のCOD_{Mn}とTOCの経日変化をそれぞれ図2、図3に示す。並行試験を行った検体については、並行試験の平均値を示し、図中には並行試験の最大値及び最小値を併記した（以下の図も同様）。ネジ式キャップ又はシリコ栓を用いた両系列において、日数の経過とともに検水のCOD_{Mn}及びTOCの値が上昇した。102日目におけるCOD_{Mn}は、ネジ式キャップを用いた場合は0.28 mg-O/L、シリコ栓を用いた場合は1.7 mg-O/Lであった。102日目におけるTOCは、ネジ式キャップを用いた場合は0.58 mg-C/Lであり、シリコ栓を用いた場合は、1.2 mg-C/Lであった。検水をネジ式キャップで102日間密栓した場合のCOD_{Mn}及びTOCは、それぞれ<0.19 mg-O/L、0.21 mg-C/Lとなり、経日変化を調べるために順次採水を行ったものよりも汚染を低減できることが確認された。

3・3 超純水の密閉法及びBOD₁₀₀法による有機物汚染

超純水を検水として用いて、密閉法及びBOD₁₀₀法による生分解性試験実施後の有機物汚染を確認した。密閉法による100日後の超純水のCOD_{Mn}及びTOCの値は、試験中の振とうの有無に関わらずMDL又はIDL未満であった。また、BOD₁₀₀法による100日後の超純水は、COD_{Mn}はMDL未満であり、TOCは0.13 mg-C/Lであった。密閉法とBOD₁₀₀法のいずれの方法においても、生分解性試験中の有機物汚染をおおよそ防ぐことが可能であった。

3・4 密閉法及びBOD₁₀₀法による生分解性試験

密閉法及びBOD₁₀₀法による実試料の生分解性試験後の残存有機物濃度を測定した。用いた海水のCOD_{Mn}及びTOCの初期値はそれぞれ2.2 mg-O/L、1.1 mg-C/Lであった。

密閉法による生分解性試験後の海水の溶存酸素量 (DO) は、全て8.0 mg-O/L以上であることを確認した。BOD₁₀₀法による海水の溶存酸素消費量は、3.7 mg-O/L (8.3 → 4.6 mg-O/L ; 44%) であり、「JIS K0102 27」に規定された酸素消費量の範囲 (40 - 70%) 内であった。満水にした場合には検水中の有機物酸化によるDOの減少が見られたが、瓶の上部空間に気相を確保した場合には、DOは飽和濃度付近で維持されていた。

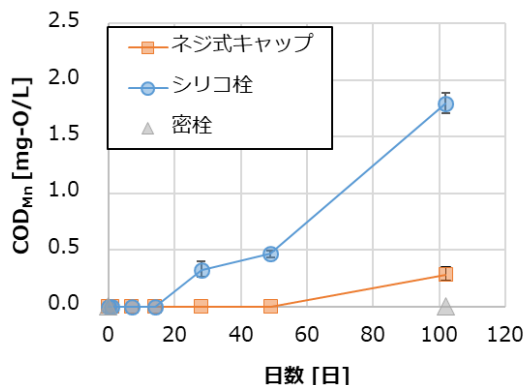


図2 超純水のCOD_{Mn}経日変化

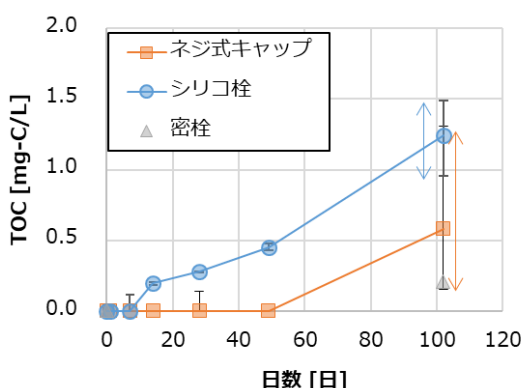


図3 超純水のTOC経日変化

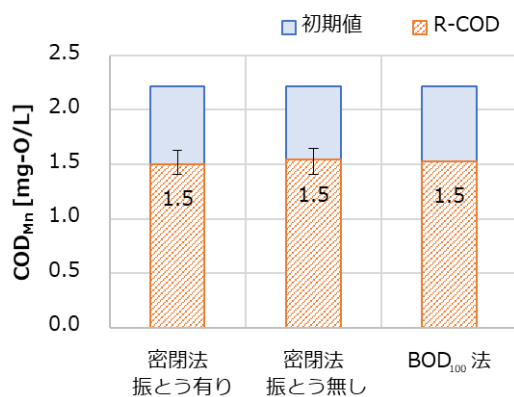


図4 R-CODの評価結果

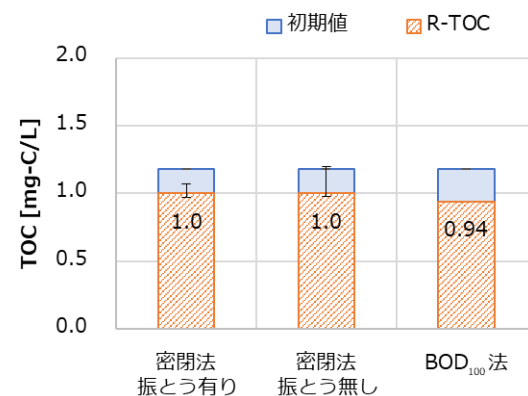


図5 R-TOCの評価結果

密閉法及びBOD₁₀₀法による生分解性試験後の残存有機物濃度の評価結果を図4、5に示す。R-COD及びR-TOCは、いずれの手法を用いた場合においても同程度の結果を示した。溶存酸素が枯渇しない試験条件であれば、安定した結果を得ることができる可能性が示された。

参考文献

- 1) 環境省：令和2年版 環境・循環型社会・生物多様性白書 (<http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/r02/pdf/full.pdf>), 2020.
- 2) 今井章雄：難分解性溶存有機物, 環境儀, 13, 4-5, 2004.
- 3) 佐藤佑一ら：琵琶湖における難分解性有機物の起源:発生源における生分解性試験とボックスモデルによる推計, 水環境学会誌, 39, 17-28, 2016.
- 4) 仲川直子ら：大阪湾海水中難分解性溶存有機物の特性について, 兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要, 5, 89-94, 2008.
- 5) 服部廉ら：河川水中の難分解性有機物についての検討-公共用水域常時監視データの検討と河川水長期分解性試験-, 愛知県環境調査センター所報, 39, 35-39, 2011.
- 6) 福島武彦ら：湖水溶存有機物の紫外部吸光度：DOC比の特性とその水質管理への利用, 水環境学会誌, 20, 397-403, 1997.
- 7) 中嶋昌紀, 松本弘史, 矢持進：大阪湾および淀川・大和川における難分解性有機窒素の動態について, 土木学会論文集B2 (海岸工学), 68, No. 2, I_1036-I1040, 2012.
- 8) 大津一哲, 上本清次：八代海流入河川の難分解性有機物, 熊本県保健環境科学研究所報, 43, 98-100, 2013.
- 9) 三好佳子, 三好直哉, 村松隆：ため池中の溶存態有機物の分画と道程に関する実験法の開発(II) -腐食物質の物性評価に関する簡易実験法-, 宮城教育大学環境教育研究紀要, 16, 1-6, 2014.
- 10) 安田能生弘ら：河北潟における難分解性有機物に関する実態調査 (最終報), 石川県保健環境センター研究報告書, 52, 1-6, 2015.
- 11) 陣野宏宙ら：諫早湾干拓調整池等における有機物特性に関する研究, 水環境学会誌, 42, 177-184, 2019.
- 12) 柏原学ら：堂面川および有明海における難分解性有機物に関する調査, 用水と廃水, 63, No. 5, 39-46, 2021.
- 13) JIS K 0102:2016. 工場排水試験方法, 日本規格協会.
- 14) 環境省：化学物質環境実態調査実施の手引き (平成27年度版). (<https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/tebiki/mat01.pdf>), 2016.