

# 枯葉からの溶存有機炭素の溶出特性

三上 英敏

## 要 約

枯葉からの溶存有機炭素 (DOC) の溶出特性を調べるため、カシワ枯葉を用いて溶出試験を行った。その結果、環境水のDOC濃度レベルにおいて、その枯葉量当たりの溶出速度は、水中のDOC濃度に関係なく、枯葉内部に残存する未溶出DOC量に比例することがわかった。

**Key words :** 枯葉、DOC溶出、溶出モデル式

## 1 はじめに

北海道は他の都府県に比べて多数の天然湖沼が存在しており、とりわけ、集水域の大部分が森林である湖沼も多い。一般に湖沼は、市街地、工業地、農業地からの人為的な有機物や栄養塩類の過大な負荷により、有機汚濁や富栄養化といった水質汚濁の影響を受け易くなり、集水域の森林割合が大きくなればなるほど貧栄養な保全された環境になり易い。しかし、集水域のほとんどが森林であるいくつかの貧栄養湖間で、湖面積に対する集水域面積の比率の微妙な違いから、湖内の微生物密度に顕著な差が見られ、さらに漁業生産力にまで顕著な差が見られる事がわかっている<sup>1)</sup>。一方、集水域に森林以外の人為的な汚濁源が見られない湖沼であっても、有機物現存量の高い湖沼も存在する<sup>2)</sup>。これらのことは、森林で生産された有機物が湖内へ流入し湖内の微生物現存量の増加を促進していることが一因として考えられる。その森林で生産された有機物のうち、秋季に、大量に地上に落ちる枯葉は有機物のかたまりであり、森林集水域の中では、湖内への大きな有機物供給源になると思われる。このような森林集水域を大きい割合で持つ湖沼の水質環境を解析する際、枯葉からの有機物負荷を検討することは極めて重要である。そこで、枯葉が水界へ混入した際、溶出する溶存有機炭素 (DOC) の量レベルと溶出速度について検討するため、カシワ枯葉を用いてDOC溶出試験を行った。本報告では、枯葉からのDOC溶出傾向に関して、その溶出試験結果と、モデル式の構築およびその検証結果をもとに検討した結果について簡潔にまとめた。

## 2 方法

枯葉からのDOC溶出試験は、蒸留水にカシワ枯葉を適

当量入れた後、適当な時間における試験水のDOC濃度を測定することによって行い、合計4回実施した。溶出試験に用いた枯葉は、作業と解析の利便性のため全て3 cm四方にカットした。スターラーを入れた3リットル三角フラスコに蒸留水を2リットル入れ、3 cm四方にカットした枯葉を試験条件に合わせて投入した。溶出成分が水中に均一攪拌する様にスターラーを回転させたが、そのスピードは枯葉が破損しないように極めて遅くした。枯葉投入時を溶出開始時刻とし、それから適当な時間経過後に100 mlの試料水を駒込ピペットを用いて静かに採取し、同時に、試験水に対する枯葉量の割合が常に等しくなるように、採水時にあわせて一部枯葉は系外に除去した。採水した試験水は、直ちに焼いた (450°C、2時間)

表-1 枯葉からのDOC溶出に関する試験条件

	Distilled water	Number of litters cut 3cm square	Dry weight of the litters
Exp. 1	2000 ml	60	3.89 g
Exp. 2	2000 ml	60	3.88 g
Exp. 3	2000 ml	120	7.45 g
Exp. 4	2000 ml	180	11.36 g

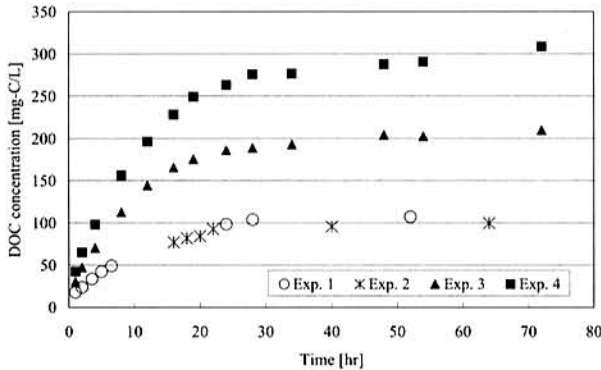
ワットマンGF/Fフィルターを用いて濾過し、濾過直後、ただちにその濾液のDOCを島津製作所製TOCアナライザーTOC-500にて分析した。なお、枯葉の含水率は平均7%であり、各試験条件は、表-1に示す通りである。

## 3 結果と考察

### 3. 1 試験水のDOC濃度変化

図-1に、4回の試験における枯葉投入後からの経過

時間に対する試験水DOC濃度に関して示した。各試験とともに、枯葉投入量の違いから濃度に差がみられるものの、時間経過とともに同様な曲線を描きながら濃度が上昇していき、約30時間後では濃度変化が極めて小さかった。枯葉投入量が等しいExp. 1とExp. 2では、溶出してきたDOC濃度のレベルも溶出速度も同様な結果が得られ、試験水に対する枯葉投入量が等しければ同様な結果が得られることが確認された。また、枯葉投入量の違いは溶出濃度の差に顕著に現れており、枯葉投入量が多くなればなるほど、溶出濃度も大きくなることが示された。



図一 枯葉投入後における試験水DOC濃度の経時変化

### 3. 2 溶出モデル式

水界に混入した枯葉からのDOC溶出速度は、枯葉内に残存している未溶出のDOC量に比例するという仮説を立てる。その仮説から次の微分方程式が成立する。

$$dE/dt = k \cdot m \cdot C \quad (k \text{は定数}) \quad \text{..... (式1)}$$

ここで、

- t [hr] : 溶出開始からの経過時間
- E [mg] : t時間経過後の枯葉からのDOC溶出量
- C [mg/g] : t時間経過後の枯葉乾重量に対する枯葉内に残存する未溶出DOCの割合
- m [g] : 混入した枯葉の総乾重量
- k [1/hr] : 各種溶出条件によって決まる定数 (溶出速度定数)

EおよびCは、経過時間tの関数であり、dE/dt [mg/hr]は、溶出開始からt時間経過後のDOC溶出速度である。また、tの関数であるEとCの間には物質収支から以下の関係が成り立つ。

$$E + m \cdot C = m \cdot C_{\max} \quad \text{..... (式2)}$$

ここで、

- $C_{\max}$  [mg/g] : 枯葉乾重量あたりの最大DOC溶出量

(式1) および (式2) よりCを消去し、微分方程式を解くと以下の解を得る。

$$E = m \cdot C_{\max} - a \cdot e^{-kt} \quad (a \text{は積分定数})$$

さらに、溶出開始は溶出量が0であることから、初期条件 (t=0, E=0) により積分定数aを消去し次式を得る。

$$E = m \cdot C_{\max} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad \text{..... (式3)}$$

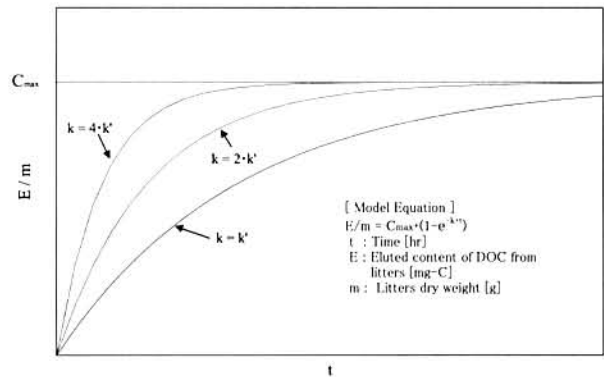
また、溶出速度dE/dtに対しては、次式を得る。

$$dE/dt = k \cdot m \cdot C_{\max} \cdot e^{-kt}$$

このモデルでは、溶出量Eや溶出速度dE/dtは枯葉乾重量mに比例し、mあたりのEやdE/dtは同様な溶出条件であれば等しくなることを示している。そこで、(式3)をmあたりの式に直すと以下(式4)のようになり、図一2にモデル式(式4)による溶出曲線の模式図を示した。

$$E/m = C_{\max} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad \text{..... (式4)}$$

このモデルは、枯葉乾重量あたりの溶出量E/m値に関して、枯葉が水界に混入した直後急速に増加し、時間の経過とともにその増加傾向は緩慢になり、最終的に枯葉乾重量あたりの最大DOC溶出量 $C_{\max}$ 値に収束することを表している。溶出速度定数kは、溶出速度の大きさを表現するファクターであり、k値が大きいほど溶出速度が大きく、E/m値はより速く $C_{\max}$ 値に漸近する。



図一2 モデル式による溶出曲線

### 3. 3 モデル式の検証

カシワの枯葉を用いた今回の試験結果にて、このモデル式を検証することにする。まず、溶出試験における仮定として、枯葉から溶出したDOCは瞬時に水系内に攪拌し溶液として常に均一化しているとする。そうすると、溶出量Eの実測値は、試験水のDOC濃度と試験水容積と

の積として算出することができる。

溶出モデル式(式4)には、様々な条件によって決定する $k$ と $C_{max}$ の2つのファクターがある。しかし、(式4)は指数部とファクターが複雑に入った式であることから、実測値からの回帰計算でそれら2つのファクターを同時に求めることは困難である。そこで、(式4)を以下の様に変形した。

$$\ln \left[ \frac{1-E/(mC_{max})}{mC_{max}} \right] = -2k \cdot t \dots\dots\dots (式5)$$

$$E = C_{max} \cdot \{ m \cdot (1 - e^{-kt}) \} \dots\dots\dots (式6)$$

溶出速度定数 $k$ は、溶出初期の溶出速度変化の割合によって決定されるファクターであり、 $C_{max}$ は、溶出終盤にさしかかったときの収束値によって決定されるファクターである。回帰計算において、それぞれのファクターの特質を反映させるために、実測値のなかでも溶出速度変化の大きいと思われる $t < 30$ のデータから $k$ を求め、収束状態に近づいたと思われる $t \geq 30$ のデータから $C_{max}$ を求めることにした。実際には、以下の手順にて各ファクターを求めた。①適当な $C_{max}$ を準備する。②(式5)に実測値( $t < 30$ )と $C_{max}$ を与えて、 $x_5 = t$ 、 $y_5 = \ln \left[ \frac{1-E/(mC_{max})}{mC_{max}} \right]$ として、原点を通過する直線回帰を行いその傾きから $k$ を求める。③実測値( $t \geq 30$ )と②で求めた $k$ を(式6)に与えて、 $x_6 = m(1 - e^{-kt})$ 、 $y_6 = E$ として、原点を通過する直線回帰を行いその傾きから $C_{max}$ を求める。④③で求めた $C_{max}$ 値が②で与えた値と一致するまで②以降を繰り返す。この手順によって試験実測値から求められた各ファクターと(式5)(式6)の各相関係数 $r_5$ 、 $r_6$ は以下の通りである。

$$\begin{aligned} k &= 0.11050 & C_{max} &= 52.594 \\ r_5 &= 0.9578 (n = 29) & r_6 &= 0.9931 (n = 11) \end{aligned}$$

図3に、各試験における実測値とモデル式の曲線を示した。各試験とも試験水量に対する枯葉投入量が異なっ

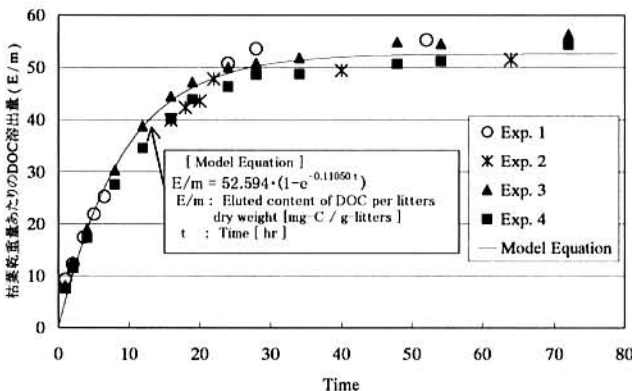


図3 枯葉乾重量あたりのDOC溶出量の実測値とモデル式による計算値の経時変化

ても、枯葉乾重量当たりの溶出量 $E/m$ の実測値の経時変化傾向は重なり、水に対する枯葉投入量の違いやそれにもなう溶出DOC濃度の違いにおける溶出特性の違いは見られなかった。また、モデル式も実測値に適したファクターを与える事によってよく一致することから、このモデル式の仮説は適切であったといえる。

### 3. 4 モデル式の問題点

枯葉からのDOC溶出に関して、量的及び速度的に影響を与える因子として、枯葉の種、水温、溶存物質などが考えられる。

モデル式のファクターは、枯葉の状態(種の相違、生理学的相違、落下後の環境条件の相違等)によって異なると思われる。このモデル式を実際の環境水の解析へ応用するときには、それぞれの利用目的に即したファクターの検証が必要である。

水温に関して、このモデル式は水温影響を反映する部分を含んでいない。実際の溶出では、水温の影響を受けると考えられ、現場に応用するためには水温に関する検証を行う必要がある。ただし、実施した4回の試験では、水温測定は実施しなかったが、同場所で同時期に実施していることから、ほぼ等しい水温条件(約20°C)であると推察され、同じ水温条件下であればモデル式は適合するといえる。

他の溶存物質の影響に関して、本試験では検証をしていない。実際の環境下では、様々な物質が溶存している条件下での溶出であり、蒸留水と異なる結果の可能性がある。また、水容積に対して枯葉量が多くなると、溶出が過度に進行し試験水のDOC濃度が極度に高くなることによって、溶出速度が小さくなったり、溶出が停止することもあると考えられる。しかしながら、本試験の溶出濃度範囲(<309 mg/l)では、このような傾向は見られず、その濃度レベルは、一般の環境水レベルより遙かに高いレベルであることから、一般の環境水中ではこのモデル式が応用できるといえる。

本モデル式は、枯葉が水界に混入したとき即座に溶出されるDOCに関してのものである。実際には、長い日数が経過すると枯葉自体の分解によるDOCが溶出する可能性があり、総合的な枯葉からのDOC供給量を考慮する際は、この件も検討する必要があると思われる。

### 3. 5 まとめ

以上の結果からいえることは、枯葉が水界に混入したとき、環境水のDOC濃度レベルでは、枯葉量あたりのDOC溶出速度は、DOC濃度(あるいは水容積あたりの枯葉量)に関係無く、枯葉内部に残存する未溶出のDOC量に比例するという点である。

カシワ枯葉を用いた本試験の場合、比較的早いスピー

ドでDOCが溶出してくる結果が得られ、モデル式を用いるとわずか24時間で最大溶出量の92.9%が溶出する計算となる。また、枯葉からのDOC溶出量の絶対量も比較的大きく、モデル式の $C_{max}$ 値からわかるように、カシワ枯葉乾重量1 g当たりのDOC最大溶出可能量は52.6mgと推定された。それは、3 cm四方の枯葉1枚を1リットルの水に入れた時、DOC濃度が約3.3 mg/lまで上昇する計算になる。これらの事実は、他の枯葉にても類似した結果が得られる可能性を示唆しており、自然水界へ枯葉が混入した際、速やかにDOCが溶出し、その溶出量も無視できないと思われる。

#### 4 謝辞

DOC溶出試験は、平成3年度に実施した「枯葉エキスによる6価クロムの還元処理に関する研究」において使用したカシワ枯葉の余剰を用いて行った。当時の6価クロム処理実験業務やそれにとまなうカシワ枯葉の準備に際して、北海道工業大学渡辺紀元教授および北海道環境科学研究センター有末二郎主任研究員の御協力をいただいた。深く感謝いたします。

#### 5 参考文献

- 1) 北海道環境科学研究センター、道立水産孵化場：湖沼における環境保全と生物生産性に関する研究、平成6年度共同研究報告書、1995
- 2) 三上英敏、阿賀裕英、坂田康一、藤田隆男、五十嵐聖貴、永洞真一郎：豊似湖の陸水学的特徴、北海道環境科学研究センター所報、Vol.26, pp.43-49, 1999

#### Elution characteristics of dissolved organic carbon from litters in water

MIKAMI Hidetoshi

#### Abstract

In order to examine elution characteristics of dissolved organic carbon (DOC) from litters in water, elution tests for DOC were carried out with litters of juniper. DOC elution rate per litters was proportional to content of internal DOC remaining in litters, and was not concerned with DOC concentration in water in DOC concentration level of environmental water.