[農化 第 51 卷, 第 2 号, p.127~128, 1977]

ガスクロマトグラフ分析による広湾
海底泥中の水溶性有機酸の分離・定量

山岡 到保, 谷本 照巳

(中国工業技術試験所)

昭和 51 年 9 月 13 日受理

Separation and Determination of Organic
Acids in Sediments of Hiro Bay by
Gas Chromatography

By Yukiho YAMAOKA and Terumi TANIMOTO
Government Industrial Research Institute,
Chugoku, Kure

Recent sediments in Hiro Bay were examined for the identification and determination of organic acids. The acids were extracted by 6N H_2SO_4 . The aliquots were extracted by continuous ether extraction methods. A gas chromatographic method was developed for the determination of the volatile and nonvolatile organic acids, as their butyl derivatives, in sediments. Acetic acid, propionic acid were found to be the major components of the organic acids in sediments receiving a considerable amount of pulp mill drainage. (Received September 13, 1976)

従来、汚濁海域における有機物の挙動については、水質を中心に検討されてきたが、最近にいたり海底に堆積した有機物の挙動について少しずつ検討されている⁽¹⁾。特に、海底泥中の有機物の無機化過程は、生物学的作用が強いと考えられ、海底泥中の有機物の存在形態を検討する必要がある。

著者らは、クラフトパルプ（以下 KP と略記）工場排水拡散域の海底泥中の有機物の挙動を明らかにするために、ガスクロマトグラフ（以下 GC と略記）分析法によって低級有機酸について検討したので、その概要について報告する。海底泥中の有機酸の分析法には、鎌谷⁽²⁾らの報告がある。しかし、簡易分析法ではないので著者らは、最近開発されたブチルエステル化⁽³⁾による GC 分析を応用して、低級有機酸の GC 分析を確立した。この方法を使用して、広島県呉市広湾の海底泥中の有機酸の水

Fig. 1. Sampling Stations.

平および鉛直分布を明らかにした。

試料は、広湾において離合社製柱状採泥器を用い、0~25cm 層の海底泥を採取した。採取点を Fig. 1 に示した。第 1 回目の調査は、昭和 51 年 1 月 12 日、第 2 回目の調査は、昭和 51 年 5 月 25 日であった。採取後、コアーを 50ml のポリエチレン製採泥瓶に入れ、密封した後、5°C に保存し実験室に持ち帰り分析試料とした。定量は、島津ガスクロマトグラフ GC-5A 型 (FID 検出器付き) で行い、同定には、島津 LKB-9000 型 GC-MS で行った。

有機酸のブチルエステル化による定量は、次のとおりである。海底泥 25g を正確に秤量して容積 50ml の遠心分離管にとり、これをかきまぜながら 6N 硫酸を添加し、pH 2 になるまで加える。そこで、6000rpm で 20 分間遠心分離して、上澄液を別のフラスコに移す。遠心分離管の残留物に純水約 20ml を加えてよく混合しながら、前回と同様に 6N 硫酸を加え pH 2 に調整する。再び遠心分離して得られた上澄み液を、さきのフラスコに移す。この操作を 3 回くり返し、有機酸を抽出した。この分離液を合せて、液体連続抽出器を用い、500ml のエーテルで 24 時間連続抽出を行った。エーテル抽出液は、フェノールフタレイン指示薬で、1/10N 水酸化ナトリウムで滴定中和し、ロータリーエバポレータを用いて 55°C で減圧乾固してエステル化試料とした。このエステル化試料は、山下⁽³⁾らの方法にしたがって乾固したものに、ブタノール 2ml、濃硫酸 0.2ml、無水硫酸ナトリウム 2g を用い、30 分間加熱してブチルエステル化を行い、

Table I. Concentrations of Organic Acids in Bottom Mud in Hiro Bay

Station No.	1	2	3	4	5
PH	6.6	6.9	7.7	8.0	7.9
Chlorinity (‰)	18.21	18.20	18.25	18.30	18.40
Acetic (mg/10g wet mud)	13.72	10.14	6.14	0.27	0.11
Propionic (mg/10g wet mud)	1.03	0.06	0.02	—	—
iso-Butyric (mg/10g wet mud)	0.10	0.01	—	—	—
n-Butyric (mg/10g wet mud)	0.05	—	—	—	—
iso-Valeric (mg/10g wet mud)	0.14	0.03	—	—	—
n-Valeric (mg/10g wet mud)	0.03	—	—	—	—

Fig. 2. A Gas Chromatogram of Butyl Derivatives of Organic Acids in the Bottom Mud at Station 1 in Hiro Bay.

1; formate, 2; acetate, 3; propionate, 4; isobutyrate, 5; n-butyrate, 6; lactate, 7; isovalerate, 8; n-valerate, 9; oxalate, 10; benzoate, column: 20% Silicone DC 550 on Diasolid L 60/80 mesh, 3 mm×2 m (i.d.), column temp.: 50°C (hold 6 min)→210°C (programming rate 6°C/min); carrier gas: N₂ 60 ml/min; detector: FID.

GC 分析用の試料とした。この方法は、従来のシリカゲル分配法⁽²⁾に比較して操作が簡単で、短時間のうちに分析することができた。

Fig. 2 に、広湾 KP 工場排水拡散域の海底泥中の低級有機酸のブチルエステル化物の典型的なガスクロマトグラムを示した。酢酸ブチルとプロピオン酸ブチルの間の大きなピークは、GC-MS で分析した結果、ジブチルエーテルであることを認めた。Table I に、第2回目の底質調査時の海底泥 (0~5cm 層) の低級有機酸分析結果を示した。測点 1 (0~5cm 層) での低級有機酸は、酢酸>プロピオン酸>イソ吉草酸>イソ酪酸>n-酪酸>

Fig. 3. Vertical Distribution of Acetic Acid in the Bottom Mud at Station 1 and 4 in Hiro Bay.

△, ▲ organic carbon content,
○, ● acetic acid content.

n-吉草酸の順で存在していることが明らかになった。また、酢酸、プロピオン酸、イソ吉草酸は、それぞれ低級有機酸全体の 91%, 6.83%, 0.93% を占めていた。一方、測点 4, 5 では酢酸だけ定量できた。その他の酸については、微量のため定量困難であった。Fig. 3 に、第2回目調査時の測点 1, 4 の酢酸の鉛直分布を示した。測点 1 において酢酸は、0~10cm 層に極端に高濃度で存在し、それ以深では急激に減少した。測点 4 の場合、上下ともあまり変化がみられなかった。また、測点 1 の海底泥は、酸化還元電位が -130 mV を示し、還元環境を形成した汚泥であった。このような異常な低級有機酸の蓄積は、KP 工場排水中の有機物が海底に沈積後、嫌氣的発酵によって形成されたもので、これらの酸が硫酸還元菌⁽⁴⁾などの活性を強めていると予想される。さらに、海域への有機物の 2 次的供給源として重要な役割をしていると考えられる。

- (1) Environment Agency Japan: *Environmental Research in Japan*, **2**, 18 (1974).
- (2) Akiyoshi Kamatani and Chikayoshi Matsudaira: *Jour. Oceanogr. Soc. Japan*, **22**, 87 (1956).
- (3) 山下市二, 田村太郎, 吉川誠次, 鈴木重治: 分析化学, **22**, 1334 (1970).
- (4) 木俣正夫, 門田 元, 畑 幸彦, 田島卓明: 日本水産学会誌, **21**, 102 (1955).