

三次元励起蛍光スペクトルを用いた河川汽水域における負荷源の推定

清水建設株式会社 正会員 ○小島 啓輔
 清水建設株式会社 正会員 林 秀彦
 清水建設株式会社 非会員 田崎 雅晴

1. はじめに

河川水質改善のためには負荷源対策が有効であるが、河川汽水域においては、複雑な水循環や高塩分濃度による分析阻害のため負荷源の特定が困難となっている。特に海水との混合による高塩分濃度のため希釈して測定しなければならないことから、負荷源の特定に有効なマーカー物質の測定が困難となっている。そこで、本研究ではろ過程度の前処理のみで容易に測定でき、吸光度に比べ感度が高い三次元励起蛍光スペクトル(EEM: Excitation Emission Matrix)を用いて蛍光性溶存有機物質のキャラクタリゼーションを評価し、負荷源の推定を試みた。

2. 調査方法

調査対象は X 県 Y 市の A 川水系であり、下流域は河川汽水域となっている。2002 年以降 BOD の環境基準を下回っているが、大腸菌群数が 1.0×10^5 MPN/100mL 程度を推移していることや赤潮、臭気に関する報告があり、さらなる改善が望まれている地域である。試料採取は図 1 に示す地点について 2014 年 12 月 16 日(小潮)と 2015 年 1 月 21-22 日(大潮)に実施した。大潮時は 24 時間調査とし、前半 12 時間は 1 時間毎に、後半 12 時間は 2 時間毎に表層の採水を行った。採取した試料はメンブレフィルター (0.45 μ m) でろ過した後、溶存有機炭素(DOC: Dissolved Organic Carbon)及び EEM の分析に供した。DOC は SHIMAZU 社製 TOC-V_{CSH} を用いて測定し、EEM はアジレント・テクノロジー社製 Cray Eclipse 蛍光分光光度計を使用した。励起・蛍光波長ともに 220-600 nm とし、スキャン幅は励起・蛍光波長ともに 5 nm とした。得られた蛍光強度はブランク値を差し引き、10 μ g/L 硫酸キニーネ溶液の励起波長 350 nm、蛍光波長 450 nm における蛍光強度を 1 Q.S.U. (Quinine Sulfate Unit) としてすべて相対蛍光強度に補正した。

3. 結果及び考察

塩分濃度の推移による大潮時の河川感潮域での水塊挙動

図 2 に各地点の塩分濃度の結果をしめす。地点 A2 と A 川から分岐後の地点 B1 を比較すると、地点 A2 の塩分濃度の方が低いことが分かる。このことから、A 川では B 川への分岐よりも A 川を流れるほうが主流であることが考えられる。A 川水系の流出先の海水塩分濃度は大凡 3.48%との報告があり、この値を用いて各地点の海水割合を試算した。地点 B2, C1, C2, D1 では塩分濃度の変動が小さく、海水割合は常時 60%以上と試算され、上げ潮で進入してきた海水が下げ潮時においてもほとんど抜け切れていないことが伺える。

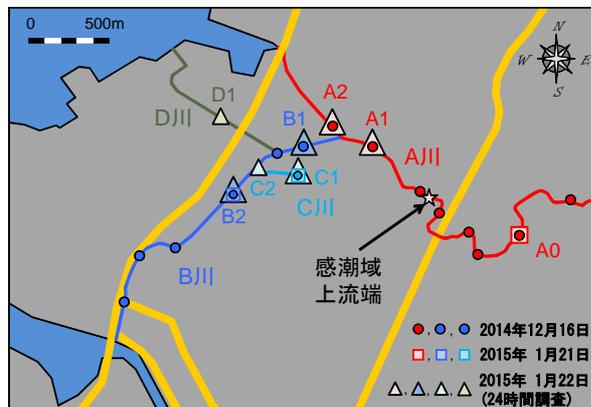


図 1 調査地点

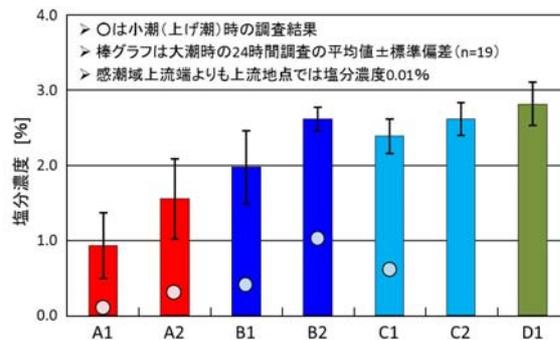


図 2 各地点の塩分濃度

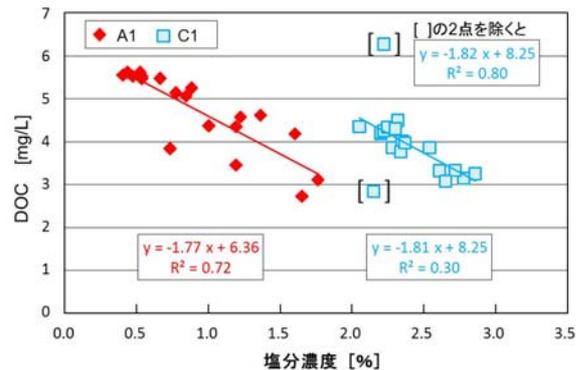


図 3 塩分濃度と DOC の関係 (大潮時)

キーワード 河川汽水域, 三次元励起蛍光スペクトル, 溶存有機物, 汚濁負荷源の推定
 連絡先 〒135-8530 東京都江東区越中島三丁目 4 番 17 号 清水建設株式会社 技術研究所
 TEL : 03-3820-6075 FAX : 03-3820-5955 E-mail : kojima_k@shimz.co.jp

塩分濃度と DOC の関係による汚濁負荷の評価

大潮時の DOC 濃度は、2.1-6.7 mg/L の範囲であった。地点間を比較すると、平均値で $A1 > A2 > C1 > B1 > C2 > B2 > D1$ であった。塩分濃度の高い地点は、海水による希釈効果が大きいため低い DOC を示す傾向がみられたが、地点 C1 については、塩分濃度が高いにもかかわらず比較的高い DOC を示した。本調査対象域では、A 川と C 川の上流から汚濁負荷がくる。図 3 に地点 A1 と C1 における塩分濃度と DOC の関係を示す。A1, C1 とともに塩分濃度と負の相関関係を示しており、塩分濃度 3.48% における DOC の値がそれぞれ 0.18, 1.96 mg/L を示していることから、上げ潮時に進入してくる海水の DOC が異なること示唆される。これは、B 川や C 川、D 川が A 川と比べて海水が抜け切れにくいことが影響していると考えられる。また、切片がそれぞれ 6.36, 8.25 mg/L と違いがあることから A 川由来の汚濁負荷と C 川由来の汚濁負荷が異なることが考えられる。

EEM を用いた蛍光性溶存有機物に関する負荷源の推定

図 4 に A1 及び C1 の 24 時間調査においてもっとも塩分濃度が低いときの EEM を示す。また、A 川上流の A0 における EEM も図 4 に示す。既往の研究により、各励起波長と蛍光波長に対応する由来成分が報告されている⁽¹⁾。A1 の EEM をみると、 $Ex/Em = 235/420$ 付近に相対蛍光強度約 4.6 のピーク①と $Ex/Em = 330-340/420$ 付近に相対蛍光強度約 2.4 のピーク②を示している。ピーク位置から、これらのピーク①はフルボ酸・フミン酸様、ピーク②はフルボ酸・フミン酸様や蛍光増白剤様の可能性が考えられた。一方、C1 の EEM をみると、 $Ex/Em = 220-225/285-295$ 付近に相対蛍光強度約 3.0 のピーク③と $Ex/Em = 225/345$ 付近に相対蛍光強度約 2.7 のピーク④、 $Ex/Em = 330-340/420-430$ 付近に相対蛍光強度約 1.2 の小さなピーク⑤を示している。ピーク③は蛋白質様 (チロシン)、ピーク④は蛋白質様 (トリプトファン)、ピーク⑤はピーク②と同じく、フルボ酸・フミン酸様や蛍光増白剤様の可能性が考えられた。以上から、A 川水系における負荷源の種類として A 川由来と C 川由来で異なることが考えられる。

次に A0 の EEM をみると、異なる相対蛍光強度を示しているのが分かる。12 月 15 日に採取した試料についてみると、 $Ex/Em = 245/415-430$ 付近に相対蛍光強度約 6.0 のピーク⑥と $Ex/Em = 340/415$ 付近に相対蛍光強度約 6.2 のピーク⑦を示している。これは、A1 のピーク位置とほぼ同じであり、A 川の負荷源の特徴として A0 で示されたピークに対応する蛍光性溶存有機物が存在している可能性を示すものである。しかしながら、1 月/21 日に採取した試料の EEM では、 $Ex/Em = 225/290$ 付近に相対蛍光強度約 4.2 のピーク⑧、 $Ex/Em = 235/415-420$ 付近に相対蛍光強度約 1.9 の小さなピーク⑨、 $Ex/Em = 340-345/425-430$ 付近に相対蛍光強度約 1.6 の小さなピーク⑩を示している。ピーク⑨及びピーク⑩はピーク⑥とピーク⑦とほぼ同じ位置であるので、おなじ負荷源由来であると考えられるが、ピーク⑧はピーク③とほぼ同じ位置にあり蛋白質様 (チロシン) であることを示唆している。以上より、A 川に対しては、常時フルボ酸・フミン酸様や蛍光増白剤様の負荷が発生しており、時間によっては蛋白質様 (チロシン) のような負荷も発生していることが考えられる。

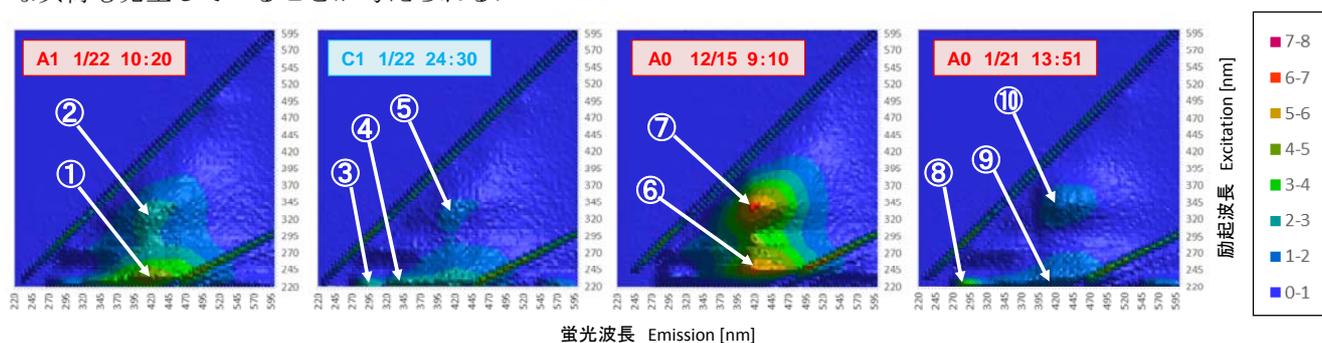


図 4 A1 及び C1, A0 における EEM の結果

4. まとめと今後の展開

海水による希釈効果と高塩分濃度による分析阻害が問題となっている河川汽水域において、EEM を適用することによって、蛍光性溶存有機物の汚濁状況とその負荷源の候補を推測することができた。本水系では、生活排水の流入が指摘されているため、今回負荷源の候補となっている蛍光増白剤様や蛋白質様との関連を明らかに出来れば、河川汽水域における EEM を用いた負荷源の推測方法の有効性を示すことが可能となる。

参考文献

(1) 山口ら (2002) 三次元励起・蛍光光度法による沿岸域での溶存有機物の起源の推定, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, Vol. 56, pp. 47-56.

本研究の EEM は、東京大学 (都市工学科専攻) において測定を実施した。ここに記して、感謝の意を表します。