

II-63

北海道河川の河水の吸収スペクトル に及ぼす諸因子

北海道大学 正員 藤田 睦博

北海道大学工学部 学生員 水戸 聡

1. はじめに

河水に含まれる有機物量は紫外吸光度によって推定することができる。そこで、北海道河川の低水時における河水の紫外吸収スペクトル(波長220nm~340nm)を測定し、紫外吸収スペクトルの形状から河水の特性を調べ、それに及ぼす因子を調べる。また、これとは別に、定山溪ダム滝の沢小流域において、地中水、高水時における河水を採水し、これらの紫外吸収スペクトルを測定し、吸収スペクトルの変動などから流出機構を調べようとするものが本研究の目的である。

2. 測定方法

採水した河水、地中水を急速ろ過器(45 μ mのろ紙)でろ過した試料水を10mmのセルに入れて分光光度計を用いて、波長を340nmから220nmまでスキャンして紫外吸収スペクトルを測定する。

3. 北海道河川の低水時における河水

(1) 採水地点と採水日

採水地点は図-1に示したところで、表面水を採水した。
採水日は1992年9月7日から9月9日の期間である。

(2) 測定結果

例として4河川における河水の測定結果を図-2に示す。図-2に示されているように天然水の紫外吸収スペクトルには、一般に吸収極大極小は存在せず、短波長な程吸光度は大きくなる。また、有機物量が多くなるほど吸収スペクトルは上方に移動していく。220nm付近では硝酸イオンの影響が現れてくる場合もある。この場合、吸収スペクトルの形状は240nm付近で急激に変化する。

(3) 吸収スペクトルによる河水の分類

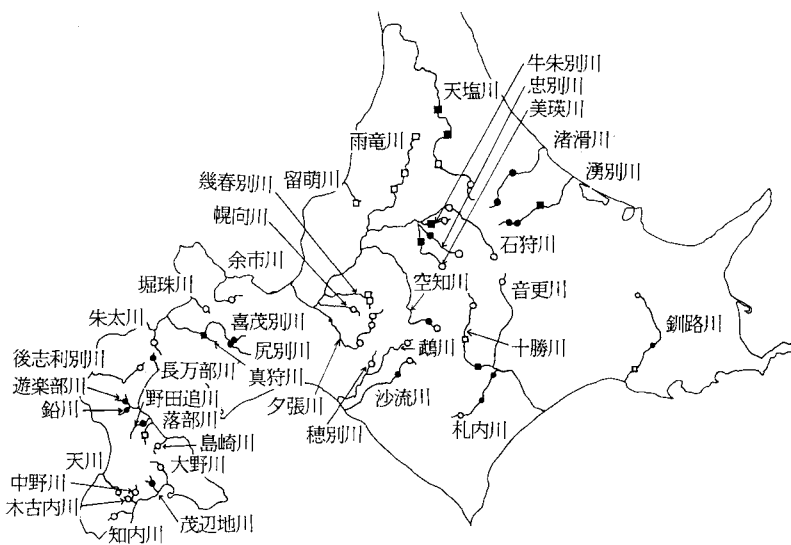


図-1採水地点

Study on Factors that affect Absorption Spectra of River Water in Hokkaido

by Mutsuhiro FUJITA, Akira MITO

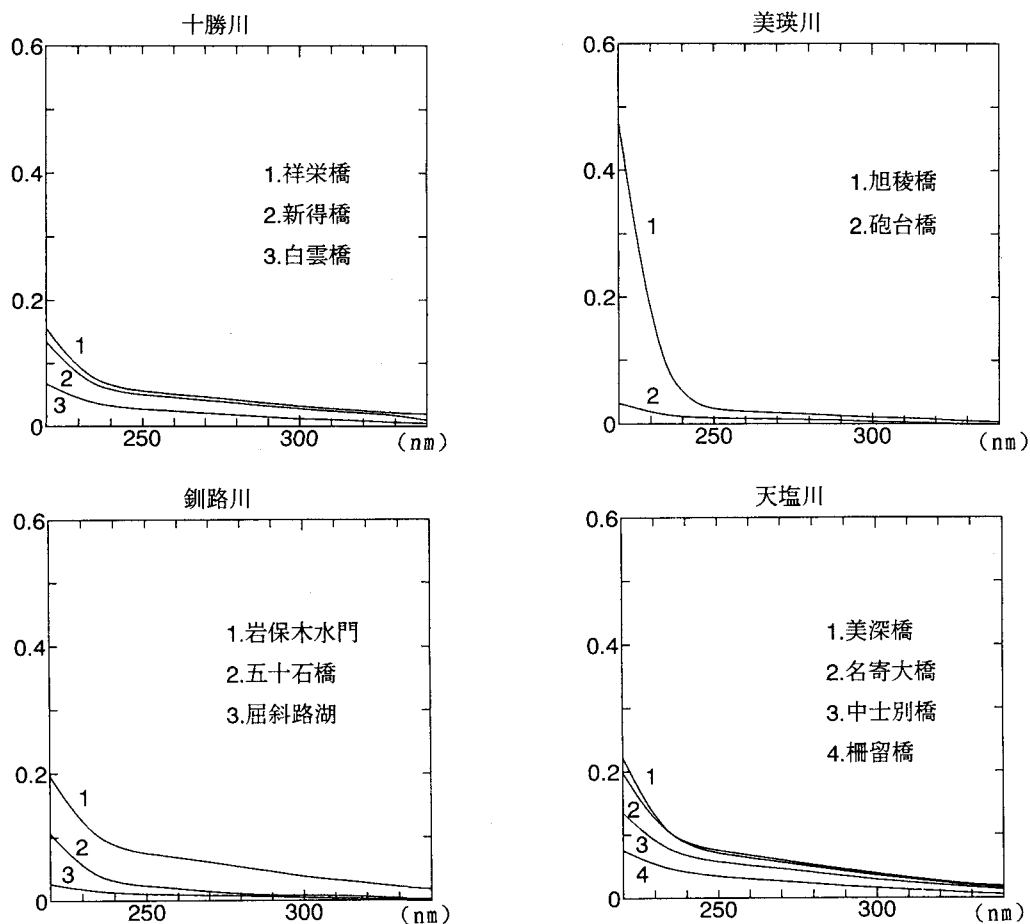


図-2 河水の吸収スペクトル

今回、分類の方法として主成分分析を用いた。220nm、230nm、240nm、250nm、260nm、270nm、280nmでの吸光度を吸収スペクトルのデータとして用いて主成分分析を行う。その結果、第1主成分(Z1)がE270、第2主成分(Z2)がE280、第3主成分(Z3)がE220、第4主成分(Z4)がE230、第5主成分(Z5)がE240、第6主成分(Z6)がE250、第7主成分(Z7)がE260となるが、各河川の第4主成分、第5主成分、第6主成分、第7主成分の主成分得点の分散が0に近いので、吸収スペクトルの形状を表現するためには、第1主成分、第2主成分、第3主成分だけでよいことがわかる。そこで、第1主成分、第3主成分の2つを用いて河水の分類を行う。第1主成分(Z1)、第3主成分(Z3)を表す式は以下になる。

$$Z1 = 0.347E270 + 0.609E280 - 0.133E220 - 0.042E230 + 0.699E240 + 0.018E250 - 0.023E260$$

$$Z3 = 0.322E270 - 0.008E280 + 0.876E220 - 0.345E230 - 0.011E240 - 0.048E250 + 0.011E260$$

上式に全ての河水のデータを代入して主成分得点を計算してグラフにあらわすと図-3になる。散布図(図-3)において、第3象限に存在するものを第1グループ、第2象限に存在するものを第2グループ、第4象限に存在するものを第3グループ、第1象限に存在するものを第4グループとしてグループ分けした。図-1の採水地点を示す各種の記号(○、●、□、■)は、図-3の記号と符合している。第1主成分は河水に含まれる有機物量を表す指標、第3主成分は硝酸イオンの量、人為的汚染(排水、農薬等)の程度を表す指標として考えることによって

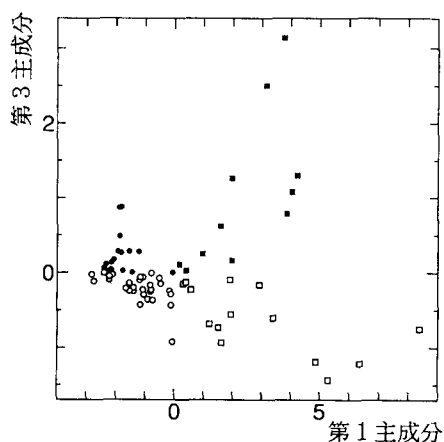


図-3散布図

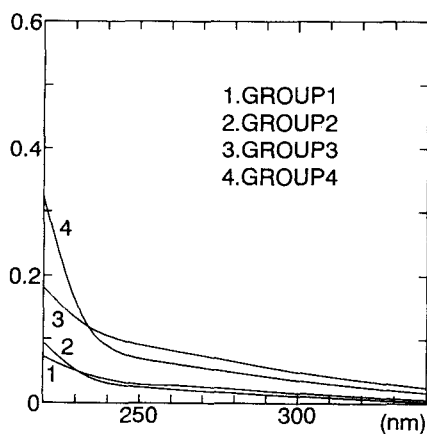


図-4グループ別吸収スペクトル

各グループの特性を考察すると以下ようになる。

第1グループ：上流域で有機物量が少なく、人為的汚染を受けていない。

第2グループ：上中流域で有機物量が少なく、人為的汚染を受けている。

第3グループ：上中流域で有機物量が多く、人為的汚染を受けていない。

第4グループ：中下流域で有機物量が多く、人為的汚染を受けている。

また、各グループの平均化した吸収スペクトルを図-4に示す。このように分類したグループは吸収スペクトルの形状によく対応しているが、各グループがそれぞれどのような成分と対応しているかどうかは吸収スペクトルの形状からだけでは判断できない。

4. 地中水と高水時における河水

(1) 採水地点と時刻

採水地点は図-5に示したところで、河水は表面水を採水した。河水の採水時刻は、第1回は1992年9月2日19時30分から9月3日0時45分までの間で、約1時間毎に採水、第2回は同年9月25日15時30分から同日23時50分の間で、約1時間毎に採水した。地中水は、深さ10cm、30cm、50cm、100cmの4点で採水した。採水日は1992年10月7日、10月14日、10月20日である。

(2) 河水の測定結果

1992年9月2日、9月25日の測定結果を図-6と図-7に示す。吸収スペクトルの形状から高水時の吸収スペクトルは第3グループに属するものと考えられるので、E270の変化を追っていくことにする。

(3) 地中水の測定結果

1992年10月7日、10月14日、10月20日の測定結果を図-8、図-9、図-10に示す。また各深さでの吸収スペクトルの時間変動を図-11、図-12、図-13、図-14に示す。図-8、図-9、図-10より深さ50cmにおける有機物量が深さ30cmにおける有機物量よりも多いことがわかる。一般に深さと有機物量とは反比例の関係にあると考えられる。また、図-11、図-12、図-13、図-14より深さ10cm、30cm、50cmにおける有機物量は日が経つごとに減少していくのに対し、深さ100cmにおける有機物量は増加していく。このことは、有機物が上層から下層へと移動していき、深さ100cmの層で蓄積されていくと考えられる。



図-5採水地点

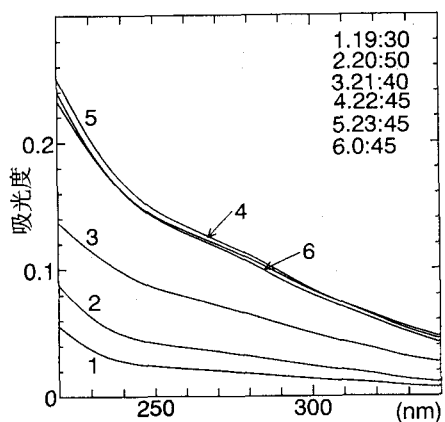


図-6吸収スペクトルの変化(9/2)

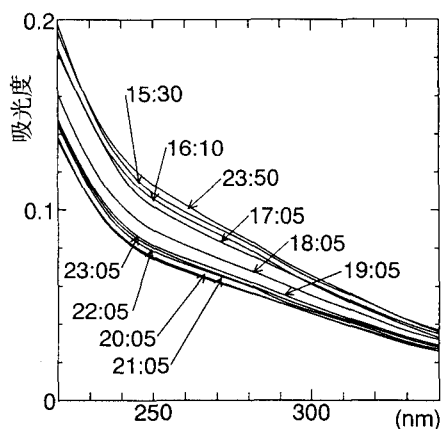


図-7吸収スペクトルの変化(9/25)

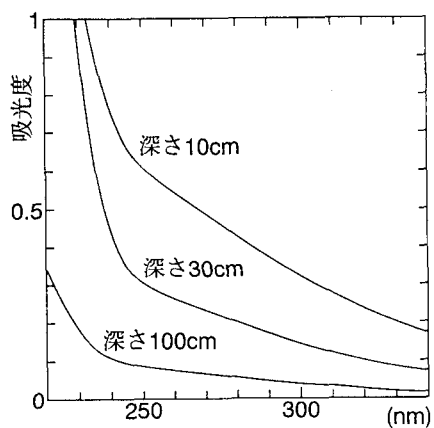


図-8地中水の吸収スペクトル(10/7)

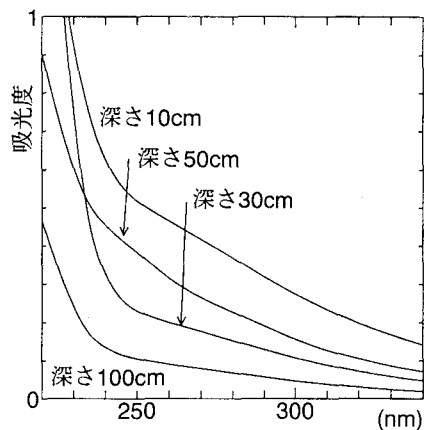


図-9地中水の吸収スペクトル(10/14)

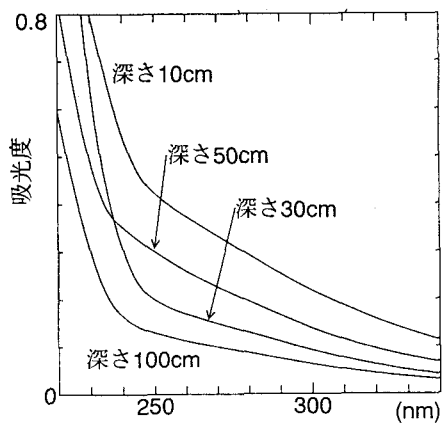


図-10地中水の吸収スペクトル(10/20)

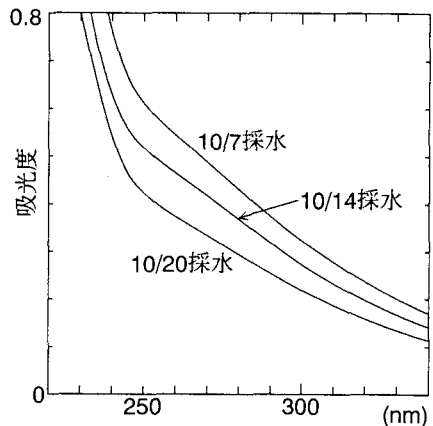


図-11地中水の吸収スペクトル(深さ10cm)

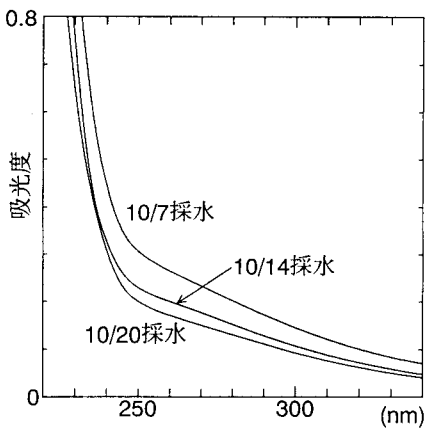


図-12地中水の吸収スペクトル（深さ30cm）

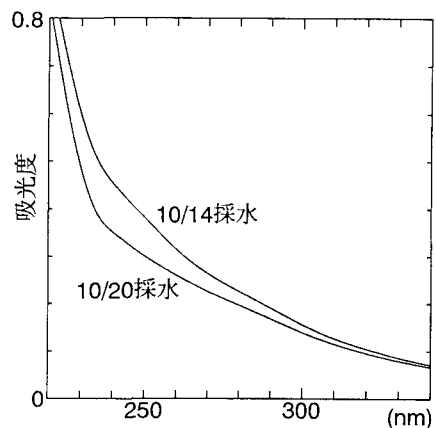


図-13地中水の吸収スペクトル（深さ50cm）

（４）流出成分分離

有機物の濃度はE270の値に比例すると考えられるので、有機物の濃度としてE270の値を用いる。地表面から深さ50cmまでの間の層の有機物の濃度をC2、深さ50cmから100cmまでの間の層の有機物の濃度をC1、河水の有機物の濃度をC、地表面から深さ50cmまでの間の層からの流出量をQ2、深さ50cmから深さ100cmまでの間の層からの流出量をQ1、河川の流量をQとして、流量及び質量保存の法則により流出成分分離を行う。

$$Q=Q1+Q2$$

$$CQ=C1Q1+C2Q2$$

流出成分分離した結果を図-15、図-16に示す。図-15、図-16より河道流出の大部分は深さ50cmから100cmまでの間の層からの流出によって占められていることがわかる。また、地表面から深さ50cmまでの間の層で深さ10cmから30cmまでの間の層の有機物の濃度が一番低いことからQ2の大部分はこの層によって占められていると考えられる。図-15、図-16よりQ2の変化とE270の変化とは対応しているが、Q1の

変化とE270の変化とは対応していないことから河道への有機物の流出はQ2によるものが大部分であると考えられる。また図-15よりQ1のピークがQ2のピークよりも早く現れることにより、Q1の流出のほうがQ2の流出よ

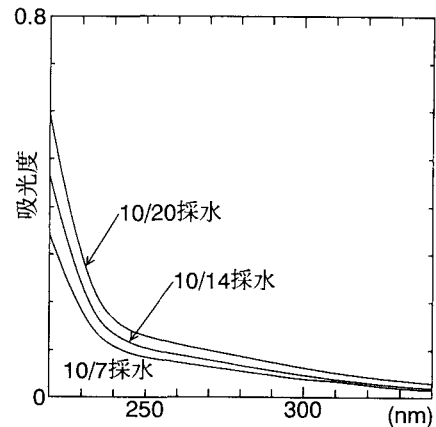


図-14地中水の吸収スペクトル（深さ100cm）

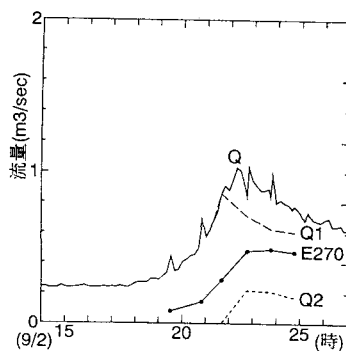


図-15E270による成分分離(9/2)

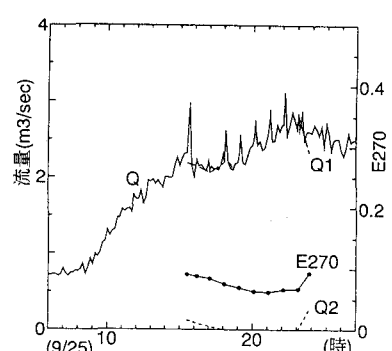


図-16E270による成分分離(9/25)

りも早いことがわかる。図-16においてQ1が増加しているのに対し、E270は減少している部分がある。これは深さ50cmから100cmまでの間の層の有機物がほとんど流れ出てしまったと考えられる。

5. まとめ

(1) 北海道河川の河水を吸収スペクトルの形状により分類することはできたが、吸収スペクトルのデータからだけでは河水の成分との対応がわからないため、吸収スペクトルとは別の分析方法が必要ではないかと思われる。

(2) 今後、河川の低水時における流量と吸収スペクトルとの関係の検討が必要である。

(3) 高水時の有機物の河道への流出は、地表面から深さ50cmまでの間の層からの流出によるものが大部分を占めており、E270の変化とよい対応を示している。また、深さ50cmから深さ100cmまでの間の層からの流出は河道流出の大部分を占めているが、この層における有機物の濃度は低いため、この層からの流出が卓越するとE270の変化との対応がなくなってしまう。

(4) 洪、山田、亀井、長谷川(1988)が行った宮ノ森小試験地における流出解析のなかで流出成分分離した結果のなかでも土壌表層からの流出の変化とE260の変化とが対応していることがわかる。

謝辞：本研究にあたって分析にご協力頂いた北海道開発局開発土木研究所環境研究室の各位、採水にご協力頂いた北見工業大学工学部土木工学科早川博先生、紫外吸光度についてご指導して下さいった北海道大学工学部衛生工学科橘治国先生に謝意を表する。なお、本研究は文部省科学研究費試験研究（代表藤田睦博）の補助を受けた。関係各位に謝意を表する。

(参考文献)

(1) 日本分析化学会：化学分析機器の活用Ⅳ 分光分析

(2) 半谷 高久・安部 喜也・水島 敏雄：石神井川における若干の水質因子の変動および紫外吸光度特性の分布について、水質汚濁研究3(1964)・資源科学研究所

(3) 洪 廷芳・山田 正・亀井 翼・長谷川 和義：宮ノ森小試験地の流出特性－E260およびEC発現成分をトレーサーとした解析－、第32回水理講演会論文集(1988)

(4) 五十嵐 日出夫 編著：土木計画数理、朝倉書店(1990)