

北海道泥炭地におけるフルボ酸測定

Measurement of peatland fulvic acid in Hokkaido area

水圏環境科学研究所 ○正員 橋 治國 (Harukuni Tachibana)
 道立総合研究機構環境科学研究センター 石川 靖 (Yasushi Ishikawa)
 北成コンサルタント 石見英樹 (Hideki Iwami)

1. はじめに

北海道には、我が国80%の泥炭地が存在し、これらは自然を残す地域として保全される一方、新しい産業の場として開拓されてきた。泥炭地の分布や生態特性についての調査研究は数多く実施されているが、土壌特性、特に化学的視点についての研究は少ない。泥炭の主要構成成分である腐食物質は、主に湿原植物が長期間に及ぶ分解有機物の総称で、構造が特定されていない。泥炭地においては、これらの溶出後の影響をフミン酸類、腐食物質として定量されてきたが、さらなる化学的調査研究が必要な分野である。著者等は、まず泥炭地環境さらには泥炭地環境保全と利用の視点から、泥炭地浸出成分である腐食物質の総量測定法について検討を行った。水環境の一般有機物組成は、環境研で多くが難分解性のフミン物質と親水性酸であることを明らかにしている。¹⁾ また長尾²⁾は、ろ過原水の三次元励起蛍光分光から腐食物質の、亀田³⁾はフルボ酸様物質の定性定量を試みている。腐植物質は化学構造が特定されない複雑多様な有機物質であるため、筆者はこれら物質をフルボ酸(類)として纏めることとした。また北海道地域での泥炭成分の一般的な蛍光分光光度法として利用されるための、基礎実験として実施した。

2. 基本分析法について

泥炭地は、植物によって支配されてきた湿地で、長期間にその遺体が十分分解されずに、土壌として堆積して形成される。泥炭地は貧栄養で比較的単純な植物を中心とした生態系ではあるが、その遺体溶出水は多様複雑で、浸出水さらには泥炭地排水の周囲環境に与える影響は明確ではない。また溶存成分は、浄水処理でトリハロメタン生成物質にもなり、飲用など人間利用にも問題が指摘されている。この多面的に広がる泥炭地からの浸出水の特性を明らかにする第一歩として、地域間特性を比較するため蛍光分析によるフルボ酸分布特性、そして総量としての取り扱いを、分析の基本姿勢とした。

フルボ酸組成は、長尾⁴⁾の水の分析の腐食物質(フミン物質)分析手順と亀田³⁾の三次元蛍光スペクトル図(EEM)検索に従い、定量分析を試みた。本報告では、腐食物質対象試料をGF/Fフィルターでろ過したものを対象とした。

フルボ酸分析試料は、千歳川下流域の泥炭地浸出水と河川水とした。調査は2012年から実施したが、腐食物質試料解析としては2016年採取試料を対象とした。

[三次元蛍光スペクトル(EEM)図について]

三次元蛍光分析に使用した蛍光光度計は、JAFCO

(旧:日本分光)のFP-6500型である。試料をろ過後、

pHを確認し、また高濃度による蛍光消光に配慮して、EEMを求めた。千歳川泥炭地浸出水と千歳川河川水のEEMを図1、2に示した。

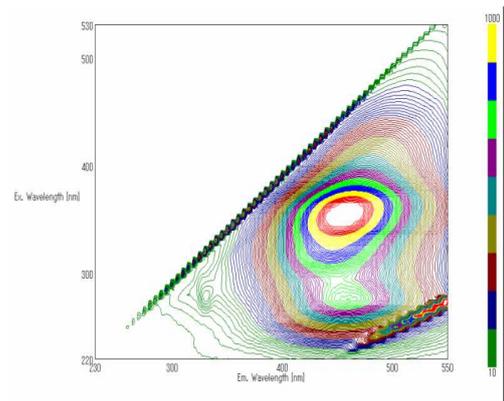


図1 泥炭地浸出水7月のEEM
(縦軸励起波長 nm 横軸蛍光波長 nm)

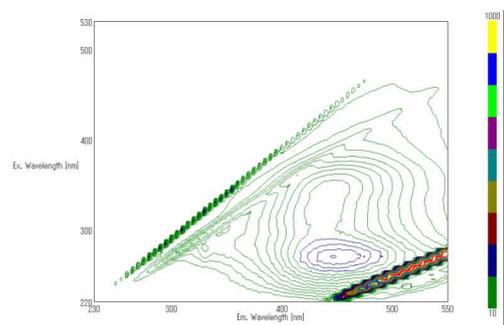


図2 千歳川下流7月のEEM
(縦軸励起波長 nm 横軸蛍光波長 nm)
[フルボ酸の定量の試み]

EEMでの蛍光特性を示す励起、蛍光波長を見つける。そこで長尾の測定例にならい、ピーク位置の蛍光強度を、腐食物質の相対蛍光強度として(QSU: Quinine Sulfate Unit)、 $10\mu\text{g}/\text{l}$ 硫酸キニーネの励起波長350nm、蛍光波長455nmの蛍光強度を10QSUとして、計算した。
[フルボ酸測定値の評価]

上記で代表させるフルボ酸(類)測定による泥炭地浸出水の腐植質の特性比較のため、さらに全有機炭素(TOC)、紫外外部吸光度(UV)、永山等の提案によるフミン酸類⁵⁾を測定した。

3. 泥炭成分フルボ酸の測定結果

3-1 千歳川下流 試料の三次元蛍光スペクトル(EEM)図とフルボ酸蛍光特性(2017年)

図1、2等のEEM図から、蛍光の大きなピークは、励起波長350nm、蛍光波長450nm(ピーク1)、励起波長

270nm、蛍光波長 450nm (ピーク 2) で認められる。釧路、サロベツ湿原浸出水の EEM は全く同じ傾向にあった。亀田³⁾は、下水処理場排水で、フルボ酸ほか多くの蛍光強度ピーク位置を、長尾は⁶⁾深部地下水に異なった EEM を報告している。ピーク 1 と 2 の関係を QSU で表現し、両者の関係を図 3 に示した。両者には良好な直線性が認められ、どちらもフルボ酸の代表値として表現できる。しかし、2014 年採取の泥炭浸出水において、ピーク 2 が異常に小さくなった例があった。蛍光妨害物質の存在とも考えられる。一例ではあったが、原因が水質的に特定できなかったため、代表から除くこととした。

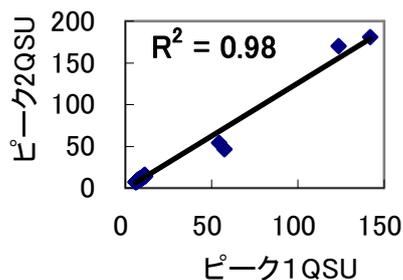


図 3 ピーク 1 と 2 の QSU 比較

3-2 フルボ酸の定量

長尾⁴⁾は、腐食物質の蛍光分析において、腐食物質学会指定の標準試料を対象として励起波長 320nm、蛍光波長 430nm を指定している。しかし図 1 の北海道泥炭地試料水とは分布が異なる。フルボ酸組成は各地域で異なるため、筆者は北海道泥炭地を対象として本研究ピーク 1 の励起光 350nm、蛍光 450nm を推奨したい。また比較研究のため、QSU 表示としたい。ただ試料の EEM 測定と学会指定の標準試料測定も行い、測定試料の組成を把握するように努めたい。

3-3 フルボ酸測定値の評価

フルボ酸は腐食物質として、上下水道水質で重要視されている。北海道では泥炭地地域を流下する河川が多く、問題となることが多い。周辺地域や海域環境の自然や資源に影響するものとしても取り上げられている。しかし腐食物質は、原材料、分解の環境、過程、時間で様々であると推察される。そこで従来、泥炭地浸出水で測定されてきた、フミン酸、TOC、その他水質成分との関係からフルボ酸のピーク 1 の組成について検討した。フルボ酸全量把握の簡易測定を図 5 の UV、色度伝導度などの関係から考えた。有機物量としては、フルボ酸(ピーク 1)はフミン酸や TOC など比例関係にあり、北海道泥炭地浸出河川での総量の指標となる。これは UV 物質に対しても同様である。泥炭地では、今後 EEM 発言物資の詳細を明らかにする段階である。また腐食物質は色度測定によって汚濁状況を把握できることがわかり、簡易測定としての常時測定ができる。なお電気伝導度や透視度でも、汚染の予想は掴めるが、地域についての調査実績が必要である。

4. あとがき

北海道では泥炭地が広く分布し、浸出水は河川水質に

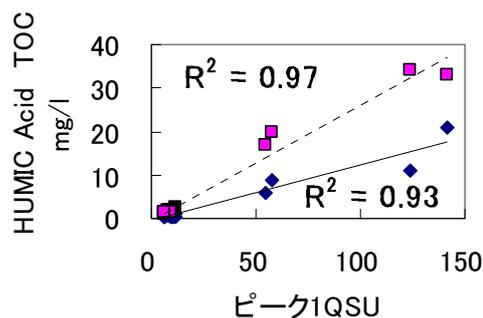


図 4 ピーク 1 QSU とフミン酸、溶存性 TOC の関係

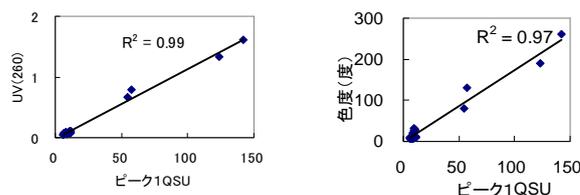


図 5 ピーク 1 QSU と UV、色度の関係

大きな影響を及ぼしている。含まれる腐食物質の、飲料水、河川環境、海域への影響は大きい。そこで腐食物質構成物質であるフルボ酸やフミン酸の測定法が問題となっている。しかし複雑多様なこれら物質の研究は容易ではない。筆者等は、フルボ酸測定の第一歩として、蛍光光度法の適用を、従来法や一般測定項目との関係から、手につけた。そして北海道泥炭地の浸出水では、従来からの一般法やフミン酸で動態そのものは把握できることが判った。それだけフルボ酸の影響が大きく、単純な組成である。今後は、さらにフルボ酸組成の環境への影響を真剣に取り組まなければならない。また成果として、北海道泥炭地のフルボ酸のピーク 1 定量(励起光 350nm、蛍光 450nm)を簡易測定法として提案できた。

参考文献

- 1) 天野 耕二、松本 邦治; 今井 章雄、松重 一夫 河川水中の溶存有機物分画データと流域特性の関係 水環境学会誌 Vol.27, No.10, 659—664 (2004)
- 2) 長尾 誠也 鈴木 康弘 中口 譲 妹尾 宗明 平木 敬三 三次元分光蛍光光度計による天然水腐植物質の蛍光特性の直接測定法 分析化学 Vol.46, No.5, 335—342 (1997)
- 3) 亀田 豊 橋 治国 清水 達雄 三次元励起・蛍光スペクトルを用いた溶存有機物のキャラクターゼーション 環境工学研究論文集 Vol.36, 209—215 (1999)
- 4) 長尾 誠也 腐食物質(フミン物質)水の分析第 5 版 376-381 化学同人(2005)
- 5) 永山 誠一 後藤 克己 四ッ柳 隆夫 泥炭地水中のフミン酸類の定量方法 工業用水、No.61, 24-29(1963)
- 6) 長尾 誠也 祝い 輝希 三次元分光光度法による深部地下水溶存腐食物質の簡易特性分布 分析化学 Vol.56, No.3, 143—150 (2007)