

IR スペクトルを用いた河川水中の粒状態有機物の構造解析

Structure Analysis of Particulate Organic Matter in River Water Using IR Spectrum

北見工業大学大学院工学研究科社会環境工学専攻 ○学生員 笠間 基 (Hajime Kasama)

北見工業大学工学部地球環境工学科 正会員 駒井 克昭 (Katuaki Komai)

1. はじめに

北海道の道東地方に位置する、釧路湿原は、1980 年に日本で初めてラムサール条約登録湿地となった湿原であり、タンチョウやキタサンショウウオといった希少な野生動物の生育地である。しかしながら、近年、ハンノキ林の増加等の要因により湿原面積の減少といった問題が危惧されている。一方で、わが国最大の湿原である釧路湿原を含む釧路川流域は、広大な森林域や酪農地帯などがある。そういった土地利用が背景にあることから陸生植物由来の有機物を沿岸生態系に供給していることが予測される。沿岸生態系に輸送される有機物は大きく粒状態有機物と溶存態有機物に分けられるがその形態により生物利用特性が異なる。既往の研究では、永洞ら¹⁾が釧路川流域の一支流域において溶存態有機物に関する検討を行っているが粒状態有機物の輸送量や質的变化に関する検討を行った例は少なく流量変化、土地利用変化や季節変化に大きく影響されるものと考えられる。そういったことから釧路湿原の生態系保全や沿岸生態系保全に向けて粒状態有機物の定量や質的变化を捉える意義は大きい。

そこで、本研究では、粒状態有機物の輸送特性解明に先立ち出水時における粒状態有機物のキャラクターゼーションを分子構造により固有パターンを示すことから高い定性力を持つ²⁾フーリエ変換赤外分光光度計 (IRAffinity-1S, Shimadzu) 以下 (FT-IR) を用いて行った。

2. 調査対象領域

(1) 調査地点

図-1 は、釧路川流域とサンプリング地点を示している。サンプリングは釧路川流域の最下流にあたる St.A にて 2016 年 8 月 22~30 日までの降雨出水時 (最大流量 346 m³/s) に計 7 回行った。サンプル採取地点は河口に近く塩水遡上等の問題が懸念されるが、今回の調査では、全期間通して塩分が 0.05‰ 以下となっており問題ないと判断した。図-2 は、釧路川流域の土地利用構成を示しており、本研究においては釧路川流域における土地利用を分類した結果牧草地、畑地、森林、湿地にした。

(2) サンプル分析方法

a) FT-IR の分析方法

FT-IR 分析に供したサンプルは、まず 20L ポリタンクに河川水をいれしばらく粒子の自然沈殿を待った後上澄みを捨て残った水とともに 63 μm のふるいを通してサンプルボトルに入れ実験室に持ち帰った。実験室においてサンプルボトル中の水を乾燥させサンプルボトル中に含まれる粒子を FT-IR 分析に供した。なお FT-IR の分析

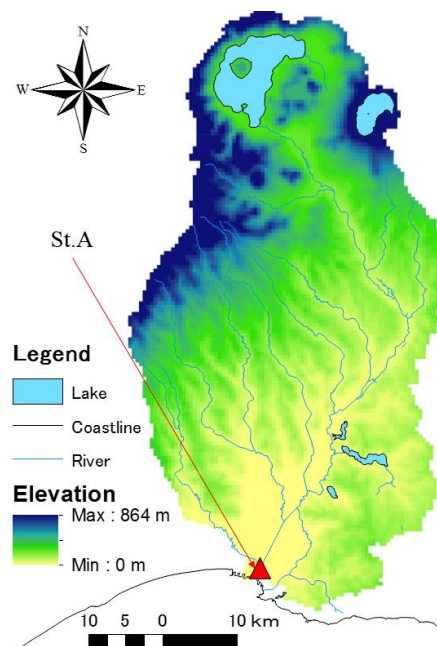


図-1 釧路川流域

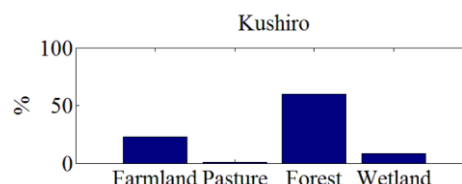


図-2 土地利用

方法は、拡散反射測定法を選択した。

b) SS (suspended solids) の分析方法

SS 分析は、採水した水サンプルを 1 μm のガラスフィルター (GF/B, Whatman) で濾過し JIS 規格に従い測定を行った。

3. 結果と考察

(1) 赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル)

図-3 は、各サンプルごとの 0~4000 cm⁻¹ での吸光を示している。縦軸は各官能基での吸光度を示している。図-2 を見てみると全てのサンプルを通して芳香族性 C-H に由来すると考えられている 800 cm⁻¹ 付近の吸収が高かった。これは、釧路川流域には森林利用面積が大きく維管

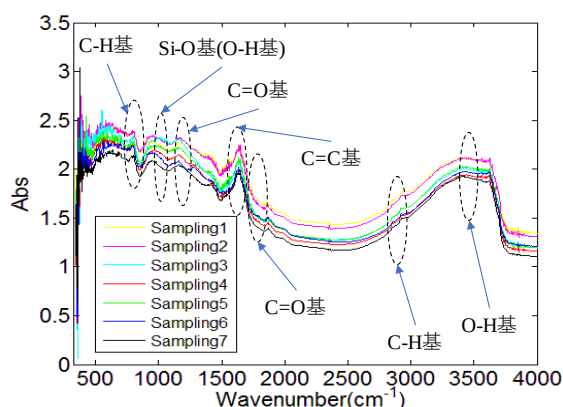


図-3 赤外線吸収スペクトル

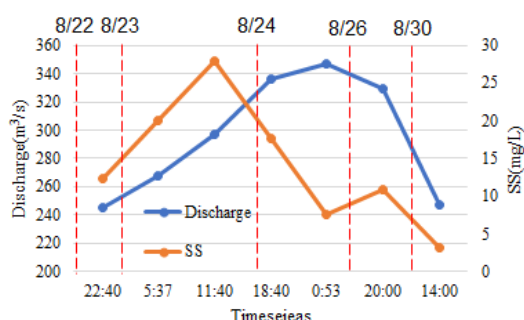


図-4 流量とSS濃度

束植物由来のリグニンであると推定できる。リグニンは難分解性物質であり長期にわたって分解されない。このことから、粒状態での構成において卓越するものと考えられる。このことは、水素結合-OH基に由来する 3400cm^{-1} 付近の吸収や芳香族性 $\text{C}=\text{C}$ などに由来すると考えられている 1610cm^{-1} 付近の吸収も認められたことからいえる。有機物は土壤に含まれる微生物等の働きによって無機化あるいは腐食される。この腐食された物質は、フルボ酸やフミン酸に代表される物質でありその構成は、土地の履歴を反映する。フルボ酸やフミン酸はその構成中にカルボキシル基を多く含むことが知られている。今回計測を行ったサンプルにおいても、カルボキシル基に由来されると考えられる 1200cm^{-1} に吸収が認められることからフミン酸、フルボ酸由来物質が輸送されていることを示唆している。粘土の Si-O あるいは多糖類の-O-Hに由来すると考えられている 1050cm^{-1} 付近にも吸収が見られることからセルロース由来物質であることが考えられまだ腐食の進んでいない粒状態有機物の流出も推定された。

(2) 対象波長での時系列変化

図-4は、流量変化とSS濃度を示し図-5は、対象波長での時系列変化を示す。 2920cm^{-1} 付近は脂肪族性 C-H 基に由来し、 1720cm^{-1} 付近はカルボキシル基 $\text{C}=\text{O}$ などに由来する吸収波長は、(1)であげた波長ほど高くはなかったが腐食物質の関連するスペクトルであるので考察にもちいる。SS濃度は流量増加に伴い増加しているがそのピークは流量ピークよりも早かった。8/26の20時に

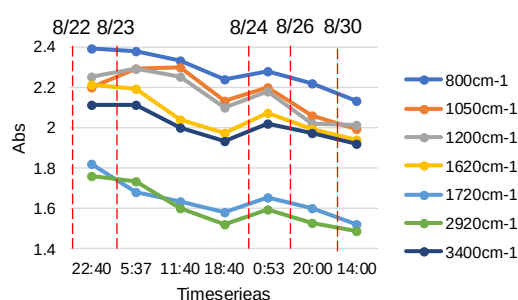


図-5 対象波長での時系列変化

採水されたサンプルに増加傾向がみられるがこれは8/26の6時に一時間ほど約20mm程度の降水があったことによるものであると考えられた。サンプリングを行った順番通りには吸光度は減少せずばらつきがあった。例えば、図-4の 1050cm^{-1} 付近の吸収を見てみると Sampling1 に比べ Sampling2 と Sampling3 の吸収のほうが高くなっていることがわかる。これは流達時間の遅れに起因すると考えられる。このことからSSを構成する粒状態有機物は常に一定ではなく時系列ごとに变化する可能性があると考えられた。またカルボキシル基に由来されると考えられる 1200cm^{-1} と 1720cm^{-1} 付近吸収を比較した際に永洞からは河川水中の赤外線吸収スペクトルを計測しており溶存態のスペクトルは 1720cm^{-1} で顕著であったと報告している。しかしながら、 1200cm^{-1} での吸収が高いことから釧路川流域では、出水時の粒状態有機物は 1200cm^{-1} で吸収を持つ官能基を有する腐食物質が流出していることがわかった。このことにより、溶存態有機物中に含まれる腐食物質と粒状態有機物の腐食物質の官能基が違うことがわかった。

4. おわりに

本研究では、出水時における粒状態有機物のキャラクターゼーションを行った。

(1) 釧路川流域では、粒状態有機物の構成成分としてリグニンが卓越していることがわかった。このことから、湿原地帯よりも森林域地帯からの粒状態有機物の供給が多いことがわかった。また腐食の進んでいないセルロース由来物質等も流出していることがわかった。

(2) 釧路川流域において出水時の粒状態有機物の構成は常に一定ではなく時系列ごとに变化する可能性があることがわかった。また溶存態有機物の腐食物質と粒状態有機物の腐食物質の官能基に違いがあることがわかった。

謝辞: 本研究は JSPS 科研費(研究課題番号:15K00514)の助成を受けている。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 永洞 真一郎, 三上 英敏, 石川 靖, 五十嵐 聖貴, 藤田 隆男, 村田 清康, 坂田 康一: 釧路湿原における河川水溶存フルボ酸のキャラクターゼーション, 水環境学会誌 25 巻 4 号 p. 229-233, 2002
- 落合周吉, 加藤裕志, 田隅三生, 吉川行夫, 増谷, 浩二: FT-IR の基礎と実際(第2版) 東京化学同人