

B-27 河川水質監視への三次元励起蛍光 スペクトル法の適用に関する基礎的検討

○池田 和弘*・柿本 貴志・見島 伊織・渡邊 圭司・高橋 基之

埼玉県環境科学国際センター 水環境担当 (〒347-0115 埼玉県加須市上穂足914)

* E-mail: ikeda.kazuhiro.bn@pref.saitama.lg.jp

1. 目的

排水や環境水は、由来に応じて異なる溶存有機物を含むため、それぞれ特有の蛍光特性を有する。三次元励起蛍光スペクトル法(EEM 法)は、小労力で迅速に有機汚濁の起源に関する豊富な情報を得ることができる分析法である。排水や環境水のスペクトル上には、基本的に芳香族アミノ酸や腐植物質に起因すると考えられているピーク群が観測される¹⁾。未処理の生活排水においてはアミノ酸に由来するピーク群(いわゆるピーク B やピーク T)が比較的強く、生物処理により大幅に減少する。一方、腐植物質に由来するピーク(いわゆるピーク C)の処理による減少はそれほど大きくない。また、森林以外の負荷がほとんど無い河川ではアミノ酸に由来するピーク強度は極めて小さい²⁾。これらのことから、河川水のスペクトルは、生活排水の負荷、およびその処理状況などが反映されたものとなる。したがって、EEM 法による河川モニタリングは、有機汚濁に関する水質監視、水質推測、負荷量算定、水質悪化時の原因調査に有望である。そこで本研究では、EEM 法により有機物管理する手法の構築をめざし、河川水の EEM データの蓄積と評価を行った。埼玉県内の公共用水域常時監視地点の河川水の EEM を 2 年間取得した。各種ピークの強度を定量し、地点間・経月変動の把握や水質指標との相関について解析を行った。また、下水処理場の放流水とその上下流のモニタリングにより、スペクトルに対する下水処理水のインパクトについて調査した。

2. 調査地点

埼玉県内の公共用水域常時監視地点のうち38か所の河川水を月 1 回、平成24年10月より現在まで 2 年間採取し調査を行った。対象河川には、荒川水系、利根川水系、中川水系と異なる水系の河川が含まれる(図1)。各調査地点におけるCODに関する各種排出源の寄与率を図2

示す(平成20年度のデータ)。地点ごとに負荷源は大きく異なり、土地系の負荷が100%の地点や生活系の負荷が70%に及ぶ地点が含まれている。生活排水の負荷への寄与率は地点で大きく異なり、河川水の有機物組成に違いがあることが予想された。また、調査期間中のBODは平均2.3(最小0.5未満 - 最大49.0) mg/Lであった。

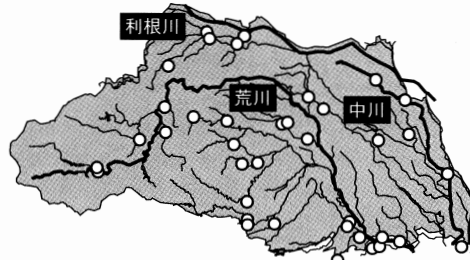


図1 採水地点(色塗部分は埼玉県)

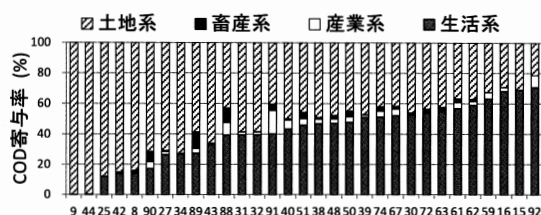


図2 各調査地点における各種排出源の寄与率

3. 実験方法

河川水はガラス繊維ろ紙(GF/B)によりろ過し、蛍光分析(日立製作所F-2500)と吸光分析(島津製作所UV-2500)に供した。EEMは超純水の分析によるブランクを差し引き、内部遮蔽効果の補正を行い³⁾、硫酸キニーネ溶液(50 μ g/L)の励起波長345nm、蛍光波長430nmの蛍光強度を1QSUとする正規化を行い獲得した。蛍光分析においては、スキャン範囲は励起蛍光波長とともに220nmから

550nmとし、サンプリングピッチは励起側5nm、蛍光側3nmとし、スリット幅は5nmとした。ろ過試料は無希釈・無調整で分析した。

ピークの定量は観測波長を固定して行った。腐植物質（励起波長320nm、蛍光波長430nm、強度をFフルボ酸と記述）、トリプトファン様物質（励起波長285nm、蛍光波長345nm、強度をFトリプトファンと記述）、チロシン様物質（励起波長275nm、蛍光波長315nm、強度をFチロシンと記述）および下水や尿尿に由来する⁴⁾と考えられている成分（励起波長495nm、蛍光波長515nm、強度をF下水と記述）に対応するピークを定量した。Fフルボ酸の算出においては、共存する蛍光増白剤の影響を除いた⁵⁾。また、腐植物質の由来の指標である蛍光インデックス（FI）も求めた。FIの算出は、（励起波長370nm、蛍光波長520nmにおける蛍光強度）/（励起波長370nm、蛍光波長470nmにおける蛍光強度）により行った。

4. 実験結果

(1) 各ピークの地点間・経月変動

DOCあたりの各ピークの蛍光強度については、正の相関がみられるものの、ばらつきも大きかった。Fフルボ酸をDOCに対してプロットした結果を図3に示す。DOCあたりの蛍光強度は、冬季や春季においては低く、夏期や秋期は高い傾向が見られた。河川、季節の違いによる有機物組成の違いを反映し蛍光特性に大きく分布があることが確認された。

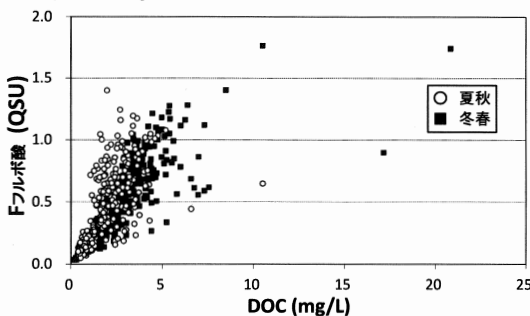


図3 蛍光強度とDOCの関係

地点ごとに各ピークの蛍光強度を整理すると、地点間変動も大きいことが分かった。図4にDOCあたりの蛍光強度の地点間変動をまとめた結果を示す。Fフルボ酸/DOCとFチロシン/DOCの変動係数はそれぞれ前者が18%、後者が31%であった。蛍光インデックス（FI）の値にも地域変動が見られた。すなわち、フルボ酸の存在割合だけでなく、地点による質的な違いも大きいことが分かった。

月ごとに各ピークの蛍光強度を整理すると、経月変動も大きく、特徴的な傾向があることが分かった。Fフルボ酸/DOCとFチロシン/DOCの経月変動をみると（図5）、Fフルボ酸/DOCは夏期から秋季において高く、冬季から春季

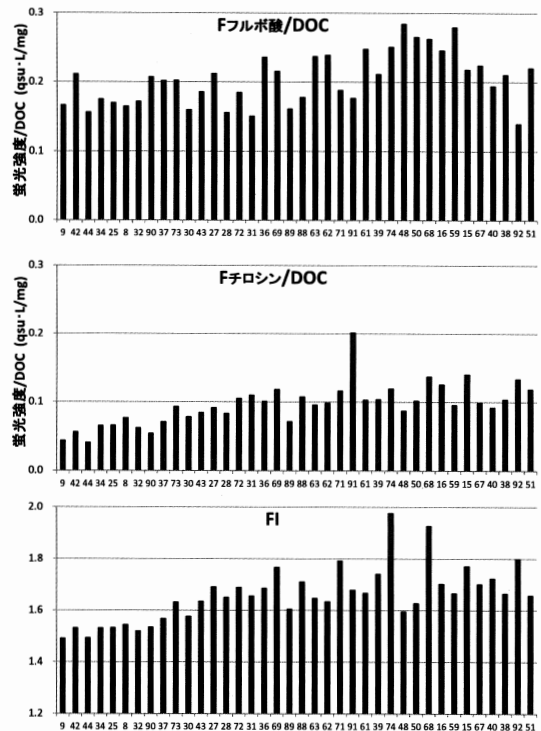


図4 蛍光特性の地点間変動

横軸はBODの低い順に並べた地点番号

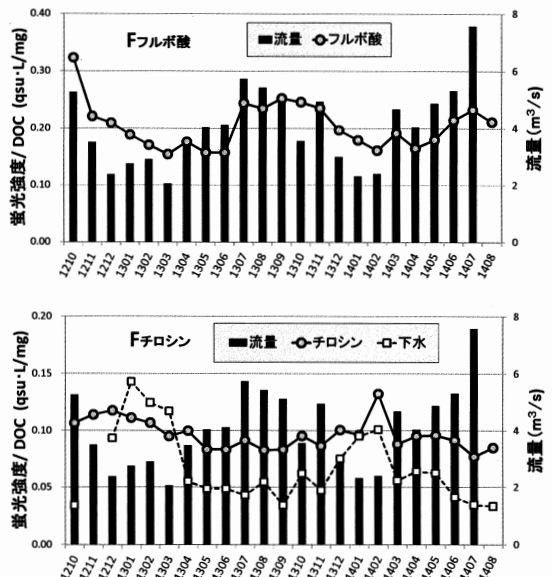


図5 蛍光特性の月間変動（DOCあたりの蛍光強度）

横軸は年月、棒グラフは河川流量

においては低くなる傾向がみられ、Fチロシン/DOCについては逆となった。Fフルボ酸/DOCの変動は河川流量と同傾向であった。つまり、降雨の多い時期は自流入が増大し、土壌などから流出する腐植物質の比率が増え、降雨の少ない時期は生活排水の比率が上がるためチロシンの比率

が増えると考えられた。このことは、Fチロシン/DOCが高い時期とF下水の高い時期が一致することからも支持される。また、FIの変動は流量の変動と反対となった(図6)。流量の多い時期はFIが小さく、含まれる腐植物質は土壌など外部由来が多いことが示された。また、流量の少ない時期はFIが大きく、微生物由来(おそらくは下水処理場由来)が多いことが示された。

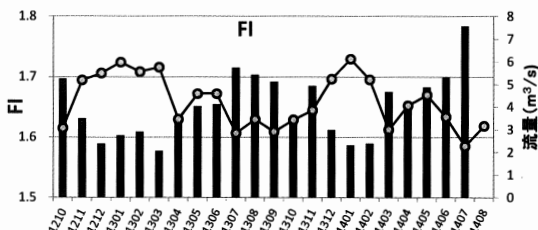


図6 蛍光特性の月間変動 (FI)
横軸は年月、棒グラフは河川流量

(2) EEMスペクトルによるBOD推測

蛍光分析によりBOD推測ができれば、迅速な水質評価が可能となり、水質悪化時の原因調査や常時監視の省力化に寄与できる。そこで各ピーク強度からBOD推測を試みた。Fチロシン、Fトリプトファン、Fフルボ酸のBODとの相関を確認したところ、決定係数はそれぞれ、0.57、0.41、0.35であり、Fチロシンがもっとも相関がよかった(図7)。既存の報告⁹⁾では、FトリプトファンがBOD予測に検討されているが、Fチロシンの使用により予測精度が向上することが期待される。ただし、屎尿処理場下流の地点では、Fチロシンは高かったがBODは高くなく、本手法が適用できない事例について整理する必要がある。

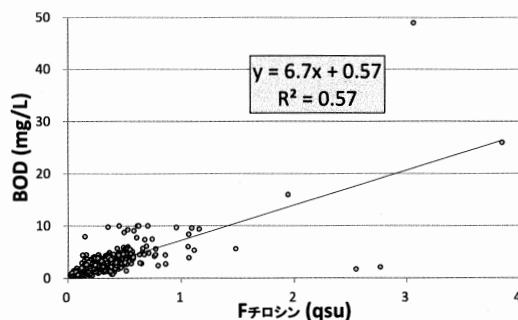


図7 蛍光強度とBODの関係

3ピークを利用した重回帰分析を行った結果、以下のBOD推測式を得た。

$$\begin{aligned} \text{BOD (mg/L)} = & 2.8 \times \text{Fフルボ酸} + 11.7 \times \text{Fチロシン} \\ & - 5.3 \times \text{Fトリプトファン} + 0.07 \end{aligned}$$

($R^2=0.67$, $p<0.01$)

(3) 下水処理場放流水のEEMスペクトルへの影響

下水処理場の放流水とその上下流のモニタリング結果を表1に示す。下水処理水はFフルボ酸に対するFトリプトファンが河川水に比べて強く(Fトリプトファン/Fフルボ酸=3.5)、FIも高かった。その影響が河川水のスペクトルに反映されることが、上下流でのそれぞれピーク強度の上昇(Fトリプトファン/Fフルボ酸は上流で0.7、下流で1.8)から確認できた。

表1 下水処理放流水の蛍光特性と河川影響

	Fフルボ酸	Fチロシン	Fトリプトファン	FI
下水放流水	0.97±0.27	0.87±0.61	3.44±4.45	1.95±0.09
放流口上流	0.72±0.16	0.33±0.12	0.53±0.15	1.67±0.05
放流口下流	0.78±0.17	0.53±0.35	1.45±1.58	1.75±0.08

5. まとめ

本研究では、EEM法により有機物管理する手法の構築をめざし、河川水のEEMデータの蓄積と評価を行った。

その結果、河川水の蛍光特性が地域間、季節間で大きく変動することが確認された。生活排水由来の負荷による水質悪化はスペクトルに強く反映され(Fフルボ酸/DOCおよびFチロシン/DOCの変動)、流入の監視に有用であることが確認された。また、適切なピークの選択(Fチロシンの利用)によりEEM法によるBOD推測が改善されることが分かった。

参考文献

- 1) 眞家永光：近年の腐植物質分析法の展開 1. 三次元蛍光分析, 日本土壌肥科学雑誌, No.4, Vol.80, pp.419-426, 2009.
- 2) 池田和弘, 高橋基之, 柿本貴志, 見島伊織, 渡邊圭司：三次元励起蛍光スペクトル法による河川水質モニタリング, 第48回日本水環境学会年会講演集, pp.14, 2014.
- 3) Shimizu, Y. & Liljestrand, H.M.: Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons onto Natural Solids: Determination by Fluorescence Quenching Method, *Water Science & Technology*, Vol.23, No.1-3, pp.427-436, 1991.
- 4) 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リゼーション, 環境工学研究論文集, Vol.36, pp.209-215, 1999.
- 5) 高橋基之, 海賀信好, 須藤隆一：河川水中フルボ酸様有機物の蛍光励起スペクトル解析と評価, 水環境学会誌, Vol.26, pp.153-158, 2003.
- 6) Hur, J. & Cho, J.: Prediction of BOD, COD, and Total Nitrogen Concentrations in a Typical Urban River Using a Fluorescence Excitation-Emission Matrix with PARAFAC and UV Absorption Indices, *Sensors*, Vol.12, pp.972-986, 2012.