

励起・蛍光光度法を用いた水中溶存有機物の特性解析

(株) 大広エンジニアリング 正会員 ○中島 俊之
 広島大学工学部 正会員 福島 武彦
 広島大学工学部 正会員 尾崎 則篤
 国立環境研究所 正会員 今井 章雄

1. 目的

本研究では、河川、海、処理場等様々な水環境下の DOM (Dissolved Organic Matter : 溶存有機物) を対象とし、その複雑な構造を有する有機物の特性を把握するため、測定が簡易で高感度である蛍光測定を行った。すなわち、サンプル水中の DOM の蛍光強度を測定し、EEMs(励起・蛍光マトリクス Excitation-Emission Matrix Spectroscopy)を作成した。それより、EEMs のピークの位置と強度、及び DOM の化学的性質を比較し、サンプル中に溶解している DOM の特性を調べた。また、EEMs の測定によって DOM の特性や起源、動態が推測できるかどうか検討した。

2. 方法

様々な河川、海、埋立処分場、下水処理場等から水サンプルを採取し、その DOM の EEMs を作成した。また、EEMs を解析するために、塩分濃度、pH を測定した。また、比較項目として DOC(Dissolved Organic Carbon: 溶存有機炭素量)、260nmUV 吸光度を測定し、DOM の化学特性を検討した。さらに、DOM を（疎水性酸）と（親水性+疎水性塩基）の二成分に分画し、それぞれについても以上と同様の実験を実施した。ここでは、DOC1：原サンプル、DOC3：疎水性酸画分、DOC4：親水性+疎水性塩基画分、DOC2：DOC1-(DOC3+DOC4)とする。

3. 実験結果と考察

3-1. ピーク位置

本研究で測定に用いたサンプルには 7 つの特徴的なピークが確認された。各ピークの持つ特性はそれぞれ違い、Peak1, 2, 4 は生活雑排水などの由来のタンパク質、Peak3, 6 は土壤由来のフミン酸、Peak5 は海洋性フミン酸、Peak7 は下水処理等によるピークであると考えられる（表-1、図-1）。

3-2. 影響因子 (pH, イオン強度)

親水性-疎水性分画の際、サンプルの pH、および EC (電気伝導度) が変化するので、それぞれの蛍光強度に与える影響を見るために調整実験を行った。その結果、pH を変化させることで、蛍光強度が受けた影響はピークによって様々であったので、サンプルは pH を調整した後、蛍光強度を測定し、比較に用いた。また、イオン強度は NaCl を添加し、EC 調整をしながら、順次蛍光強度を測定した結果、 $445\mu\text{S}/\text{cm} \sim 1\text{mS}/\text{cm}$ の間で蛍光強度は各ピークそれぞれ 10~30% 上昇した。よって、イオン強度が分画の際、大きく変化する海水サンプルの DOC3 画分にはイオ

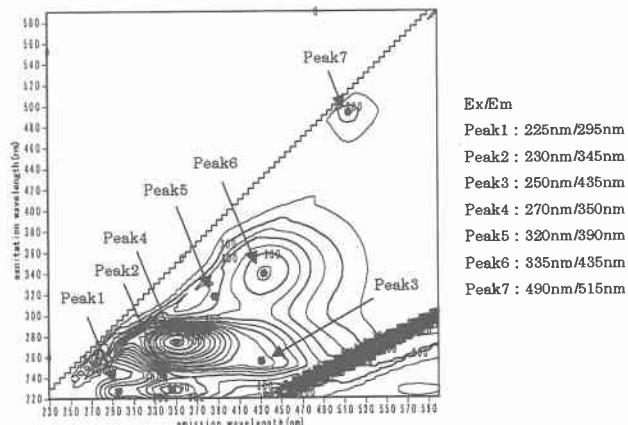


図-1 主要ピーク位置：(S 下水処理場晴天時流入水)

表-1 ピークの由来物質とその位置

ピークNo	ピーク位置 : Ex/Eem(nm)	由来物質
1	225/295	タンパク質
2	230/345	タンパク質
3	250/435	フミン酸
4	270/350	タンパク質
5	320/390	海洋性フミン酸
6	335/435	フミン酸
7	495/515	下水処理、し尿

ン強度の調整を行った後、蛍光強度を測定した。

3-3. 蛍光強度/DOC濃度比(図-2)

すべてのサンプルでPeak3が最大値を示した。河川では太田川、八幡川上流で、Peak1, 3, 6のような土壌由来系のピークのみが確認され、太田川で $2.1\text{QSU}/\text{mgC l}^{-1}$ であった。下流では生活雑排水などによる影響で、Peak2, 4のようなタンパク質系のピークも確認された。また、黒瀬川、瀬野川では全てのピークが確認された。黒瀬川st.3のPeak3で、 $3.7\text{QSU}/\text{mgC l}^{-1}$ であった。海水サンプルはPeak7以外のピークを全て持ち、広島湾中央部表層サンプルのPeak3で $0.8\text{QSU}/\text{mgC l}^{-1}$ であった。

また、瀬野川河口域では海水との混合によって各ピークが様々な変化を示した。K2埋立処分場浸出水サンプルは、Peak5, 6が 3.3 , $2.4\text{QSU}/\text{mgC l}^{-1}$ と非常に大きな値であり、自然水サンプルとは全く違った蛍光特性を示した。また、下水処理場からの処理水は、流入水に比べ、蛍光強度/DOC濃度がPeak7で7倍近くに増加し、 $1.6\text{QSU}/\text{mgC l}^{-1}$ であった。また、そのほかのピークも処理前に比べ、処理後の方が蛍光強度/DOC濃度が大きかった。

3-4. DOC分画

河川水サンプルで、Peak4はDOC4のみで確認され、Peak7はDOC3のみで確認された。蛍光強度/DOC濃度比を比較したところ、海水サンプルでは全てのピークでDOC3がDOC4を上回り、処分場サンプルではDOC4がDOC3を上回った。

3-5. UV吸光度と蛍光強度の関係性

黒瀬川、八幡川では、蛍光強度:DOC濃度とUV吸光度:DOC濃度はピークにより相反する傾向にあった。しかし、瀬野川、太田川では蛍光強度:DOC濃度とUV吸光度:DOC濃度は同じような挙動を示した。

下水処理によりPeak2, 4の蛍光強度は減少したが、Peak3, 6は減少しなかった。また、DOC濃度は減少した。

4.結論

- 1) 水域により蛍光強度/DOC濃度は大きく異なり、サンプルのDOM特性が確認できた。
- 2) 対象サンプル全てでPeak3が確認された。これは、自然森林系河川の太田川でも同様であり、土壌由来DOMによるのピークではないかと考えられる。
- 3) Peak7は下水処理特有で下水処理によって、その由来物質が変質しているのではないかと考えられる。
また、分画した結果Peak7は疎水性酸の物質であることが確認できた。
- 4) 瀬野川河口域での海水との混合によって、蛍光ピークは由来物質によって様々な変化を示した。
- 5) 下水処理前後の蛍光強度、DOC濃度の変化よりPeak2, 4は生物易分解性、Peak3, 6は生物難分解性物質を由来物質としていることがわかった。

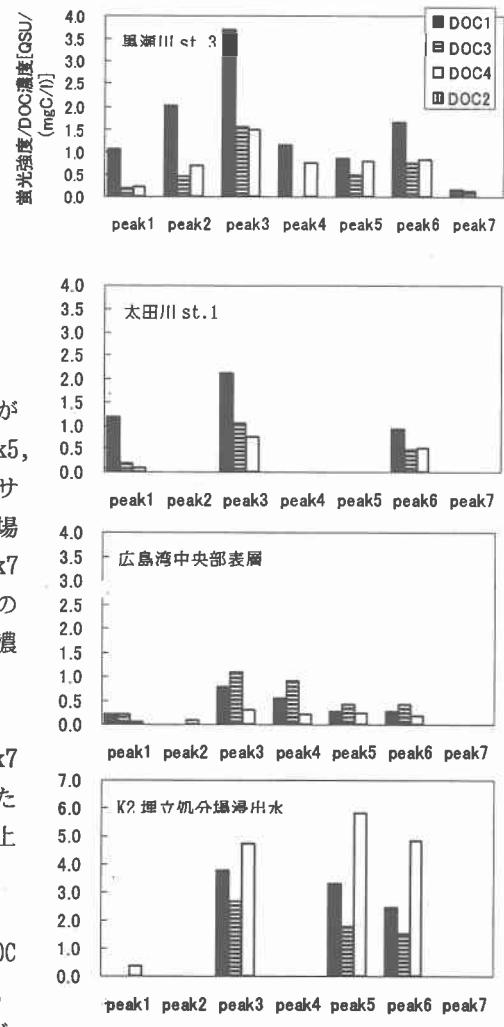


図-2 蛍光強度/DOC濃度