

三次元蛍光スペクトルの水質指標としての検討

長沼 健* 杉浦 孜* 平木敬三**

*理科教育講座 (化学)

**近畿大学理工学部

Three-Dimensional Fluorescence Spectroscopy for Water Pollution Indicator

Takeshi NAGANUMA*, Tsutomu SUGIURA* and Keizo HIRAKI**

*Department of Science (Chemistry), Aichi University of Education, Kariya, Aichi 448-8542 Japan

**Faculty of Science & Technology, Kinki University, Higashiosaka, Osaka 577-0818, Japan

1 はじめに

水質指標の一つとして試水中の蛍光性物質のスペクトルを検討している。この考え方は平木ら¹⁾が河川について考察している。今回、河川水、地下水など様々な自然水について蛍光測定を行ったところ、ほとんどの水に発蛍光性物質が入っていることが確認された。自然水中に存在するこれらの物質には、自然界の腐植物質を由来とするフミン酸がある。しかし、蛍光測定の結果、人間活動に伴って生じたと思われるものが混入していると推測される。本稿では、濃尾平野地下水についての地域別および経年の試料の蛍光を測定し、その特徴を調査した。

2 装置および試薬

2-1 装置

蛍光強度測定は、日立製F4500型蛍光分光光度計を用い、三次元スペクトルも同機に標準装備されている。吸光度測定は、日本分光製UV340型分光光度計を用いた。

2-2 試薬

フミン酸については、Aldrich製を、リグニンスルホン酸ナトリウムはフルボ酸の代わりにスペクトル測定に用いた。その他フェノールについてはナカライ製試薬特級を使用した。

3 自然水における蛍光スペクトルの特徴

自然水の特徴的な三次元蛍光スペクトルを図1に示した。自然水には3つのピークがあり、例に出した河川では3つ、水道水では1つ検出されている。これらの測定の結果から、自然水中の発蛍光性物質は、励起230nm/蛍光300nm, 230/350nm, 320/430nmの3つ

の波長におおよそ分類できる。

これらの短波長領域に見られるピークに近いものとして、化学物質のスペクトルを対象のために図2に示した。図中のfは、等高線間隔の強度を表わしている。

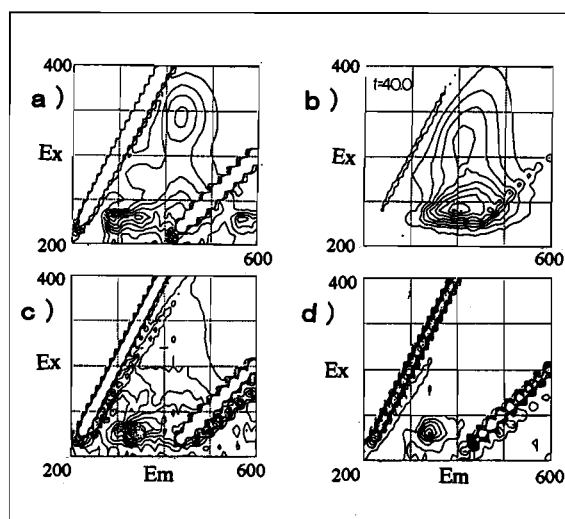


図1 自然水の三次元蛍光スペクトル

a) 河川水 (日長川) $f = 30$, b) 地下水 (立田村G3) $f = 40$, c) 海水 (名古屋港) $f = 3$, d) 水道水 $f = 10$

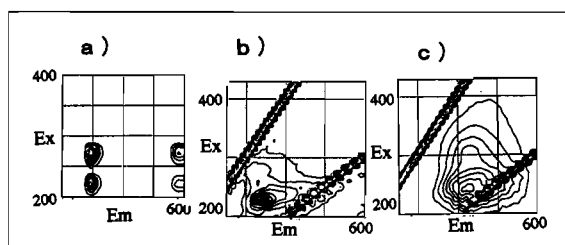


図2 有機化合物の三次元蛍光スペクトル

a) フェノール $f = 30$, b) リグニンスルホン酸 $f = 15$, c) フミン酸 $f = 20$

有機物の場合、蛍光性を示す要因として、 π 結合を持つ5～6員環の構造が必要である。最も代表的なものにはベンゼン環である。図2では、フェノール、リグニンスルホン酸ナトリウム、フミン酸とベンゼン環の数は多くなり、それとともに蛍光極大波長は長波長にシフトする。このことは自然水の蛍光スペクトルを見るひとつの視点である。

図1と比較してみると、リグニンスルホン酸ナトリウムと類似のフルボ酸およびフミン酸の蛍光ピークと近いピークを有しており、これらが自然水に含まれていることがわかる。

4 濃尾平野の地下水の蛍光スペクトル

濃尾平野地下水については、地盤沈下測定のための試料採取井戸から汲み上げたもので、毎年継続的に採取されたものである。また、地下水はG1と呼ばれる第1帯水層（深さ50m）、G2の第2帯水層（深さ120m）、G3の第3帯水層（深さ200m）から構成されている。

地下水の発蛍光性物質の特徴では、図3に一般的な試料について例示したが、励起光230nmと320nmにおける蛍光スペクトル（発光側スペクトル）を求めると、

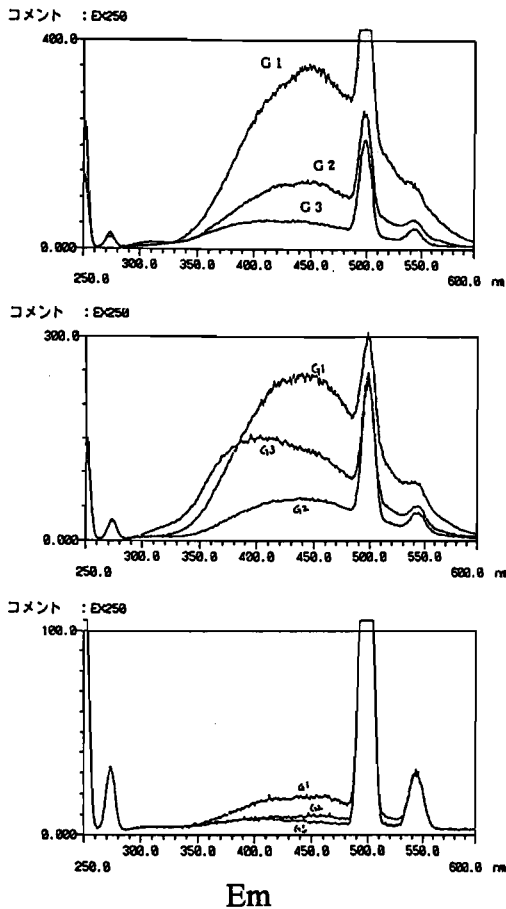


図3 地下水の励起光を変化させた蛍光スペクトル（基目寺町試料）

300nm 付近の発光は230nm 励起でのみ観測される。250・320nm 励起では410nm 付近のみが検出される。ただし、試水によって若干のずれはみられる。

1983年（昭和58年）と1992年（平成4年）の濃尾平野地下水の蛍光強度を比較したものが図4である。図では320/430nm のフミン質と思われる波長の結果を示したが、10年の間ほとんど変わっていないことがわかる。このことは自然界に由来するこの波長の物質の流入は一定に近いと思われる。

濃尾平野中心部に大きな測定値がかたまっているが、この原因を地下水の主成分と比較してみることにする。図5に硫酸イオン濃度の分布を示した。

硫酸イオン量は、G1層、G2層ともに内陸部に大きく片寄っている。

また、塩化物イオンは海水からの浸出により、徐々に内陸部への濃度勾配がみられ、海側からの流入となる。

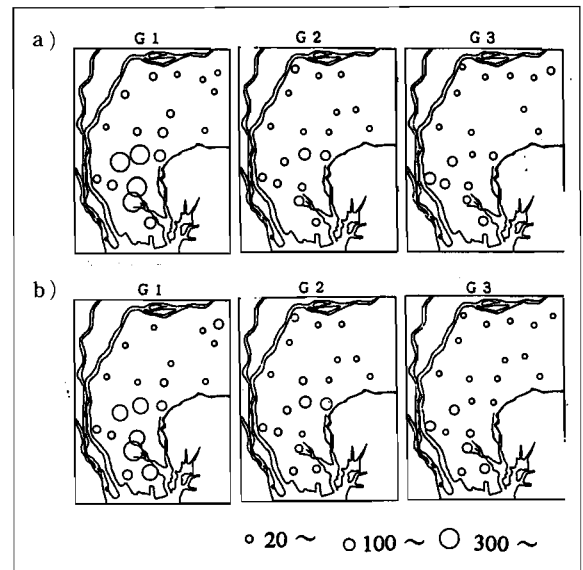


図4 蛍光物質分布年代変化
a) 1983年地下水 b) 1992年地下水
励起320nm/蛍光430nm

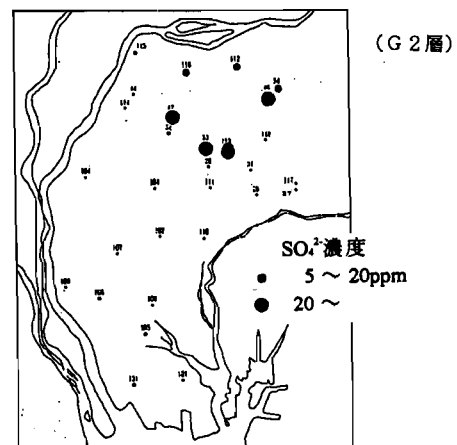


図5 硫酸イオン濃度分布

陽イオンでは、Na⁺を全カチオン量 (Na, K, Ca, Mg) との比でとった分布図であらわしたものを図6に示した。上記の結果もふまえ、地下水の流れは土壤中でのイオン交換速度も考慮し、矢印のように内陸からの流れと海水の侵入により中心部に溜まることが確認されている²⁾。この傾向は図4のフミン酸量の分布と一致している。

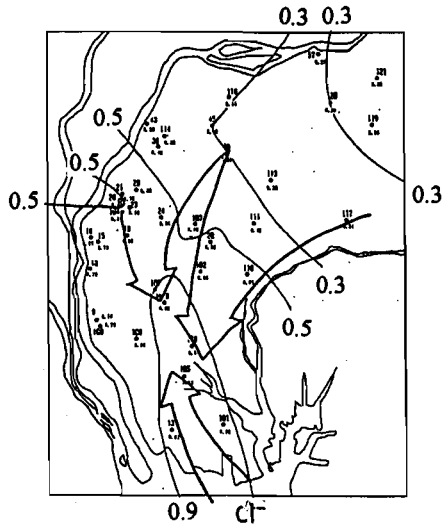


図6 Na⁺の流入経路 (G1層)
数値は Na⁺/Σcation

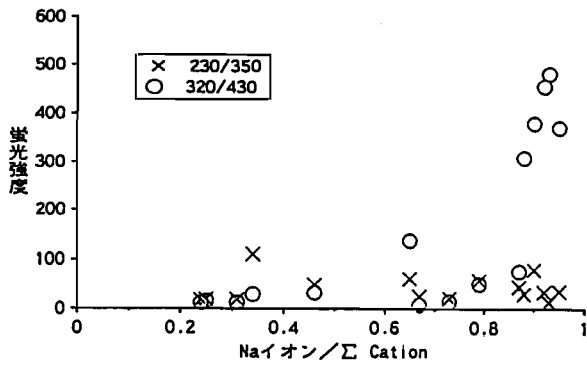


図7 フミン酸と Na イオン濃度の関係

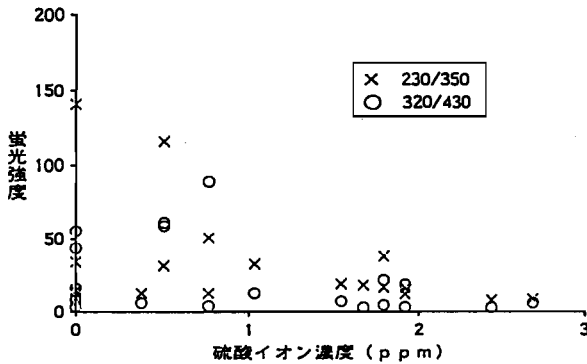


図8 フミン酸と硫酸イオン濃度の関係

フミン質成分と主成分との関係をナトリウムおよび表わしたものが図7で Na⁺とは320/430nm 成分が指数関数的な関係を示している。図8の SO₄²⁻は230/350nm 成分が反比例な関係を示している。これらはすべての試料でみられたわけではないが、水の滞留時間との関係を示唆していると考えられる。

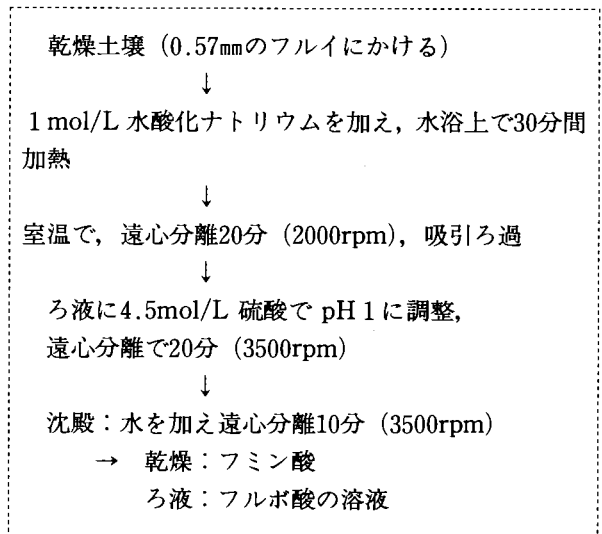
5 フミン質の性質

様々な土からフミン酸やフルボ酸を抽出し、これらの三次元蛍光スペクトルを検討すると、土壌によってスペクトルが異なることがわかる。フミン酸は320/430nm と440/510nm にピークを持っている。前者の方が大きい蛍光をもつ場合はフルボ酸的要素の強い物質と仮定してみた。

これらのフルボ酸的要素の強い物質とフミン酸的要素の強い物質の違いを腐植化の度合いとカルボキシル基含量で比較してみた。

5-1 フミン酸の抽出

土からのフミン質の抽出については、下記の方法によった。



5-2 腐植化度

腐植化の度合いは、熊田³⁾が吸光度比(600と400nm)から色調係数で表したものであるが、本稿では Schef-

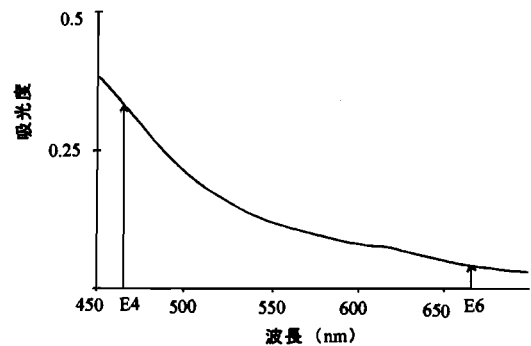


図9 フミン酸の吸収スペクトル

ferら⁴⁾によって示された度合い(465と665nmの比)を採用した。この腐植化の度合い指標をE4/E6と表現する。465nmは浅色性,665nmは深色性を示している。

5-3 カルボキシル基含量

乾燥フミン酸0.2~0.3gをふた付きの100ml容のガラス瓶に入れ,0.5mol/L酢酸カルシウム50mlを加える。ときどき振り混ぜながら4昼夜室温に放置する(同時に酢酸カルシウムだけのコントロールを用意)。上記時間後,No5Cのろ紙でろ過する。ろ液から測定用の液量15mlをとり,フェノールフタレインを指示薬として0.02mol/L水酸化ナトリウム溶液で滴定する(コントロールでブランク値を求める)。0.02mol/L水酸化ナトリウム溶液1mlは,カルシウムの0.02meq(ミリ当量)に相当する。

腐植酸1g相当量と結合するカルシウム=
(滴定値)×0.02/使用試料量(g)。

5-4 フミン酸の性質

本研究で求めた腐葉土,林,田から抽出したフミン酸の各結果をまとめたものが表1である。

表1 フミン酸の性質

	蛍光強度	E4/E6	カルボキシル基含量
腐葉土	470/530nm 18.3	7.33	5.39(meq/g)
林	470/530nm 23.1	7.95	4.67
田	480/540nm 143.6	8.59	4.48

表より,田の土のように長波長側の蛍光強度が大きいものほどE4/E6の値が大きくなることがわかる。

しかし,この結果は腐植度の考えと一致しているとは言いがたい。その理由は,2つの波長の蛍光強度比より推察される。フルボ酸的な要素をもつ林や腐葉土は,短波長での吸収エネルギーが大きく,見かけ上E4/E6が大きくなってしまったことに起因する。

また,フミン酸のカルボキシル基含量は,フルボ酸と比べるとはるかに小さいことから,最もカルボキシル基含量の少ない田の土にはフミン酸的要素が,カルボキシル基含量の多い腐葉土にはフルボ酸的要素が多く含まれていることになる。

6 フミン酸,フルボ酸の地球化学的挙動

瀬戸市矢田川の上流,中流,下流の三次元蛍光スペクトルを図10に示した。これらをまとめたものが図11である。フルボ酸と思われるEX340/Em430nm(P1)近辺の蛍光強度が下流に向かって徐々に大きくなった。また,同様に230/300nm(P2)近辺のピークも大きくなり,リン酸濃度も増えてくる。後者については,界面活性剤やフェノールなどのベンゼン環を持った分子量の小さいものと考えられる。

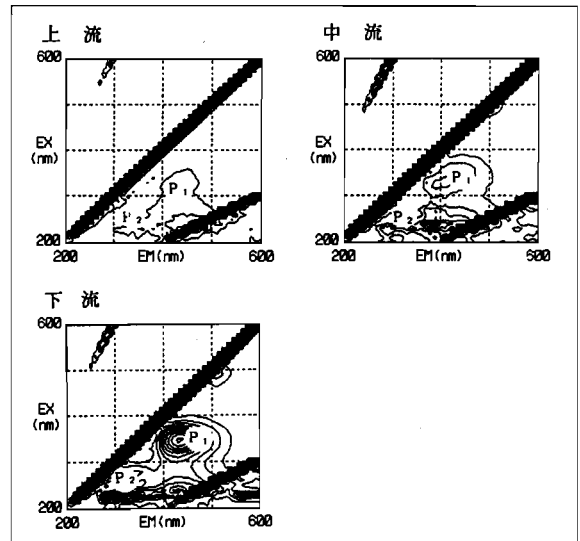


図10 矢田川の蛍光スペクトル

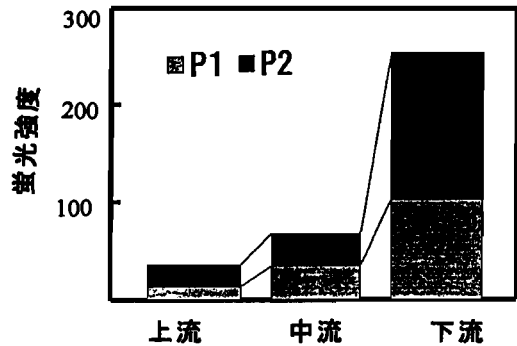


図11 流域による蛍光物質の変化

したがって,河川水中の腐植物質は,フルボ酸が主であると結論づけられる。腐植物質が土壌に多くある上流では河川水中に検出されず,リン酸が多くなる,すなわち汚れてくる中流付近で検出されるようになる。この結果から,川の汚染物質がフルボ酸を溶出させるという仮説を考えた。

そこで,河川の富栄養化の代表的なものとしてリン酸を取り上げ,林の土とNaH₂PO₄溶液を振とうしたときの蛍光強度との関係を表2に示した。

時間がたつにつれて,リン酸は徐々に土へ吸着されていくことがわかる。また,時間とともに340/430nm近辺に見られるフルボ酸が溶け出していることがわかる。フェノール類と思われる260/310nmのピークは2時間後に現れるが,時間とともに減少していく。

表2 NaH₂PO₄を溶媒としたときの時間変化

	最 初	2時間後	6時間後	24時間後
Ex/Em 蛍光強度	蛍光なし	260/310 86.9	260/310 61.8	260/310 29.2
		320/430 28.1	350/440 22.8	340/430 149.2
リン酸吸 収率(%)	0	54.9	74.0	83.8
pH	5.11	4.81	4.69	4.38

川は絶えず流れているため、そこへ汚れが次々と土に吸着するが、実験室で行う振とう法ではこれと同じ状態を作りだせない。そのため、自然界と実験室とではフェノール類の蛍光強度の増減に差が生じたと考えられる。したがって、リン酸は土にかなり強く吸着し、フルボ酸が溶出すると推定される。

フミン物質に基づく自然水の蛍光スペクトルは、本

来のその物質を示すだけでなく、物質動態にも関わる指標として有望であることがわかった。

本研究の遂行にあたり、研究に協力いただいた村田道昭、勝寄聖恵、木戸（大浦）智美の各氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 長尾誠也, 鈴木康弘, 平木敬三: 分析化学, 46, 335(1997)
- 2) 杉浦孜他: 濃尾平野の地盤沈下の状況(1981) 東海三県地盤沈下調査会
- 3) 熊田恭一: 土壌の有機化学(1977) 東京大学出版会
- 4) Scheffer et al.: Soil Organic Matter, (1978) Elsevier Sci. Co.
- 5) 筒井 潔: 土の化学, p92 (1989) 学会出版センター
(平成12年9月11日受理)