

水環境中の溶存有機物の光学的特性を用いた質のモニタリング
Monitoring of the quality of dissolved organic matter in aquatic ecosystems
by using the optical properties

眞家 永光
MAIE, Nagamitsu

はじめに

良質な水資源の確保は人類の豊かな生活を持続的に支える上で不可欠であり、水質の保全・改善は水資源の有効利用のために重要な課題である。溶存有機物 (DOM) は、水中におけるさまざまな生物地球化学的過程に影響を及ぼす。たとえば、DOM が持つイオン交換能やキレート能により微量元素の溶解度は増加する。両親媒性により多環芳香族炭化水素や農薬などの疎水性の高い化合物の溶解性が増加する。また、光吸収能により水中の透過光量は減少し、光合成細菌や海藻などの一次生産が減少する。一方、微生物のエネルギー源となることにより微生物ループが活性化する。ところで、このような DOM の機能や反応性はその質や起源に依存するため、DOM の水環境中での働きや、起源、動態を正しく理解するためにはその質を明らかにする必要がある。そこで今回は、光学的特性を用いた DOM の質の簡便なモニタリング手法を紹介する。

DOM の紫外可視吸光特性

DOM に含まれる成分のうち、紫外-可視領域の光を吸収する成分は chromophoric DOM (CDOM) とよばれ、水環境中の一次生産力に大きく影響を及ぼす。水中の CDOM 含量は、紫外線可視吸光スペクトル (UV-Vis スペクトル) を用いることにより簡易に調べることができる。CDOM の UV-Vis スペクトルは、CDOM が様々な成分の混合物であり、また、CDOM の主要な構成要素である腐植成分の電子伝達系が発達しているため、通常、特定のピークを示さず、短波長になるに従って指数関数的に単調に増加する。したがって、y 軸を対数表記した場合には切片と傾きをもって特徴づけられる一次関数になる (Fig. 1.)。切片には通常、光路長 1m、DOC 濃度 1mg/L あたりの 254nm における吸光度が用いられ、これは SUVA (もしくは $SUVA_{254}$; Specific UV Absorption) と呼ばれる。SUVA は以下の式で求められる。

$$SUVA = 254\text{nm の吸光度} \times 100(\text{cm}) / \text{用いたセルの光路長}(\text{cm}) / \text{水試料の DOC 含量}(\text{mg/L})$$

また、傾き (S 値; Slope value) は、以下の式で求められる。

$$S = (\log A_s - \log A_r) / (s - r)$$

A_s , A_r はそれぞれ任意の波長 s nm, r nm における吸光度

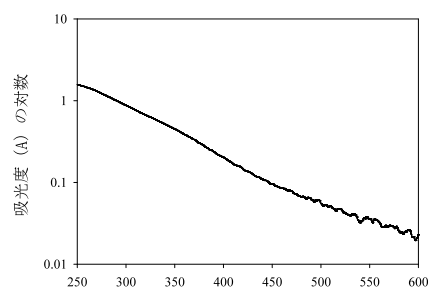


Fig. 1. 水環境中の DOM の紫外可視吸収スペクトルの一例
An example of UV-visible spectrum of dissolved organic matter in aquatic ecosystem.

SUVA 値は DOM 中に含まれる芳香族化合物の相対的割合の、また、S 値は CDOM の電子伝達系の発達の程度の指標として用いられる。ただし、水試料に多量の鉄や硝酸が含まれている場合には SUVA 値は増加する。また、タンパク質も SUVA 値に寄与するため、腐植成分含量の指標として SUVA を用いるときには注意を要する。

DOM の蛍光特性

近年よく用いられるようになってきた手法で、単励起波長を用いた蛍光スペクトルや三次元蛍光スペクトル (EEM) がある。蛍光スペクトルは、UV-Vis スペクトルと異なりいくつかのピークを示すため、DOM の起源や組成、続成作用に関する情報をより多く得ることができるという利点がある。単波長測定でよく用いられる指標として、蛍光インデックス (励起波長 370nm における蛍光波長 470nm と 520nm の蛍光強度比) があり、この値は、微生物由来の DOM では 1.7-1.8 に近い値を、土壌有機物由来の DOM では 1.1-1.3 に近い値を示す。

EEM には通常、Fig. 2 にみられるような 4 つのピークが現れ、それらのピーク強度や相対強度比を用いた DOM の起源や質に関する論議が行われている。しかしながら、EEM は様々なピークが重なり合っていることが多く、単純なピークピッキングでは EEM の情報を十分に活用することが難しい。最近、PARAFAC モデルを用いた統計解析による EEM のピーク成分分離に関する方法が発表され、蛍光成分に関するより詳細な研究が進みつつある。

EEM 測定の際には、通常、励起波長の増分は 5nm、蛍光波長の増分は 2nm、スリット幅は励起波長、蛍光波長とも 5nm に設定する。また、以下の 3 項目に関する補正を行う。(1) 励起波長の変化に伴う励起光出力の変化を打ち消すために、EEM は各波長における蛍光と励起光の強度比により表す。(2) 装置間の比較を可能とするために、モノクロメーターや光路特性等、装置に特有なパラメーターを補正する。(3) DOM による蛍光の再吸収 (インナーフィルター効果) を以下の式により補正する。

$$Em_{cor} = Em_{obs} \times 10^{0.5 \times (A_{ex} + A_{em})}$$

Em_{cor} : 補正後の蛍光強度、 Em_{obs} : 測定された蛍光強度
 A_{ex} : 励起波長における試料の吸光度、 A_{em} : 蛍光波長における試料の吸光度

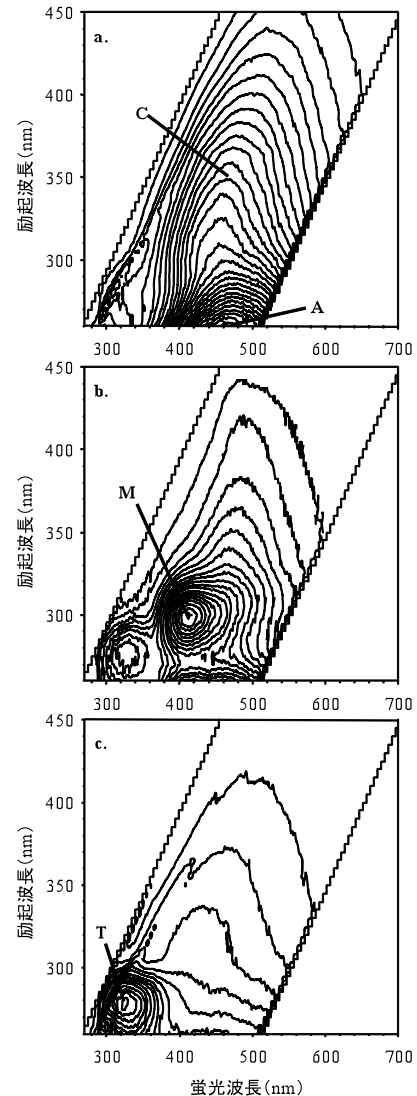


Fig. 2. 異なる起源に由来する DOM の三次元蛍光スペクトルの例 a. 腐植を多く含む水; b. 微生物活性の高い水; c. 腐植の流入が少ない水

Examples of EEM of DOM derived from different origin. a. Waters rich in humic substances; b. Waters with high microbial activity; c. Waters with little input from allochthonous source.