

溶存有機物の紫外部吸光度 : DOC (溶存有機炭素) 比 による環境水の水質評価

松本 明人, 柴田 将吾
信州大学工学部

Water Quality Evaluation of Environmental Water with UV Absorbance : DOC Ratio

A. Matsumoto and S. Shibata

Faculty of Engineering, Shinshu University

キーワード : 紫外部吸光度, 溶存有機炭素, 外来性, 内部生産由来

Keywords: UV Absorbance, Dissolved Organic Carbon, Allochthonous, Autochthonous

1. はじめに

わが国の公共用水域における水質汚濁に係る環境基準のうち, 生活環境に関わる項目として有機物指標がある. 有機物指標は水域ごとに設定されており, 河川では生物化学的酸素要求量, そして湖沼や海域では過マンガン酸カリウムによる化学的酸素要求量が用いられている. 一方, 河川, 湖沼, そして海域を総合管理しようという観点から, すべての水域で同一の指標を用いることが望ましいとする意見もある¹⁾. このような状況の下, 新たな有機物濃度の指標として全有機炭素 (以下, TOC と略記) が着目されている. TOC は水中に存在する有機物の炭素を $\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ であらわすものであり, 有機物量を直接的に求める点から量的指標として優れている. さらに水中の被酸化性物質が酸化されるときに消費される酸素量を指標値としないため, 有機物以外の被酸化物質である二価鉄や亜硝酸イオン等の影響をうけないという利点を有する. なお水道の水質基準項目では平成 15 年 5 月から過マンガン酸カリウム消費量に代えて, TOC が使用されている.

ところで水質管理の面では水中に存在する有機物の起源を知ることも重要である^{2), 3)}. 水中の溶存有機物はたんぱく質や炭水化物が主成分になる場合や腐植物質が主成分になる場合があり, 複雑である. そのような中, フミン質のコンポーネントと考えられるフェノール化合物, 安息香酸, 多環芳香族化合物の極大紫外部吸収波長や硝酸イオンや臭素イオン等の影響を考慮しながら, 波長 260 nm 付近の紫外部吸光度を測定し, 溶存有機炭素 (以下, DOC と略記)

当たりの紫外部吸光度を求めることで土壌起源の外来性腐植物質と内部生産由来の有機物の比を求め, 環境水中の有機物の起源を求める試みがおこなわれている²⁾⁻⁵⁾.

本研究では長野市を中心に長野県北信地区のいくつかの河川と貯水池から採取した試料水について紫外部吸光度と DOC を求め, 水質評価を試みた.

2. 方法

2.1 試料の採取

試料の採取時期は 12 月下旬から 1 月中旬であり, 採取場所は河川 5 ヶ所 (うち 1 ヶ所は酸性河川) および農業用貯水池 1 ヶ所である. 以下に採取場所の詳細を示す.

1. 犀川流水部 (長野市 写真 1)

採取場所は長野赤十字病院裏にある犀川第二緑地に接する犀川左岸であり, 丹波島橋のおよそ 600 m 下流に位置する. 採取日は 2017 年 12 月 22 日である.

2. 犀川ワンド (長野市 写真 2)

1. で述べた犀川流水部採取地点のやや上流, 丹波島橋のおよそ 250 m 下流にワンドが形成されており, 採取場所とした. 犀川左岸側に位置する. 採取日は犀川流水部と同じ 2017 年 12 月 22 日である.

3. 千曲川流水部 (長野市 写真 3)

採取場所は落合橋直下の千曲川左岸である. 採取地点の約 1 km 下流で犀川と合流しており, また上流約 2 km に千曲川流域下水道上流処理

区終末処理場の放流水が流れ込む。採取日は2018年1月16日である。

4. 裾花川流水部（長野市 写真4）

採取場所は裾花あやとり橋下流およそ50mに位置する裾花川左岸であり、その約600m下流で犀川と合流する。1および2で述べた犀川の試料採取場所と近接しており、採取日も同じ2017年12月22日である。

5. 百々川流水部（須坂市 写真5）

採取場所は百々川橋下流およそ100m、百々川緑地上端部の百々川右岸である。百々川は長野盆地東部を流れる酸性河川であり、四阿山から流れ出す長さ19kmの一級河川である。上流には米子鉱山（現在、閉山）がある。採取日は2018年1月7日である。

6. 浜津ヶ池（中野市 写真6）

浜津ヶ池は北信濃ふるさとの森文化公園に

隣接する有効貯水量57000m³の農業用ため池である。釣りが可能であり、採水は釣り用の足場から実施した。採水日は2018年1月16日で、当日水面の一部は凍結していた。

2.2 分析方法

環境水中のDOCは非常に低濃度（およそ1mgC・L⁻¹程度）であるため、フィルター類からのDOC溶出に注意する必要がある⁶⁾。そのため試料水をろ過する場合、450℃で3時間空焼き処理したWhatman GF/F グラスファイバーろ紙（公称孔径0.7μm）を、あらかじめ煮沸・洗浄したスウィネクス25mmフィルターホルダーに装着し、おこなった。そしてろ過した試料水は全有機炭素計（島津製作所 TOC-V_{CPN}、酸化方式：680℃燃焼触媒酸化方式）で測定した。なおDOC測定は無機態炭素が多い試料にも対応できる酸化通気処理法（試料注入量50μL、通気時間



写真1. 犀川流水部（長野市）



写真2. 犀川ワンド（長野市）



写真3. 千曲川流水部（長野市）



写真4. 裾花川流水部（長野市）



写真5. 百々川流水部（須坂市）



写真6. 浜津ヶ池（中野市）

4.0 min, 塩酸添加率 1.5 %)でおこなった。さらに DOC 測定に用いるブランク試料および希釈水, そして 2 mol 塩酸の調整には超純水 (和光純薬工業) を使用した。

ろ過試料水は光路長 10 mm の石英セルにより紫外外部吸光度計 (島津製作所 UV-1200 測光方式: モニターダブルビーム) で吸光度も測定した。測定波長に 260 nm を使用する例^{2), 3)}も多いが, 本研究では Weishaar らの研究⁵⁾を参考に測定波長 254 nm で吸光度 (以下, UV254 と略記) を測定した。

3. 結果と考察

測定された DOC および UV254, それらから求められた UV254 : DOC 比を表 1 に示す。

まず犀川流水部の DOC は $0.49 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$, UV254 : DOC 比は $24.5 \text{ mABS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{L}$ であり, ワンドでは DOC が $0.63 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$, UV254 : DOC 比が $34.8 \text{ mABS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{L}$ であった。ワンドでの値が流水部に比べ, いずれも若干, 高くなっていたが, これはワンド内に木の葉や枝が堆積しやすく, それらから生成された腐植成分の影響と思われる。

千曲川流水部では DOC が $0.88 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$, UV254 : DOC 比は $21.5 \text{ mABS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{L}$ であった。DOC は犀川流水部より若干高いが, UV254 : DOC 比はほぼ同じであった。

これらに対し, 犀川の支流である裾花川流水部では DOC が $0.95 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$, UV254 : DOC 比は $31.7 \text{ mABS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{L}$ であった。DOC は犀川流水部に比べ, 若干高く, 千曲川流水部とほぼ同程度であった。それに対し UV254 : DOC 比は犀川や千曲川流水部より高い値であった。UV254 : DOC 比に関しては福島らの研究で森林流出水の UV260 : DOC 比は $30 \text{ mABS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{L}$ 程度という報告²⁾があり,

裾花川の値とほぼ一致している。裾花川流域の状況を考えるとその DOC には森林土壌由来の外來性腐植成分が多く含まれているためと考えられる。

一方, UV254 : DOC 比が犀川, 千曲川より高い理由であるが, 犀川には上流に松本市が, そして千曲川には上田市, 佐久市といった比較的人口が多い都市が存在し, それぞれの都市にある公共下水道や流域下水道の処理場から大量の放流水が排出されている。下水処理水の UV260 : DOC 比は $17 \text{ mABS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{L}$ と低くなるのが知られており²⁾, その影響を受け, 犀川や千曲川での値が低くなったと考えられる。それに対し裾花川では特定環境保全下水道の下水処理場が 3 ヶ所, そのほかは農業集落排水事業の処理施設や浄化槽などであり, それらの規模は小さい⁷⁾。そのため, 生活排水処理水の影響が小さく, UV254 : DOC 比は高かったと考えられる。

酸性河川である百々川では DOC が $0.18 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ と極端に低く, UV254 : DOC 比は $38.4 \text{ mABS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{L}$ と高い値を示した。百々川は酸性河川であり, 従来から魚類の生息が確認されていない⁸⁾。そのため, 百々川では河川中での内部生産が極端に小さく, DOC 成分は大部分が森林等の土壌由来の腐植成分であることが推察される。そしてその水質は低 DOC で, 高 UV254 : DOC 比となったと考えられる。

最後に農業用貯水池である浜津ヶ池について述べる。DOC が $3.90 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$ と非常に高く, UV254 : DOC 比は $17.2 \text{ mABS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{L}$ と最も低い値であった。これらは植物プランクトンから分泌・放出された光合成産物, 魚からの排泄物等の内部生産が活発であることを示しており, 農業用貯水池であるとともに, 釣り場としても利用される浜津ヶ池の特性がよく表れている。

表 1. DOC, UV254 および UV254 : DOC 比

	DOC ($\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$)	UV254 ($\text{mABS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	UV254 : DOC比 ($\text{mABS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{L}$)
犀川 流水部	0.49	12.0	24.5
犀川 ワンド	0.63	22.0	34.8
千曲川 流水部	0.88	19.0	21.5
裾花川 流水部	0.95	30.0	31.7
百々川	0.18	7.0	38.4
浜津ヶ池	3.90	67.0	17.2

4. 結論

長野県北信地区のいくつかの河川と貯水池について、水質調査をおこなった結果、以下のような知見が得られた。

1. 流域に規模の大きな都市を有する河川では UV254 : DOC 比は低く、大きな都市を有さない河川では UV254 : DOC 比は高い値をとった。この理由として下水処理水の流入が原因と推察された。
2. 魚が生息できない酸性河川では UV254 : DOC 比は高く、農業用水用のため池といった内部生産が大きい水域の UV254 : DOC 比は低かった。

以上のように UV254 : DOC 比は計測が容易であるにも拘らず、水域の特性をうまく表現でき、水質評価指標として有効であることが分かった。

謝辞

研究に際し、長野県環境保全研究所 水・土壌環境部長 小澤秀明氏より貴重なアドバイスを頂いた。ここに記して謝意を表す。

【参考文献】

1. 福島武彦, 相崎守弘, 松重一夫, 今井章雄: 湖沼の有機物指標, 水環境学会誌, 1997, 20, 238-245.
2. 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 井上隆信, 小澤秀明: 湖水溶存有機物の紫外外部吸光度: DOC比の特性とそれの水質管理への利用, 水環境学会誌, 1997, 20, 397-403.
3. 今井章雄, 福島武彦, 松重一夫, 井上隆信, 石橋敏晶: 琵琶湖湖水および流入河川水中の溶存有機物の分画, 陸水学雑誌, 1998, 59, 53-68.
4. Zumstein, J. and Buffle, J. : Circulation of Pedogenic and Aquagenic Organic Matter in an Eutrophic Lake, Water Research, 1989, 23, 229-239.
5. Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R. and Mopper, K. : Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon, Environmental Science and Technology, 2003, 37, 4702-4708.
6. 小川浩史, 第10章 DOC/DON/DOP, 海洋観測ガイドライン 第三巻 採水分析(溶存態) 第3版, 日本海洋学会編, 2018, 3-4. http://kaiyo-gakkai.jp/jos/guide_line/jp/Vol3JP20180202.pdf (2018年2月時点)
7. 第5章 生活排水施設の現況, NAGANO「生活排水

データ集」2016, 2016, 34-45. <https://www.pref.nagano.lg.jp/seikatsuhaisui/infra/suido-denki/gesuido/shiryo.html> (2018年2月時点)

8. 伊藤吹夕, 野村隆臣, 加田平賢史, 北川幹也, 森脇洋: 旧硫黄鉱山による汚染が河川環境に与える影響—百々川水系の水質ならびに微生物の生息状況—, 生活衛生, 2010, 54, 321-329.

(原稿受付 2018. 3. 7)