

原著論文 [Original Paper]

溶存態蛍光性有機物分析を用いた水系内の河川区間分類の試み

佐竹環¹⁾・永島奈津子¹⁾・広谷博史^{1)*}

(2019年12月9日受付, 2020年1月27日受理)

An attempt to classify stream sections in a river system using dissolved fluorescent organic matter analysis

Tamaki Satake¹⁾, Natsuko Nagashima¹⁾ and Hiroshi Hirotani^{1)*}

摘 要

河川試料水中の溶存態蛍光性有機物を三次元励起蛍光スペクトル法で分析し, 得られたピークから試料水の特性を解析した. 奈良県の大和川水系の本川ならびに支川に設けた17カ所の調査地点で, 2017年4月から2018年3月にかけて4回の調査を行い, 試料を採取した. すべての試料から溶存態蛍光性有機物が検出された. 溶存態蛍光性有機物が示したピーク蛍光値は, 溶存性有機態炭素濃度と有意な相関が認められた. 各試料のピーク蛍光値のパターンから, 調査地点が設けられた河川区間の分類を試みた. ピーク蛍光値のパターンをもとに算出した各地点間のBray-Curtis距離より, 調査地点を設けた大和川水系は, 「支川群」, 「本川下流群」, 「処理水影響群」, 「高度汚濁群」に分類できた.

キーワード: 溶存態蛍光性有機物, 三次元励起蛍光スペクトル, 河川区間, Bray-Curtis距離

Abstract

An attempt was made to characterize stream stretches using three dimensional excitation emission matrix spectroscopy of dissolved fluorescent organic matters. Sampling was done four times from April 2017 to March 2018 at 17 stations located along main stream and tributaries of Yamato River in Nara Prefecture, Japan. Dissolved fluorescent organic matters were detected in all samples tested. The fluorescence intensities of each peaks in the three dimensional spectroscopy significantly correlated with dissolved organic matter concentration. The Bray-Curtis distances calculated from the fluorescence intensity values of each peak revealed that stream stretches of Yamato River in the studied area could be categorized into four groups, i.e. “tributaries”, “main stream lower reaches”, “treated water impacted”, and “heavily contaminated”.

Keywords: dissolved fluorescent organic matters, three dimensional excitation emission matrix spectroscopy, stream stretches, Bray-Curtis distance

¹⁾ 大阪教育大学教育学部 〒582-8582 大阪府柏原市旭ヶ丘 4-698-1 Department of Natural Sciences, Osaka Kyoiku University, 4-698-1 Asahigaoka, Kashiwara, Osaka, 582-8582, Japan

* 連絡代表者 (Corresponding author): hirotani@cc.osaka-kyoiku.ac.jp

緒言

河川は、本川、ならびに支川や接続する湖沼から構成され、それらを総称して水系と呼ぶ。その水系を対象として研究を行い、評価する場合には、水系を構成する河川区間または流路ごとの特性を明らかにする必要がある。河川の状況や、流れる河川水の水質は河川区間によって変わってくるからである。

河川区間を区切りその様子を分類する試みは数多くなされてきた。古くは、可児（1944）による河川地形による分類に始まり、以降、生息する生物による河川区間の分類（川那部，1957）、勾配や河川形態による分類（Rosgen, 1994）、生物の微環境と底生生物の分布様式による区分（谷田，2007）など、多くの分類が試みられてきた。また、河川の規模より河川区間を位置づける手段として、河道次数（Horton, 1945；Strahler, 1957）が利用されることもあり、集水域面積から河道の位置づけを試み微生物水質との関係を検証した例もある（Hirovani, 1989）。

しかし、都市や農地などの人為的な影響が河川に与える影響を考えると、河川区間の地形的な分類や流量、流速などの物理的要因を使った分類では、河川区間の特性を十分に表すことができないのは明らかである。生息する生物を指標とする分類は、総合的な尺度となり得るが、その利用は生物多様性が高い河川区間に制限される。

そこで、本研究では河川水の有機汚濁の性質を示す指標の一つである溶存態蛍光性有機物を三次元励起蛍光

スペクトル法を用いて分析し、河川区間から得られた資料の成分が示すピークのパターンを使った河川区間の分類を試みた。

材料と方法

調査方法

2017年4月12日，8月17日，11月24日，2018年3月19日に、大和川水系の奈良県の本川（地点①から⑦）及び支川（地点⑧から⑰）に設けた17カ所の調査地点（図1）で採水を行った。試料はポリエチレン容器に入れ、暗所で氷冷して持ち帰り、その日のうちに孔径0.45 μm のメンブランフィルター（混合エステル）でろ過し、分析に供した。

三次元励起蛍光スペクトル法

ろ過した各地点の試料水の蛍光強度を、励起波長10 nm間隔で220 nmから600 nm、蛍光波長220 nmから600 nmの範囲において測定した。なお、測定にはキセノンランプを搭載した分光蛍光光度計（SHIMADZU, RF5300PC）を用い、バンド幅は5nm、測定速度はSuperを使用した。

蛍光強度は、測定機種により出力される値が異なり、同一装置においても光源の状態などにより変動することから、基準を用いて値を補正する必要がある。そのため、10 $\mu\text{g/L}$ の硫酸キニーネ溶液の励起波長350 nm、蛍光波長455 nmでの蛍光強度を10 QSU (Quinine Sulfate Unit)として蛍光強度の値を補正した。また、試料と同様の条件において超純水の測定を行い、これをブランクとして全ての測定値から差し引いた（鈴木ら，1998；福島ら，2001）。

以上の手順で測定、補正した蛍光強度を、対応する励起波長と蛍光波長に対して等値線図として表し、三次元励起蛍光スペクトルマトリックス（EEM）を作成した。その際、散乱光と思われるピークは手動で消

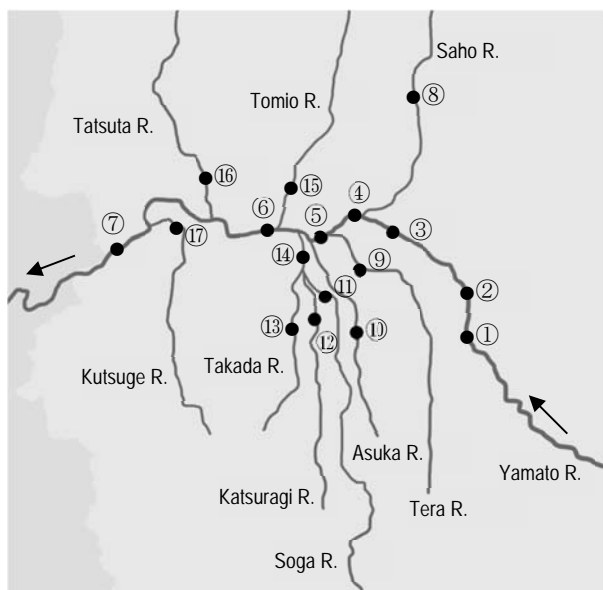


図1. 大和川水系に設けた調査地点。

Fig. 1. Sampling stations located at Yamato River.

表1. EEMで検出されるピーク波長と推定される由来物質
Table 1. Peak wavelength detectable in EEM and presumed causative substances

Peak	wavelength (nm)		causative substance
	excitation	emission	
A	490	515	treated sewage
B	350	430	humus
C	240	430	humus
D	230	340	protein
E	290	345	protein

小松ら（2007）より

去し、蛍光強度の軸は0~70に設定した。作成にはExcelを使用した。

EEM中の以下のピーク（表1）が見られる時、含まれる有機物が推定を推定することができる（小松ら, 2008）。そこで、各地点のEEMにおいて、ピークの有無およびその蛍光強度を確認した。

溶存性有機態炭素

各地点のろ過試料水を用いて、溶存性有機態炭素（DOC）を測定した。測定には、TOC計（SHIMADZU TOC-V CSN）を使用した。EEM作成においては、微生物の自家蛍光の影響を除外するためにろ過試料を用いたことに伴

い、有機態炭素量も、ろ過試料を用いて溶存性の成分のみの測定を行った。

結果と考察

各地点のEEMの概要

Peak A~Eについて、地点ごとに特徴的なEEMが得られた（図2）。地点ごとの違いに比べ、調査ごとの違いは少なかった。腐植質由来であるPeak B, Cはすべての試料に認められた。また、同じ腐植質由来のピークでもPeak Bに比べてCの方がより大きな蛍光強度を示した。

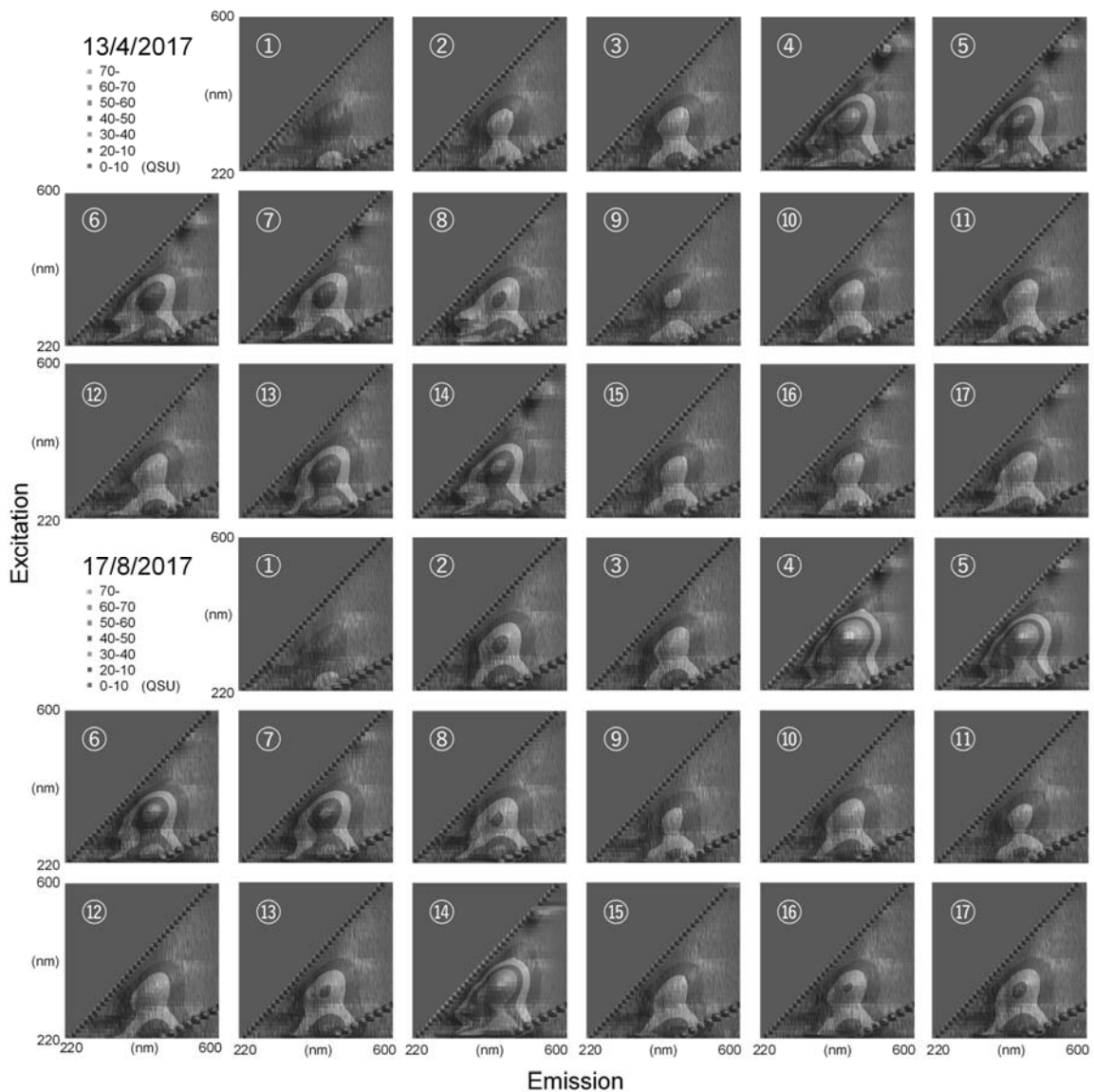


図2. 各調査地点の EEM

Fig.2. EM from each sampling stations

Peak Aは、下水処理場の下流に位置する大和川本川の地点④より下流の地点および地点⑭で確認できた。処理場直下の地点④と⑭で特に値が高かった。

Peak D, Eは地点④と大和川本川の下流地点、および地点⑭、⑧で確認され、かつ地点⑧における蛍光強度が最も高かった。これらのピークは必ず双方とも検出され、すべての試料でPeak Dに比べPeak Eの方が高い値を示した。また、地点⑧が設けられている佐保川では特異的にタンパク質由来の蛍光性有機物の蛍光強度が高く、他の支流とは異なる性質を持つことが分かった。要因としては、佐保川は、奈良北部の人口の非常に集中した場所を流下していることから、都市化の影響を強く受けている特徴を表していることが示唆された。

大和川本流のみに焦点を当てると、地点①～③のEEMは支流と大きく変わらなかったが、地点④でピーク値が大きく増加することが分かった。地点④は、佐保川との合流地点であり、かつ下水処理水が流入する地点である。このことから、地点④より下流の大和川本流の蛍光性有機物は下水処理水および佐保川の影響を受けると考えられる。また、地点④以降の大和川本流では、流下に従ってすべてのピークの蛍光強度が減少する傾向が見られた。これは、流下に伴い有機物が分解された、もしくは支流の流入によって蛍光有機物の濃度が薄められたためと考えられる。

以上のように、奈良盆地における大和川本流の水質は、地点④を境に変化することが示唆された。

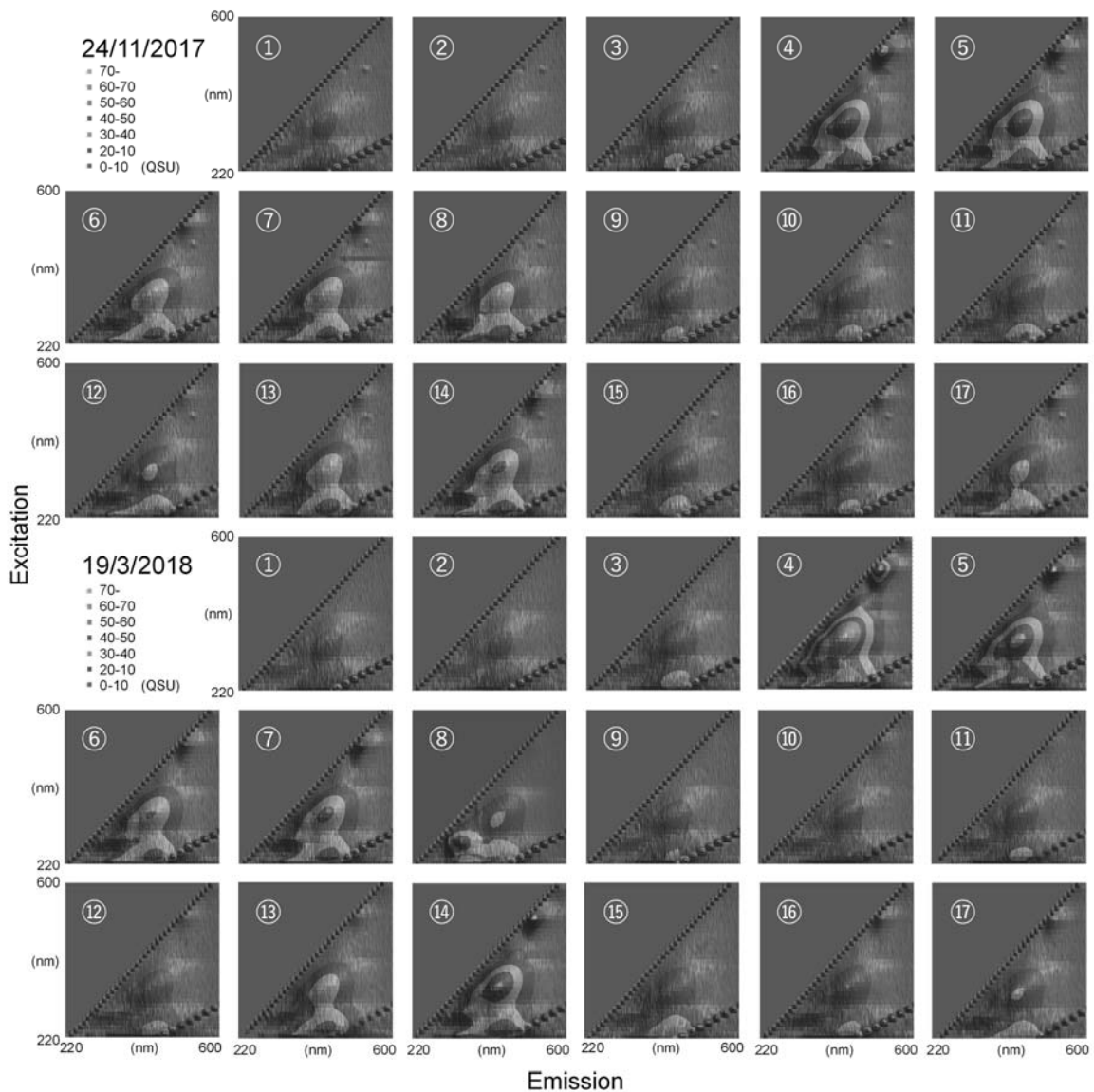


図 2. 続き

Fig.2. Continued

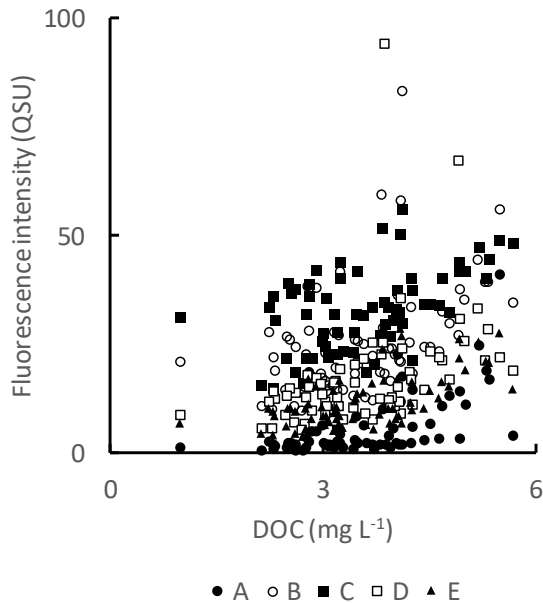


図3. ピーク A から E の蛍光値と DOC の相関。
Fig. 3. Correlation between DOC and the fluorescence intensities of peak A to E.

溶存性有機態炭素との相関

EEMの各ピーク値とDOCの相関を調べた(図3)。DOCは地点⑪で一度 1 mg L^{-1} 付近の値が観測された以外、概ね2から 6 mg L^{-1} の値をとった。Peak A~Eとの相関係数は順に0.56, 0.46, 0.51, 0.42, 0.62で、すべて危険率5%未満の水準で有意となった。しかしながら、直接有機汚濁の指標となるピークはなかった。

デンドログラムによる各地点の相似性

数値化した5つのピークの蛍光強度を用いて、各地点間のBray-Curtis距離を求め、デンドログラムを作成した。(図5) Bray-Curtis距離とはサンプル間の類似度を示す指標である(木本, 1976)。2つのサンプルが全く同一のときBray-Curtis距離は0になり、1に近づいていくにつれて異なる特徴を持つものになっていく。各地点のデータを平均したものを使用した。

溶存蛍光性有機物の蛍光強度パターンより求めたBray-Curtis距離が最も近いのは地点⑪と⑮と異なる支流であり、他には地点⑨, ⑩, ⑫, ⑬, ⑯, ⑰がこれらと相似性が高く、これらの地点は「支川群」を構成していた。この一群の中に、大和川本川の地点②, ③が含まれ、本川の上流域は支流と水質の相似性が高いことが分かった。同じ本川上流域の地点①は、調査時にはせき止められていたため、この一群との相似性が低くなったと考

えられる。また、地点②, ③は①の下流であることから、溶存蛍光性有機物のパターンは水源ではなく、比較的調査地に近い場所の影響を示していると考えられる。

地点④, ⑤, ⑭は他地点と区別されるグループを構成していたが、地点④と⑭の直上には下水処理場が存在しているため、下水処理水の影響を強く受けていたためと考えられる。これらの地点を「処理水影響群」と呼ぶことにする。地点⑥, ⑦はその下流で似通った水質を示した大和川本川に位置する地点で、「本川下流群」を構成していた。

地点⑧は、他のどの地点とも相似性が低く、その要因としては集水域に都市化が進んでいる奈良市中心部を含んでいることが考えられる。本研究の調査河川はすべて市街地を流れていると考えられるが、地点⑧は市街地化の影響をもっとも強く受け汚濁しているため、他の地点とは相似性が低くなったと考えられる。本研究ではこのような調査地点は一か所のみであったが、より広範囲に多数の地点を対象に調査を行うと、同様の水質の地点と「高度汚濁群」を構成すると予想される。

以上のことより奈良県の大和川水系は、奈良盆地を流れる水質の相似性が高い本川および支川が集まり、地点④にて下水処理水の影響と、市街地河川の影響を受け、

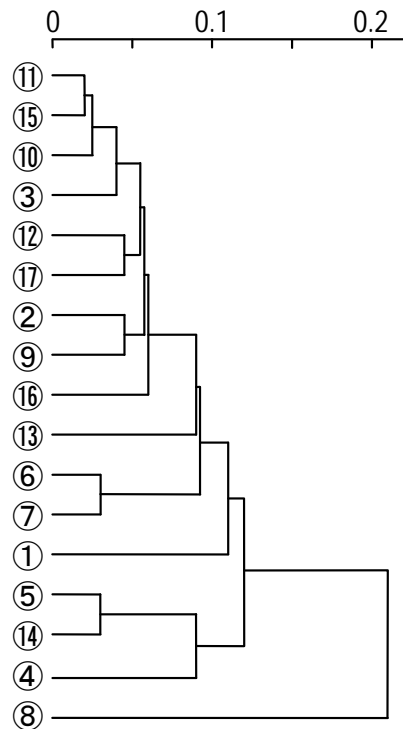


図4. Bray-Curtis 距離に基づく地点間の相似性
Fig. 4. Similarity of stations based on Bray-Curtis distance.

本川下流の水質の特性を得て流下しているという様相が明らかとなった。

溶存蛍光性有機物の蛍光ピークのパターンより、河川水水質をもとに、大和川水系の河川区間を「支川群」、 「本川下流群」、 「処理水影響群」、 「高度汚濁群」の4群に分類することができた。この分類は、汚濁物質を含む河川水の溶存成分に基づいているので、地形や河川形態による分類よりも、集水域の都市化などの様子を的確に反映すると考えられる。また生物指標による分類と比べ、生物多様性が低い場所にも適用可能である点で優位であると考えられる。河川管理において、当該の河川区間がどのような様相にあるかを客観的に記述できる手段としての活用の可能性が期待される。

謝 辞

本研究実施にあたり、三次元励起蛍光スペクトル法による河川水試料測定の前準備調査を精力的に行った大阪教育大学教育学部卒業生松井あかり氏に感謝する。

参考文献

- Hirotsani, H., Y. Matsui, C. Sese and H. Kagawa (1992): Positive correlations between catchment areas and densities of bacteria in the upper reaches of a river. *Water Science and Technology*, **26**(7-8), 1965-1972.
- Horton, R. E. (1945): Erosional development of streams and their drainage basins; hydrophysical approach to quantitative morphology. *Geological society of America bulletin*, **56**(3), 275-370.
- Rosgen, D. L. (1994): A classification of natural rivers. *Catena*, **22**, 169-199.
- Strahler, A. N. (1957): Quantitative analysis of watershed geomorphology. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, **38**(6), 913-920.
- 川那部浩哉 (1957) : アユの社会構造と生産—生息密度と関連づけて—, *日本生態学会誌*, **7**(4), 131-137.
- 木本新作 (1976) : 生態学研究法講座14, 動物群集研究法 I—多様性と種類組成—, 共立出版, 東京.
- 小松一弘・今井章雄・松重一夫・奈良郁子・川崎伸之 (2008) : 三次元励起蛍光スペクトル法による霞ヶ浦湖水及び流域水中DOMの特性評価, *水環境学会誌*, **31**(5), 261-267.
- 鈴木康弘・中口譲・平木敬三・長尾誠也・工藤充雄・木村宗人 (1998) : 三次元励起・蛍光光度法によ

る淀川水系中の蛍光物質の特徴, *地球科学*, **32**(1), 21-30.

谷田一三 (2007) : 河川における土木工学と生態学の共通性と異質性～生息場所再考～, *応用生態工学*, **10**(1), 35-40.

福島武彦・中島俊之・今井章雄・松重一夫・尾崎則篤 (2001) : EEMSによる水中溶存有機物の特性解析, *水環境学会誌*, **24**(10), 686-692.