

報 文

三次元分光蛍光光度計による天然水腐植物質の蛍光特性
の直接測定法長尾誠也^{®*}, 鈴木康弘^{**}, 中口 譲^{**}, 妹尾宗明^{*}, 平木敬三^{**}Direct measurement of the fluorescence characteristics of aquatic humic substances
by a three-dimensional fluorescence spectrophotometerSeiya NAGAO^{*}, Yasuhiro SUZUKI, Yuzuru NAKAGUCHI^{**}, Muneaki SENOO, Keizo HIRAKI^{**}^{*}Natural Barrier Laboratory, Department of Environmental Safety Research, Japan Atomic Energy
Research Institute, 2-4, Shirakata-Shirane, Tokai-mura, Ibaraki 319-11^{**}Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University, 3-4-1, Kowakae,
Higashiosaka-shi, Osaka 577

(Received 3 December 1996, Accepted 28 January 1997)

Humic substances play an important role in the transport of trace metals and insoluble organic materials. They are also considered to be precursors of trihalomethane in aquatic environments. The direct measurement of humic substances was carried out with a three-dimensional fluorescence spectrophotometer after filtering natural-water samples through a GF/F glass fiber filter. Because the influence of the humic concentration, pH and ionic strength on the three-dimensional excitation emission matrix spectra is negligible, the proposed method can be directly applied to the characterization of humic substances in freshwater samples (humic concentration $0.5 \sim 10 \text{ mg l}^{-1}$, pH 6~9 and ionic strength $< 0.04 \text{ M}$) and sea-water samples (ionic strength 0.75 M). Humic substances in river, lake and pore water samples exhibit 2~3 peaks at excitation 305~340 nm/emission 415~440 nm and excitation 250~270 nm/emission 440~450 nm. These peak positions correspond to those of fulvic acids isolated from soil.

Keywords : fluorescence; excitation-emission matrix spectra; humic substances; direct measurement; natural waters.

1 緒 言

動植物の遺骸がバクテリア等の分解を受ける過程で生成される高分子, 高電解質の暗色有機化合物の腐植物質

は天然水中に存在し, 溶存有機物の大部分を占めている¹⁾. これら腐植物質は多くの官能基を有しているため, 重金属, 超ウラン元素との錯形成能が比較的高く, これらの元素の溶存状態を支配するとともに²⁾³⁾, 疎水性有害有機物の溶解性を高めて移行を促進する⁴⁾など, 天然環境における物質の移行挙動に関与している. 天然水腐植物質の元素組成, 芳香族性, 官能基組成等は, 腐植物質の起源となる物質の特性及び腐植物質が形成され

* 日本原子力研究所環境安全研究部天然バリア研究室:
319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

** 近畿大学理工学部化学科: 577 大阪府東大阪市小若江
3-4-1

る環境により異なる¹⁾⁵⁾。そのため、物質の挙動に及ぼす腐植物質の影響を定量的に評価するには、腐植物質の特徴を把握しなければならない。

腐植物質の蛍光特性には、腐植物質を構成する有機物、官能基等の情報が反映されている^{6)~8)}。天然水腐植物質について、これまで報告された蛍光特性の多くは、励起波長固定で蛍光波長を走査し、蛍光強度を測定する方法が用いられてきた^{9)~11)}。最近では、レーザー光源を用いた蛍光測定により、少量の試料で海水及び海底たい積物間げき水の溶存有機物の特徴を評価する方法も検討されている¹²⁾¹³⁾。これらの二次元の蛍光分析は、天然水の腐植物質を簡易に測定することができる。但し、これまでの多くの報告では、固定される励起波長の範囲が主に 320~370 と 520~570 nm に限られているため、腐植物質の構造、官能基等を解析するのに十分な情報が得られていない。

三次元励起-蛍光スペクトル（励起波長、蛍光波長、蛍光強度）は、サンプル間のわずかな検出ピーク及びスペクトル形状の違いを見分けることが可能であり、有機物のキャラクタリゼーションとして有効な測定方法である^{14)~17)}。最近、天然水腐植物質の蛍光特性の全体像及び起源の違いによる特徴を明確にするため、三次元励起-蛍光スペクトルの測定が試みられている。Coble ら¹⁸⁾は、黒海水試料から濃縮・精製した腐植物質の三次元励起-蛍光スペクトルを測定し、フルボ酸様のピークが検出されたことを報告している。又、Coble ら¹⁸⁾及び Mopper ら¹⁹⁾は、ハワイの河川水、外洋水の三次元励起-蛍光スペクトルを測定し、腐植物質及びタンパク様物質の同定を行うとともに、それらの蛍光強度の鉛直変動を示した。

腐植物質は複雑な構造を有するため、pH、イオン強度により検出される蛍光強度や強度比が変動する²⁰⁾²¹⁾。又、腐植物質の濃度により濃度消光が起こることが報告されている⁷⁾²¹⁾。つまり、同じ特徴を持つ腐植物質でも、天然水の特徴により、蛍光強度が変動する可能性がある。天然水から腐植物質を濃縮しないで直接測定した三次元励起-蛍光スペクトルから腐植物質の蛍光特性を把握し、構造あるいは供給される起源等を考慮するためには、蛍光特性の違いが腐植物質の特性の違いか天然水の特徴による影響かを区別する必要がある。

本研究では、河川水、湖水、海水、間げき水等の様々な天然水に含まれる微量な腐植物質の三次元励起-蛍光スペクトルを、天然水から腐植物質の濃縮等の前処理操作を行わずに直接測定する方法の妥当性を検討した。三次元励起-蛍光スペクトルの測定には、短時間に微量

の試料で測定可能な三次元分光蛍光光度計を用いた。腐植物質の三次元励起-蛍光スペクトルに及ぼす天然水の化学的特性（腐植物質濃度、pH 及びイオン強度）の影響を把握するとともに、天然水から濃縮した腐植物質の測定結果と比較し、直接測定の妥当性及び適用可能な天然水の化学特性の範囲を調べた。又、本測定法を溶存有機物濃度が高い河川水、湖水、湖底及び海底たい積物間げき水に適用し、各環境における溶存腐植物質の蛍光特性を調べた。

2 実 験

2.1 試 薬

腐植物質試料の抽出、精製及び調製等には、和光純薬製特級試薬の塩酸及び水酸化ナトリウムを用いた。腐植物質溶液のイオン強度調整用には、和光純薬製一級試薬の過塩素酸ナトリウムを用いた。又、腐植物質溶液の作製等には、Barnsted 製 Fistream II 型蒸留装置と E Pure 型イオン交換装置が組み込まれたシステムにより精製した蒸留・イオン交換水を用いた。

2.2 装 置

腐植物質の三次元励起-蛍光スペクトルの測定には、データ処理部としてパーソナルコンピュータ日立フローラ 3010D を接続した日立製作所製 F-4500 型分光蛍光光度計を用いた。

pH 測定は、堀場製 F-14 型及び東亜電波製 IM-7B 型ガラス電極 pH 計を用いた。

天然水の電気伝導度は東亜電波製 CM-60S 型電気伝導率計により、溶存有機炭素濃度は島津製作所製 TOC-500 及び TOC-5000 型全有機炭素計により測定した。

2.3 試 料

Aldrich 製ナトリウム塩のフミン酸及び茨城県牛久市の黒ボク土（有機炭素含量 32 mg g^{-1} ）から抽出・精製したフミン酸、フルボ酸を用いた。

河川水は 1995 年 6 月に茨城県久慈川中流域の大字及び下流域の常陸太田市の岩舟橋で採取し、Whatman GF/F グラスファイバーフィルターで濾過後、冷蔵庫に保管した。又、同じ時期に大字で 201 の河川水を採取し、濾過後 Amberlite XAD-8 樹脂によりフルボ酸を濃縮した²²⁾。

湖水は、1992 年 11 月に青森県の津軽半島の付け根に位置する湖沼群の平滝沼の表層水を採取し、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ の Millipore 製メンブランフィルターで濾過した。

湖底たい積物は、1994 年 11 月に十和田湖の中央部、

水深約 100 m の地点でグラビティーコアラーにより採取した。得られたたい積物は 1~2 cm ごとにカットした。たい積物間げき水の採取は, ディスポーザブルシリンジを用いる Masuzawa ら²³⁾の方法に従った。なお, たい積物のカット, シリンジへのたい積物の詰め込み, 採取した間げき水の濾過は, すべて窒素雰囲気下で行った。今回の測定には, たい積物の深さ 1~2 cm の間げき水試料を用いた。

海底たい積物は, 1993 年 11 月に北海道南西部に位置する噴火湾のほぼ中央部の水深 93 m の地点でグラビティーコアラーにより採取した。間げき水は Jahnke²⁴⁾の方法により採取し, 深さ 12 cm の試料を分析した。

本研究に用いた天然水試料は, 久慈川を除いて, 現地で凍結して研究室まで持ち帰り, 分析まで -20°C の冷凍庫で保存した。

2.4 実験方法

2.4.1 フミン酸, フルボ酸の抽出及び精製方法

Aldrich フミン酸 (Aldrich-HA) 約 2.5 g を 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液に溶解した後, 塩酸で pH 1.5 に調節し, 一昼夜静置した後, 遠心分離 (3000 rpm, 30 分間) で沈殿したフミン酸 (HA) を採取した。この操作を 3 回繰り返して, 回収した沈殿を蒸留水で洗浄した後, 真空凍結乾燥により粉末にした。土壌フミン酸 (Soil-HA) 及びフルボ酸 (FA) の抽出は Schnitzer ら²⁵⁾の方法を参考に行った。風乾し, 32 メッシュのふるいでふるい分けした土壌試料約 10 g を 0.5 M 水酸化ナトリウム溶液 300 ml に入れて窒素でバブリングした後, 密封し, 磁気かき混ぜ機でゆっくりと 12 時間かき混ぜた土壌から HA 及び FA を抽出した。遠心分離 (3000 rpm, 60 分間) 後, 上澄みを採取し, 孔径 0.45 μm フィルターで濾過した後, 塩酸で pH 1.5 に調節し, HA を沈殿させ, 遠心分離により HA と FA 画分を分離した。この沈殿操作を 3 回繰り返した。沈殿として回収した HA は蒸留水で洗浄した後, 真空凍結乾燥により粉末試料とした。溶液の FA は, Bio-Rad 製 AG50W-X8 樹脂を詰めたカラムで陽イオンと分離した。カラムを通した溶液を凍結後, 真空凍結乾燥により粉末試料とした。精製した Aldrich-HA 及び Soil-HA は, 少量の水酸化ナトリウム溶液に溶かし, pH 7.8, 100 mg l^{-1} に調製した。Soil-FA は, 蒸留・イオン交換水に溶解後, 塩酸と水酸化ナトリウムで pH 7.8, FA の濃度を 100 mg l^{-1} に調整した。

2.4.2 三次元励起-蛍光スペクトル測定及び表示方法 試料溶液により 2 回洗浄した 1 cm \times 1 cm の無蛍

光セルに試料を入れ, 試料溶液の三次元励起-蛍光スペクトルを光電子増倍管電圧 400 V, 走査速度 2400 nm min^{-1} , データサンプリング間隔は励起, 蛍光波長とも 5 nm, スリット幅 5 nm で励起波長 200~500 nm, 蛍光波長 250~600 nm 間を測定した。上記の測定条件で, 三次元励起-蛍光スペクトルの測定に要する時間は 3 分間であった。通常の励起波長固定の蛍光スペクトルはサンプリング間隔 0.2 nm, 走査速度 60 nm min^{-1} で行った。両測定において, 空試験液は蒸留・イオン交換水を用いた。励起及び蛍光スペクトルの補正はローダミン B を基準に用い, 励起スペクトルを 200 から 600 nm まで補正し, 次に補正された励起スペクトルの光量から蛍光スペクトルを 200 から 600 nm まで補正した。又, 試料の相対蛍光強度 (単位 QSU) は, 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ の硫酸キニーネ溶液の励起波長 345/蛍光波長 450 nm の蛍光強度を 1 QSU として求めた。得られたデータは, 三次元蛍光スペクトルのベースライン補正を行うため, 測定データをフロッピーディスクに保存し, Microsoft Excel でベースラインを差し引いた後, Delta Graph 上で等高線表示を行った。

3 結果及び考察

3.1 HA 及び FA の三次元励起-蛍光スペクトルの特徴

HA 及び FA の三次元励起-蛍光スペクトルの等高線図は Fig. 1 に示した。図の左下から右上に向かって斜めに移動している線は, 励起光線の散乱光を表している。市販 HA (Aldrich-HA) の三次元励起-蛍光スペクトルには二つのピーク (ピーク 1, 励起波長 260/蛍光波長 490 nm; ピーク 2, 励起波長 440/蛍光波長 510 nm) が検出された {Fig. 1(a)}。Soil-HA には励起波長 295/蛍光波長 550 nm, 励起波長 455/蛍光波長 550 nm, Soil-FA には励起波長 230/蛍光波長 440 nm, 励起波長 310/蛍光波長 440 nm, 励起波長 440/蛍光波長 520 nm にピークが検出された {Fig. 1(b), (c)}。

それぞれのピークの蛍光強度は, 同じ濃度にもかかわらず異なっていた。励起波長 230~295 nm での蛍光強度を比較すると, Soil-FA は 5.4 と一番大きく, Soil-HA は 1.8, Aldrich-HA は 1.4 と同じ程度の蛍光強度であった。一方, 励起波長 440~455 nm でのピークの蛍光強度は, Soil-HA で 0.93, FA で 0.55, Aldrich-HA では 0.50 であった。上記の二つのピークの強度比を計算すると, Soil-FA (10), Aldrich-HA (2.9), Soil-HA (1.9) の順に低くなった。以上のような三次元の蛍光特性の特徴は, 腐植物質の構成有機物, 官能基の違いを示

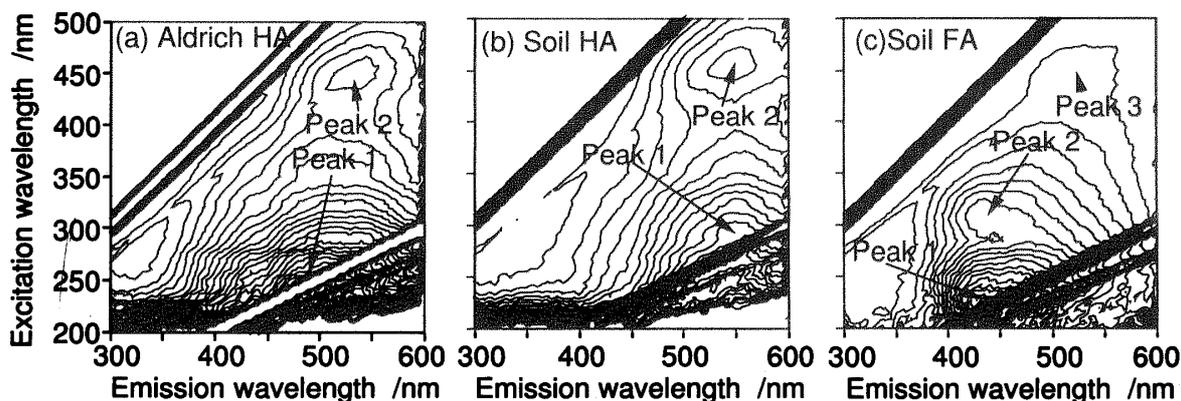


Fig. 1 Contour plots of EEM spectra for Aldrich humic acid (a), soil humic acid (b) and soil fulvic acid (c)

The pH and concentrations were 7.8 and 10 mg l^{-1} , respectively. Contour intervals were 0.1 QSU for (a), (b) and 0.3 QSU for (c)

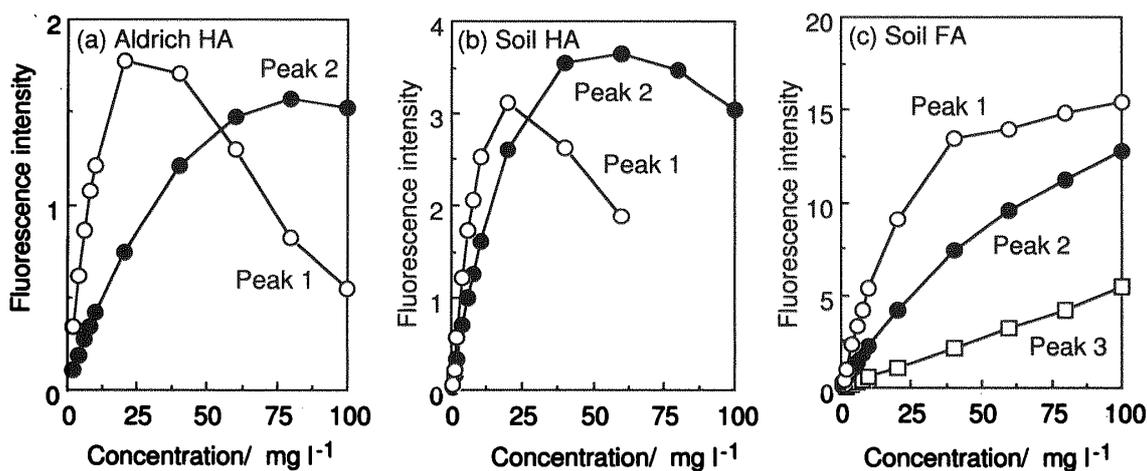


Fig. 2 Fluorescence intensities of Aldrich humic acid (a), soil humic acid (b) and soil fulvic acid (c) as a function of the humic concentrations

唆している。この有効性を溶存腐植物質の特性評価手法として適用するとともに、腐植物質が存在する環境状況下での特徴を把握するため、濃縮せずに直接測定する方法の妥当性を検討した。

3・2 蛍光スペクトルに及ぼす天然水の化学特性の影響

三次元励起-蛍光スペクトルに及ぼす pH, イオン強度, 並びに腐植物質の濃度消光の効果を, Aldrich-HA, Soil-HA 及び FA を用いて調べた。なお, HA については, 励起波長固定の蛍光スペクトルも同時に測定した。

3・2・1 HA 及び FA 濃度 HA 及び FA の濃度に

対する蛍光強度の変動を Fig. 2 に示した。Aldrich-HA は、濃度が $2 \sim 10 \text{ mg l}^{-1}$ の範囲において、二つのピークの蛍光強度と濃度とに正の良い相関関係 (相関係数 $0.98 \sim 0.99$) が存在したが、濃度が 20 mg l^{-1} 以上では、濃度消光が確認された。Soil-HA の場合 0.5 から 10 mg l^{-1} で二つのピークの蛍光強度と HA 濃度とに正の良い相関関係 (相関係数 0.99) が認められた。Soil-FA ではピークにより濃度範囲は異なるが、蛍光強度と濃度とに正の相関関係 (相関係数 0.99) が認められた。これらの結果は、腐植物質濃度が 10 mg l^{-1} 以下において、蛍光強度は腐植物質の濃度を反映していることを示唆している。Thurman¹⁾ によると天然水の腐植物質濃度は大

部分が 10 mg l^{-1} 以下であるので, 大部分の天然水試料は, 腐植物質の蛍光特性を解析する際に濃度消光の影響を考慮しなくてよい。なお, 各ピーク位置の励起, 蛍光波長の変動は, $2 \sim 10 \text{ mg l}^{-1}$ の濃度の範囲において 5 nm 以下であり, 腐植物質濃度の変動はピーク位置にはほとんど影響を及ぼさない。

3・2・2 pH Aldrich-HA に検出される二つのピークは, pH 6.0~10.0 で最大蛍光強度を示すが, pH 4~5, pH 10 では 10~15% 低い値であった。Soil-HA は二つのピークとも pH 6.1~11.0, Soil-FA では, ピーク 1 と 3 が pH 5.1~10, ピーク 2 が pH 5.1~9.0 で最大蛍光強度を示した。それぞれの pH 範囲における蛍光強度の変動は 5% 程度, ピーク位置の変動は励起, 蛍光波長とも 5 nm であった。又, 励起波長を固定して蛍光スペクトルを測定した場合の pH の変動に対する蛍光波長の変動は, Aldrich 及び Soil-HA において, pH 5~10 で 5 nm 程度, 蛍光強度の変動は 1.4~4% であった。腐植物質のタイプにより pH の影響は多少異なるが, 天然水の pH 範囲 6~9 では直接測定における pH の影響が無視できる。

3・2・3 イオン強度 HA 及び FA 濃度 10 mg l^{-1} の溶液のイオン強度を $0.01 \sim 0.8 \text{ M}$ の範囲で 9 点の試料を調整し, 三次元励起-蛍光スペクトルを測定した結果, 最大蛍光強度を示す励起, 蛍光波長の変動は, 検討したイオン強度範囲において 3 nm 程度であった。Aldrich-HA のピークは, イオン強度が $0.01 \sim 0.6 \text{ M}$ 間で最大蛍光強度を示し, $0.6 \sim 0.8 \text{ M}$ では約 16% 低かった。Soil-HA の蛍光強度は, イオン強度の増加とともに徐々に減少する傾向を示した。但し, $0.01 \sim 0.04$ 及び $0.6 \sim 0.8 \text{ M}$ での蛍光強度の変動幅は約 3% であった。Soil-FA ではイオン強度 $0.01 \sim 0.2 \text{ M}$ で約 2% の変動しか認められないが, 0.4 から 0.8 M にかけて蛍光強度が 1.2 倍程度増加した。但し, 海水のイオン強度付近の $0.6 \sim 0.8 \text{ M}$ では最大 5% の変動幅であった。波長位置は, 励起, 蛍光波長とも 3 nm 程度の変動であった。三次元測定において検出されたピークの励起波長で二次元蛍光スペクトルを測定した結果, 蛍光強度は 2%, 蛍光波長位置の変動は $1 \sim 4 \text{ nm}$ であり, 三次元測定結果とそれほど大きな違いは認められなかった。陸水のイオン強度は通常 0.004 M 以下, 海水では 0.75 M なので, イオン強度の影響は無視することができる。但し, $0.06 \sim 0.2 \text{ M}$ のイオン強度を持つ天然水では, 同じ特徴を持つ腐植物質でもイオン強度の違いによりピーク強度が異なる可能性があるため, データの解釈には注意が必要である。

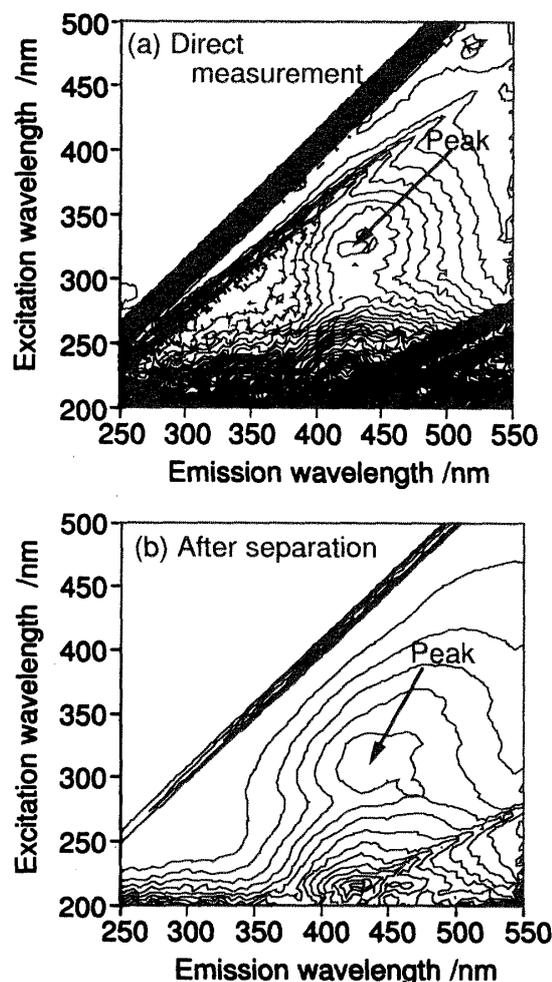


Fig. 3 Contour plots of EEM spectra for a raw river water and concentrated fulvic acid (FA) from the Kuji River water collected at Daigo in Ibaraki prefecture, Japan

Contour intervals: 0.3 QSU for the raw river water; 0.75 QSU for the concentrated FA.

3・3 直接測定法の妥当性

3・3・1 濃縮天然水腐植物質の蛍光特性 直接測定で得られる三次元励起-蛍光スペクトルが腐植物質を検出していることを検証するため, Amberlite XAD-8 樹脂により濃縮・精製した久慈川河川水 FA の測定結果と河川水直接測定結果を比較検討した (Fig. 3)。濃縮した河川水 FA のピークは励起波長 310 nm /蛍光波長 430 nm に検出され, 直接測定では励起波長 325 nm /蛍光波長 430 nm にピークが検出された。三次元的なスペクトル形状もほぼ似ていることから, 直接測定した三次元励起-蛍光スペクトルは, 主に, 河川水に存在している腐植物質を検出していると考えられる。

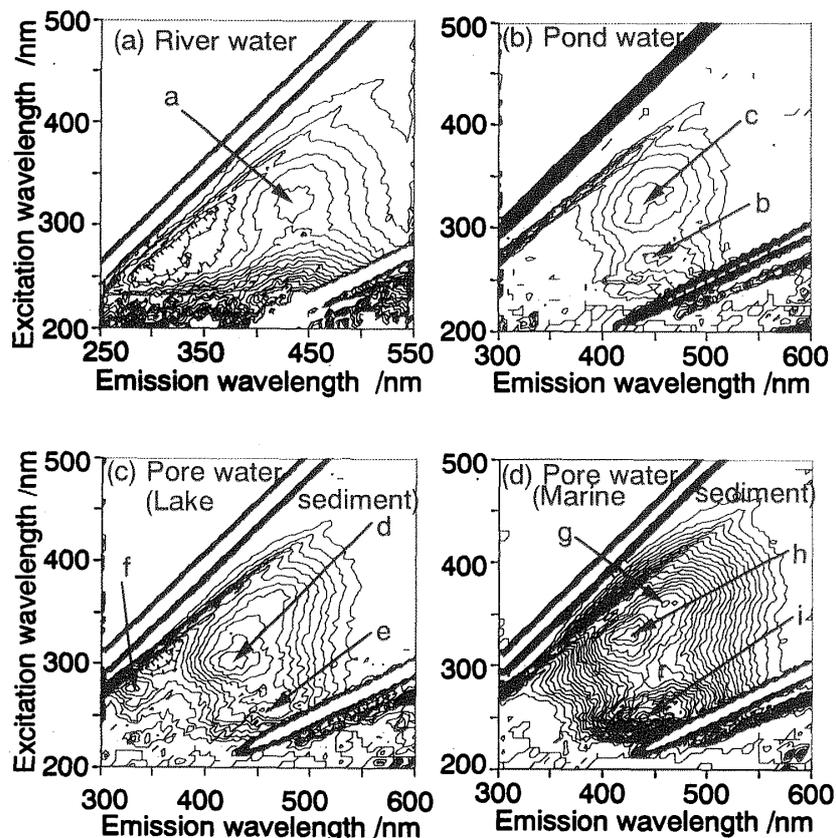


Fig. 4 Characteristics of fluorescence spectra of aquatic humic substances
Contour intervals: 0.05 QSU for (a); 0.2 QSU for (b)~(d). Arrows indicate the fluorescence maxima.

3.3.2 繰り返し測定精度 久慈川濃縮 FA と河川水直接測定の繰り返し測定による再現性を調べた。濃縮 FA のピーク位置は、6 回の繰り返し測定により、励起波長 313 ± 5 / 蛍光波長 433 ± 5 nm, 河川水の直接測定結果は励起波長 323 ± 3 / 蛍光波長 435 ± 6 nm であり、励起、蛍光波長とも 3~6 nm の変動であった。又、蛍光強度の変動は 2% 以下であり、精製した Aldrich-HA, Soil-HA 及び FA の変動と同じ程度であった。これは、天然水の三次元励起-蛍光スペクトルの直接測定結果が、十分な測定精度であることを示している。

3.4 河川水、湖水及び間げき水試料への適用

人為的影響の少ない久慈川河川水、腐植物質濃度が高い腐植型栄養湖の平滝沼、有機物の分解が活発に行われ、溶存有機炭素濃度が高い湖底及び海底たい積物間げき水に本研究で検討した三次元励起-蛍光スペクトル直接測定法を適用した。これらの天然水の pH は 5.5~8.6, 溶存有機物濃度は $1.7 \sim 36 \text{ mg l}^{-1}$ の範囲にあり、

通常の陸水及び海水の化学的特徴を有している。

直接測定法の結果を Fig. 4 に示す。久慈川河川水は、励起波長 325, 蛍光波長 435 nm に一つのピークを有し、平滝沼の場合は更に励起波長 270 / 蛍光波長 440 nm にもう一つのピークが検出された {Fig. 4(a), (b)}。湖底たい積物間げき水では、湖水及び河川水で検出された励起波長 325~335 nm のピーク位置は、約 20 nm 短波長側に位置していた。又、湖水及び河川水で見られない位置 (励起波長 275, 蛍光波長 325 nm) にもピークが検出された {Fig. 4(c)}。Coble ら¹⁸⁾によると、この特徴的なピークは遊離アミノ酸あるいはタンパク質に相当すると考えられている。海底たい積物間げき水では、励起波長 255 / 蛍光波長 450 nm, 励起波長 320 / 蛍光波長 420 nm, 更に励起波長 360 / 蛍光波長 455 nm にブロードなピークが検出された {Fig. 4(d)}。

今回測定した天然水について検出された二つのピーク (励起波長 305~330 / 蛍光波長 415~435 nm, 励起波長 255~275 / 蛍光波長 440~455 nm) は、Fig. 1 に示され

るように Soil-FA のピーク及び Suwannee 川 FA のピーク¹⁸⁾に相当している。又、黒海及びハワイの河川水で検出された腐植物質様のピーク (励起波長 320~350/蛍光波長 420~440 nm) とほぼ一致している⁵⁾²⁶⁾。これは、直接測定結果が主に、腐植物質を検出していることを示している。

FA 様のピーク (励起波長 300~340/蛍光波長 415~440 nm) の蛍光強度は河川水で 0.32, 湖水で 0.11, 湖底たい積物間げき水で 0.23, 海底たい積物間げき水で 0.47 と有機物の分解が起こっている間げき水で高かった。上記の蛍光強度に対してもう一つの FA 様ピーク (励起波長 260~280/蛍光波長 440~450 nm) の蛍光強度の比を計算すると、湖水では 1.0, 湖底間げき水で 1.3, 海底間げき水では 1.1 と試料により若干異なり、Soil-FA に対して約 1/2 であった。

今回の結果より、天然水の三次元励起-蛍光スペクトルには、FA 的なピークが検出されたが、腐植物質が存在する環境によりその最大蛍光強度及び波長位置が異なることが明らかとなった。これは、腐植物質が生成される環境の違いを反映しているためと考えられる。今後、それぞれの環境に特異なピークに起因する腐植物質の構造等を解析できれば、腐植物質の生成機構についても重要な知見が得られることが期待される。

以上のように、天然水に存在する腐植物質の特徴を把握するため濃縮せずに直接三次元励起-蛍光スペクトルを測定する方法は、多くの試料を比較的短時間に蛍光特性の全体像を把握することが可能であり、天然水腐植物質の特徴及び挙動を研究する上において、有効な分析手法と位置づけることができる。今後は、腐植物質濃度が 0.1 mg l^{-1} 以下の天然水試料に適用できるようなより感度の高い分析条件を検討する予定である。

噴火湾たい積物間げき水のサンプリングにおいては、北海道大学大学院地球環境科学研究科の渡辺修一助教授、成田尚史助手、うしお丸の乗組員の方々にお世話になった。湖水及び湖底たい積物間げき水のサンプリングでは、(財)日本分析センターの室井隆彦氏、(株)東京久栄の方々にお世話になった。又、久慈川サンプリング及び DOC 測定では、日本原子力研究所の松永 武氏にお世話になった。ここに記して深く謝意を表します。

(1994年10月, 1994年度日本地球化学会年會において一部発表)

文 献

- 1) E. M. Thurman (Ed.): "Organic Geochemistry of Natural Waters", (1985), (Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht).
- 2) J. I. Kim: "Handbook of the Physics and Chemistry of the Actinides, Vol. 4", Edited by A. J. Freeman, C. Keller, p. 413 (1985), (Elsevier, Amsterdam).
- 3) J. H. Weber: "Humic Substances and Their Role in the Environment", Edited by F. H. Frimmel, R. F. Christman, p. 165 (1988), (J. Wiley & Sons, New York).
- 4) C. T. Chiou, R. L. Malcolm, T. I. Brinton, D. E. Kile: *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 502 (1986).
- 5) R. Malcolm: *Anal. Chim. Acta*, **232**, 19 (1990).
- 6) W. R. Seitz: *Trends Anal. Chem.*, **1**, 79 (1981).
- 7) S. A. Visser: "Aquatic and Terrestrial Humic Materials", Edited by R. F. Christman, E. T. Gjessing, p. 183 (1983), (Ann Arbor Science, Ann Arbor).
- 8) N. Senesi: *Anal. Chim. Acta*, **232**, 77 (1990).
- 9) R. A. Saar, J. H. Weber: *Anal. Chem.*, **52**, 2095 (1980).
- 10) R. G. Zepp, P. F. Schlotzhauer: *Chemosphere*, **10**, 479 (1981).
- 11) N. Senesi, T. M. Miano, M. R. Provenzano: "Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment", Edited by B. Allard, H. Boren, A. Grimvall, p. 63 (1991), (Springer-Verlag, Berlin).
- 12) O. F. X. Donard, M. Lamotte, C. Belin, M. Ewald: *Mar. Chem.*, **27**, 117 (1989).
- 13) R. F. Chen, J. L. Bada: *Mar. Chem.*, **31**, 219 (1990).
- 14) G. D. Christian, J. B. Callis, E. R. Davidson: "Modern Fluorescence Spectroscopy, 4", Edited by E. L. Wehry, p. 111 (1981), (Plenum, New York).
- 15) J. A. Siegel: *Anal. Chem.*, **57**, 934A (1985).
- 16) M. J. P. Leiner, O. S. Wolfbeis: "Time-Resolved Laser Spectroscopy in Biochemistry", Edited by J. R. Lakowicz, SPIE Proc., **909**, 134 (1988).
- 17) 嶺岸久子, 越 裕之, 大和田 実: "The Hitachi Scientific Instrument News", **31**, 2849 (1988), (日立製作所).
- 18) P. G. Coble, S. A. Green, N. V. Blough, R. B. Gagosian: *Nature (London)*, **348**, 432 (1990).
- 19) K. Mopper, C. A. Schultz: *Mar. Chem.*, **41**, 229 (1993).
- 20) K. Ghosh, M. Scnitzer: *Can. J. Soil Sci.*, **52**, 2095 (1989).
- 21) K. M. Spark, R. S. Swift: "Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health", Edited by N. Senesi and T. M. Miano, (1994), (Elsevier, New York).
- 22) E. M. Thurman, R. L. Malcolm: *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463 (1980).
- 23) K. Masuzawa, S. Kanamori, Y. Kitano: *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **36**, 68 (1980).
- 24) R. A. Jahnke: *Limnol. Oceanogr.*, **33**, 483 (1988).
- 25) M. Schnitzer, S. U. Khan (Ed.): "Humic Substances in the Environment", (1972), (Marcel-Dekker, New York).
- 26) P. G. Coble, C. A. Schultz, K. Mopper: *Mar. Chem.*, **41**, 173 (1993).

要 旨

天然水の腐植物質は微量元素及び疎水性有害有機物のキャリアー又はトリハロメタンの前駆物質と考えられている。天然水をグラスファイバーフィルターで濾過後、三次元分光蛍光光度計により腐植物質の蛍光特性を測定する方法の妥当性を検討した。天然水の化学特性のうち、腐植物質の蛍光スペクトルに影響を及ぼす腐植物質濃度、pH 及びイオン強度について検討した結果、陸水（腐植物質濃度 $0.5\sim 10\text{ mg l}^{-1}$, pH 6~9, イオン強度 0.04 M 以下）及び海水（イオン強度 0.75 M）に適用可能であることが分かった。本測定法を河川水、湖水、湖底及び海底たい積物間げき水に適用した結果、これらの天然水腐植物質の三次元励起-蛍光スペクトルには、土壌フルボ酸に相当するピークが検出された。