

励起蛍光マトリクスと多変量解析を用いた新生代堆積岩地域の地下水流動評価

Groundwater flow in Cenozoic sedimentary aquifer characterized by excitation-emission matrix and multivariate analysis



一般財団法人 電力中央研究所 地球工学研究所 地圏科学領域
主任研究員

伊藤 由紀 博士(理学)

1. はじめに

廃棄物処分・CO₂ 地下貯留などの地下空間利用、および深部地下水利用の観点から、浅部～深部地下水の流動評価が必要とされている。地下水の流動は通常主要元素や同位体比、クロロフルオロカーボン類 (CFCs) など複数の指標を用いて総合的な評価を行うが、指標が多いほど信頼性が高くなる。わが国では沿岸部を中心とした平野や丘陵地において新生代の堆積岩が多く分布しており、腐植物質 (HS)^{注1}をはじめとした溶存有機物 (DOM) が多い地下水が存在する。しかしながら、DOM は起源となる有機物の種類や植生、気候、埋没深度などの影響を受けて不均質な集合体として存在するため¹⁾、これまで地下水流動の指標物質として着目されてこなかった。しかし、DOM の特性を適切に把握できれば、地下水の起源を区別・推定できる可能性がある。

腐植物質を中心とした環境水中の DOM は紫外光 (一部可視光) によって励起されると、DOM 中の共鳴構造をもつ分子団が蛍光を発する²⁾。多くの発蛍光団は、励起波長 250-400 nm、蛍光波長 350-500 nm の間にあり、DOM の種類により励起・蛍光ピークの位置が変化する³⁾。よって励起波長を変化させながら蛍光スペクトルを得る励起蛍光マトリクス (EEM) で地下水中の DOM の分類ができれば、地下水流動の新しい指標となりうる。

ここではさまざまな堆積環境・地質年代の堆積岩が存在する北海道十勝平野東部地域の地下水について EEM を取得し、さらに多変量解析の一つである PARAFAC 解析および主成分分析 (PCA) を適用し、従来法の流動評価と比較した例を示す⁴⁾。

注1 腐植物質 (HS): 生物体有機物が (生) 化学的作用を受けて崩壊して生じた非生物体有機物。水中の HS の場合は、pH2 で XAD-8 樹脂に吸着し、回収後 pH1 で沈殿するのがフミン酸 (HA)、沈殿しないのがフルボ酸 (FA) と定義されている。

2. 十勝地域の地層と地下水流動

十勝平野の東縁には台地・丘陵群がある。平野との地形境界にほぼ南北 100 km の活断層帯があり、これは十勝中央断層 (TCF) と総称されている (図 1)⁵⁾。十勝平野は、主に約 530 万年前以降に発達した十勝堆積盆地に堆積した地層群からなり、大局的に海成―陸成―海成と堆積環境が変化した中で形成されたとされる⁶⁾。断面図によると、TCF の西側で地下 1000 m 以深に存在した (浅) 海成層が、TCF の東側では地表面近くまで隆起している (図 1)。

これらの地層の下位には透水性が著しく低い約 2300 万年前の基盤が分布するため、TCF 以西の地下水は、山間部で涵養された水が十勝平野の基盤より上部の地層内を通過しているものと考えられ、最終的に TCF 付近で湧出していると考えられている。一方、TCF より東側では地層が古く透水性が低いので、地下水流動域は限定的で、流動速度は遅いと考えられている⁷⁾。

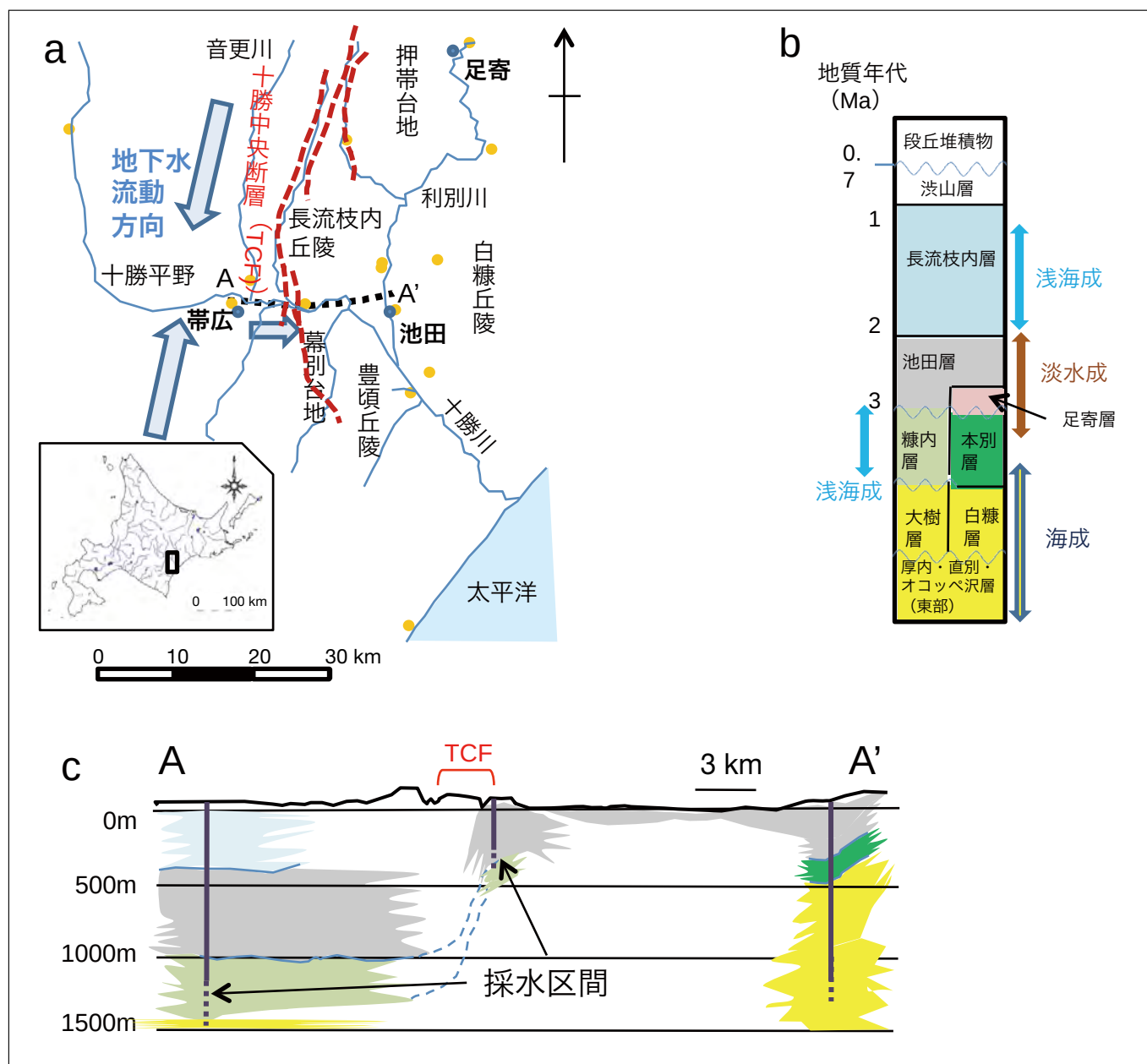


図1 a) 十勝平野東部の地形と採水箇所 (黄色丸印), b) 層序区分, c) 断面図 (a の A-A' 間)

3. 試料準備と分析方法

試料は深度 30-1500 m の井戸 17 ヶ所および河川表層から採水した (図 1)。試料は遮光・冷蔵し、孔径 0.45 μm PVDF 製フィルターでろ過した。また、地下水から IHSS 法⁸⁾に基づき分離・抽出したフミン酸 (HA) とフルボ酸 (FA) を 10 mg/L の濃度になるよう調製した溶液を作成した。これらの地下水、HA、FA について、日立ハイテクサイエンス社製分光蛍光光度計 F-7000 を用いて EEM 測定を行った。分析前に励起・蛍光装置関数を取得し、補正後の EEM を用いた。さらに純水 (Milli-Q) のラマンピーク強度で正規化した後、ラマンピーク強度で正規化した純水の EEM をブランクとして差引いた。なお DOM は紫外・可視光の吸収が強いので、別途紫外可視スペクトル測定を行い、ブランク差引後の EEM について内部フィルター効果を補正した。

上記補正後の EEM について、Matlab7.8 (The Mathworks) 上で PARAFAC モデリングソフト DOM Fluor toolbox⁹⁾を用いて解析を行った。PARAFAC 法とは、残差が最小となるように交互最小法によりフィッティングを行って 3 次元のデータ行列 (励起波長、蛍光波長と一連の試料の並び積) をモデリングする方法である⁹⁾。フィッティングの結果、理想的には潜在的な発蛍光団の濃度、蛍光スペクトル、励起スペクトルが定まる。複数の発蛍光団が相互作用せず、かつ Beer-Lambert の法則¹²⁾に従うとすれば、EEM は各発蛍光団の足し合わせとなる。こうして得られた各成分の寄与割合から DOM の起源を推定することが可能になる⁹⁾。

注 2 蛍光強度 (励起光の吸収強度に比例) が媒質の長さおよび溶液濃度に比例するという法則

4. 分析結果とPARAFAC

得られた EEM について PARAFAC 解析を行ったところ、図 2 に示した 4 成分モデルでフィッティングすることができた。これらの成分は、他の水圏環境中の DOM 成分と類似しており(表 1)、全て腐植物質由来の発蛍光団と考えられる。成分 1 は、主に陸源(高等植物)・土壌由来の HA 成分とされる¹⁰⁾。成分 2 は、海洋や廃水に多く見られるため^{11, 12)}、微生物活動に関係した腐植成分と考えられる。成分 3 は、フロリダ湾周辺浅部地下水中などにみられ、腐植様成分が微生物作用により分解したもので¹⁰⁾、主に FA 成分とされる¹²⁾。成分 4 は、表層海水の腐植様成分と類似しており、光により減少し微生物作用により増加することが報告されている¹³⁾。

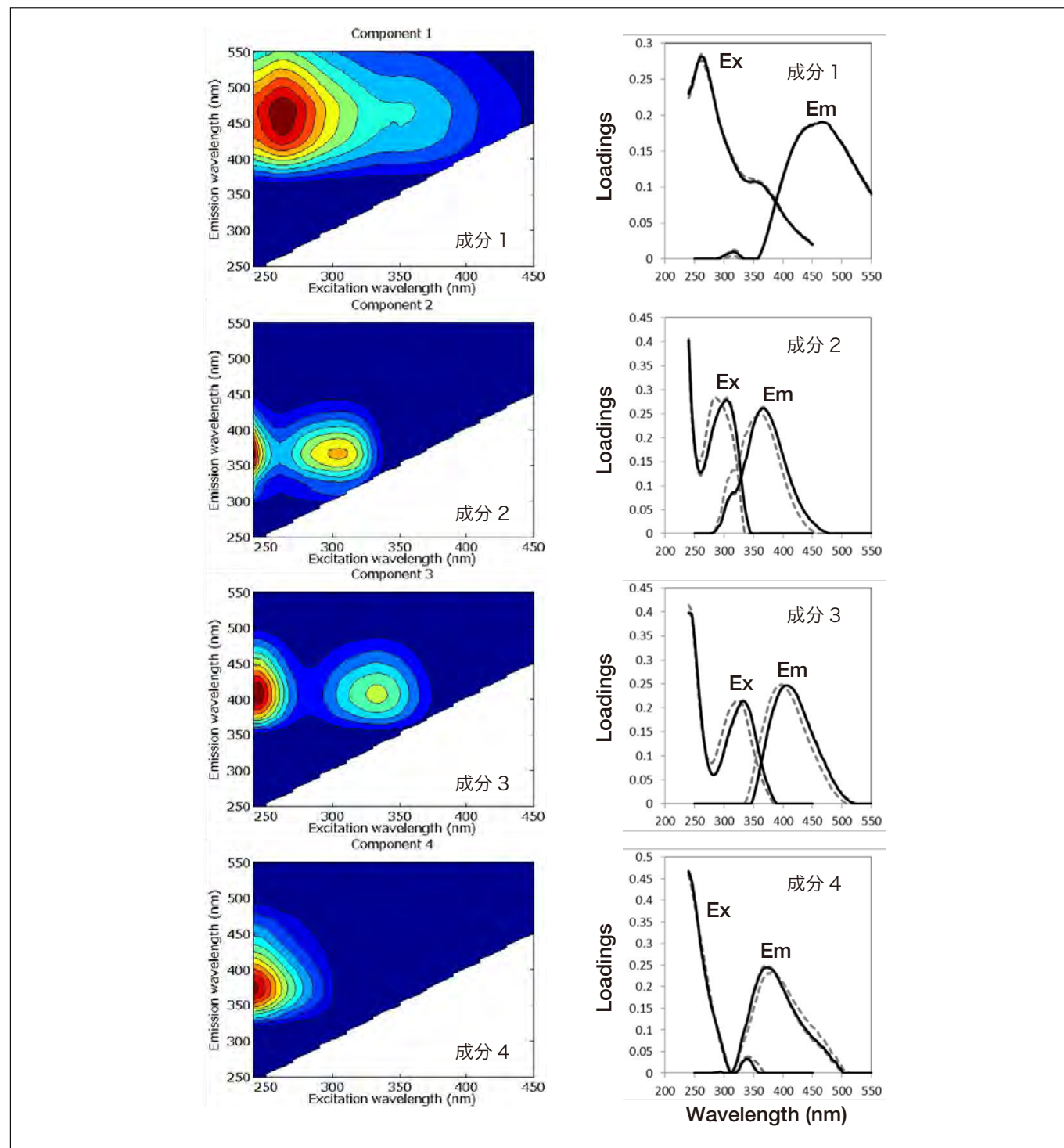


図 2 地下水、HA、FA の PARAFAC 解析による 4 成分モデルのコンタープロットと励起・蛍光スペクトル特性
(右側のスペクトルのうち点線は折半法の結果で、実線が全データを用いた結果)

5. PCA解析

PARAFAC によって得られた 4 成分の和を 100% と仮定し各成分の相対割合を用いて PCA を行った。その結果、HA が成分 1 と 4 の間に分布するのに対し、FA は成分 2 と 3 方向に分布したため、成分 1 と 4 が主に HA 由来の成分で、成分 2 と 3 が主に FA 由来の成分であることが示唆された (図 3)。また、地下水は HA と FA の 2 つの系列上に分布していた。HA 系列には主に陸成～浅海成層、FA 系列には主に海成層から採水した地下水が分布する傾向がみられた。よって、DOM の種類は地層の堆積環境に関係していると考えられた。

表 1 PARAFAC モデルにより得られた 4 成分の励起・蛍光波長と既往研究との比較

成分	本研究		既往研究のピーク帰属				既往研究による各ピークの特徴	本研究における各ピークの特徴
	励起最大 (nm)	蛍光最大 (nm)	[3,11]	[13]	[10]	[12]		
1	260	466	A	1	1	1	腐植物質様ピーク A[3,11] , 陸地・海水普遍的にみられる [3,10,12,13]	陸源 (高等植物)・土壌由来の腐植物質 (HA)
2	<240(305)	366	M	3	4	6	海洋腐植物質様ピーク M[3,11], 廃水中に多くみられる [12], 光により減少, 微生物作用で増加 [13]	微生物活動に関連した腐植物質 (FA)
3	<240(335)	406	A		6	4	腐植物質様ピーク A[3,11], 沿岸浅層地下水中に多くみられる [10], FA 類 [12]	微生物活動に関連した腐植物質, FA 分解生成物
4	<240(340)	374		2			腐植物質様ピーク, 光により減少, 微生物作用で増加 [13]	微生物活動に関連した腐植物質 (HA)

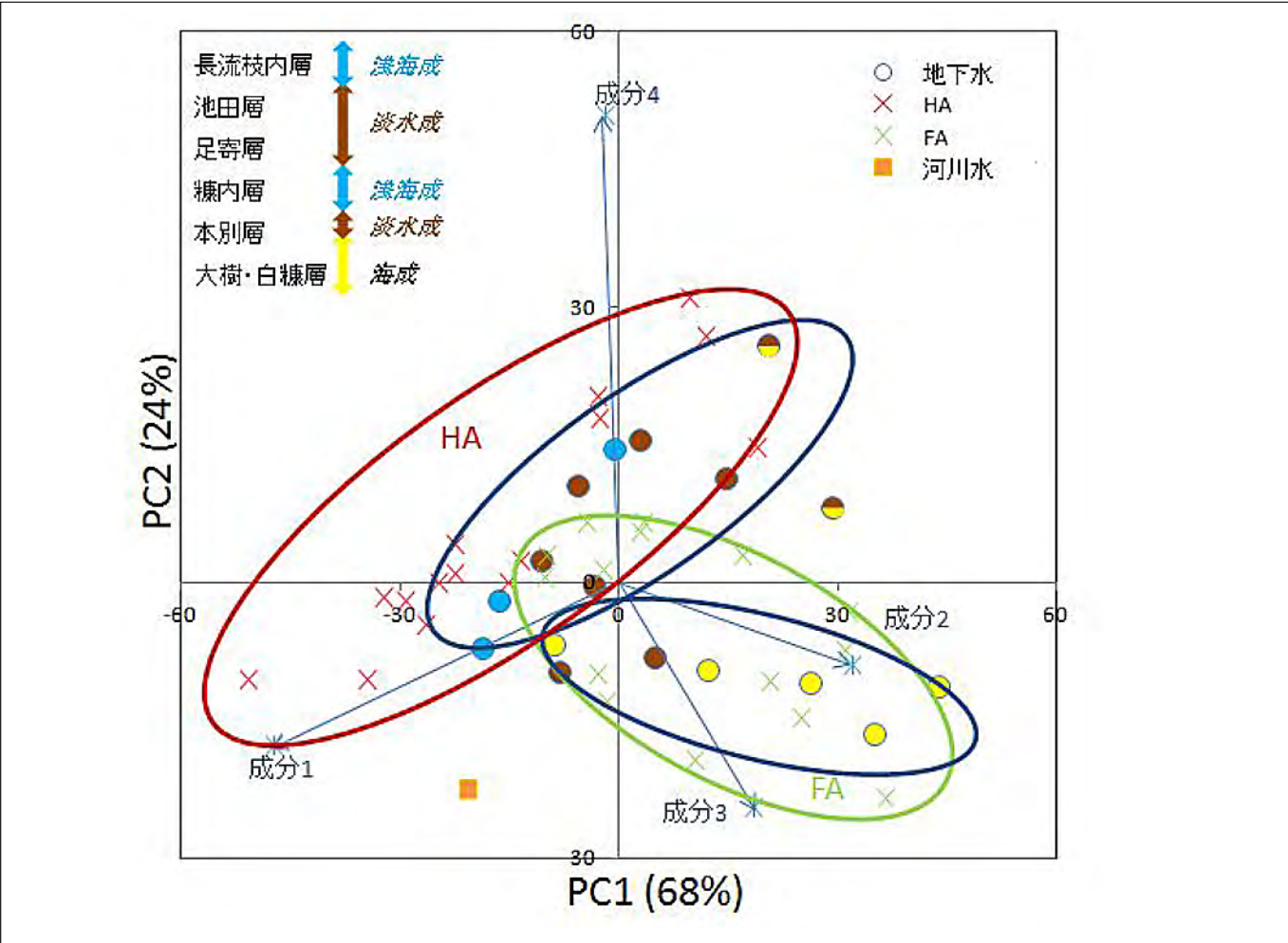


図 3 地下水, HA, FA の PARAFAC 成分相対割合の主成分分析結果

次に、PARAFAC 各成分割合を層序順に並べたところ、採水地層が古いほど、陸源・土壌由来の HA と考えられる成分 1 が少なく、微生物活動由来の FA, HA と考えられる成分 2, 3, 4 が相対的に多い傾向であった (図 4a)。ただし、対象地層のうち最も古い海成層は、採水深度 300 m 以浅では成分 1 が多く、成分 2 が少ない傾向を示した。また、採水深度 (または孔長) の増大に伴い、成分 1 が相対的に減少し、成分 2 が相対的に増加する傾向を示した (図 4b)。ただし採水深度 1200-1400 m の井戸のうち TCF 以西 (および近傍) については、同深度の TCF 以東の地点とは異なり、浅井戸 (0-400 m) と似た傾向を示した。

以上のことから、採水地層が古いほど、また採水深度が大きくなるほど、陸源・土壌由来の HA 起源と考えられる成分が相対的に減少する傾向で、陸成～浅海成層では主に微生物関連 HA が、また海成層では主に微生物関連 FA が相対的に増加する傾向であると解釈できた。例外として、古い地層の浅部地下水や、TCF 以西の深部地下水については、陸源・土壌由来の HA 起源の成分が多く、地表近傍の地下水の混合が示唆された。

このように、地下水中の DOM について EEM-PARAFAC 解析および PCA を適用した結果、TCF 以西および浅部地下水においては、地表付近の地下水の影響が強く流動が比較的速いこと、TCF 以東の深部地下水においては、地表付近の天水の影響は比較的小さく微生物活性の高い地下水が存在すること、さらに深部地下水は地層内の流動に留まっていることが推定できた。この推定結果は、主要元素および安定同位体比の結果から得られた地下水流動形態⁷⁾とも調和的であったため、本手法が新たな地下水流動履歴の指標の一つとして利用できる可能性が示された。

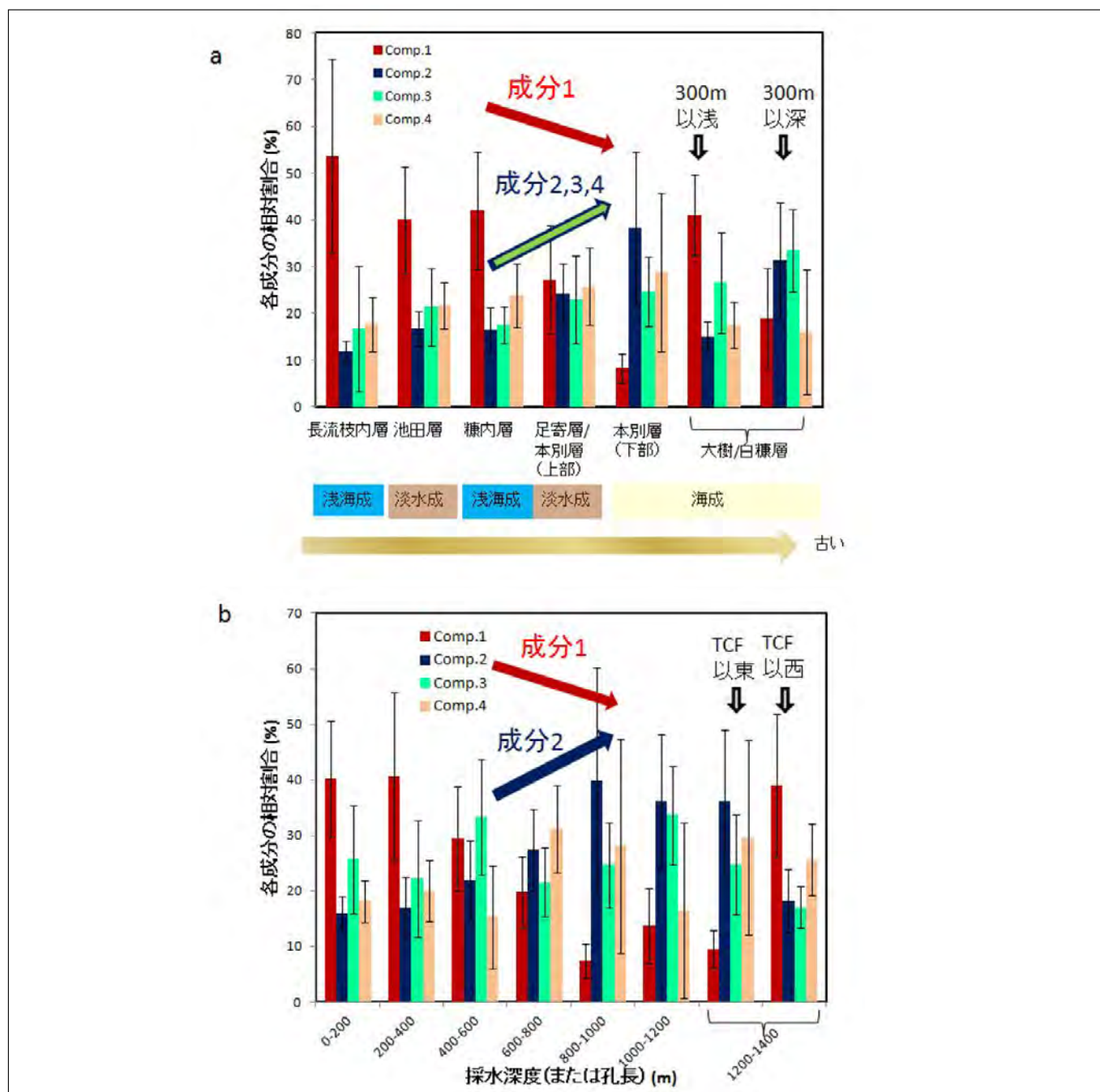


図 4 地下水、HA、FA の PARAFAC 成分の相対割合 a) 採水地層 (層序順), b) 採水深度 (または孔長)

6. おわりに

従来、地下水を含む環境水中の DOM については適切な分析方法が少なく、また濃縮などの操作が必要であった。励起光波長固定の蛍光スペクトル分析例はあったものの、最大強度となる励起・蛍光波長位置は有機物の構造や周辺の化学条件によって容易に変化するため評価が困難であった。しかし、2000 年代から分析・情報機器の発達により EEM-PARAFAC が環境水中の DOM 評価に適用され始め、現在ではさまざまな環境中の DOM の動態が明らかになりつつある。地下水中の DOM についての研究例はまだ多くないが、浅部地下水のトレーサーとして EEM が適用された例もあり、今後の発展が期待できる。

参考文献

- 1) G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, "An Introduction to Humic Substances in Soil, Sediment, and Water," in *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy, Eds. New York: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1-9 (1985).
- 2) J. E. Birdwell, A. S. Engel, "Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy," *Org. Geochem.*, 41, 3, 270-280 (2010).
- 3) P. G. Coble, "Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy," *Mar. Chem.*, 51, 4, 325-346 (1996).
- 4) 伊藤由紀, 宮川公雄, 「堆積岩地域の溶存有機物を用いた地下水の流動履歴評価—励起蛍光マトリクスと多変量解析による地下水起源の推定—」, 電力中央研究所報告 N12005 (2012).
- 5) 越後智雄, 宮内崇裕, 今泉俊文, 野原壯, 高田圭太, 「十勝断層帯・旭断層における詳細デジタル地形図の作成と活動履歴について」, 活断層研究, 20, 31-39 (2001).
- 6) 三谷勝利, 小山内熙, 橋本亘, 足寄太 5 万分の 1 の地質図幅説明書. 北海道開発庁, p. 66 (1958).
- 7) 池田光良, 繰上広志, 三浦均也, 「地下水温と安定同位体比から推定した十勝平野の地下水流動系」, 地下水学会誌, 42, 1, 3-26 (2000).
- 8) International Humic Substances Society, "Isolation of IHSS Aquatic Humic and Fulvic Acids." <http://www.humicsubstances.org/aquaticafa.html>
- 9) C. A. Stedmon, R. Bro, "Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial," *Limnol. Oceanogr. Methods*, 6, 572-579 (2008).
- 10) M. Chen, R. M. Price, Y. Yamashita, R. Jaffé, "Comparative study of dissolved organic matter from groundwater and surface water in the Florida coastal Everglades using multi-dimensional spectrofluorometry combined with multivariate statistics," *Appl. Geochemistry*, 25, 6, 872-880 (2010).
- 11) P. G. Coble, C. E. Del Castillo, B. Avril, "Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon," *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.*, 45, 10-11, 2195-2223 (1998).
- 12) C. A. Stedmon, S. Markager, "Resolving the variability of dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis," *Limnol. Oceanogr.*, 50, 2, 686-697 (2005).
- 13) C. A. Stedmon, S. Markager, "Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter using fluorescence analysis," *Limnol. Oceanogr.*, 50, 5, 1415-1426 (2005).