

けい光分析による水質監視制御

海賀信好* 佐藤謙* 田口健二*
手塚美彦** 石井忠浩**

* 株式会社東芝

東京都港区芝浦1-1-1

**東京理科大学理学部応用化学科

東京都新宿区神楽坂1-3

概要

日本各地の水道水中に検出されたけい光物質は、励起・けい光スペクトルの比較によりフミン質フルボ酸と推定された。河川表流水を原水とする浄水プロセスにおいて、塩素処理、凝集沈殿処理にて、けい光強度の低下が認められ、また、トリハロメタン生成能との関係から、高感度なけい光分析が浄水場の水質監視制御に利用できることが確認できた。

キーワード

水質評価、けい光、トリハロメタン生成能、高度浄水処理

1. 緒言

近年、異臭味、トリハロメタン、農薬など、水道水質についての関心が全国的に高まっている。これと平行して、厚生省は平成5年12月より水道水質の基準を大幅に改定、“安全で良質な水道水”を目標として新水質基準の分析を85項目とした。特に大都市近郊の表流水を利用する浄水場では、人間の社会活動による各種化学汚染物質の混入が懸念されている。¹⁾このため大都市浄水場では、従来の塩素処理を基本にした凝集沈殿、砂ろ過の処理フローに、オゾン、活性炭処理を組み合わせた高度な浄水処理プロセスへと変更している。

著者らは、水の簡易分析法として、これまでNMR分析、吸光度E260、高速液体クロマトグラムなどを検討してきた。純水で高速液体クロマトグラムを利用し、水に含まれる有機無機物質全体を屈折率で把握、蛋白質、フミン質、多環芳香族など特殊な有機物質を分子量分画を行いながら、けい光強度で検出することにより、水の評価を簡易に行えることを既に報告した。²⁾これらの分析は、少量の試料水で実施でき、各地の水道水を調査したところ、大都市水道水は、地方都市よりも比較的多くのけい光物質を含んでいることが判明した。浄水プロセスでのけい光物質の減少、トリハロメタン生成能(THMF)との関係などを調査し、けい光分析の浄水場における水質監視制御への利用について検討したので報告する。

2. 実験方法および実験条件

試料水は、各都市の公共施設の水道使用量の多い蛇口よりサンプルピンに採取、けい光分光光度計で分析を行った。励起波長 345 nm でけい光スペクトル、けい光波長 425 nm で励起スペクトルを求め、

けい光強度は、標準試料に対する相対強度で示した。また、けい光物質を推定するため、湖沼水、河川水、下水二次処理水、し尿二次処理水についてスペクトルをとり、フミン質中の水に可溶性フルボ酸のスペクトルと比較した。湖沼水を原水とした高度浄水処理実験プラントより採取した各処理水、あるいは河川水のバッチ処理による凝集沈殿水、オゾン処理水、活性炭処理水について、トリハロメタン生成能測定の前でけい光強度変化を求めた。

3. 実験結果および考察

3-1. 日本各都市の水道水のけい光強度

北海道から九州まで、各都市の水道水のけい光強度を複数回の測定分も含め図-1に示す。

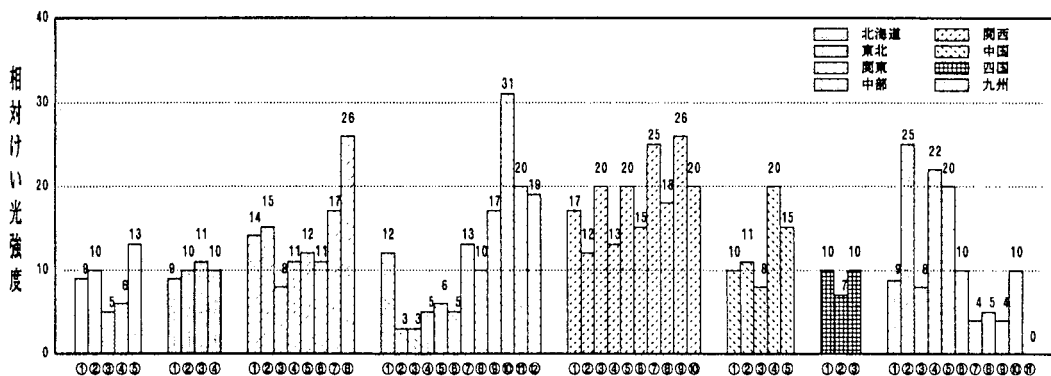


図-1 全国のけい光強度比較表

測定時期により、けい光強度として1.5~2倍の増加を示す水道水や、また、全くけい光を示さない水道水もあった。この方法により、水道水中の微量物質の簡易測定が可能となる。水道水の代表的な励起・けい光スペクトルを図-2に示す。水によるラマン散乱が重なるが、波長250~400nm、波長370~500nmに各々励起スペクトル、けい光スペクトルが認められる。

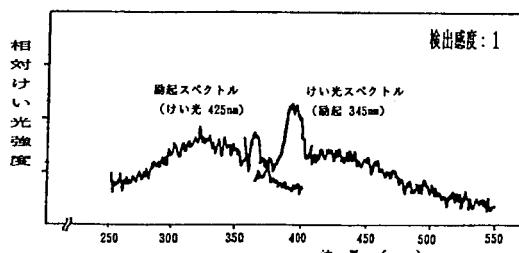


図-2 励起・けい光スペクトル(水道水)

3-2. 表流水におけるけい光物質

湖沼水、河川水、下水二次処理水、し尿二次処理水の励起・けい光スペクトルを図-3、図-4、図-5、図-6に示す。各試料水により、けい光強度は大きく異なり、純水希釈または検出感度を変化させて測定した。全て励起波長300~370nmに、けい光波長380~480nmに最大ピークを持つスペクトルとなり、水道水に微量認められたけい光物質と同様なスペクトルを示している。表流水で最も可能性の高い物質として、腐食物質であるフミン質、特に水溶性の土壌フルボ酸のスペクトルを図-7に示す。他のスペクトルと類似していることから、これらはフミン質の存在によるものと考えられる。表流水中のフミン質は浄水プロセスの塩素処理、あるいは給水配管内の残留塩素によってもトリハロメタンを生成することが知られており、このけい光測定は、主に水道水中の残存フミン質の量を表示していること、また、おなじ塩素処理条件ならば、トリハロメタン濃度もしくは残存トリハロメタン生成能を示していること

になる。

フミン質が、他の物質と錯体を作り表流水中に存在し、塩素処理、オゾン処理などの酸化分解によって、錯体となっていた金属、農薬などを放出するであろうと、以前から水道界で指摘されていた。³⁾自然界におけるフミン質については、その移動、蓄積など、植物から海洋フミンまで広く研究が行われている。フミン質は、この錯体形成のみならず、油分などを包含する界面活性剤的作用も持ち、表流水中の微量汚染物質の溶解性を増す働きもある。⁴⁾指摘されている農薬以外にも、発癌性の高いベンゾピレンなども可溶化することが示されている。表流水中フミン質は微量汚染物質の運び役ともなり、人的汚染、有害化学物質の混入する大都市近辺では注意が必要と思われる。

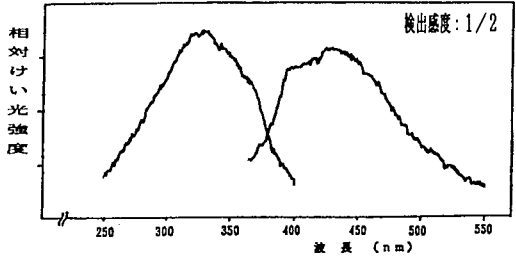


図-3 励起・けい光スペクトル（湖沼水）

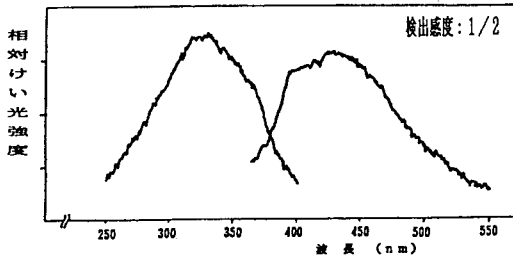


図-4 励起・けい光スペクトル（河川水）

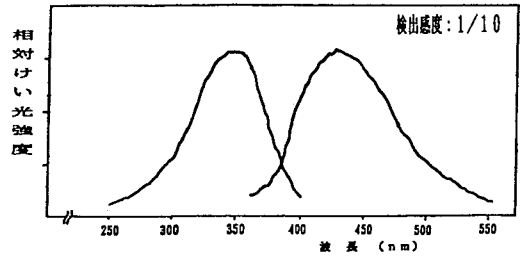


図-5 励起・けい光スペクトル（下水二次処理水）

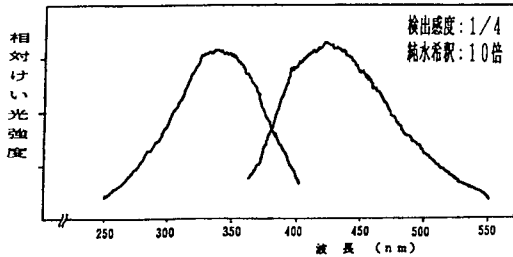


図-6 励起・けい光スペクトル（し尿二次処理水）

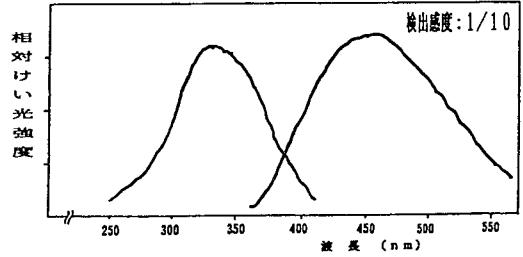


図-7 励起・けい光スペクトル（フルボ酸0.1g/l）

3-3. 浄水プロセスにおけるけい光強度変化

河川表流水を原水としている浄水場の、各処理プロセスでのけい光強度変化を図-8に示す。原水に比べ、前塩素処理、凝集沈殿処理により、けい光強度は減少している。凝集によって、高分子量のフミン質が沈降除去され、また、塩素処理の酸化によってけい光が低下するものと考えられる。色度変化、紫外部吸光度変化などと同じように、けい光強度によって高感度な浄水処理プロセスの監視が可能と考えられる。

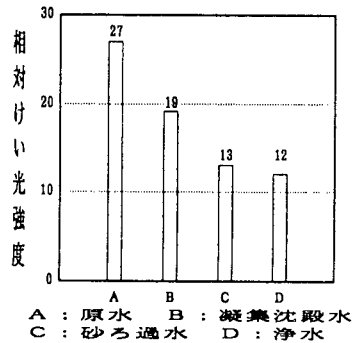


図-8 浄水処理プロセスのけい光強度

3-4. トリハロメタン生成能測定前後のけい光強度変化
 連続通水 270日を経過した高度浄水処理実験プラントより採取した各処理水のけい光強度とトリハロメタン生成能の関係を図-9に示す。実線は処理水として、点線は塩素添加によるトリハロメタン生成能測定後の値である。この例では、凝集沈殿処理で、けい光強度の低下は少なくトリハロメタン生成能が大きく低下、次のオゾン処理、生物活性炭処理で、けい光強度の大きな低下が認められる。24時間トリハロメタン生成能測定を行った後の各試料水のけい光強度もほぼ同様な割合で低下している。

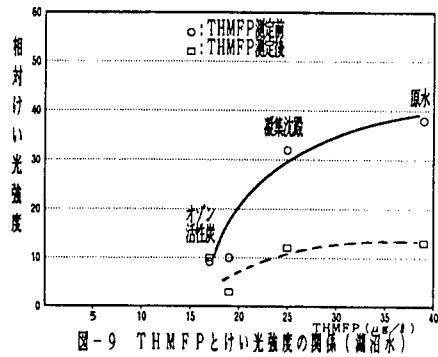


図-9 THMFPとけい光強度の関係(濾過水)

河川水について、凝集沈殿、オゾン、活性炭の処理をバッチで行った例を図-10に示す。この例では、凝集沈殿処理でトリハロメタン生成能の低下より、けい光強度の低下が大きく、続くオゾン、活性炭の処理によりトリハロメタン生成能が大きく減少する。なお、この河川水は、純水にて2倍希釈を行って測定すると、けい光、トリハロメタン生成能とも半分に低下することから、けい光物質とトリハロメタン前駆物質とは完全に一致したものでなく、浄水処理プロセスで多少異なった挙動を示すものと思われる。

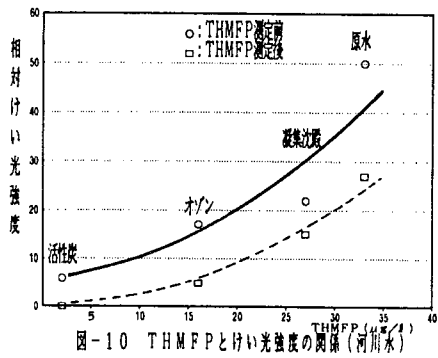


図-10 THMFPとけい光強度の関係(河川水)

表流水におけるけい光物質の主要成分は、フミン質フルボ酸と推定される。湖沼、河川、ダムでは、流れ込む各種排水、処理水により、各々特有な様相を示すものと思われる。しかし、1つの浄水場原水に対して、その特徴を把握すれば、浄水場の水質監視あるいは溶存有機物質を変化させる凝集沈殿、オゾン、活性炭、塩素などの処理プロセスの運転制御にも十分利用できることになる。その一例を図-11に示す。また、田植え時期の土壌フルボ酸の溶出、台風、大雨による汚濁物質の増加、農薬散布時期などの原水水質の監視にも十分利用できるものと思われる。

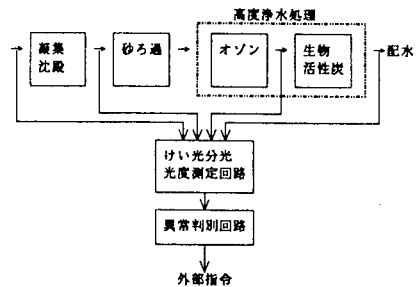


図-11 水質監視・運転制御フロー

<参考文献>

- 1) 浦野紘平 “新規規制化学物質による水環境汚染とその対策” 第2回 “環境と化学” 講演会、日本化学会 議、平成 6年 6月15日
- 2) 海賀、中野、田口、田中、手塚、石井 “高速液体クロマトグラフによる飲料水の評価” 第45回全国水道研究発表会講演集、P. P552 平成 6. 5
- 3) 丹保憲仁 “水中のトリハロメタンの先駆物質とその挙動” オゾンに関するセミナー、国際オゾン協会 日本支部、昭和59年 7月19日
- 4) 篠塚則子 “フミン物質と環境” 生産研究 第45巻 第7号 1993年 7月