

〈研究発表〉

連続 EEM 測定装置を用いた浄水処理工程中の有機物モニタリング

川口佳彦¹⁾, 小島礼慈¹⁾, 小坂浩司²⁾

¹⁾ 株堀場アドバンスドテクノ

(〒601-8305 京都市南区吉祥院宮の東町2丁目 E-mail: yoshihiko.kawaguchi@horiba.com)

²⁾ 国立保健医療科学院

(〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6 E-mail: kosaka.k.aa@niph.go.jp)

概要

表流水を原水とする浄水場では、原水水質は常に変動しており、安定した水質の水道水を供給するためには、浄水処理工程での水質変動を把握し処理することが重要である。水中溶存有機物の組成は多様であり、その処理性は組成によって異なる。本研究では3次元蛍光励起スペクトル (EEM) を用いて、浄水処理工程中の有機物の挙動を解析した。その結果、A 浄水場では3成分の有機物が含まれており、特にたんぱく質様物質の季節変動が大きい結果となった。また、処理工程によって、除去されやすい有機物の種類が異なることが示された。

キーワード：蛍光分析, EEM, 多変量解析, 有機物, 水質監視

原稿受付 2022.7.4

EICA: 27(2・3) 60-64

1. はじめに

表流水を原水とする浄水場では、原水水質は常に変動している。安定した水質の水道水を供給するためには、浄水処理工程での水質変動を把握し、対応することが重要である。水道原水中には一般的に溶存有機物が含まれており、降雨や下水処理水の流入などによって散発的に溶存有機物量が変化する。溶存有機物は浄水処理工程中の塩素やオゾンと反応し、化学的に異なる組成に変化するが、その反応性は溶存有機物の化学組成によって異なる。さらに、溶存有機物の特定の成分が、塩素処理などによってトリハロメタンやハロ酢酸などの消毒副生成物を生成する恐れがある。このように水道原水の水質管理においては、溶存有機物の量だけでなく、質に関する情報を把握することが重要である。

溶存有機物の指標として、全有機炭素 (TOC) や紫外外部吸光度 (E260) が知られているが、前者は有機物の総量であり、後者は主に芳香族を持つ有機物成分の評価指標である。より精密な分析手法として GC-MS 法などが知られているが、水道原水中に含まれる溶存有機物の化学構造は複雑であり、さらに太陽光などの環境影響によって構造が変化する可能性もあるため、その詳細を把握することは困難である¹⁾。ところで、水道水中に含まれる溶存有機物の分析法の一つに蛍光分析法がある²⁾。蛍光分析法は試薬を必要とせず、励起波長と蛍光波長の組合せにより、蛍光発光を有する有機物の質的特徴を検出することが可能である。蛍光発光を有する有機物としては共役二重結合を

有する分子などが知られており、河川水中からはフミン質や微生物の代謝生産物などの物質が該当する。すなわち、蛍光分析法は浄水処理工程のモニタリングに対して、簡便かつ迅速な判断指標として適用できる可能性がある²⁻⁴⁾。近年、特に3次元励起蛍光スペクトル法 (Fluorescence Excitation Emission Matrix, EEM) の活用が検討されている。

本研究では、連続 EEM 計を用いて、水道原水および浄水処理工程中に含まれる溶存有機物の変動を測定し、得られた EEM に対して多変量解析を適用することで、溶存有機物の変動や除去性について解析を行った。

2. 実験方法

2016年10月～2017年1月、利根川水系 A 浄水場に3次元蛍光吸光光度計 (堀場製作所製, Aqualog) と専用の連続サンプリングユニットを設置した。着水井前 (浄水場入口), 凝集沈殿前, 凝集沈殿後, 配水池の計4点をサンプリング地点とし、既設の自動連続水質計付属のオーバーフロー槽から分岐し、オートサンプラーを経由して3次元蛍光吸光光度計内部の蛍光測定用石英フローセルに供給した (Fig. 1)。A 浄水場では、取水地点で粉末活性炭を注入しており、着水井前の水はその影響を受けている。測定は15分毎に着水前, 凝集前 (沈殿池入口), 凝集後 (沈殿池出口), 浄水 (配水池内) の順で実施し、1時間で4点のデータを取得した (各サンプリング点のデータは1時間ごと)。1日に1回程度の頻度で石英フローセル内部を

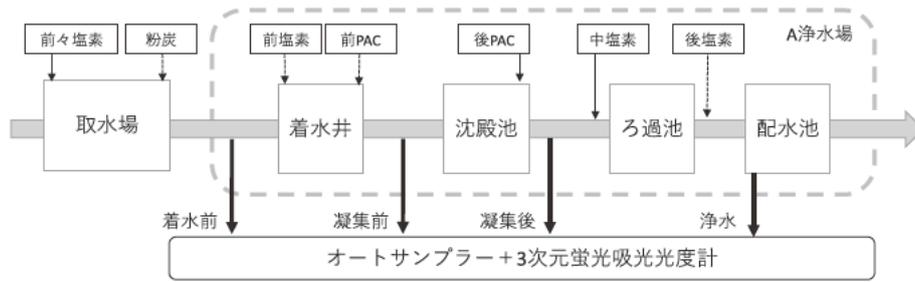


Fig. 1 Scheme of water treatment process and sampling points at A water treatment plant

無蛍光リン洗剤で洗浄し、洗浄直後に純水を用いてベースライン補正を行った。EEMのブランク補正、レイリー散乱補正、内部吸収補正は定期的に行った。測定条件は励起波長 (Ex) 220~600 nm, 蛍光波長 (Em) 220~600 nm, Integration time 2.0 秒とした。得られたEEMに対して多変量解析 (PARAFAC⁵⁾) を行い、各蛍光成分と水質データの時間変動、各処理工程における溶存有機物の除去性について評価した。PARAFACはSolo (Eigenvector Research 製) を用い、モデルの検証には Split-half analysis⁶⁾ および Core consistency⁷⁾ を用いた。他の水質項目 (濁度、塩素要求量、アンモニア態窒素 (NH₄-N)、TOC、E260) は、既設連続水質計器および手分析法によって測定した。

3. 結果と考察

3.1 有機物成分の季節変動

調査期間中に得られたEEMデータ (n=5893) を用いてPARAFACを行った。Split-half analysis および Core consistencyの結果はそれぞれ91.6%, 90%であり、得られた結果には合理性があると判断した。解析の結果、得られたEEMは3つの成分スペクトルに分離することができ、それぞれフミン質様物質 (Ex/Em=310/400 nm, C1), たんぱく質様物質 (280/330 nm, C2), フルボ酸様物質 (270(360)/460 nm, C3) が含まれていた⁸⁻¹¹⁾。

Fig. 2にC1とC2の各処理工程における強度 (スコア) の時間変化を示す。C1およびC3について調

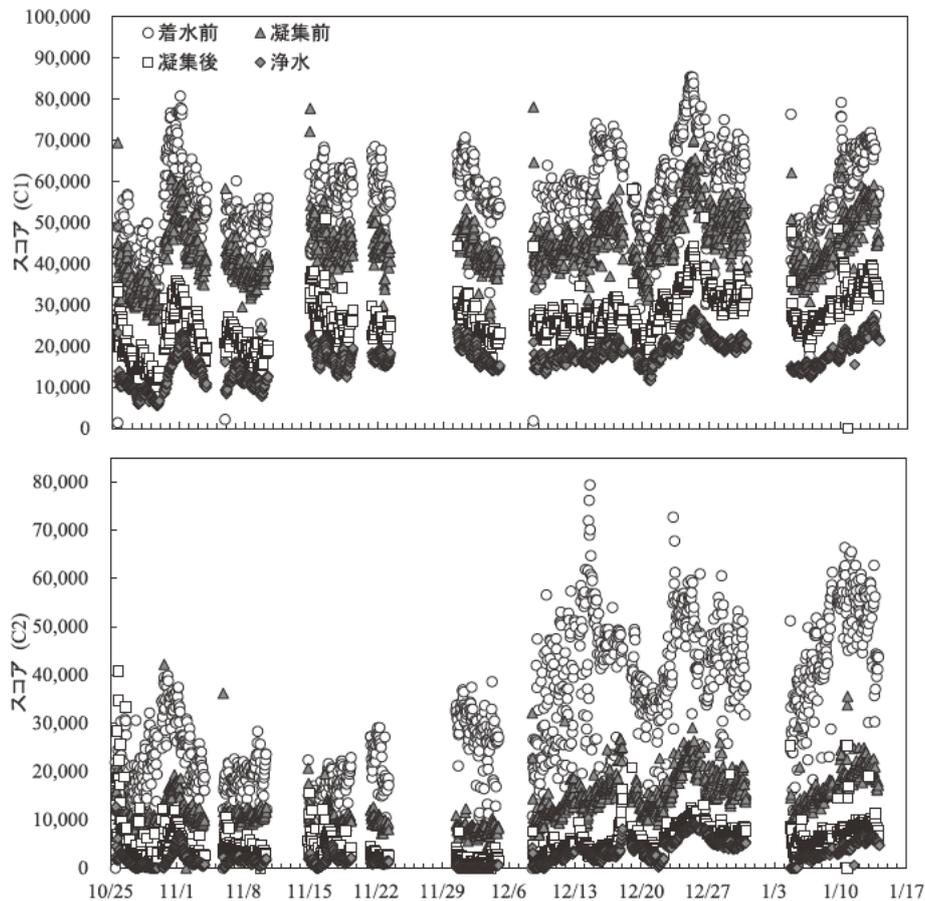


Fig. 2 Profiles of score values (C1 and C2) at individual sampling points

査期間中の変動を見ると、各測定点において両者には良好な相関があった（決定係数 0.77~0.98）。この結果は、C1 および C3 の起源が近く、さらに浄水処理工程における除去性が類似していると言える。さらに雨天時にスコア値の上昇がみられたが、季節変動は小さく、浄水処理が進むとともにスコア値は低下した。一方、C2 について変動を見ると、C2 と C1 (C3) の間には相関が見られなかった（決定係数：0.16~0.44）。つまり、C2 の起源は C1 や C3 とは異なると推察された。

また、C2 の秋季（10~11 月）の平均スコア値に対する冬季（12~1 月）の平均スコア値は、着水前および浄水においてそれぞれ 93%、114% 増加した。さらに、浄水の冬季における C2 の変動は大きく、その変動傾向は着水前の C2 の変動と類似した。同様に C1 (C3) についても着水前におけるスコア値が上昇すると浄水におけるスコア値も上昇した。つまり、浄水に含まれる未処理の有機物量は原水水質によって変化するとと言える。

調査期間中の着水前における各成分スペクトルのスコア値を 100% とした場合の、各浄水処理後の除去率を求めた (Fig. 3)。A 浄水場では、着水井、凝集沈殿池後、ろ過池後で塩素添加を行っている。C1 と C3 は凝集沈殿処理で最も除去されたが、冬季の除去率が低下した。この結果は冬季に水温が低下したことにより凝集処理効率が低下したと考えられる¹²⁾。C2 は前塩素+PAC 処理で最も除去され、除去率は秋季よりも冬季の方が増加した。A 浄水場では冬季期間中は前々塩素処理を停止しており、前塩素処理による見かけの除去率が増加したと考えられる。一方、C2 の中・後塩素処理による除去率は冬季において低下した。冬季の水温低下により、塩素と C2 の反応性が低下したと考えられる。各成分スペクトルの浄水における残存率を比較すると、全ての成分スペクトルにおいて、秋

季より冬季の方が高い値であった。この理由の一つとして、水温低下によって有機物除去性が低下したことが考えられた。

3.2 水質指標との比較

各測定点における成分スペクトルの変化と各水質項目の比較を行った。着水前における C1 および C2 の変化を Fig. 4 に示す。前述の通り、冬季の C2 スコア値は秋季よりも高い傾向を示していたが、この変化は $\text{NH}_4\text{-N}$ 濃度の上昇よりもおよそ 2 週間早く認められた。つまり、C2 と $\text{NH}_4\text{-N}$ の起源が異なると考えられる。一方、E260 や塩素要求量が増加した際には、C2 も同様に増加する傾向が見られた。この結果は、溶存有機物のうち、C2 が塩素要求量に寄与している可能性が示された。

次に、浄水における結果を Fig. 5 に示す。浄水における TOC と E260 の挙動は類似していたが、12 月以降の特に浄水中の C2 スコア値が高い値で推移した時期においては異なる挙動であった。つまり、EEM では TOC や E260 では把握することが困難な、有機物の組成の違いを確認できたと言える。

4. ま と め

本研究では利根川水系 A 浄水場を対象に、連続 EEM 測定装置を用いた浄水処理工程中の溶存有機物の挙動解析を行った。溶存有機物は 3 つの成分に分離することができ、フミン質様物質とフルボ酸様物質は凝集沈殿処理、たんぱく質様物質は塩素処理での除去率が高かった。冬季におけるたんぱく質様物質の上昇は、同様に冬季に上昇する $\text{NH}_4\text{-N}$ と比較して、2 週間程度早かった。たんぱく質様物質と $\text{NH}_4\text{-N}$ の起源が異なると考えられる。たんぱく質様物質の変化は、TOC や E260 の変化とは異なっていた。連続で EEM

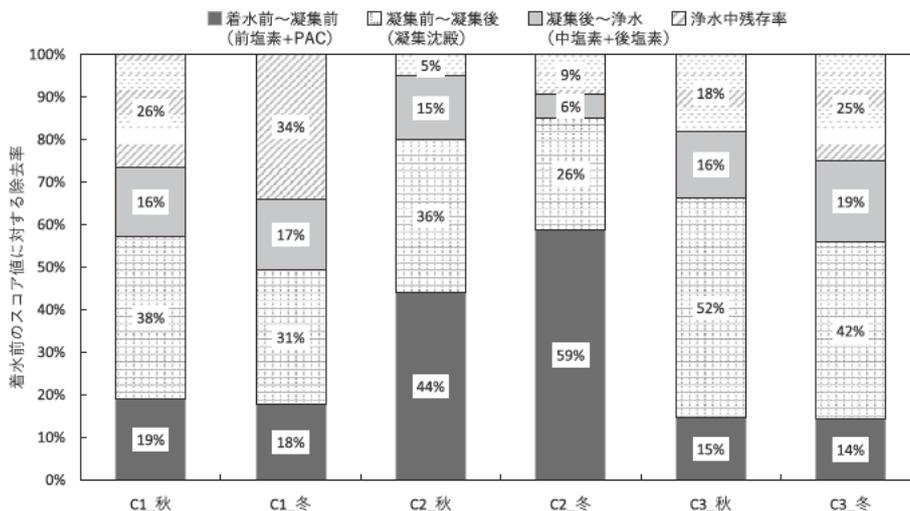


Fig. 3 Breakdown of removal rates of score values (C1 and C2) at individual water treatment processes in fall and winter

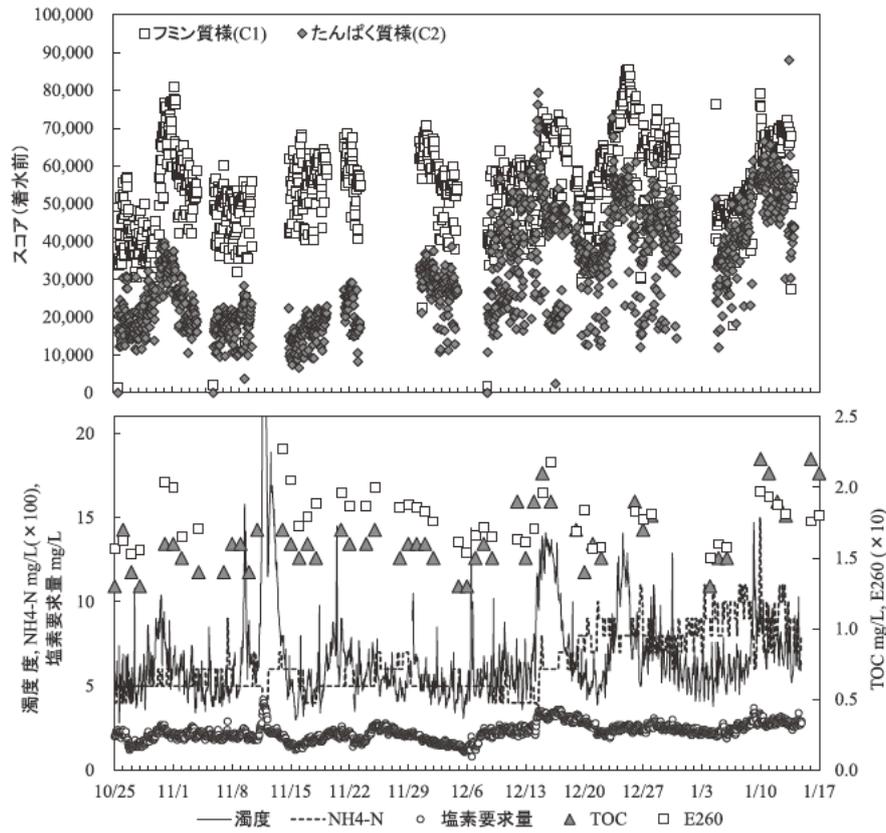


Fig. 4 Comparisons of the profiles between score values (C1 and C2) (upper) at inlet of receiving well and water quality parameters (lower) at water intake point (water quality parameter : turbidity, ammonium ion (NH₄-N), chlorine demand, TOC, and E260).

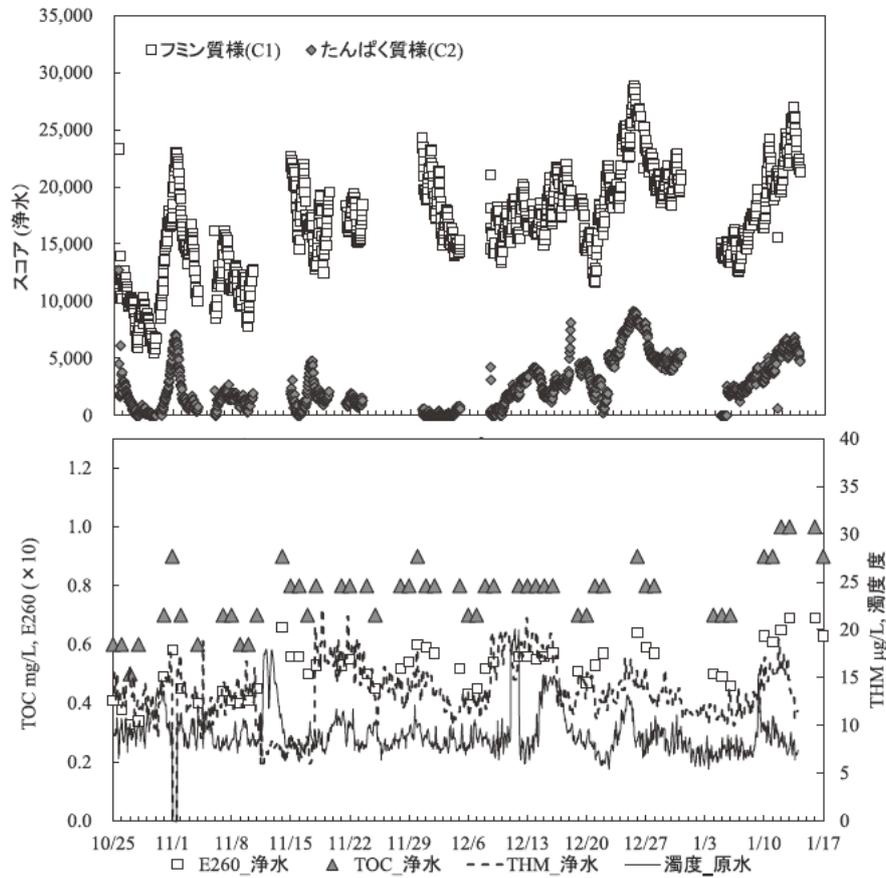


Fig. 5 Comparisons of the profiles between score values (C1 and C2) (upper) at finished water and water quality parameters (lower) at water intake point or finished water (water quality parameter : turbidity, ammonium ion (NH₄-N), chlorine demand, TOC, and E260).

測定を行うことで、従来の有機物指標では捉えられなかった有機物組成の違いによる挙動を確認することができた。今後は本手法を用いて水質異常監視や浄水処理水質の予測への適用可能性について検討を行う予定である。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、評価場所および水質データをご提供いただきました事業体様に厚く御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 今井章雄：故障において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究，国立環境研究所特別研究報告 (2001)
- 2) 春田知昭，平林達也，北本靖子：水道水質管理における三次元蛍光分析の活用，水道協会雑誌，Vol. 89 (3)，2-11 (2020)
- 3) 神保朋子，大瀧雅廣：DOM 分画とオゾン酸化を利用した蛍光分析による AOC 評価，水環境学会誌，Vol. 40 (4)，175-181 (2017)
- 4) S.A. Baghoth, S.K. Sharma and G.L. Amy: Tracking natural organic matter (NOM) in drinking water treatment plant using fluorescence excitation-emission matrices and PARAFAC, *Water Res.* Vol. 45, 797-809 (2011)
- 5) K.R. Murphy, C.A. Stedmon, D. Graeber and R. Bro: Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC, *Anal. Methods*. Vol. 5, 6557-6566 (2013)
- 6) T. Ohno: Fluorescence inner filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, 742-746 (2002)
- 7) R. Bro and H.A.L. Kiers: A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models, *J. Chemometrics*, Vol. 17, 274-286 (2003)
- 8) P.G. Coble: Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Mar. Chem.*, Vol. 51, 325-346 (1996)
- 9) Yamashita, Y., Jaffe, R., Maie, N., Tanoue, E., Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnol. Oceanogr.* 53, 1900-1908 (2008)
- 10) C.A. Stedmon and S. Markager: Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperature estuary and its catchment using PARAFAC analysis, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 50, 686-697 (2005)
- 11) C.A. Stedmon and R. Bro: Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial, *Limnol. Oceanogr.*, Vol. 6, 572-579 (2008)
- 12) 海老江邦雄，佐藤秀哉，東義洋，張一憲：濁質などの凝集沈殿効果に及ぼす低水温の影響，平成 12 年度土木学会北海道支部論文報告集，Vol. 57, 1024-1027 (2000)