

Ⅱ. 厚生労働科学研究費補助金（健康安全・危機管理対策総合研究事業）
「水道の基盤強化に資する技術の水道システムへの実装に向けた研究」
分担研究報告書

連続測定が可能な水質指標の特定と測定手法の開発

研究分担者 鎌田 素之 関東学院大学理工学部 准教授

研究要旨：

水道使用量の減少や技術者の不足から、今後、水道の水質面において様々な問題の発生が懸念され、それらに対応できるモニタリング技術が必要となっている。本年度は連続的にモニタリング可能な水質指標として三次元蛍光分析に着目し、文献調査と実測調査を実施し、三次元蛍光分析の実用性と課題について検討を行った。結果、有機物の連続的なモニタリングだけでなく水分野の様々な研究に広く利用されていることが明らかとなり、実際に測定を行った結果でも、降雨時における有機物の変化や日変動や処理水への降雨等の影響を捉えることができ、三次元蛍光分析法の水道における連続的なモニタリング可能性を確認できた。

A. 研究目的

人口減少や節水機器の普及により水道水の使用量の減少が進んでおり、今後、様々な対応が求められる。また、水道事業に関わる技術者の数の減少は、特に中小の事業体において顕著であり、より効率的なモニタリングや水質管理が求められている。

本研究では水道事業において連続的な測定のニーズが高い水質項目を把握し、その分析手法の現状と課題を明らかにすることを目的としている。これまでの研究により三次元蛍光分析は連続測定が可能な水質指標として有用であることが明らかになってきたことから、関連する研究事例について文献調査を行うとともに浄水場において連続的に試料を採集し、分析を行うことで、実用の可能性と導入における課題について検討した。

B. 研究方法

1) 三次元蛍光分析に関する文献調査

連続測定が可能な新たな測定項目として三次元蛍光分析に着目して文献調査を実施した。具体的には海外の文献に関してはPubMedを利用し、国内の文献に関してはJ-Dream3を利用し、水分野において三次元蛍光分析を利用した研究に関する文献を収集し、内容を精査

し、水道事業における適用の可能性や課題について整理した。

2) 三次元蛍光分析に関する実測調査

三次元蛍光分析の水道原水および浄水における実用可能性を検討するため蛇口水を継続的に採取し、水質事故や降雨等のイベントにおけるモニタリングの可能性について検討を行った。また、神奈川県内の浄水場にオートサンプラーを設置し、高温期（8月）と中温期（9月）に連続的に原水、浄水の採水を実施し、得られた試料について三次元蛍光分析を実施し、解析を行った。得られた結果をこれまでに連続的な測定を実施している水質項目等と比較、検討することで三次元蛍光分析の新たな水質指標としての適用可能性や課題について整理を行った。

C. 研究結果及びD. 考察

1) 三次元蛍光分析に関する文献調査

海外における三次元蛍光分析の研究事例としてPubMedを用い、“EEM”、“Drinking water”、“water”等のキーワードで検索を実施した。2018年以降、“EEM”&“Drinking water”では60件の文献が該当し、年間10件程度の文献が公表されており、それ以前と比べると研究事例が増えてはいるが、水道に関連した知見は限

定的であった。また、“EEM“&”water”では 503 件の文献が該当し、年間 100 件以上の文献が公表されており、特に 2018 年以降、水分野において三次元蛍光分析を活用した研究事例が顕著に増加していることが確認できた。2022 年に公表された 131 件の文献のうち 74 件が水処理に関する文献であり、水処理以外にも畜産、食品など様々な分野で三次元蛍光分析の手法が活用されていた。また、74 件のうち 22 件はこれまで水処理分野で主な対象とされていた天然有機物 (NOM) 以外の物質を対象とした文献であり、水処理の分野でも三次元蛍光分析が広く活用されていることが確認できた。水道分野において特に関係が深い研究事例としては *Water Research* に 8 件、*Chemosphere* に 7 件、*Science of the Total Environment* に 8 件、その他に *Environmental Pollution*、*Spectrochimica Acta Part A* 等に複数の論文が掲載されていた。*Water Research* では NOM に関する研究に加え、新たに浄水処理に関連する知見が報告されていた。例えば、Wei Sun (2022)¹⁾ では、パイロットプラントを用いたフェントン-粒状活性炭(GAC)処理において除去される DOM の種類について三次元蛍光分析を用いて論じており、遺伝子解析的な手法も用いて GAC 中のバイオフィルムや細菌叢の関係について評価を行っている。Qingyun Song (2022)²⁾ では、NF の前処理として MF、UF を組み合わせた際の DBPFP および NF 処理水中の DBP に対する様々な分子量の NOM の影響を、三次元蛍光分析を用いて評価しており、中分子量 NOM は NF 膜のファウリングを低減し、NF 表面の保護層形成に関与し、低分子量 NOM を NF 濾液から低減することで NF 処理水の DBPFP を減少できたことを報告している。*Chemosphere* では新たに高度な酸化処理における NOM の評価に三次元蛍光分析が活用された例が報告されている。Mengqiao Luo (2022)³⁾ では、電気化学的酸化処理後の NOM 由来の蛍光ピークの解明に三次元蛍光分析と高分解能質量分析計を組み合わせることで、表流水中の NOM 分子特性および NOM 分子への電気化学酸化の影響を明らかにしている。*Science of the Total Environment* では、新たに藻類由来の有機物の

評価に三次元蛍光分析を活用した事例が報告されている。Parul Baranwal (2022)⁴⁾ では、MC-LR の生分解に対する NOM の影響を評価するために、MC-LR の生分解に伴う NOM 組成の変化を蛍光スペクトルと PARAFAC により特徴づけ、藻類由来有機物、フミン様物質の存在下では MC-LR の生分解性が低下することや微生物の低分子量のタンパク質様成分の利用過程について明らかにしている。これら以外でも、Kanika Sarkar (2022)⁵⁾ では、大腸菌を指標菌として塩素濃度の異なる条件下で溶存有機炭素の特性を三次元蛍光分析により評価しており、塩素濃度によって大腸菌から放出される有機物の質が変化することを報告している。Tuantuan Fan(2022)⁶⁾ では、三次元蛍光分析とフーリエ変換赤外分光法を組み合わせることにより、湖沼の DOM の特徴と金属結合について評価を行っている。銅と鉛を添加した DOM の特性や銅と鉛イオンとの親和性を評価することで特定のフミン酸様成分が銅イオンと強い結合力を有していることやこれらの成分の湖における空間的な分布についても明らかにしている。Xiaoli Du(2022)⁷⁾ では、道路流出水中の溶存有機物の特性を、三次元蛍光分析を用いて評価しており、疎水性の画分が交通量の増加に伴って増加することやフルボ酸様紫外線蛍光物質およびタンパク質様物質は交通量によって変化しないが、トリプトファン様物質は交通量の増加に伴い増加することなどを報告している。このように本年度の文献調査では水道水質の連続モニタリングに関連する新たな有用な文献は見つけれなかったが、三次元蛍光分析が汎用性の高い分析手法として、水処理以外の様々な分野で活用されていることが分かった。

国内における研究事例は川口 (2021)⁸⁾ において、表流水を原水とする浄水場において三次元蛍光分析の連続的なモニタリングによりフミン質様物質、タンパク質様物質、フルボ酸様物質の 3 つの成分の季節的な変化と各浄水工程における除去性について評価を行っている。昨年度の調査以降、新たな知見は上記の 1 件であった。海外では三次元蛍光分析が汎用性の高い分析ツールとして広く研究に活用されているが、国内での活用事例は限定的で

あることを示す結果となった。

2) 三次元蛍光分析に関する実測調査

蛇口水を連続的に採水し、測定を実施したが、採水期間において大きな水質事故等はなく、事故による水質変化の検証は行えなかった。浄水場における実用性の検証では、通常時は1日2回の頻度で採水を実施し、降雨が予想される時期には頻度を上げて採水を実施した。採水後、降雨状況、ダムの放流状況などを考慮して試料を選定し、分析を実施した。分析の結果、高温期、中温期のいずれの時期においてもこれまで対象流域で実施した三次元蛍光分析で確認された3つのコンポーネントが確認された。今回の採水では高温期に1回、中温期に2回の台風の接近もあり、比較的強い降雨とそれに伴うダムの放流が実施された際の採水が実施できた。降雨時には原水中の腐食性物質に対応するコンポーネント

(C1)の増加が顕著に認められ、降雨後も高い値を示す事例が確認された。浄水では降雨に伴い原水中のC1が上昇した場合には、浄水中のC1にも同様の傾向が認められた。具体的には、通常時におけるC1の浄水処理における除去率は50%程度であったが、降雨時においては80%程度と通常時と比べて高い値を示した。水道事業体では有機物の指標として260 nmにおける吸光度(E260)やTOCを連続的に測定している例が多いが、今回の検討ではE260やTOCでは捉えることのできない水質的な変化や浄水処理性を捉えることができ、降雨時の浄水処理が適切に実施されていることが示された。また、C1は晴天時におけるpHの日周変動や降雨初期における電気伝導率とも連動しており、これまで水道原水の監視で連続モニタリングが行われている濁度、電気伝導率、pH、UV-Vis等では把握できない有機物の質の評価が可能であることが示された。

E. 結論

水道において連続的にモニタリング可能な新たな水質指標として三次元蛍光分析に着目し、文献調査、実測調査を実施した。文献調査より水分野において三次元蛍光分析を利用した研究は顕著に増加しており、従来のDOM

の挙動や消毒副生成物のモニタリングにとどまらず、汎用性の高い分析手法として利用されていることが示された。また、実測調査の結果、これまで多くの水道事業体が連続的に測定している水質項目では評価できない有機物の質や水質変化を評価できる可能性が示唆され、連続的なモニタリング項目として有用であると考えられた。一方で、装置が高価であること、解析に多くのデータが必要なことや解析が煩雑であるなどの課題もあり、特に国内の水道分野では海外と比べて普及が進んでいないことからコスト低減や解析を簡便に実施することができるツールの開発等が課題と考えられた。

参考文献

- 1) Wei Sun, Zhili Lu, Zeyu Zhang, Yao Zhang, Baoyou Shi, Haibo Wang, Ozone and Fenton oxidation affected the bacterial community and opportunistic pathogens in biofilms and effluents from GAC, *Water Research*, Volume 218, 2022, 118495
- 2) Qingyun Song, Nigel Graham, Youneng Tang, Muhammad Saboor Siddique, Katsuki Kimura, Wenzheng Yu, The role of medium molecular weight organics on reducing disinfection by-products and fouling prevention in nanofiltration, *Water Research*, Volume 215, 2022, 118263
- 3) Mengqiao Luo, Zhaoyang Wang, Can Zhang, Bo Song, Demin Li, Pengwei Cao, Xiaoqing Peng, Shenglin Liu, Advanced oxidation processes and selection of industrial water source: A new sight from natural organic matter, *Chemosphere*, Volume 303, Part 2, 2022, 135183
- 4) Parul Baranwal, Dae-Wook Kang, Youngwoo Seo, Impacts of algal organic matter and humic substances on microcystin-LR removal and their biotransformation during the biodegradation process, *Science of The Total Environment*, Volume 852, 2022, 157993

- 5) M. Barchiesi, A. Chiavola, C. Di Marcantonio and M. R. Boni, Presence and fate of microplastics in the water sources: focus on the role of wastewater and drinking water treatment plants, Journal of Water Process Engineering 2021 Vol. 40 Pages 101787
- 6) Tuantuan Fan, Xin Yao, Haoyu Ren, Li Liu, Huanguang Deng, Keqiang Shao, Regional-scale investigation of the molecular weight distribution and metal-binding behavior of dissolved organic matter from a shallow macrophytic lake using multispectral techniques, Journal of Hazardous Materials, Volume 439, 2022, 129532
- 7) Du, X., Chi, Z., Chen, M. et al. Characteristics of dissolved organic matter in urban road runoff under different traffic densities in Beijing, China. Environ Sci Pollut Res 29, 2022, 90520–90529
- 8) 川口 佳彦, 小島 礼慈, 小坂 浩司, 連続 EEM 測定装置を用いた浄水処理工程内の水質モニタリング, 全国会議 (水道研究発表会) 講演集, 2021, 2021 巻, 令和 3 年度全国会議 (水道研究発表会) 講演集

F. 研究発表

1. 論文発表
特になし
2. 学会発表
特になし
3. 著書
特になし

G. 知的所有権の取得状況

なし