

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 准教授

研究要旨：

水道使用量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が生じることが懸念される。このような状況に対応すべく水道において連続的にモニタリング可能な水質指標についてヒアリング及び文献調査を実施した。調査の結果、水質基準に関連する項目以外に連続的にモニタリングしている項目は少なく、新たに利用可能な測定項目として GC/MS と三次元蛍光分析が挙げられた。特に三次元蛍光分析は蛇口水の有機物のトレンドや配水管網における汚染イベントの検出での研究例もあり、連続モニタリング可能な新たな水質指標の候補として有用と考えられる。

A. 研究目的

人口減少や節水機器等の普及により水道の使用量は減少が進んでおり、今後、水質面で様々な問題が生じる可能性が懸念される。また、水道事業に関わる技術者の数の減少は、特に中小の水道事業体において深刻な問題となっている。そのため、水質管理における連続測定技術の向上が求められている。

本研究では、連続測定のニーズが高い水質項目を把握し、その分析装置の現状と課題を明らかにすることを目的に、水道事業体における連続測定項目について文献調査及び今後の更なる開発が期待されているガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）や三次元蛍光分析による連続測定についての文献調査並びにヒアリング調査を行った。

B. 研究方法

1)連続測定可能な水質指標に関する文献調査
全国の水道事業体では、水道水質基準項目等についての水質管理を目的として、様々な連続測定可能な水質測定機器が導入されており、モニタリングが行われている。本研究の目的である突発的な水質の変化や中・長期的な水質のトレンドの把握可能な連続測定可能な水質指標を選定するため J-Dream3 を利用して文献調査を実施した。キーワードとして、

「水道」「連続モニタリング」「連続測定」等設定し、検索を実施した。近年の連続測定に関する情報を収集すべく、2015年以降の文献に絞って調査を実施した。

2)連続測定可能な水質指標に関する実施に関するヒアリング

文献調査等の結果を踏まえ、連続測定可能な水質指標として実用可能な水質項目に関して、国内における実施事例のヒアリング調査を実施した。具体的には、GC/MSを用いた連続測定の事例として、前処理装置であるヘッドスペース法を組み合わせたかび臭モニターの導入事例とモニタリング状況を、三次元蛍光分析に関する事例として、連続測定の結果を水質監視に活用している水道事業体及び装置メーカーに対しヒアリング調査を実施した。

3) 三次元蛍光分析に関する文献調査

三次元蛍光分析の連続モニタリングに関する事例が国内では限定的であったことから、海外での導入事例について調査するため PubMed 等データベースを利用して文献調査を実施した。具体的には「3D-EEM」、「Drinking Water」等のキーワードで文献検索を実施し、水道における三次元蛍光分析の活用事例について調査を実施した。

C. 研究結果及びD. 考察

1)連続測定可能な水質指標に関する文献調査

「水道」「連続モニタリング」で調査した結果、既に多くの水道事業体で連続的に測定が実施されている濁度、pH、電気伝導度、水温といった指標を解析し、水質管理に活用した事例が報告されており、その他の事例として、紫外可視吸収スペクトル、三次元蛍光分析、GC/MS、蛍光光度、魚類を用いたバイオアッセイなどの報告事例があった。

同様に、「水道」「連続測定」で検索を実施し、新しい項目としてはイオンクロマトグラフィ、GC/MS を活用した報告事例があった。

また、「水道水」「連続監視」の関連するキーワード検索を行い、結果を整理したところ、蛍光分析、GC/MS が新たな連続測定可能な水質指標として報告事例があり、実用の可能性があることが示唆された。具体的には GC/MS は従来から利用されている臭気物質の連続モニタリングに加え、原油をはじめとする油類の分析や消毒副生成物の連続モニタリングにも活用されている報告事例があった。また、蛍光分析では、藻類の連続モニタリングや三次元蛍光分析による消毒副生成物前駆物質の連続モニタリングなどの報告事例があった。

2)連続測定可能な水質指標に関する実施に関するヒアリング

オンラインかび臭モニターは確認できた範囲で神奈川県、神奈川県内広域水道企業団、横浜市、千葉県、東京都、北千葉広域水道企業団、埼玉県、釧路市に導入されており、比較的多くの事業体で連続モニタリングが実施されていることが確認できた。また、過去に導入していた事例として、大阪市ではかび臭物質のモニタリングを実施していたが、高度浄水処理の導入に伴ってモニタリングを終了していた。

運用状況を確認できた千葉県、神奈川県内広域水道企業では、水質基準値があるかび臭原因物質の 2-メチルイソボルネオール (2-MIB) とジェオスミンのみを測定対象としていた。また、埼玉県では同様の装置を用いて消毒副生成物の連続測定について報告事例があった¹⁾。いずれの事業体も目的物質を絞っ

た連続モニタリングを実施していたが、質量分析計は測定モードによって多種の物質を同時に測定できるため、かび臭の原因物質や消毒副生成物以外の物質も同時にモニタリングできると考えられる。そのため今後は、多種の物質の連続測定の実現可能性について引き続きヒアリングを実施するとともに、事業体と協力してデータ取得及びその解析を行う予定である。

三次元蛍光分析による連続測定を実施している事例として、沖縄県企業局にヒアリング調査を実施した。沖縄県企業局では一部の浄水場で消毒副生成物の濃度が高く、浄水工程において濃度を低減する必要があることから全有機炭素 (TOC) と電気伝導率の連続測定データを用いることでトリハロメタン生成能を予測し、ポリ塩化アルミニウム (PACl) 注入率等の決定など、運転管理に利用していた。一方で、TOC は連続測定が可能であるが、測定に際して試薬が必要となることから、今後の導入に向けた検討として、無薬品で測定可能な三次元蛍光分析装置による連続測定を行っていた。しかし安定した測定値が得られず、現行の TOC を用いた予測より高い精度が得られなかったことが確認できた。沖縄県企業局へのヒアリング結果から、三次元蛍光分析は無薬品で測定できるものの、測定精度に関する課題が示された。そこで、三次元蛍光分析装置について更なる情報収集を行うべく、装置メーカーである堀場製作所にヒアリングを実施した。結果、海外での浄水処理工程における消毒副生成物の予測と薬品等の注入制御に活用している事例が確認できたが、国内での実用例は少ないとことが確認できた。そのため、連続測定を実施する場合には設置場所やデータの活用方法も含め検討する必要が示唆された。

3) 三次元蛍光分析に関する文献調査

GC/MS による連続測定についてはヒアリングを多く実施できたものの、三次元蛍光分析を導入している水道事業体は少ないことが分かった。そこで、三次元蛍光分析について水道分野における最新の知見を得るため、文献調査を実施した。

結果、2015年以前の文献では主に浄水工程の管理や膜処理におけるファウリングに関連した研究例が多く見られたが、2015年以降は蛇口水の分析事例や配水管網における水質管理や油類の分析など新しい知見が得られた。

Tahir Maqbool (2021)²⁾では、三次元蛍光分析を用いて中国南部の大都市の水道水と原水中の溶存有機物 (DOM) の1年にわたる調査を実施した結果、水道水中のDOMは原水の季節と採水場所によって変化し、雨季には腐植物質が多く、乾季にはタンパク質様の物質が多いことを示していた。また、東江の東支流を水源とする水道水は、川の西部を水源とする水道水よりもタンパク質様物質が有意に高いことを示していた。この論文より、三次元蛍光分析水源の違いや季節変動を蛇口でのモニタリングできる明らかにすることができ、原水のモニタリングで蛇口の水質を詳細に予想できる可能性が示唆された。

同じく Tahir Maqbool (2021)³⁾では、中国南部の都市の配水管網における塩素消費とDOM組成に関する季節変動と影響を、三次元蛍光分析により調査していた。過剰な残留塩素濃度条件下では、塩素消費量はN-ニトロソジメチルアミン及びその生成能と関係しており、雨季は乾季と比べ塩素消費量が増加することを示していた。これは雨季には浄水中に腐植物質がタンパク質様物質より優勢であることに起因しており、配水管網における塩素消費量が浄水中のDOM組成に大きく影響されると報告していた。また、腐植性物質に関連する蛍光ピークの代替指標として単一励起、蛍光の指標を用いることで残留塩素の管理が可能としており、配水管網における残留塩素の濃度変化を三次元蛍光分析で捉えることができると考えられた。

Masoumeh Heibati (2017)⁴⁾では、水道水中のDOMに着目し、微生物学的に安定した配水システムから給水されている世帯を対象としてDOMの光学特性、微生物指標生物、微量元素の関係を調査している。配水システムにおける腐植物質等の起因する蛍光強度の変動に関連する因子を明らかにした上で三次元蛍光分析を実施することで、配水管網へのトリプトファン等の強い蛍光を示す汚染を検出で

きる可能性を示し、DOMの三次元蛍光検出が配水管網における感度の高い指標であることを示していたことから、配水管網における汚染イベントを三次元蛍光分析で検出できる可能性が示唆された。

Deming Kong (2020)⁵⁾では、励起-蛍光マトリクスと二次元判別分析を使用して、石油汚染の原因物質の分類を実施していた。オイルサンプルの三次元蛍光分析データとアルゴリズムを使用して分類し、高い精度でオイルサンプルを分類できたと報告しており、三次元蛍光分析がDOMだけでなく、水質事故事例が多い油分の分析にも活用できる可能性について示していた。

文献調査の結果、2015年以降、蛇口水や配水管網の水質管理における三次元蛍光分析の利用例が報告されており、連続モニタリング可能な新たな水質指標として有望であると考えられた。また、国内でもGC/MSによる連続測定の実験事例のあった油類の分類にも対応する事例が報告されており、水道水や原水に恒常的に含まれる有機物だけでなく、水質事故事例が多い油類についても分析可能だと示された。

E. 結論

水道において新たに連続的にモニタリング可能な水質指標について文献調査、ヒアリングを実施した。濁度、色度、残留塩素等の水質基準に関連する項目の連続モニタリングは多くの水道事業者で実施されているが、新たな連続モニタリング方法としては、GC/MSや三次元蛍光分析による連続測定の可能性が示された。特に三次元蛍光分析については水質汚染事故の検出や蛇口水の有機物質のトレンド等、新しい知見が得られており、連続モニタリング可能な水質項目として有用だと考えられた。

参考文献

- 1) 三上雅人, 川井恵里奈, 寺中郁夫, 2021, ヘッドスペース型GC/MS自動連続測定装置の活用事例, 令和2年全国水道研究発表会, pp.618-619
- 2) Tahir Maqbool, Chengyue Li, Yanling Qin,

Jiaxing Zhang, Muhammad Bilal Asif, Zhenghua Zhang, 2021, A year-long cyclic pattern of dissolved organic matter in the tap water of a metropolitan city revealed by fluorescence spectroscopy. Science of the Total Environment, 771, 14485

3) Tahir Maqbool, Jiaxing Zhang, Yanling Qin, Muhammad Bilal Asif, Quang Viet Ly d, Zhenghua Zha, 2021, Fluorescence moieties as a surrogate for residual chlorine in three drinking water networks. Chemical Engineering Journal, 411, 128519

4) Masoumeh Heibati, Colin A. Stedmon, Karolina Stenroth, Sebastien Rauch, Jonas Toljander, Melle Save-Soderbergh, Kathleen R. Murphy, 2017, Assessment of drinking water quality at the tap using fluorescence spectroscopy. Water Research, 125, pp.1-10

5) Deming Kong, Yaoyao Cui, Lingfu Kong, ShutaoWanga, 2020, Classification of oil pollutants based on excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and two-dimensional discriminant analysis. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 228, 117799

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