

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、それらに対応可能な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、ヒアリングおよび実測調査を実施し、三次元蛍光分析の有用性と実用に向けた課題について検討を行った。結果、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に関する研究例もあり、三次元傾向分析は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であると考えられる。

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も減少しており、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、三次元蛍光分析に着目し、水分野における実用例に関する文献調査を行うとともに実際に分析を行い、実用の可能性について検討する。加えて、水道事業体を対象にヒアリングを実施し、現状と導入における課題について整理を行った。

B. 研究方法

1) 三次元蛍光分析に関する文献調査

連続測定が可能で新たに実用可能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。具体的には国内の文献に関しては J-Dream3 を利用し、海外の文献に関しては PubMed を利用し、水分野における三次元蛍光分析の研究事例に関する文献を収集し、内容を検討した。

2) 三次元蛍光分析に関する水道事業者へのヒアリング

文献調査等の結果を踏まえ、国内で三次元蛍光分析の利用実績のある水道事業者として大阪市水道局を選定し、三次元蛍光分析の活用事例、導入の経緯等についてヒアリングを実施した。

3) 三次元蛍光分析に関する実測調査

三次元蛍光分析の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、基礎的な検討を行った。具体的には横浜市内3箇所の蛇口水を継続的に採取し、水源河川における降雨情報や水質事故に対応する日の試料を選定し、三次元蛍光分析を実施することで、蛇口水における水質変化の検出可能性について検討した。加えて、河川水に油類を添加し、三次元蛍光分析による検出が可能かについて基礎的な検討を実施した。

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”および“EEM water”のキーワードで検索を実施したところ、2018年以降、“EEM & Drinking water”では56件の文献が該当し、年

間 10 件以上の文献が公表されていた。また，“EEM & water”では 459 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、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増加していることが確認できた。水道分野における研究事例としては Water Research に 6 件、Chemosphere に 5 件、Science of the Total Environment に 7 件、その他に Environmental Pollution , Spectrochimica Acta Part A に複数の論文が掲載されていた。

Water Research では DOM の季節変動やこれに伴う消毒副生成物挙動に関する知見が多かった。例えば、TahirMaqbool (2020)¹⁾では三次元蛍光分析を用い、深川市(中国)3つの浄水場において腐植様物質(C1)とタンパク様物質(C2)の2つのコンポーネントに着目し、これらの季節変動や浄水処理過程における除去性について継続的な調査を実施した。その結果、雨季は腐植様物質が多い一方、乾季はタンパク様物質が多く、腐植様物質は化学的処理および塩素処理によって良好に除去され、タンパク様物質は物理的処理によって優先的に除去されることが示されていた。これは三次元傾向分析で水源に存在する DOM の季節的変動とこれらの除去性の評価が可能を示している。Tahir Maqbool (2020)²⁾では中国南部の 10 の浄水場において N-ニトロソアミンと N-ニトロソジメチルアミン生成能(NDMA-FP)を評価しており、原水および浄水の NDMA-FP は、雨季では低く、乾季では高いことを示し、EEM-PARAFAC 解析を活用することで、雨季には腐植様物質(C1)が主要であるのに対し、乾季にはタンパク質様成分(C2)が主要であり、多くの N-ニトロソアミンは、タンパク様物質(C2)との強い関連性があり、連続的な三次元蛍光分析により消毒副生成物の季節変動や原因物質の変化を評価できることを示している。また、Weixin Shi (2021)³⁾は、上水および下水分野の DOM 評価における三次元蛍光分析と高分解能質量分析のレビュー論文である。34 の論文を引用し、DOM の評価における EEM-PARAFAC 解析や FT-ICR-MS の重要性を示すとともに、DOM の組成の変化や各処理工程における除去性の評

価に三次元蛍光分析が有用なツールであることを示している。

Chemosphere では Water Research 同様、DOM の特性や浄水処理プロセスにおける除去性に関する論文が見られたが、Lei Li (2020)⁴⁾では、工水を対象として消毒副生成物生成へのバイオフィルムの寄与について検討している。バイオフィルムを約半年間にわたって培養し、連続的に三次元蛍光分析を実施することで消毒副生成物の前駆物質はタンパク様成分(約 90%)、腐植様成分(約 10%)となり、特にトリプトファン様物質は DBP 生成能と強い相関関係を示していた。この研究では EEM-PARAFAC 解析によってバイオフィルム構成成分の生体分子特性の監視が可能であり、本解析がバイオフィルム由来の微量な有機物から生成する消毒副生成物の予測にも有用であることを示している。

Science of the Total Environment では、他のジャーナル同様、DOM のモニタリングや季節変動、浄水処理過程における消毒副生成物との関係性について論じている研究が多く見られたが、Yunpeng Wang(2021)⁵⁾では、三次元蛍光分析を用いて、浄水処理過程におけるニトロソアミン(NA)生成に関して *Microcystis aeruginosa* (*M.aeruginosa*) と *Cyclotella meneghiniana* (*C.eneghiniana*) の2つの藻類の寄与について調査している。反応時間、藻類細胞濃度、クロラミン濃度、藻類細胞成分(細胞破片(CD)、細胞内有機物(IOM)、細胞外有機物(EOM))を評価し、反応時間と藻類細胞濃度が NA 生成に寄与しており、特に可溶性微生物代謝物(SMP)とタンパク様物質が主要な細胞成分であることを三次元蛍光分析より明らかにし、藻類由来の有機物の解析についても三次元蛍光分析が有用であることを示している。また、Tahir Maqbool(2021)⁶⁾では、三次元蛍光分析を用いて蛇口水の連続的なモニタリングを実施し、蛇口水から検出される DOM は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優勢であることを示している。また、DOM の組成と濃度から水源の違いも評価できることを示しており、季節変化や水源の特性を考慮した浄水処理の運転条件最適化に三次元蛍光分析が有用なツールに

なることを示している。

また、Water Research の Yuanzheng Zhang (2021)⁷⁾では、三次元蛍光分析を用いて畜産由来の地下水汚染評価を行っている。地下水は汚染度が異なる3つのクラスターに分類でき、トリプトファン様物質とNO³⁻の汚染がクラスターごとに異なっていることを明らかにし、畜産由来の地下水汚染を特定、監視することが可能であると結論付けている。文献調査の結果、三次元蛍光分析は、海外ではこれまで研究が行われてきた原水中に含まれる天然のDOMの特性把握やそれらに由来する消毒副生成物の評価だけでなく、バイオフィルムや藻類由来の有機物の特性把握、消毒副生成物の生成ポテンシャルや硝酸態窒素のような畜産由来の汚染の特定および監視にも活用されている。一方で、今回文献調査の結果、本研究と関係性の高いと考えられた論文の多くが中国で実施された研究であり、我が国の水道事業者への適用可能性については、装置の確保や測定体制などを慎重に検討する必要があると考える。

国内では木村(2020)⁸⁾において、山間部の浄水所における降雨時のフミン質に由来する消毒副生成物の水質基準値超過に対するリスク解消のために三次元蛍光分析を活用している。蛍光強度と色度及び消毒副生成物の生成能の関係性や生成能を推定する式の導出により、色度による生成量の制御を可能とし、消毒副生成物の生成量の制御に活用している事例が紹介されている。春田(2020)⁹⁾では、三次元蛍光分析を活用することで、桂川において下水処理場放流水からのタンパク質様ピークを有する蛍光負荷が大きいことを明らかにしている。浄水処理過程にて分解・除去される蛍光物質は、塩素系トリハロメタン生成能の減少と相関があることも示しており、粒状活性炭(以下GAC)処理水の蛍光強度はGACの適切な品質管理の指標の一つとして活用できる可能性や水質事故による異常の有無および影響範囲の迅速な判断に活用できることを紹介している。春田(2021)¹⁰⁾では、三次元蛍光分析法を活用して、A重油、軽油、灯油の3種についてEEM-PARAFAC解析により成分の分離に成功している。精製水、原

水に油類を添加した実験でも高い相関性が得られており、揮発により一部成分の減少を認めているが、揮発後も一定の規則性が見られ、迅速な判別が可能であることを示しており、水質事故における有用なツールとなり得ることを紹介している。

2) 三次元蛍光分析に関する実施に関するヒアリング

文献調査の結果をうけて、国内で三次元蛍光分析による知見の蓄積が進んでいる事業者として大阪市水道局を選定し、ヒアリングを実施した。三次元蛍光分析の導入のきっかけとして消毒副生成物の予測、水質事故等に対応できる新たな手法を検討した結果や消毒副生成物の予測精度の向上の事例が報告されていることや吸光度およびTOC等とは異なる物質を同定可能な分析方法であることから三次元蛍光分析を導入し、研究を進めている旨の回答を得た。導入によって改善された点と課題に関しては、消毒副生成物の予測について三次元蛍光分析により消毒副生成物のより詳細な予測や前駆物質の挙動の把握が可能となったが、大阪市では高度浄水処理を実施していることから前駆物質の除去が可能であり、各処理工程における消毒副生成物や関連する前駆物質の挙動が一度把握できれば常時監視の必要性が低いことから連続的なモニタリングは実施していない旨の回答を得た。また、三次元蛍光分析は、測定自体は簡便であるがPARAFAC解析の作業が煩雑であり、専用のソフトを使用する事で簡便に解析が行えるがソフトが高価であることが課題との回答を得た。油類の監視に関しては、主に水質事故等による油類の流入を想定して検討を進めてきたが、油類の種類の特等等の検証には有用であることが確認できた。一方で、油類の検出後に適切な対応を取るためには浄水場ではなく、取水施設等でモニタリングする必要があるが、現在、市販されている装置では設置場所等が制限されることから常時監視への適用には至っていない旨の回答が得られた。更に、油類に関しては臭いが問題となるが、三次元蛍光分析の油類の検出感度は臭気試験や官能試験等と比べて必ずしも十分ではなく、物質によっては課題があるとの回答を得た。今後、

水道事業体において三次元蛍光分析を導入する際の課題として、PARAFAC 解析を実施する場合には一定数のサンプルが必要であること、解析に煩雑な操作が必要なことから有効に活用できる事業体は限られることや現時点では装置が高価であることから単一の項目をモニタリングする目的での導入は難しく、装置のコストダウンや複数項目のモニタリングを活用するなどの工夫が必要になった。ヒアリングの結果、三次元蛍光分析を用いた研究は一定の成果が得られており、有用な手法であることは確認できたが、水道事業体における常時監視においては解決すべき課題も多いことが明らかになった。

3) 三次元蛍光分析に関する実測調査

三次元蛍光分析の実用性を検証するため蛇口水を連続的に採水し、測定を実施した。採水期間において、大きな水質事故はなく、事故による水質変化の検証は行えなかった。降雨に関しては8月に積算雨量が100mmを超える継続的な降雨が確認され、蛇口水の水源となる河川においてはダムの放流も行われた。降雨後、蛇口水では腐食性物質に対応するコンポーネント(C1)に顕著な増加が認められたが、以前に同流域で測定を実施し、PARAFAC解析の結果得られたC1以外の5つコンポーネントについては大きな変化は認められなかった。測定事例に限られるが、降雨やダム放流による水質変動を蛇口水でも検出可能であることが示された。また、ヒアリングの結果も踏まえ、河川水に油類を添加して三次元蛍光分析を実施した結果、得られた三次元蛍光スペクトルより油類の種類を判断できる可能性が示されたが、分析には油類の濃度として1ppm程度が必要であることから、連続的な油類の監視については分析方法の最適化とモニタリング箇所の選定等の課題があることが確認できた。

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、本年度は三次元蛍光分析に着目し、文献調査、ヒアリング、実測調査を実施した。結果、水分野において三次元分析を利用した研究は2018年以降顕著

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、バイオフィーム由来の有機物や藻類由来の有機物による消毒副生成物前駆物質の特定や再生水、地下水の窒素化合物の評価など様々な場面で広く利用されるなど、有用なツールとして広く使われていることが示された。一方で、事業体へのヒアリングの結果、導入に際しては多くのデータや煩雑な解析が必要となること、装置の価格や設置場所について解決すべき問題があることも確認できた。

参考文献

- 1) Tahir Maqbool, Yanling Qin, Quang Viet Ly, Jiaxing Zhang, Chengyue Li, Muhammad Bilal Asif, Zhenghua Zhang, Exploring the relative changes in dissolved organic matter for assessing the water quality of full-scale drinking water treatment plants using a fluorescence ratio approach, *Water Research*, Volume 183, 2020, 116125
- 2) Tahir Maqbool, Jiaxing Zhang, Yanling Qin, Quang Viet Ly, Muhammad Bilal Asif, Xihui Zhang, Zhenghua Zhang, Seasonal occurrence of N-nitrosamines and their association with dissolved organic matter in full-scale drinking water systems: Determination by LC-MS and EEM-PARAFAC, *Water Research*, Volume 183, 2020, 116096
- 3) Weixin Shi, Wan-E Zhuang, Jin Hur, Liyang Yang, Monitoring dissolved organic matter in wastewater and drinking water treatments using spectroscopic analysis and ultra-high resolution mass spectrometry, *Water Research*, Volume 188, 2021, 116406
- 4) Lei Li, Youchul Jeon, Hodon Ryu, Jorge W. Santo Domingo, Youngwoo Seo, Assessing the chemical compositions and disinfection byproduct formation of biofilms: Application of fluorescence excitation-emission spectroscopy coupled with parallel factor analysis, *Chemosphere*, Volume 246, 2020,

125745

- 5) Yunpeng Wang, Fei Li, Jiayu Du, Xiaoyang Shi, Aixi Tang, Ming-Lai Fu, Wenjie Sun, Baoling Yuan, Formation of nitrosamines during chloramination of two algae species in source water—*Microcystis aeruginosa* and *Cyclotella meneghiniana*, *Science of The Total Environment*, Volume 798, 2021, 149210
- 6) Tahir Maqbool, Chengyue Li, Yanling Qin, Jiaxing Zhang, Muhammad Bilal Asif, Zhenghua Zhang, 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*, Volume 771, 2021, 144850
- 7) Yuanzheng Zhang, Yunde Liu, Aiguo Zhou, Li zhang, Identification of groundwater pollution from livestock farming using fluorescence spectroscopy coupled with multivariate statistical methods, *Water Research*, Volume 206, 2021, 117754
- 8) 木村 拓也, 佐々木 真, 小山 祐樹, 笹原 貴志, 辻 正仁, 吉澤 健一, 次元分光蛍光光度法による原水スペクトルの比較及び消毒副生成物生成量の色度による管理, *水道協会雑誌*, 89 巻 1 号, 2020, pp. 13-21
- 9) 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*, 89 巻 3 号, 2020, pp. 2-11
- 10) 春田 知昭, 平林 達也, 北本 靖子, 三次元励起蛍光マトリクス法と PARAFAC 解析を用いた油類の迅速分析, *水道協会雑誌*, 90 号, 第 9 号, 2021, pp.2-12

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