HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	HPLCによる蛍光発現性溶存有機物の評価
Author(s)	海賀, 信好; 中野, 壮一郎; 田中, 弘充 他
Description	第6回衛生工学シンポジウム（平成10年11月5日（木）-6日（金） 北海道大学学術交流会館） . 5 測定・解析 . 5-1
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 6, 149-151
Issue Date	1998-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7339
Type	departmental bulletin paper
File Information	6-5-1_p149-151.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

5－1

ＨＰＬＣによる蛍光発現性溶存有機物の評価

海賀信好，○中野壮一郎（東芝）
田中弘充，角田勝則，石井忠浩（東理大・理）

１．はじめに

大都市の水道水源はほとんどが河川表流水である。腐植物質のうちフルボ酸は、河川水中に含まれる溶存有機物のおよそ４割を占めるといわれ、塩素処理副生成物の代表的な前駆物質とされている。我々は蛍光分析により、河川水や各種処理水および水道水に含まれる、フルボ酸関連物質を検討してきた[1)]。また蛍光検出器を用いたＨＰＬＣの水系ゲルろ過カラム条件の最適化を検討し、0.2mol･l^{-1}硫酸ナトリウム溶液の使用が適していることを見いだした[2)]。

通常の浄水処理では、蛍光発現性溶存有機物の主要成分であるフルボ酸は除去されにくく、水道水中にはフルボ酸および塩素化されたフルボ酸が存在する。各浄水工程においてフルボ酸がどのような挙動を示しているのかを、蛍光検出器と組み合わせたＨＰＬＣを用いて検討したので報告する。

２．実験方法

粉末活性炭、凝集剤、塩素、オゾン酸化について各処理工程の特徴を検討するため、ＨＰＬＣクロマトグラムの時間変化を調べた。また、河川表流水を原水とする浄水場の各種処理水を分析した。ＨＰＬＣは，東ソーのTSKgel G3000SWxLの水系ゲルろ過充填カラム，検出器は、蛍光検出器FS-8020を用いた。試料水は0.45μmメンブランフィルターでろ過後，シリンジを用い100μl注入した。移動相は，0.2mol･l^{-1}硫酸ナトリウム溶液0.5ml･min^{-1}で展開した。蛍光強度は励起波長345nmにおける蛍光波長425nmの強度、相対強度は0.05mg/l硫酸キニーネ0.1N硫酸溶液の蛍光強度を100とし、標準フルボ酸（日本府植物質研究会dando soil）2mg/lの相対蛍光強度が21.5を示す。

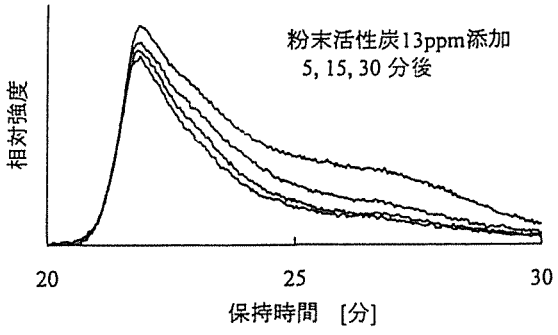

Fig.1 粉末活性炭処理のクロマトグラム

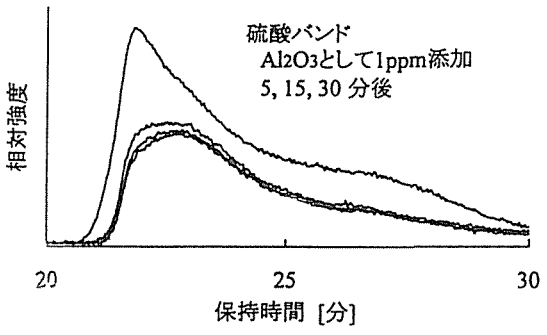

Fig.2 凝集剤添加のクロマトグラム

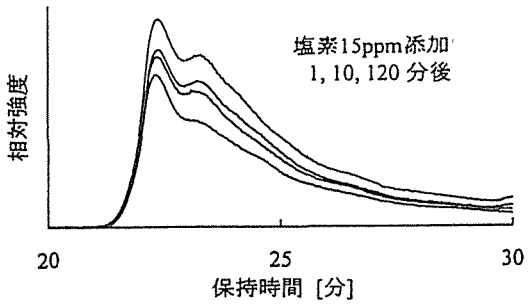

Fig. 3　塩素処理のクロマトグラム

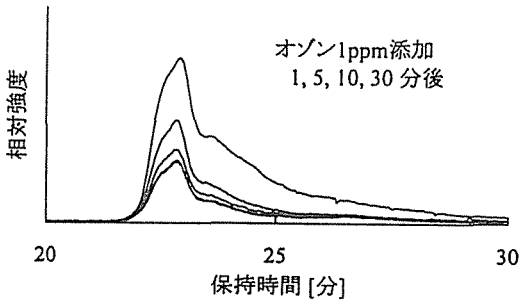

Fig. 4　オゾン処理のクロマトグラム

3．結果と考察

環境水中の溶存有機物の指標としては、ＴＯＣ，E_{260}，$KMnO_4$消費量などが一般的で、浄水場では分析器機や操作の簡単なE_{260}がよく利用されてきた。E_{260}の検出感度は10^{-10}gに対し、蛍光分析の検出感度は10^{-12}gで、多環芳香族等の選択性に優れている。また、蛍光分析は試料中の濁度成分の影響を受けにくく、蛍光強度の測定では、ほとんど前処理を行う必要がないことを確認している。

3．1　各処理水工程における蛍光発現性溶存有機物の挙動

水道水原水である河川水（1997年12月採水：水温21.5℃，濁度6.5，アルカリ度14.1）を用い、粉末活性炭13mg/l(Dry Weight)，ポリ塩化アルミニウム(Al_2O_3として1.02mg/l)：ＰＡＣ，硫酸バンド(Al_2O_3として1.02mg/l)を各々添加してジャーテスターで攪拌し、上澄水を分取してクロマトグラムの時間変化を調べた。

原水に対する変化をみるため、粉末活性炭のクロマトグラムを重ねてFig. 1に示す。反応時間の経過とともに低分子領域のフルボ酸が吸着除去された。初期５分以内に低分子領域が大きく減少、時間とともに徐々に中低分子領域のクロマトグラムが減少し、活性炭細孔へのフルボ酸の吸着特性をよく表している。粉末活性炭の注入には、接触時間が重要であると考える。次に凝集剤として、ＰＡＣと硫酸バンドの比較を行った。硫酸バンドのクロマトグラムをFig. 2に、に各々重ねて示す。硫酸バンドは、初期５分後に高分子領域から低分子領域まで減少し、凝集剤添加後ただちにフルボ酸が取り込まれる様子が確認できる。ＰＡＣも初期５分後に高分子領域から低分子領域まで減少し、硫酸バンドと同様、凝集剤にフルボ酸が取り込まれる様子が確認できた。凝集剤では、添加直後からフロック形成までの約１０分間にほとんどクロマトグラムのパターンが決まる。凝集剤注入後の十分な攪拌混合が重要であり、実施設での混和池滞留時間約５分，フロック形成池滞留時間約３０分を考慮すると、凝集剤の違いによるフルボ酸の除去効果に大きな差はないと考える。

塩素添加では、フルボ酸は塩素化フルボ酸となり、蛍光強度は減少する。富栄養化した環境水に塩素2mg/lを添加したクロマトグラムをFig. 3に示す。１分後、中分子から低分子領域でのクロマトグラムが減少し、そのあと１０分後までの変化量は少ないが、１２０分後までクロマト

グラムが徐々に減少した。塩素処理では、早い時間の酸化と、残留塩素による緩やかな酸化がおこり、それらは、フルボ酸分子を構成する水酸基，カルボニル基，カルボキシル基などの主要な官能基の酸化、芳香環の酸化によるものと考える。また、河川水に対し1mg/lの回分式オゾン添加によるクロマトグラムの変化をFig.4に示す。早い時間で、高分子から低分子までの酸化が完了し、原水に比べ１０分後のクロマトグラムが大きく減少した。強い酸化力による芳香環の酸化割合が、他の処理に比べて多いためと考える。

３．２　浄水場の蛍光発現性有機物

河川表流水を水源とする浄水場各処理工程のクロマトグラムをFig.5に示す。原水のクロマトグラムと比較すると、粉末活性炭10mg/l(at Dry Weight)添加の凝集沈殿水の処理では、凝集剤による高分子領域の減少が際立っている。次の中塩素＋砂ろ過では塩素によるフルボ酸の酸化によりクロマトグラムが更に減少し、浄水のクロマトグラムと同程度となる。クロマトグラムの変化に対する各処理水の蛍光強度の変化を、標準フルボ酸2mg/l溶液との比較でFig.6に示す。蛍光強度がクロマトグラムのピーク面積に比例して変化する状況が把握できる。

３．ま と め

蛍光検出器を用いたＨＰＬＣにて、浄水場各処理工程のフルボ酸の挙動を検討した結果、蛍光強度で凝集効果などを把握できること、最適凝集ｐＨ域，注入率などの要因を検討する必要があるものの、フルボ酸に対する凝集剤や活性炭の除去効果が、分子量レベルで確認できた。

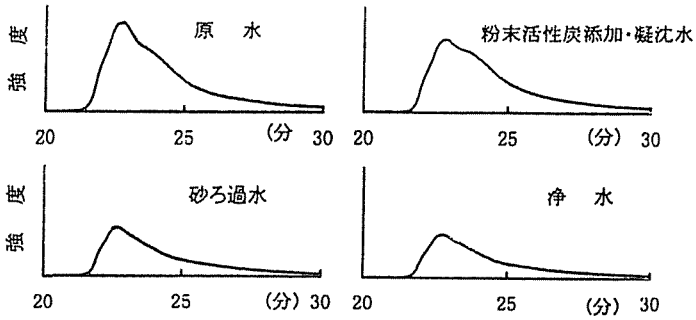

Fig.5　浄水処理工程のクロマトグラム

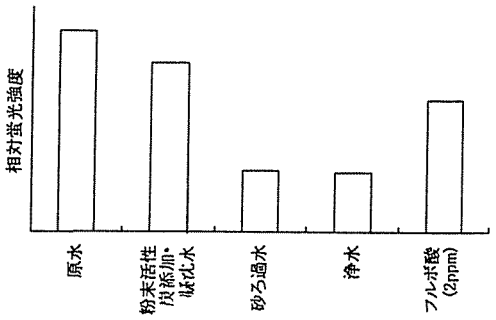

Fig.6　浄水処理工程の蛍光強度

ＨＰＬＣを用いた手法は、浄水工程でのフルボ酸の除去，塩素やオゾンなど酸化剤による蛍光減少の評価にとどまらず，トリハロメタン生成能の推定，また水道水源流域調査では，フミン酸，フルボ酸などの生物難分解性物質，土壌，森林，下水放流水などからの供給量の推定ができるものと考える。

[参考文献]

1)海賀，中野，手塚，石井　蛍光分析法による水道水の評価（投稿中）水環境学会誌

2)海賀，中野．手塚，石井　高速液体クロマトグラフィーによる水道水の評価（投稿中）水環境学会誌