

水中溶存有機物蛍光測定装置Aqualog®を用いた米国環境保護庁 (EPA) 規制に基づく水道水中消毒副生成物モニタリングについて

USEPA Stage 2 Disinfection By-product Rule Compliance Monitoring with the Aqualog® from HORIBA

Adam M. GILMORE

本稿では、水道水の規制対象である水中溶存有機物*¹(DOM)のモニタリング、および上水処理工程で生成する消毒副生成物の問題へのAqualogの適用例について述べる。AqualogはUV-VIS(紫外可視)吸収スペクトルと3次元励起蛍光スペクトル*²(Fluorescence Excitation Emission Matrix: FEEM)を同時に測定できる装置であり、水中溶存有機物モニターとして使用できる。そのため、地表水を水源とする(Subpart H*³に規定された)典型的な上水処理施設に適用される消毒副生成物に関するEPA*⁴規則(DBPR2*⁵)^[1]に準拠したモニタリングに適している。本手法を用いることで、EPA規制の評価パラメータであるTOC*⁶、UVA*⁷、SUVA-TOC*⁸に加えて、SDS-THMFP*⁹をほぼリアルタイムでモニタリングすることが可能である。各パラメータは、遵守が求められるTOCの必要除去率(アルカリ度の関数)およびトリハロメタンの上限値(MCL)の予測に使用される。連続モニタリング方式およびグラブサンプリング方式のいずれにも適用可能な本手法は、分光光度計およびTOC計による測定、またはトリハロメタンの測定を別途行うことなく、飲用水の消毒処理性能の評価を迅速(2~3分)かつ高精度で評価することができる。

*1: 水中溶存有機物: Dissolved Organic Matter (DOM)

*2: 3次元励起蛍光スペクトル: 本稿ではFEEM (Fluorescence Excitation Emission Matrix)と略す

*3: Subpart H: 40 CFR (the Code of Federal Regulations) part 141, subpart H, “濾過と消毒”に関する項目

*4: EPA (United States Environmental Protection Agency): 米国環境保護庁。USEPAまたは単にEPAと略す)

*5: DBPR2 (EPA Stage 2 Disinfection By-product Rule): EPA消毒副生成物規則 Stage 2

*6: TOC (Total Organic Carbon): 全有機炭素

*7: UVA: 254 nm (紫外線A波)における吸光度

*8: SUVA-TOC (Specific Ultraviolet Absorbance): 紫外線吸光特性(DOC当たりのUVA)。測定に供したサンプルは孔径0.45 mmのフィルターでろ過されており、このTOC値はEPA Method 415.3に定義された溶存有機炭素(DOC)値に相当し、本稿では次式によって計算されている。

$$\text{SUVA} = 100 \times \text{UVA} (\text{cm}^{-1}) / \text{TOC} (\text{mg/L})$$

*9: SDS-THMFP (Simulated Distribution System Trihalomethane (THM) Formation Potential): 配水系トリハロメタン生成能予測値。配水系に水道水が長期滞留したときに最大限発生するトリハロメタンの予測値。

はじめに

アメリカでは、地表水を主に使用する(Subpart H*³に規定された)上水処理施設には消毒副生成物に関するEPA規則

(DBPR2)による規制が課されている。これらの施設では一般に、降雨や雪どけなどによって原水へ散発的に溶存有機物が流入するため、全有機物炭素(TOC)が大きく変動する。そのため、DBPR2ではTOC除去要求量が規定されてい

る。これは、水道水の配水システム内部において、溶存有機物の特定の成分が、塩素と反応して徐々に有害な消毒副生成物を生成するためである。規制対象となる消毒副生成物にはトリハロメタン (THM) やハロ酢酸 (HAA) などの発癌性の疑いがある物質が挙げられる。TOC量をどの程度低減すべきかは、凝集剤によるTOC除去能力に影響を及ぼすアルカリ度に応じて規定されている。従来水道水の処理工程におけるモニタリングでは通常TOC測定を行うが、これに254 nm (紫外線A波)における吸光度 (UVA) 測定を組み合わせて、EPA Method 415.3に基づく紫外線吸光特性 (SUVA-TOC) を算出する場合がある^[2]。SUVA-TOCはTOCにおける芳香族化合物含有量の指標として算出され、芳香族有機化合物の含有量と塩素に対する反応性との間には明らかな相関が認められている。これらの測定には、分光光度計とTOC計、またはトリハロメタン計を使用しなければならない。そのため、消毒副生成物の前駆物質や配水系トリハロメタン生成能予測値 (SDS-THMFP) は通常2~10日の測定期間を要し、迅速な測定を行うことが困難である。これらの理由により、TOCの急激な変動に対して、凝集処理などの各処理工程の調整を効果的に行うことは難しい。また、TOCおよびトリハロメタンをオンラインでモニタリングするには、測定装置のメンテナンスやキャリブレーションの手間がかかり、維持コストもかかるため、多くの上水処理施設では、測定装置の導入を躊躇する一因もなっている。

Aqualogを使った分析では、試薬を用いずに吸収スペクトルとFEEMを同時にかつ短時間で測定できる。これらのデータから、TOCの組成、とりわけTOC除去処理能 (treatability) に関する規制 (SUVA-TOC) や SDS-THMFP に関連する芳香族化合物の組成評価に必要な情報を得ることができる吸光度およびFEEMデータの解析にPARAFAC^[3]と呼ばれる多変量解析を適用し、さらに校正や結果の出力を自動化することでリアルタイムに近い解析を行う事ができる。また、データをモデリングすることで、原水中の成分変化、汚染の発生を検知することができる。サンプリング由来の誤差もPARAFACのモデルの適合度^{*10}と残差パターンにより評価することができる。

本稿では、FEEMの測定結果に対してPARAFACを適用し、正確なTOCおよびトリハロメタン生成能 (THMFP) の値を得る手法について述べる。また、EPAの定義する手法に基づいた測定値と比較した結果についても述べる。従来法ではTOCの除去要求率とTHMFPを分析するためにアルカリ度、塩素およびpHの測定を別途並行して行う必要があることに留意しなければならない。この比較検討の結果は、①Aqualogの測定に基づいたTOC除去処理能とTOC値が、従来のSUVA-TOC法よりも正確であること、②通常2~10日の期間を要し大がかりな試薬処理が必要なSDS-THMFPと比較して本手法は極めて短時間で行うことができること

を示している。

*10: 適合度 (goodness of fit): 統計解析においてモデルがどのくらいよく当てはまるかを示す。

方法

アルカリ度, UVA, pH, 塩素量, TOCおよび SDS-THMFPの測定

原水および処理水のアルカリ度, UVA, pH, 塩素量, TOCおよびSDS-THMFPの測定を、参考文献に記載されている以下の方法に基づいて毎日実施した^[4]。アルカリ度 (mg/L CaCO₃) の定量にはEPA Method 2320B準拠の滴定法を使用した。UVAについてはEPA Method 5910Bに基づき、光路長5 cmのセルを用いた吸光度測定を行った。pH値はEPA Method 4500-H*Bに従って測定した。残留塩素 (mg/L) に関してはEPA Method 4500-CI-Gの光度測定を実施した。TOC (mg/L) の測定には、EPA Method 5310Cに基づくUV過硫酸塩酸化法を使用した。SDS-THMFP (mg/L) の測定についてはEPA Method 5710-Cに従った。

AqualogによるFEEMおよび吸収スペクトルの測定

原水および処理水は毎日2サンプルを採取し、測定前に0.45 μmのフィルターでろ過した。すべてのサンプルは測定前にすべて室温 (25°C) に戻した。FEEMと吸収スペクトルの測定にはAqualog (HORIBA Instruments Inc.製) を使用した。励起波長は波長範囲250-600 nmで3 nm間隔、蛍光スペクトルは波長範囲250~600 nmで3.28 nm間隔で測定した。検出器のゲイン設定はMiddleを使用し、積算時間は2秒とした。得られたFEEMは、励起・蛍光スペクトル感度補正、検出器暗電流の減算、ブランクの減算および内部吸収効果の補正を行った。また1次光・2次光のレイリー散乱のマスク処理も行った。FEEMおよび吸光度測定のブランクサンプルにはTOC非含有水 (Starna 3Q-10, Starna Scientific社製・密封式) を使用した。測定にはサンプルを3.5 mL使用し、光路長10 mmの4面透過合成石英製の蛍光用セルを用いて測定した。FEEMの標準化 (normalize) には、0.1M過塩素酸に硫酸キニーネを溶解させた1 M NIST認証標準溶液 (Starna QS-RM-00, Starna Scientific社調製・密封式) を使用した。

PARAFAC解析

FEEMのデータ解析には、Solo (Eigenvector社製) のPARAFACアルゴリズムを使用した。解析条件として、すべてのLoadingにはNon-negative条件を適用し、濃度Loadingに対しては標準化 (Normarize) を行った。レイリー散乱のマスク処理は1次光に対して16 nm、2次光に対して32 nmに設定した。モデルのフィッティングにはSoloのPARAFACアルゴリズムの初期パラメータを使用した。モデルデータの検証には、Split-half validation routineを

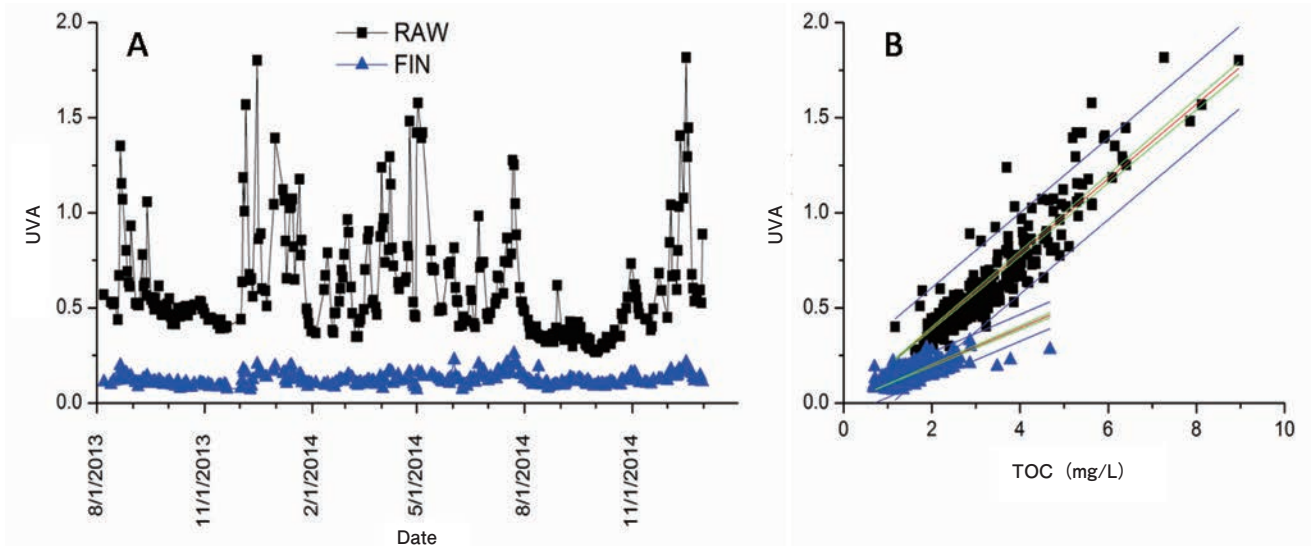


Figure 1 Daily measurements of UVA(A) and linear relationships between UVA and TOC(B) for corresponding raw(RAW) and finished(FIN) water samples. For panel B the linear equation for the RAW samples was $UVA = 0.196 \times (TOC)$, adjusted $r^2 = 0.975$ and for the FIN samples $UVA = 0.099 \times (TOC)$, adjusted $r^2 = 0.950$. The linear fit predictions (red lines) are shown compared the 95% confidence intervals (green) and prediction intervals (blue).

用いた。

結果と考察

UVAおよびTOCの日次測定結果

原水および処理水から採取したサンプルについて、Aqualogを用いたFEEM測定とは別に、UVAおよびTOCを測定した。測定結果をFigure 1に示す。すべてのサンプルは孔径0.45 μmのフィルターでろ過されており、このTOC値はEPA Method415.3に定義された溶存有機炭素(DOC)値に相当する^[2]。原水におけるUVAの測定値(光路長5 cm)の変化をFigure 1Aに示す。約18ヶ月の測定期間にわたって測定値が10倍近く変動していることが分かった。これは水源における有機物負荷が自然変動したことに起因するものと考えられる。処理水では、凝集沈殿およびろ過といった有機物の除去処理により、UVAの変動は小さく数値も低い。Figure 1Bに、Figure 1Aの原水および処理水のサンプルにそれぞれ対応するUVAとTOCの直線関係のプロットを示す。原水、処理水共に、UVAとTOCの間には明らかに有意な比例関係が存在している。処理水の回帰直線の傾きは原水と比べて約半分であった。最も大きな特徴は、原水および処理水の回帰直線はいずれも切片を0 mg/Lとしている点である。これは関連するTOCの大部分が254 nmを吸収する成分であることを示唆している。

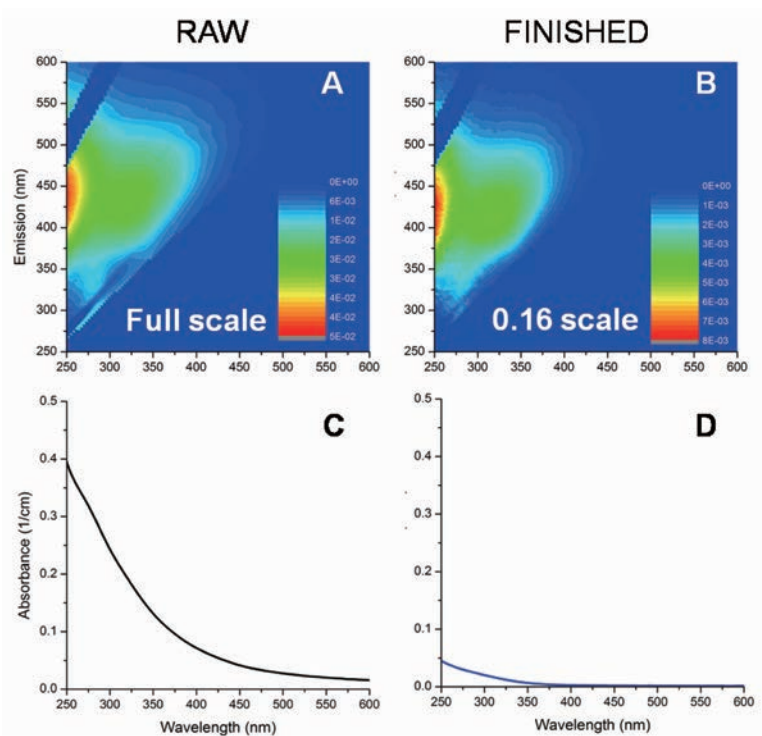


Figure 2 Comparison of typical Aqualog EEMs(top) and UV-VIS absorbance spectra(bottom) for corresponding raw (left) and finished (right) water samples measured on the same day.

AqualogによるFEEMおよび吸収スペクトルの日次測定結果

UVAおよびTOCの測定と並行して、同じサンプルをAqualogを用いてFEEMおよび吸収スペクトルを測定した。Figure 2に、同じ日に測定された原水と処理水の比較として、標準的なFEEMおよび吸収スペクトルの測定結果を示す。原水のFEEMは処理水のおよそ6.25倍の蛍光強度であった。FEEM中の主要成分の蛍光スペクトルはブロードであり、あきらかに長波長側にシフトしていることが分かった。吸収スペクトルでは、原水はその対応する処理水

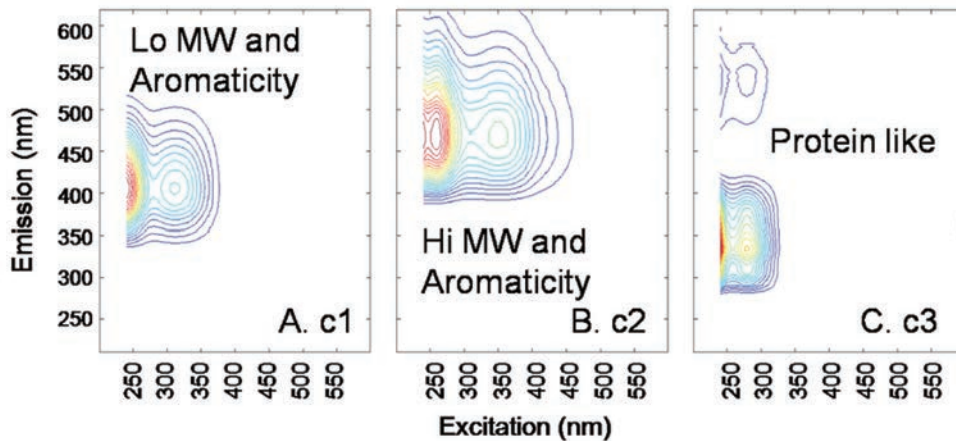


Figure 3 Excitation-emission contours for PARAFAC model components c1 (A), c2(B) and c3(C). The data set included $n=1484$ samples with duplicate daily measurements for each raw and finished sample. The model accounted for 97.3% of the variance, the split-half validation match was 98.6% and the core consistency was 94%.

よりも測定した全波長域にわたって高い吸光度を示した。

FEEMの量的変化を評価するため、すべての測定データに対してPARAFAC解析を行い、主要な蛍光成分の励起スペクトル、蛍光スペクトルおよび濃度のLoading(負荷量)の分離を行った。Figure 3に、分離された3つの成分スペクトルを示す。成分c1と成分c2はともにフミン酸/フルボ酸であり、成分c1は成分c2と比べると分子量および芳香族性が低いフミン酸/フルボ酸に対応する。成分c2は、成分c1と比較して明らかにブロードであり、長波長領域にシフトしている (Red-shift)。成分c3はタンパク様の成分であった。

Figure 4に、原水と処理水について3つの成分スペクトルを標準化したLoadingの日間変動を示す。原水中の主な成分は一貫して成分c2であったが、処理水においては常に成分c1が主な成分であった。成分c3の相対濃度には処理による大きな変化は見られなかった。処理水において成分c2の除去率が高かったことは、凝集沈殿処理は高分子量の有機物を低分子量の有機物と比較して効果的に除去できる効果と合致する。このことは、Figure 2に示した原水中の主要な蛍光スペクトルが処理水の蛍光スペクトルと比べてブロー

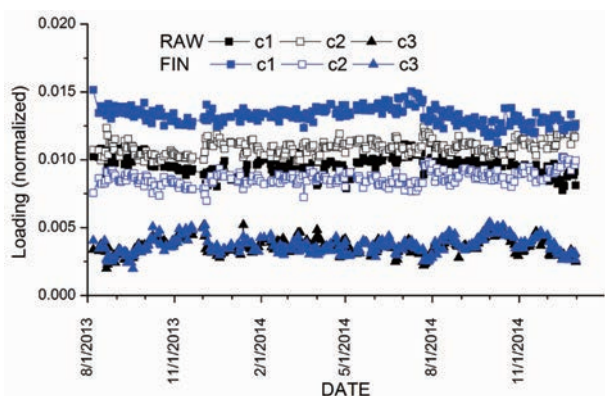


Figure 4 Normalized concentration PARAFAC loadings for c1-c3 for the daily raw (RAW) and finished (FIN) samples.

ドであり、かつ長波長側へシフトしていることと明らかな相関があった。

EPA Method415.3に基づくSUVA (SUVA-TOC) および処理能 (treatability) の評価

Figure 1のとおり、UVAとTOCとの直線関係は凝集沈殿処理の程度によって変化する。この変化は事実上、有機物の芳香族性の指標として、また、EPA Method 415.3に記載された塩素消毒剤による処理能の指標として報告されるSUVA (本稿ではSUVA-TOC) 計算値の有効性の根拠となっている^[1,2]。上記Figure 4に示したとおり、凝集沈殿処理に伴う芳香族性の変化は、PARAFACにおける成分c1と成分c2の比率として定量化できる。したがって、Figure 5

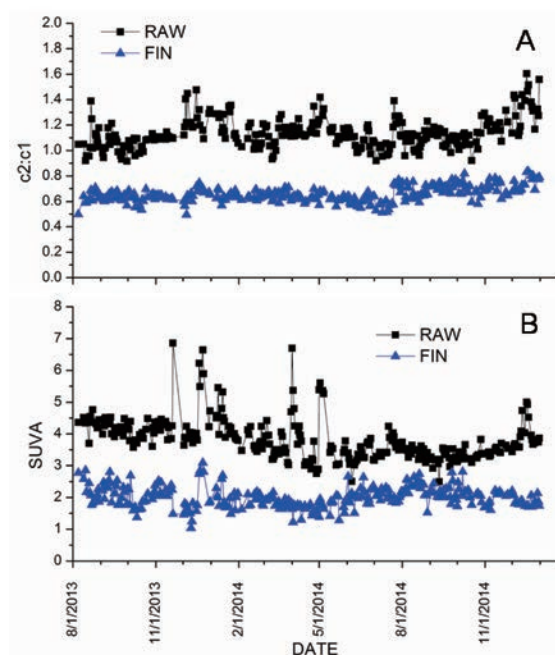


Figure 5 Comparison of the PARAFAC component concentration ratio c2 : c1 (A) to SUVA (B) for the daily raw (RAW) and finished (FIN) water samples. SUVA was calculated using the data in Figure 1 using the formula in EPA Method 415.3; $SUVA = 100 \times UVA (cm^{-1}) / TOC (mg/L)$.

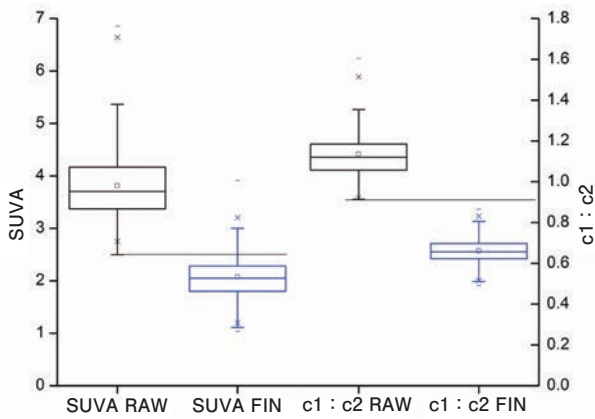


Figure 6 Box plot analysis of the means, maxima, minima and ranges for SUVA (left) and c2 : c1 (right) for the raw and finished water samples corresponding to the data in Figure 5.

では、対応する原水および処理水サンプルについて、PARAFACのc2 : c1比 (A)とSUVA値との比較を行った。B図におけるSUVAの場合と同じく、c2 : c1比は明らかに原水(RAW)より処理水(FIN)の方が低い結果となった。処理能に関するSUVAの閾値は一般に4未満とされ、処理水(FIN)は十分にこの閾値を下回った。

SUVA値の計算には吸光度およびTOCの測定データが別途必要である。しかし、この値は複雑な測定操作を必要とする測定法の誤差影響を受けることがある。処理能の指標としてのSUVA値とc2 : c1比の相対精度を評価するため、Figure 5のデータの平均値、範囲および偏差のボックスプロットをFigure 6に示す。SUVA計算値のプロットSUVA-RAW (原水)とSUVA-FIN (処理水)の範囲は大きく重なり合っていることが分かった。一方、c2 : c1の範囲には顕著な重複はみられず、Aqualogによる測定は芳香族性や処理能を、一つの機器で評価したことによって、より精度よく評価していることが明らかとなった。

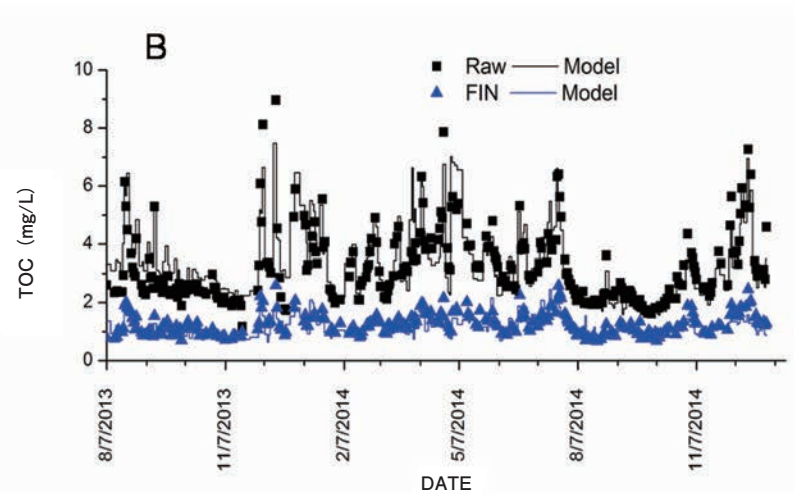
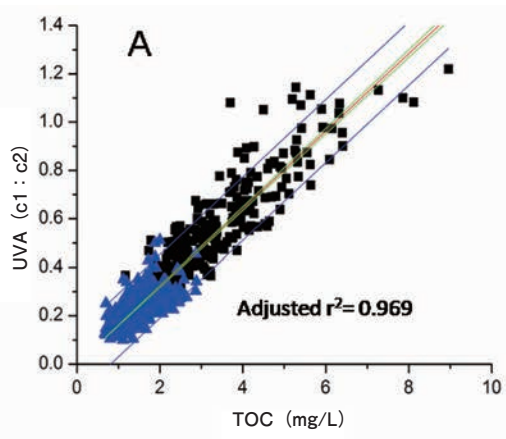


Figure 7 Model linear correlation of the TOC calculated using the SUVA and c2 : c1 concentration ratio (A) and the comparison of the model TOC calculations to actual daily TOC measurements for the raw (RAW) and finished (FIN) water samples (B). The linear relationship in panel A equates to $TOC = [UVA / (c2 : c1)] / \text{Slope}$, where the slope=0.160.

Table 1 DBPR2 removal rules for TOC as a function of alkalinity in drinking water treatment systems defined by Subpart H that use conventional filtration.^[1]

Source Water TOC (mg/L)	Source Water Alaklinity (mg/L) as CaCO ₃		
	0-60	>60 to 120	>120
>2 to 4	0.35	0.25	0.15
>4 to 8	0.45	0.35	0.25
>8	0.50	0.40	0.30

EPA DBPR2に対応したTOCおよび必要除去率の評価

DBPR2のキーパート^[1]には、必要除去率と処理能に関連するTOC値を求めることが含まれている。Figure 7Aは、線形係数にUVAとc2 : c1比を用いることで、原水と処理水両方のサンプルについて、単一の検量線でTOC値を正確に推測できることを示している。切片が0 mg/Lのこの直線関係は、原水および処理水におけるUVAとTOCの直線関係の傾きの変化が、c2 : c1の濃度比によって求められることを示している。Figure 7Aが示す直線関係を使うことで、原水と処理水のTOC値を日次ベースで正確に測定することができる (Figure 7B)。

TOCに関する規制では、所定の割合でTOCを除去することが求められている。Table 1に示すように、その必要除去率はTOC (mg/L)とアルカリ度によって定められる。Figure 8Aのデータは、別途測定したアルカリ度と蛍光強度から算出したTOC値に基づいたTOC必要除去率を示している。Figure 8Bに蛍光強度から算出した原水のTOC値 (RAW)、TOC除去率から計算されたTOC (RULE)の除去目標値および処理水のTOC値 (FIN)の変化を示す。すべてのサンプルで処理水のTOC値 (FIN)が目標値 (RULE)を達成しており、DBPR2の規制に適合していることを示している。なお、同規則はTOCの必要除去率目標値を2 mg/L以上と定めているため、Figure 8Aの必要除去率のプロット

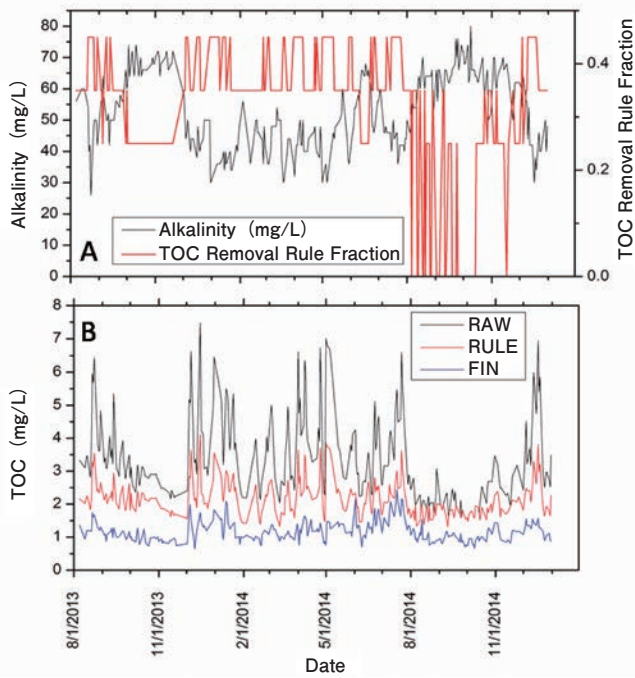


Figure 8 The daily alkalinity values for the raw water and calculated required removal fraction (A) and the Aqualog model TOC values for the raw water (RAW) and finished (FIN) and the calculated target removal (RULE) (B).

では、2014年後半のいくつかのサンプルでは実質ゼロになったケースがみられた。

DBPR2適合性予測のためのSDS-THMFP評価

DBPR2では、配水系におけるトリハロメタン (THM) の上限値 (MCL) を 80 mg/L と規定しているが、水道水の配水系には、年4回、決められたサンプリング地点で MCL の評価 (LRAA: Locational Running Annual Average: 地点別年平均値) を行う必要がある。このため、DBPR2 への適合性予測を目的として、定期的に SDS-THMFP (配水系ト

リハロメタン生成能予測値) の測定を行うことが一般的となっている。10日間の SDS-THMFP は配水系にとって最も悪いケースの指標となるため、この評価を原水および処理水のサンプルに対して行った。この試験では通常、指定された pH およびアルカリ度にて塩素を添加、飽和させ、その後所定の温度下に一定期間置くことによってサンプル中の THM を最大限生成させた状態で評価を行う。Figure 9A に示すように、原水および処理水の SDS-THMFP 実測値は、PARAFAC モデルから算出した TOC および c2:c1 比 (芳香族性の指標) を主要線形係数として含む多重線形回帰によって正確に予測することができた。この多重線形回帰には、別途測定した残留塩素量、pH およびアルカリ度も重要な係数として含まれる。Figure 9B のデータからは、処理水の SDS-THMFP (青三角/青線) が原水 (黒四角/黒線) と比べて低いこと、処理水の平均測定値が全 THM の上限値 (TTHM MCL: 赤線) とよく合致することが分かった。緑色の点は総トリハロメタン (TTHM) 値の実測値を表す。実際の配水系における TTHM 値がすべて MCL を十分に下回っており、規制値内に収まっていることが分かった。TTHM の実測値は、平均すると SDS-THMFP の 60~80% 未満で推移していることから、これらのデータは、SDS-THMFP が、配水系において最も悪いケースを表すための有用な指標であることがわかる。

結論

水中溶存有機物蛍光測定装置 Aqualog を用いることで、試薬を用いず 1 台の分析計のみで、TOC および SUVA に基づく処理能 (SUVA) のモニタリング能力を高めることができた。さらに、pH、アルカリ度および塩素量を係数とすれば SDS-THMFP を正確に予測することができる。高分子量と低分子量のフミン酸/フルボ酸を分離定量する本手法を用いれば、UVA と TOC の測定が必要な従来の SUVA 測定よ

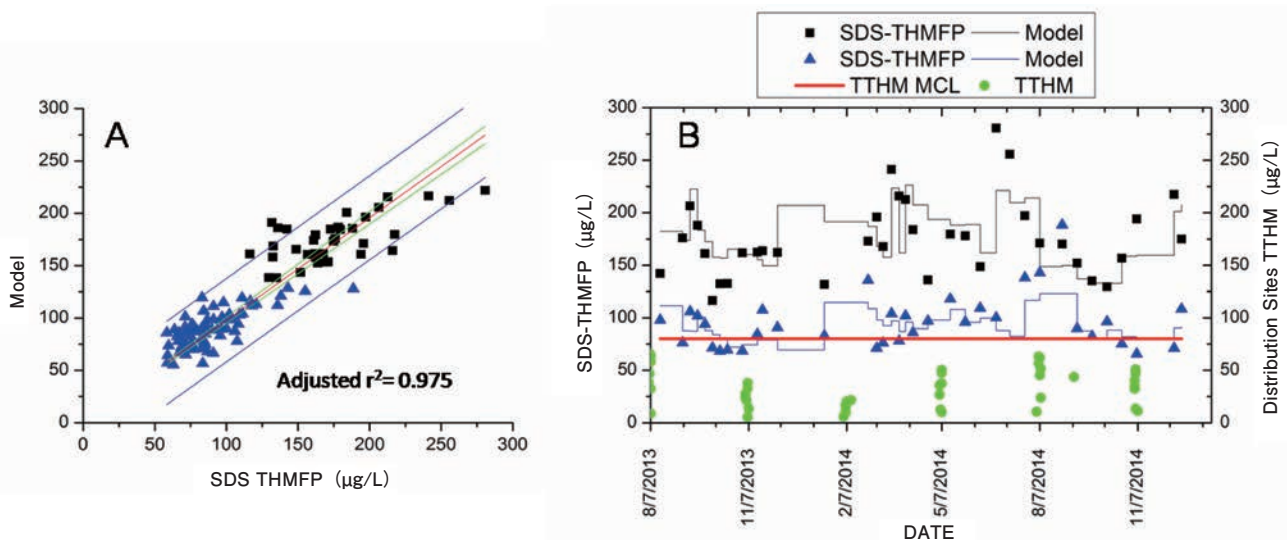


Figure 9 Multiple linear regression model of the SDS-THMFP for the raw and finished water samples (A) and comparison of the model and actual periodic SDS-THMFP measurements (B). The red line indicates the DBPR2 MCL for TTHM and the green symbols represent the actual distribution site values for TTHM.

りも迅速かつ正確に処理能の指標を得ることが可能である。Aqualogを使用することで、DBPR2へ適合するための試薬投入量やその他のモニタリングに関わるコストを最適なレベルに削減することができる。そのため、上水処理施設にとって、これらのパラメータがDBPR2に適合しているかを継続的に評価する手段として、Aqualogは非常に有効な装置である。

参考文献

- [1] OFFICE OF WATER (2010) Comprehensive Disinfectants and Disinfection Byproducts Rules (Stage 1 and Stage 2): Quick Reference Guide. USEPA; <http://water.epa.gov/drink> [Accessed 20 April 2009]
- [2] POTTER, B.B. and WIMSATT J.C. (2003) EPA method 415.3- Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water. Rev. 1. USEPA
- [3] MURPHY, K. R. et. al. (2013) Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. Anal. Methods. 5: pp. 6557-6566.
- [4] CLESCERL, L. S. et. al. (Eds) (1999) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th Ed), American Public Health Assn.



Adam M. GILMORE, Ph.D.

HORIBA Instruments Inc.