

蛍光光度計を用いた下水中の溶解 性有機物質の測定方法の検討

水質管理課 ○ 山田 武
広沢 昭一

1. はじめに

現在使用されている有機汚濁物質の測定方法には、BOD・COD・TOCのほか簡便な方法として紫外線吸光度を用いる方法があるが、いずれの方法も低濃度領域では分析精度等に問題がある。これに対して蛍光光度法は、低濃度で精度が良く、迅速かつ簡便に測定できる可能性がある。そこで蛍光光度法を用いて下水試料について迅速な分析方法の検討を行いいくつかの知見が得られたので報告する。

2. 測定原理の概要

蛍光光度法とは、水試料中に蛍光発光物質が存在する場合、励起に最適な入射光をセル中の試料に当て、試料中の蛍光発光物質が入射光を吸収し、励起して基底状態へ戻る際に放出する長波長側の蛍光を直角方向から測定する方法である。この方法は、紫外線吸光光度法に比べ、測定系が波長の異なる光を受光するため誤差が少なく、微量な物質の測定に適していると言われている。

環境水や水道水については特有の励起蛍光スペクトルが得られること、また、これらの蛍光発光物質の主成分は腐植物質フルボ酸であることが既に報告されている。したがって、下水試料の場合でも、オゾン処理などの高度処理水中の低レベルの溶解性有機物濃度を測定する手段として活用できる可能性がある。

3. 測定方法

(1) 分析機器の仕様と分析方法

TOC計：燃焼-非分散形赤外線ガス分析法=燃焼温度：680℃（酸化触媒）・フルスケール50 ppm、定量限界値=0.5ppm

紫外線分光光度計：ツェルニターナマウント・ダブルビーム方式・セル10mm石英製測定波長範囲：200~900nm

蛍光分光光度計：単色光モニタ演算方式・セル10mm(5面体透明石英製)・測定波長範囲：220nm~730nm

(2) 測定方法

1) 蛍光分光光度計による測定手順

①試料をメンブレンフィルター(0.45 μ m)にてろ過する。メンブレンフィルターは、使用前によく純水(温水)で洗浄を行う。また、セルについてもよく洗浄する。

②ろ液をセルに移し蛍光光度計にて測定する。蛍光波長：425nm・励起波長：345nm。プランクは、TOC濃度が低い超純水を使用する。

③次に示す方法で作成した検量線を用いて蛍光有機炭素濃度(Xm・C)を求める。

2) 検量線作成

簡素化された測定方法で行うためにTOC計を使用しないで検量線を作成する方法を検討した結果、次のような方法を採用することとした。

①TOC測定の標準物質として用いられるフタル酸水素カリウムを0,5,10,15,20mg/l(炭素量として)の5点を標準試料として紫外線吸光光度(測定波長254nm)を測定し、UV-TOCの検量線を作成する。

②最初沈殿池流出水の紫外吸光度 (254 nm) を測定し、①の検量線を用いて有機炭素濃度を求める。

③②と同一試料の最初沈殿池流出水を10倍、100倍希釈したものを標準試料として、蛍光発光強度-有機炭素濃度の検量線とする。

4. 結果と考察

(1) 波長の選択について

この測定方法は、溶解性有機物濃度を蛍光発光の相対強度から求める方法である。図-1にフルボ酸、図-2に最終沈殿池流出水の蛍光発光スペクトルを示す。どちらの場合でも発光スペクトルの420nm付近と励起スペクトルの340nm付近に強い発光強度があるので、高感度の測定が期待できる。したがって、蛍光波長：425nm・励起波長：345nmを用いて測定を行うこととした。

(2) 検量線作成について

紫外線分光光度計でのフタル酸水素カリウム検量線の回帰式は、 $y=0.0165x - 0.0008$ 、相関係数：0.9998であった。これを基に最初沈殿池流出水有機炭素濃度をもとめこれを基に蛍光光度計の検量線を作成した。回帰式は、 $y=71.0907x - 0.0765$ 、相関係数：1.000であった。どちらも測定に必要な十分な直線性が得られた。参考としてフルボ酸(腐葉土から抽出したもの)からの求めた回帰式は、

$y=98.685+3.665x$ 、相関係数：0.9988であった。

(3) 実試料の測定結果について

上記検量線を使用して、オゾン処理水、ろ過水、高度処理水(A2O法)、最終沈殿池流出水(二次処理水)について測定した結果を図-3、図-4に示す。ろ過水の蛍光有機炭素濃度(Xm・C)は平均：

4.75 mg/l、A2O法のXm・C平均；5.29mg/l、二次処理水のXm・C平均；5.33 mg/lであった。9/12の濃度が低いのは、降雨によるものである。図-4はオゾン処理水のXm・Cの変動について示したものである。Xm・Cの平均値は、0.33mg/lであった。夏季から秋季前半にかけては0.1mg/l以下であったが、秋季後半からは0.1mg/l以上となり、正月明けから急に上昇した。

図-5に紫外線光度法と蛍光光度法の有機炭素濃度について示す。オゾン処理水と二次処理水及び沈

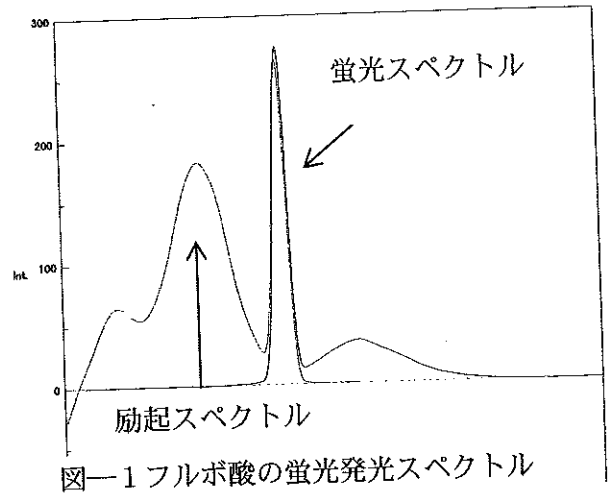


図-1 フルボ酸の蛍光発光スペクトル

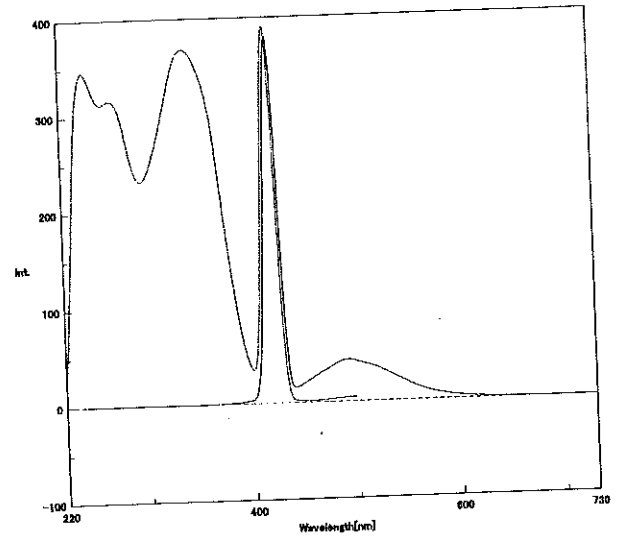


図2 - 最終沈殿池流出水の蛍光発光スペクトル

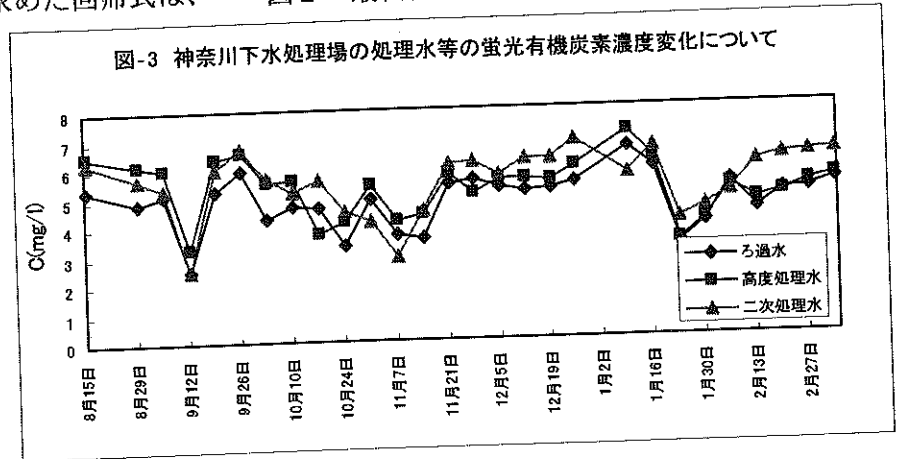


図-3 神奈川下水処理場の処理水等の蛍光有機炭素濃度変化について

後水の3グループに分かれている。オゾン処理水では蛍光光度法が低く紫外線光度法が高い値になっている。これは、低濃度領域では、紫外部に吸収をもつ共存物質が影響するものと考えられる。また、図-6に蛍光光度法とTOCの有機炭素濃度の関係を示す。回帰式 $y=1.289x-2.014$ で相関は0.905と相関が高いといえる。これらの結果から、蛍光光度法は、低濃度における有機物の測定に十分使用可能であると考えられる。定量限界値についてはTOCが0.5mg/l、紫外線光度法は、1cmセルの場合で4mg/l(吸光度0.05)であるのに対して、蛍光光度法の発光強度1を下限值とすれば有機炭素濃度0.01mg/lまで測定可能になる。

測定に要する所要時間は、蛍光光度法が立上げ時間5分、測定時間1分であるのに対して、TOC測定では立上げ時間1時間で測定時間10分を要した。

5. まとめ

- ① 蛍光光度法で有機炭素の簡易測定を迅速に行うことが可能である。
- ② 蛍光光度法での有機炭素測定で低濃度測定が可能である。
- ③ 蛍光光度法での有機炭素測定は、オゾン処理等の高度処理の処理効果の評価などに使用できる。
- ④ 蛍光光度法の有機炭素測定のための検量線作成の標準試料として最初沈殿池流出水を用いることが可能である。
- ⑤ 紫外線吸光光度法は簡易的で迅速に有機炭素濃度を測定することが可能であるが、低濃度の測定には不向きである。

今後は、データの蓄積、検量線作成のための標準試料選択を行うとともに、環境試料について蛍光光度法と紫外線吸光光度法の検討を行っていきたい。

【参考文献】① 蛍光分析法による水道水の評価:海賀信好他,水環境学会誌,Vol22No1(1999)

② 浄水処理工程における蛍光分析法の適用:海賀信好他,水処理技術 Vol.42, No.4(2001)

問合せ先:〒231-0803 横浜市中区本牧十二天1-1 横浜市下水道局管理部水質管理課

TEL 045-621-4343 山田 武

図-4 オゾン処理水の蛍光有機炭素濃度の変化について

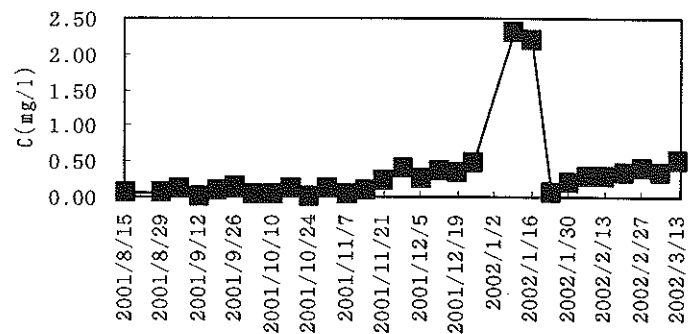


図-5に紫外線光度法と蛍光光度法の有機炭素について

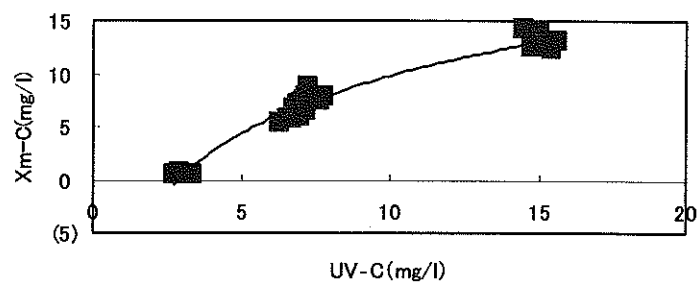


図-6 TOCと蛍光有機物について

