

Application News

No. A510

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

環境水及び水道水中の有機物質の評価

— 蛍光測定と吸光度測定を用いた分析 —

Evaluation of Organic Materials in Environmental and Tap Water
— Analysis Using Fluorescence and Absorbance Measurements —

環境分野において、環境水の汚染度は我々の健康にも関係するために関心がもたれており、様々な分析方法で測定されています。水中の有機物の汚染の指標として吸光度測定では紫外部の吸収や化学的酸素要求量 (COD) / 生物化学的酸素要求量 (DOC) などがあり、蛍光測定では腐食物質の蛍光と相関があるといわれています^{1), 2)}。これらを用いて環境水や水道水の日々の管理/調査を行うにあたり、簡単かつ迅速な測定手法が求められています。今回、紫外可視分光光度計 UV-1850 及び分光蛍光光度計 RF-6000 を用いて、河川水及び水道水を測定しましたのでご紹介します。

K. Sobue

■ 河川水の吸光度測定

Absorbance Measurements of River Waters

Fig. 1 に UV-1850 の外観を示します。UV-1850 は紫外領域でも低迷光を実現しています。2016/4/11 ~ 2016/5/12 の間で、天候を確認しながら河川水を採取し、その吸光度スペクトルを測定しました。Table 1 に測定条件を、Fig. 2 に河川水の吸光度スペクトルの一例を示します。一般に環境水は紫外領域に吸収極大や吸収極小を持たず、短波長側ほど単調に吸収が大きくなります¹⁾。特に 250 nm 付近では無機イオンによる吸収がほとんどないため、有機物に基づく吸収が現れるとされています。Fig. 3 に日々の降水量³⁾と吸光度の変化を示します。降水量により吸光度が変動することが確認できます。

Table 1 測定条件
Measurement Conditions

使用装置	: UV-1850
測定波長範囲	: 200 ~ 400 nm
スキャンスピード	: 中速
サンプリングピッチ	: 1.0 nm
光源切替波長	: 323 nm



Fig. 1 紫外可視分光光度計 UV-1850
UV-1850 UV-Visible Spectrophotometer

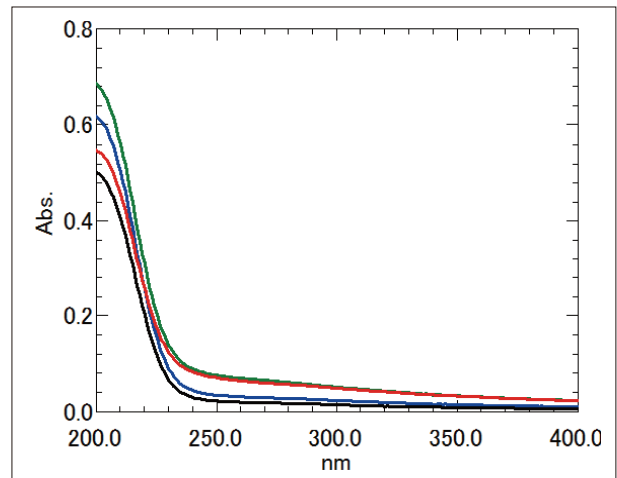


Fig. 2 河川水の吸光度スペクトル 黒: 4/12, 赤: 4/14, 青: 5/9, 緑: 5/11
Absorption Spectra of River Waters
Black: April 12, Red: April 14, Blue: May 9, Green: May 11

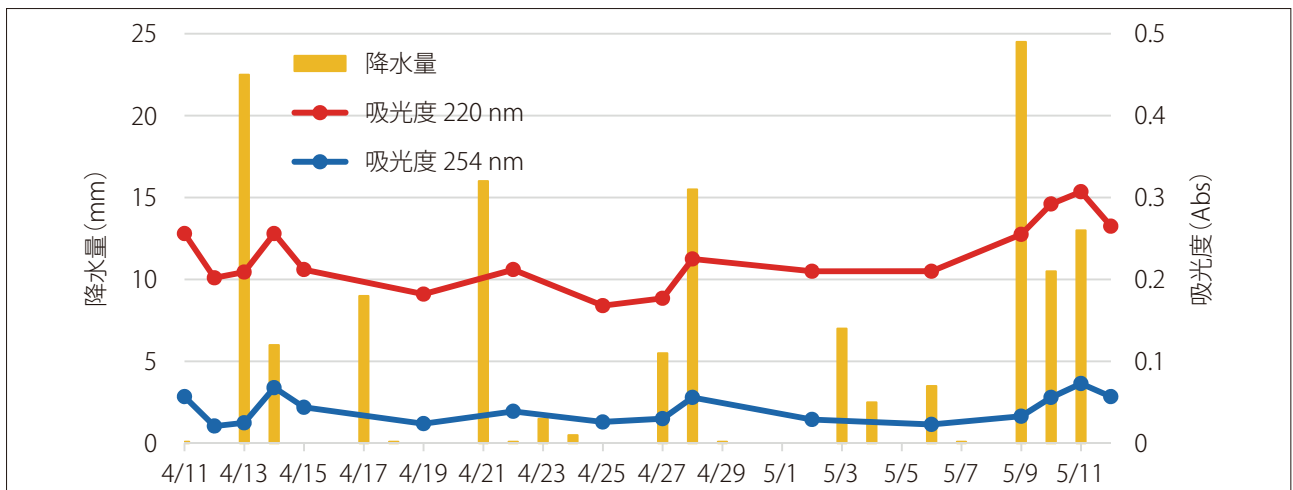


Fig. 3 降水量と吸光度の推移
Relation between Precipitation and Absorbance

■河川水の蛍光測定

Fluorescence Measurements of River Waters

Fig. 4 に RF-6000 の外観を示します。RF-6000 では高速 (60000 nm/min) かつ高感度に 3 次元蛍光スペクトル測定ができるため、広範囲の蛍光ピークを短時間で測定できます。

2016/4/11 ~ 2016/5/12 の間で採取した河川水の 3 次元蛍光スペクトル測定をしました。Table 2 に測定条件を、Fig. 5 に河川水の 3 次元蛍光スペクトルの一例を示します。励起波長 (Ex) 260 nm や 320 nm で蛍光波長 (Em) 430 nm 付近に日によって変化する蛍光ピークが観測されます。これは河川水中に含まれる腐食物質 (フミン酸やフルボ酸) 由来とされています⁴⁾。腐食物質は様々な形態を持ち、その形態により蛍光特性が異なります。また腐食物質の信号が、水中の有機物の指標として利用されています。Ex 275 nm で Em 340 nm 付近にもわずかな信号が観測されます。これは河川水中のたんぱく質由来とされています。

3 次元蛍光スペクトル上に現れる白線①で囲んだ信号は、水のラマンピークです。また、白線②で囲んだ領域にある信号は励起光の高次光です。分光蛍光光度計において高次光の詳細は、UV TALK LETTER vol.17 Q&A を参照してください。



Fig. 4 分光蛍光光度計 RF-6000
RF-6000 Spectrofluorophotometer

Table 2 測定条件
Measurement Conditions

使用装置	: RF-6000
スペクトルの種類	: 3D スペクトル
測定波長範囲	: Ex 220 nm ~ 500 nm, Em 300 nm ~ 600 nm
スキャン速度	: 60000 nm/min
波長間隔	: Ex 5.0 nm, Em 1.0 nm
バンド幅	: Ex 10.0 nm, Em 10.0 nm
感度	: Low
蛍光側フィルタ	: IHU310

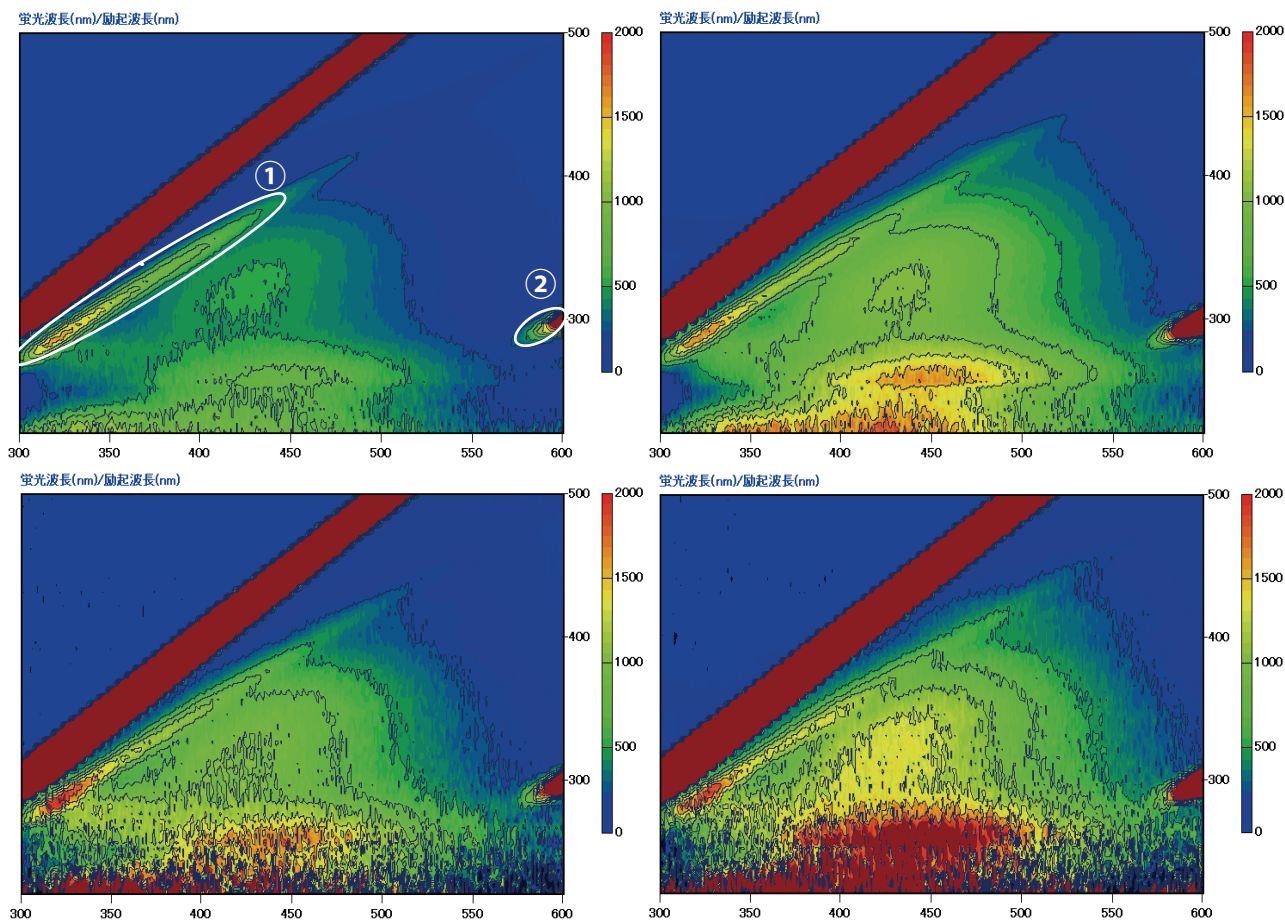


Fig. 5 河川水の 3 次元蛍光スペクトル 左上 4/12, 右上 4/14, 左下 5/9, 右下 5/11
Three Dimensional Fluorescence Spectra of River Waters
Upper Left April 12, Upper Right April 14, Lower Left May 9, Lower Right May 11

Fig. 6 に日々の降水量³⁾と蛍光強度の変化を示します。当日や前日に雨が降った場合に、腐食物質由来の蛍光強度が大きくなっています。これは雨により河川の上流から腐食物質が流れてきたのではないかと推測されます。

Fig. 7 に吸光度と蛍光強度の推移を示します。254 nm における吸光度と腐食物質由来の蛍光強度は同様に変動しているように確認できます。

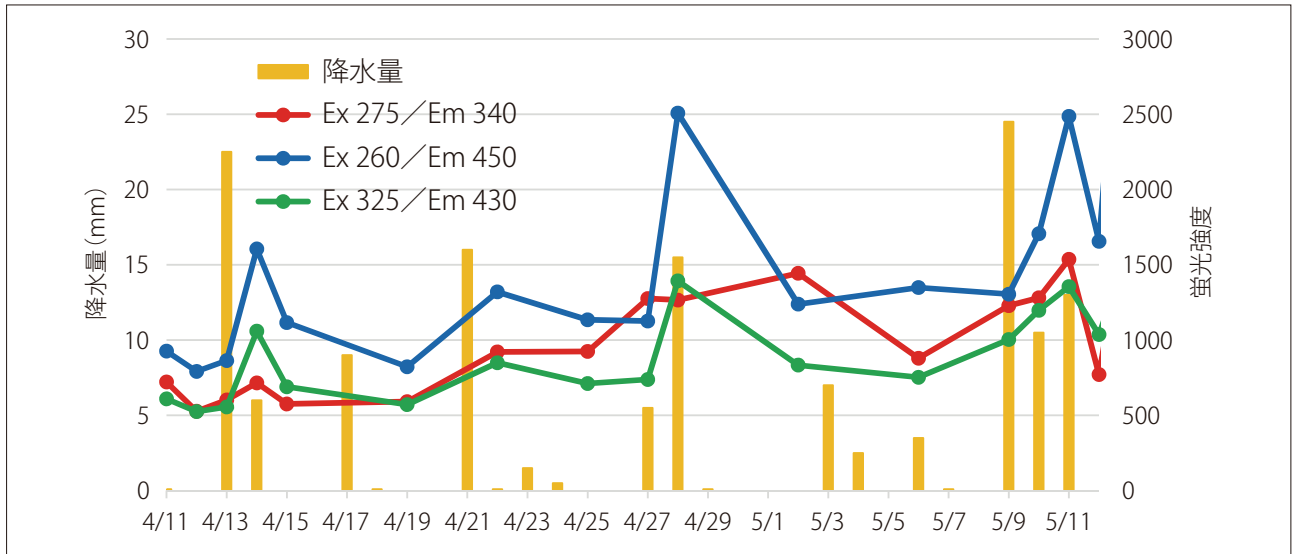


Fig. 6 降水量と蛍光強度の推移
Relation between Precipitation and Fluorescence Intensity

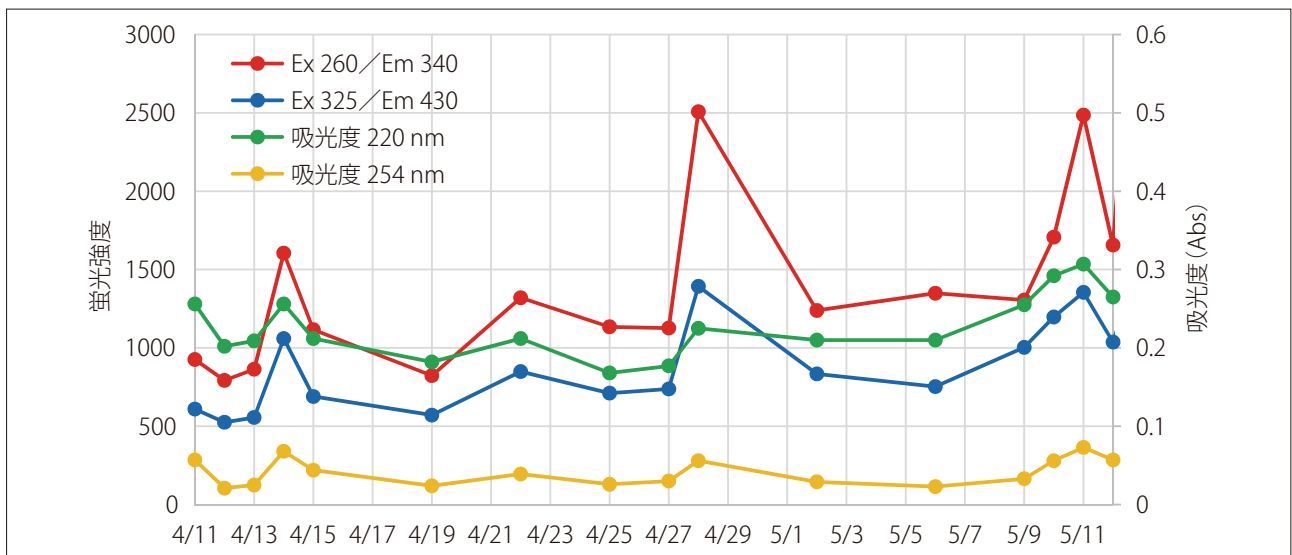


Fig. 7 吸光度と蛍光強度の推移
Relation between Absorbance and Fluorescence Intensity

■ 水道水の吸光度及び蛍光測定

Absorbance and Fluorescence Measurements of Tap Waters

国内の水道水は、河川水などを水源として、浄水処理により飲料水としています。特に河川水中の腐食物質はろ過やオゾン処理等によってほとんど除去されています。Fig. 8 に水道水と河川水の吸光度スペクトルを、Fig. 9 に水道水と純水の3次元蛍光スペクトルを示します。測定条件は Table 1, Table 2 と同じです。水道水は工場敷地内の飲料を目的としない雑用水蛇口から採取しました。

水道水の吸光度スペクトルの場合、河川水と同じような傾向を示しますが、短波長側の吸光度は河川水と比較して非常に小さくなりました。また、日によってスペクトル全体が浮き上がることがありました。これは天候よりも水道水の使用頻度に依存し、使用頻度が少ない場合に採取した水道水は水道管などの汚れにより濁度が増加し、全体の吸光度が上がるのではないかと推測されます。

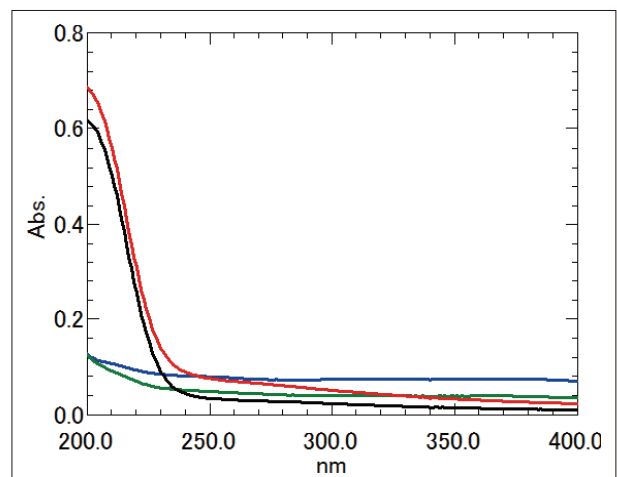


Fig. 8 河川水と水道水の吸光度スペクトル
Absorption Spectra of River Waters and Tap Waters
Black: May 9 River Water, Red: May 11 River Water, Blue: May 9 Tap Water, Green: May 11 Tap Water

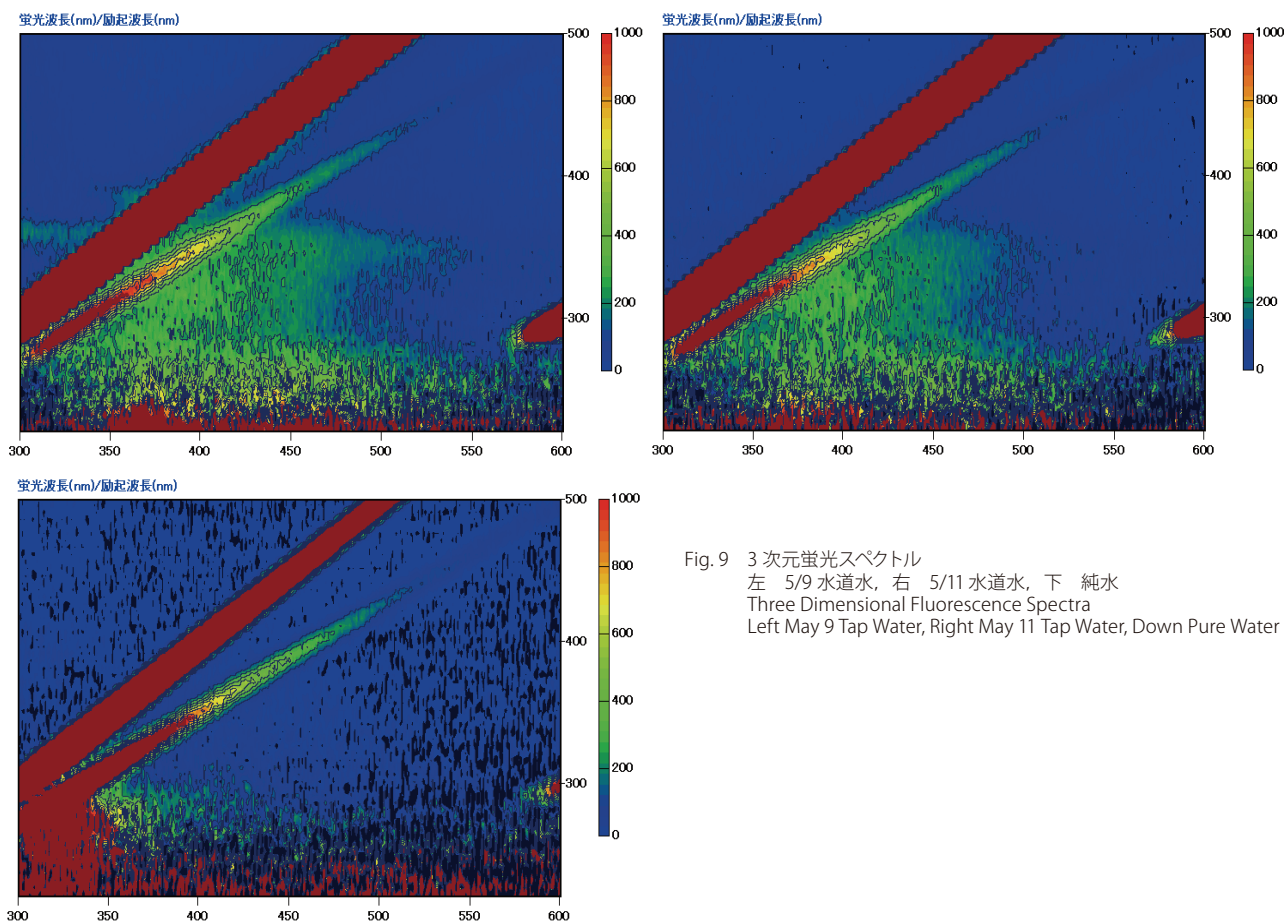


Fig. 9 3次元蛍光スペクトル
左 5/9 水道水, 右 5/11 水道水, 下 純水
Three Dimensional Fluorescence Spectra
Left May 9 Tap Water, Right May 11 Tap Water, Down Pure Water

Fig. 9 の水道水の 3 次元蛍光スペクトルでは純水の信号と比べると Ex 270 ~ 340 nm / Em 350 ~ 450 nm に微弱な信号が確認できます。これは微量の腐食物質によるものではないかと推測されます。しかし、蛍光ピークは観測できなかったため、天候による変化は確認できませんでした。河川水は天候によりたんぱく質や腐食物質の量の変動し信号強度が変化しますが、浄水過程を経た水道水では微弱な信号しかないことから、ほとんどの有機汚染物質が除去されていることがわかります^{注)}。

注) 水道水の水質を保証するわけではありません。

参考文献

- 1) 牧田礼子, 伊東琢史, 中村基: 3次元蛍光スペクトルによる環境水中の蛍光物質の評価
環境科学 Vol. 12, No. 2, 367-373 (2002)
- 2) 海賀信好, 中野壮一郎, 手塚美彦, 石井忠浩: 水道水中の蛍光物質について
第4回衛生シンポジウム, 248-252 (1996)
- 3) 気象庁ホームページ: <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 4) 平林達也, 佐々木大司, 三輪雅幸: 水中有機物指標としての3次元励起-蛍光マトリクスの活用法の検討
大阪市水道局

まとめ

Conclusion

紫外可視分光光度計 UV-1850 及び分光蛍光光度計 RF-6000 を用いて、河川水及び水道水の測定を行いました。

河川水の吸光度及び蛍光ピークと降水量に関係があることを確認したとともに、吸光度と蛍光ピークについても連動している可能性がわかりました。水道水では蛍光の微弱な信号が確認でき、河川水の浄水処理によって有機物が除去されていることがわかりました。