

水のおいしさについてのNMR指標と水質指標の関係

(株) 明電舎 〇津倉 洋 藤江眞一
藤生昌男 島崎弘志

1. はじめに

近年大都市圏での水道水源の水質悪化が深刻となり、毎年一千万人以上が異臭味被害を受けている。最近ではミネラル水や浄水器がブームとなり、「おいしい水」への市民の関心が高まっている。著者らは、水のおいしさに関して、高度浄水処理による水質指標とNMR指標の変化について検討結果について報告¹⁾した。本研究では、水のおいしさに関して、残留塩素、ミネラル成分、pHなどの水質指標が、非破壊的に分子構造に関する情報が得られるNMR指標に与える影響、市販のミネラル水のNMR指標と金属イオン等の関連性およびNMR指標による高度浄水処理評価の有効性について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 NMR分光法による分析方法

NMR分光法とは、 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{17}O 等の磁気モーメントを有する原子核を磁場の中に入れ、適当な周波数の電磁波を与えると、核磁気共鳴を起こし、その電磁エネルギーを吸収する現象を利用したものであり、化合物の構造決定に重要な分析方法である。水は単一分子では存在せず、水素結合による分子集団（以下クラスターと称す）を形成している。水の ^{17}O -NMRスペクトルの線幅は、緩和時間に関係しており、クラスターが大きいほど広く、小さいほど狭い。種々の検水をNMR試料管に1.25ml分取し、7-リ変換核磁気共鳴装置（FT-NMR）を用いて共鳴周波数12.11MHz、20℃で ^{17}O -NMRスペクトルを測定した。

2.2 実験内容

検水として、市販の精製水（純水を蒸留したもの）を使用し、ミネラル成分、かび臭物質（2-MIB）を所定濃度添加して調製し、NMR測定を行い、各成分濃度の影響を調べた。また市販のミネラル水（国内産1～16種類、外国産A～K11種類）とその他（井戸水：17～20）の検水に対して、NMR指標と水質指標の関係について検討した。さらに浄水場沈澱水を原水とする高度浄水処理実験プラントの検水を用いて、ガゼン処理や活性炭処理によるNMR指標の変化を調べた。なお水質指標として、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 等の金属イオンや無

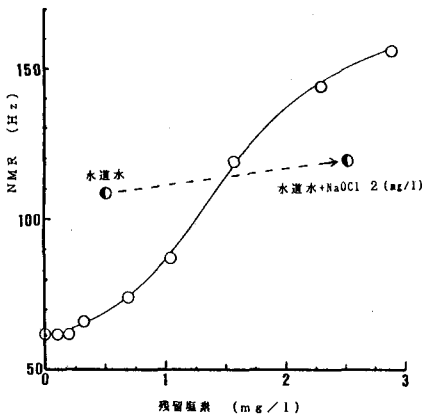


図1 残留塩素添加によるNMRへの影響

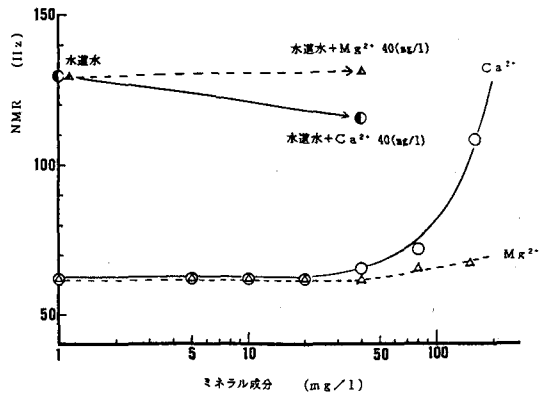


図2 ミネラル成分添加によるNMRへの影響

機付をインキマトグラフとプラズマ発光分析装置（ICP）で測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 水質指標のNMR指標への影響

水質指標のうち、水をまぜくする成分の一つである残留塩素について、次亜塩素酸ナトリウムを所定量添加して0.1～3.0mg/lの濃度範囲でその影響を調べた。その結果を図1に示す。NMR値（ ^{17}O -NMRの線幅）は、精製水では残留塩素の増加に伴って大きくなり（1mg/lの残留塩素当たりの増加率は45Hz）、水道水でも同様に大きくなっている（その増加率は5.5Hz）。残留塩素の増加に伴い、水の分子集団（クラスター）が大きくなり、水の分子運動が遅くなってきている。水をまぜくする成分と言われる残留塩素とNMR指標の間には正の相関が認められた。また、かび臭濃度（2-MIB）のNMR指標への影響を求めたところ、相当量の2-MIBを添加しても、NMR値は殆ど変化しなかった。実際のかび臭の濃度範囲（pptオーダー）ではかび臭はNMR指標に影響を与えないと考えられる。

次にミネラル成分として Ca^{2+} と Mg^{2+} について、0～160mg/lの濃度範囲でNMR指標への影響を求めたのが、図2である。水の味をおいしくと言われる Ca^{2+} については精製水に対して40mg/l以上でNMR値が大きくなり始め、 Ca^{2+} が80mg/lでNMR値が12%増加、160mg/lで74%増加した。一方、水ににがみを与えられる Mg^{2+} については、漸増傾向は示すがその変化量はごく僅かである。水道水に Ca^{2+} と Mg^{2+} をそれぞれ40mg/l添加してNMR値の変化をみると、 Mg^{2+} の添加ではNMR値の変化はほとんど認められないが、 Ca^{2+} の添加ではNMR値が減少する傾向が得られた。よって Ca^{2+} がNMR指標に与える影響は精製水と水道水では異なることが判明した。これは共存物質の有無によるものと考えられる。

次にpHのNMR指標に及ぼす影響について検討した。その結果を図3に示す。精製水に対して弱酸性（pH5.0まで）でNMR値は15%ほどの減少傾向を示した。弱アルカリ性では、2倍以上のNMR値の増加が認められた後、強アルカリ性では逆に元のNMR値の15%ほどの減少傾向を示した。

3.2 ミネラル水の水質指標とNMR指標の関係

種々のミネラル成分が一定のバランスで存在するミネラル水について、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 SO_4^{2-} 、pH、Abs260nm、蒸発残留物、導電率等の水質指標とNMR指標との関係を求めた。蒸発残留物とNMR指標の関係を図4に示す。NMR値は蒸発残留物濃度が増加するにつれて3グループに分かれて減少し、導電率との関係でも同様の傾向を示した。また溶存酸素量が増加するに伴ってNMR値が減少した。pHとNMR指標の関係を図5に示す。pHとの関係も他の水質指標と同様に、NMR値は3グループに分かれて直線的に減少し、そのときのpH範囲は6～8程度であった。次に Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 両方とも存在量が増加するにつれて、3グループに分かれてNMR値が減少傾向を示すので、 Mg^{2+} に対する Ca^{2+} のイオン比とNMR値について整理したのが、図6である。本図からわかるように、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比はほとんどが2以上であり、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+} = k_1 \cdot \exp(-a \cdot$

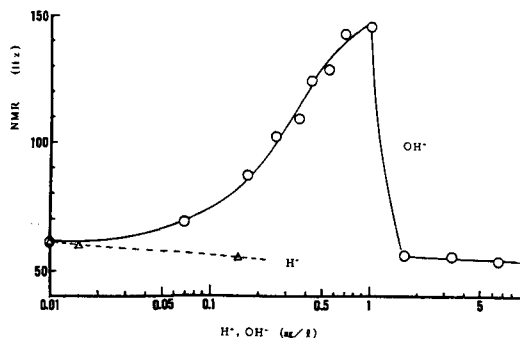


図3 精製水への OH^- と H^+ 添加によるNMRへの影響

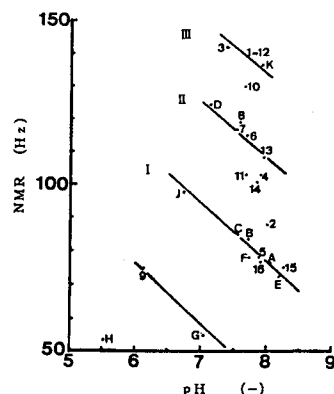


図5 ミネラル水のpHとNMRの関係

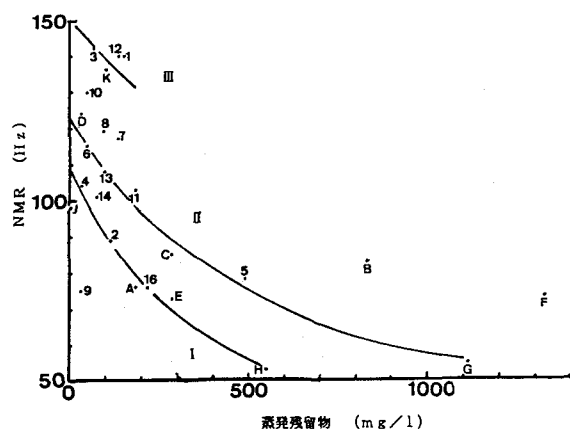


図4 ミネラル水の蒸発残留物とNMRの関係

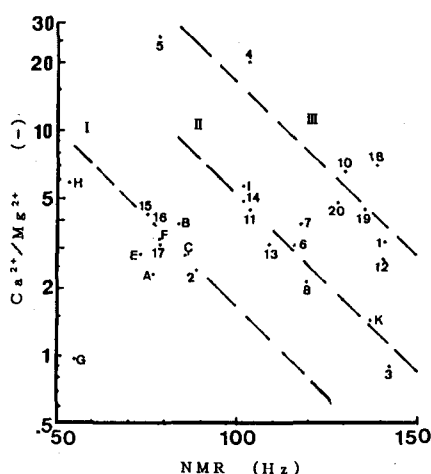


図6 ミネラル水のCa/Mg比とNMRの関係

NMR)、(i=1~3)で表される。ここで、 $a = -0.036$ 、 $k_1 = 60.5$ 、 $k_2 = 188$ 、 $k_3 = 602$ なる値が得られた。試料として用いたミネラル水はどの場合もほぼ類似の3グループに分類できるため、各グループの特徴を調べた。その結果、分類(I)は、地下1000m程度の深層部から直接取水した水源系が多く、分類(II)は地下100m程度の深井戸等の中層系水源であり、分類(III)は50m以下の浅井戸等の表層系水源が主であった。分類(I)の深層部では地下水の流れは表層よりも遅いため地下水層周辺からの金属イオン等の溶出が限られるため、NMR値が低い割には Ca^{2+} 等の溶存イオン量が少ないことが図6から分かる。分類(II)から分類(III)の中層から上層の地層にかけては比較的地下水流の流れもあり、各種物質の溶け込みを受けると、同一線上に沿ってNMR値が低下するものと考えられる。従って、分類(I)から分類(III)の各水源系(同一線上の範囲)では、NMR値が低いほど Ca^{2+} イオンの相対量が増加し、水ににがみを与える Mg^{2+} イオンの影響が小さくなり結果的においしい水になると考えられる。

3.3 高度浄水処理によるNMR指標の変化

ウソ処理と活性炭処理を組み合わせた高度浄水処理で浄水場凝沈水を原水として処理した場合、凝沈水で148HzのNMR値がウソ処理で140Hz(5.4%減少)、ウソ+活性炭処理で121Hz(18%減少)という結果が得られた。一方、ウソ処理をせずに直接活性炭処理した場合、活性炭処理水でNMR値が134Hz(9%減少)に低下した。また活性炭単独処理よりはウソ処理との組み合わせ処理の方が、有機物(Abs.260nm)の除去効率は高く(ウソ+活性炭処理で約90%除去、活性炭単独で約80%除去)なる結果が得られた。以上のことから、NMR指標の減少は、ウソ処理や活性炭処理を施すとその前後で水の分子構造が変化しクラスターが小さくなったものと考えられる。NMR指標は絶対値そのものよりも水にある変化を加えたときのNMR値の変化量の方が重要性が高いと思われる。

4. まとめ

本報では、水のおいしさに関して、水質指標がNMR指標にどのような影響を及ぼし、市販のミネラル水の成分バランスとNMR指標の関係について検討し、ウソ+活性炭処理によるNMR指標の変化状態を調べて以下の結果が得られた。1)NMR指標は残留塩素と正の相関を示し、 Ca^{2+} とは精製水と水道水では逆相関が得られ、かび臭とは無関係であった。2)市販のミネラル水は、水源経路により3種類に分類でき $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比はほぼ2以上の値であった。3)高度浄水処理によるNMR指標は、各処理水とも減少傾向にあり、特にウソ+活性炭処理では活性炭単独処理の場合の2倍の変化量を示した。

＜参考文献＞1)津倉、藤江、島崎：「水のおいしさの構造に関する研究」、第25回水質汚濁学会講演集 p304~305(1991)