



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水道水中の蛍光物質について
Author(s)	海賀, 信好; 中野, 壮一郎; 手塚, 美彦 他
Description	第4回衛生工学シンポジウム (平成8年11月7日 (木) -8日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 6 調査 . 6-6
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 4, 248-252
Issue Date	1996-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7859
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-6-6_p248-252.pdf



6-6

水道水中の蛍光物質について

○海賀 信好(東芝), 中野 壮一郎(東芝), 手塚 美彦(東理大.理), 石井 忠浩(東理大.理)

1. はじめに

水道水は、河川水、湖沼水、地下水などの天然水を適宜浄化して供給しており、溶存有機物の濃度は $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下と微量であるため、これらを分析、比較しようとする大量の水が必要で、濃縮操作、分析頻度の検討が重要となる。

試料水を総括的に評価する方法として、古くは紫外吸収により有機物の汚染度合いを知る方法、最近では核磁気共鳴により水分子の構造を調べる方法が検討されている¹⁾。また毒性、発ガン性、変異原性などを直接水道水から濃縮して求める方法²⁾も開発されているが、少量の試料水で水道水質を簡単に比較できる方法が是非とも必要である。

著者らは先に、水道水中に微量な蛍光物質が存在し地域により差のあること、特に大都市近傍の河川水を水源とした水道水に多く検出されること、公共用水域の富栄養化した湖沼水、河川水に蛍光物質が存在し、それらが水道水あるいはオゾン、生物活性炭の高度浄水処理を導入した場合でも検出されることを見いだした³⁾。

本研究では、水道水に微量検出される蛍光物質について、公共用水として湖沼水、河川水、排水として下水二次処理水、し尿二次処理水などを調査した。また日本各地の水道水、浄水工程での蛍光強度の変化を検討し、ヨーロッパ、アメリカなど海外の水道水やボトルドウォーター、湧水についても比較調査した。

2. 実験方法および分析方法

各試料水は $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過後、蛍光分光光度計にて測定を行った。セルは4面透明石英 1cmセルである。蛍光測定は励起波長 345nm、蛍光波長 425nmにピークを持つスペクトルを求め、蛍光物質の濃度は蛍光波長 425nmのピーク高さを相対強度として示した。

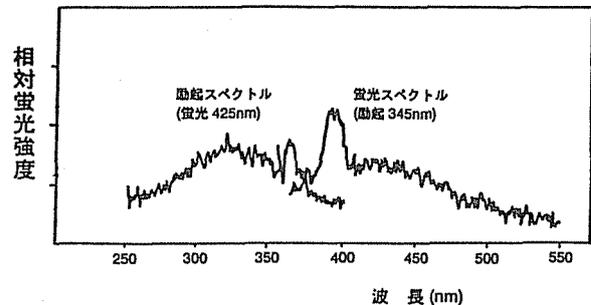


Fig.1 励起・蛍光スペクトル(水道水)

なお相対強度の基準は、 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の硫酸キニーネ0.1N硫酸溶液を用い、同一励起蛍光波長での蛍光強度を100とした。

3. 結果と考察

一般家庭の蛇口から得られた水道水の励起蛍光スペクトルを Fig. 1に示す。水のラマン散乱と同程度に微弱であるが蛍光が観察される。この蛍光強度は窒素ガスによる残留塩素の放出、塩酸による pH7.2から pH5.0への移行、水酸化ナトリウムによる pH9.0への移行によっても変化しない非常に安定したものである。一般に水の分光分析は、波長 220nmの硝酸イオンの吸収や波長 260nmの不飽和結合を持つ有機化合物の吸収をもとに行われているが、今回の測定により、さらに長波長の 345nm付近の光を吸収し蛍光を発する物質の存在が分かった。吸光分光法ではこの波長の吸光度が極めて小さいために大きな分析誤差を生じるが、蛍光分光法では高感度に分析できる。

これら蛍光物質は水道水源に起因すると考え、定性的に種々の公共用水について分析を行った。関西地区の富栄養化した湖沼水の結果を Fig. 2に、関東地区の河川水の結果を Fig. 3に示すが、ほぼ類似したスペクトルパターンが観察される。

このような比較的長波長の光を吸収し蛍光を発する有機化合物としては、多環芳香族化合物や共役二重結合を持つ分子が考えられる。たとえばベンツピレンや β -カロチン、水溶液系で

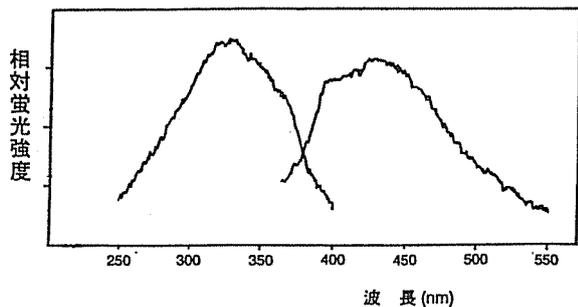


Fig.2 励起・蛍光スペクトル(湖沼水)

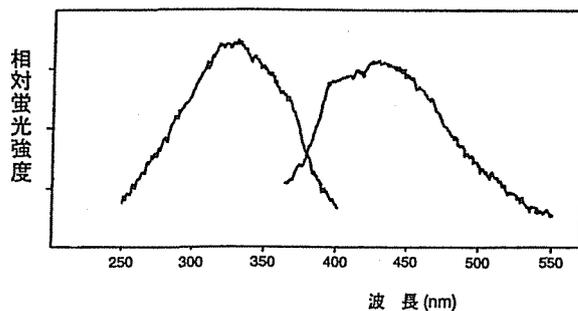


Fig.3 励起・蛍光スペクトル(河川水)

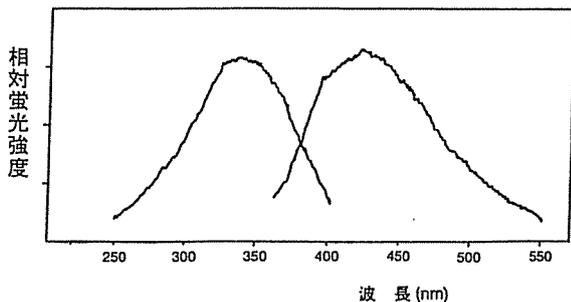


Fig.4 励起・蛍光スペクトル(し尿二次処理水)

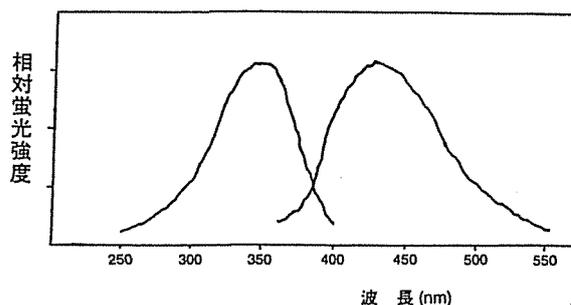


Fig.5 励起・蛍光スペクトル(下水二次処理水)

は蛍光性残基を持つタンパク質やフミン質などの複雑な分子構造を持つ化合物である。湖沼水ではプランクトン類の増殖による代謝生成物、河川水では土壌からのフミン質の流出があり、これらが蛍光物質を構成しているものと推定される。また公共用水域の有機物汚染源としては、家庭雑排水や畜産排水以外に、し尿処理場や下水処理場などがあり、これらの二次処理水の蛍光測定を行ったところ、Fig. 4, Fig. 5に示すように同様のスペクトルが得られた。着色物質として、し尿や下水からの生物難分解性物質、あるいは活性汚泥による生物代謝物質が残留しているものと思われる。

標準物質として土壌から分離精製されたフルボ酸の励起蛍光スペクトルを Fig. 6に示す。フルボ酸水溶液の濃度と相対強度は Fig. 7に示すように比例しており、水の相対強度と蛍光物質濃度が比例していることが分かる。

国内の水道水を各地で採水し、蛍光強度を求めた結果を Fig. 8に相対蛍光強度で示す。採水は人の通行量が多い公共施設で、水道水の利用が多く配管内滞留時間の短い場所を選び、蛇口から採水した。日時により強度の差は認められたが、全国的に見ると大都市の浄水場からの水

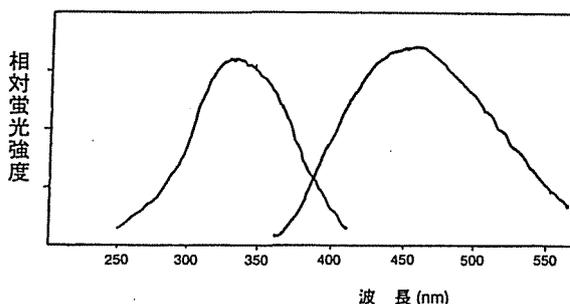


Fig.6 励起・蛍光スペクトル(フルボ酸)

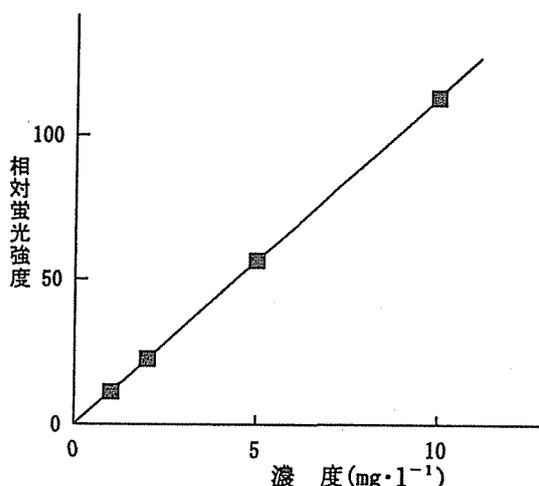


Fig.7 フルボ酸水溶液の濃度と蛍光強度の関係

道水に比較的強い蛍光が認められた。また地下水を原水としているためか、蛍光強度がゼロの水道水もあった。

河川水を水源とする浄水場の各浄水工程において、どのように蛍光強度が変化するかを関東地区の浄水場で調べたところ、Fig. 9の結果となった。浄水場の処理工程は、原水に次亜塩素酸ソーダとポリ塩化アルミニウムを添加する凝集沈澱、砂ろ過後、次亜塩素酸ソーダと苛性ソーダにより残留塩素とpHを調整して浄水とする処理工程で、順次蛍光強度が減少している。凝集沈澱による高分子の腐植物質の除去だけでなく、フルボ酸の塩素による酸化反応が十分に進行し、消光した結果と考えられる。

これら蛍光スペクトルの結果から全国の水道水に検出される蛍光物質は、安定で残留塩素の影響も受けない微量の物質で、生物難分解性の腐植物質フルボ酸類の塩素化合物と同定することができる。

フルボ酸の塩素による酸化反応ならば、同時に消毒副生成物としてトリハロメタンが生成するはずである。塩素を使用しない高度処理パイロットプラントの凝集沈澱、砂ろ過、オゾン、生物活性炭の処理工程から得た各処理水の蛍光強度を測定し、さらに塩素を添加後、上水試験

法に準拠してトリハロメタン生成能を測定した。またトリハロメタン生成能測定後、再び蛍光強度の変化を調べた。高度処理パイロットプラントの原水は富栄養化した湖沼水で、凝集沈澱水はポリ塩化アルミニウム $50\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を添加した上澄水、オゾン処理水は凝集沈澱・砂ろ過水をオゾン注入率 $1.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で処理した水、生物活性炭処理水は内径 0.2m 、高さ 1.7m の粒状活性炭層にオゾン処理水を270日間連続通水し、微生物活性の安定した固定床で、ろ過速度 $10\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ で処理した水である。

トリハロメタン生成前後の蛍光強度変化を、Fig. 10に示す。原水の蛍光強度は塩素処理で62%減少するが、オゾン処理水の蛍光強度は塩素処理前の原水に対し21%と低く、塩素処理後もほとんど変化しない。生物活性炭処理水もオゾン処理水と同様の結果となった。塩素処理によるトリハロメタン生成能とクロロホルムの割合は、原水が $38\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と34%、凝集沈澱水が $26\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と31%であるが、オゾン処理水、生物活性炭処理水は $18\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と39%で、蛍光強度と同様にほぼ一定となった。

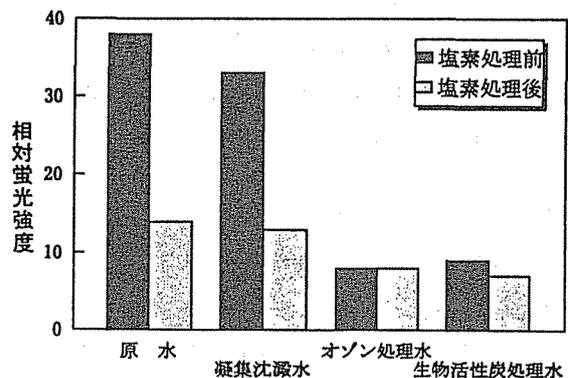
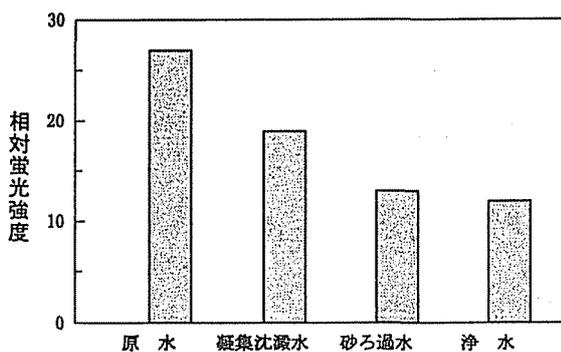
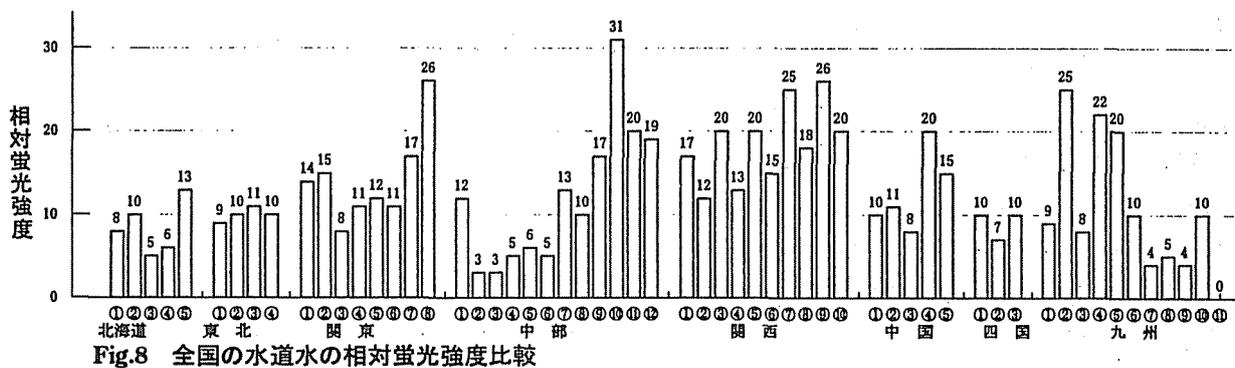


Fig. 9 浄水処理工程の蛍光強度

Fig. 10 高度浄水処理工程の蛍光強度

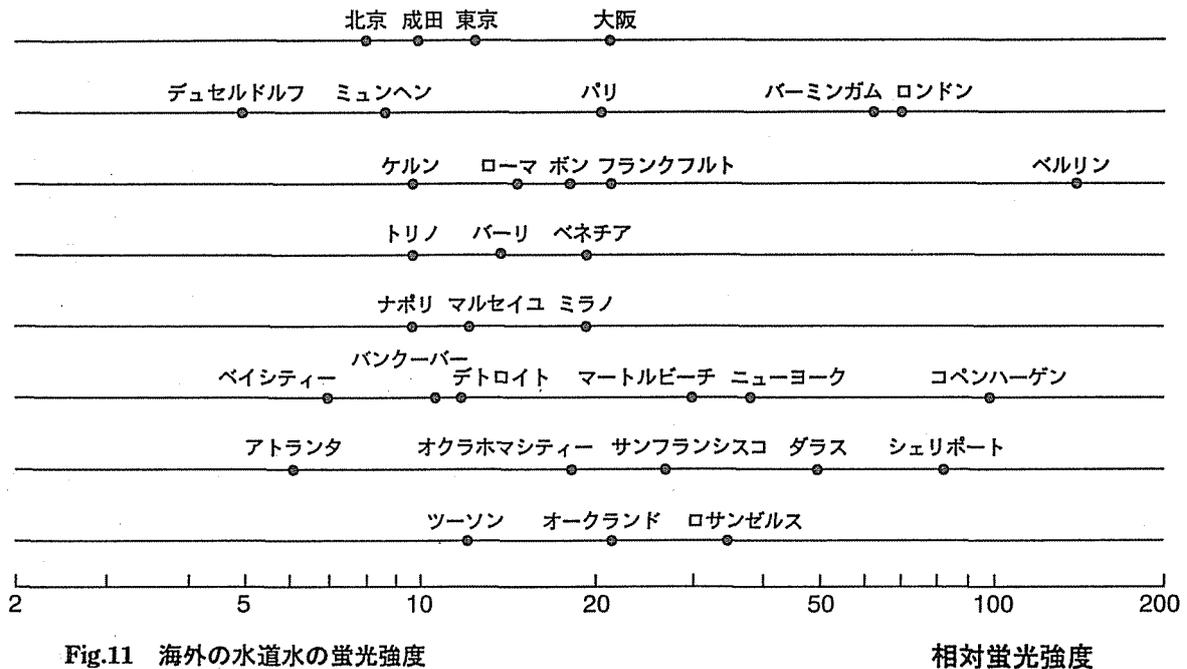


Fig.11 海外の水道水の蛍光強度

相対蛍光強度

水の蛍光強度はトリハロメタン生成能と関係があると考えられる。つまりオゾン処理による酸化反応で蛍光強度を低下させることは、同時にトリハロメタン生成能をさげる効果がある。

通常、トリハロメタンの生成は同時に全有機ハロゲン化合物(TOX)を3~4倍生成する。浦野らはXD-樹脂により水道水から変異原性物質を濃縮し強度分布を全国的に調べている²⁾が、フルボ酸がXD-樹脂に吸着されやすいことから、水道水の発ガン性物質としてはフルボ酸の塩素化されたTOXを捕らえていると考えられる。水道水変異原性の全国強度分布結果はこの蛍光強度とほぼ同じ傾向を示し、変異原性の低い地域の水道水は低い蛍光強度となっている。

蛍光測定は少量の試料で分析が行え、水道水中の蛍光物質が安定なことから、日本の水道水以外にボトルドウォーターや海外の水道水について蛍光強度を測定した。

広く市販されているボトルドウォーターを購入し蛍光強度を測定したところ、国産、輸入について同様な蛍光が認められ、また湧水にも認められた。結果をTable.1に示す。水道水と同様の励起蛍光スペクトルが認められたが、塩素処理を行っていないためフルボ酸そのもののスペクトルと考えられる。

またヨーロッパ、アメリカ、アジアなどの都

Table.1 ボトルドウォーター、湧水の相対蛍光強度

	ボトルドウォーター		湧水		
輸入A	4	国産D	6	多摩丘陵	3
輸入B	12	国産E	3	石槌山系	2
輸入C	3	国産F	5		

市水道水について蛍光強度を測定した。各試料につき相対強度で求めたが、強度範囲が広く、対数でFig.11に示す。国によって水源、処理工程、最終消毒方法などが異なり⁴⁾、なんら断定はできないが、比較的蛍光強度の高い飲料水を飲んでいるところもある。

イギリス、デンマークとアメリカの湖沼を利用する水道では、フルボ酸含有量が多く比較的高い蛍光強度を示す。フランス、ドイツなどオゾン活性炭処理を行っている⁵⁾ところでは、オゾンの酸化、活性炭の吸着除去により低い値である。アメリカではオゾン処理のみで活性炭処理を行わない水道が多く⁶⁾、蛍光強度も比較的高い。一般に水源が富栄養化している水道では蛍光強度が高く、世界的には相対強度5~100程度で、ベルリンの値が非常に高かった。

イタリアではオゾン処理による浄化後、トリハロメタン生成量の低い二酸化塩素を添加し給配水している⁷⁾。ロンドンでは消毒効果を上げるため緩速ろ過などで浄化した後、短時間の塩

素処理を行い、次にアンモニアを加え酸化力は弱くても持続性のあるクロラミンとして残留させている⁸⁾。アメリカでも配管距離の長いところではクロラミンの形態で残留させている⁹⁾。

塩素系消毒剤の酸化力は、塩素、次亜塩素酸ソーダ、二酸化塩素、クロラミンの順に弱くなり、フルボ酸に対する作用つまりトリハロメタン生成能、蛍光強度の減少量も異なる。

これらにより、海外の水道水では含まれていたフルボ酸が全て十分に塩素酸化を受けたとは言えない。しかし塩素処理でのみ蛍光強度を低下させた水道水には注意が必要であろう。

4. まとめ

水道水中の微量汚染有機物質の検出方法として蛍光分光測定法を適用したところ、比較的広範囲に腐植物質フルボ酸類の存在を確認できた。水道水として純粋な水を求める必要はないが、水道水質の指標として利用できることが分かった。1)水道水中の蛍光物質は水道原水に含まれるフルボ酸の塩素処理により生成した塩素化フルボ酸である。2)日本全国の調査より、蛍光物質は河川水を水源とする大都市近郊の水道水に多く含まれる。3)蛍光物質の一部は浄水工程で除去され、蛍光強度は塩素処理によって減少する。4)オゾン処理により蛍光強度は低下し、その後の塩素処理によってほとんど変化しない。オゾン、生物活性炭処理を行うことで蛍光強度、トリハロメタン生成能の低い水となる。5)ボトルドウォーターや湧水にも水道水と同様な励起蛍光スペクトルの蛍光物質が検出され、フルボ酸と判断される。6)世界各地の水道水の蛍光強度を比較したところ日本の10倍程度のところもあるが、消毒方法が異なるため全て塩素化フルボ酸とは限定できない。

今後も水道水質評価のため腐植物の反応特性とトリハロメタン生成能の関係を調べる必要がある。

引用文献

- 1) 松下和弘 (1992) おいしい水と健康によい水, 水環境学会誌, 15, 98-102.
- 2) 浦野紘平, 岡部文枝, 高梨啓和, 藤江幸一 (1995) 水道水のAmes変異原性に関する研究 -第3報 日本の水道水の変異原性レベルの解析-, 水環境学会誌, 18, 1001-1011.
- 3) 海賀信好, 佐藤譲, 田口健二, 手塚美彦, 石井忠浩 (1994) 蛍光分析による水質監視制御, 第5回環境システム自動計測制御国内ワークショップ論文集, 118-121.
- 4) 大垣眞一郎 (1995) 消毒「オゾンによる消毒」, 水道協会雑誌, 64 (10), 14-17.
- 5) 海賀信好 (1985) ヨーロッパにおける最近の上水浄化, 水道協会雑誌, 54 (5), 21-33.
- 6) Los Angeles Department of Water and Power (1989) Ozonation; Pretreatment to Filtration at the Los Angeles Aqueduct Filtration Plant, (3)
- 7) Ghezzi, T. N, Valgimigli, A. and Wondrak, G. (1993) FIRENZE IL CERCHIO DELL'ACQUA, Comune Firenze
- 8) Rachwal, A. J. (1989) Upgrading London's Water Treatment Works, *General Report 1989*, Thames Water Utilities
- 9) Tucson Water (1993) Central Arizona Project