蛍光分析法による水道水の評価

海 賀 信 好*
手 塚 美 彦**

中 野 壮一郎*
石 井 忠 浩**

Evaluation of Tap Water Quality by Spectrofluorometry

Nobuyoshi KAIGA*, Souichiro NAKANO*,
Yoshihiko TEZUKA** and Tadahiro ISHII**

* Toshiba Corporation, 1-1-1, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8001, Japan

** Department of Applied Chemistry, Science University of Tokyo, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan

Abstract

Spectrofluorometry was applied to the detection of micropollutants in tap water. Tap water contains a small quantity of humic substances, such as chlorinated fulvic acids. Survey of tap water in various parts of Japan revealed that raw water from the river in big cities contains relatively large quantities of those substances. A part of fluorescent substances is eliminated in the purification process and its fluorescence intensity is reduced by chlorination. Fluorescence intensity is also reduced by ozonation process, but changes little by subsequent chlorination. Thus, Ozone/AC (activated carbon) treatment enables us to reduce both fluorescence intensity and a trihalomethane formation potential. Tap waters in Japan show a lower fluorescence intensity, about 1/10 of those of various cities of the world. Although all the fluorescent substances are not always the chlorinated fulvic acid because of different disinfection processes in foreign countries, more attention should be paid to fluorescent substances in tap water.

Key words: tap water quality, fluorescence, fulvic acid, THMFP, ozonation

1. はじめに

近代水道として広く普及してきた塩素消毒を主体とする従来处理法が、クロロホルムを代表とするトリハロメタン類、いわゆる消毒副生成物の生成により、一部のプロセスで再検討が行われている。また広範囲に使用される化学薬品、重金属、有機溶剤、農薬などが公共用水域から水道原水に混入し、飲料水中にも検出されるようになった。これらを背景に、WHO, EPAをはじめ飲料水水質基準の見直しが行われ、わが国でも平成5年12月より大幅な水質基準の改定が行われている。

水道水は河川水、湖沼水、地下水などを適宜浄化して供給しており、季節、天候、時間による原水水質の変動を受ける。水道水中の溶存有機物は数 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ と微量で存在し、これらを分析するには多量の試料水と、分析頻度、測定項目に応じた濃縮操作など、細かな検討が必要である。従来より、水の有機汚染状況を評価する簡便な方法として紫外吸収法が、水道水中の有機化合物含量を把握する方法として過マンガン酸カリウム消費量が利用さ

れてきた。近年では、水道原水に含まれる微量な農薬などを一斉に分析するガスクロマトグラムや質量分析装置などが採用されるようになり、さらに核磁気共鳴により水分子の構造までも調べる方法が検討されている¹⁻³⁾。また、毒性、発ガン性、変異原性など生体作用を、直接水道水から濃縮して求める方法も開発されている⁴⁾。しかしながら、分析頻度の増加に従い、少量の試料で水道水質を直接簡単に比較できる方法の開発が必要となる。

著者らは先に、蛍光分析法を用いて水道水中の溶存有機物を測定した結果、紫外吸収がほとんど認められないにもかかわらず、波長345nmにて励起すると波長425nmに蛍光のピークを示すスペクトルを観察した。水道水中の微量な蛍光物質は地域により差があり、特に大都市近傍の河川水を水源とした水道水に比較的強い蛍光が検出され、また公共用水域の富栄養化した湖沼水、河川水にも蛍光物質が存在、それらは従来の浄水処理法あるいはオゾン、生物活性炭による高度浄水処理を導入した場合でも検出されることを見出した^{5,6)}。水道水中の各種微量化学物質が議論されている今日、これら蛍光物質

* 株式会社東芝 〒105-8001 東京都港区芝浦 1-1-1

** 東京理科大学理学部応用化学科 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

がどのような状態で、どの程度水道水中に含まれているのかを事前に検討調査しておく必要がある。

本論文では、比較的簡単な分光測定法で水道水に微量に含まれる蛍光物質を検出できること、その物質の生成由来を検討し、日本各地の水道水、ボトルウォーター、湧水での測定、浄水工程での挙動を調査、さらに1992年5月以降、世界でどの程度の蛍光物質の含まれた水道水が供給されているのか、海外との比較も行ったので報告する。

2. 実験方法および分析方法

各試料水は冷暗所保存し、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルタで濾過後、分光蛍光光度計（日立 MFP-4 型）にて測定を行った。セルは4面透明石英10mmセルである。蛍光測定は、励起波長345nmの蛍光スペクトル、蛍光波長425nmの励起スペクトルを求め、蛍光物質濃度は蛍光波長425nmの強度を相対強度として表示した。相対強度は、 $50\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ の硫酸キニーネ0.1N 硫酸溶液を基準とし、同一励起蛍光波長での蛍光強度を100とした。

水道水以外に公共用水として河川水、湖沼水、排水として下水二次処理水、し尿二次処理水の励起蛍光スペクトルの比較を行った。また、環境水中の有機化合物である植物由来の褐変物質の例として、入手が容易で落下後黒褐色に変化するオニグルミの熟成層を蒸留水中でつぶして、抽出液をメンブランフィルタで濾過後、希釈して比較試料とした。標準物質には、日本腐植物質研究会より入手した標準フルボ酸（Dando soil から IHSS 法により分離精製されたフルボ酸）⁷⁾を用いた。

浄水工程における蛍光強度の変化は、関東地区の河川表流水を水源とする浄水場の各種処理水について調べた。また、関西地区の富栄養化した湖沼水を水源とする浄水場にて稼働中の高度浄水処理実験プラントの処理水に対しても測定を行った。さらに塩素添加の影響を調べるため、蛍光強度測定後、処理水について上水試験方法に従ったトリハロメタン生成能を測定、その後、再び蛍光強度の測定を行った。

標準フルボ酸を用いた混合の実験、ならびに次亜塩素酸ソーダ溶液とオゾン化空気による酸化実験を行い、その励起蛍光スペクトル変化も調べた。

3. 結果と考察

3.1 水道水中の蛍光物質

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。波長350~400nm に現われる水のラマン散乱と同程度に微弱ながら、蛍光が観察された。水道水に10分間窒素ガスを注入し残留塩素を放出、また、pH7.2から0.1N 塩酸により pH5.0へ、0.1N 苛性ソーダにより pH9.0へ調整し、それぞれ蛍光強度に対する影響を調べたが、ほとんど変化は認められなかった。水の分光分析では、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が存在していることがわかった。蛍光分析法は、紫外外部吸収法に比べ、多環の共役二重結合を持つ微量の溶存有機物を高感度で測定することができる。

Fig. 1 Fluorescence excitation and emission spectra of tap water
(a) Excitation spectrum (Em. 425nm)
(b) Emission spectrum (Ex. 345nm)

Fig. 2 Changes of fluorescence excitation and emission spectra of water which comes from various origins
(a) Excitation spectrum (Em. 425nm)
(b) Emission spectrum (Ex. 345nm)
(1) Eutrophic lake water (Kansai area in Sep. 1993)
(2) River water (Kanto area in Mar. 1994)
(3) Secondary effluent of sewage treatment plant
(4) Secondary effluent of nightsoil treatment plant
(5) Extraction from spoiled flesh of walnut
(6) Fulvic acid (Standard sample)

これら水道水中の蛍光物質の存在は水道水源に原因があると考え、定性的な分析を行った。関西地区の富栄養化した湖沼水の結果を Fig. 2-(1)に、関東地区の河川水の結果を Fig. 2-(2)に示す。ほぼ類似の励起蛍光スペクトルが観察された。湖沼水では、プランクトン類の増殖

による代謝生成物、底泥からの嫌気性微生物による分解生成物の溶出など、河川水では、土壌からの腐植物質の溶出があり、これらが自然由来の蛍光物質を構成しているものと推定される。また、公共用水域に流入する有機物として、下水処理場、し尿処理場の二次処理水の蛍光測定を行ったところ、蛍光強度は、湖沼、河川の水より5~20倍も強く、希釈したところ Fig. 2-(3), (4)に示すように、河川水と同様なスペクトルが得られた。これらは人為的な下水とし尿由来の蛍光物質である。植物由来の褐変物質として、長野県にて採取したオニグルミ堅果外側の熟成層から溶出させた試料のスペクトルを Fig. 2-(5)に示す。オニグルミは、落下後、約1週間で黄緑色の果肉が急速に黒褐色に変化し徐々に崩壊する。この褐変物質は、水に溶解する腐植物質の一つである。さらに土壌由来の標準フルボ酸のスペクトルを Fig. 2-(6)に示す。水道水、湖沼水、河川水の蛍光スペクトルと比較して励起、蛍光スペクトルとも長波長側にあるが、各々、湖沼水、河川水のスペクトルに類似したパターンが確認できた。

Senesi らは、世界各地の土壌、泥炭、コンポスト、下水汚泥から分離精製した各種のフミン酸、フルボ酸の励起蛍光スペクトルを調べ、その由来によって蛍光スペクトルのピーク位置が異なり、フミン酸はフルボ酸より長波長側にピークを持つこと、土壌、水中から分離精製したフルボ酸の蛍光スペクトルは、波長360nmの励起で、最大蛍光波長は436nmから465nm範囲にあることを示している^{8,9)}。一般には、土壌有機物のフルボ酸は、原料の採取条件により組成、分子量など広範囲に変化し、ヒドロキシカルボン酸、多価フェノールを持ち、構造については推定の域を出ず、無定形の高分子物質と言われている。

自然の混合系で蛍光スペクトルのピーク波長は、どのように変化するかを、河川水と標準フルボ酸との混合実験にて測定し、Fig. 3に示す。使用した河川水は、Fig. 2と同じであるが、スペクトルの最大ピーク波長は異なり、採水時期により汚濁が少なく波長350~400nmにラマン散乱が明確に認められた。この河川水は相対蛍光強度20であり、同様な強度となるよう標準フルボ酸溶液を蒸留水で希釈調整し、1:1で混合した。励起、蛍光スペクトルのピーク波長は、河川水で344nm, 434nm, フルボ酸溶液で321nm, 451nm, 混合試料では330nm, 446nmとなり、混合によりピークの移動が起きていることが観察

Fig. 3 Changes of fluorescence excitation and emission spectra of mixed water between river water and fulvic acid

(a) Excitation spectrum (Em. 425nm)

(b) Emission spectrum (Ex. 345nm)

(1) River water (Kanto area in Nov. 1997)

(2) Fulvic acid (Standard sample)

(3) Mixed sample (Mixing ratio of 1:1)

された。溶存状態の変化か、各成分の加成性の成立かは判定できないが、精製された標準フルボ酸でも共存物質によりピークの移動が十数nmの範囲で起こることから、水環境中では生成由来の異なる各種のフルボ酸が、その混合比率と溶存状態によって、種々のスペクトルを持って存在することが判明した。つまり、分離精製は行っていないものの Fig. 2-(1)~(4)に示す各種スペクトルの蛍光物質は、主に自然由来、人為的な下排水由来の混合したフルボ酸であると同定できる。

次に、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. 4に相対蛍光強度で示す。水道水の蛇口は、水の利用が多く配管内滞留時間の短い公共施設を選んだ。日時により強度の差は多少認められたが、全国的に見ると大都市の浄水場からの水道水に比較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。塩素処理を行う水道水では、溶存するフルボ酸は塩素による十分な酸化反応を受ける。

Schmiedel と Frimmel は、各種の土壌抽出フルボ酸

Fig. 4 Relative fluorescence intensity of tap water which was sampled in various parts of Japan (May. 1992~Aug. 1994)

の塩素化合物の励起蛍光スペクトル変化を調べ、塩素/炭素比率が0.1の初期塩素化では、あるフルボ酸は蛍光強度が最高120%まで上昇し、以後、塩素化により消光、全体では塩素/炭素比率が1.0で25~30%の蛍光強度に低下すること、また鉄塩により消光の起こること、塩素化によって励起蛍光スペクトルの各ピーク波長は移動せずフルボ酸と同じ波長であることを示している¹⁰⁾。今回の水道水源や標準フルボ酸など、各種試料の励起蛍光スペクトルの分析結果から、塩素消毒を行い、残留塩素を維持するわが国の水道水に検出されるこれら安定な蛍光物質は、フルボ酸の塩素化合物と同定される。

なお、市販ボトルウォータの蛍光強度を測定したところ、水道水と同様の励起蛍光スペクトルが、国産、輸入品について蛍光強度3~12の範囲で認められた。また、多摩丘陵、石槌山麓の湧水では同様に蛍光強度2~3であった。これらは、塩素処理を行っていないため、フルボ酸自身の蛍光スペクトルと考えられる。

水道水中のフルボ酸の含有量としては、Fig. 5に示す標準フルボ酸溶液にて求めたフルボ酸濃度と相対蛍光強度との関係 $Y = 11.193X - 0.896$ (X : フルボ酸濃度 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Y : 相対蛍光強度, $R^2 = 0.999$) と、Schmiedel と Frimmel によるフルボ酸と塩素化フルボ酸の蛍光強度比¹⁰⁾から、蛍光強度20の水道水には、概略、フルボ酸 $6.0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度が含まれていたものと推定される。

浦野らは、XAD-8樹脂により水道水から変異原性物質を濃縮し、その強度分布を全国的に調べており⁴⁾、その結果は、Fig. 4の蛍光強度分布とほぼ同じ状況を示し、変異原性の低い地域の水道水は低い蛍光強度となった。フルボ酸自身、XAD-8樹脂に吸着されやすく、精製にもこの樹脂が用いられることから、水道水の変異原性物質として主にフルボ酸の塩素化された全有機ハロゲン化合物(Tox), 塩素化フルボ酸を濃縮していたものと推測される。つまり浄水の塩素処理では、通常、低分子のトリハロメタンの生成と同時に、不揮発性高分子も含めたToxを3~4倍生成するためである¹¹⁾。

一方、芦谷らは、水道原水中に含まれるトリハロメタン生成の前駆物質としてフミン酸、フルボ酸の蛍光特性を調べている。フルボ酸の蛍光スペクトルは波長425nm

Fig. 5 The linear relationship between fluorescence intensity and concentration of standard fulvic acid in water

にピークを持ち、蛍光強度はフミン酸に比べ5倍以上も大きいこと、さらに水道原水の蛍光スペクトルはフルボ酸と一致することを示し、蛍光強度を有機汚濁指標として利用しようとした¹²⁾。また、Guardia と Salvador は、フランスの河川、運河の水の汚染度合いが、溶存酸素、過マンガン酸カリウム消費量とともに蛍光強度に対応しており、蛍光測定で迅速な水質分析のできることを提案している¹³⁾。

これらのことより、水道水中の蛍光強度が高ければ、多くのフルボ酸が塩素と反応し、トリハロメタン、TOXを多く生成した可能性がある。また水道水源でのフルボ酸測定、塩素処理前の蛍光強度は、トリハロメタン生成能や TOX 生成能に関係があり、有機汚染の総合指標になると考えられる。

3.2 浄水工程における蛍光物質の挙動

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A浄水場で調べ、Fig. 6に結果を示す。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、沈澱水を砂濾過後、再び次亜塩素酸ソー

Fig. 6 Changes in fluorescence intensity of water followed by purification procedures at purification plant A (Kanto area)

Fig. 7 Changes in fluorescence intensity of water followed by purification procedures at purification plant B (Kanto area)

Fig. 8 Changes in fluorescence intensity of water before and after chlorination on advanced-treatment pilot plant (Kansai area)

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ある。凝集沈澱による高分子の腐植物質の除去だけでなく、フルボ酸の塩素酸化による消光も起きて順次蛍光強度が減少している。他の上流に位置する B 浄水場の結果を、Fig. 7 に示す。原水にポリ塩化アルミニウムを添加する凝集沈澱、沈澱水に次亜塩素酸ソーダを添加後砂濾過、再び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ある。相対蛍光強度は低いが、フルボ酸の塩素酸化による消光が明らかに起きている。このことから、蛍光強度測定により、浄水工程の塩素処理の反応を追跡することも可能である。

次に塩素を使用しない高度浄水処理実験プラントの凝集沈澱、砂濾過、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、さらに十分な塩素を添加、24時間後のトリハロメタン生成能を測定し、再び蛍光強度の変化を調べた結果を Fig. 8 に示す。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・砂濾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 270 日間オゾン処理水を連続通水し微生物活性の安定した生物活性炭固定床で、流速 $10\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ で処理した水である。原水の蛍光は塩素処理によって約 38% に減少するが、オゾン処理水はすでに原水に対して 21% と低く、次の塩素処理でもほとんど変化しない。生物活性炭処理水もほぼ同様である。蛍光強度はオゾン酸化、塩素化によって減少するものの、フルボ酸類の区別はできなかった。

塩素処理によるトリハロメタン生成能と各成分について Table 1 に結果を示す。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 $18\sim 19\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と 37~39% で、蛍光強度と同様にほぼ一定となる。

標準フルボ酸を用いて、塩素処理とオゾン処理による励起蛍光スペクトルの変化を調べた結果を Fig. 9 に示す。塩素処理は、次亜塩素酸ソーダで塩素 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を添加、 20°C で 1 時間放置したもの、オゾン処理は、オゾン

Table 1 Changes in THMFP on advanced-treatment pilot plant

Materials	Raw water ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Coagulated water ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Ozonated water ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	BAC-Treated water ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)
Chloroform	13	8	7	7
Dichlorobromomethane	12	7	5	4
Chlorodibromomethane	11	8	5	5
Bromoform	2	3	2	2
THMFP	38	26	19	18

THMFP:Trihalomethane formation potential

Fig. 9 Changes of fluorescence excitation and emission spectra of fulvic acid after chlorination and ozonation

(a) Excitation spectrum (Em. 425nm)

(b) Emission spectrum (Ex. 345nm)

(1) Fulvic acid ($2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ standard sample)

(2) After chlorination $10\text{mgCl}_2\cdot\text{l}^{-1}$, 1hr

(3) After ozonation $2\text{mgO}_3\cdot\text{l}^{-1}$, 10min

酸化ビンにて、オゾン $2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ を添加したものである。ここでも蛍光強度は低下するものの、ピーク波長の移動など起こらず、蛍光スペクトルからはフルボ酸、塩素化フルボ酸、酸化フルボ酸の区別はできない。また、この酸化反応によって、精製され一度乾燥固化された標準フルボ酸は、河川水、湖沼の水などに含まれている溶存のフルボ酸に比べ、反応性が低下していることがわかった。

Rook は、クロロホルムの生成原因物質としてカルボニルの代表物質アセトンモデルに、塩素によるハロホルム反応でその生成能を調べた¹⁴⁾。また、Trussell と Umphres によるトリハロメタン生成能に関する文献レビューには、フミン質のアセチル基から塩素によりクロロホルムの生成する反応機構が示され、20カ所の浄水場で行われた現地パイロット実験のデータには、原水水質とオゾン注入率など種々の条件ではあるが、塩素処理に比較しオゾン処理を前段で行うことにより、トリハロメタンの生成量は全て減少することが示されている¹⁵⁾。

オゾンと溶存有機化合物との反応については、分子内の不飽和結合との反応が優先し、着色に関する発色団の酸化、光の吸収に関連する部分の酸化切断などが起こりやすく、ケトン、アルデヒド基、カルボキシル基を生成する。フルボ酸のオゾン酸化では、通常の紫外吸収スペクトルや今回の蛍光スペクトルから推定されるように、芳香環や共役二重結合を酸化分解し、アセチル基自身を

直接酸化分解する確率は非常に少ない。一般に、塩素処理によって酸化される部分が、塩素よりさらに酸化力の強いオゾンによって先に酸化されているため、当然、塩素酸化副生成物の生成は、少なくなると予想される。しかし、ハロホルム反応は、二重結合ではないアセチル基で起こることから、フルボ酸のアセチル基のハロホルム反応は、エノール陰イオンの生成に律速され、オゾンで芳香環や共役二重結合が分解されるとアセチル基の酸性度が減少しエノール陰イオンの生成が制御され、結果としてオゾン処理水はトリハロメタンの生成が少なくなるものと考えられる。

丹保、亀井は水処理における処理性評価マトリックス¹⁶⁾において、紫外外部吸収波長260nmのE260発現性有機物にフミン質、フルボ質を入れているが、さらに詳しくは、E260発現性の区分を、水処理で重要な紫外外部吸収345nmにて励起し蛍光を発する蛍光発現性と蛍光非発現性に分類できることがわかった。

フルボ酸についての安全性は、環境水中の溶存有機物として自然界に存在しており、河川に放流される下水、し尿処理の二次処理水でも、活性汚泥処理などの生物処理を経ていれば、毒性、変異原性など問題のないことが知られている¹⁷⁾。浄水場での浄化、消毒に利用される塩素にて、これらのフルボ酸が塩素酸化を受け、水質規制対象となっているトリハロメタン類、ハロ酢酸類などを多く発生することに問題があり、塩素を用いるならば、フルボ酸を極力減少させるかその反応性を低下させてからの使用が望まれる。

3.3 海外の水道水における蛍光物質の挙動

蛍光分析の試料は少量でよく、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ヨーロッパ、アメリカ、アジア、オーストラリアなど都市の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、対数でFig. 10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、有機汚染の度合いを断定はでき

ないが、全体的に北欧が高く、降水量の多い熱帯地域で低くなる傾向がある。

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、ドイツなどオゾン処理、活性炭処理を行っているところでは、オゾンの酸化、活性炭の吸着除去により蛍光強度は低い値となる。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も多く、蛍光強度も比較的高い。一般的に、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。

水道水の消毒は、塩素、次亜塩素酸ソーダ、オゾン、二酸化塩素、クロラミンなどの形態で添加実施され、浄水場での消毒だけでなく浄水に消毒剤を残留させ給配水管での微生物汚染を防止している。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、ロンドンでは緩速濾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て、消毒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。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。

処理工程や消毒方法の異なる海外の水道水では、含まれていた全てのフルボ酸が十分に塩素酸化を受けたとはいえない。しかし蛍光強度が高く、塩素処理でのみ蛍光強度を低下させている水道水には、トリハロメタン類を含む全有機ハロゲン化合物に対する注意が必要となるであろう。

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析法の適用を試みたところ、1)水道水中に塩素化フルボ酸を確認し、日本全国の調査では河川水を水源とする大都市近郊の水道水に多く検出された。2)水道水の蛍光強度が高ければ、浄水工程でトリハロメタン、TOXを多く生成した可能性があり、塩素処理前の蛍光測定はトリハロメタン生成能、TOX生成能に関係した指標として利用できる。3)フルボ酸類の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。またオゾン処理で蛍光強度は低下し、次の塩素処理によってほとんど変化しない。塩素処理の前でオゾン、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。4)世界各地の水道水の蛍光強度と比較したところ、日本は約10分の1程度である。しかし、海外の水道水は消毒工程が異なるため、全てが塩素化フルボ酸であるとは断定できない。

(原稿受付 1998年2月27日)

(原稿受理 1998年10月24日)

参 考 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) 加藤寛久, 邢大栄, 平田綾子, 神野透人, 埴岡伸光, 安藤正典, 小嶋茂雄 (1993) パージ・トラップ/ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)法による揮発性有機化合物の多成分一斉分析法の検討, 水道協会雑誌, 62(708), 41-50.
- 3) 伊藤伸一, 節田節子, 内藤昭治 (1994) 固相抽出/高速液体クロマトグラフィーを用いた水中のシマジン, チウラム, チオベンカ

Fig. 10 Relative fluorescence intensity of tap water in various parts of the world (May 1992~June 1998)

- ルブの同時分析法の検討, 水道協会雑誌, **63**(716), 22-26.
- 4) 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.
- 5) 海賀信好, 佐藤譲, 田口健二, 手塚美彦, 石井忠浩(1994) けい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.
- 6) Kaiga, N., Nakano, S., Taguchi, K., Tezuka, Y. and Ishi i, T. (1997) Effect of Ozonation on the Fluorescence Intensity of Tap Water, Proceedings of the 13th Ozone World Congress, (1), 145-149 International Ozone Association.
- 7) 篠塚則子(1993) フミン物質と環境, 生産研究, **45**, 486-493.
- 8) Senesi, N., Miano, T. M., Provenzano, M.R. and Brunetti, G. (1989) Spectroscopic and compositional comparative characterization of I. H. S. S. reference and standardfulvic and humic acid of various origin, *The Science of the Total Environment*, 143-156.
- 9) Senesi, N., Miano, T. M., Provenzano, M.R. and Brunetti, G. (1991) Characterization, differentiation, and classification of humic substances by Fluorescence spectroscopy, *Soil Science*, 259-271.
- 10) Schmiedel, U. and Frimmel, F.H. (1991) Fluoreszenzverhalten gechlorter Fulvinsäuren, *Vom Wasser*, **77**, 333-348.
- 11) Singer, P.C., Chang, S.D. (1989) Correlations between Trihalomethanes and Total Organic Halides Formed During Water Treatment *Jour. AWWA*, **81**(8), 61-65.
- 12) 芦谷和芳, 大谷晴康, 徳光信治, 梶野勝司(1979) けい光一処理性を評価するための有機汚濁指標, 大阪市水道局工務部水質試験所, 調査ならびに試験成績, **31**, 24-31.
- 13) Guardia, M.D.L. and Salvador, A. (1992) Dosage fluorimetric de la matiere organique dans les eaeaux. *Rev. Roum Chim*, **37**(3), 351-357.
- 14) Rook, J.J. (1974) Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters, *JOURNAL WATER TREAT. EXAM.*, **23**, 234-243.
- 15) Trussell, R.R. and Umphres, M.D. (1978) The Formation of Trihalomethanes, *JOURNAL AWWA*, 604-612.
- 16) 丹保憲仁, 亀井翼(1993) 水処理における処理性評価マトリックス, 水道協会雑誌, **62**(708), 28-40.
- 17) Kaiga, N., Kashiwabara, H., Takase, O. and Suzuki, S. (1984) USE OF OZONE IN NIGHTSOIL TREATMENT PROCESS, *OZONE : SCIENCE AND ENGINEERING*, International Ozone Association, **6**, 185-195.