

多摩川全域における溶存有機化合物の 蛍光分析と構造変化に関する研究

1998年

石井忠浩

東京理科大学理学部教授

目 次

序 論	1
第1章 蛍光分光法によるフミン質フルボ酸の評価	
1.1 緒 言	7
1.2 実験方法	7
1.3 結果と考察	8
1.3.1 フルボ酸の定性・定量について	8
1.3.2 多摩川河川水の蛍光法による測定結果	10
1.4 結 論	19
第2章 フミン質フルボ酸の分子量分画方法の確立とその応用	
2.1 緒 言	23
2.2 実験方法	23
2.3 結果と考察	25
2.3.1 溶離液について	25
2.3.2 カラムの分離特性	30
2.3.3 多摩川河川水と処理排水の測定結果	32
2.4 結 論	38
第3章 蛍光法による塩素処理に伴うフルボ酸分解過程の速度論論	
3.1 緒 言	41
3.2 実験方法	41
3.3 結果と考察	42
3.3.1 20℃における処理について	42
3.3.2 速度式の導出について	47
3.3.3 10℃における処理について	53
3.3.4 クロマトグラムの評価	58
3.3.5 補足実験	59
3.4 結 論	59

第4章 下水処理排水のオゾン酸化について

4.1 緒言 67
4.2 実験方法 67
4.3 結果と考察 68
 4.3.1 下水処理排水のオゾン酸化 68
4.4 結論 68

第5章 総括

5.1 まとめ 73
5.2 今後の問題 73
5.3 論文発表予定 74
5.4 口頭発表 74
5.5 謝辞 74

研究組織

代表者：東京理科大学理学部	石井忠浩
共同研究者：(株) 東 芝	海賀信好
東京理科大学理学部	手塚美彦

序 論

我々が毎日使用している水道水やその水源である河川水には、微生物、有機物、無機物質など様々な不純物が存在し、その一つ一つについて細かい水道水質基準が設けられている。1993年の水道水質基準の対象物質は有機化合物44種類、無機化合物21種類と大幅に増加した(1)。一方、“環境ホルモン”という化学物質が環境を介し、食物連鎖を経て動物に影響が現れているという事をシーア・コルボーン、ダイアン・ダマノスキー及びジョン・ピータソン・マイヤー著“奪われし未来”という本を出版し警鐘を鳴らして以来、ダイオキシンやその外の“環境ホルモン”関連物質が問題になっている(2)。ダイオキシン類はゴミ焼却炉での燃焼過程で生成されるが、このように燃焼過程で放出される“環境ホルモン”類似化合物が環境中に放出され大気中を浮遊し結果として土壌や河川・海に流れ込む結果となることは明らかである。環境ホルモン類似の工業製品としてPCB、DDT、p-ニルフェノール、ビスフェノールA等の化学物質が大量に使われている。これらの物質はベンゼン環2個が繋がった構造を持ち、女性ホルモンであるエストロゲンと類似の構造を持ち生体細胞が識別出来ず、結果として毒物を体内に取り込み、男性の精巣ガンや精子数の減少また女性の場合には子宮内膜症の増加が関係していると疑われているがまだ十分解明されたわけではなく、ようやくその研究の必要性と重要性が認識されたに過ぎない(3)。これらと関係して非イオン界面活性剤であるノニールフェノールエトキシレートは水環境中で分解されをノニールフェノールとなり、東京都周辺の河川水の水環境中からも検出されているとの報告がある(4)。

本研究において我々が注目したのは、水道水源である河川水中の含まれる溶存有機物のうち、およそ4割を占めるといわれているフミン物質である。フミン物質は、土壌学の分野では腐食物質と呼ばれ、動植物の遺骸が脱水分解などの物理化学的変化を受けて残った比較的安定な有機物のうち、蛋白質、炭水化物、アミノ酸などのように明確な化合物として識別されない物質の総称である。このように、フミン物質は多様な有機化合物の混合物であり、物質の特定からキャラクタリゼーションに至るまで常に再現性の悪さと広範な性質の分布を持つ。一般的には、黄色から褐色に着色しており、水に溶けて酸性を示す多分散性の高分子電解質で、分子量は数100～数10万の範囲に及ぶ。フミン物質は土壌、堆積物、地表水、ピート等に存在し、先述したような起源に依存しない共通な性質を持つが、それぞれの起源に応じた特徴的な性質も持っている。

フミン物質は水への溶解度の違いによりフミン酸(Humic Acid)、フルボ酸(Fulvic

Acid)、フミン(Humin)の3つに分類される。pHに関係なく水に溶解するフルボ酸は、水系に存在するフミン物質のほとんどを占めている。フルボ酸は、発がん性、変異原性などが問題視されているトリハロメタンをはじめ、有害な有機ハロゲン化合物の前駆物質であることが指摘されており、これらの物質は塩素処理されることにより生成することが分かっている。よって、トリハロメタンをはじめ有機ハロゲン化合物の前駆物質としてフルボ酸の存在量を把握することは、水質を監視する上で非常に重要である。また、これらフミン物質のうちフミン酸は水中で重金属とキレートを作り溶解したり、DDTなどの殺虫剤を吸着し水中への溶解度を増加させる事等も知られている(5)~(6)。しかし、これまでの環境水中の溶存有機物質を評価する方法は、COD(化学的酸素要求量)、BOD(生物化学的酸素要求量)、TOC(全炭素量)しかなく、これらの方法では有機物質を酸化してその総量を漠然と検出しているにすぎず、時間や手間がかかるうえ、時々刻々と変化する水質をリアルタイムで監視することは不可能であった。フミン質のうちフルボ酸は水に溶解しており、分子量も100~1000ぐらいと推定され、フミン酸は10万以上の高分子量いくつかの構造が提案されてきたが、今もってその構造は特定されていない(7)。しかし、これらの物質はベンゼン環一個を持つサリチル酸、メチルサリチル酸、3-ヒドロキシ安息香酸、Caffeic Acid, Ferulic Acid等があり、またベンゼン2個からなる物質として β -ナフトール、クマリン及びその誘導体、キサントレン、フラボンやイソフラボン、ヒドロキシクマリン等が挙げられている。これらの物質は400nmから500nmに蛍光発光を持つ性質がある事が知られている(8)~(11)。そこで本研究では、フミン質フルボ酸の評価方法として、高感度かつ物質選択性が高い蛍光法に注目し、連続的に短時間にIn situに測定できる方法を確立する目的で次の方法により、多摩川河川水に含まれるフミン質フルボ酸の評価を行なった。第一章では蛍光分析方法が多摩川河川水に含まれるフルボ酸の検出定量に適用出来るかどうかを多摩川の各地でサンプリングした検体の蛍光を測定し検証した。第二章ではフルボ酸がどのような分子量のものであるかを明らかにする目的で高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて、蛍光検出法を用いて使用するカラムの種類と使用条件を検討した。第三章では蛍光分光法とHPLC-蛍光分光法とをくみ合わせ二つの方法により多摩川から採取した試料の評価を行った。多摩川河川水には支流からの流入に加えて下水処理場からのフルボ酸の流入が起こっている事が明らかになったので、第五章では下水処理場からの流入物についてオゾン処理を、第六章では塩素処理を行い、河川水中の微量溶存有機物質であるフルボ酸を分解する方法として塩素処理、およびオゾン処理を検討した。

【参考文献】

- 1) 厚生省 (1993) 水道法第 4 条、水質基準省令.
- 2) T.Colborn, D.Dumanoski, J.P.Myers, (長尾優訳) 奪われし未来、翔泳社 (1997).
- 3) 平成 9 年版 “環境白書”、環境庁編.
- 4) 磯部、高田、小倉、第32回日本環境水学会講演集 (1987) 17.
- 5) S.Mary, and R.Scott, *Org.Geochem.*, 15(1990)439.
- 6) B.Raspor, M.Branica, M.Nuernberg, and Valenta, *Complex. Trace. Met. Nat. Waters*, (1984)317.
- 7) 松原、“水” 560(1997)39.
- 8) N.Senesi, M.Teodore, M.Provenzano, B.Allard, H.Boren, A.Grimvall(eds.), *Lectures Notes in Earth Sciences*, Springer-Verlag.(1989)63.
- 9) K.Hayase, H.Tsubota, *Geochim.et Cosmochim. Acta*, 49(1985)159.
- 10) N.Sensei, M.Teodoro, M.Provenzano, G.Brunett, *Soil Sci.* 152 (1991)259.
- 11) M.Hays, D.Ryan, S.Pennel, aL.Milenkovic, *Humic and Fulvic Acid*, ACS Symposium Series 651, (1996)Chap. 8, 108.

第 1 章

蛍光分光法によるフミン質フルボ酸の評価

1.1 緒 言

本研究において注目したのは水道水源である河川水中の溶存有機物のおよそ4割を占めていると言われているフルボ酸である。発ガン性、変異原性などが指摘されているトリハロメタンをはじめ、有害な有機ハロゲン化合物は、その前駆物質である微量溶存有機化合物（主にフルボ酸）が塩素処理されることにより生成する。よって、トリハロメタンをはじめ有機ハロゲン化合物の前駆物質としてフルボ酸存在量を把握することは、水質を監視する上で非常に重要である。これまで、環境水中の溶存有機物質量を評価する方法は、COD、BOD、TOCしかなく、これらの方法では有機物質を酸化してその総量を漠然と検出しているにすぎず、時間や手間がかかるうえ、時々刻々と変化する水質をリアルタイムで監視することは不可能であった。そこで本研究では、フルボ酸の評価方法として、短時間に測定でき、高感度かつ物質選択性が高い蛍光法¹⁾に着目した。

本章では、標準Dandoフルボ酸を用い、この励起・蛍光スペクトル特性および検量線より、水道水、河川水等の実質環境水についてフルボ酸の高感度な定性・定量的評価を行なった。

1.2 実験方法

1. 試料水

- 標準Dandoフルボ酸
- 多摩川河川水
- 汚水・下水処理排水

2. 測定方法

- 標準Dandoフルボ酸は蒸留水に溶解したものをそのまま分析に使用した。
- 多摩川河川水と処理排水は表流水を採取した後、0.45 μ mメンブランフィルターでろ過したものを分析に使用した。

【蛍光分光光度計】

- 蛍光の測定は、日立650-40型蛍光分光光度計を使用し、石英製セル(1×1cm)を用いた。
- 励起スペクトルは、蛍光波長を425nmに固定し($E_m=425\text{nm}$)、250nm~400nmの範囲で測定を行った。
- 蛍光スペクトルは、励起波長を345nmに固定し($E_x=345\text{nm}$)、380nm~550nmの範囲で測定を行った。
- 蛍光強度は、励起波長345nmにおける蛍光波長425nmの値を求めた。
- 感度調整は、硫酸キニーネを用いて行った。

1.3 結果と考察

1.3.1 フルボ酸の定性・定量について

この方法は、標準Dandoフルボ酸水溶液を用いて、励起・蛍光スペクトルを測定し、このスペクトルを多摩川河川水と処理排水に溶存している有機物質のスペクトルと比較することによりフルボ酸の存在を確認することで定性を行った。Fig. 1より標準Dandoフルボ酸の励起スペクトルは321nmに極大吸収を持ち、蛍光スペクトルは451nmに極大吸収を持つことが分かる。また、Fig. 2に代表的な多摩川河川水と下水処理排水の励起・蛍光スペクトルを示す。これから、励起スペクトルは332～346nmに極大吸収を持ち、蛍光スペクトルは432～440nmに極大吸収を持つことが分かる。この結果から、標準Dandoフルボ酸と比較して若干のシフトが認められるがフルボ酸はその起源によって様々な形態で存在しているため、今回検出された範囲内における物質はフルボ酸であると判断した。また、フルボ酸の定量は、標準Dandoフルボ酸を用いて作成した検量線(Fig. 3)をもとに行った。

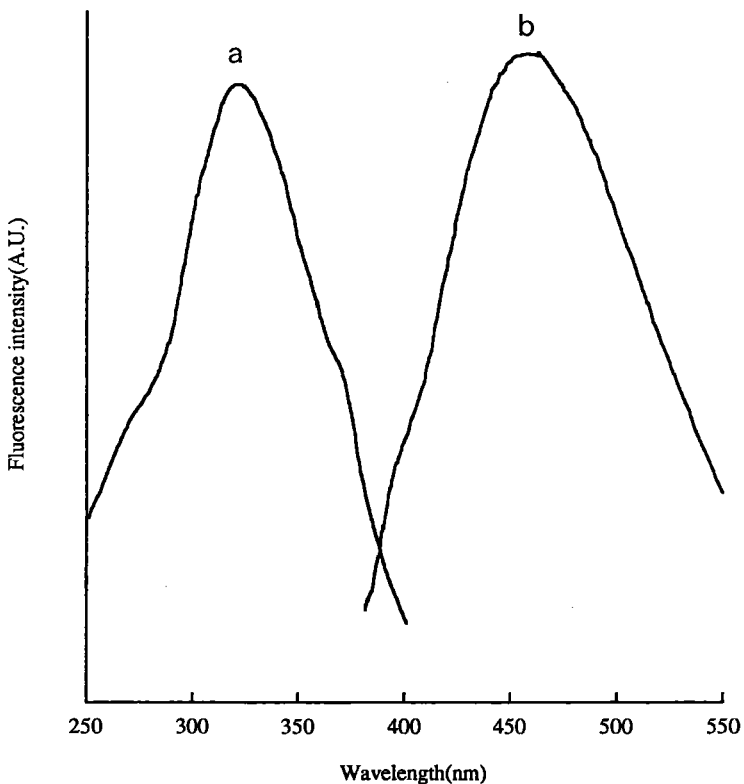


Fig.1 標準Dandoフルボ酸の励起・蛍光スペクトル
a : 励起スペクトル, b : 蛍光スペクトル

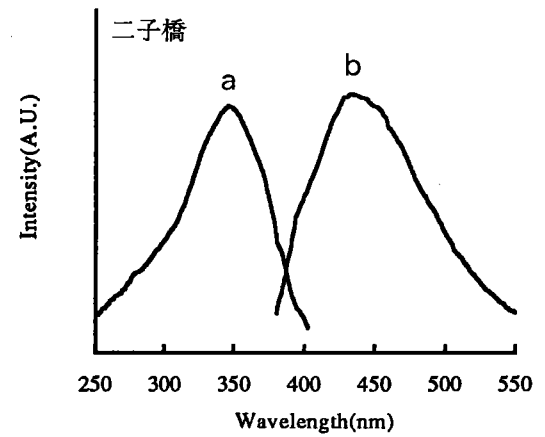
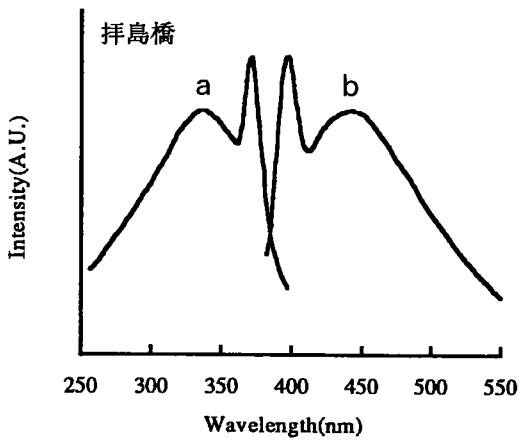
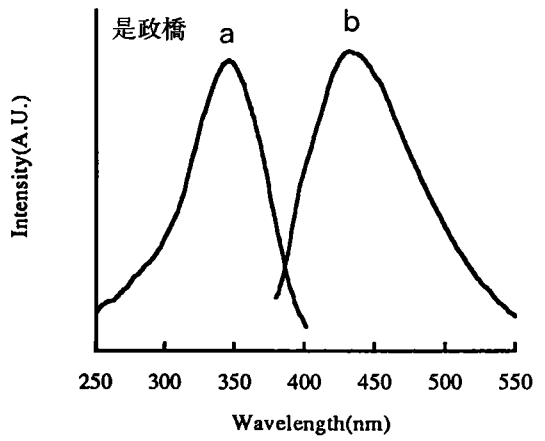
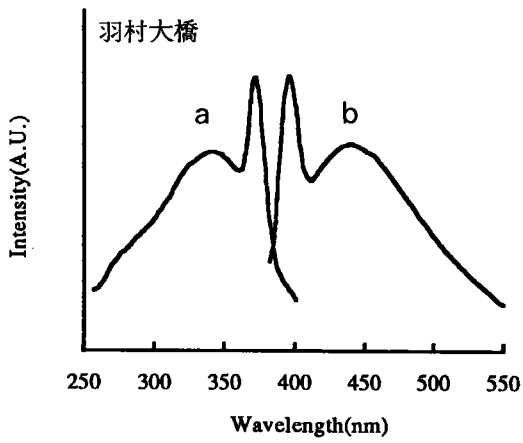
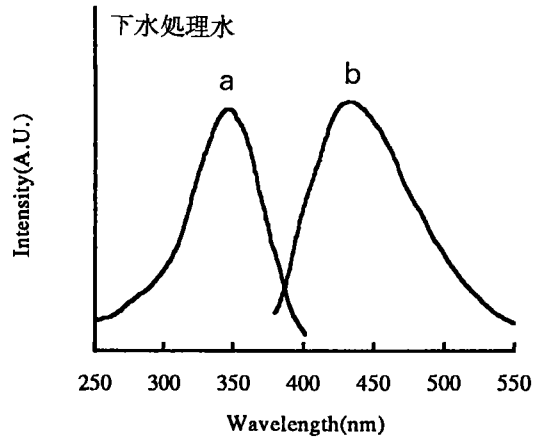
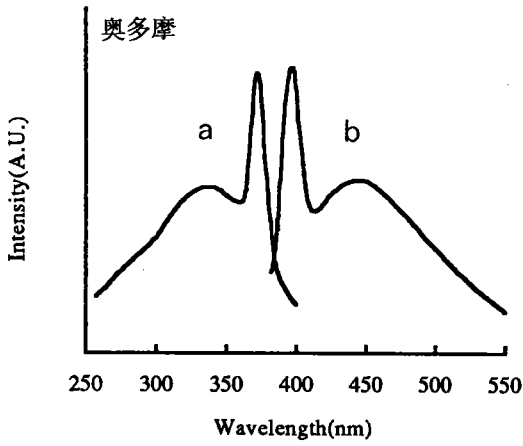


Fig.2 多摩川河川水と下水処理排水の励起・蛍光スペクトル

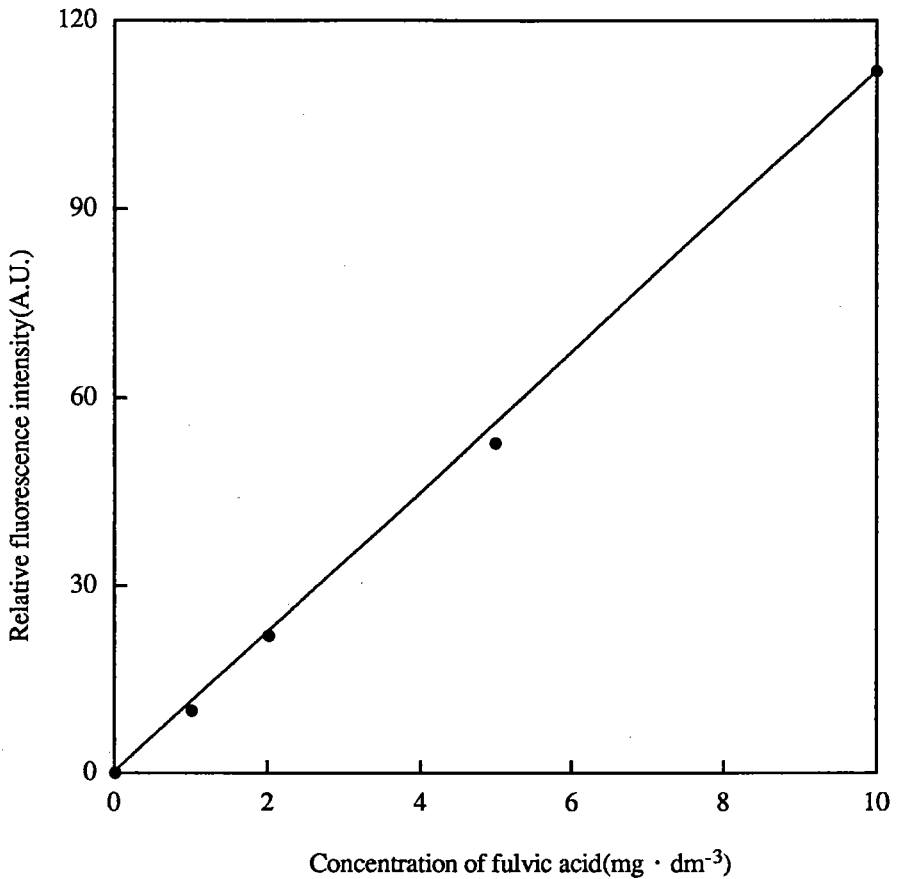


Fig.3 標準Dandoフルボ酸濃度と蛍光強度の関係

1.3.2 多摩川河川水の蛍光法による測定結果

《平成8年度》

平成8年度は上流から下流にかけて10ヵ所においてサンプリングを行った。10ヵ所の採水場所①奥多摩、②和田橋、③羽村大橋、④睦橋、⑤拝島橋、⑥日野橋、⑦関戸橋、⑧是政橋、⑨多摩水道橋、および⑩二子橋、污水处理場、下水処理場、谷地川の位置をFig. 4(a)に、各採水地点における蛍光強度の測定結果をFig. 4(b)に示す。これから、採水日によらず、拝島橋～日野橋間において急激な蛍光強度の上昇が確認された。この原因として、多摩川に流入する支流の影響や污水处理場・下水処理場の処理排水の負荷が大きいと考えられる。この推測を確認するために、拝島橋～日野橋間において細かくサンプリングを行い、立日橋付近で流入する谷地川と拝島橋～多摩大橋間で流入する污水处理排水と立日橋～日野橋間で流入する下水処理排水について蛍光測定を行った。この

結果をFig. 5とFig. 6に示す。Fig. 5より谷地川が多摩川に合流する前後における蛍光強度が谷地川本流より大きい。また、谷地川の水量が少ないことを考えると多摩川本流の蛍光強度を急激に増加させるほどの汚染源とは考えにくい。しかし、Fig. 6から2カ所の処理排水の蛍光強度はいずれも300を越えており非常に高濃度の蛍光強度を与える物質が混入していることが分かる。また、励起・蛍光スペクトルの比較を行った結果をFig. 7に示す。これから、拜島橋では、 $Ex(max)=335nm$ 、 $Em(max)=438nm$ 、であるのに対し、日野橋以降の下流では $Ex(max)=343-346nm$ 、 $Em(max)=432-434nm$ にシフトしており、汚水・下水の流入が水質変化をもたらしていることが分かった。なお、Fig. 7の奥多摩和田橋、羽村大橋、陸橋及び拜島橋の蛍光スペクトルの400nmおよび励起スペクトルの370nm付近の鋭いピークが認められるが、いずれもラマン散乱によるものである。

《平成9年度》

平成9年度は、昨年度より2カ所サンプリングか所を増やし上流から下流にかけて12カ所においてサンプリングを行った。

12カ所の採水場所①奥多摩、②和田橋、③羽村大橋、④睦橋、⑤拜島橋、⑥立日橋、⑦下水処理排水、⑧日野橋、⑨関戸橋、⑩是政橋、⑪多摩水道橋、⑫二子橋をFig. 8(a)に、各採水地点における蛍光強度の測定結果をFig. 8(b)に示す。これより、昨年度と同様に採水日によらず、拜島橋～日野橋間において急激な蛍光強度の上昇が確認された。また、立日橋～日野橋間で流入する下水処理排水は採水日によらず常に蛍光強度が非常に高く、高濃度のフルボ酸が混入し続けていることが分かった。そして、さらに拜島橋～日野橋間において詳細にサンプリングを行った結果をFig. 9に示す。ただし、サンプリング地点は、拜島橋、汚水処理水、多摩大橋、立日橋、下水処理水、日野橋の6カ所である。これから、拜島橋～多摩大橋間で混入する汚水処理水の蛍光強度は300を越えており立日橋～日野橋で混入する下水処理水より上流において多摩川を汚染していることが明らかとなった。また、平成9年12月6日に6地点で、平成9年7月25日に12地点において採水したサンプルについての励起・蛍光スペクトルの測定結果をFig. 10、Fig. 11.1及びFig. 11.2にそれぞれ示す。これらから、汚水処理水が混入した以降は励起スペクトルのピークトップは345～346nm、蛍光スペクトルのピークトップは433～434nmに観測されており、拜島橋のスペクトルとは明らかに異なることが分かる。つまり、汚水処理水と下水処理水によって多摩川河川水の水質変化が起きていることが明らかとなったのである。

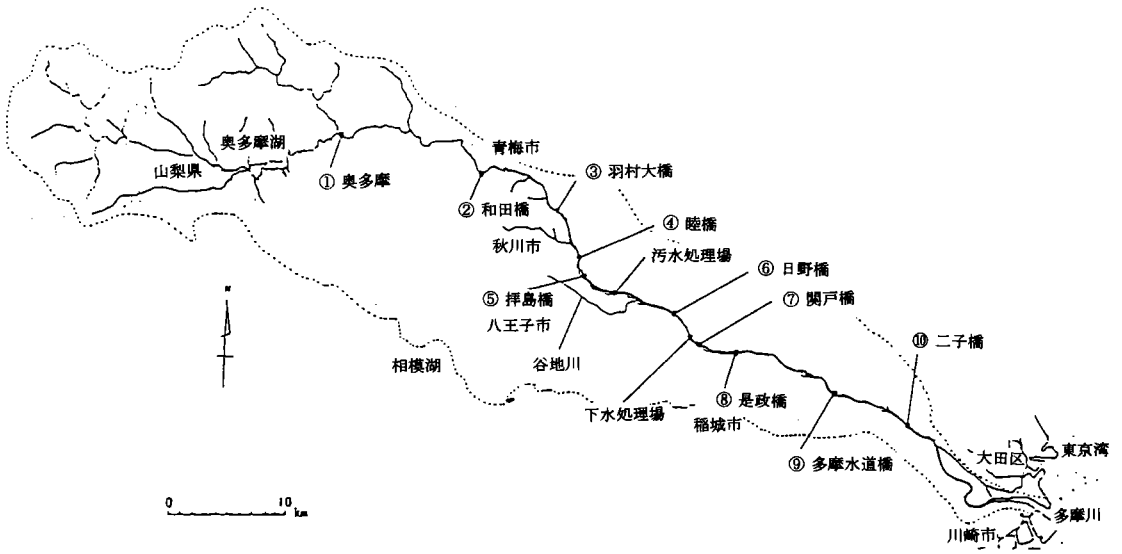


Fig.4(a) 採水場所 (平成8年度)

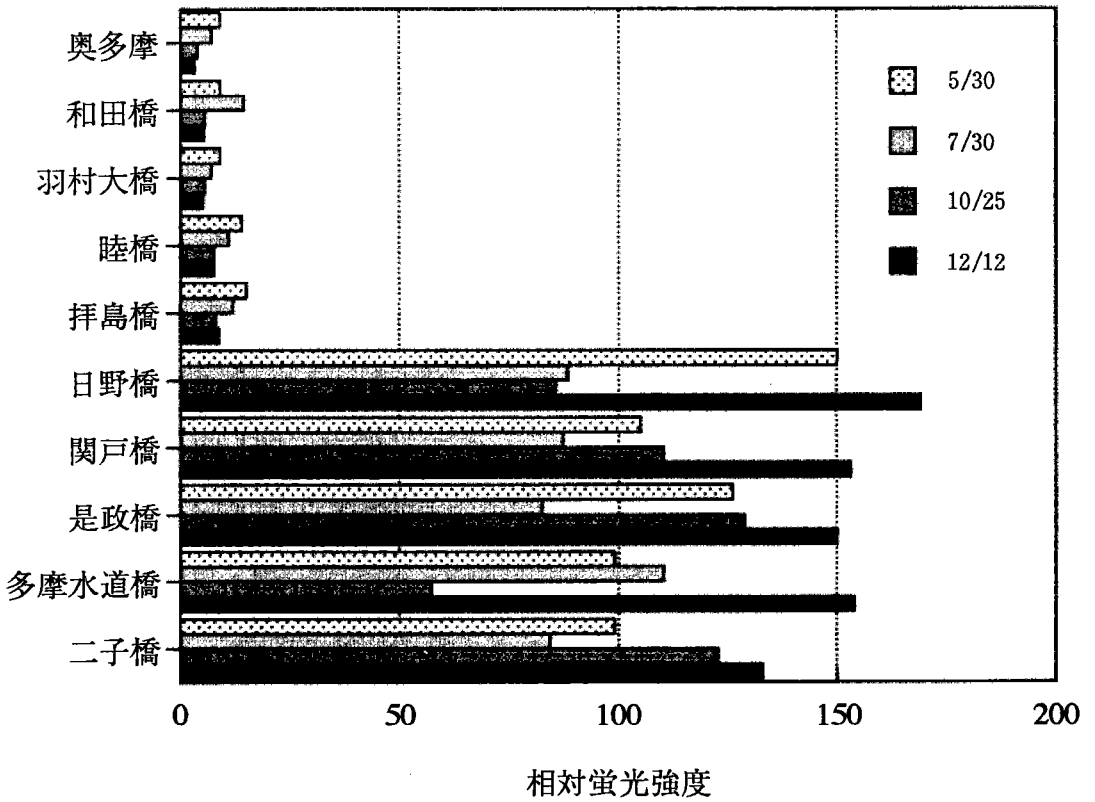


Fig.4(b) 多摩川河川水各採水地点における蛍光強度の変化 (平成8年度)

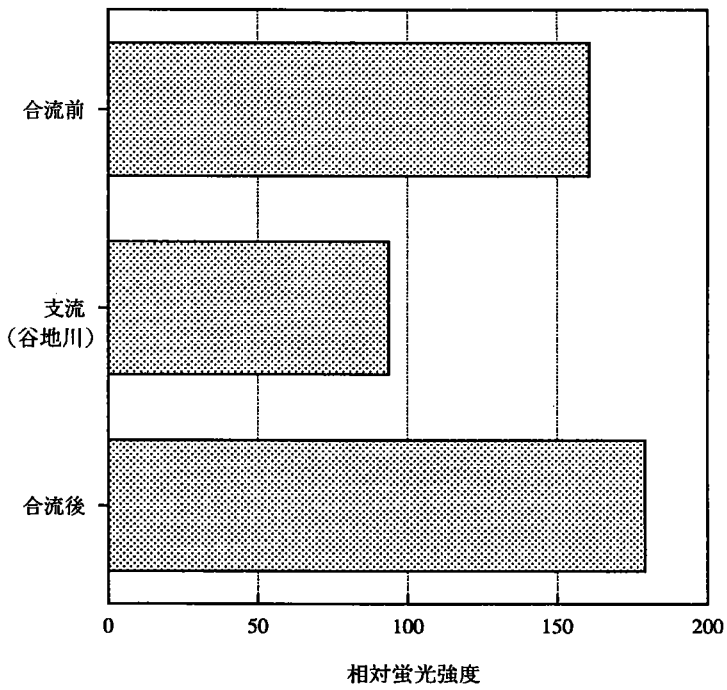


Fig.5 谷地川合流前後における蛍光強度の変化 (平成8年12月18日)

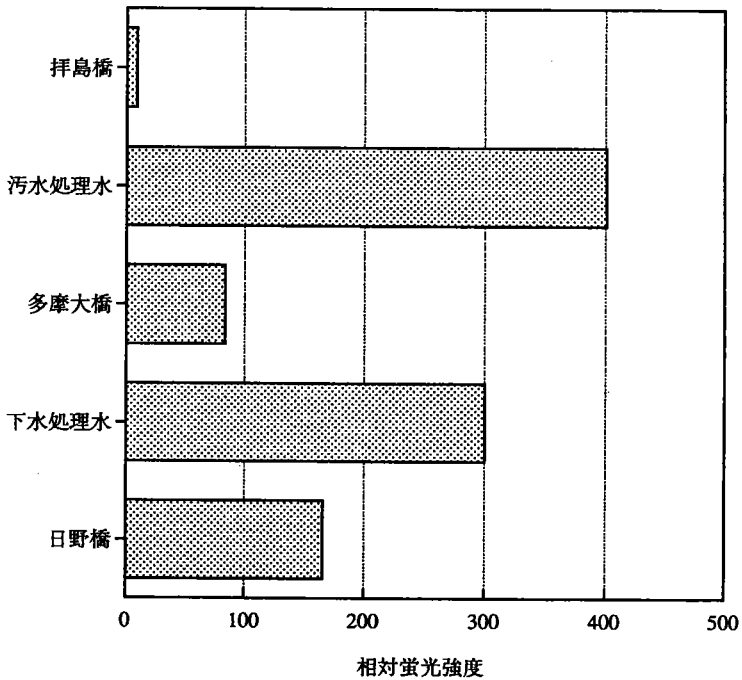


Fig.6 拝島橋～日野橋間における蛍光強度の変化 (平成9年1月21日)

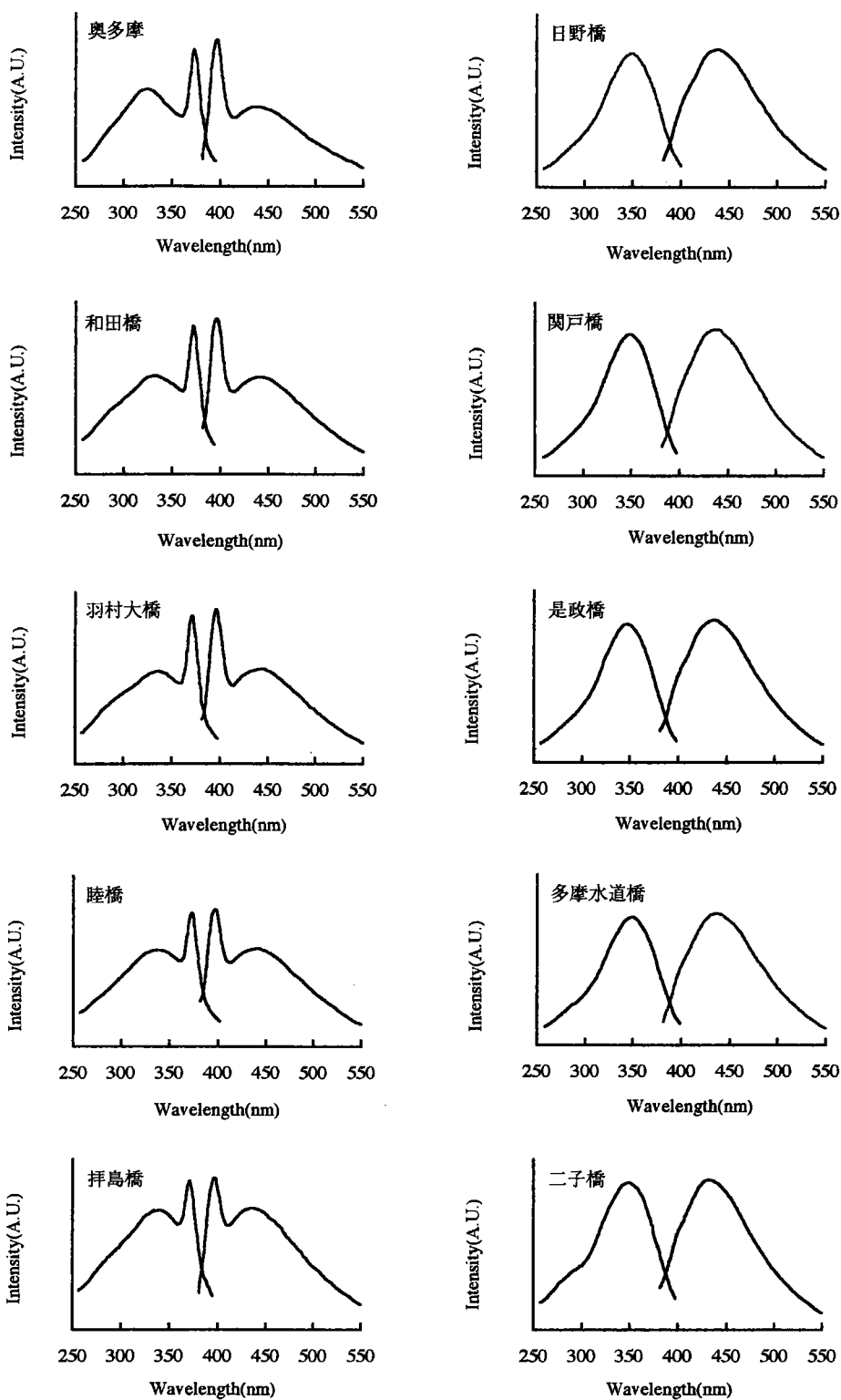


Fig.7 多摩川河川水の励起・蛍光スペクトル (平成8年12月12日)

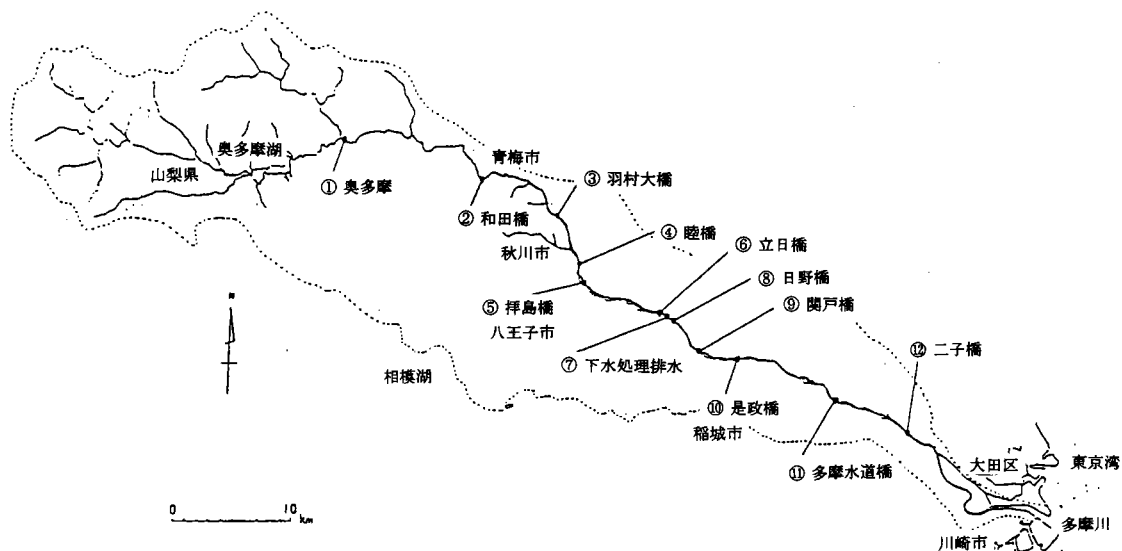


Fig.8(a) 採水場所 (平成9年度)

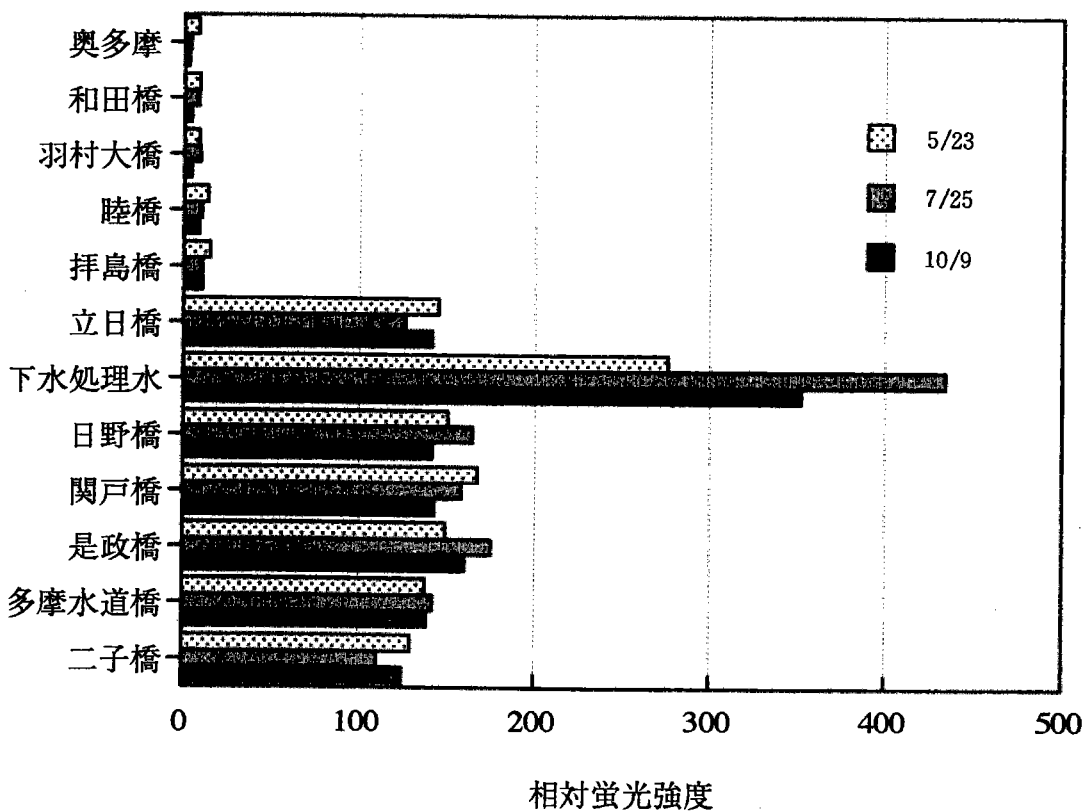


Fig.8(b) 多摩川河川水各採水点における蛍光強度の変化 (平成9年度)

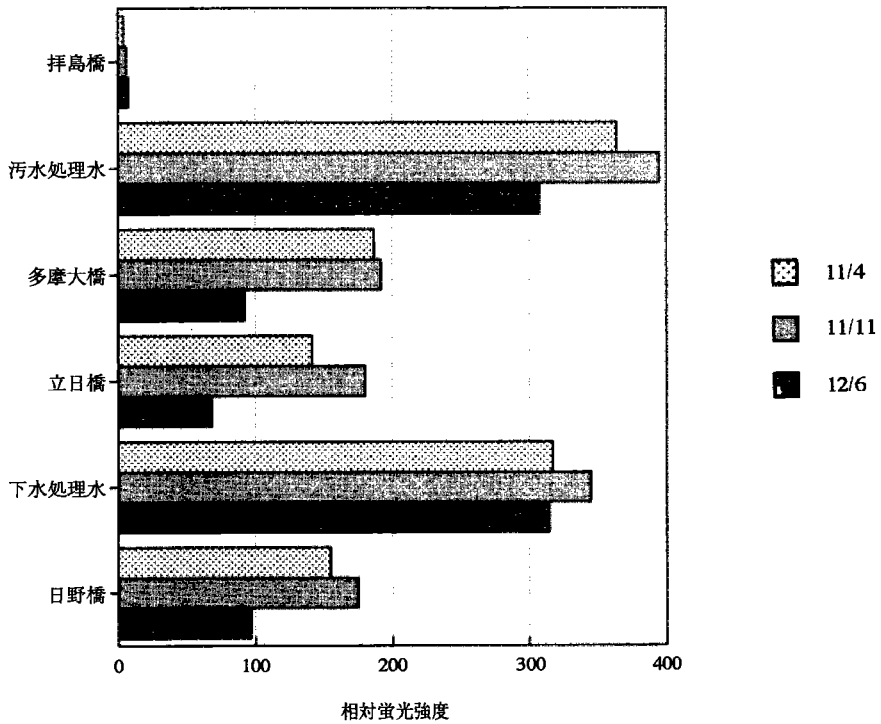


Fig.9 拝島橋～日野橋間における蛍光強度の変化 (平成9年度)

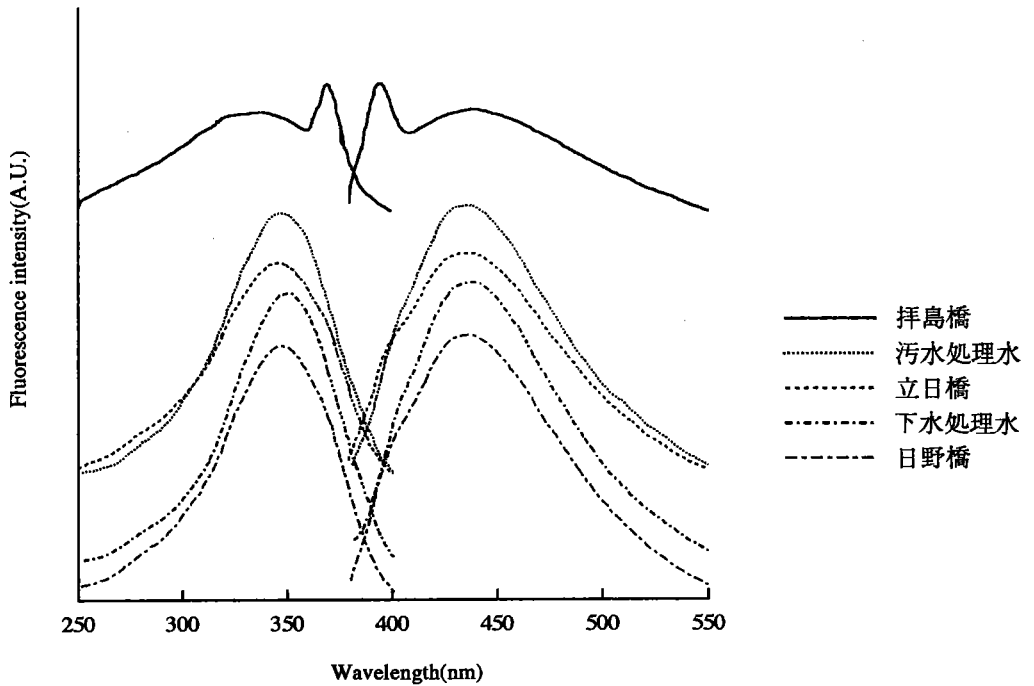


Fig.10 拝島橋～日野橋間における励起・蛍光スペクトルの変化 (平成9年12月6日)

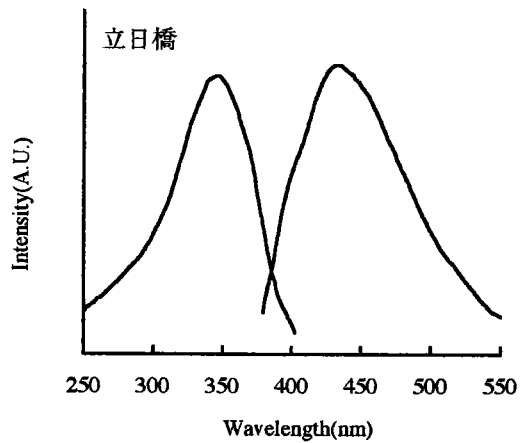
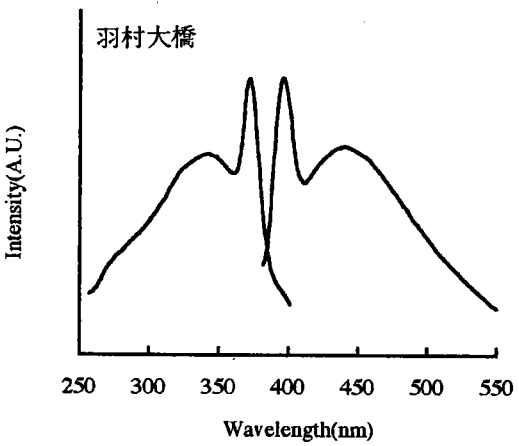
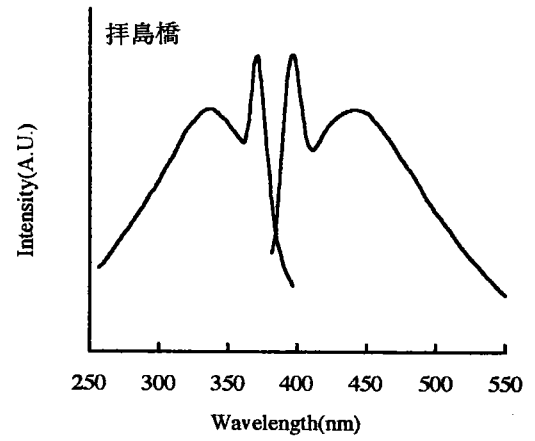
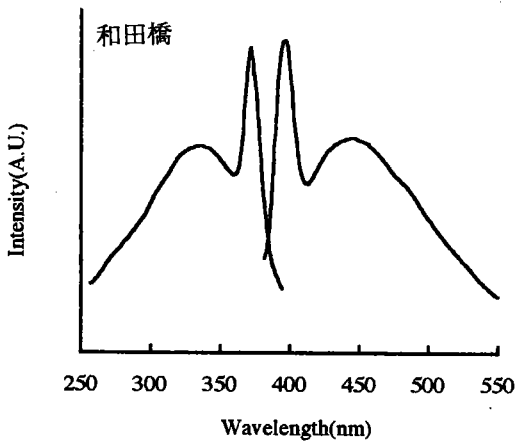
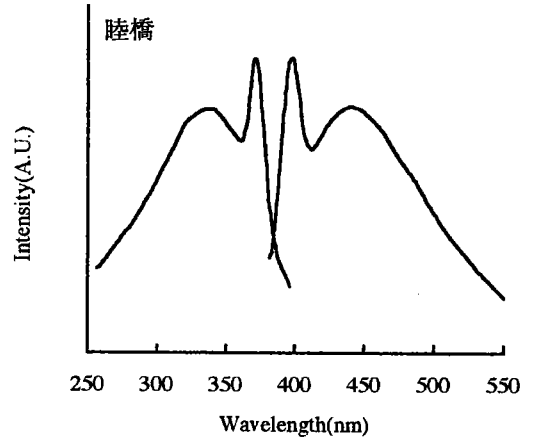
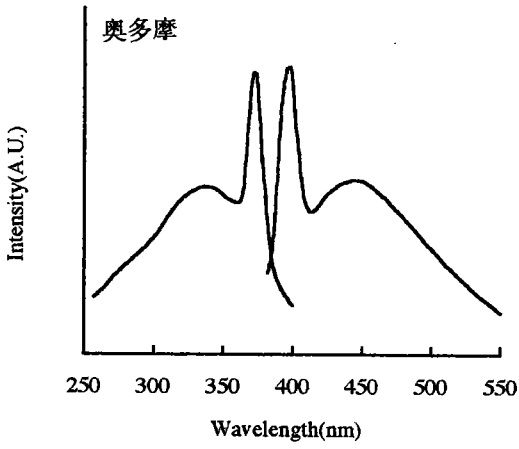


Fig.11.1 多摩川河川水の励起・蛍光スペクトル (平成9年7月25日)

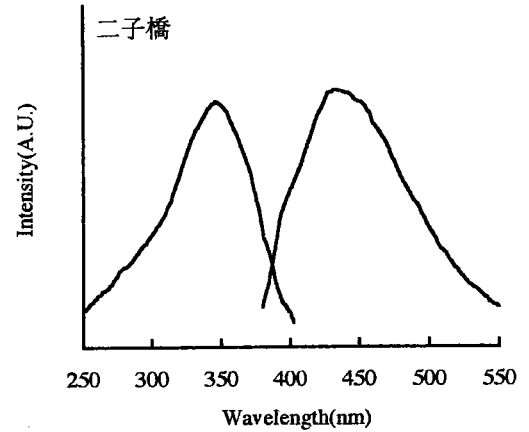
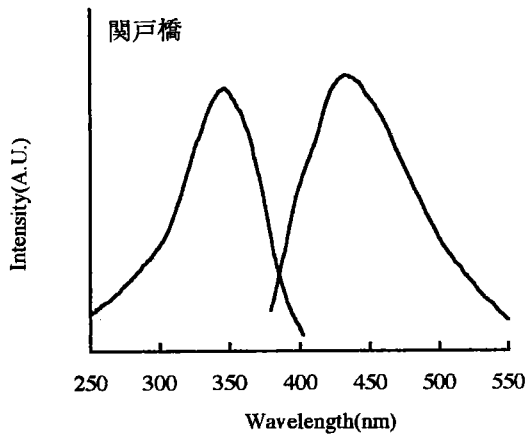
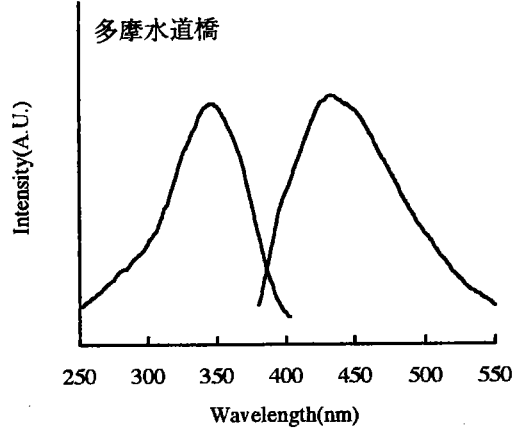
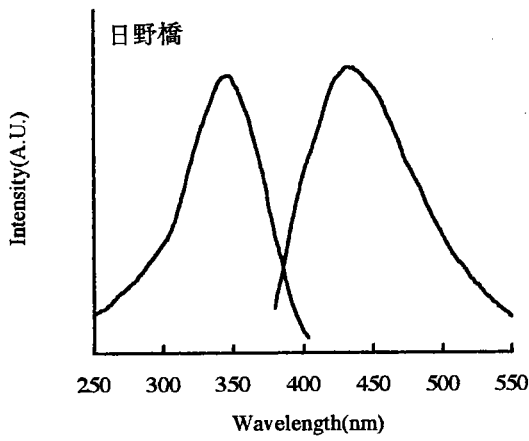
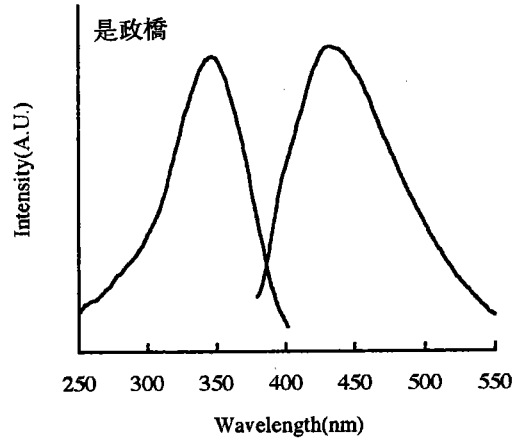
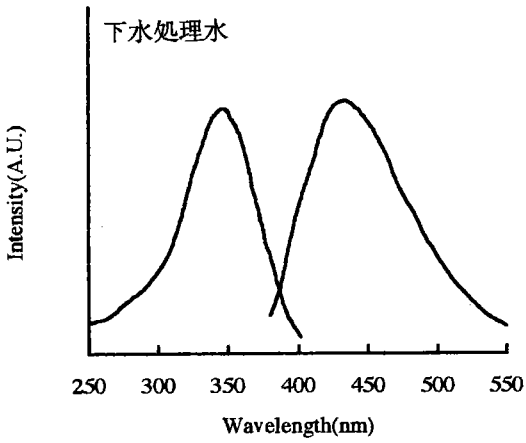


Fig.11.2 多摩川河川水の励起・蛍光スペクトル (平成9年7月25日)

1.4. 結 論

平成8年度は多摩川上流の奥多摩から下流の二子橋までの10地点、平成9年度は2地点を増加させ12地点で採水を行い、430nmでの蛍光強度（励起波長340nm）の測定を行った。拜島橋から下流では最高約40倍の蛍光強度の増加が認められた。この強い蛍光強度を与える要因を調べる目的で汚水処理水と下水処理水場から直接採水を行い、これら処理水排水が著しい蛍光強度を与えている汚染源である事が明らかになった。この著しい強い蛍光強度を与える物質は季節変動もなく、ほぼ年間を通じてかなりの排水が放出されている事が分かった。

【参考文献】

- 1) Ewald, M., Berger, P. Visser, S. A. 1988, *Geoderma*, 43, 11-20.

第 2 章

フミン質フルボ酸の分子量分画方法の確立とその応用

2.1 緒 言

混合物でかつ多分散性を示すフミン物質の分子量を測定するのは容易ではないが、分子構造の測定、フミン物質と他物質との相互作用の研究、様々な起源から抽出したフミン物質の比較という観点から重要である。

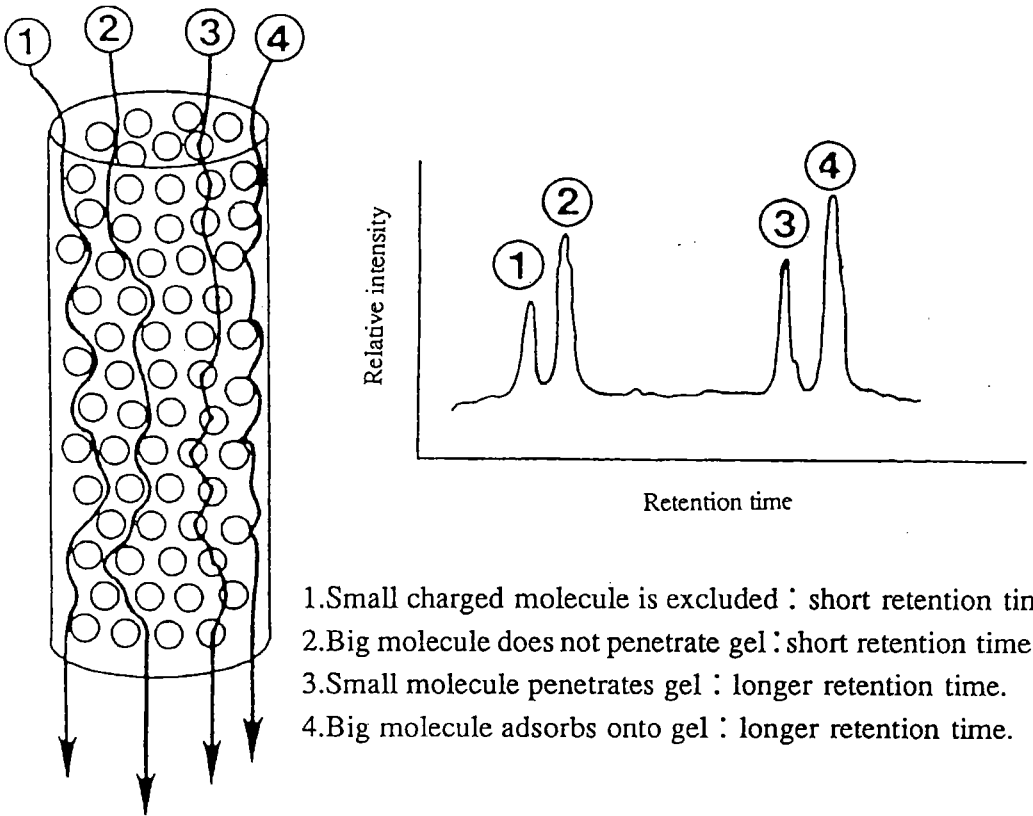
フミン物質の分子量測定については様々な方法で試みられており、例えばSephadexゲルによる方法^{1)~2)}、限外ろ過法³⁾、浸透圧法⁴⁾、X線小角散乱法⁵⁾などがあげられる。また、極めて報告例が少ないが光散乱法^{6)~11)}でも測定されている。フミン物質の分子構造についてはいまだ明確な知見は得られていないが、分子量測定に関しては、これまでSephadexゲルによる方法、限外ろ過法、浸透圧法、X線小角散乱法など、様々な方法が試みられてきた。その結果、フミン物質は広い分子量分布を有することが知られている。従って、様々な起源に由来するフミン物質の分子特性を特徴づけるための1つの方法として、分子量あるいは分子サイズに基づく分画、すなわちサイズ排除クロマトグラフィー（GPC）による分画から、分子量分布特性を比較することが有効であると考えられる。ただし、フミン物質の分子量分布特性を比較することが有効であると考えられる。ただし、フミン物質の分子構造が不明であることから、フミン物質に対し、最適な分子量マーカーとなる標準物質が無く、現在のところ定性的に分子量分布特性を評価するにとまる。また、フミン物質は電解質高分子としての挙動を示すことから、Fig. 1に示したように、分離カラムに用いるゲル物質との相互作用により、分離特性が大きく影響される。

本章では、GPCにおける溶離液の種類およびその組成に対する最適分析条件を確立することを目的に、標準Dandoフルボ酸および限外ろ過サンプルを用いて、それらの分離特性を評価した。

2.2 実験方法

1. 試 料

- 標準Dandoフルボ酸水溶液（提供元：日本腐植物質研究会）
- 河川水の限外ろ過水は、埼玉公害センターより譲り受けたサンプルを使用した。このサンプルは、分子量万単位以下、分子量千単位以下、分子量百単位以下の物質を含むもので、分析に使用する際は、0.45 μ mメンブランフィルターでろ過を行った。
- 多摩川河川水
- 汚水・下水処理排水



1. Small charged molecule is excluded : short retention time.
2. Big molecule does not penetrate gel : short retention time.
3. Small molecule penetrates gel : longer retention time.
4. Big molecule adsorbs onto gel : longer retention time.

Fig.1 フミン物質のゲルクロマトグラフィーにおける分離特性

多摩川河川水と処理排水は表流水を採取した後、 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過したものを分析に使用した。

2. 測定方法

- 標準Dandoフルボ酸は蒸留水に溶解し、その濃度は1ppm、2ppm、3ppmに調整した。分析に使用する際は、 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過を行った。

【高速液体クロマトグラフィー】

- カラムは、シリカゲルを基材としたサイズ排除クロマトグラフィー用のTSK-gel G3000SWXL（東ソー(株)製）を用いた。
- 溶離液は、 0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.3 、 0.4 、 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の硫酸ナトリウム水溶液および 0.2 、 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ リン酸緩衝液(pH6.9)を用い、流速 $0.5\text{ml}/\text{min}$ で展開した。
- サンプルは $100\mu\text{l}$ 注入した。
- 検出には、蛍光検出器（FS-8020東ソー(株)製）を用い、 345nm で励起し、波長 425nm における蛍光強度を求めた。

2.3 結果と考察

2.3.1 溶離液について

理論段数の大きいカラムは、ピーク幅が小さく、シャープなピークが得られ、その分布形は左右対称のガウス分布に近づく。クロマトグラムを評価する一つの手段として、“理論段高さ”という概念がある¹²⁾。理論段高さは、次のような式で表される。

$$H = L / N$$

(L : カラム長 N : 理論段数 H : 理論段高さ)

これは、一理論段当たりのカラムの長さを表し、Hの値が小さい程カラムの性能が良好であり、Hの値は0.01~0.1mmの範囲が良いとされる。

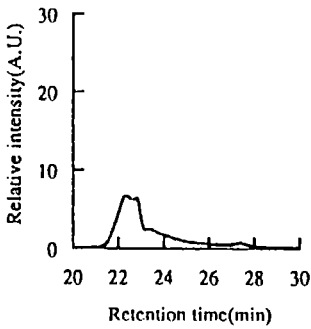
今回、Dandoフルボ酸水溶液を標準サンプルとし、溶離液の濃度と種類を変えた場合のクロマトグラムを理論段高さの概念を用いて評価することにした。標準サンプルの濃度は1ppm、2ppm、3ppmの3種類とし、溶離液は0.05~0.4mol・dm⁻³の濃度範囲の硫酸ナトリウム水溶液と0.2mol・dm⁻³のリン酸緩衝液(pH6.9)を用いた。この測定結果をFig. 2.1~Fig. 2.3に示す。これから、塩濃度によるクロマトグラムの形状変化は確認できるが、ピーク保持時間のシフトは起こらないことが分かった。また、Fig. 3に硫酸ナトリウム水溶液濃度に対する理論段高さのプロットを示す。これから、0.3および0.4mol・dm⁻³の濃度では理論段高さの値は、0.1mmより大幅に大きく、カラムの分離能が悪いことが分かった。これより、理論段高さが0.1mmより低い0.1~0.2mol・dm⁻³の硫酸ナトリウム水溶液を溶離液に使用することが適切であると言える。また、0.2mol・dm⁻³のリン酸緩衝液を用いた場合理論段高さは、0.2mmと大きくなり、同濃度における硫酸ナトリウム水溶液と比較して有効性は認められなかった。

次に、Fig. 4に硫酸ナトリウム水溶液濃度に対するフルボ酸クロマトグラムの面積をプロットした結果を示す。これから、面積だけを考えた場合、0.4mol・dm⁻³硫酸ナトリウム水溶液を用いた場合が最大となり、カラムとの相互作用(吸着など)が少なく一見良さそうに思える。しかし、“理論段高さ”の観点からすると、分離能が落ちており、クロマトグラムとしては良くない。逆に、硫酸ナトリウム水溶液の濃度を低くしすぎるとカラムと試料との吸着の影響が大きくなり、0.05mol・dm⁻³の硫酸ナトリウム水溶液では、面積が最小値を示している。これでは、試料がカラムに蓄積していくことによるカラムの劣化が促進されることになる。従って、先程の理論段高さから得られる結論と考え合わせると、溶離液としては0.2mol・dm⁻³の硫酸ナトリウム水溶液が最適である

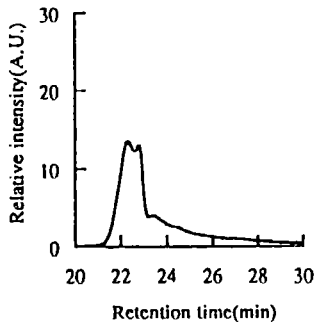
と言える。さらに、 $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ リン酸緩衝液を用いた場合、同濃度の硫酸ナトリウム水溶液と比較して、面積はほぼ等しくなるが、理論段高さの観点から溶離液として用いるのは避けるべきであると考えられる。

(a) $0.05\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 Na_2SO_4 水溶液

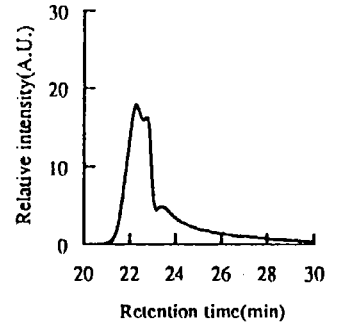
Fulvic acid 1ppm



Fulvic acid 2ppm



Fulvic acid 3ppm



(b) $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 Na_2SO_4 水溶液

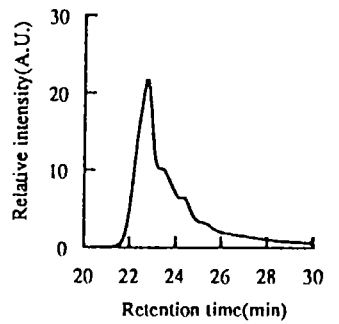
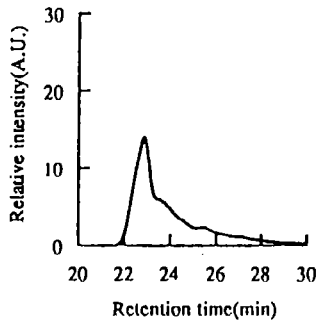
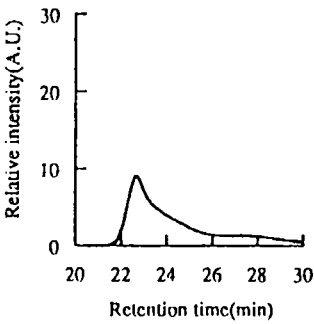
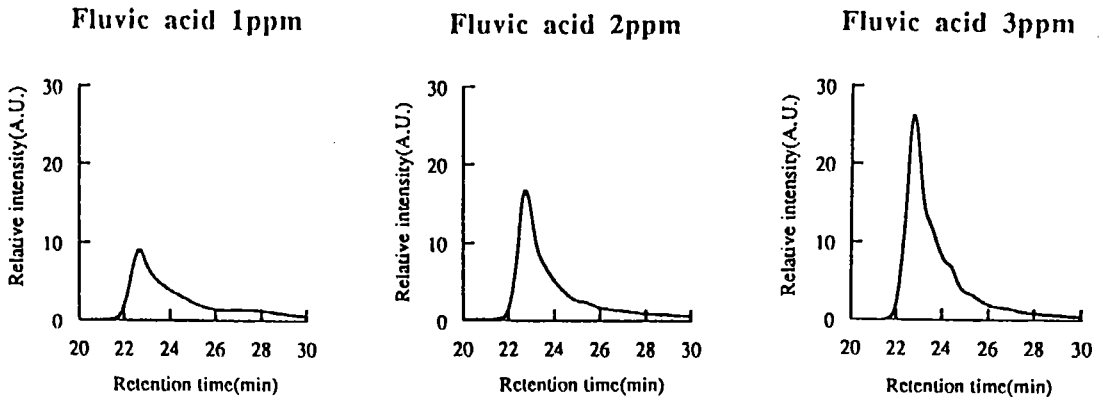


Fig.2.1 展開溶媒の違いによるDandoフルボ酸のクロマトグラムの変化

展開溶媒 (a) $0.05\text{MNa}_2\text{SO}_4$

(b) $0.1\text{MNa}_2\text{SO}_4$

(c) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 Na_2SO_4 水溶液



(d) $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 Na_2SO_4 水溶液

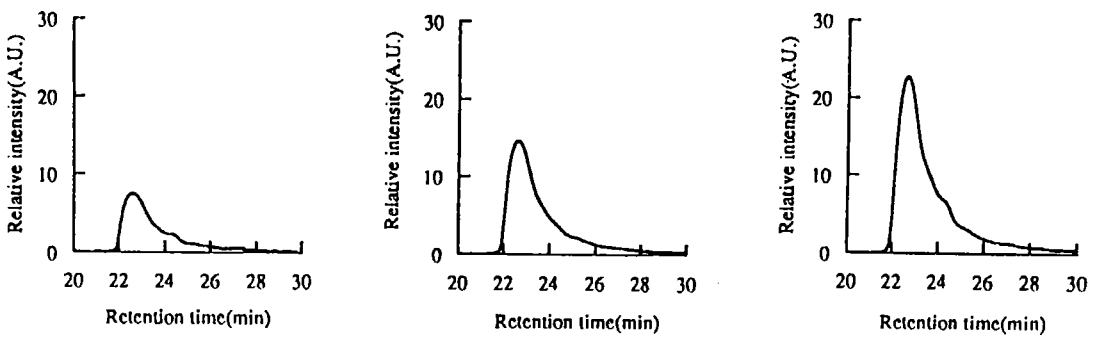


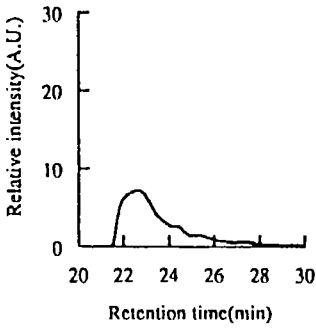
Fig.2.2 展開溶媒の違いによるDandoフルボ酸のクロマトグラムの変化

展開溶媒 (c) $0.2 \text{MNa}_2\text{SO}_4$

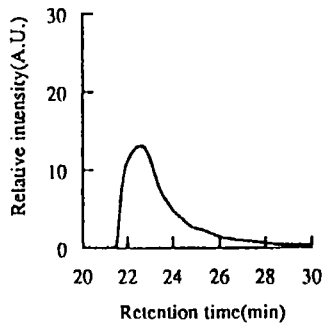
(d) $0.3 \text{MNa}_2\text{SO}_4$

(e) $0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 Na_2SO_4 水溶液

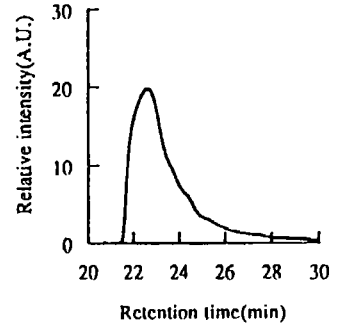
Fulvic acid 1ppm



Fulvic acid 2ppm



Fulvic acid 3ppm



(f) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
リン酸緩衝液

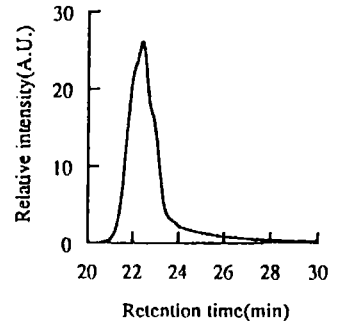
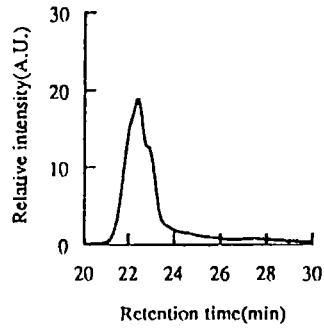
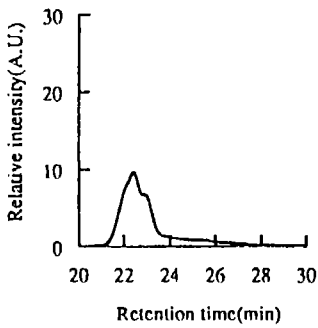


Fig.2.3 展開溶媒の違いによるDandoフルボ酸のクロマトグラムの変化

展開溶媒 (e) $0.4\text{MNa}_2\text{SO}_4$

(f) 0.2M リン酸緩衝液

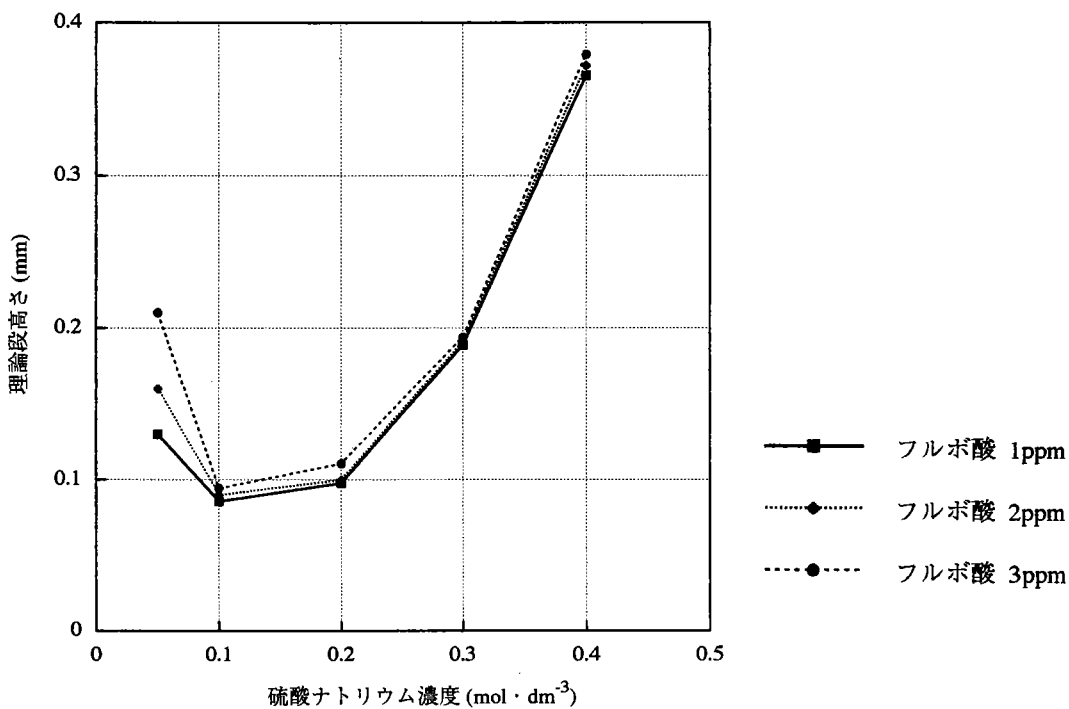


Fig.3 硫酸ナトリウム濃度による理論段高さの変化

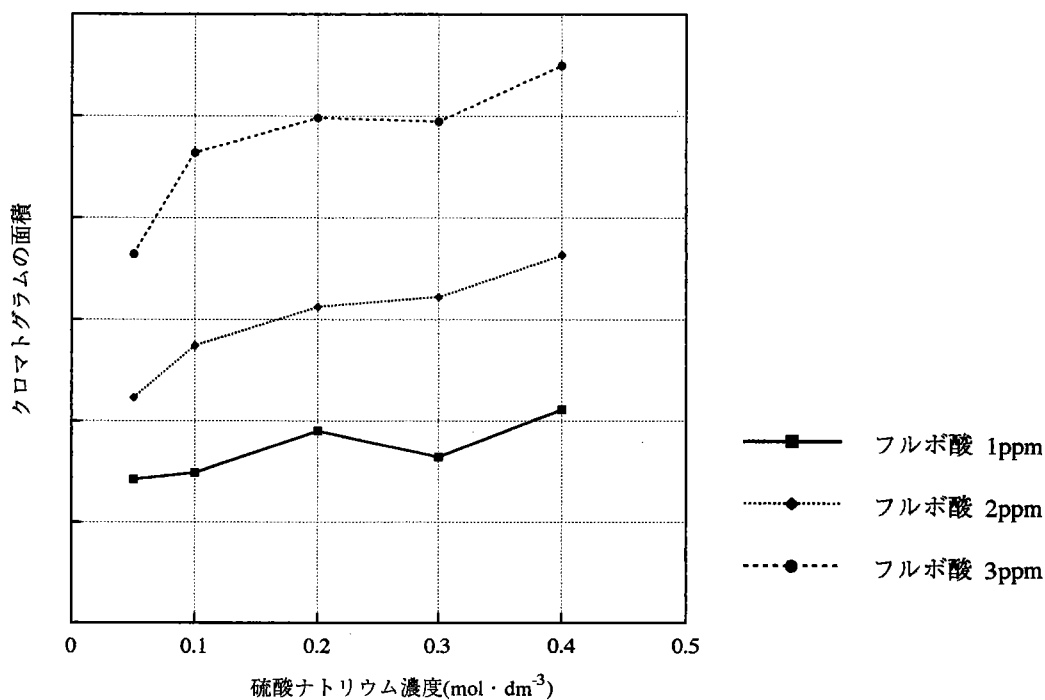


Fig.4 硫酸ナトリウム濃度によるクロマトグラムの面積の変化

2.3.2 カラムの分離特性

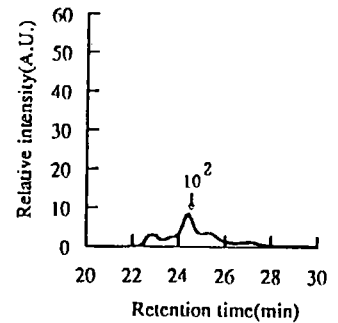
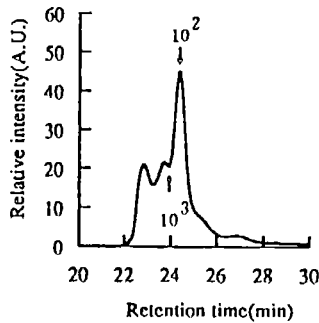
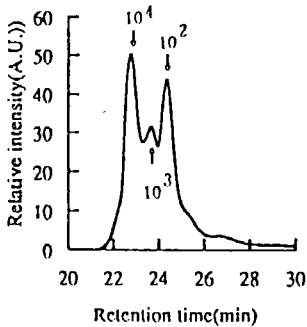
限外ろ過にて大まかに分子量を分けたサンプル分子量万単位以下、分子量千単位以下、分子量百単位以下を用いて、濃度 $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の硫酸ナトリウム水溶液とリン酸緩衝液を展開溶媒として測定したときのクロマトグラムをFig. 5.1に示す。この結果、リン酸緩衝液を用いた場合、分子量に依存した特徴的なピークは全く見られないことが分かる。しかし、硫酸ナトリウム水溶液を用いた場合は、分子量に依存した特徴あるピークが観察できた。つまり、のピークが22.8分のピークが23.7分のピークが24.4分に確認で

(a) $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 Na_2SO_4 水溶液

I Molecular weight range ($< 10^4$)

II Molecular weight range ($< 10^3$)

III Molecular weight range ($< 10^2$)



(b) $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 リン酸緩衝液

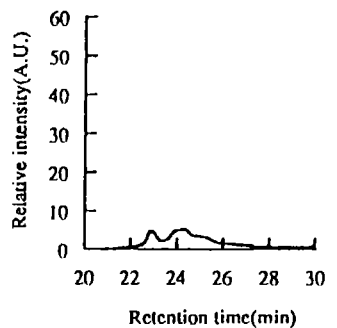
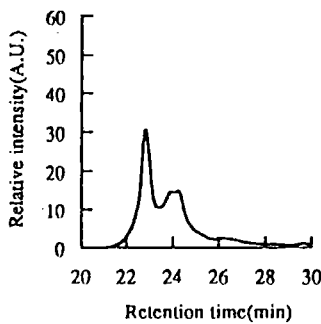
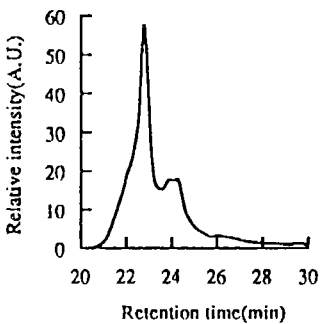


Fig.5.1 河川水の限外ろ過水のクロマトグラム

分子量：I 分子量万単位以下 II 分子量千単位以下 III 分子量百単位以下

展開溶媒 (a) $0.2\text{M Na}_2\text{SO}_4$

(b) 0.2M リン酸緩衝液(pH6.9)

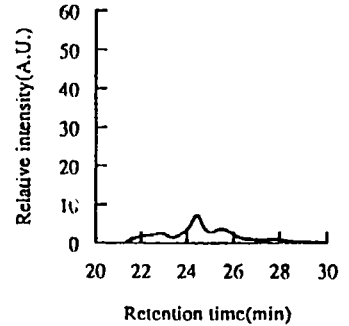
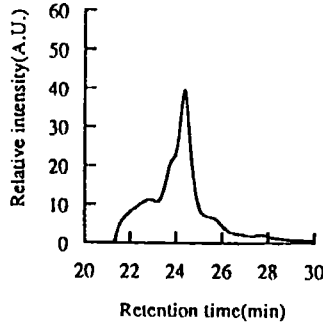
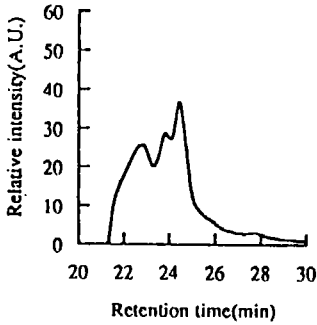
きるのである。また、濃度 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の硫酸ナトリウム水溶液とリン酸緩衝液を用いて同様な測定を行った結果をFig. 5.2に示す。これから、濃度 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で行ったクロマトグラムと比較してクロマトグラムが巾広くなり、明らかに分離能が落ちていることが確認できる。また、分子量に依存した特徴的なピークがはっきりと検出されていないことが分かる。これらの結果から、フミン物質のHPSECで一般的に用いられているリン酸緩衝液よりは、硫酸ナトリウム水溶液の方が分離能が良好であり、その濃度は、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ が最適であると結論できる。

(c) $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 Na_2SO_4 水溶液

I Molecular weight range($<10^4$)

II Molecular weight range($<10^3$)

III Molecular weight range($<10^2$)



(d) $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
 リン酸緩衝液

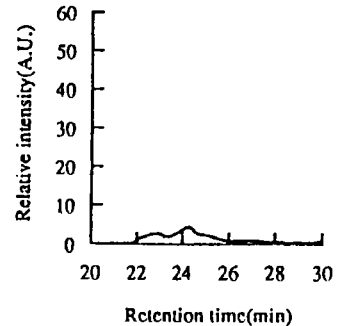
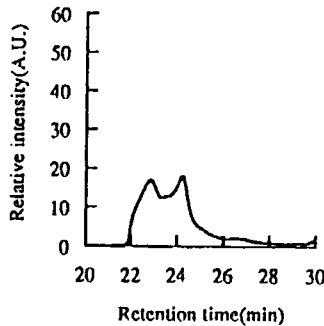
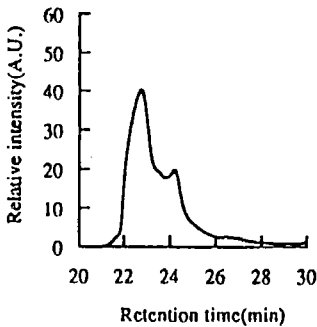


Fig.5.2 河川水の限外ろ過水のクロマトグラム

分子量：I 分子量万単位以下 II 分子量千単位以下 III 分子量百単位以下

展開溶媒 (c) $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$

(d) 0.5M リン酸緩衝液(pH6.9)

以上2.3.1と2.3.2で述べたように、フルボ酸をHPLCで分析するにはカラムとの相互作用を極力抑えた方法を見つけ出す必要があり、展開溶媒の種類や濃度の選択が重要な要素となる。今回設定した分析条件では、理論段数をメインにフルボ酸の分離能を最優先に決定したため、カラムとフルボ酸の相互作用は若干大きくなってしまったと思われる。しかし、2.3.2の結果から明らかなように、フルボ酸の分離能は $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸ナトリウム水溶液が最適であることが分かる。

2.3.3 多摩川河川水と処理排水の測定結果

平成8～9年度に採水した多摩川河川水についてHPLC測定を行った。この結果、採水日によらずFig. 6.1～Fig. 6.4に示すような結果が得られた。これから、日野橋を境にクロマトグラムの形状が変化している。とりわけ相対強度が著しく増大した。つまり、日野橋付近において水質変化をもたらす物質が混入していることが示唆されるのである。また、この結果は、1.3.2で指摘した拝島橋以降での蛍光強度上昇の理由と関連付けることができる。1.3.2では蛍光強度上昇の理由として汚水処理水と下水処理水の処理排水の影響が大きいことを指摘したが、このことはHPLC測定を行うことにより、よりはっきりと確認できるのである。Fig. 7に示すように、拝島橋では検出されていない23分、25分、27分付近のピークが拝島橋以降の下流の立日橋、日野橋に出現してくるのである。この3本のピークは汚水・下水処理排水にも観測されており、この2ヵ所の処理排水が水質を大きく変化させていることが分かる。

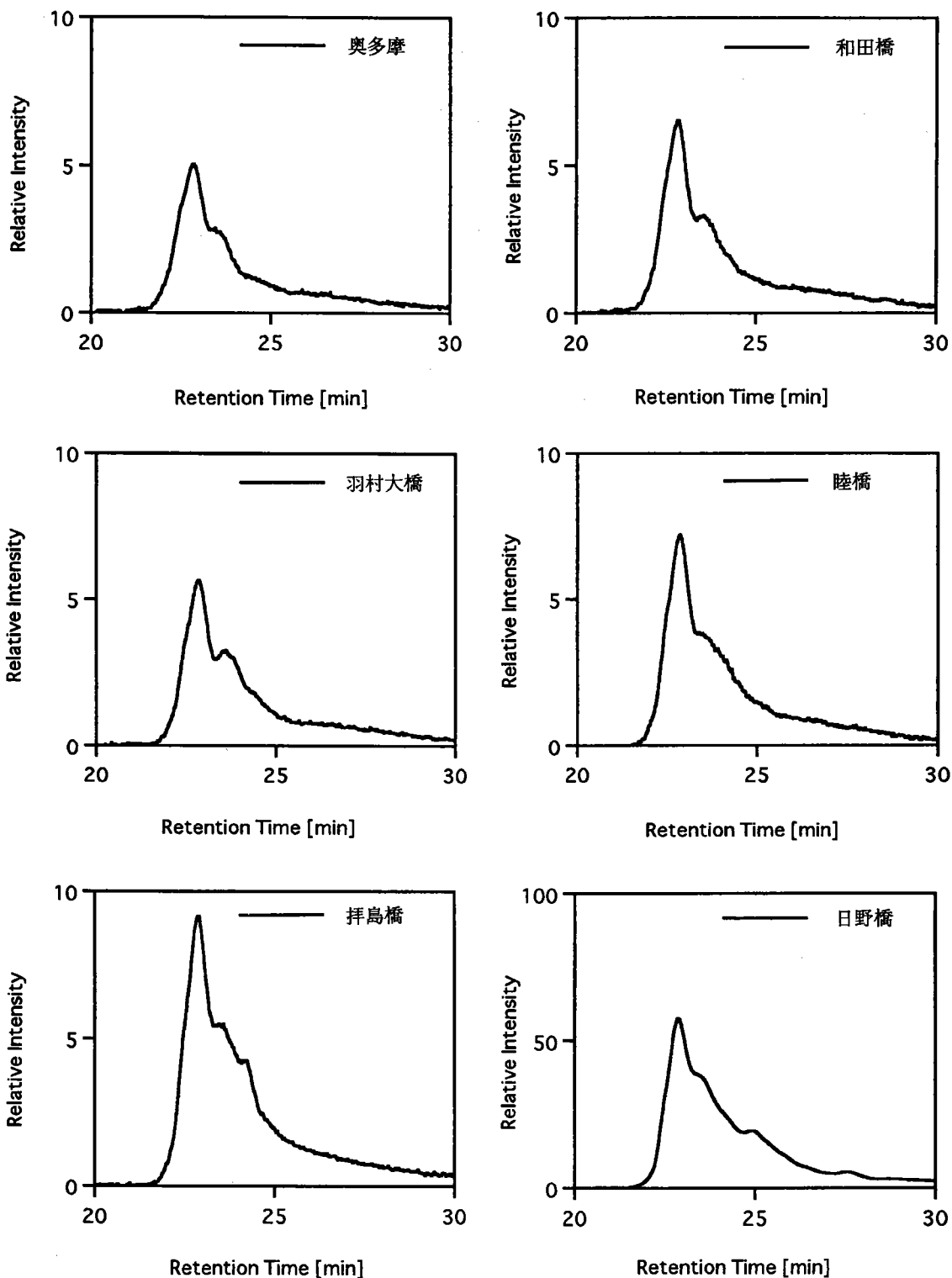


Fig.6.1 多摩川河川水各採水点におけるHPLCクロマトグラムの変化 (平成8年度)

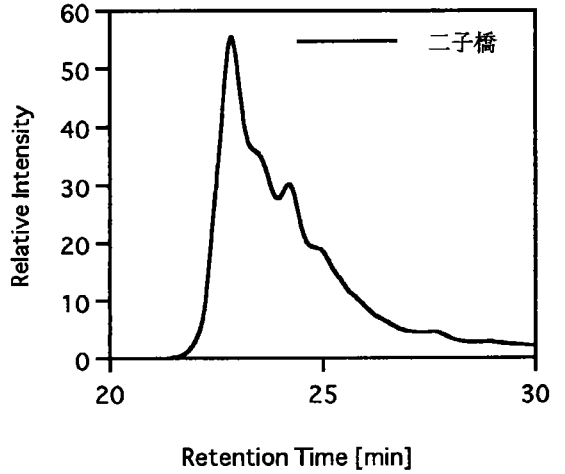
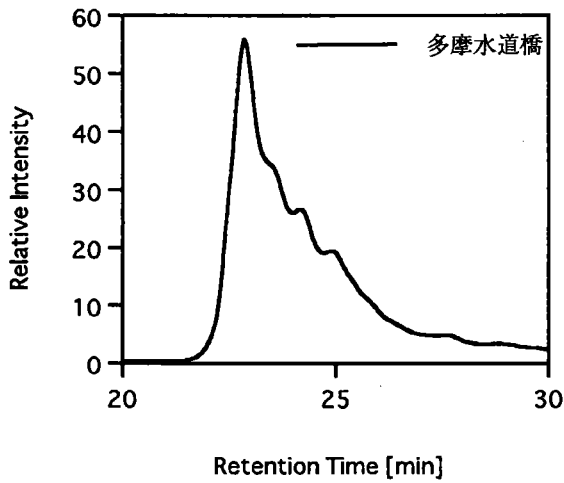
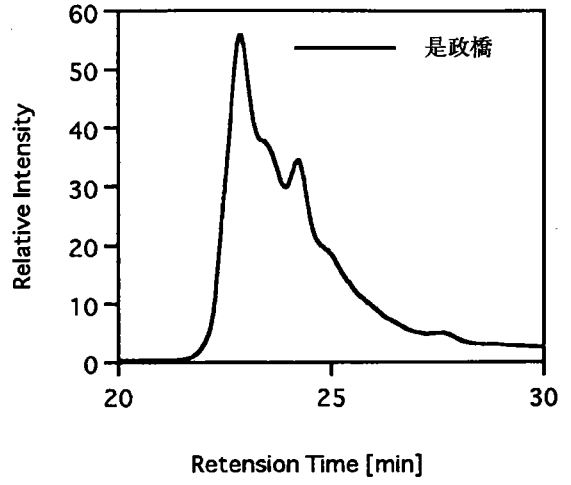
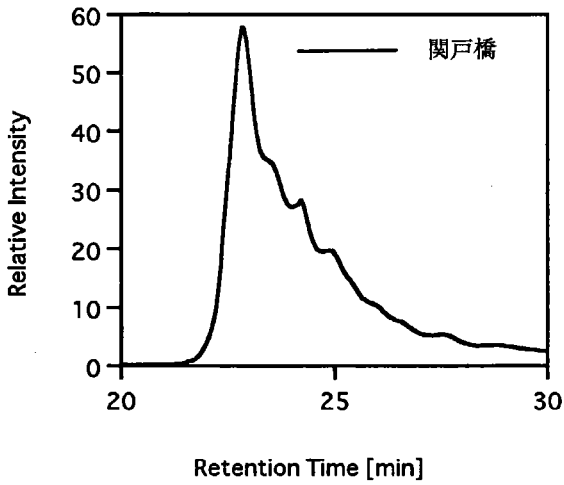


Fig.6.2 多摩川河川水各採地水点におけるHPLCクロマトグラムの変化 (平成8年度)

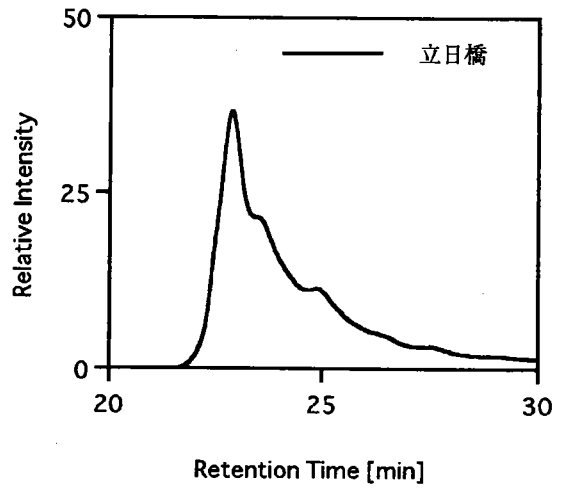
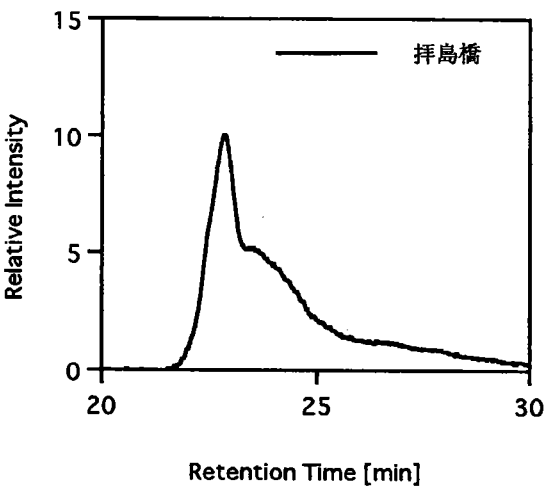
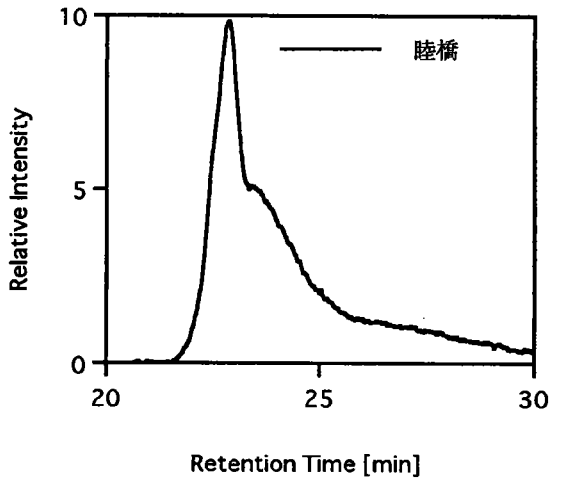
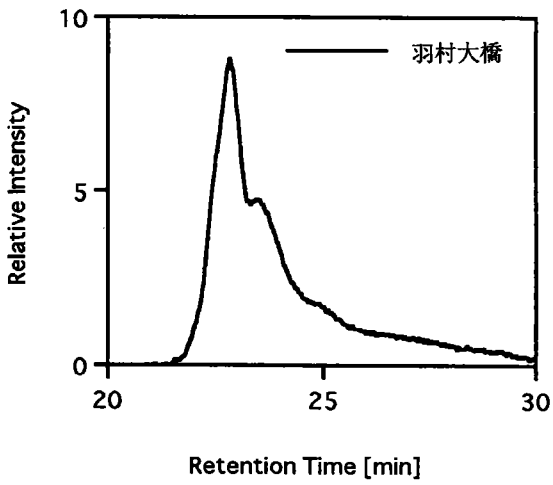
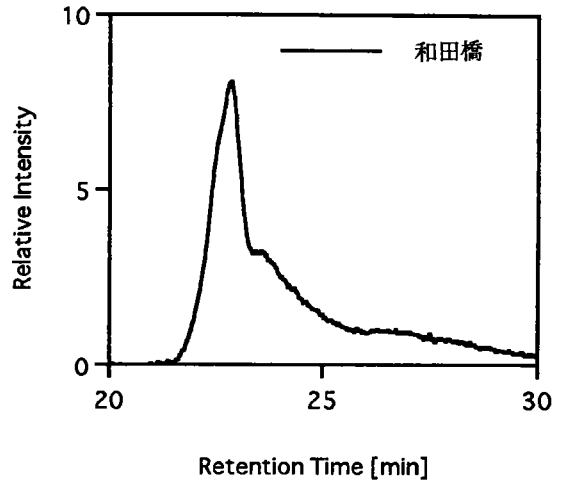
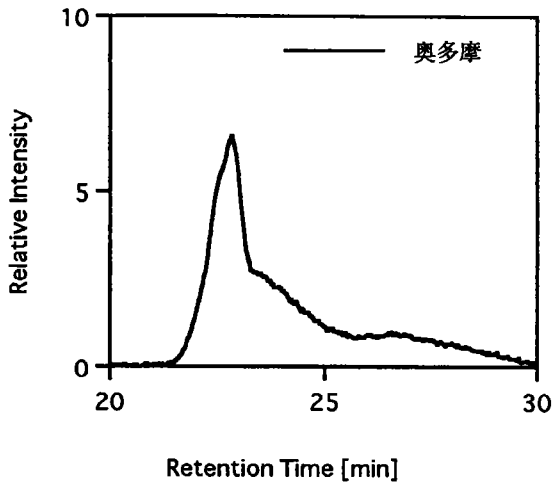


Fig.6.3 多摩川河川水各採水点におけるHPLCクロマトグラムの変化 (平成9年度)

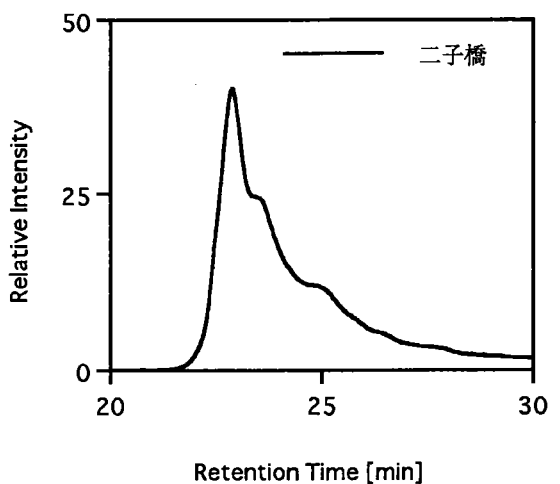
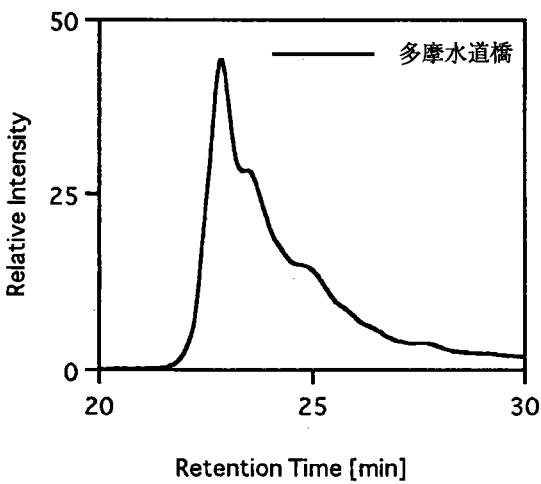
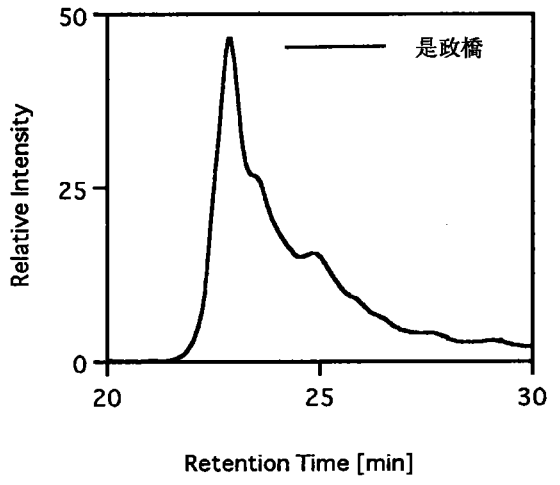
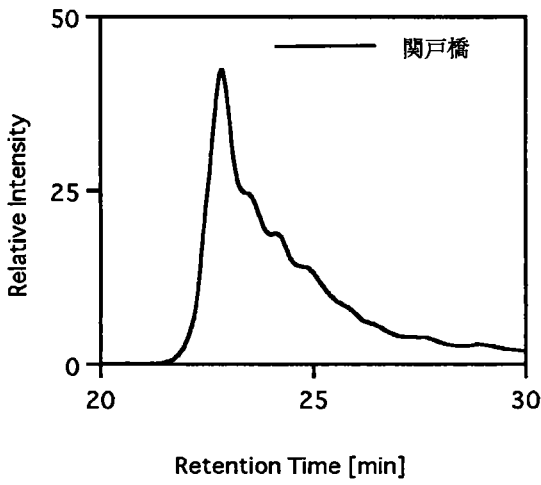
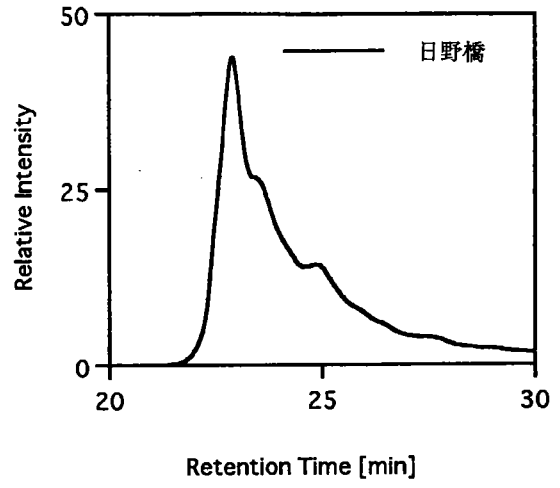
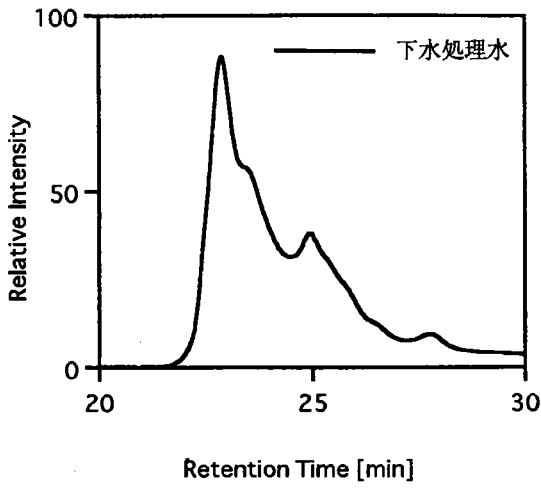


Fig.6.4 多摩川河川水各採水点におけるHPLCクロマトグラムの変化 (平成9年度)

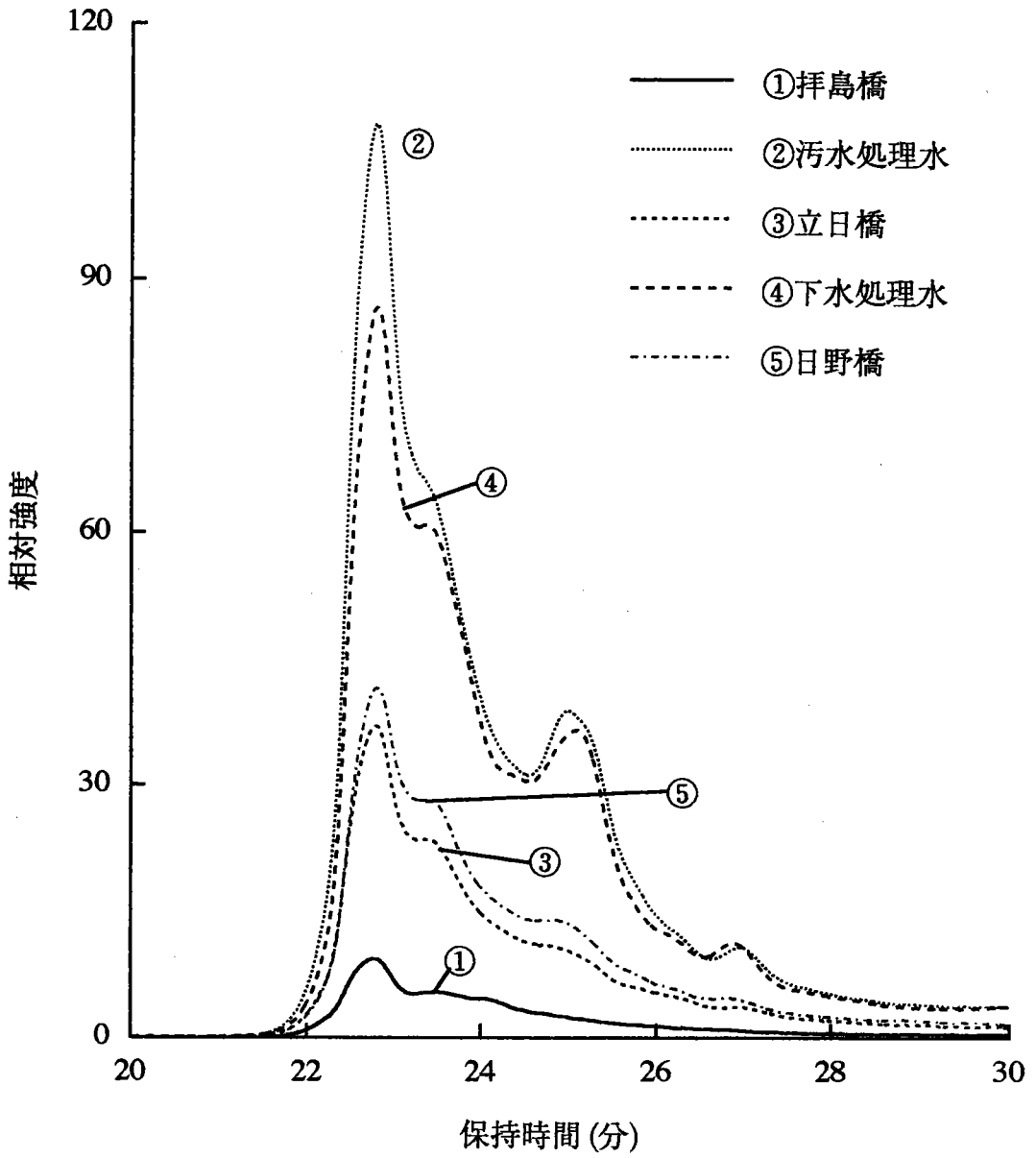


Fig.7 各採水地点におけるクロマトグラムの変化

- ① 栞島橋
- ② 汚水処理水
- ③ 立日橋
- ④ 下水処理水
- ⑤ 日野橋

2.4 結 論

1, 2章で示したような結果を総合すると、蛍光分光法による蛍光強度から有機物質
量(フルボ酸量)が評価でき、HPLC測定による分子量分布の比較から、汚染源の追
跡が行えることが分かった。つまり、蛍光測定とHPLC測定を組み合わせることによ
り、河川水中の微量溶存有機物質を評価することが可能となった。

【参考文献】

- 1) D. Hongve, J. Baann, G. Becher & S. Leomo, 1996, *Environ. Inter.*, 22, 489-494.
- 2) Hall, K. J., Lee, G. F. 1974, *Water. Res*, 8, 239-251.
- 3) Visser, S. A., 1985, *Plant and Soil*, 87, 209-221.
- 4) Aiken, G. R., Malcolm, R. L., 1987, *Geohim. Cosmochim. Acta*, 51, 2177-2184.
- 5) Thurman, E. M., Wershaw, R. L., Malcolm, R. L., Pinckney, D. J., 1982, *Org. Geochim*,
4, 27-35.
- 6) Underdown, A. W., Langford, C. H., Gambel, D. S., 1981, *Anal. Chem*, 53, 2139-2140.
- 7) Underdown, A. W., Langford, C. H., Gambel, D. S., 1985, *Environ. Sci. Technol*, 19,
132-136.
- 8) Gambel, D. S., Langford, C. H., Underdown, A. W., 1985, *Org. Geochem*, 8, 35-39.
- 9) Reid, P. M., Wilkinson, A. E., Tipping, E., Jones, M. N., 1991, *J. Soil. Science*, 42,
259-270.
- 10) Raper, J. A., Amal, R., 1993, *Part. Part. Syst. Charact*, 10, 239-245.
- 11) Wagoner, D. B., Christman, R. F., Cauchon, G., Paulson, R., 1997, *Environ. Sci.*
Technol, 31, 937-941.
- 12) 高速液体クロマトグラフィーハンドブック, 1985, 丸善, 27.

第 3 章

蛍光法による塩素処理に伴う フルボ酸分解過程の速度論的議論

3.1 緒 言

本章の目的は、フルボ酸の構造に近いと思われるモデル物質を選び、この物質に対し塩素処理を行いその分解過程を蛍光でモニターすることにより速度論的議論を行うとともに塩素処理による構造変化を追跡することである。しかし、フルボ酸の構造自体が不明であるため適切なモデル物質を選択することは不可能である。このため、モデル原水として外堀の水を選び、この原水に対し塩素処理を施し、その各処理時間ごとに蛍光強度測定を行い、残留フルボ酸濃度を検出することにより速度論的議論を行うことにした。

現在に至るまで、フミン物質の塩素処理における速度論的議論は少ない。報告例としては、Reckhow¹⁾らがフミン物質の塩素処理によって生成するトリハロメタン生成量をもとに議論しており、また、Jimenez²⁾らは、UV法により生成物の定量を行うことはせずに議論している。しかし、フミン物質の塩素処理で生成するのはトリハロメタンだけではなく、全ての生成物の定量・定性は不可能なため、やはり分光学的に議論するのが良いと考えられる。Jimenezらが行ったUV法では、波長254nmにおいてモニターを行っているが、波長254nmで検出しているのはフミン物質特有のピークというわけではなく、その感度は低く、物質の選択性はない。そこで、今回、蛍光法の高感度かつ物質選択的特徴を利用してフルボ酸の塩素処理過程をモニターし、蛍光法による微量溶存有機物質評価の可能性を探った。さらに、H P S E C測定も行い、処理後1分、5分、10分、120分におけるクロマトグラム変化の評価を行った。塩素処理は大量に採水する必要性から、外堀の水で実験を行った。

3.2 実験方法

1. 試料水

- 外堀の水（東京理科大学前の外堀通りに面した場所から採水）

2. 測定方法

- 外堀の水は、まず浮遊成分を除去した後、0.45 μ mメンブランフィルターでろ過したものを分析に使用した。
- 希釈する際は、蒸留水で行い、原水、原水の1.5倍希釈、原水の2.0倍希釈の3種類の濃度のサンプルを調整した。
- 塩素処理は、次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いて行い、塩素濃度はJ I S K0102の規格に沿って測定した。

- 塩素処理は、サンプル100mlに対し次亜塩素酸ナトリウム原液を100倍希釈した溶液を0.3、0.7、1.5、2.5ml添加することにより行った。塩素濃度に換算するとそれぞれ2.29、4.61、9.84、15.3mg・dm⁻³となる。
- 処理温度は10°C、20°Cで行った。

【蛍光分光光度計】

- 測定は、日立650-40型蛍光分光光度計を使用し、石英製四面セル（1×1cm）を用いた。
- 蛍光強度の値は、励起波長345nmにおける蛍光波長425nmの値を求めた。
- 感度調整は、硫酸キニーネを用いて行った。

【高速液体クロマトグラフィー】

- カラムは、シリカゲルを基材としたサイズ排除クロマトグラフィー用のものTSK-gel G3000SWXL（東ソー(株)製）を用いた。
- 溶離液は、0.2mol・dm⁻³の硫酸ナトリウム水溶液を用い、流速0.5ml/minで展開した。
- サンプルは100μl注入した。
- 検出には、蛍光検出器(FS-8020 東ソー(株)製)を用い、345nmで励起し、波長425nmにおける蛍光強度を求めた。

3.3 結果と考察

3.3.1 20°Cにおける処理について

添加した塩素濃度別に、残留フルボ酸濃度と処理時間の関係をプロットしたものをFig. 1～Fig. 4に示す。これから、添加塩素濃度に関わらず、添加後フルボ酸濃度は急激に減少し、処理時間10分ではほぼ反応は終了しており、そのあとはほとんど反応が進行していないことが分かる。また、残留フルボ酸濃度は、添加塩素濃度に関わらず初期フルボ酸濃度に比例した形態で検出されており、今回測定した塩素濃度範囲においては、初期フルボ酸濃度が反応に及ぼす影響が大きいことが分かった。Fig. 5にフルボ酸初期濃度と120分後の残留フルボ酸濃度より算出したフルボ酸濃度減少率を示す。これから、例えば塩素濃度4.61mg・dm⁻³の場合、サンプル濃度に関わらずその減少率は56%前後であることが分かる。この事実は、先述したように、残留フルボ酸濃度は、添加塩素濃度

に関わらず初期フルボ酸濃度に比例した形態で検出されていると言う事と同等である。

また、添加塩素濃度によりその減少率が増加していることが分かるが、塩素濃度が2.29から15.3 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ に約6.7倍増加したとしても、フルボ酸濃度3.94 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合、その減少率は42.5%から64.7%に約1.5倍増加したにすぎない。これを別の角度から示した結果をFig. 6～Fig. 8に示す。これは、初期フルボ酸濃度別に、残留フルボ酸濃度と処理時間の関係をプロットしたものである。この結果からも明らかなようにフルボ酸分解に塩素濃度が与える影響は少ない。また、塩素処理による励起・蛍光スペクトルのシフトは確認されなかった。

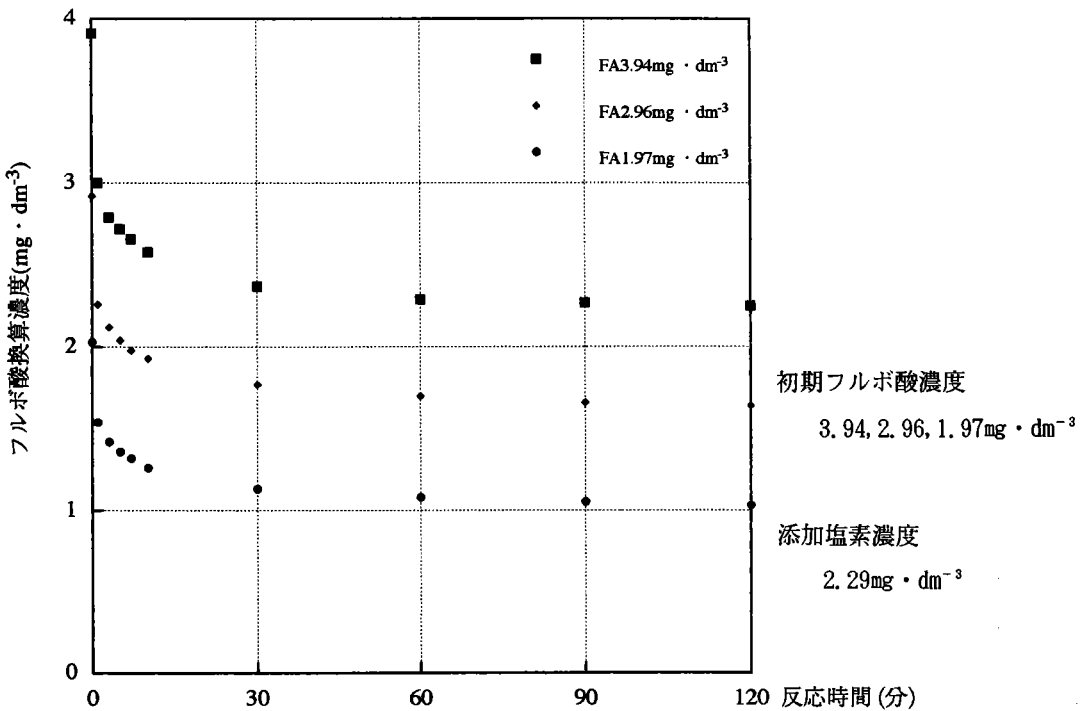


Fig.1 20°Cにおける外堀の水の塩素処理

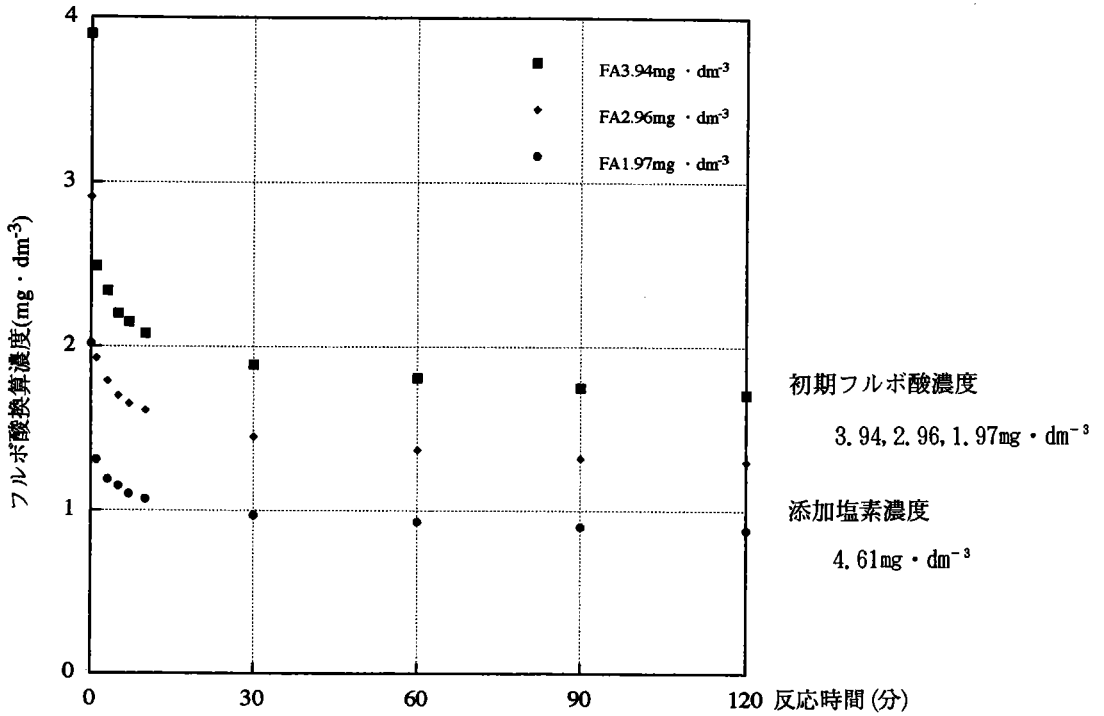


Fig.2 20°Cにおける外堀の水の塩素処理

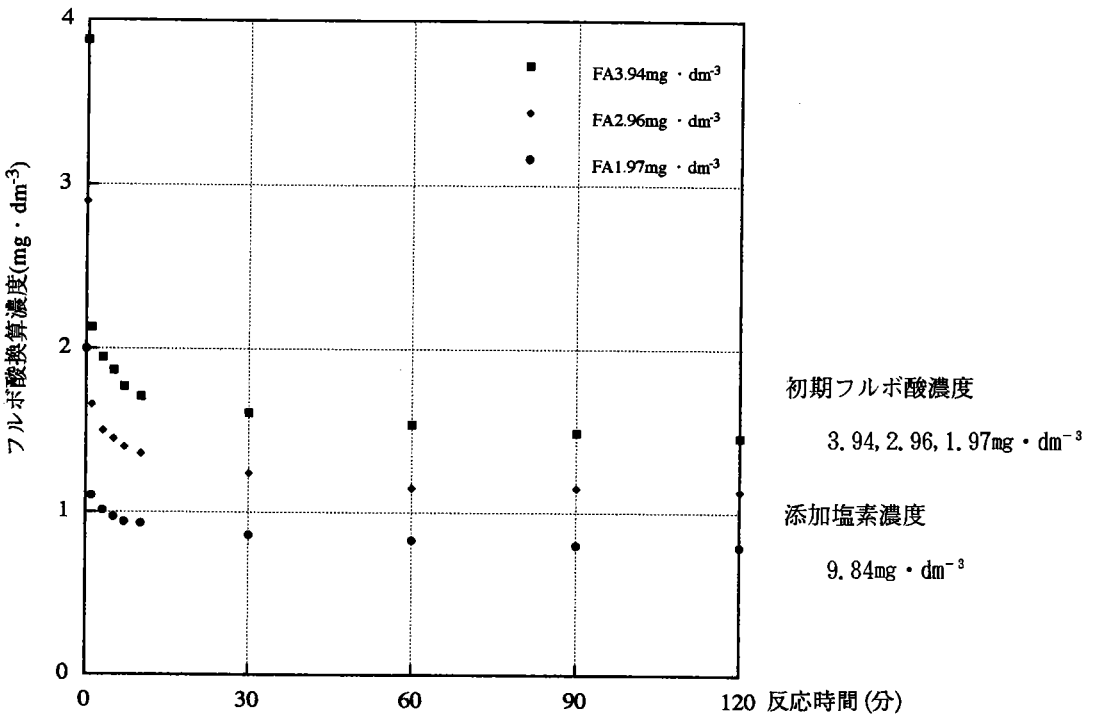


Fig.3 20°Cにおける外堀の水の塩素処理

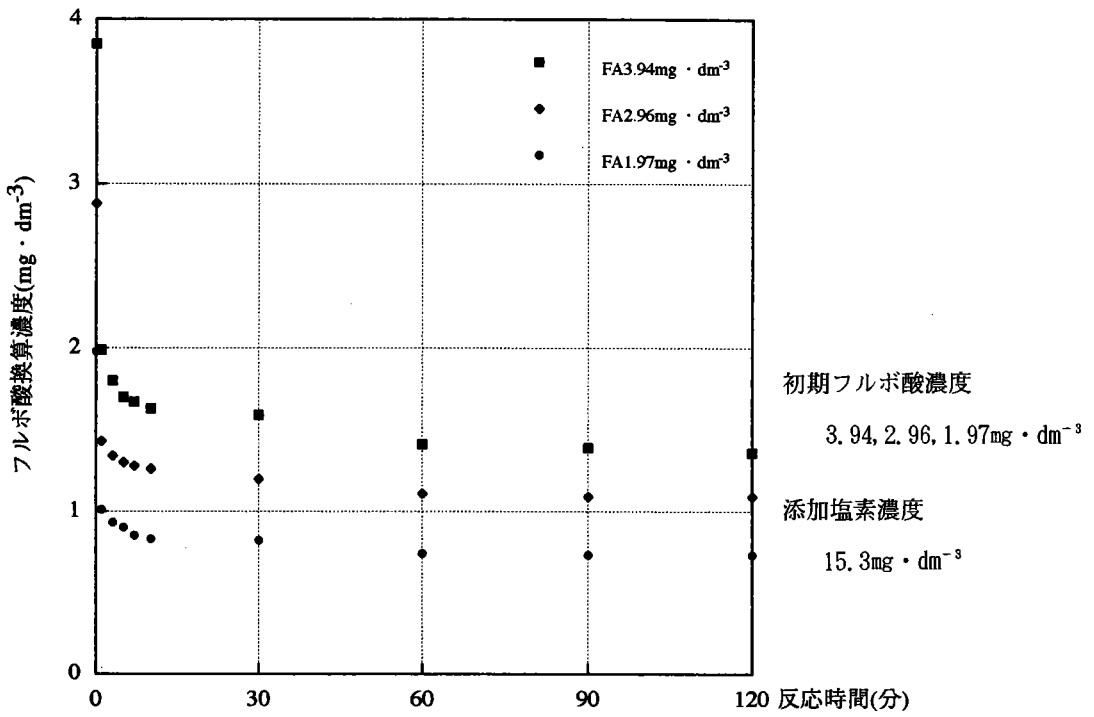


Fig.4 20°Cにおける外堀の水の塩素処理

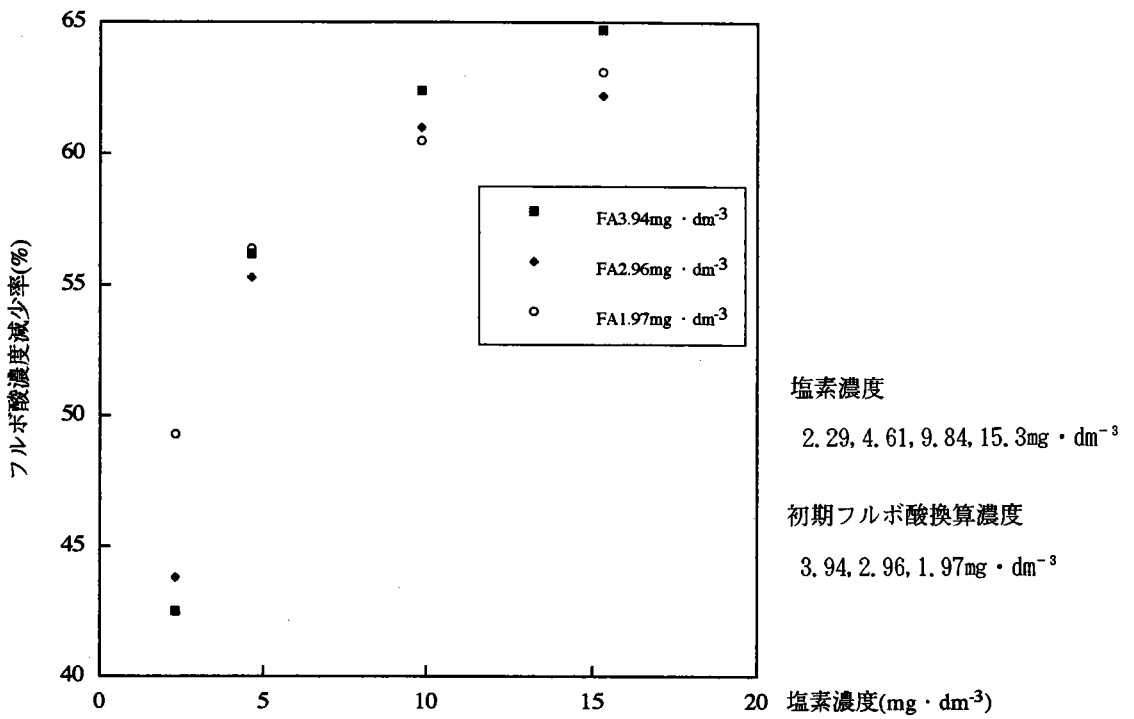


Fig.5 塩素濃度がフルボ酸分解に与える影響

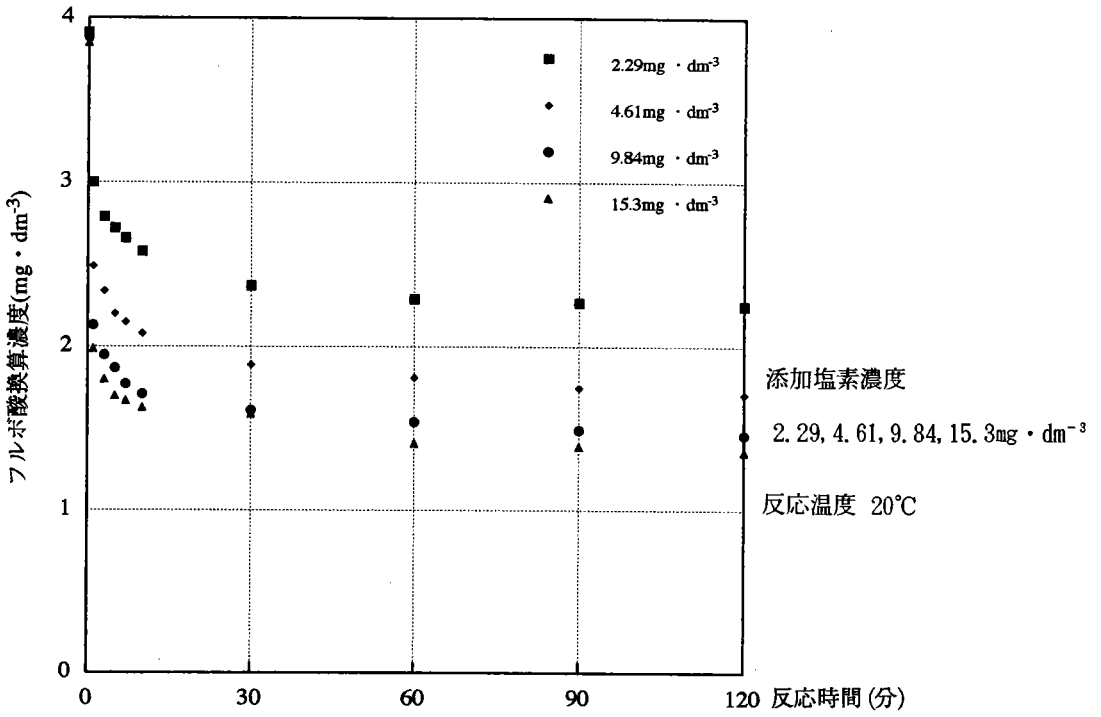


Fig.6 初期フルボ酸換算濃度 3.94mg · dm⁻³ の外堀の水に対する塩素処理

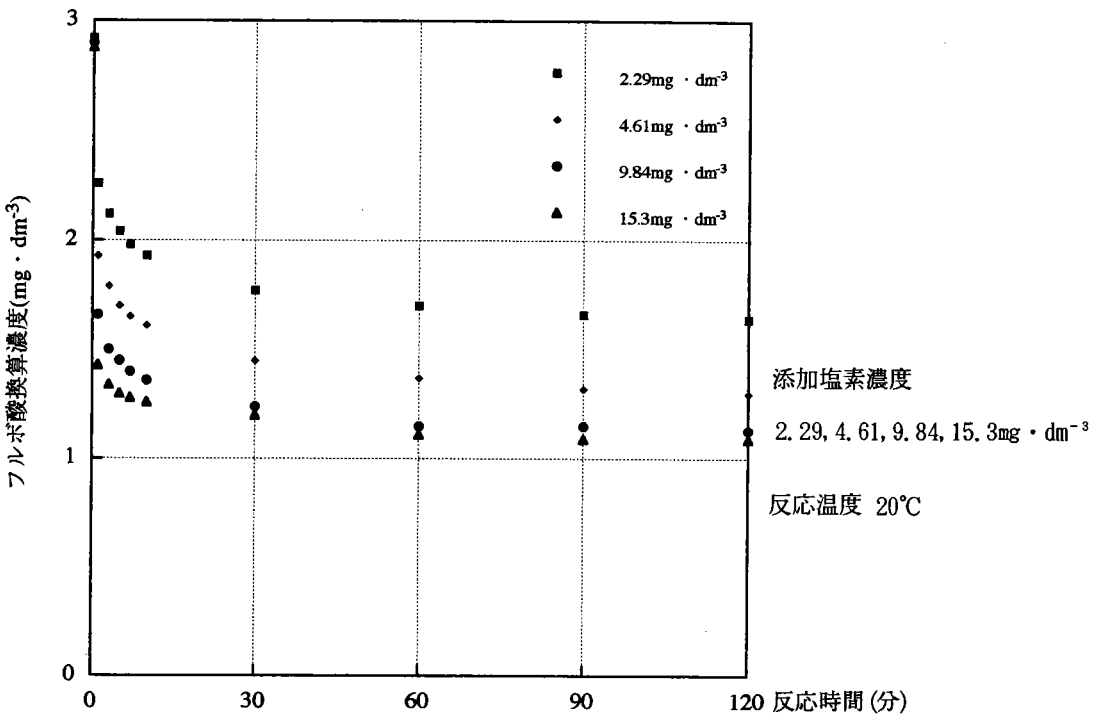


Fig.7 初期フルボ酸換算濃度 2.96mg · dm⁻³ の外堀の水に対する塩素処理

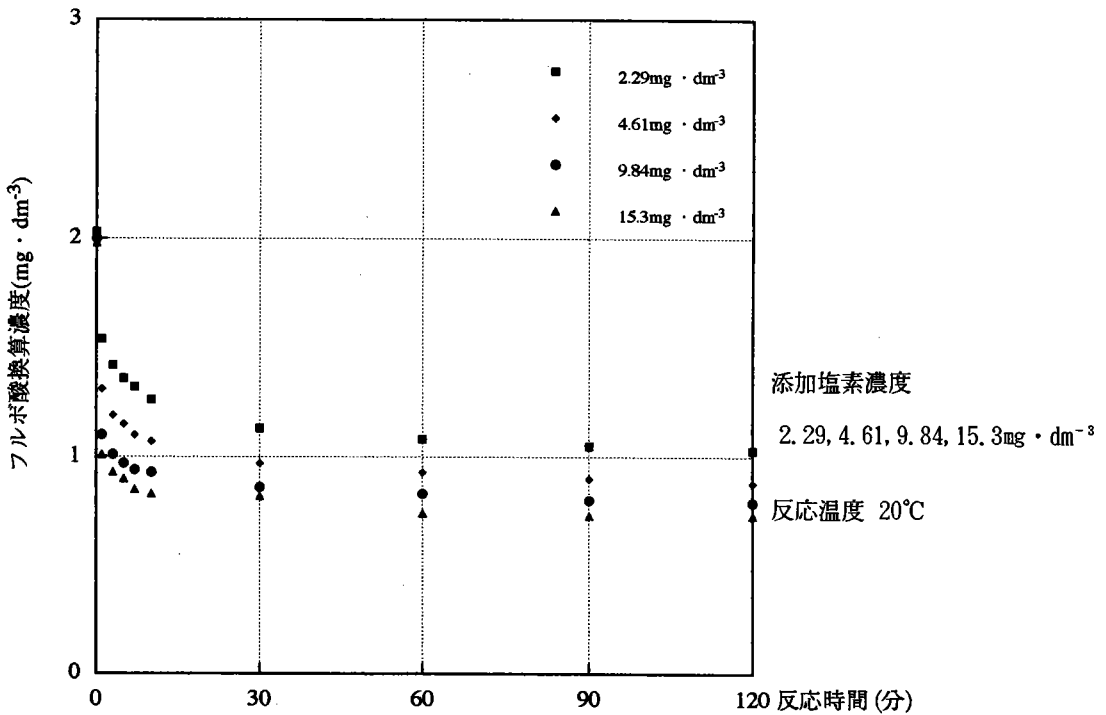


Fig.8 初期フルボ酸換算濃度 $1.97\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の外堀の水に対する塩素処理

3.3.2 速度式の導出について

フルボ酸の塩素処理においては処理時間1分と120分との値について、添加塩素濃度とフルボ酸濃度を変化させた場合の結果をFig. 9に示す。処理濃度によらず1分と120分では大きな違いを示していないという結果から、1分という短時間で反応がかなり進行していることが分かる。このため、3.3.1で示した生データから速度式を提案することは難しい。そこで、Fig. 1～Fig. 6および処理時間ごとの残留フルボ酸濃度と添加塩素濃度の両対数プロットを行った。この結果をFig. 10とFig. 11.1～Fig. 11.3に示す。Fig. 10については、その添加塩素濃度によらず残留フルボ酸濃度と処理時間の両対数プロットの傾きは全てほぼ同一と見なせることが分かった。そしてその傾きは、 -0.075 であった。次に、Fig. 11.1～Fig. 11.3についてであるが、これは若干のばらつきは否めないが、処理時間に関わらず全て傾きがほぼ同一と見なせた。そしてその傾きは、 -0.224 であった。そこで、これらの値を用いて速度定数の値を計算したところ、 0.924 と求まった。以上のような処理によって導いた速度式は次の通りである。

$$[\text{残留フルボ酸濃度}] = 0.924 [\text{初期フルボ酸濃度}] [\text{添加塩素濃度}]^{-0.224} t^{-0.075}$$

..... 式1

この式を用いて求めた残留フルボ酸濃度は実験値と比較しても $\pm 0.1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以内の誤差範囲に収まっており、導出した式の信頼性が高いことが分かる。

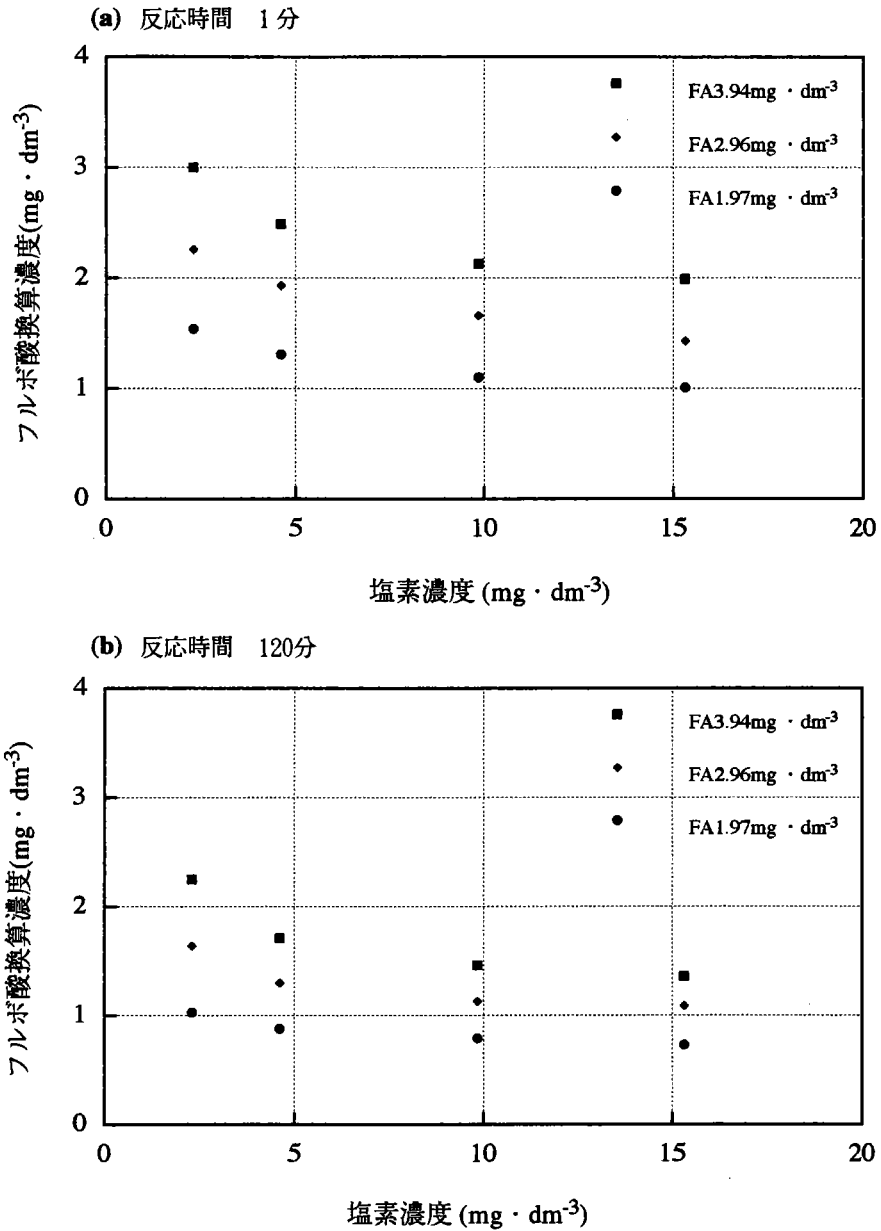


Fig.9 塩素濃度がフルボ酸分解に与える影響

添加塩素濃度 $2.29, 4.61, 9.84, 15.3 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

フルボ酸換算濃度 $3.94, 2.96, 1.97 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

反応温度 20°C

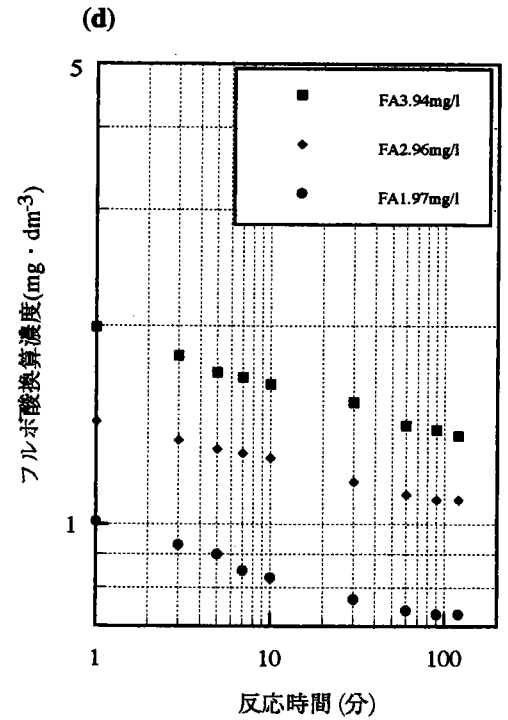
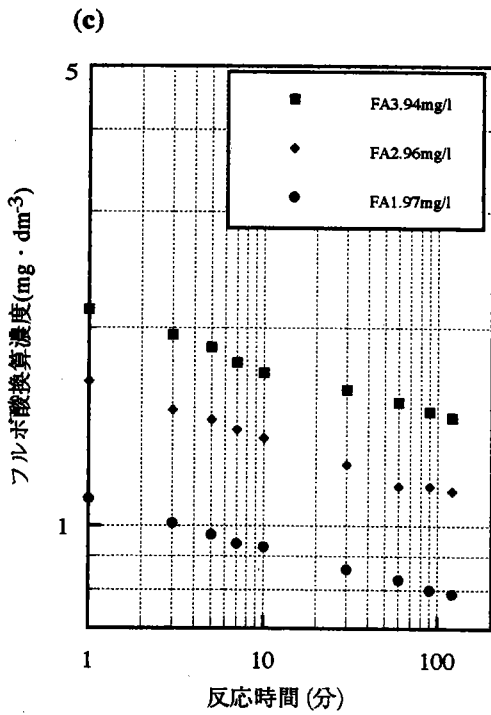
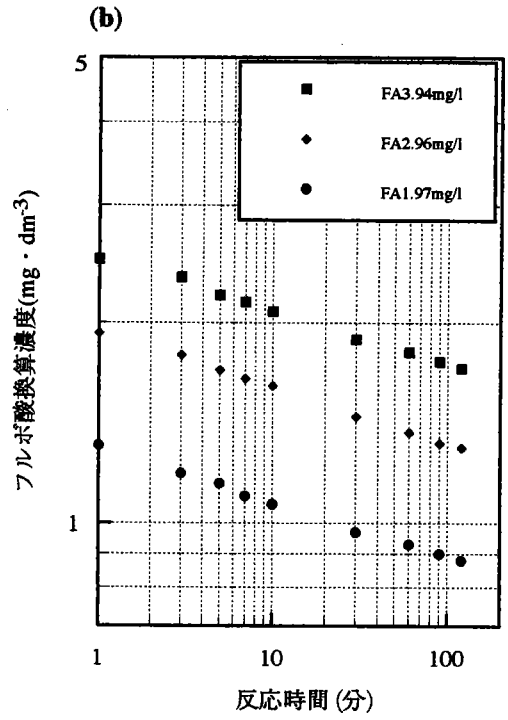
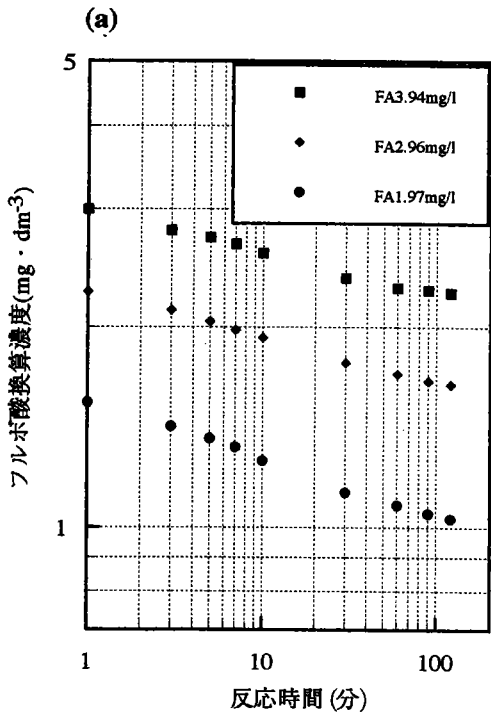


Fig.10 フルボ酸換算濃度と反応時間の両対数プロット

添加塩素濃度 (a) 2.29 (b) 4.61

(c) 9.84 (d) $15.3 \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

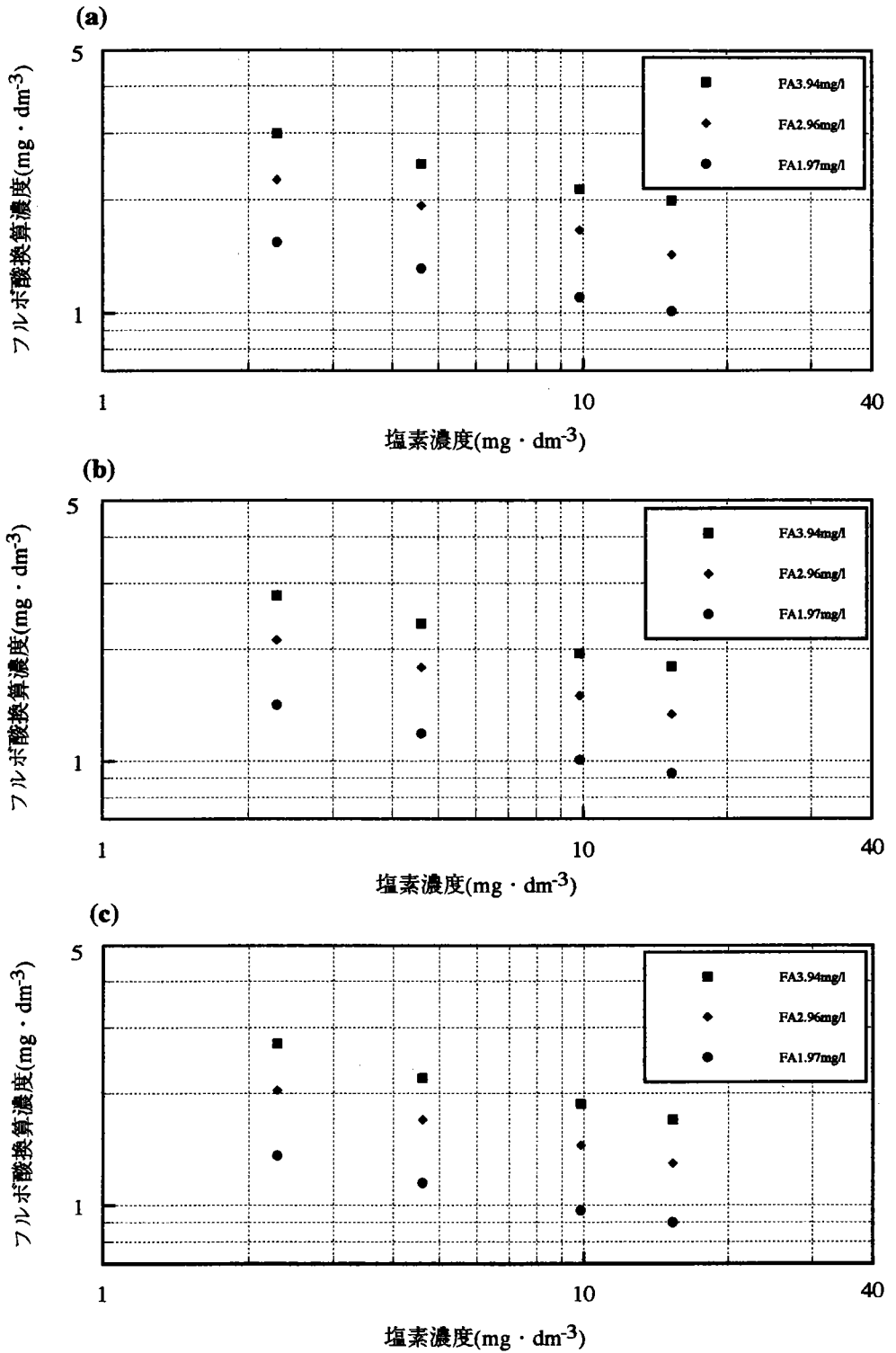


Fig.11.1 フルボ酸換算濃度と添加塩素濃度の両対数プロット

反応時間 (a) 1分 (b) 3分 (c) 5分

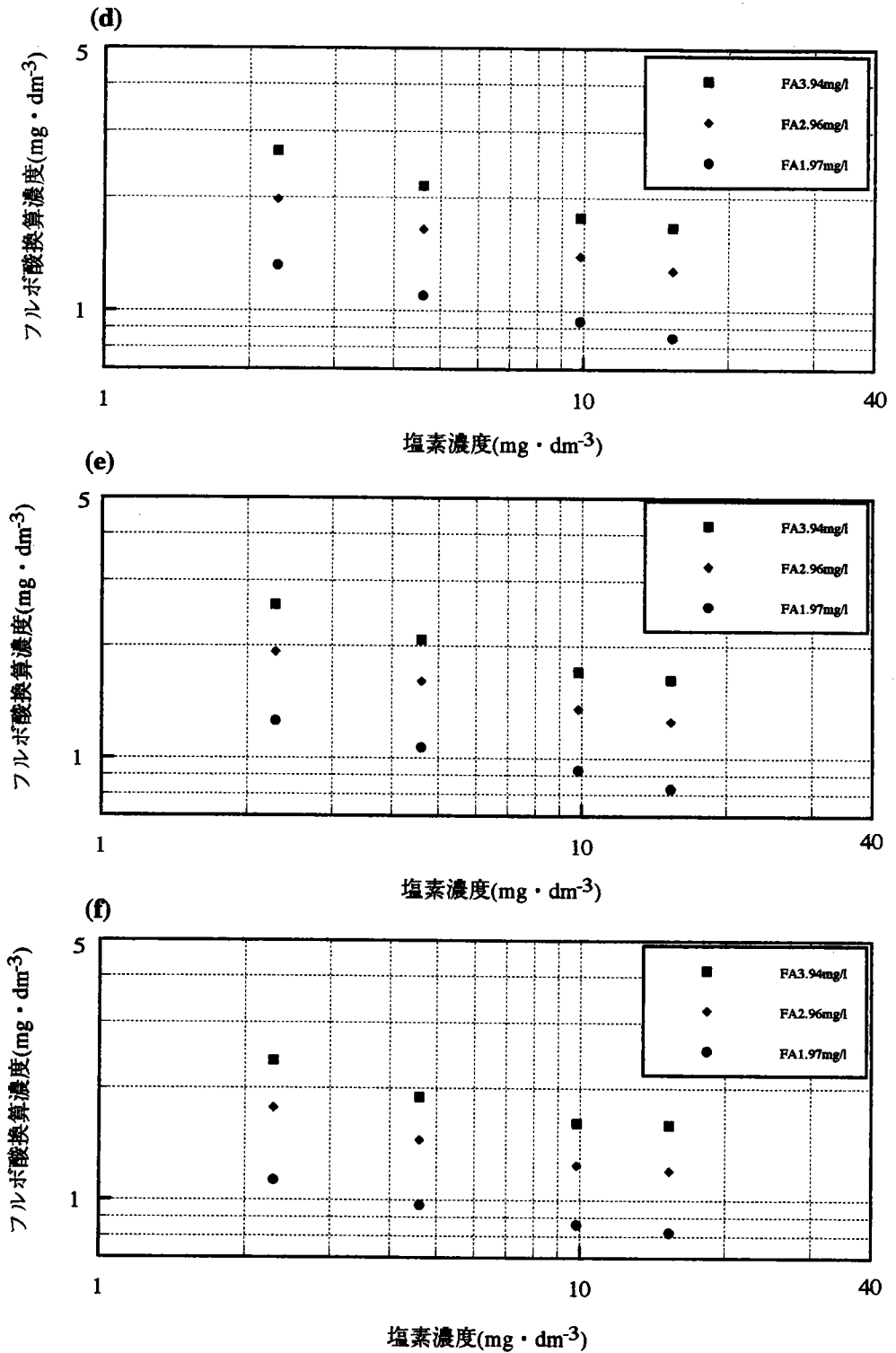


Fig.11.2 フルボ酸換算濃度と添加塩素濃度の両対数プロット
 反応時間 (d) 7分 (e) 10分 (f) 30分

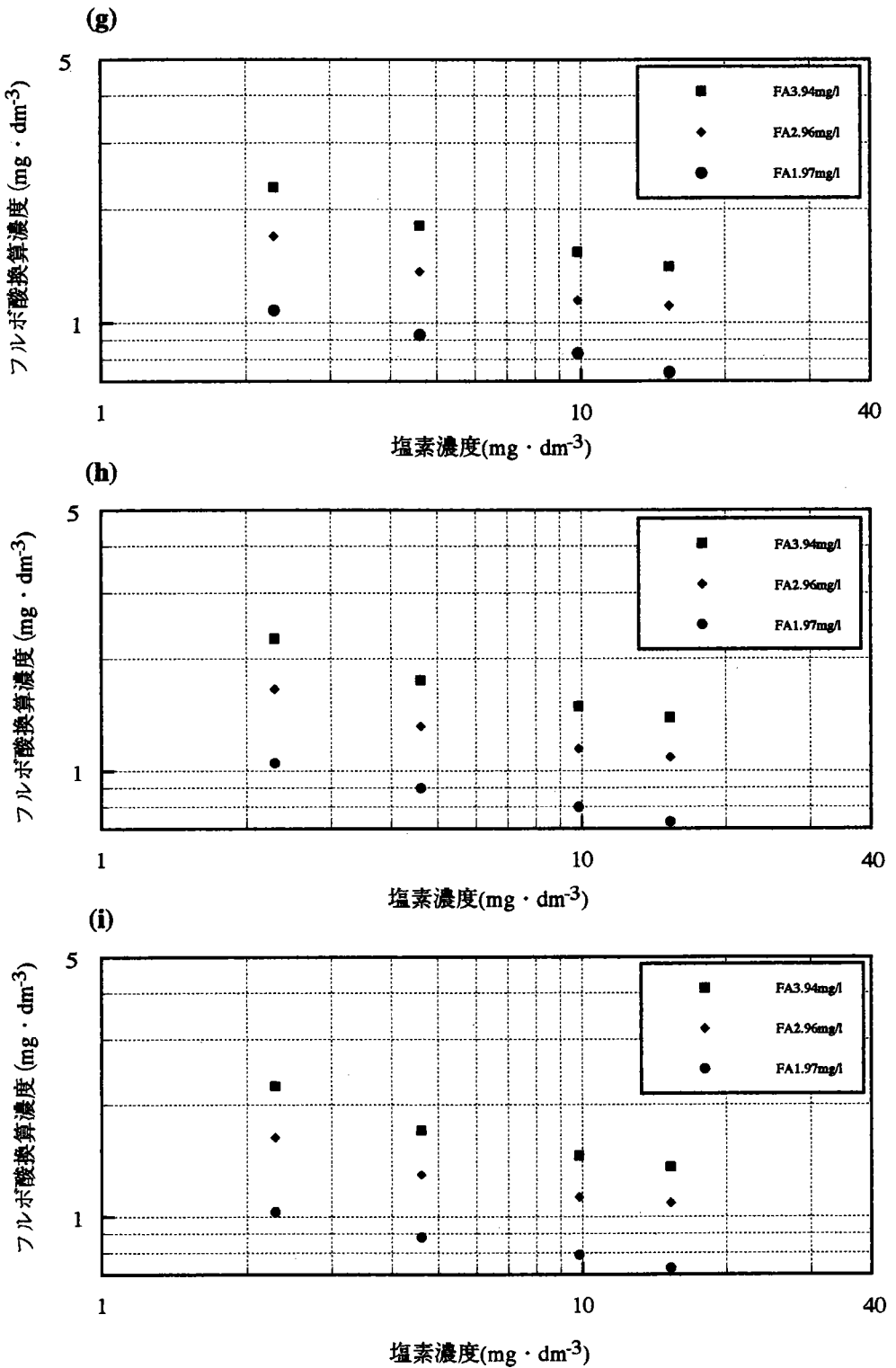


Fig.11.3 フルボ酸換算濃度と塩素濃度の両対数プロット

反応時間 (g) 60分 (h) 90分 (i) 120分

3.3.3 10°Cにおけるの塩素処理について

10°Cにおける測定結果をFig. 12～Fig. 19に示す。3.3.1に示した20°Cで処理した結果と比較すると、反応初期では10°Cの方が反応が遅いが、120分後の残留フルボ酸濃度は20°Cとほぼ同じとなった。その他の傾向は、20°Cで処理を行った時と同様であった。

3.3.2に示した同じ方法で処理を行い、速度式を導いたところ次のようになった。

$$[\text{残留フルボ酸濃度}] = 0.936 [\text{初期フルボ酸濃度}] [\text{添加塩素濃度}]^{-0.180} t^{-0.099}$$

………… 式2

式1と式2を比較すると、10°Cにおいては20°Cにおける処理に比べ塩素濃度がフルボ酸分解に与える影響は低いことが分かる。これは、〔添加塩素濃度〕の項の係数を比較すると明らかで、-0.180 (10°C)の方が-0.224 (20°C)より傾きが小さく、温度によって添加塩素濃度がフルボ酸分解に与える影響の違いが読み取れるのである。また、tの係数比較より、処理時間がフルボ酸分解に与える影響は10°Cの方が大きいことが分かる。

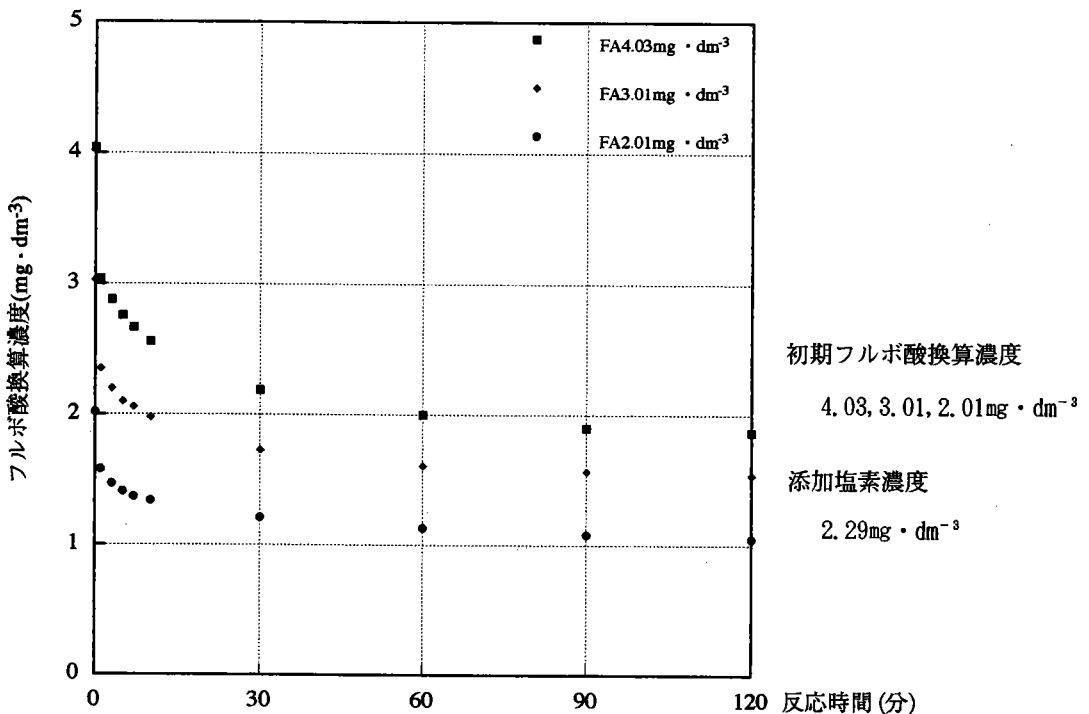


Fig.12 10°Cにおける外堀の水の塩素処理

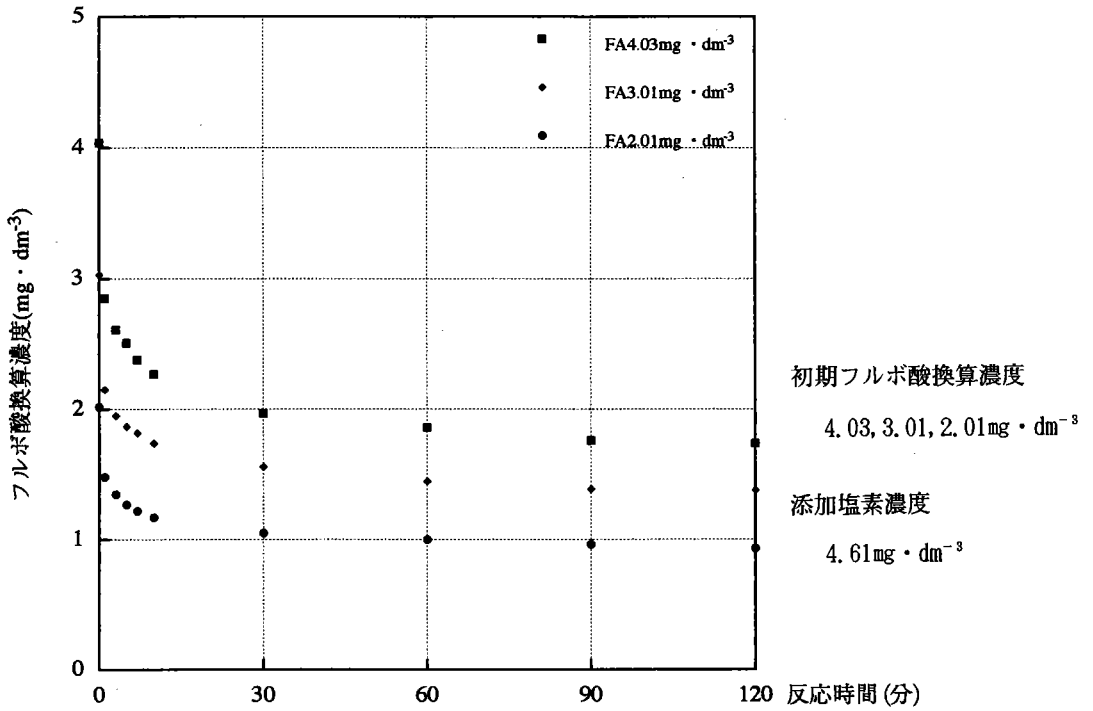


Fig.13 10°Cにおける外堀の水の塩素処理

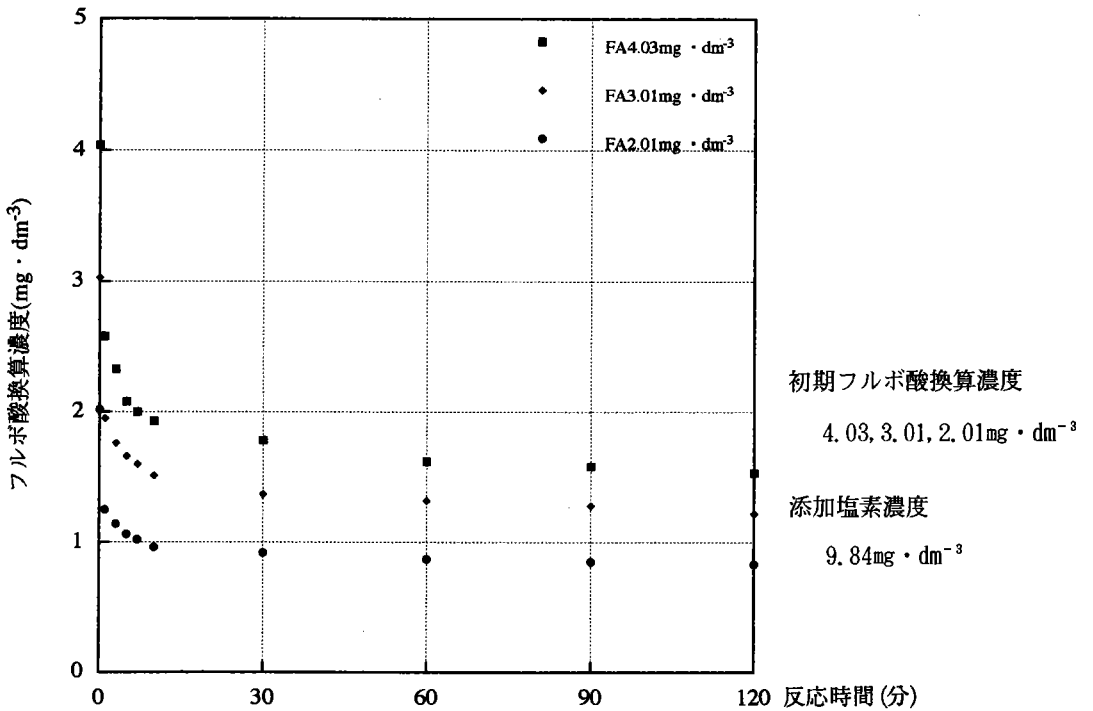


Fig.14 10°Cにおける外堀の水の塩素処理

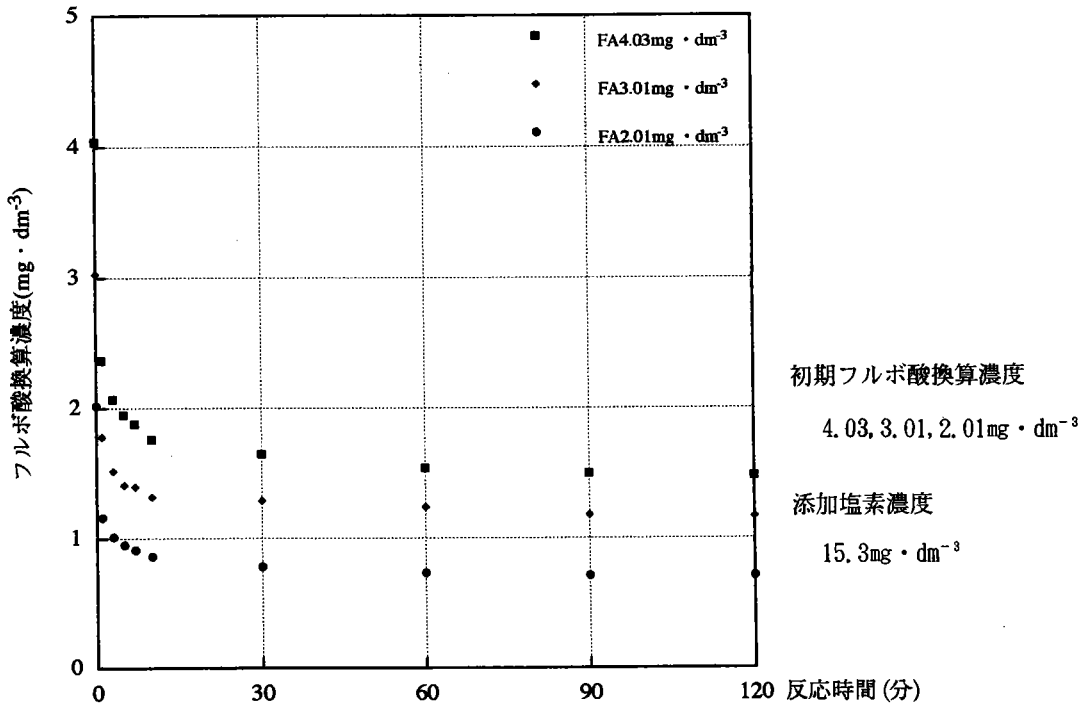


Fig.15 10°Cにおける外堀の水の塩素処理

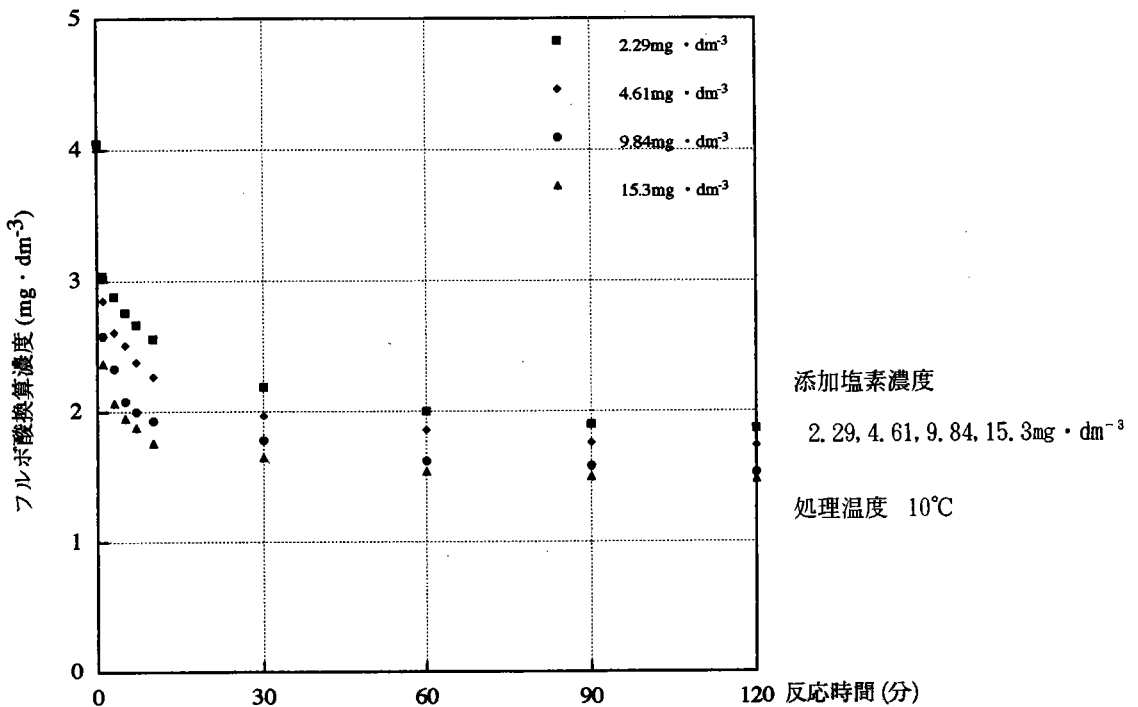


Fig.16 初期フルボ酸換算濃度 $4.03 \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の外堀の水に対する塩素処理

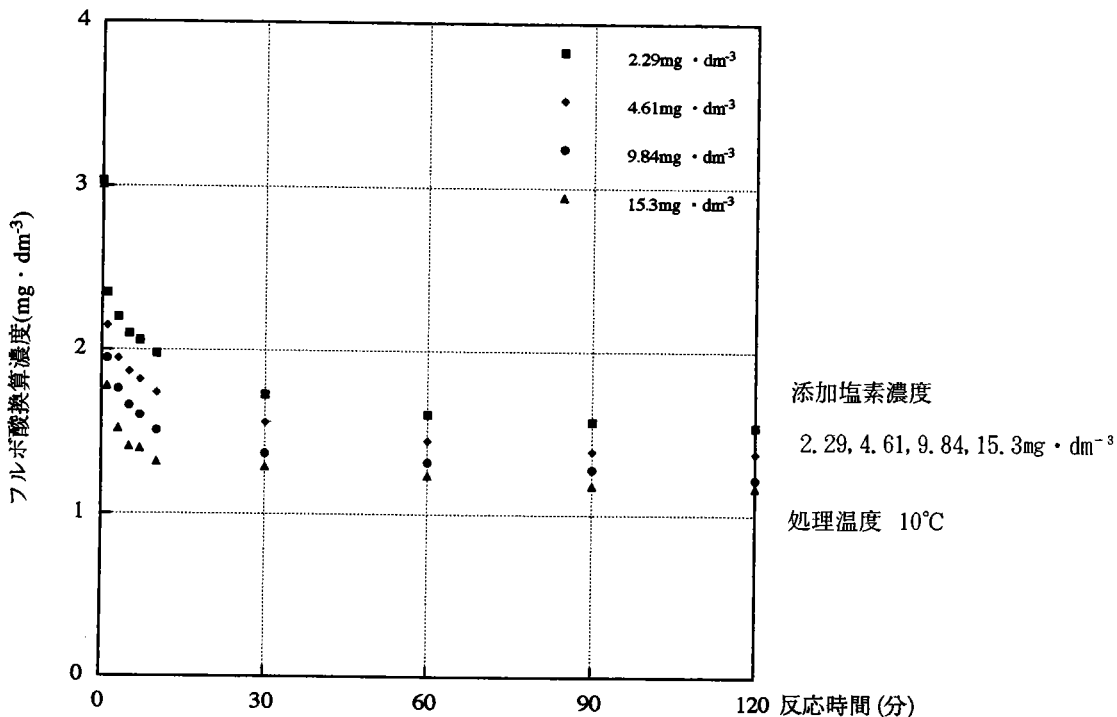


Fig.17 初期フルボ酸換算濃度 $3.01 \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の外堀の水に対する塩素処理

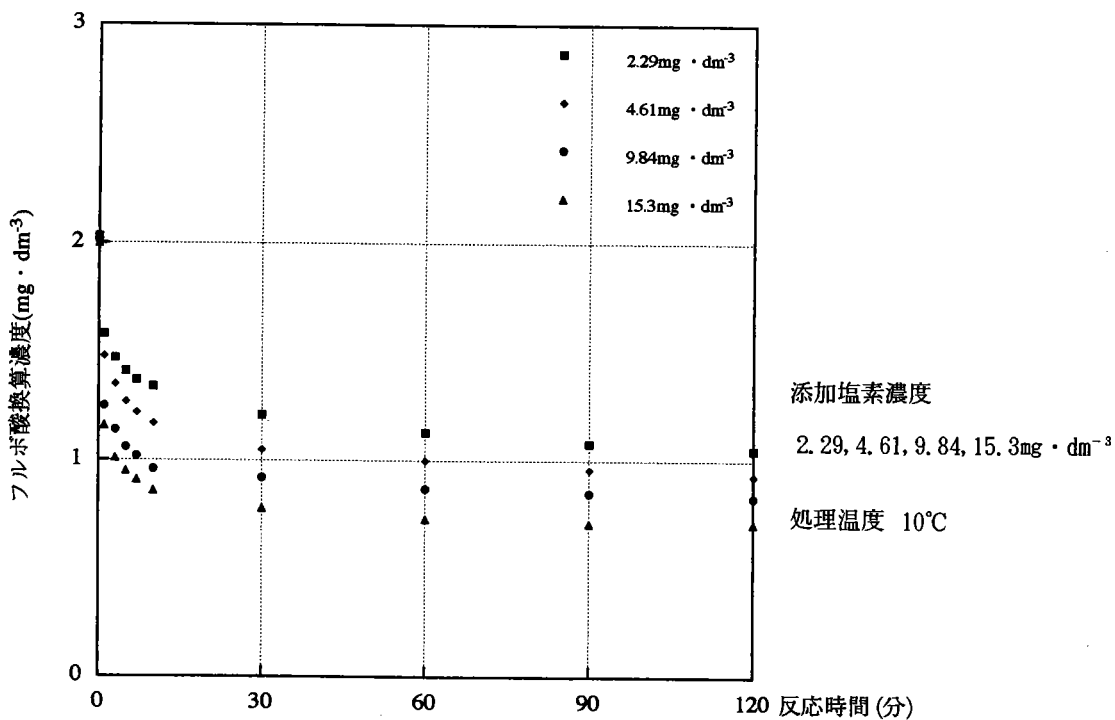


Fig.18 初期フルボ酸換算濃度 $2.01 \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の外堀の水に対する塩素処理

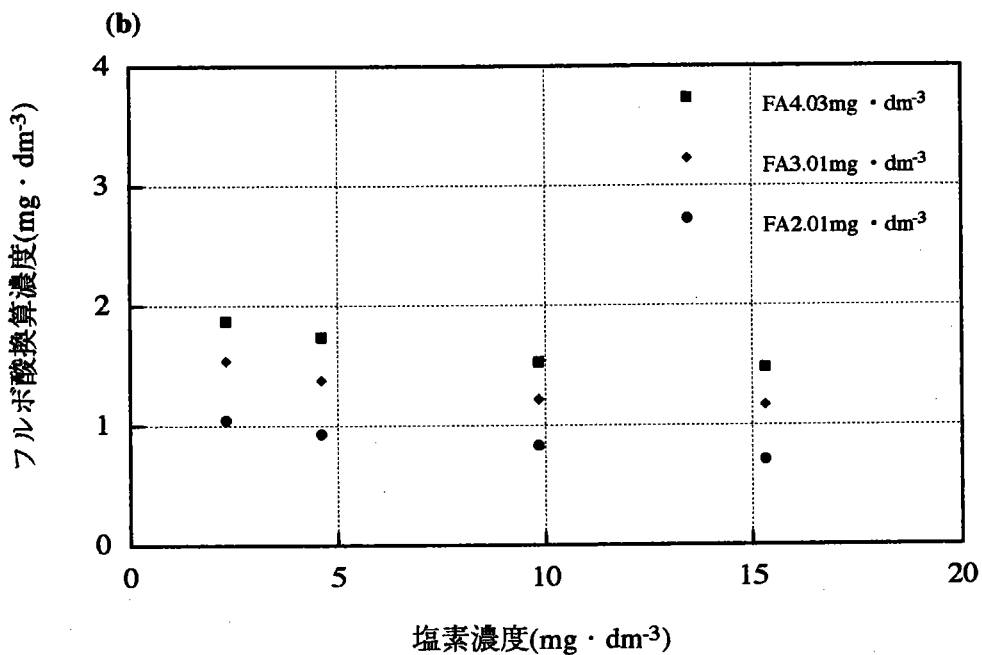
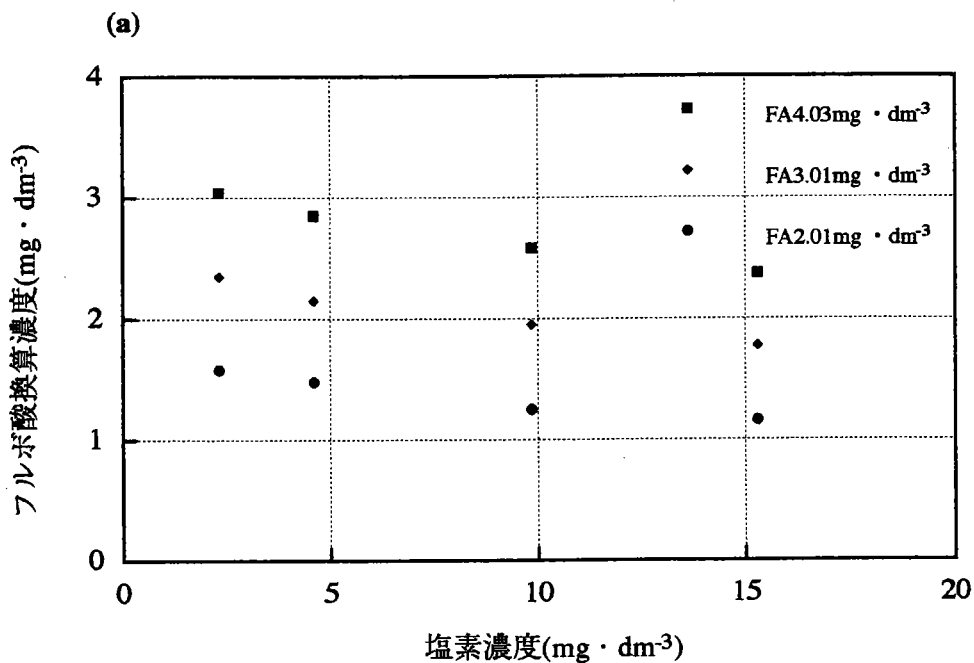


Fig.19 塩素濃度がフルボ酸分解に与える影響

添加塩素濃度 2.29, 4.61, 9.84, 15.3 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

フルボ酸換算濃度 4.03, 3.01, 2.01 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

反応時間 (a) 1分 (b) 120分

反応温度 10°C

3.3.4 クロマトグラムによる評価

20℃の塩素処理に伴うクロマトグラムの経時変化を測定した結果の一例をFig. 20に示す。ただし、各処理時間における残留塩素はチオ硫酸ナトリウムを添加することにより完全に消失させた。この結果から、外堀の水は、22.3分と23.2分に二つのピークを持つことが分かる。そして、処理時間が進行するに従って、23.2分のピークはその強度が落ち、塩素処理により低分子量側のフルボ酸がより酸化分解されていることが分かる。また、処理時間とともに、22.3分のピークは高分子側にシフトしていることが分かり、この現象は全ての結果において観察された。

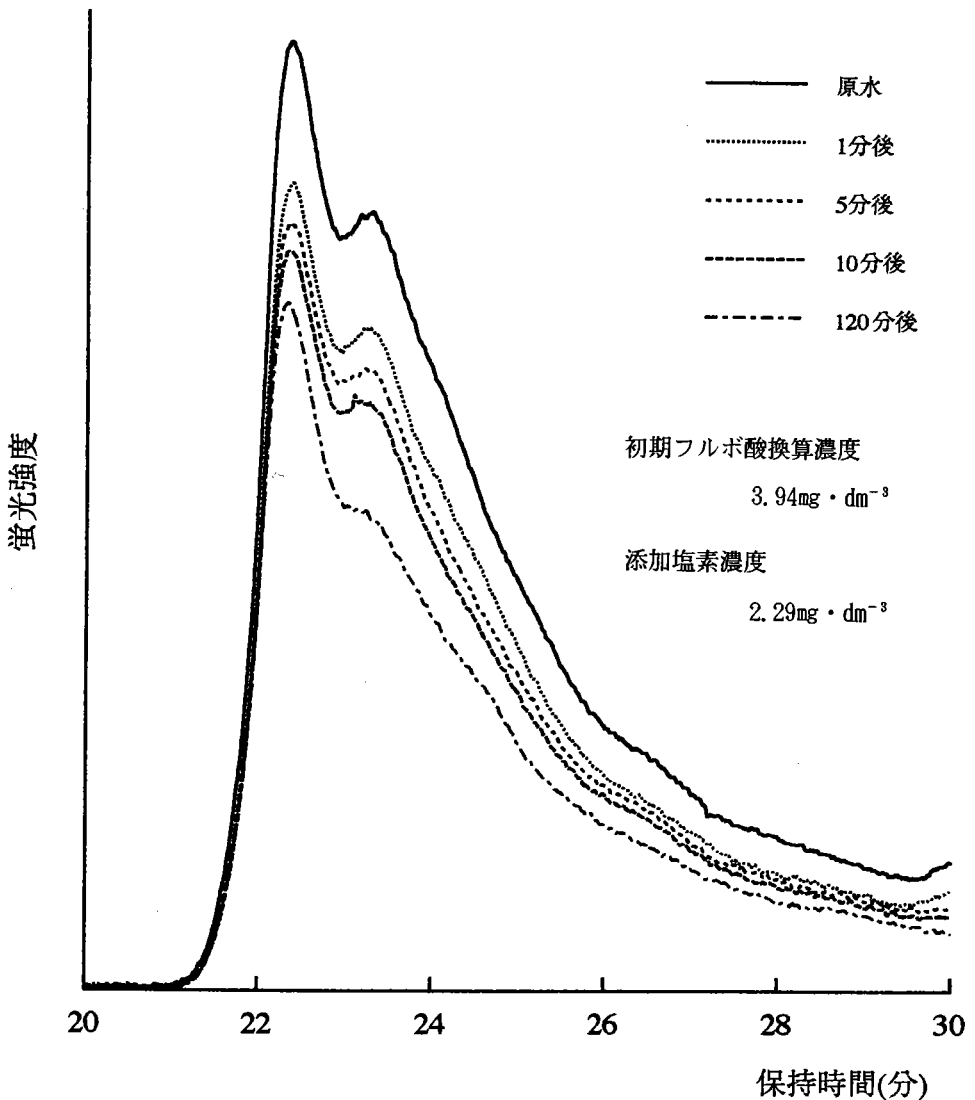


Fig.20 外堀の水の塩素処理にともなうクロマトグラムの経時変化

3.3.5 補足実験

モデル原水として外堀の水を用いたが、精製された標準Dandoフルボ酸を用いて塩素処理を行い、(Fig. 21)モデル原水との比較を行った。これより、フルボ酸を蒸留水に溶解した場合、塩素処理を施してもモデル原水(Fig. 8)ほどフルボ酸と反応しないことが分かった。この理由として、高純度に精製されたフルボ酸は塩素処理されにくいと考えられ、フルボ酸が置かれている環境によってその存在形態が異なると思われる。例えば、無機塩類や金属類などの不純物と共存しているとその形状が変化すると推測され、塩素処理に違いが生じる可能性があると考えられる。この推測を確認するために、フルボ酸を $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 塩化ナトリウム水溶液に溶解し塩素処理を行った。添加塩素濃度別に比較した結果をFig. 22.1~Fig. 22.2に示す。また、フルボ酸の塩素処理において処理時間1分と120分の値について比較すると、NaCl存在下では120分でフルボ酸濃度が大きく減少した(Fig. 23)。これらの結果より、塩が存在するとフルボ酸は塩素処理されやすくなることが分かった。この理由は様々考えられるが、塩が存在することによりフルボ酸は収縮するだけでなくその形状が崩れ反応活性点が多くなるためだと推測される。つまり、蒸留水に溶解したフルボ酸の形状は球状に近く塩素処理されにくい、塩の存在によりその形状が棒状に変化し塩素処理されやすくなると考えられるのである。今回の結果は、一例にすぎないがpH、塩濃度、塩の種類、金属類などもフルボ酸の形状変化に影響を及ぼすと思われる。以上の結果より、フルボ酸は置かれている環境によってその形状が異なることが示唆され、Senesi³⁾らによって報告されたものと同様な結果となった。

3.4 結論

フルボ酸の塩素による分解反応速度を知るため、フルボ酸のモデル化合物として外堀の水を採水し塩素処理を 10°C と 20°C で行い反応速度を求めた。ほぼ10分でいずれの場合も分解がほぼ完了し、 10°C の反応速度は 20°C に比較し反応速度が小さい事が分かった。反応時間と反応濃度の両対数プロットから次の関係式で与えられる事を明らかにした。

$$[\text{残留フルボ酸}] = a \cdot [\text{初期フルボ酸濃度}] \cdot [\text{添加塩素濃度}]^{-b} \cdot t^{-c}$$

その結果 10°C では $a = 0.924$ 、 $b = 0.224$ 、 $c = 0.075$ 、

20°C では $a = 0.936$ 、 $b = 0.180$ 、 $c = 0.10$ 、となった。

また、塩素処理後のクロマトグラムから低分子部分の分解が比較的大きいことがわかった。

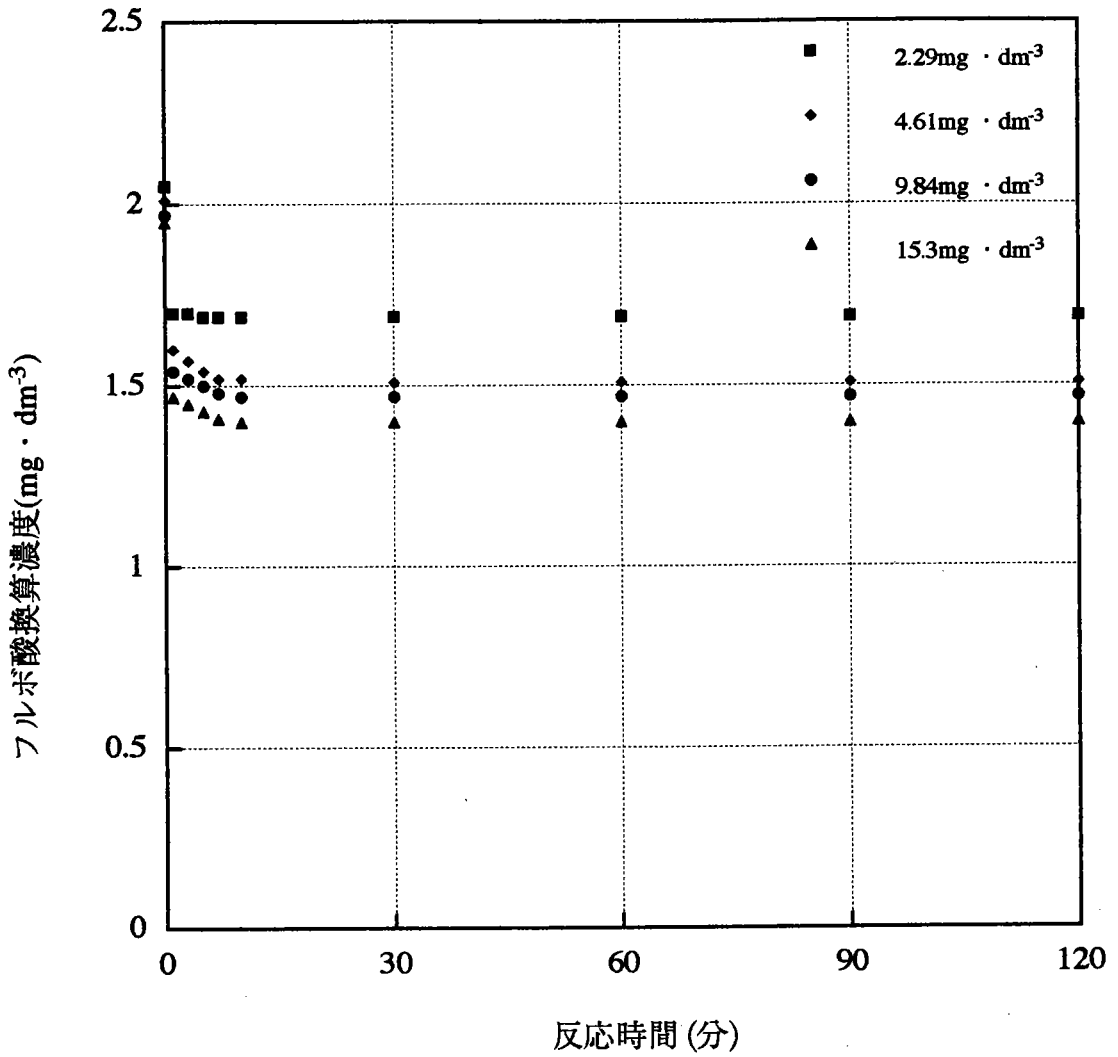


Fig.21 蒸留水に溶解したDandoフルボ酸に対する塩素処理
 添加塩素濃度 2.29, 4.61, 9.84, 15.3mg · dm⁻³

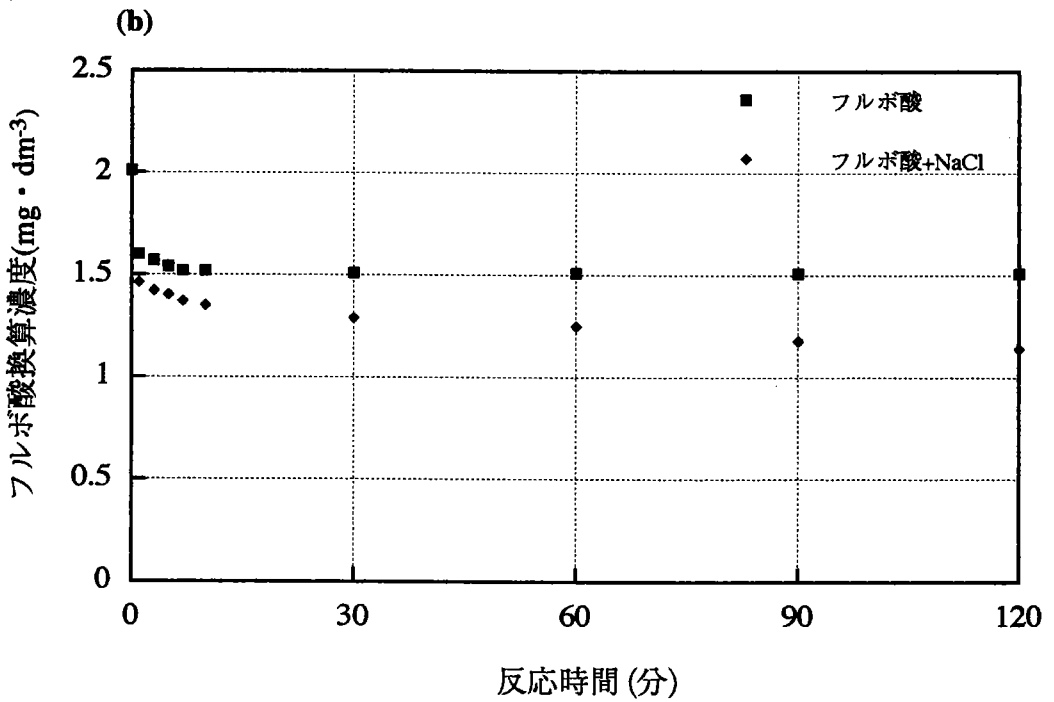
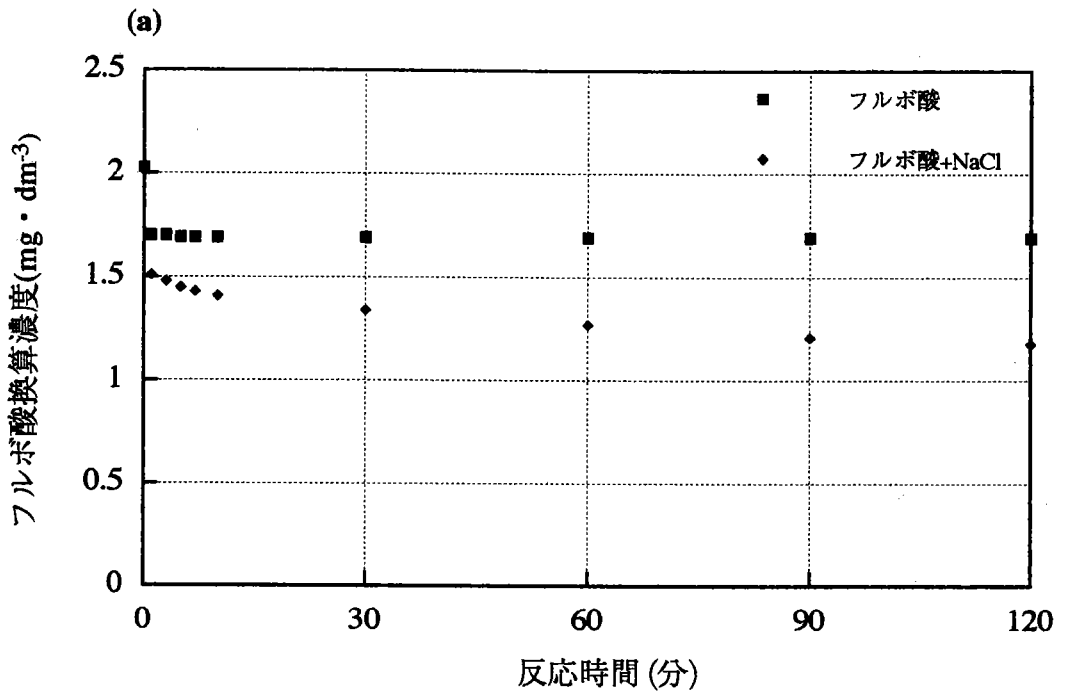


Fig.22.1 溶媒中の塩がDandoフルボ酸の塩素処理に与える影響

(a) 添加塩素濃度 2.29 mg · dm⁻³

(b) 添加塩素濃度 4.61 mg · dm⁻³

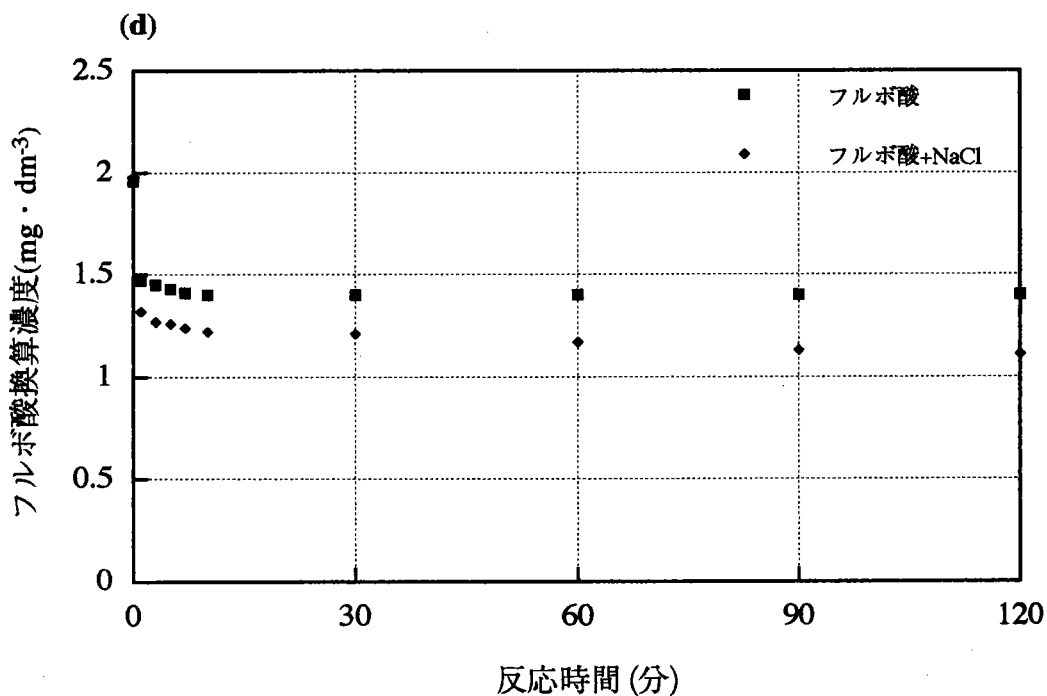
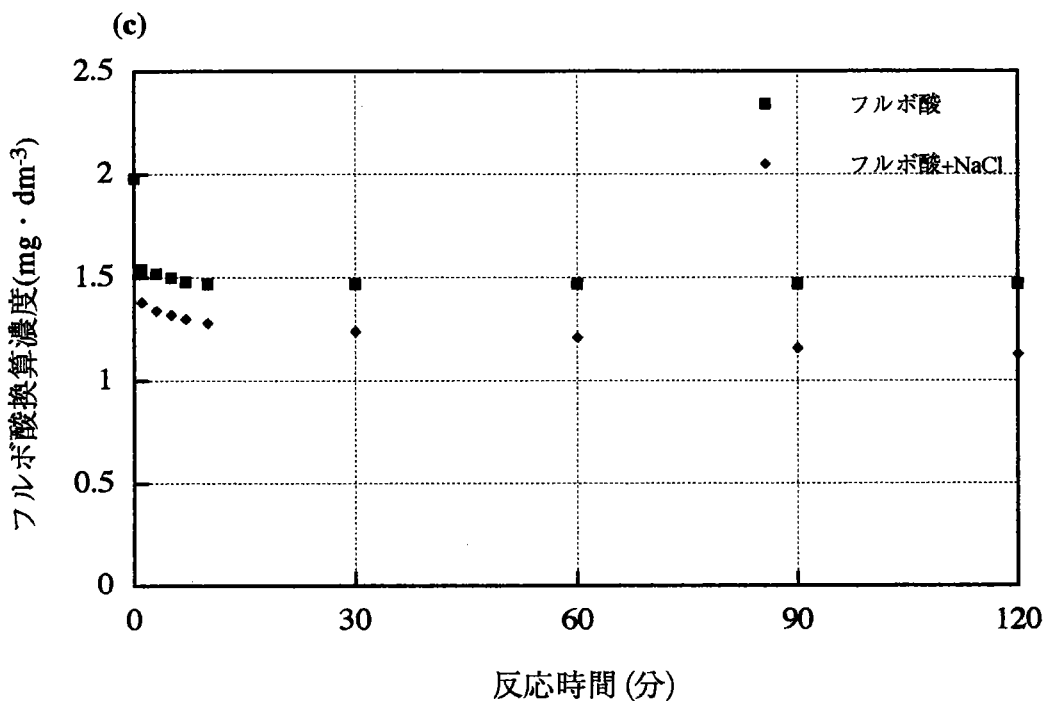


Fig.22.2 溶媒中の塩がDandoフルボ酸の塩素処理に与える影響

(c) 添加塩素濃度 $9.84 \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

(d) 添加塩素濃度 $15.3 \text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

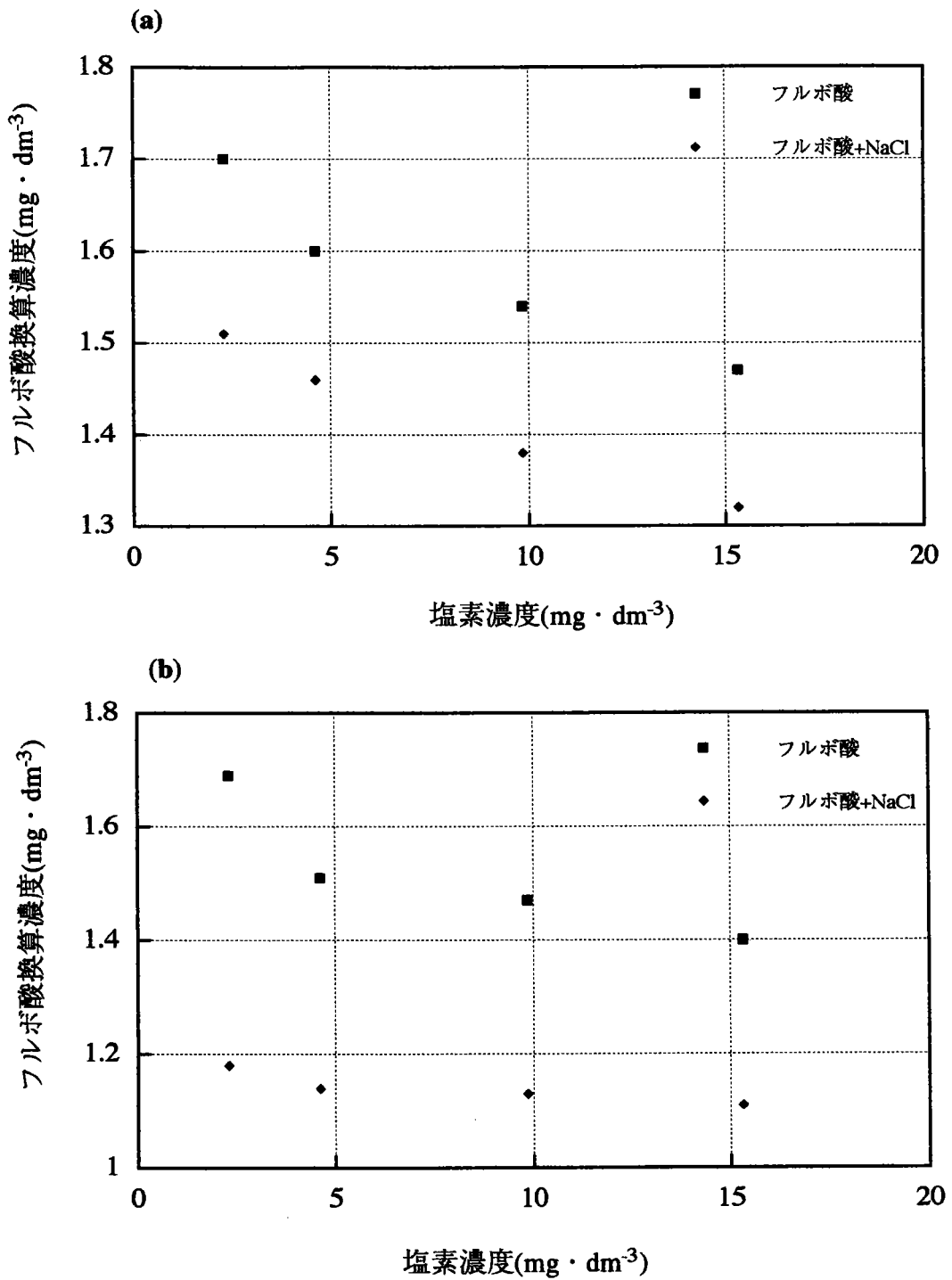


Fig.23 溶媒中の塩がDandoフルボ酸の塩素処理に与える影響

反応時間 (a) 1分

(b) 120分

【参考文献】

- 1) Reckhow, D. A., Singer, P. C., 1985, *Environmental Impact and Health Effect*, 5, 1229-1257.
- 2) Jimenez, M. C., Dominguez, A. P., Silverio, J. M., 1993, *Water. Res*, 27, 815-820.
- 3) Senesi, N., Rizzi, F. R., Dellino, P., Acquafredda, P., 1997, *Colloids and Surface*, 127, 57-68.

第 4 章

下水処理水のオゾン酸化について

4.1 緒 言

近年は、浄水処理、下水処理プロセスにおいてオゾン処理が導入されはじめている。塩素より強力な酸化作用を持つうえ、有害な有機ハロゲン化合物の生成量も極微量であるため塩素に代わる酸化剤として有効である。本研究においては、多摩川河川水を汚染している原因として汚水処理水と下水処理水の影響が大きいことが確認されたため、下水処理水に対しオゾン処理を施し、蛍光測定とHPLC測定を行い酸化促進の影響を調査した。

4.2 実験方法

1. 試料水

- 下水処理排水

2. 測定方法

- 下水処理排水は、まず浮遊成分を除去した後、 $0.45\mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過したものを分析に使用した。
- オゾン処理は、オゾン発生器を用いて行ない、オゾン濃度はヨウ化カリウム法に沿って測定した。
- オゾン処理は、サンプル 100ml に対し、オゾン化ガスを 0.5 、 1.0 、 2.0 、 3.0 、 5.0 、 10 、 20ml 注入し、10分間振とうさせることにより行った。これをオゾン濃度に換算すると、それぞれ 0.1 、 0.2 、 0.4 、 0.6 、 1.0 、 2.0 、 $4.0\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ となる。
- 処理温度は、すべて 25°C で行った。

【蛍光分光光度計】

- 測定は、日立650-40型蛍光分光光度計を使用し、石英製四面セル ($1\times 1\text{ cm}$) を用いた。
- 蛍光強度の値は、励起波長 345nm における蛍光波長 425nm の値を求めた。
- 感度調整は、硫酸キニーネを用いて行った。

【高速液体クロマトグラフィー】

- カラムは、シリカゲルを基材としたサイズ排除クロマトグラフィー用のものTSK-gel G3000SWXL (東ソー(株)製) を用いた。
- 溶離液は、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の硫酸ナトリウム水溶液を用い、流速 $0.5\text{ml}/\text{min}$ で展開した。
- サンプルは $100\mu\ell$ 注入した。

- 検出には、蛍光検出器(F S-8020 東ソー(株)製)を用い、345nmで励起し、波長425nmにおける蛍光強度を求めた。

【オゾン発生器】

- オゾン発生器は、オゾン発生装置(WOR-01株式会社東芝製)を用いた。
- 原料ガスには、100%酸素ガスを使用した。

4.3 結果と考察

4.3.1 下水処理排水のオゾン酸化

下水処理場から放流されている処理排水に対し、注入量を変えてオゾン処理を施し、蛍光測定とHPLC測定を行った。オゾンを加えると蛍光強度は急激に減少し、約10分ぐらいで減少率が低下しゆっくり低下を続ける。注入量を変化させた時の10分後の蛍光強度の変化をFig. 1に示す。注入量が3～4 mg・dm⁻³で、蛍光強度はほぼ一定となり、その値は約1となった。また、HPLC測定結果をFig. 2に示す。これから、下水処理排水中のフルボ酸はオゾン処理によって主に低分子領域のものが酸化分解されることが分かった。ただし、オゾンを通り過ぎても高分子領域のフルボ酸は酸化分解されずに残留していることが分かった。

また、下水処理排水にオゾンを注入したときの励起・蛍光スペクトルの変化をFig. 3に示す。この結果から、オゾンの注入量を増加させるにしたがって、蛍光スペクトルのピークトップが長波長側にシフトすることが分かった。これは、相対的に長波長側にピークトップを持つと言われている高分子量のフルボ酸が酸化分解されずに残留していることを示していると考えられる。以上の結果から、下水処理排水中のフルボ酸はオゾン処理によってその大部分が酸化分解され、より低分子領域のフルボ酸が酸化分解されやすい傾向があることが分かった。よって、有機物酸化促進の目的での、下水処理プロセスにおいてオゾン処理行程を導入する重要性が確認できた。

4.4 結 論

下水処理排水のオゾン酸化を行った。オゾン酸化反応はオゾン添加量に比例し酸化される量が増大する。クロマトグラムのパターンから低分子量ほど大きくオゾン酸化される。また、蛍光強度の減少率は塩素処理の場合より大きく、オゾン酸化が有効である事が明らかになった。

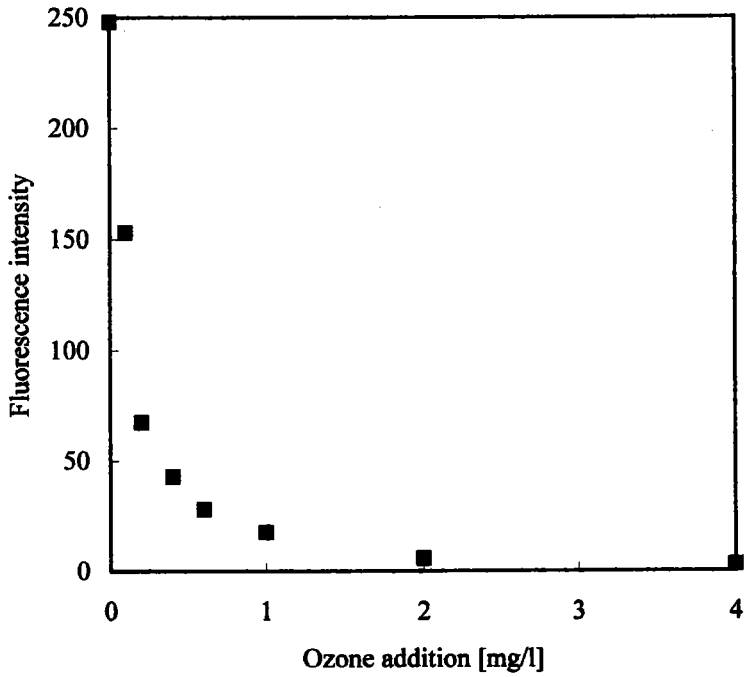


Fig.1 Change of fluorescence intensity with ozone addition of Sewage water.

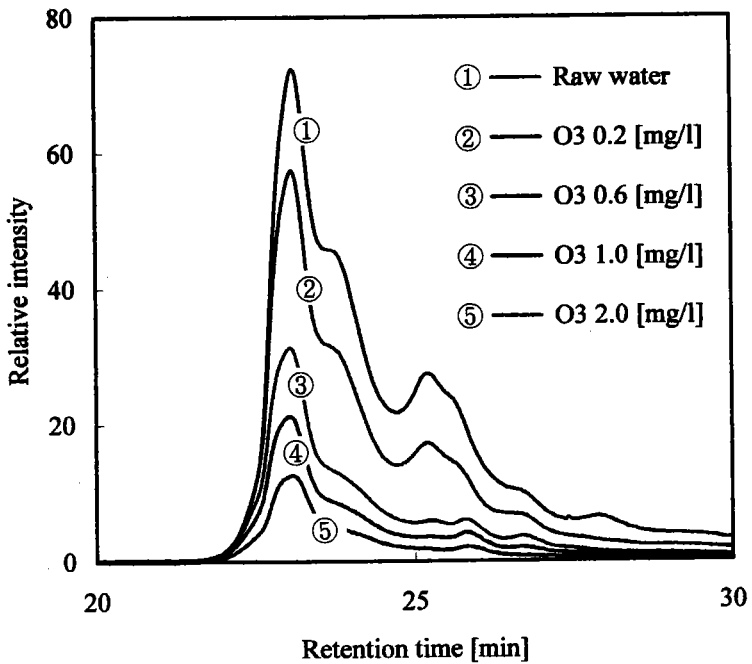
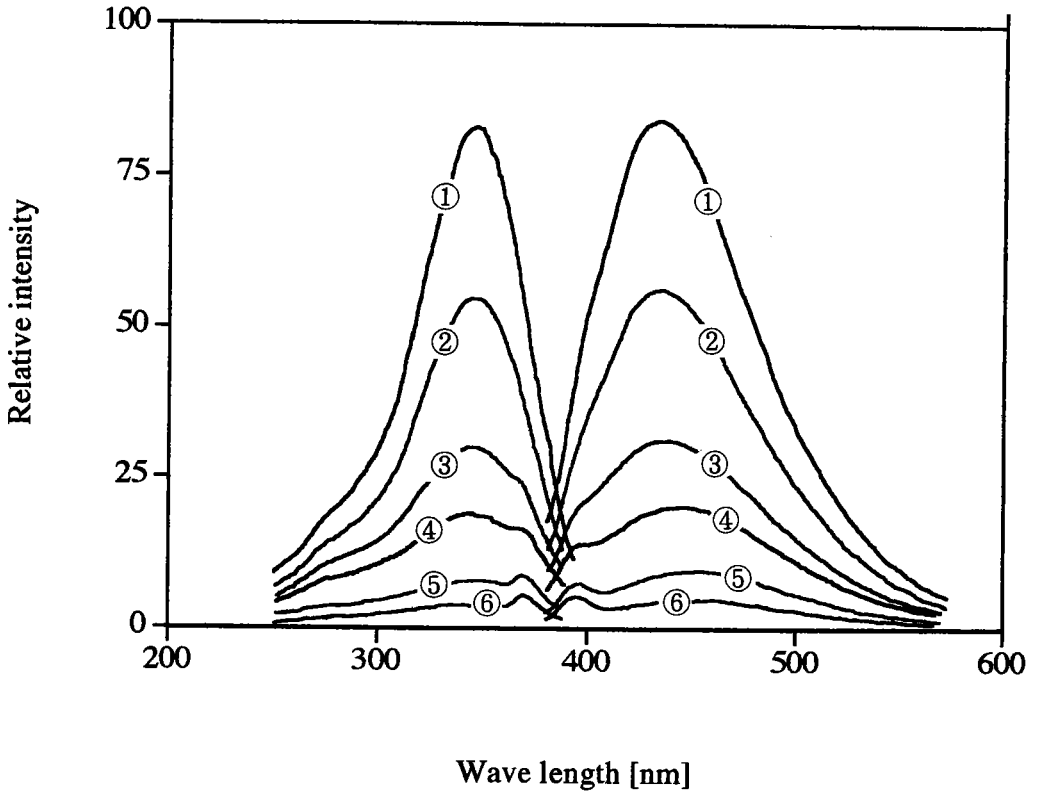


Fig.2 Chromatogram of ozonated Sewage water.



- ① ——— Raw water
- ② ——— O3 0.1 [mg/l]
- ③ ——— O3 0.2 [mg/l]
- ④ ——— O3 0.4 [mg/l]
- ⑤ ——— O3 1.0 [mg/l]
- ⑥ ——— O3 2.0 [mg/l]

Fig.3 Excitation and emission spectra of the ozonated sewage water.

第 5 章

総 括

5.1 まとめ

本研究の主な成果としては、蛍光分光法によるフミン質フルボ酸の定性・定量を行なう技術を確立したこと、および、その蛍光を検出器にもつHPLC測定によりフルボ酸の分子量分布パターンを知ることができるようになったことである。これらの手法を組み合わせることで、多摩川河川水中に含まれるフルボ酸の分析が可能となり、その成果として多摩川河川水中の汚染源をつきとめることができた（第一・二章）。また、応用として行ったフルボ酸の塩素処理における反応速度論の研究により、フルボ酸と塩素との反応速度式を求めることにも成功した（第三章）。この式を用いることにより、初期フルボ酸濃度と添加塩素濃度から、残留フルボ酸濃度を知ることが可能となり、実際の水処理場への応用も期待できると思われる。これに関連し、多摩川の汚染源と考えられる下水処理場からの処理排水のオゾン処理も行った（第四章）。この結果より、下水処理排水中のフルボ酸はオゾン処理によってその大部分が酸化分解され、より低分子領域のフルボ酸が酸化分解されやすい傾向があることが分かり、下水処理プロセスにおけるオゾン処理の重要性が確認できた。

5.2 今後の問題

これまでは、新物質を開発・製造し、生活の向上に貢献していると考えて、ひたすらに科学は利便をもたらすものであるとされてきた。しかし、これらの物のある物はじわりじわりと急性毒でないが長い年月をかけて、これまで予測しなかった思いがけない生物の存亡に関わる影響があるという警鐘が鳴らされている。1993年の水質汚濁防止法や1996年の大気汚染防止法の改定がなされ、清浄な水や空気の確保への努力がなされている。しかし、現在ケミカルアブストラクトに登録されている物資の数が1300万種、工業製品は10万種ぐらいと予想されている。これらの中には最近これまでに予測できなかった“環境ホルモン”類似であるとして早急にその対策を要求される類のものもある。これの膨大な製品は人体への安全性の証明が全てなれていないだけでなく、一度製品化されたらどのような過程を経て、どこに消えているのか皆目見当がつかず、その実態は把握されていないのが現状である。ある物は川を経て海へ、ある物は大気中に浮遊しやがて土に戻り、水に洗い流されて川へ、ある物は土に埋められたりといった経緯を辿っている。これらの化合物は紫外線や温度・湿度等の条件により、最終的には分解生成物となる。これらの物はある場所に大量にまとまって存在しているのではなく、微量に広く分布しているのが現状である。この微量の有機物を選別し、どのような構造物となってい

るかを同定し、その存在形態を明らかにすることは重要なことである。多摩川河川水中にもこれまで考えられていた植物・動物由来の腐食・生物分解物等に加えて農薬や工業製品・金属等が混入している事は明らかである。分析方法には状態をそのまま検出する方法から、複雑な操作をへて始めて検出できる方法まで多くの方法がある。これらの方法論はいずれもミニマム検出感度という壁が存在する。日本の諺にあるように“水に流す”という事は一見事を解決したかに思える。水に流すという事では農薬や洗剤をはじめ汚水・下水処理場から日夜放出されている。ある時は川の生物が、やがては海の生物がこれら製品の持つ毒性に犯されている事は明らかであり、食物連鎖をとうして生物の生存に跳ね返っている事態が明らかとなった。多摩川でも鯉などに環境ホルモンによると思われる異状事態が起こっているらしいという報告もある。川に流す時は完全性を検討してから流すという努力をこれまで以上にそれもワイドな視点立って検討しなければならない事を今回の結果は示している。多摩川に流れ込む多くの有機物はその微量さと多様さで一つ一つを明らかにする事は、現時点では非常に困難であると思われる。しかし、我々が意図した蛍光法が水に含まれる微量有機化合物の存在量を明らかにする方法としては簡便で精度よくかつ短時間で使用できる事が明らかとなったので、この方法をさらに発展させ有効に応用出来るように工夫したいと考えている。

5.3 論文発表予定

蛍光法を用いた多摩川河川水中の微量溶存有機物質の分布
石井、手塚、海賀、大木著（投稿準備中）

5.4 口頭発表

大木、矢島、石井、海賀、多摩川河川水中の微量溶存有機物質について、第32回日本水環境学会年会講演集、15（1998）。

5.5 謝 辞

1996・1997年度にわたって研究助成をしてくださった下さった財団法人とうきゅう環境浄化財団の方々と関係者の皆様に心から研究者代表者として感謝申し上げます。

また、今回の実験でサンプリングをはじめ多くの努力をして下さった(株)東芝・中野荘一郎氏、東京理科大学・矢島博文助教授・角田勝則助手及び石井研究室の方々、特にこのテーマに参加して下さった大学院生の大木正啓君、田中弘充君そして卒研究生の浅見美奈子君と吉田茂樹君に感謝申し上げます。

「た ま がわ ぜん い ま多摩川全域よう ぞん ゆう き か ごう ぶ つにおける溶存有機化合物の
けい こう ぶん せ き こう ぞう へん か かん けん ぎ ゆ う蛍光分析と構造変化に関する研究」

(学術研究VOL.27 研究助成・A類 No.192)

著 者 い し じ ぞ ひろ石井 慈 浩
発行日 1999年3月31日
発 行 財団法人 とうきゅう環境浄化財団
〒150-0002 渋谷区渋谷1-16-14
(渋谷地下鉄ビル内)
TEL (03)3400-9142
FAX (03)3400-9141
