

促進酸化法によるフミン・フルボ酸の 無機化特性

柴田 信勝¹・茂庭 竹生²

¹学生会員 工修 東海大学博士課程後期 工学研究科土木工学専攻 (〒259-1292平塚市北金目1117)

²正会員 工博 東海大学教授 工学部土木工学科 (〒259-1292平塚市北金目1117)

腐葉土、沈砂池沈泥、河川底泥より抽出したフミン・フルボ酸について、オゾン処理を軸にした各種の促進酸化法(AOP)で処理を行ったところ、抽出源はヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)による無機化に関して大きな要素ではなかった。また、フミン・フルボ酸やリグニン、p-ヒドロキシ安息香酸などのベンゼン環を有する物質が $\cdot\text{OH}$ によって酸化処理された時に生じる物質は、ジカルボン酸類と似た特性を示すことが測定された。これにより、フミン・フルボ酸の無機化には $\cdot\text{OH}$ によるベンゼン環あるいはそのオゾン酸化生成物の酸化が大きく関わっていることが示唆された。

Key Words : humic and fulvic acids, ozone, advanced oxidation process, hydroxyl radical, molecular weight distribution, UV absorption spectrum, benzene nucleus

1.はじめに

現在、浄水工程の塩素処理で、塩素と溶存有機物が反応して発癌性が指摘されるトリハロメタン等の有機塩素化合物が生成することが、問題点として挙げられている。水道水の安全性を確保する上で塩素処理を行う以上、トリハロメタンの生成を抑制するためには、溶存有機物濃度を極力、低減化することが重要である。水道原水である河川水や湖沼水に含まれる有機物の大半はフミン質であり¹⁾、これは従来の濁度除去を目的とした浄水処理では、ほとんど除去できない。そのため、フミン質の分解・除去の観点からオゾンの強い酸化力が注目されているが、オゾン処理のみではフミン質の生物分解性の向上などの改質を行うことができて、無機化はある程度までしか進行しないことが知られている^{2,3)}。また、フミン質のオゾン処理副生成物には、変異原性を示すグリオキサールやメチルグリオキサールが含まれていることも検討課題として指摘されている⁴⁾。

そのため、オゾン(O_3)、紫外線(UV)、過酸化水素(H_2O_2)、二酸化チタン(TiO_2)を組み合わせた促進酸化法(AOP: Advanced Oxidation Process)を用いて、オゾンよりもさらに酸化力の強いヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)を効率的に生成して、フミン質などの溶存有機物を無機物にまで分解

しようと研究が行われている。その結果、試葉フミン酸については、オゾン単独よりも無機化が促進されることが確かめられている^{5,6)}。しかし、フミン質、特にフミン・フルボ酸は、その抽出起源によって性質が大きく異なることが指摘されているが、実際の水道原水中に存在するであろうフミン・フルボ酸についての研究報告は少ない。

そこで、本研究では、浄水処理の原水中に存在するフミン質に近いと思われる浄水場沈砂池沈泥、水源河川底泥、腐葉土の3種類の抽出源からフミン・フルボ酸を抽出し、それらについて、オゾン処理を軸とした促進酸化法を有機物の無機化の観点から実施し、フミン質の違いによる無機化への影響、または各種の促進酸化法の違いによる無機化への影響を検討した。また、フミン・フルボ酸が無機化される場合、その特性の変化を活性炭吸着性および生物分解性に基づいた溶存有機物の分画と、分子量分布・紫外外部吸収スペクトルによって確認することも試みた。

2.実験方法

(1)フミン・フルボ酸および試葉

フミン・フルボ酸は、それぞれ市販の腐葉土、神

表-1 前処理によるDOCの変化および凝集剤注入率

	初期 DOC (mg/L)	前処理後DOC (mg/L)	凝集剤注入率 (mg Al ₂ (SO ₄) ₃ /L)
LHA	20.0	4.0	55.0
LFA	10.0	5.8	35.0
SHA	20.0	4.1	60.0
SFA	10.0	6.3	35.0
THA	20.0	3.9	75.0
TFA	10.0	7.8	30.0

奈川県寒川浄水場の沈砂池沈泥、ならびに多摩川の調布取水堰付近の底泥を抽出源として、0.1Nの水酸化ナトリウムによって抽出した。また、フミン酸はpH1.5で不溶のもの、フルボ酸はpH1.5で可溶なものと定義した。

また、これよりのち各フミン・フルボ酸の名称を以下のように略記する。

腐葉土	フミン酸	: LHA
	フルボ酸	: LFA
寒川浄水場沈砂池沈泥	フミン酸	: SHA
	フルボ酸	: SFA
多摩川底泥	フミン酸	: THA
	フルボ酸	: TFA

フミン・フルボ酸の比較対照用として用いたp-ヒドロキシ安息香酸は東京化成工業、リグニン は東京化成工業のそれぞれ特級試薬を使用した。標準試料としての酢酸ナトリウム、ギ酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、フマル酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウムは和光純薬工業の特級試薬、マレイン酸ナトリウム、コハク酸は和光純薬工業の1級試薬を使用した。

(2) 供試水の調製および前処理

各フミン・フルボ酸とも、大学に給水される水道水をイオン交換樹脂と活性炭を通した純水中に添加して、硫酸アルミニウムによって凝集沈澱させ、その上澄水をNo.5Cのろ紙でろ過し、溶存態のフミン・フルボ酸のみを供試水として用いた。ここで、各供試水の前処理（凝集沈澱+ろ過）される前の初期DOCと、処理された前処理後DOC、および硫酸アルミニウム注入率を表-1に示す。凝集剤の注入率はジャーテストにより前処理後のDOCが最少となるところで決定した。また、供試水は実験を行う

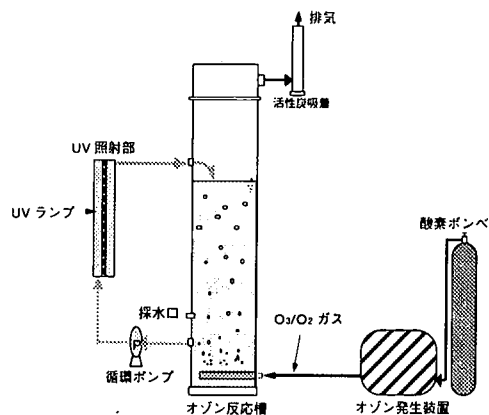


図-1 実験装置概略図

前に、DOCとして約4.0mg/Lに調整し、実験開始直前にpHコントロールのためにリン酸緩衝液((KH₂PO₄ 14.3g+K₂HPO₄ 68.8g)/L:500mM)を0.5mMとなるように添加した。なお、各供試水の初期pHは以下のようになった。

LFA: pH6.0	LFA: pH6.3
SHA: pH6.3	SFA: pH6.7
THA: pH6.4	TFA: pH6.7

(3) 実験装置

本研究に使用した実験装置の概要を図-1に示す。オゾンは純酸素ガスを原料として、オゾン発生装置（富士電機製：POX-10）により発生させ、オゾン反応槽底部のディフューザから注入した。紫外線照射には、低圧真空紫外線ランプ（日本フォトサイエンス製：AY-11，出力16w，主波長185nm，254nm）を使用し、真空紫外線と近紫外線を照射した。また、供試水をオゾン反応槽と紫外線照射部の間で循環ポンプにより循環した。紫外線照射部は、円柱形で中心に石英管を通し、その内部に紫外線ランプを挿入し、供試水に紫外線を照射した。照射部の内径は8cm，石英管外径は3cmで光路長は2.5cmであり、容量は約1.75Lである。

今回の実験は、オゾン反応槽容量；15L，注入オゾン化酸素風量；4.0L/min，注入オゾン濃度；約4.2g/Nm³，水温；15～20℃，処理時間；30分，供試水の循環流量；4.5L/minの条件下で実施した。この条件下で、リン酸緩衝液のみを添加した純水中で溶存オゾン濃度を測定すると、最大で約2.0mg/Lの溶存オゾン濃度を示す。

(4) 促進酸化法

本研究で実施したAOPは、比較対照として行った

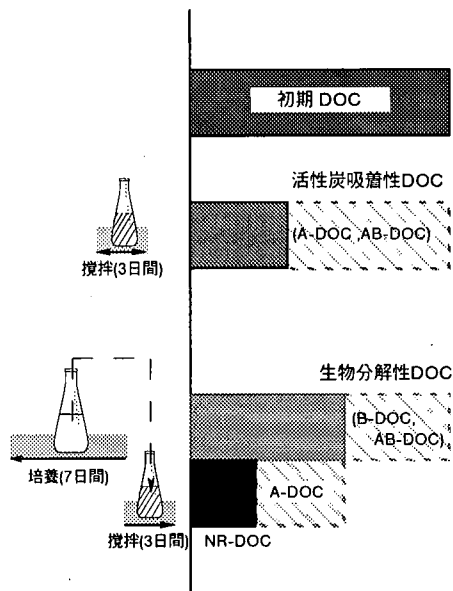


図-2 分画法の概念図

オゾン処理のみ (O₃のみと略記), オゾン+紫外線照射併用処理 (O₃/UVと略記), オゾン+過酸化水素併用処理 (O₃/H₂O₂と略記), オゾン+紫外線照射+過酸化水素併用処理 (O₃/UV/H₂O₂と略記) の4種類である。

過酸化水素 (和光純薬工業特級試薬) は、実験開始直前に約20mg・H₂O₂/Lの濃度となるように添加した。

(5) 分析方法

a) 分析項目

サンプリングした試料について、溶存オゾン濃度、DOC、pH、分子量分布・紫外外部吸収スペクトル (波長195~280nm) を測定した。

溶存オゾン濃度については、中室らの手法⁹⁾に基づき、ACVK法により測定した。DOCは全有機炭素分析計 (島津製作所: TOC-5000)、pHはガラス電極pHメータ (東亜電波工業: HM-30S) を用いて測定した。色度は公定法に従って求めた。

b) 活性炭吸着性および生物分解性に基づく溶存有機炭素組成の分画方法

DOC組成の分画については、西嶋らの方法⁹⁾に基づいて、DOCを活性炭吸着性と生物分解性の観点から、吸着性のみを有するA-DOC、吸着性も生物分解性ももつAB-DOC、生物分解性のみを有するB-DOC、そして、吸着性も生物分解性も示さないNR-DOCの4種類に分画した。

まず、試料100mLに対し1gの粉末活性炭 (CALGON社: TYPE ADP) を添加し、3日間攪

拌して吸着したDOCを、吸着性DOC (A-DOC+AB-DOC) とした。これとは別に、同じ試料200mLに河川水 (神奈川県金目川) を2mLを植種し、20℃で1週間培養して微生物により分解されたDOCを生物分解性DOC (B-DOC+AB-DOC) とした。引き続き、生物分解後の試料水 (A-DOC, NR-DOC含む) に粉末活性炭を添加し、同様に3日間攪拌して吸着されたDOCをA-DOCとした。以上の測定結果から、A-DOC, AB-DOC, B-DOC, NR-DOCを求めた。また、生物分解作用を受けて吸着性を失った画分をDA-DOCとした。これら分画法の概念図を図-2に示す。

C) 分子量分布・紫外外部吸収スペクトルの測定

分子量分布は、サイズ排除クロマトグラフィ (SECと略記) を用いて測定した。この水系SECでは、試料と固定相との相互作用 (イオン排除、親水・疎水性効果) をなくすことは困難で、純粋なサイズ排除効果のみによる試料の分離ができない場合が多い。特に、フミン・フルボ酸のような陰イオン性高分子は、固定相との静電的反発によるイオン排除効果により、試料が早く溶出され、見かけ上かなり大きな分子量となる⁹⁾。また、陰イオン性高分子は、電解質を含まない溶液中では肥大化してしまい、これも見かけ上分子量を大きくする。そこで、陰イオン性高分子の測定では、移動相に電解質を加え、イオン排除効果を制御している。フミン・フルボ酸の測定でも電解質を添加した移動相での測定例が多い。よって、今回は電解質をリン酸塩とした移動相で測定した。通常、SECでは分子量を求めるため較正曲線を作成する。その作成のため、固定相との相互作用が無い非イオン性高分子のプルランなどが用いられる。このプルランの較正曲線は、サイズ排除効果の分離のみによるものであると考えられるが、上述したように、フミン・フルボ酸のような陰イオン性高分子では、この較正曲線を適用すると、イオン排除効果によりかなり大きな分子量となる。そこで、較正曲線をフミン・フルボ酸と同様な陰イオン性高分子でありイオン排除効果を示す、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSSと略記) とし、分子量のずれを最小限に抑えるようにした。しかし、NaPSSとフミン・フルボ酸の固定相との相互作用は全く同じものではなく、その上、AOPによって処理され生成された物質についての相互作用は予測が困難であるので、NaPSSによる分子量が必ずしも適正な分子量を示すものではない。よって、今回示した分子量分布は、NaPSSと同程度の相互作用を持つ陰イオン性高分子の分子量を示したものである。

本研究で行ったSECの分析条件を以下に示す。

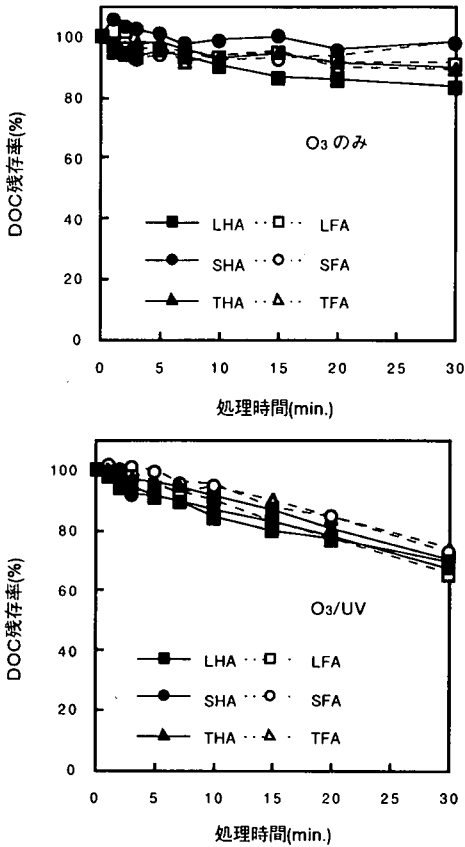


図-3 O₃のみとO₃/UVにおける各フミン・フルボ酸のDOC残存率の変化

装置：島津製作所 LC-9A
 カラム：昭和電工 Shodex Asahipak GF-310HQ
 (ガードカラム GF-1G 7B)
 溶離液：0.01M リン酸緩衝液
 (KH₂PO₄+K₂HPO₄ pH7.3)
 検出器：紫外外部吸収検出器
 (島津製作所 SPD-10AVi)

流量：0.6mL/min
 カラム温度：35℃
 注入量：100 μL

検出については紫外外部吸収を用いたが、本研究では波長を195~280nmの範囲で5nm間隔で測定し、分子量分布と紫外外部吸収スペクトルが対応できるようにした。また、供試水中のフミン・フルボ酸はリン酸緩衝液を添加すると徐々に会合が生じ、見かけ上かなり大きな分子量となってしまうので¹⁰⁾、SECで測定する場合はリン酸緩衝液を供試水に添加しなかった。

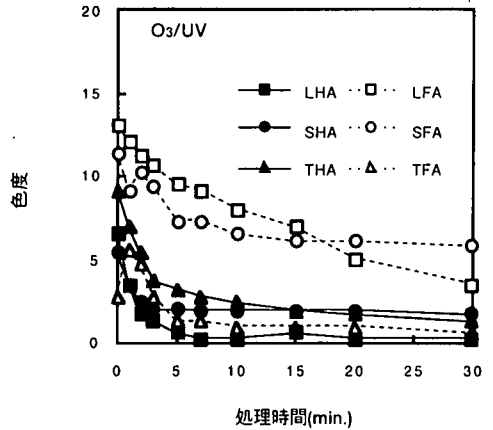


図-4 O₃/UVにおける各フミン・フルボ酸の色度の経時変化

3. 実験結果および考察

(1) 異抽出源のフミン・フルボ酸のO₃のみ、O₃/UVによる酸化処理

a) DOCの経時変化

図-3に3種類の抽出源のフミン・フルボ酸をO₃のみと、O₃/UVで処理した時のDOC残存率の変化を示す。O₃のみの場合はDOC残存率はほとんど変化しないことがわかる。これに対し、O₃/UVの場合はDOC残存率が処理時間に対し、ほぼ直線的に減少している。また、O₃のみ、O₃/UVとも抽出源に関係なく同じ傾向を示している。これは、有機物の抽出源や分子量に関係なく、オゾンへの紫外線照射に生成されたヒドロキシラジカル(・OH)が、DOCの低減、つまり有機物の無機化に大きく関与していると結論づけることができる。

また、今回はフミン・フルボ酸の初期濃度をDOCで調整したため、各供試水とも初期色度が異なる。特に、O₃/UVにおいては、色度の差によりUVの透過率に差ができ、DOCの挙動に大きな影響を及ぼすものと考えられる。図-4にO₃/UVの場合の色度の変化を示す。LFA、SFAとも他のフミン・フルボ酸と比較し、5分以降の色度が高い値で残したが、DOCの無機化は進行しており、30分のDOC残存率を比較してもは他と顕著な差が認められなかった。その結果から、今回の実験ではUVの透過は十分であり、色度はDOC分解に影響を与える程ではなかったと考えられる。

b) 溶存有機性炭素 (DOC) の組成変化

図-5にO₃のみとO₃/UVで30分間処理した後の活

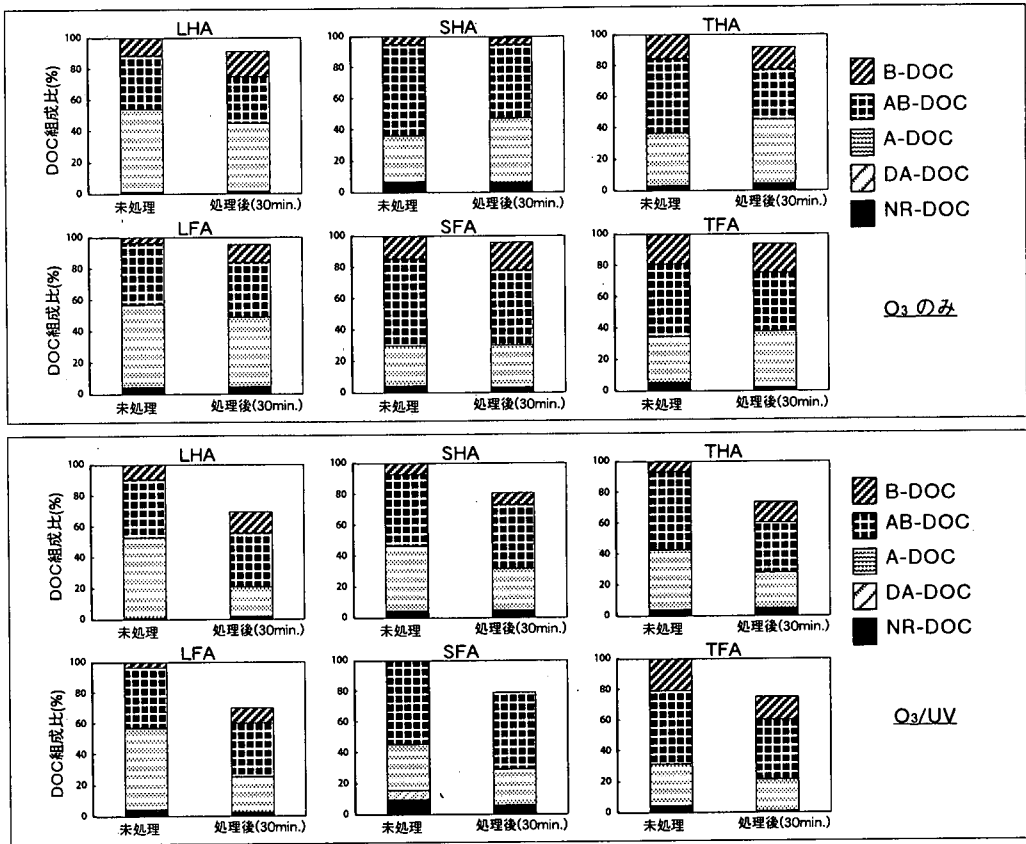


図-5 O₃のみとO₃/UVにおける各フミン・フルボ酸のDOC組成変化

性炭吸着性、および生物分解性に基づいたDOC組成の変化を示す。ただし、SHA, SFA, THAは同じ試料でありながら成分構成が異なっている。O₃のみ、O₃/UVの各供試水ともO₃のみ、O₃/UVを実施するにあたり、同じ日に前処理（凝集沈澱+ろ過）した試料を使用した。O₃のみ、O₃/UVを実施した日時が異なったため、貯蔵中に若干生分解が進み、同じ試料でも成分構成が異なったものと考えられる。また、DOCの分画において生物分解での再現性の精度が、活性炭吸着と比べて低いため、厳密な収支比較を行うことはできなかった。

O₃のみの場合では、O₃/UVと比較して、すべてのフミン・フルボ酸において、DOCの組成の大きな変化はみられなかった。ただし、SHA, THA, TFAでは処理後にA-DOCの増加がみられる。A-DOCが増加した理由は、DOCの分画の際、生物分解性DOCを求めるための生物分解において、生物分解が他と比較して、十分に進まず、生物分解性DOCが減り、結果としてA-DOCが増加したものと考えられる。

これに対し、O₃/UVでは主としてA-DOCの画分

が減少していることがわかる。しかもこの減少量が、DOC減少量とほぼ一致していることから、 $\cdot\text{OH}$ がDOCを無機化する場合には、主にA-DOC、つまり生物により分解できない有機物を無機化するようにみえる。しかし、O₃/UVにおいて、未処理の状態と比較的A-DOCの比率が高く、かつ生物分解性DOCの比率が低いLHA, LFAを30分間処理したときには、処理水の生物分解性DOC (B-DOC+AB-DOC)が増加している。これに対し、未処理の状態ではA-DOCの比率が低く、かつ生物分解性DOC比率が高いTHA, TFAでは、30分間処理すると、処理水の生物分解性DOCの減少がみられる。加えて、オゾン処理により生物分解性が向上する¹³⁾ことから、A-DOCは一度、生物分解性をもつ物質に酸化されたのちに無機化されると考えらる。

以上の結果から、有機物の $\cdot\text{OH}$ による無機化の観点からは、この実験で用いた抽出源の範囲内では、フミン・フルボ酸の抽出源あるいはフミン酸、フルボ酸の違いは、あまり大きな要因とならないことが確認された。つまり、河川中や湖沼水中に存在するフミン・フルボ酸が持つ共通した分子構造など

が、 $\cdot\text{OH}$ による無機化の観点からは大きな要素となる
ことが予想できる。

(2)TFAの各AOPによる酸化処理

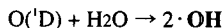
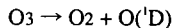
a)DOCの経時変化

3.(1)において、 $\cdot\text{OH}$ による無機化の観点からは、
フミン・フルボ酸の抽出源は大きな要因でないことが
明かとなったので、TFAを代表として、 O_3 のみ、
 O_3/UV 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ による比較実験を
行った。ただし、ここでは、分子量分布・紫外外部吸
収スペクトルを測定するため、供試水中にリン酸緩
衝液を添加しなかった。その理由は、リン酸緩衝液
を添加すると、会合によりフルボ酸が肥大化し、実
際の分子量よりもかなり高い分子量を示す可能性が
あるからである。そのため、初期pHは5.0と低い値
であり、pHの影響を受けると考えられる。ここで
各AOPにおける $\cdot\text{OH}$ の生成反応^{(12),(13),(14),(15)}を示す。

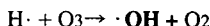
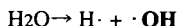
AOP : ozonation/UV-radiation

Produce of Hydroxyl Radical ($\cdot\text{OH}$)

$h\nu$ (254nm)

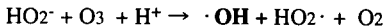
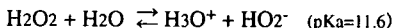


$h\nu$ (185nm)



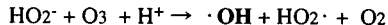
AOP : ozonation/Hydrogen Peroxide

Produce of Hydroxyl Radical ($\cdot\text{OH}$)

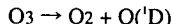


AOP : ozonation/UV-radiation/Hydrogen Peroxide

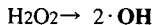
Produce of Hydroxyl Radical ($\cdot\text{OH}$)



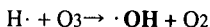
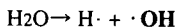
$h\nu$ (254nm)



$h\nu < 310\text{nm}$



$h\nu$ (185nm)



$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ では、 H_2O_2 の解離定数がpKa=11.6で、pH

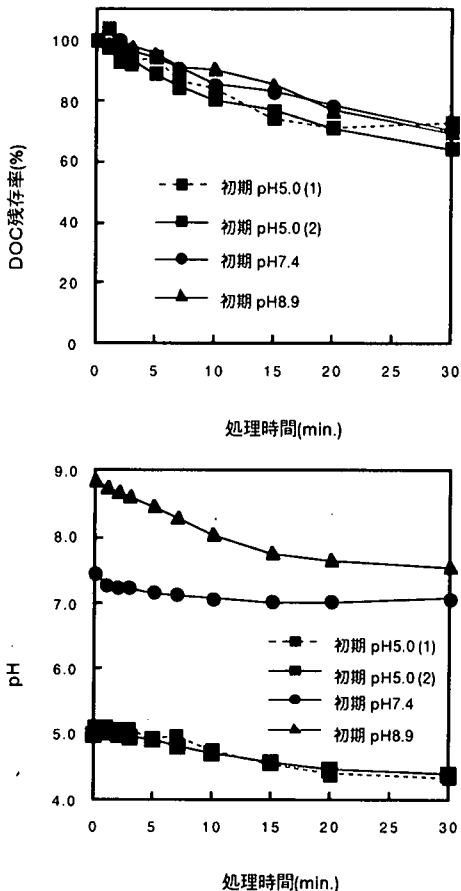


図-6 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ においてpHを変化させた場合のTFAのDOC残存率とpHの経時変化

は高い方が有利である。そこで、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ において、
初期pHをpH5.0、pH7.4、pH8.9とした供試水を
対象とした処理（3N NaOHでpH調節、初期DOC濃
度約4.0mg/L）を行い、DOC無機化へのpHの影響を
調べた。得られたDOC残存率およびpHの経時変化
を図-6に示す。pH5.0、pH7.4、pH8.9ともに30分間
でのDOC残存率に差はみとめられなかった。また、
pHの経時変化では、初期pH8.9の場合では、15分間
はpHが大きく減少したが、その後はpH7.5近辺を維
持した。一方、初期pH7.4の場合も実験中pH7.0以上
が保持されている。

この様に比較的安定したpH状態で、pHをパラメ
ータとして実験を行ってもDOCの減少に変化が無
かったことから、初期がpH5.0でもフルボ酸の無機
化に十分な $\cdot\text{OH}$ が生成されているものと考えられ
る。そこで $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ においても供試水にリン酸緩衝
液を添加せず、他の処理と条件を統一するため、初

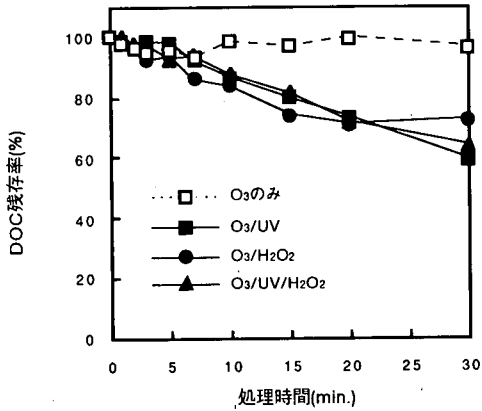


図-7 TFAを各AOPで処理した場合のDOC残存率の経時変化

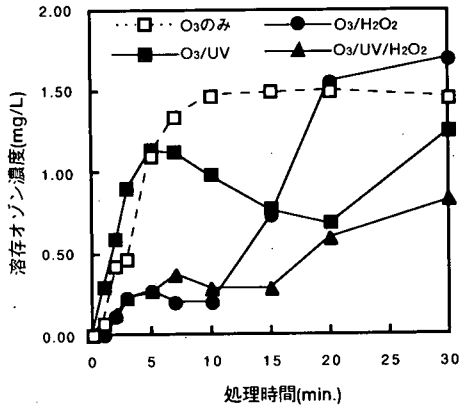


図-8 TFAを各AOPで処理した場合の溶存オゾン濃度の経時変化

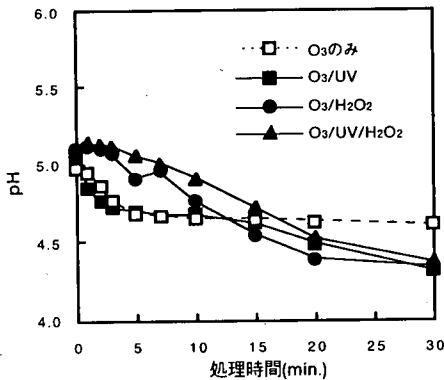


図-9 TFAを各AOPで処理した場合のpHの経時変化

期pH5.0で実験を行った。

図-7にO₃のみを比較対照として、各AOPによるTFAのDOC残存率の経時変化を示す。各AOP処理とも処理時間を経るに従い、DOC残存率の減少がみられた。O₃/H₂O₂の場合、DOC残存率の減少が15分で停止している。これは注入した過酸化水素が全て分解しているものと考えられる。これに対して、O₃/UV、O₃/UV/H₂O₂の場合は、DOC残存率の減少が20分以降も継続している。また、減少の傾向もほぼ同様であり、紫外線照射により・OHの生成が、より活発になったものと考えられる。

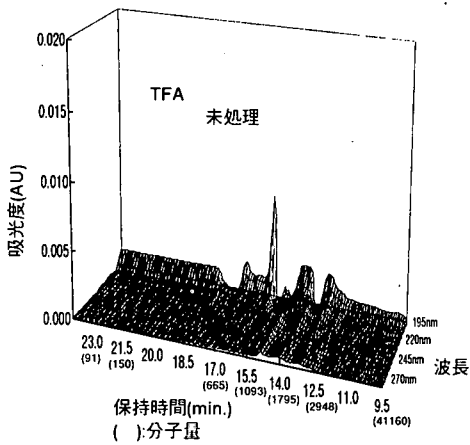
b) 溶存オゾン濃度の経時変化

図-8に各AOPでTFAを酸化処理した時の溶存オゾン濃度の経時変化を示す。O₃のみの場合の溶存オゾン濃度は、試料に溶解したオゾンのうち、TFAとオゾンの直接反応や、水中でのオゾンの自己分解等で消費されずに残存したものである。これに対し、O₃/UVでは5分～30分まで、O₃/H₂O₂では0分～15分まで、O₃/UV/H₂O₂では実験開始から終了まで溶存オゾン濃度がO₃のみと比べ低い値を示した。この溶存オゾン濃度の差は、上記した各AOPでの・OH生成の反応でオゾンが消費されるため生じていると解釈できる。

ここで、O₃/UVと過酸化水素を用いたO₃/H₂O₂、O₃/UV/H₂O₂では、最初の10分までは溶存オゾン濃度に差があるが、これは上記の反応で紫外線照射は、2つの反応槽間をポンプ循環させながら反応が進行する上、紫外線照射部でも照射が局所に集中するのに対し、過酸化水素は、試料全体で均一に反応が進行するような、反応の均一性の違いによるものであると考えられる。このO₃/UVでの溶存オゾン濃度の挙動は、同様な実験装置で行われた神力らの結果¹⁰⁾と一致している。

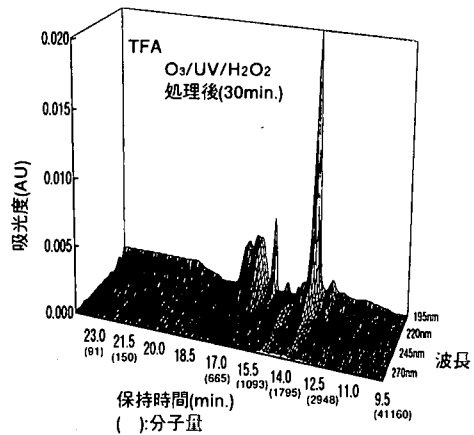
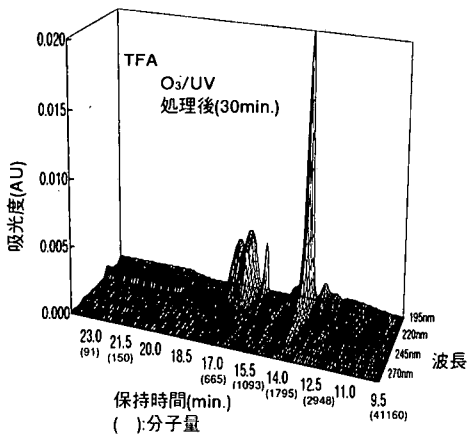
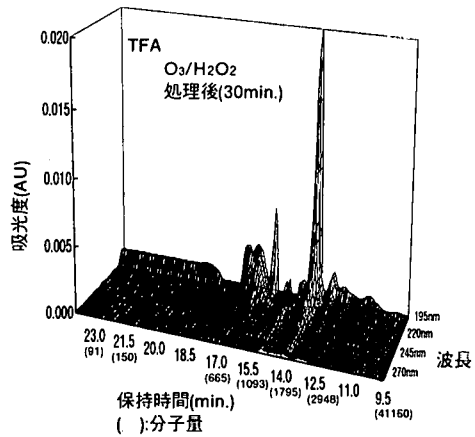
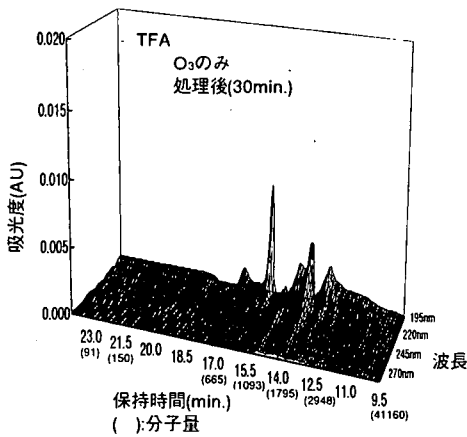
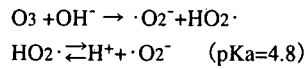
また、O₃/H₂O₂において、溶存オゾン濃度が10分から急激に増加しているが、これは過酸化水素が10分間ではほぼ分解されてしまい、オゾンとの反応がそれ以上、進行しなかったためと考えられる。このため、・OHの生成量が減少し、約15分でDOC残存率が平衡に達したと考えられる。

O₃/UV/H₂O₂の場合もO₃/H₂O₂同様に15分から溶存オゾン濃度が増加しているが、O₃/H₂O₂ほど急激な増加ではない。これは、初期の段階では過酸化水素とオゾンとの反応が主なオゾン消費反応であったが、過酸化水素が分解されてしまうと代わって紫外線分解が主な消費反応になり、オゾンを消費したためであると考えられる。そのため、・OHの生成量が減少せず、DOC残存率の減少も継続していると考えられる。



しかし、紫外線を照射しているO₃/UV、O₃/UV/H₂O₂では、照射が続いているにもかかわらず20分以降、溶存オゾン濃度が増加している。これについては、リン酸緩衝液を添加しpHを6.5以上にコントロールした実験では、20分以降の溶存オゾン濃度の増加が確認されなかったことから、pHの影響であると推測される。

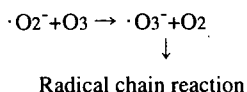
オゾンが水中で自己分解する時、SHBモデルでは、以下に示す反応によってラジカル連鎖反応が開始され、オゾンが自己分解するとしている¹⁷⁾。



分子量：NaPSS換算

図-10 未処理TFAおよびTFAを各AOPで30分間処理後の分子量分布・紫外外部吸収スペクトルの比較

水中のO₃はOH⁻と反応して、スーパーオキシドラジカル(・O₂⁻)とヒドロペルオキシラジカル(HO₂・)を生成する。生成された・O₂⁻はO₃と反応して・O₃⁻をつくり、オゾンの自己分解ラジカル連鎖反応を形成していく。



しかし、上記したように、・O₂⁻とHO₂・は平衡関係にあり、両者の割合はpHに依存しており、その酸解離指数はpKa=4.8である。これは、pH4.8付近でその平衡状態が大きく変化することを示す。ここで、図-9に示すように、O₃/UV、O₃/UV/H₂O₂では、15分以降はpH4.8より低く、そして、さらに低下を続けているため、平衡関係がHO₂・の方に傾き、O₃と・O₂⁻の反応が減り、結果として溶存オゾンが上昇したと考えられる。

c)分子量分布・紫外外部吸収スペクトルの変化

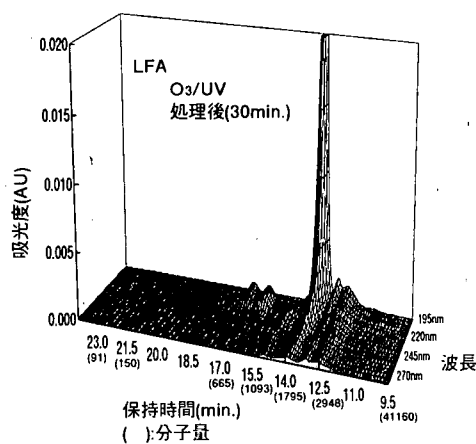
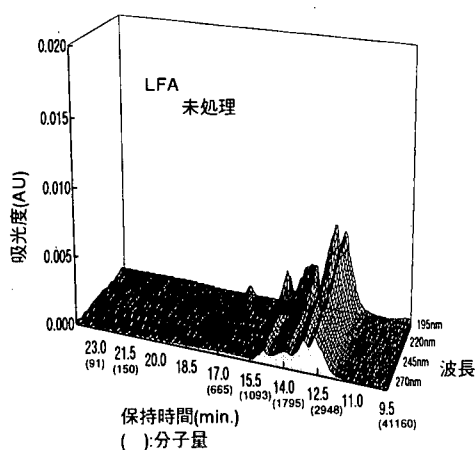
図-10にTFAをO₃のみ、O₃/UV、O₃/H₂O₂、O₃/UV/H₂O₂の各AOPで30分間処理したものと未処理の分子量分布・紫外外部吸収スペクトルを示す。

・OHにより無機化が進行したと思われるO₃/UV、O₃/H₂O₂、O₃/UV/H₂O₂において、30分間処理した試料が、保持時間13.8分付近で195~230nmにかけて吸光度の著しい増加がみられ、TFAが・OHによる酸化で変質していることが確認できる。

これに対し、無機化が進行しなかったO₃のみの場合では、保持時間13.8分での吸光度の変化はみられなかった。

同様に、図-11にLFAをO₃/UVで30分間酸化処理(初期濃度DOC約4.0mg/L、リン酸緩衝液添加なし、初期pH4.6、30分間DOC残存率66%)した場合と未処理の測定結果を示す。未処理の状態では、LFAはTFAと比較して保持時間12.7分と13.2分付近に195~280nmにかけて吸光度が単調に減少するスペクトルが確認できる。このことから、同じTOC濃度でも、TFAとLFAでは、分子量分布・紫外外部吸収スペクトルに大きな差がみられ、両者の構造はかなり異なっているといえる。しかし、O₃/UVによりLFAを処理した試料では、保持時間12.7分、13.2分付近に存在していたスペクトルは消失し、TFAと同様に保持時間13.8分付近で195~230nmにかけて吸光度の著しい増加が認められた。

これらの結果は、フミン・フルボ酸の初期の構造が異なっているにもかかわらず、・OHにより酸化されると同じよ



分子量: NaPSS換算

図-11 未処理LFAおよびO₃/UVで30分間処理後の分子量分布・紫外外部吸収スペクトルの比較

うな分子構造となり、ついで無機化されていくことを示唆している。

フミン・フルボ酸は、主としてベンゼン系芳香族化合物でその構造骨格が形成されている^{18),19)}ことから、ベンゼン環あるいはそのベンゼン環のオゾン酸化生成物が、・OHによって酸化されて、同様な分子量分布・紫外外部吸収スペクトルを示したものと考えられる。

d)リグニン、p-ヒドロキシ安息香酸のO₃/UV処理水の分子量分布・紫外外部吸収スペクトル
上記の結果を受け、ベンゼン環をもつ既知の物質

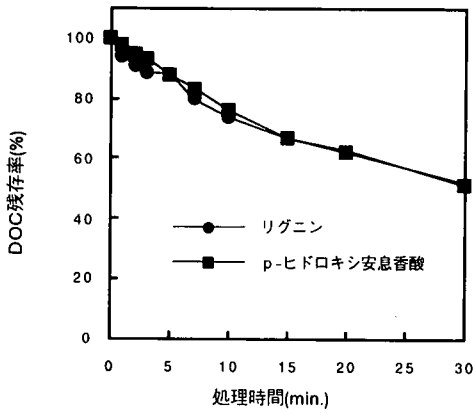


図-12 O₃/UVにおけるリグニンおよびp-ヒドロキシ安息香酸のDOC残存率の経時変化

をO₃/UVで処理し、分子量分布・紫外外部吸収スペクトルの変化を確認した。使用した物質は、フミン質の最も重要な供給源であるとされているリグニンおよびフミン・フルボ酸の中に多くみられ、カルボキシル基を持つ、フェノール系安息香酸のp-ヒドロキシ安息香酸で、フミン質を構成している物質と考えられるものを選択した。ただし、リグニンはフェニルプロパン骨格を持つ構成単位が無作為に重合したものであり、その化学構造は多様である。

図-12に双方の物質に対して、O₃/UVを行った時のDOC残存率の経時変化を示す。(ただし、各初期濃度DOC約4.0mg/L、リン酸緩衝液添加なし、初期pHは、リグニン：pH5.9、p-ヒドロキシ安息香酸：pH4.5である。)

DOC残存率から、 $\cdot\text{OH}$ によって無機化が進行した

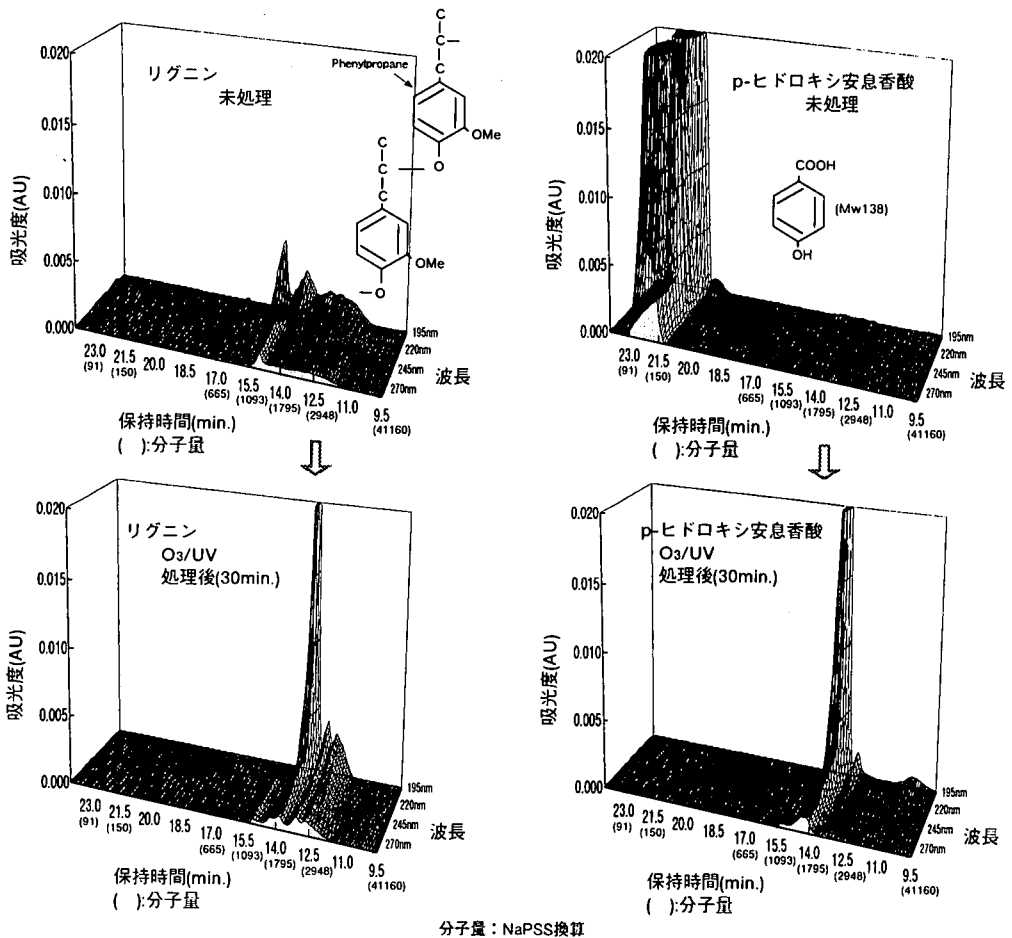


図-13 O₃/UVで30分間処理後のリグニンおよびp-ヒドロキシ安息香酸の分子量分布・紫外外部吸収スペクトル

ことがわかる。また、図-13にこの時の30分間処理した分子量分布・紫外外部吸収スペクトルおよび未処理のものを示す。測定結果からもわかるように、TFAのO₃/UV、O₃/H₂O₂、O₃/UV/H₂O₂で30分間処理した分子量分布・紫外外部吸収スペクトル、およびLFAのO₃/UVで30分間処理した分子量分布・紫外外部吸収スペクトルと同様に、保持時間13.8分付近で195~230nmにかけての吸光度の著しい増加が確認される。このことは、フルボ酸、リグニン、p-ヒドロキシ安息香酸を、·OHで酸化した場合に似たような分子構造を持つ物質が生成されていることを示唆し、この物質がベンゼン環あるいは、ベンゼン環のオゾン酸化生成物が、·OHによって酸化されて生じた化合物である可能性が高いことを示す。

この点について、Christophら²⁰⁾は1,4-ジヒドロキシベンゼンなどのフェノール系化合物を、·OHで酸化したところ、無機化の過程で生成された主な中間生成物は、ムコン酸、マレイン酸、シュウ酸などのジカルボン酸類であるとしている。そして、これらはギ酸になりCO₂にまで無機化されるとしている。ただし、この保持時間13.8分付近はNaPSSでの較正分子量ではおよそ1800付近となり、ジカルボン酸類(Mw88~115)との分子量とは大きな差がある。また、p-ヒドロキシ安息香酸のO₃/UVにおいては、30分後の分子量分布・紫外外部吸収スペクトルがp-ヒドロキシ安息香酸自身の分子量(Mw138)よりも大きくなりChristophらの結果と一致しない。

そこで、カルボン酸類の分子量分布・紫外外部吸収スペクトルを測定し、上記した·OHで30分間処理した分子量分布・紫外外部吸収スペクトルと比較することとした。測定したカルボン酸はモノカルボン酸類のギ酸と酢酸(DOCとして約4.0mg/L)、ジカルボン酸類のシュウ酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸(それぞれ、DOCとして約0.8mg/L)、そして、トリカルボン酸類のクエン酸(DOCとして約0.8mg/L)である。ジカルボン酸類それぞれの濃度については、吸光強度が異なるためe)において説明する生物分解性において除去されたDOC(約0.8mg/L)で調製した。ギ酸、酢酸については吸光強度が弱く、検出可能にするためDOC4.0mg/Lと高い値に調製した。また、今回の一連の実験では、硝酸の生成が考えられるので硝酸(0.5mg·NO₃/L)の分子量分布・紫外外部吸収スペクトルも測定した。この測定結果を図-14-1,2に示す。

各カルボン酸ともNaPSSの較正分子量と照合すると、実際の分子量よりも高い値を示し、NaPSSの分子量分布とは一致しない。この原因として、今回のSECで使用した移動相中でのNaPSSとカルボン酸類

の固定相とのイオン排除効果が異なることがあげられる。今回の移動相はpH7.3であり、カルボン酸類はほぼ解離し、負に帯電している。また、NaPSSと比較して、疎水性相互作用がほとんどないため固定相との吸着作用が働かず、かなり早い時間に溶出したものと考えられる。これに対し、p-ヒドロキシ安息香酸はNaPSSの較正分子量と比較するとほぼ適切な時間に溶出(図-13のp-ヒドロキシ安息香酸の未処理参照)しており、NaPSSとp-ヒドロキシ安息香酸は固定相との相互作用が同程度であると考えられる。

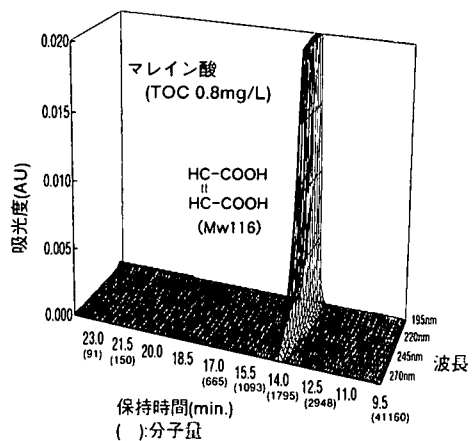
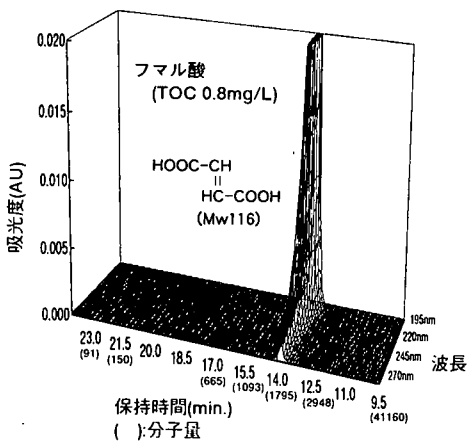
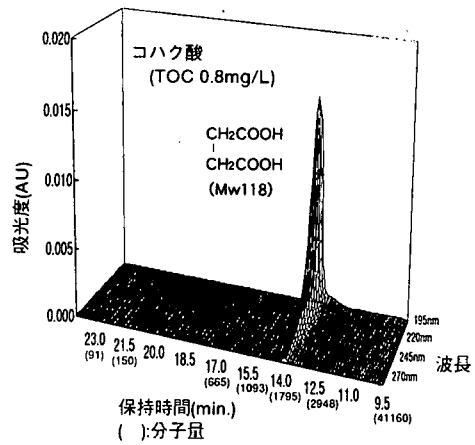
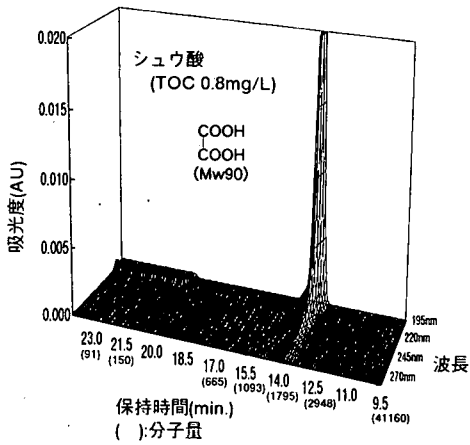
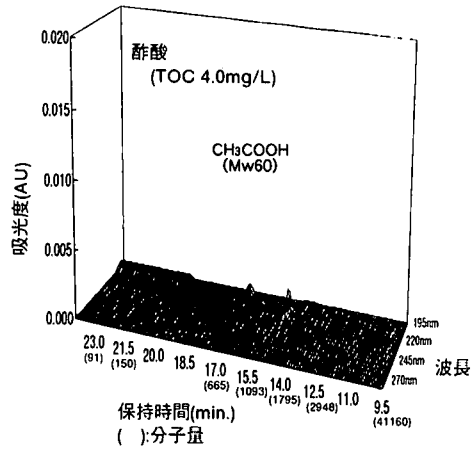
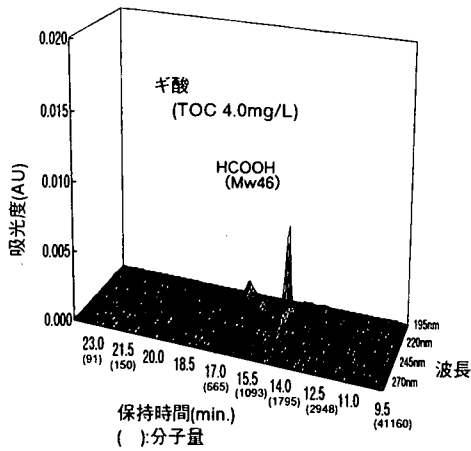
以上の結果から、今回の移動相の条件では、·OHによって酸化分解されて生成された有機酸(主にカルボン酸類)については、NaPSSの較正分子量の適用が適切でないことになる。

しかしながら、TFA、LFAおよびリグニン、p-ヒドロキシ安息香酸の·OHの酸化処理で生じた保持時間13.8分付近でのスペクトルは、ジカルボン酸類の保持時間と一致していることから、これらの物質は、ジカルボン酸類と推定できる。また、TFA、LFAのスペクトルの傾きをカルボン酸類のものと比較すると、シュウ酸が最も近い特徴を示していることから、シュウ酸である可能性が高い。また、Christophらは、シュウ酸が·OHによってギ酸に酸化されるとしていることから、ギ酸が生成されていることも十分に考えられるが、前述したようにギ酸は吸光強度が弱いために今回の測定では、ギ酸の保持時間の位置に明確なスペクトルは確認できなかった。

今回のSEC分析条件では、カルボン酸のイオン排除効果により·OHの酸化作用によって生じたカルボン酸類については溶出時間が早くなり、NaPSSでの較正分子量を適用できなかったが、フミン・フルボ酸が·OHを多く生成するAOPで酸化処理される場合にはベンゼン環あるいはそのオゾン酸化生成物の、·OHによる無機化の過程でジカルボン酸類が生成されていることが確認された。

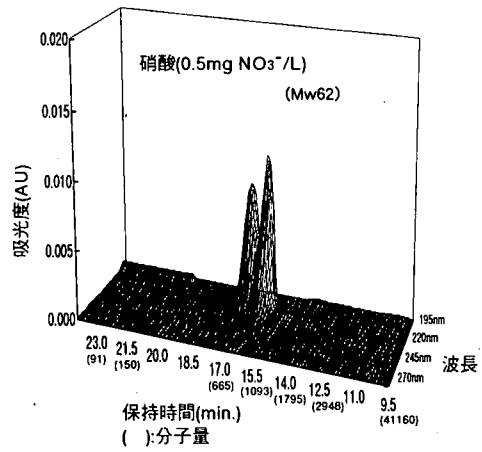
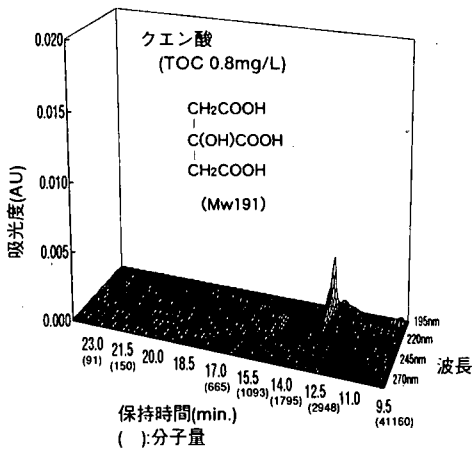
e)·OHによって処理されたTFAの生物分解性

TFAをO₃/H₂O₂、O₃/UV/H₂O₂で処理した試料について、生物分解を行い(植種し、7日間20℃で培養)、分子量分布・紫外外部吸収スペクトルを測定したところ、図-15のようになった。O₃/H₂O₂、O₃/UV/H₂O₂とも生物分解後は、保持時間13.8分での230~195nmにかけての吸光度が大幅に減少しており、生物易分解性をもつことが確かめられた。これは、この保持時間に出現したスペクトルがジカルボン酸類によるものであることを裏付けるものである。



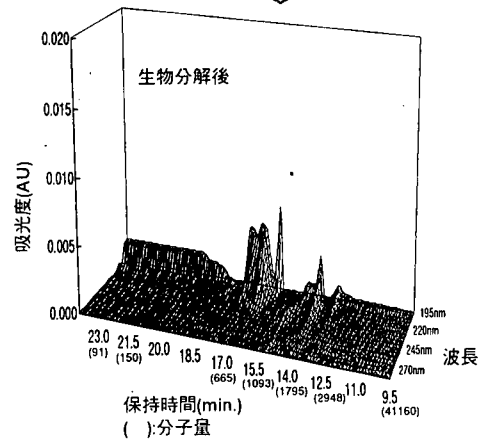
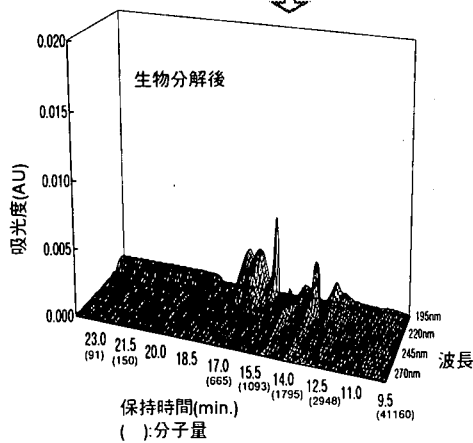
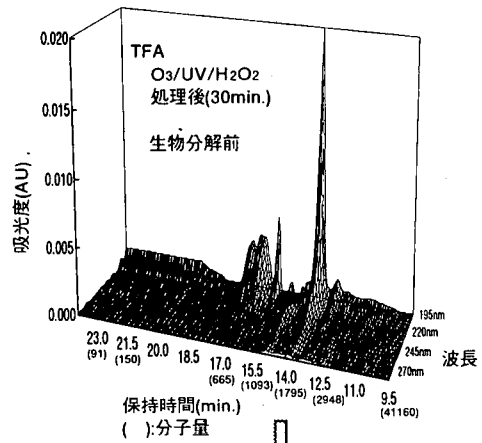
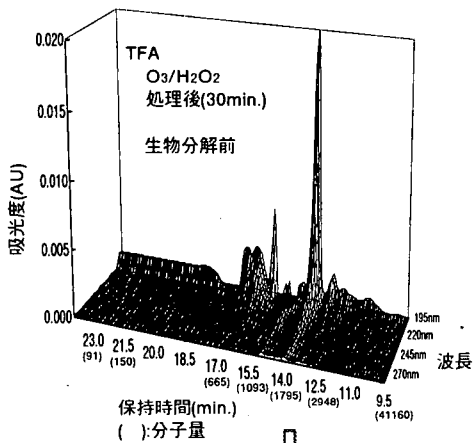
分子量：NaPSS換算

図-14-1 カルボン酸類の分子量分布・紫外外部吸収スペクトルの比較



分子量：NaPSS換算

図-14-2 カルボン酸類と硝酸の分子量分布・紫外外部吸収スペクトルの比較



分子量：NaPSS換算

図-15 O₃/UVおよびO₃/UV/H₂O₂で30分間処理したTFAの生物分解後の分子量分布・紫外外部吸収スペクトルの変化

4. まとめ

本研究において、フミン・フルボ酸の各種AOPによる処理によって得られた結果を以下に要約する。

- 1) フミン・フルボ酸の無機化は、 O_3 のみより O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$ の方が進行し、抽出源による違いはみられなかった。
- 2) フミン・フルボ酸の無機化が進行する場合、DOCの減少は見かけ上、主に活性炭吸着性のみを持つA-DOCであった。
- 3) TFAを O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$ において、TFAを $\cdot OH$ により無機化を進行させた時、SEC分析において、同じ保持時間での195~230nmかけての吸光度が増加した。しかし、 O_3 のみの場合では、このような現象は観察されなかった。また、ベンゼン環を持つリグニン、p-ヒドロキシ安息香酸を O_3/UV で処理したところ同様な保持時間に紫外吸収スペクトルが観察され、これらは、ジカルボン酸類の保持時間と一致したことから、ジカルボン酸類の紫外吸収スペクトルと考えらる。
- 4) フルボ酸を $\cdot OH$ で酸化処理し、無機化の過程で生成される物質は生分解性が高いことが確認された。

今後は、 $\cdot OH$ 酸化処理により生成されるジカルボン酸類などのNaPSSとは異なる固定相とのイオン排除効果を持つ物質が混在していても、移動相の電解質濃度を高めたりあるいは移動相のpHを下げるなどして、イオン排除効果を抑制し純粋なサイズ排除効果による試料の分離が可能な分析条件を模索していかなければならない。

また、今回はカルボン酸類の種類の同定までには至らなかったが、HPLCなどの分析により、生成されたカルボン酸類の種類を決定することが、フミン・フルボ酸の無機化の酸化経路解明に重要な課題となる。

謝辞：本研究で使用したフミン・フルボ酸抽出源の泥を採泥するにあたり、ご協力いただいた寒川浄水場ならびに玉川浄水場の方々に厚く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 篠塚則子：水成フミン物質の分離とキャラクターゼーション，化学総説（日本化学会編），No.29, pp.73~83, 1996.
- 2) Cipparone,L.A., Diehl,A.C., and Speitel Jr.,G.E.: Ozonation and BDOC removal: effect on water quality, J.AWWA, Vol.89, Issue.2, pp.84~97, 1997.
- 3) 金千伉, 西嶋涉, 岡田光正：浄水処理におけるオゾン-生物活性炭プロセスの評価, 水環境学会誌, Vol.20, No.2, pp.103~107, 1997.
- 4) 上野仁, 中室克彦, 佐谷戸安好：オゾン処理生成物としてのグリオキサール誘導体の代謝分解性, ラット肝細胞に対するDNA損傷性および浄水処理過程における消長, 水環境学会誌, Vol.18, No.2, pp.961~968, 1995.
- 5) 馬場康弘, 宗宮功, 小野芳朗, 小浦克之：促進酸化プロセスによるフミン酸の処理に関する研究, 第5回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.23~26, 1996.
- 6) Kusakabe,K., Aso,S., and Hayashi,J.: Decomposition of humic acid reduction of trihalomethane formation potential in water by ozone with U.V.irradiation, Wat. Res., Vol.24, No.6, pp.781~785, 1990.
- 7) 中室克彦, 佐谷戸安好：溶存オゾンのアシッドクロムバイオレットK法による定量に関する研究, 水道協会雑誌, Vol.55, No.10, pp.28~31, 1986.
- 8) 西嶋涉, 金千伉, 正藤英司, 岡田光正：活性炭に対する吸着性及び生分解性に基づく溶存有機物の分画, 水道協会雑誌, Vol.65, No.4, pp.25~30, 1996.
- 9) 森定雄：サイズ排除クロマトグラフィー, 共立出版, pp.154~, 1991.
- 10) 米林甲陽：フミン物質の分離とそのキャラクターゼーション, 水環境学会誌, Vol.18, No.4, pp.257~260, 1995.
- 11) Goel,S., Hozalski,R.M. and Bouwer,E.J.: Biodegradation of NOM: effect of NOM source and ozone dose, J.AWWA, Vol.87, Issue.1, pp.90~105, 1995.
- 12) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用, 光琳, pp.26~28, 1996.
- 13) 廣辻淳二：促進酸化法（AOP）について, OZONNEWS in Japan（日本オゾン協会）, No.19, pp.2~5, 1996.
- 14) 神力就子, 浦上逸男, 石崎紘之, 三橋広実：オゾン・紫外線併用による殺菌, 第1回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.170~172, 1992.
- 15) 山田春美, 越後信哉, 松井三郎：オゾン/真空紫外線処理とオゾン/過酸化水素処理の諸特性とその比較, PPM, Vol.27, No.12, pp.16~22, 1996.
- 16) Sehested,K.,Holcman,J. and Hart,E.J.:Rate constants and products of the reactions of Cl_2, O_2 and H with ozone in aqueous solutions, J.Phys.Chem., Vol.87, No.11, pp.1951~1954, 1983.
- 17) 森岡崇行, 本山信行, 星川寛, 岡田光正, 茂庭竹生：拡張SHBモデルによるオゾンの自己分解の反応速度論的検討, 水道協会雑誌, Vol.63, No.11,

pp.28~40, 1994.

18) 宮島徹, 森めぐみ; 腐植物質の溶液内錯平衡, 分析化学, Vol.45, No.5, pp.369~399, 1996.

19) Göbbels,F.J., and Püttmann,W.: Structural investigation of isolated aquatic fulvic and humic acids in seepage water of waste deposits by pyrolysis-gas chromatography - mass spectrometry, Wat. Res., Vol.31, No.7,

pp.1609~1618, 1997.

20) Schedk,C.K. and Frimmel,F.H.: Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen, Wat.Res., Vol.29, No.10, pp.2346~2352, 1995.

(1997. 10. 6 受付)

CHARACTERISTICS ON MINERALIZATION OF HUMIC AND FULVIC ACIDS USING ADVANCED OXIDATION PROCESSES

Nobukatu SHIBATA and Takeo MONIWA

The treatment of humic and fulvic acids extracted from leaf mold, sludge in grit chamber, and bottom sludge in river by the various Advanced Oxidation Processes (AOPs) centered on ozonation showed that the origins of humic and fulvic acids were not important factor for the mineralization by hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$). On the other hand, the formed substances by the oxidation of humic and fulvic acids or compounds having benzene nucleus as Lignine or p-Hydroxybenzoic acid with $\cdot\text{OH}$ showed that had same characteristics of dicarboxylic acids on Size Exclusion Chromatography (SEC). The result suggest that the oxidation of benzene nucleus or ozonation product of benzene nucleus significantly affect mineralization of humic and fulvic acids.