

# フミン物質のトリハロメタン生成挙動とその抑制

## Suppression of Trihalomethane Formation by Humic Substances

栗原 英紀\*・三浦 勇治\*・故篠 塚 則子\*・渡辺 正\*

Hideki KURIHARA, Yuji MIURA, Noriko SHINOZUKA and Tadashi WATANABE

### 1. はじめに

フミン物質 (humic substance) は、土壌学では腐植物質と呼ばれ、動植物の遺骸が脱水や分解などの複雑な物理化学的变化を受けてできた有機物のうち、明確な化合物として識別できない物質の総称である。定義から推測できるとおり有機物のきわめて複雑な混合物で、単独の物質ではない。通常、カルボキシル基、フェノール基があり、水に溶けて多分散性を示す。

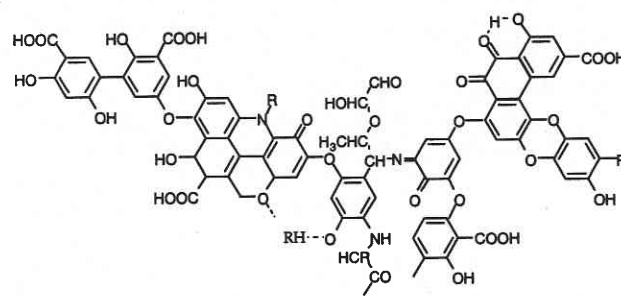
フミン物質は一般に水への溶解性により3成分 (フミン酸、フルボ酸、フミン) に分けられる。また、同じ分類のフミン物質も、生成した環境によってさまざまな構造を有する。性質の地域特異性と複雑さなどから明確な分子構造は決めようがないため、さまざまな性質を統合したモデルとして、例えば図1のように表すことが多い。

#### フミン物質の性質

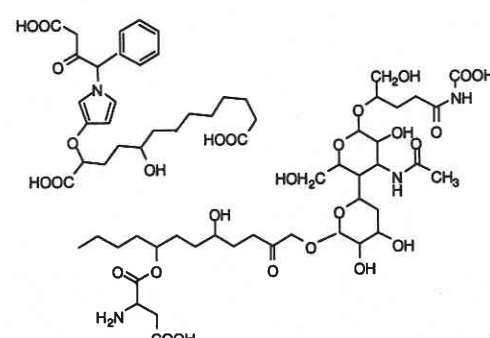
フミン物質は構造内に疎水性部分と親水性部分があるので界面活性を示し<sup>1)</sup>、主としてこれに起因して、根の成長促進作用<sup>2)</sup>、疎水性物質との相互作用<sup>3)</sup>、金属イオンとの相互作用<sup>4), 5)</sup>、抗菌作用<sup>6)</sup>、光増感作用<sup>7)</sup>を持つことが知られている。

反面、有害な作用もある。浄水場の塩素処理で発ガン性のトリハロメタン (THM) などの有機ハロゲン化物が生成し、飲料水中に混入する現象が問題になっていて、その主な前駆物質がフミン物質だといわれている。フミン物質から THM を生成するさまざまな塩素化反応経路のうち、おもなものを図2に示す<sup>8)</sup>。

THM 生成の抑制は単純ではない。フミン物質は天然水を含めて環境のいたる所に存在し、浄水場で大半をいったん除いたとしても、配水管中に少しずつ堆積したフミン物質と残留塩素が反応すれば THM を生成してしまう。こ



陸成フミン酸



海洋成フミン酸

図1 フミン酸のモデル構造

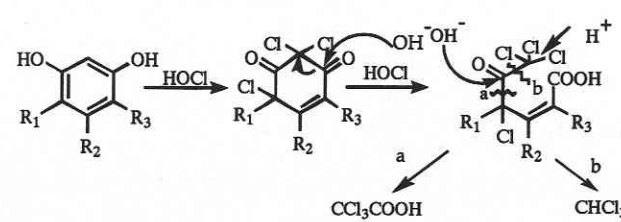


図2 想定される THM 生成反応の例

\*東京大学生産技術研究所 第4部

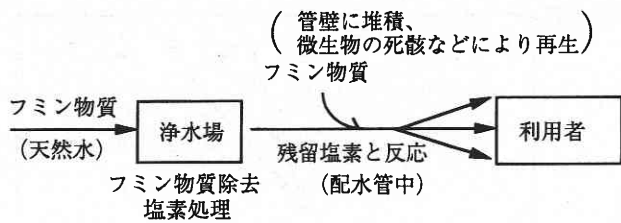


図3 飲料水中へTHMが混入するプロセス

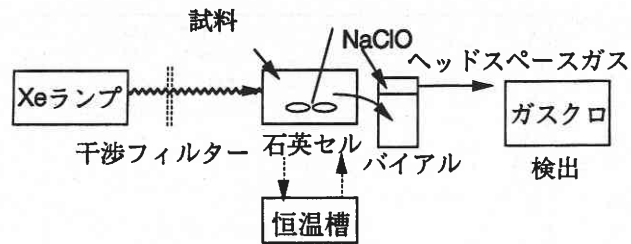


図5 実験装置のあらまし

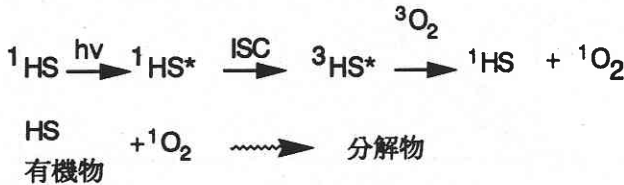


図4 フミン物質の光増感作用

うした状況を図3に示す。

本研究では、環境保全機能を持つフミン物質を水系から除去することなく、光増感作用、つまり、フミン物質に光を照射することで、一重項酸素などの活性種が生じ、フミン物質を含めた共存有機物を攻撃し、分解する作用(図4)を利用したTHM生成量抑制の可能性を検討し、有用な結果を得たので報告する。

## 2. 実 験

### (1) フミン物質のTHM生成能

種々の土壌から抽出したフミン物質を濃度 50 mg/l で pH7 の水溶液とし、20 °C に保ちつつ 500 W Xe ランプ (10 mW/cm<sup>2</sup>) の光を一定時間照射した。その後、ガスクロマトグラフィー用バイアル18 ml に15 ml を採取し、次亜塩素酸ナトリウム NaClO を500 mg/l となるように加えて24時間後、ヘッドスペースガス500 μl をガスクロマトグラフに注入した。シリコーン DC-550カラム (カラム温度 150 °C)、FID 検出器、および N<sub>2</sub> キャリヤーガス (50 ml/min) を用いた。図5に実験手順の概略を示す。

溶存酸素の影響を見るため、試料を1時間窒素置換してから、上と同様の実験を行った。

### (2) フミン物質の光分解物と未処理フミン物質の相互作用

天然水中の濃度を考え、Aldrich フミン酸の 2.0 mg/l 水溶液と、THM 生成活性部位の一つと推定されるレゾルシノールの10 μM 水溶液 (いずれも pH7) を作り、それぞれに、上記 (1) の照射後のフミン物質 (光分解物) を種々の濃度で混合した後、これらの溶液の蛍光強度を蛍光分光光度計で、また NaClO 添加24時間後の THM 生成

量をガスクロマトグラフで測定した。

## 3. 結果と考察

### (1) フミン物質のTHM生成能

フミン物質 (およびモデル物質のレゾルシノール) に NaClO を加えた際、THM としてはクロロホルムのみが生成したので、以下ではクロロホルム生成量を THM 生成量とみなす。光照射時間によるクロロホルム生成量の変化を図6に示す。これより、陸成フミン物質のTHM生成能は高いが、光照射によって大きく低下することがわかる。陸成は海洋成よりも芳香族性が高く、前記の塩素化反応スキームに示したTHM生成能の高いレゾルシノール類似構造を持つためにTHM生成能が高いと考えられる。フミン物質が生成した環境から考えても、陸成のものは分解が海洋成のものほど進んでいない。光照射によって分解が進み、THM生成能が海洋成フミン物質のレベルまで落ちたのだろう。同じ陸成でも Aldrich フミン酸に比べて Lignite フミン酸のTHM生成能が低いのは、後者は垂炭地の古い地層から抽出したもので、分解がかなり進んでいるからだと思われる。つまり新しいフミン物質ほどTHM生成能が高く、光分解がそれを失活させるとわかった。さらに、脱気すると光分解の速度は大きく低下した。すなわち、予想どおり光分解は溶存酸素が促進していて、光分解反応はフミン物質の光増感作用に起因すると示唆される。

### (2) フミン物質の光分解物とTHM生成活性種との相互作用

フミン物質は前述のように種々の有機物や金属イオンと結合しやすい。そのため、光分解で低分子化したものを取り込み、結合すると予想した。配水管中に堆積するフミン質はやや疎水性が高く、また通常の浄水過程でフミン物質の濃度はCMC以下であることに鑑み、CMC以下でのフミン物質の挙動を調べた。

#### (a) フミン物質によるケロシンの可溶性

疎水性の有機物ケロシンがフミン酸水溶液に溶解する挙動を図7に示す。ケロシンの水への溶解は、フミン酸濃度に対してほぼ直線的に増加した。フミン物質は高い界面活

研究速報

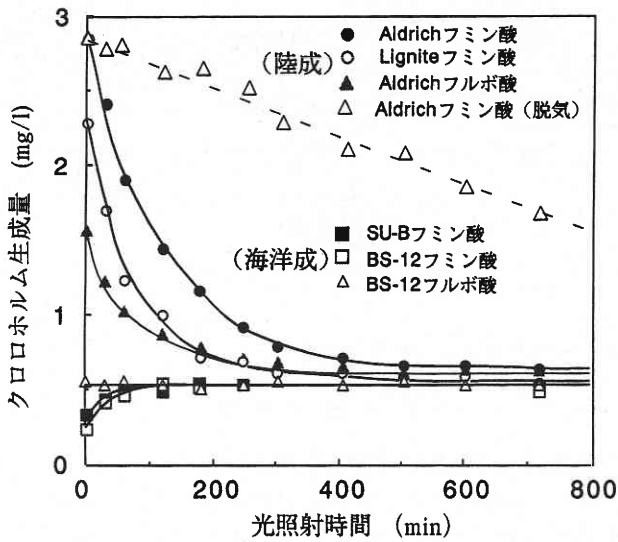


図6 光照射時間とクロロホルム生成量の関係

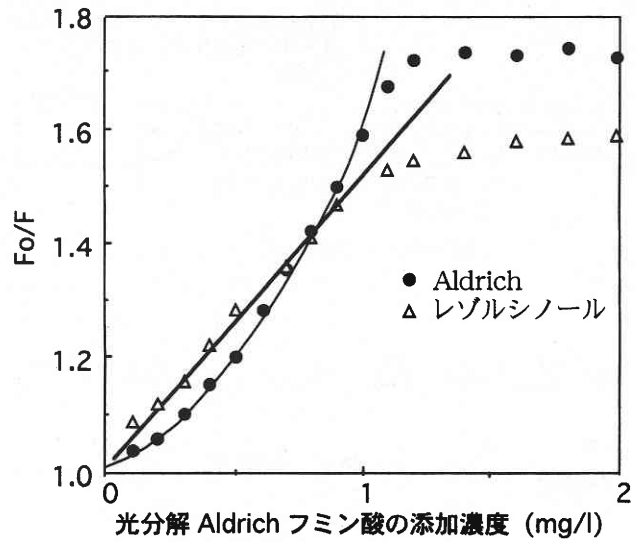


図8 光分解フミン物質による未処理フミン酸およびレゾルシノールの蛍光消光

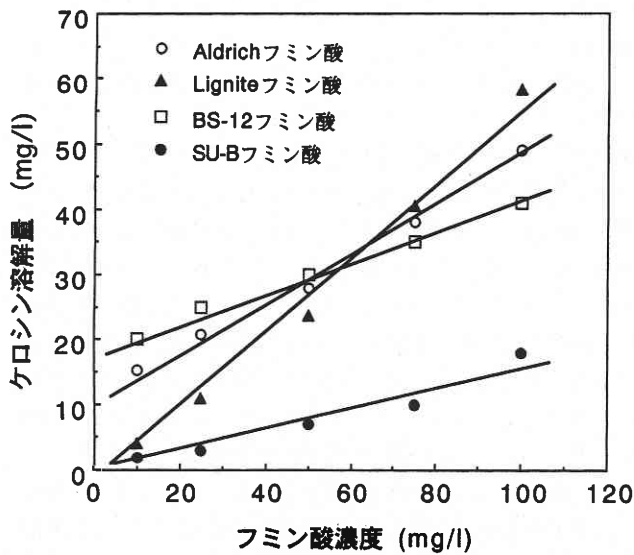


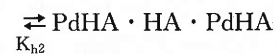
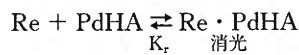
図7 フミン酸水溶液へのケロシンの溶解挙動

性を持ち、一定濃度以上でミセル様の会合体を作るが、本実験のフミン酸濃度はそれより低い。したがって今の場合は、ミセル中へ疎水性物質が溶け込む形ではなく、フミン酸分子の疎水性領域へケロシンが分配しているのだろう。フミン物質のような高分子物質は、一分子でも分配による可溶化作用を持ち、疎水性物質の溶解量を増加させると結論できる。

(b) 光分解フミン物質と未処理フミン物質との相互作用：蛍光の消光

次に、フミン物質と光分解物との相互作用を、未処理フ

ミン物質および THM 生成活性サイトとされるレゾルシノールの蛍光消光を目安として見積もった。結果を図8に示す。Aldrich フミン酸は410 nm をピークに蛍光を示すが、3時間光照射でピークは消えた（光分解物はほとんど蛍光を出さない）。図8の結果（Stern-Volmer プロット）より、レゾルシノール (Re) の蛍光消光は光分解物 (PdHA) の濃度に一次、Aldrich フミン酸 (HA) の蛍光消光は二次なので、消光スキームを次のように想定した。



以上にもとづき、光分解物共存下の蛍光強度 F と非共存下の蛍光強度 F<sub>0</sub> は、それぞれ次のように表される。

$$F_0/F = [\text{Re}]_T / [\text{Re}] = 1 + K_r [\text{PdHA}]$$

$$F_0/F = [\text{HA}]_T / [\text{HA}] = 1 + K_{h1} [\text{PdHA}] + K_{h2} [\text{PdHA}]^2$$

カーブフィッティングによって得た結合定数を表1にまとめた。

表1 結合定数

	K <sub>r</sub>	K <sub>h1</sub>	K <sub>h2</sub>
結合定数 (l/mg)	0.49	0.25	1.2

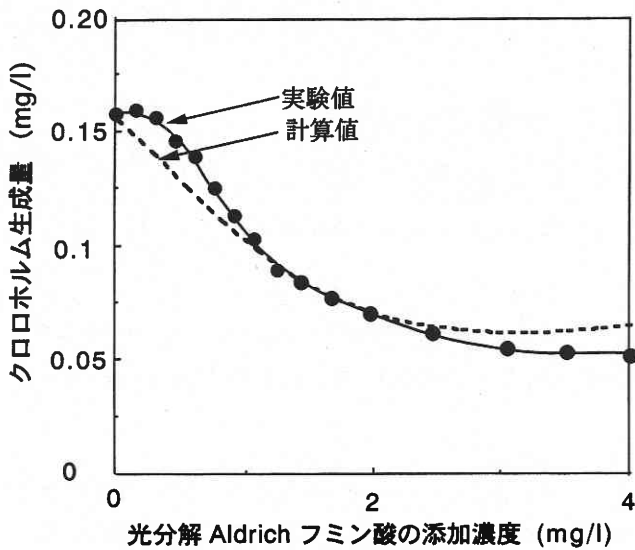


図9 光分解フミン物質の添加による未処理フミン酸のTHM生成能の抑制

この結果から、光分解フミン酸が未処理のフミン酸に接触すると、およそ2:1の比で結合が起こるといえる。結合部位は特定できないが、レゾルシノールと光分解フミン酸の間でも結合が起こることより、フミン酸内部のレゾルシノール類似構造部分が結合部位ではないかと推測される。そうであれば、フミン酸のTHM活性部位は、分解物の添加で失活する可能性がある。そこで次にこの点を調べてみた。

(c) 光分解フミン物質と未処理フミン物質との相互作用：THM生成量の抑制

実測結果を図9に示す。実験値は上記結合定数等から得られた計算曲線とよく合っている。

図9の結果より、光分解物の取り込みによってフミン物質のTHM生成活性部位が失活すると考えられる。

#### 4. ま と め

光分解により、フミン物質のTHM生成能は低下した。また、フミン物質は通常の界面活性剤と異なりCMC以下でも有機物を取り込むとわかったが、光分解物の取り込みも同様な効果と思われるため、配水中に混入するフミン物質と残留塩素とが生むTHMにも緩衝効果を持つ。つまり、フミン物質を除去することなく、光照射で天然のサイクルと同様に分解の進んだ安定構造に変えることで、抗菌性などの有用な性質を活かしたまま、浄水過程と配水過程で生じるTHMの低減が図れると期待できる。

この論文を、平成8年2月に急逝された篠塚則子助教授の霊にささげる。  
(1996年12月27日受理)

#### 参 考 文 献

- 1) 篠塚則子, 表面, 31, 205 (1993)
- 2) R.C. Petersen, Jr. "Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment" P. 369 (1991).
- 3) P.D. Boehm, J.G. Quinn, Geochim. Cosmochim. Acta, 37, P. 2459 (1973).
- 4) E. M. Thurman, "Organic Geochemistry of Natural Waters", P. 416 (1985).
- 5) J.A. Marinsky et. al., Envir. Sci. & Tech., 20, P. 349 (1986).
- 6) I. Jurcsik, "Humic Substance in the Global Environment and Implications on Human Health", Elsevier, P. 1331 (1994).
- 7) R.G. Zepp, N.L. Wolfe, J.A. Gordon and G.L. Baugman, Envir. Sci. & Tech., 9, P. 1144 (1975).
- 8) J.J. Rook, Envir. Sci. & Tech., 11, 478 (1977).