

総説・動向

## 下水処理排水中の難分解性溶存有機物（溶存腐植物質）の解析

Elucidation of undegradable dissolved organic matter (soluble humic substances) in waste water

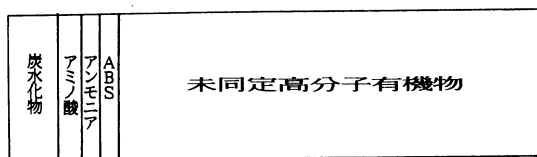
鷗 崎 実

### はじめに

下水道の末端処理場（下水処理場）から出される処理水は微かに黄色あるいは褐色である。下水処理場では通常活性汚泥処理を中心とした好氣的微生物分解によって生下水を処理しているの、炭水化物、アミノ酸などの生体有機成分はすみやかに除去される。しかし、生下水に含まれていた難分解性溶存有機物および処理過程で生成する難分解性溶存有機物は処理水中に多く含まれる。下水処理排水の色はこれらの難分解性有機物に由来する。

ヨーロッパを横断するライン河のような長大河川では、上流の都市から排出された下水処理水が下流都市の上水道の原水となり再び下水処理水として放流されることが繰返された結果、下流にむかうにつれて溶存有機物に占めるフミン酸等の難分解性有機物の割合が増大することが知られている（Sountheimer 1976, Malcolm 1979）。日本では河川の長さが欧米に比べ短いため河川水の繰返し利用度は小さいと一般的には考えられているが、それでも下水道の普及により都市河川を中心に河川水量に占める下水処理排水の割合が大きくなってきており、その結果溶存有機物に占める難分解性有機物の割合が増加している。例えば、著者の分析によると、都市河川の1つ、東京を流れる多摩川の下流（川崎六郷橋付近）河川水に含まれる溶存有機物は、炭水化物、アミノ酸、アミノ糖、脂肪酸、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）などの既知有機成分として同定定量されるのは全体の20%程度に過ぎ

ず、大部分はフルボ酸やフミン酸に分類される難分解性の高分子有機成分から構成されている（鷗崎 1980：図1）。



炭水化物	8.8%
アミノ酸	3.6%
アミノ糖	3.1%
ABS (アルキルベンゼンスルホン酸)	3.0%
アミノ糖	0.3%
脂肪酸	0.04%
未同定高分子有機物	81.2%

図1 多摩川（六郷橋）河川水中の溶存有機物の化学組成（鷗崎1980）

河川水中に難分解性有機物が増加することは水環境に大きな影響を与える。その1つは、微生物分解を受けにくいために、河川、海洋で水質の自然浄化を進みにくくすることである。第2に、難分解性有機物の中には水質基準に用いられているBOD（生物化学的酸素要求量）やCOD（化学的酸素要求量）の測定にからない成分を含むことから、汚濁状況を実際より過小評価させる可能性がある。また第3に、上水道の原水として利用した時、難分解性有機物成分は浄水場の塩素処理過程で発癌物質であるトリハロメタンやその

他の有機ハロゲン化合物を生成し、その結果上水道の安全性を脅かす。このトリハロメタン問題は今日水道水への不信感の主要な原因となっている。下水処理排水の水道原水への寄与が年々増加しているだけに現在特に重要な問題となっている。この他、水圏の難分解性溶存有機物は炭素の地球化学的物質循環 (Hedges 1988) や金属錯体形成による金属の可溶化、農薬の可溶化 (Schnitzer & Khan 1972) などに重要な役割を果たしていると考えられている。

このような難分解性溶存有機物を巡る諸問題を解決するためには、難分解性有機物の性質、生成メカニズムを明らかにし、その除去技術の向上をはかることが求められる。本稿では、これまでの下水処理放流水中の難分解性溶存有機物に関する研究を振りかえり、溶存腐植物質に関する有機地球化学、陸水学、土壌有機化学の研究の成果を参考に今後の研究の展望を考えてみたい。

#### 下水処理排水中の溶存腐植物質のトリハロメタン、有機塩素化合物生成能

日本やアメリカなど多くの国々では水道水は急速ろ過方式によって浄化されている。この方式では2段階ないし3段階の塩素処理を伴っている。その過程でトリハロメタン (THM) を始めとする有機塩素化合物が副次的に生成し、家庭で使う水道水に含まれることになる。塩素は水道原水に含まれる何等かの有機物と反応し有機塩素化合物を生成する。その中で溶存腐植有機物は有機塩素化合物生成における主要な前駆物質と見られている。このことを最初に指摘したのは、Rook (1974) であった。彼はハロホルムの発生量が水の色度と相関があることから、色素物質であるフミン酸が塩素と反応しハロホルムを生成すると推定した。その後、腐植有機物の含有量とTHMや全有機ハロゲン化合物 (TOX) の生成量 (注: 塩素を添加することによって生じるTHMやTOX量で、THM生成能あるいはTOX生成能と呼ばれる) と相関があることが多くの研究者によって示された。一例として、図2に梶野 (1977) のフミン酸濃度と塩素注入によるクロ

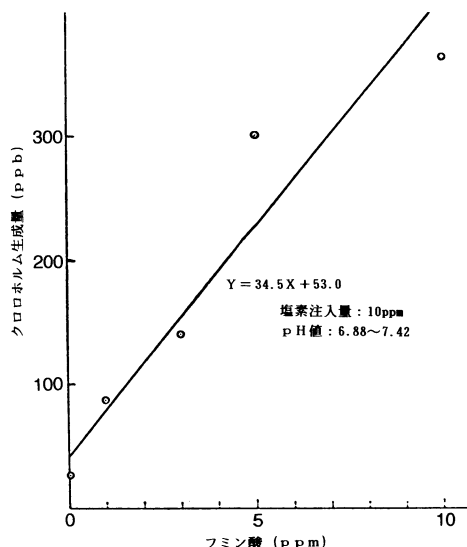


図2 フミン酸濃度とクロロホルム生成量 (梶野1977)

ロホルム生成量との関係を示す。その他、伊藤岩夫ら (1987) は阿武隈川水系 (全26地点) についてTOC, COD, BOD, SS, PH,  $E_{260}$ ,  $E_{220}$ , THM生成能, TOX生成能などを測定し、THM生成能と高い相関 (相関係数0.9以上) が認められるのはTOC, CODおよび $E_{260}$ 値 (注: この値は後にも述べるが、水中の腐植有機物、フルボ酸、フミン酸量の簡易定量法として用いられている) であることを示した。一方、BODに関しては0.51 (冬期), 0.68 (春期); 0.75 (秋期) 程度の相関で、これは生物分解されやすい有機成分中にはTHM生成能力の低いものが含まれることを示している。また、伊藤和広ら (1984) も、 $E_{260}$ , TOCがTHM生成能およびTOX生成能と高い相関 (0.8以上) があることを示している。

河川に含まれる溶存腐植有機物には様々な由来がある。河川水中で生成したもの、土壌腐植物質に由来するもの、下水処理場に由来するものなど。しかし都市河川では下水処理場由来の溶存腐植有機物の割合が高いと見られており、それが浄水場でのTHM生成に大きな影響を与えていると指摘されている。大阪水道水の水源である淀川の上流の桂川では宮前橋付近でTHM生成能が大きくなる (五百井1991)。これはそのす

ぐ上流に京都市最大規模の鳥羽下水処理場の放流口があり、また鴨川（吉祥院下水処理場排水が鴨川に流入している）との合流地点があるためと解釈されている。また、同地点で変異原性ポテンシャル（注：河川水を塩素処理した時の変異原性で、その地点の水を水道水にした際にどの程度の変異原性があるかを知るために測定される）も大きくなることが報告されている（讃岐田 1990）。梶野（1977）は下水処理（活性汚泥法）、し尿処理（酸化処理後、活性汚泥法で処理）排水を塩素処理すると高濃度のトリハロメタンが生成することを示した。前者は概算でTHM生成量1～2 ppm、後者はクロロホルムだけで約4 ppmであった。これらの処理排水中にはTHMの前駆物質が多く含まれていることを示した。

THMやTOXの生成能は溶存腐植有機物のどのような化学構造と関係しているのであろうか。溶存腐植有機物をTHMの主要な前駆体と考える研究者は多いが、構造との関係は明確になっていない。この点で、Hanna et al. (1991) は最近興味深い研究を行なった。彼等は溶存腐植有機物のどの官能基が塩素と反応しやすいかを $^{13}\text{C}$ -NMRを用いて調べた。オーストラリアの湿地表層水中の溶存腐植有機物（XAD-7で分離している。またこの腐植有機物は主に高等植物が起源であると考えられる）の塩素化反応の前後を $^{13}\text{C}$ -NMRの測定と熱分解マスマススペクトロメトリーで比較した。その結果、溶存腐植有機物のメトキシル基、フェノール基、ケトン基の反応性が高いことを示した。これらの官能基はリグニン構造に多く含まれるもので、高等植物由来の腐植物質の構造中にも多く含まれることが知られている。そうすると高等植物由来腐植成分が高いTHM生成能を持っている可能性があることになる。この研究は下水処理排水中の溶存腐植物質の高いTHM生成能については説明していない。下水処理排水中の溶存腐植有機物に関して調べれば、おそらく興味深い結果が得られるのではないだろうか。

#### 難分解性溶存有機物の名称

下水処理水中の難分解性有機物に相当するものを、

しばしば腐植有機物と呼ぶ。腐植有機物は古くから土壌有機化学の分野で研究され、フルボ酸（fulvic acid）、フミン酸（humic acid）、ヒューミン（humic）などの分類がある。土壌からアルカリ溶液で抽出された有機物のうち、酸性（pH2以下）にした時沈殿するものをフミン酸、沈殿せず可溶性のものをフルボ酸、またアルカリ溶液に不溶な成分をヒューミンと定義される。河川水や湖沼水中に溶けている黄色あるいは褐色の高分子有機物質は、土壌腐植物質と着色有機成分としての類似性から aquatic fulvic acid, aquatic humic acid, aquatic humus (Gjessing 1970) あるいは water humus (Skopintsev, 1972), stream humic substances (Malcolm 1979, Aiken 1979) などと呼ばれてきた。水中フミン酸、フルボ酸の分類は、何らかの濃縮法で濃縮した後、酸性下で沈殿するフミン酸と可溶性のフルボ酸に分けている。しかし、これまでの下水処理水の腐植成分の研究では必ずしもこの定義通り行なわれているだけでなく、腐植物質様着色成分の意味合いでこの名称を用いているケースも多い。また、紫外部260nmに吸収（ $E_{260}$ ）を持つものを、水中フルボ酸、フミン酸として扱っている報告も多くある（丹保ら1981, 伊藤和広ら1984等）。この吸収は主として不飽和炭素二重結合（ $\text{C}=\text{C}$ ）によるものである。また、DOC（溶存有機炭素量）/ $E_{260}$ 比の50以下のものをフルボ酸、フミン酸型有機物と定義している報告もある（丹保ら1981）。

#### 難分解性溶存有機物の分離法

水中の溶存態有機物は、通常、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルター（例えば HA-Millipore filter）を通過したものと定義されるが、しばしば $1.2\mu\text{m}$ のGF/Cグラスファイバーフィルターで代用することもある。

水中から溶存有機物を分離する方法には、蒸発乾固（減圧濃縮、凍結乾燥、凍結濃縮）法、共沈法、限外ろ過法（ultrafiltration）、溶媒抽出法、吸着分離法（アルミナ、ナイロン粉末、ポリアミド粉末、活性炭、陰イオン交換樹脂、非イオン系巨網状吸着材）などの

数多くの方法がある (Aiken 1979)。溶存有機物の理想的な分離法は、(1)回収率が高く、(2)無機成分を除去でき、(3)短時間で分離でき、また、(4)大量の試料水の処理に適していること、であるが、実際これまで用いられている方法はいずれも一長一短がある。ここでは最もよく用いられている分離法である蒸発乾固 (減圧濃縮, 凍結乾燥) 法, 限外ろ過法, 吸着分離法, を挙げる。

蒸発乾固法は最も単純な方法であるが、大量の試料水の処理には適さず、また無機成分が同時に濃縮されるため、引続く分析に障害になる問題点を持っている。

限外ろ過法は少量の試水から溶存有機物の分離をしたり、分子量分画を目的にすれば有効な方法であるが、大量の試水の処理は困難であった。最近、限外ろ過法の1つであるTangential-flow ultrafiltration法が大量試水の処理のために試みられている。Benner et al. (1992) はこの方法 (Tangential-flow ultrafiltration, >1000 daltons用のフィルターを用いている) で海水中の溶存有機物の22-33%を分離したが、回収率は小さいようだ。

吸着分離法としてはかつて活性炭やアルミナ、シリカゲルなどが用いられたが、吸着後の溶離が困難で、また活性炭については操作過程で有機物の変質が起ることが指摘された (Mantoura and Riley 1975)。1970年代半ば以降、吸着材としてAmberlite XAD 樹脂を用いた分離法が、河川水、海水中の溶存有機物を分離によく用いられるようになった (Leenheer & Huffman 1976, Aiken et al. 1979, Mantoura & Riley 1975)。この樹脂は巨網状構造を持ち、様々なタイプがある。非極性有機物の分離に適したスチレン-ジビニルベンゼンの共重合体であるXAD-2 (Mantoura & Riley 1975, Stuermer & Harvey 1977, Harvey et al. 1983)、中間的な極性を持った有機物の分離に適したアクリルエステルでできているXAD-7 (Hanna et al. 1991) および XAD-8 (Thurman & Malcolm 1981) が最もよく用いられている。この方法は、

大量の試料水の処理によって多くの溶存有機物を分離することが可能であり、塩分を残さないのもその後の分析にとって都合が良い。Ishiwatari et al. (1980) は XAD-2 樹脂で多摩川河川水中の溶存有機物を分離したが、およそ40-74%の回収率であった。Thurman & Malcolm (1981) は XAD-8 で河川水中の腐植有機物を 90%以上回収している。また、Aiken (1979) は様々なXAD樹脂によるフルボ酸の抽出効率を求め、XAD-7, 8 で高い抽出率を得た。尚、水中溶存有機物濃縮へのXAD樹脂の利用については、Daignault et al. (1988) の総説がある。

溶存腐植物質の解析にはそれなりの試料量が必要となるので、多量の試水を処理しなくてはならない。その点では、XAD樹脂による吸着分離法とTangential-flow ultrafiltration法が適していると思われる。但し、後者については今のところ回収率が低くまだ確立された方法とは言い難い。図3に最近著者が溶存腐植物質の分離に用いている XAD-8樹脂法の手順を示した。この方法はAiken (1979) の方法に大方準じている。

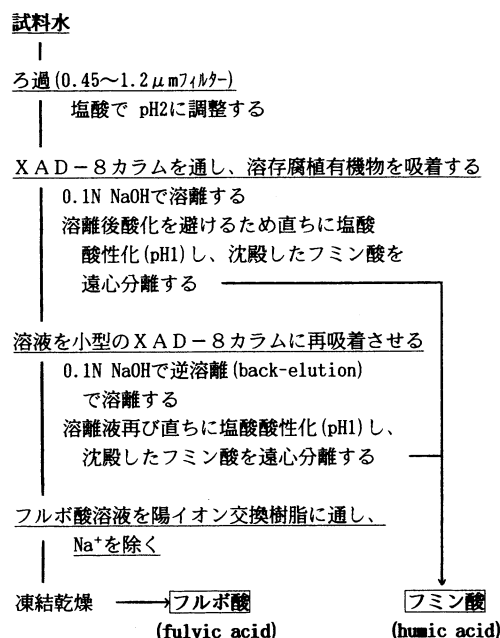


図3 XAD-8 による水中溶存腐植有機物の分離法

## 下水処理過程における難分解性 溶存有機物の生成

下水処理排水に含まれる難分解性有機物には、流入した生下水中の有機物のうち下水処理過程で分解されず残されたものに加え、活性汚泥処理の過程で生成されたものがあると考えられる。その証拠を示す一連の研究を丹保ら（1981）が行なっている。彼等は室内シミュレーション実験で活性汚泥処理過程がフミン酸、フルボ酸類似の難分解性有機物を生成することを示した。

### 1. 丹保ら（1981）によるグルコース分解実験

この室内実験は基質にグルコースを用いて基質質量、濁度（バクテリア量を示すものと解釈されている）、全有機炭素（TOC）量、色度、 $E_{260}$ の微生物分解による時間変化を測定した（図4）。この実験から $E_{260}$ で示される腐植様有機成分が基質の分解終了後も安定して存在し、基質（グルコース）の約10%がそれに変化することが示された。この実験の結果の概略は次のようになる。(1)基質グルコースが減少し始めた時点で、色度、 $E_{260}$ 、および濁度が増加を始める。これは基質が生物体（バクテリア）および代謝産物に変ることを示している。(2)濁度（バクテリア）はグルコースの消滅した時点でほぼ最大となりその後自己酸化によって再び減少するが、 $E_{260}$ はじりじりと増加し続ける。これは代謝によって有機物質が付加され極めて安定に存在し続けることを示している。(3)TOCはバクテリア量がピークに達するころからゆっくり減少し続けるのに対し、溶存有機炭素（DOC）量はグルコースが消失した時点で最小値を示した後ゆっくりと上昇し続け、約100時間後に基質グルコースの10%程度が代謝生成物に変わる。以上はグルコースを基質とした実験であるが、この他、安息香酸、フェノール、エタノールア

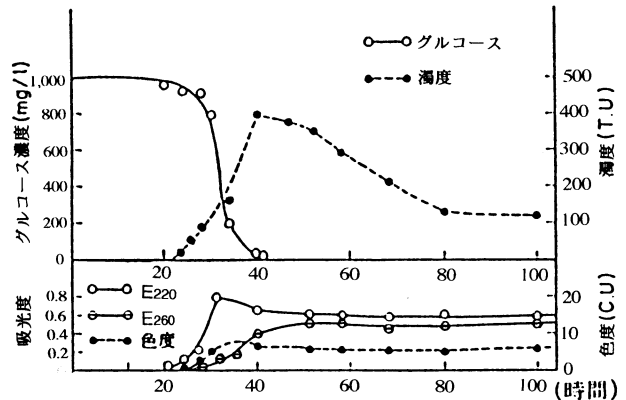
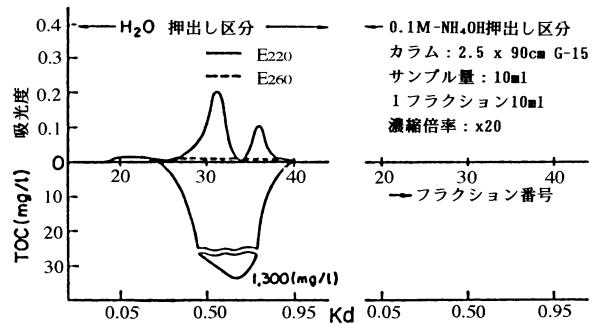


図4 丹保ら（1981）のグルコース微生物分解実験による基質の減少と代謝廃物（ $E_{220}$ 、 $E_{260}$ 、色度）の生成；微生物植種として最初に下水処理場の活性汚泥上澄水が全試水の0.1%加えられている。

#### (1) エアレーション前（基質）のクロマトグラム



#### (2) エアレーション40時間後のクロマトグラム

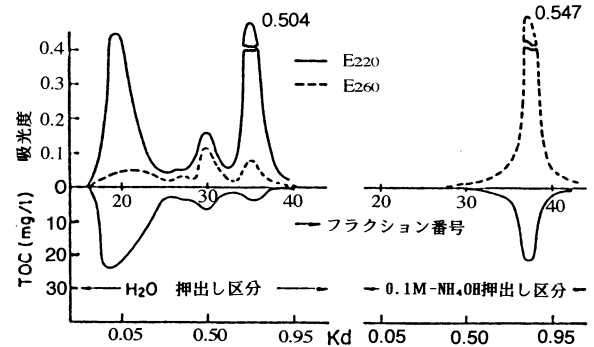


図5 丹保ら（1981）のグルコース微生物分解実験の(1)基質と(2)40時間エアレーション後の代謝廃物のSephadex G-15クロマトグラム

ミン、酢酸、でんぷんを基質とした同様の実験でも、基質の分解によって色度成分（腐植様物質）が生じることが確認されている（丹保1981）。

グルコースを基質とした分解実験による Sephadex G-15のクロマトグラムを図5に示す。エアレーション開始前のクロマトグラムには $E_{280}$ による吸収はない。ところが、最もDOCの減少するエアレーション40時間後に $E_{280}$ 吸収があり、TOC/ $E_{280}$ 比が50以下の難分解性有機成分—フルボ酸、フミン酸類似成分が出現している。 $E_{280}$ 発現のピークは水押し区分に3つ、0.1M-NH<sub>4</sub>OH押し区分に1つないしは2つ存在する。基質のグルコース自体には $E_{280}$ の吸収はないので、これらのピークは明らかに分解過程で生成したものである。また、これらは40日間エアレーションを続けても殆ど分解されない難分解性成分であることが確かめられている。

## 2. フルボ酸、フミン酸の成因論

丹保らの研究（1981）は微生物分解過程を通じて腐植様有機物が生成することを示したが、その過程でどのような反応が関与しているかは示していない。土壌の腐植有機物の分野では、フルボ酸、フミン酸の成因について多くの議論がある。その中で、生成反応に関して、微生物が介在する酵素的反応によるという説がKononova（1963）をはじめ古くから考えられてきた。一方、生体成分であるアミノ酸のアミノ基と炭水化物のカルボニル基との縮合反応から始まるメイラード反応（石渡1987）や、ポリ不飽和脂質の重合（Abelson 1967）などの非酵素的化学反応も一定の役割を果たしている可能性が考えられてきた。非酵素的化学反応説は水中溶存腐植有機物や海洋堆積物中の腐植有機物のような脂肪族性構造の割合が高いものの生成メカニズムとして一定の支持を受けている。下水処理排水中の溶存腐植有機物はその起源となる有機物を考えると脂肪族性の高い構造が予想される。また後の項で述べるが、Peschel & Wildt（1988）らの研究によっても脂肪族構造の優越性が確認されている。したがって活性汚泥中の微生物の死後、死骸中でこの様な反応が起ってい

る可能性はあるが、現在のところ成因についてはいずれも仮説の域を出ていない。

## 下水処理水中の溶存有機物の分子量分布と微生物分解挙動

### 1. 下水処理過程における分子量分布の変化

下水処理水中の溶存有機物の Sephadex gelによる分子量分布測定は何人かの研究者が行なっている。それは下水処理過程で有機物の除去（分解）の特性を分子量分布から理解しようとする研究が行なわれてきたためである。杉浦ら（1987）は、流入下水ではSephadex G-15で4つのピークが得られるが、活性汚泥法で処理した時、最も分解されにくいのは分子量の最も大きいピーク（分子量1000以上）であることを示した。また、富士元ら（1984）は Sephadex G-25によって実規模活性汚泥処理プラントについて流入下水と処理水を比較し、高分子量（5000以上）の分画が除去率30%程度と小さいことを示した。これらの研究の共通する結論は下水処理過程で分子量の小さい有機物が最も分解されやすく、分子量の大きい有機物が最も分解されにくいということであった。Peschel & Wildt（1988）らも同様の結果を得ている。

高分子量有機物が最も分解しにくいという下水処理過程で見られる特徴は、海水中的溶存有機物についてもまた同様である。Ogura（1975）は東京湾表層水の分解実験（4℃、10ヵ月放置）を行ない、高分子量有機物の割合が相対的に増大することを示した（この研究では分子量分画にDialfo膜による限外ろ過法を用いている）。このことは環境中で溶存有機物の分解が起こる際の一般的な特徴と云えそうである。

### 2. 溶存有機物の分子量分布

様々な水環境中の溶存有機物の分子量分布についてこれまで報告されたものを整理すると、分子量数百以下が大部分であるとするもの（Stuerner & Harvey 1974：海水—Sephadex, Kerr & Quinn 1980：海水—Sephadex）、逆に一万以上が大部分であるとするもの（Gjessing 1970：水中腐植有機物—限外ろ過, Gjessing

1965: 陸水 - Sephadex, Shapiro 1966: 湖水 - Sephadex) など得られた結果は大きな違いがある。これは試料の違いによって生じたのか、測定方法の影響であるのか不明である。これまでの下水処理水中の溶存有機物についての紺野ら (1991), 杉浦ら (1987), あるいは富士元ら (1984) の結果は前者 (分子量数百以下が大部分) に属す。溶存有機物の分子量分布はソースの違いや、微生物分解に晒された程度の差、分子量分布測定法の違いなどの要因が影響を与える。下水処理場からの難分解性有機物がこのように比較的低分子量であるとするのが正しければ、河川や海水中の溶存腐植有機物より微生物分解の程度、あるいは高分子化の程度が低いことを意味していることになるが、詳細は今後の研究に待たれる。

#### 難分解性有機物の構造

Peschel & Wildt (1988) はドイツの活性汚泥下水処理施設からの流出水、および河川水、泥炭地の表層水中の溶存腐植有機物 (XAD-2 樹脂で分離) の構造上の比較を、元素分析, IR, CP-MAS- $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy, および熱分解 GC-MS 測定によって行なった。固体 $^{13}\text{C}$ -NMR 測定によって下水処理水中の腐植有機物は河川、泥炭地表層水に比べて脂肪族炭素の割合 (芳香族炭素に対する割合) が高いことを示した。また、熱分解-ガスクロマトグラフ-質量分析計による熱分解生成物の測定からは、下水処理水と河川水中の溶存腐植有機物にはタンパク質、炭化水素由来の構造が重要であるが、これに対し泥炭地表層水ではこれらの構造の寄与は小さいことが示された。この研究で、結論的に下水処理場からの流出水中の溶存腐植有機物は河川水と化学構造上の共通項が多いこと、一方泥炭地表層水とは大きな違いがあることが明らかにされた。泥炭地表層水から得た溶存腐植有機物の特徴は従来から知られる土壤腐植有機物に近い。これは原料となる有機物が類似していることを反映しており、芳香族構造をもたらすのは高等植物の骨格を作るリグニン質であると想定される。

従来から河川や海水中の溶存腐植物質の構造は土壤

腐植と大きく異なっていることが知られている。水中溶存腐植有機物は芳香族構造部分が少なく、脂肪族構造の割合が大きいのに対し、土壤腐植有機物は芳香族性構造の割合が高い (Gagosian & Stuermer 1977, Harvey 1983, 石渡 1987, Ishiwatari 1992)。上記の報告に見るように下水処理排水由来の腐植有機物はおそらく前者の仲間に分類されると思われる。しかし下水処理排水由来腐植物質の構造研究はほとんど行なわれておらず、そのため詳細は不明である。

構造解析の手法として、アルカリ酸化銅酸分解やアルカリ過マンガン酸カリウム酸化分解等の分解法は土壤腐植有機物に対し古くから用いられてきた (Schnitzer & Khan 1972)。この方法は容易に同定することのできないヘテロで複雑な高分子有機物の構造を解析するためには有効な方法の1つである。著者らの知るかぎりこれまで下水処理水中の腐植有機物への適用例は報告されていないが、河川、海洋の溶存腐植有機物研究では数多くの報告がある (Liao et al. 1982, Meyers-Schulte & Hedges 1986 etc.)。Ishiwatari et al. (1980) は多摩川上下流 4 ヶ所から XAD-2 樹脂で溶存有機物を分離し、アルカリ過マンガン酸酸化分解を行なった。酸化分解生成物として得られた主要化合物はモノカルボン酸類 ( $\text{C}_{6-24}$ )、 $\alpha, \omega$ -ジカルボン酸類 ( $\text{C}_{3-11}$ )、ベンゼンカルボン酸類であった。一般に、土壤腐植有機物では相対的に芳香族性の高いことを反映して置換度の高いベンゼンカルボン酸が分解生成物中に多く見つかる。これに対し、水中腐植有機物ではその起源によって相違はあるが、芳香族構造部分は少なく、脂肪族構造の割合が大きいことを示す分解生成物を生じる。多摩川の溶存有機物は最下流の試料を除いて、似たような組成を示した。これらの地点では、多摩川の上流域のものを含め分解生成物にベンゼンカルボン酸類が少なく、土壤起源腐植有機物の寄与が少ないと解釈された。最下流の試料の結果は相対的にベンゼンカルボン酸が多いが、これは土壤の寄与とは考えにくく、工場排水を含む都市排水の影響ではないかとしている。このような酸化分解法は分解生成物によって溶存高分子有機物の構造上の特徴を捉え、

更に有機物の起源との関連で解釈を加えることを可能にする。

下水処理水中の溶存腐植物質は起源となる有機物から考えると、河川水中の腐植物質に近い分解生成物を与えるものと予想されるが、この手法を用いることによって下水処理水中の腐植成分の起源の議論や河川水中の溶存腐植への寄与などの問題に対して今後詳細な議論を可能にするデータを与えてくれると期待される。

### 最 後 に

溶存腐植物質に関する研究は1970年代半ばに水道水中のトリハロメタン問題が注目を浴びたことをきっかけとして盛んになり、様々な研究がなされるようになった。当時、溶存腐植有機物の解析にはいろいろな困難さがあった。例えば、腐植物質は多様な官能基を含むヘテロで複雑な高分子有機物で、従来の分析法で同定あるいは構造解析することが困難であることや、溶存有機物を分析測定に必要な量および純度で分離するのが難しいこと、などである。しかし、その障害を乗り越えるための努力がはらわれた結果、多くの成果が得られた。特に、溶存有機物のXAD樹脂などの分離抽出法の進歩、酸化分解法や最近著しく性能、データ処理機能の向上したNMR、IRなどの機器分析などによる解析は有効な方法となった。ところが、下水処理排水中の溶存腐植有機物に関する研究は極めて少なく、水中溶存腐植有機物の研究でよく用いられている手法のいくつかのものについては未だ用いられていない状態にある。

今後明らかにしなくてはならない課題をまとめると、

- (1) 下水処理排水中の難分解性有機物の化学的特徴を明らかにすること、
  - (2) 下水処理過程で難分解性有機物の生成、そのメカニズムの解明、
  - (3) 下水処理排水中の難分解性有機物の河川、環境、人間へのインパクトの解明、
  - (4) 難分解性有機物の除去法の確立
- などであろう。

処理水中の難分解性有機物がどのようなもので、環

境にいかなる影響を与えているかを明らかにすることは、下水処理システムの高度化を目指す議論の判断材料として重要である。また、下水処理水量が今後も間違いなく増大する中で、これが地球環境や人間生活に将来どのようなインパクトを与えるかを明らかにすることは益々重要な課題となってくると思われる。

### 【謝 辞】

本総説を作成するにあたり、東京都環境科学研究所 応用研究部研究員、嶋津暉之氏に大変お世話になりました。厚くお礼申し上げます。

### 引用 文 献

- Abelson, P.H. (1967) Conversion of biochemicals to kerogen and n-paraffins. In *Researches in geochemistry*, Vol.2, 63-86.
- Aiken, G.R., Thurman, E.M. & Malcolm, R.L. (1979) Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution. *Analytical Chemistry*, **51**, 1799-1803.
- Aiken, G.R. (1979) Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In *Humic substances in soil, sediments, and water*. (edited by Aiken, G.R., Mcknight, D.M., Wershaw, R.L. & Maccarthy, P.) A Wiley-Interscience Publication.
- Benner, R., Pakulski, J.D., McCarthy, M., Hedges, J.I. & Hatcher, P.G. (1992) Bulk Chemical Characteristics of dissolved organic matter in the ocean. *Science*, **255**, 1561-1564.
- Daignault, S.A., Noot, D.K., Williams, D.T. & Huck, P.M. (1988) A review of the use of XAD resins to concentrate organic compounds in water. *Water Research*, **22**, 803-813.
- 富士元英二, 新井喜明, 岩堀恵祐, 稲森悠平, 半田隆志 (1984) ゲルろ過法による高度処理プロセスの評価。用水と排水, **26**, 1284-1294.
- Gagosian, R.B. & Stuermer D.H. (1977) The cycling of biogenic compounds and their diagenetically transformed products in seawater. *Marine Chemistry*, **5**, 605-632.
- Gjessing, E.T. (1965) Use of sephadex gel for the estimation of molecular weight of humic sub-



- stances in natural waters. *Nature*, **208**, 1091-1092.
- Gjessing, E.T. (1970) Ultrafiltration of aquatic humus. *Environmental Science & Technology*, **4**, 437-438.
- Hanna, J.V., Johnson, W.D., Quezada, R.A., Wilson, M. A. & Xlao-Qlao, L. (1991) Characterization of aqueous humic substances before and after chlorination. *Environmental Science & Technology*, **25**, 1160-1164.
- Harvey, G.H., Boran, D.A., Chesal, L.A. & Tokar, J.M. (1983) The structure of marine fulvic and humic acids. *Marine Chemistry*, **12**, 119-132.
- Hedges, J.I. (1988) Polymerization of humic substances in natural environments. In Humic substances and their role in the environment. Wiley, New York.
- Hedges, J.I. & van Geen, A. (1982) A comparison of lignin and stable isotope compositions in Quaternary marine sediments. *Marine Chemistry*, **11**, 43-54.
- 五百井正樹 (1991) 水汚染の構造 北斗出版
- Ishiwatari, R., Hamana, H. & Machihara, T. (1980) Isolation and characterization of polymeric organic materials in a polluted river water. *Water Research*, **14**, 1257-1262.
- 石渡良志 (1987) 海洋有機物 (腐植物質) 研究の現状と問題点. 海洋化学, **19**, 696-701.
- Ishiwatari, R. (1992) Macromolecular material (humic substance) in the water column and sediments. *Marine Chemistry*, **39**, 151-166.
- 伊藤岩夫, 斉藤茂, 藪内礼子, 鈴木美恵子, 千葉いせ子, 高倉吉久 (1987) 阿武隈川水系におけるトリハロメタン前駆物質調査. 公害と対策, **23**, 1025-1034.
- 伊藤和広, 相沢貴子, 羽布津博明, 真柄泰基 (1984) 河川水の全有機性ハロゲン (TOX) 生成能と浄水処理過程におけるその挙動. 水道協会雑誌, **53** (599), 14-21.
- 梶野勝司 (1977) 塩素処理におけるトリハロメタンの形成. 水道協会雑誌, **46** (514), 17-36.
- Kerr, R.A. & Quinn, J.G. (1980) Chemical comparison of dissolved organic matter isolated from different oceanic environments. *Marine Chemistry*, **8**, 217.
- 紺野良子, 嶋津暉之, 木村賢史, 三好康彦 (1991) 残存有機性汚濁物質の関する研究 (その1) -ゲルクロマトグラフィーによる分画-. 東京都環境科学研究所年報 170-174.
- Kononova, M.M. (1963) Soil organic matter. Pergamon Press, Oxford.
- Leenheer, J.A. & Huffman, E.W.D. (1976) Classification of organic solutes in water by using macrotreticular resins. *Journal of Research U.S. Geology Survey*, **4**, 737-751.
- Liao, W., Christman, R.F., Johnson, J.D. & Millington, D.S. (1982) Structural Characterization of aquatic humic material. *Environmental Science & Technology*, **16**, 403-410.
- Malcolm, R.L. (1979) Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In Humic substances in soil, sediments, and water. (edited by Aiken, G. R., Mcknight, D. M., Wershaw, R.L. & Maccarthy, P., A Wiley-Interscience Publication.
- Mantoura, R.F.C. & Riley, J.P. (1975) The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. *Analytica Chimica Acta*, **76**, 97-106.
- Meyers-Schulte, K.J. & Hedges, J.I. (1986) Molecular evidence for a terrestrial component of organic matter dissolved in ocean water. *Nature*, **321**, 61-63.
- Ogura, N. (1975) Further studies on decomposition of dissolved organic matter in coastal seawater. *Marine Biology*, **31**, 101-111.
- Peschel, G. & Wildt, Th. (1988) Humic substances of natural and anthropogeneous origin. *Water Research*, **22**, 105-108.
- Rook, J.J. (1974) Formation of haloforms during chlorination of natural water. *Water Treatment and Examination*, **23**, Part 2, 234-243.
- 杉浦涉, 小野忠義 (1987) ゲルクロマトグラフィーによる汚水処理プロセスにおける有機成分の挙動解析 下水道協会誌, **24**, 38-43.
- 讃岐田訓 遺伝子を撃つ水道水 北斗出版
- Schnitzer, M. & Khan, S.U. (1972) Humic substances in the environment. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Shapiro, J. (1966) Yellow organic acids of lake water: Differences in their composition and behaviour. Proceedings of an IBP-Symposium, p. 202, Koninklijke Nederland Akademie von Wetenschappen, Amsterdam.
- Skopintsev, B. (1972) On the age of stable organic matter-aquatic humus in oceanic waters. In the

- Changing Chemistry of the Oceans. (edited by Dyrssen, D. & Jagner, D.) Proceedings of the 12th Noble Symposium. Wiley.
- Sountheimer, H. (1976) The Rhine and domestic water supply, Paper of the plenty session on the river Rhine, International water supply 11th congress at Amsterdam.
- Stuermer, D.H. & Harvey, G.R. (1974) Humic substances from seawater. *Nature*, **250**, 480-481.
- Stuermer, D.H. & Harvey, G.R. (1977) The isolation of humic substances and alcohol-soluble organic matter from seawater. *Deep-Sea Research*, **24**, 303-309.
- 丹保憲仁, 亀井翼, 高橋正宏 (1981) 好気性生物化学プロセスからの代謝産成分の挙動と性質 (I) - ゲルクロマトグラフィーによるプロセス収支の評価. 下水道協会誌, **18**, 48-57.
- Thurman, E.M. & Malcolm, R.L. (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, **15**, 463-466.
- 鶴崎実 (1980) 汚濁河川水中の溶存有機物の特徴 (東京都立大学修士論文)

(1993年12月1日 受理)