

## 論文の内容の要旨

論文題目 Characterization of Natural Organic Matters in Reservoirs  
by Multi-Analytical Approaches  
(多角的分析手法を用いた貯水池の自然由来有機物の特性評価)

氏名 タバ パッタ バハドゥール

水道水源における水質の悪化や、水道水に起因する健康問題に対する意識の高まりの中で、水道水質の問題は世界の多くの地域において主要な関心事となっている。自然由来有機物 (NOM) は、流域から排出される人為由来の汚染物質と共に、水道水源の質的評価において、直接的あるいは間接的に支配する主要な水質成分となっている。水道水質の改善という全体的な目標を念頭に置きつつ、本研究では、貯水池における NOM の特性の季節変化、空間変化をモニタリングし、異なる酸化処理および水処理プロセスにおける NOM の挙動を評価するために、NOM の濃縮方法、特性の評価方法を系統的に開発した。そして、その手法をいくつかの貯水池 (霞ヶ浦、津久井湖、印旛沼) の試料に適用し、NOM の多角的な評価を試みることを具体的な目標として設定した。また、貯水池の潜在的な有機物発生源となる底泥からの溶出を対象に、本研究で開発した手法を適用して溶出有機物の有機物特性を評価した。

本研究で NOM の濃縮のために検討した手法は、RO 膜を利用した濃縮方法および凍結乾燥・再溶解方法の 2 つである。そして、NOM の特性評価のために用いた主な分析手法は、分子量分画クロマトグラフィー (SEC)、熱分解 GC/MS、蛍光励起発光マトリックス (EEM) 分光測定法である。

まず、NOM の濃縮手順を最適化した結果、NOM の回収率は、膜濃縮法および凍結乾燥・再溶解法のいずれにおいても 90% 以上を達成することが可能となった。また、分子量分画手法においては、異なるゲルろ過カラム、溶離液、校正用の標準物質、運転条件を検討することにより、NOM の分子量特性を評価するための SEC の諸条件を最適化した。その結果、Shodex カラム、リン酸緩衝液 (溶離液)、260nm における UV 検出、ポリスチレンスルホン酸 (PSS: 校正用の標準物質) の組み合わせ

が、NOMの解析に適したSECの条件であることが示された。

熱分解GC/MS分析については、適当な運転条件を検討し、参照となる標準物質とフラグメント解析パターンを導入し、かつ広範囲な文献からフラグメント化した化合物のデータベースを集めることにより、NOMの組成解析方法の検討を行なった。また、様々な波長の励起光の照射に対する蛍光波長とその強度を測定することで、溶存有機物組成構造を評価する手法である蛍光EEM分光測定も実施した。これらの一連の分析手法から得られた結果と合わせて、溶存有機炭素(DOC)、260nm紫外吸光度(UVA<sub>260</sub>)といった一般的な水質指標や、フミン物質と深い関係にあると言われている水質指標であるトリハロメタン生成能(THMFP)などと総合的に考察を行なった。

本研究において検討した分析手法を組み合わせることで、津久井湖、霞ヶ浦、印旛沼におけるNOMの特性や季節変動を1年にわたって調査した。分析結果からは、すべての採水地点において、NOMの分子量分布が比較的狭い範囲に入ることが示された。津久井湖のTHMFPは、DOCよりも、260nmにおける紫外外部吸光度(UVA<sub>260</sub>)や単位DOC重量当りのUVA<sub>260</sub>(SUVA)と良好な相関を示した。津久井湖のDOCは年間を通じて比較的安定であったが、UVA<sub>260</sub>は季節的に50%までの変動を示した。湖水とその流入河川である道志川のNOMを熱分解GC/MSで解析した結果、河川に存在していたいくつかの高分子量の物質が津久井湖内で消滅するのに対して、湖水は水域で発生したタンパク質様物質を多く含むことが明らかとなった。

一方、浅い富栄養湖である霞ヶ浦については、5地点の試料を4回(2000年)にわたって分析した。この湖の水は、津久井湖に比べておよそ4倍近いDOC濃度とTHMFPを示した。DOCとUVA<sub>260</sub>の空間パターンを解析した結果、藻類生産など湖内での有機物生産が、微生物による分解による消失よりも有機物組成に影響が大きいことが明らかとなった。また、水圏起源の有機物は、陸圏起源の有機物に比べて、UVA<sub>260</sub>成分が少ないことも示唆された。熱分解GC/MS分析から得られるパイログラムに対して、非類似度分析を適用することにより、霞ヶ浦湖水中におけるNOMの特性の季節変化、空間変化を明確に識別することができた。

また、NOMの組成構造を類型化するために、蛍光EEM分光測定も実施したところ、多くの場合フルボ酸様物質およびタンパク様物質のピークと海水サンプルにおいてフミン酸様物質と同定されているピークなど、計3つの主要なピークを検出することができた。しかしながら、そのピークパターンは比較的単純である、水域や季節的な違いを定量的に類型化するには至らなかった。

興味ある分析結果として、対象とした3つの水源すべてにおいて人為由来の汚染物質と疑われる2-エチルヘキサノール(2-ethyl-1-hexanol)及びノンニルフェノール(nonylphenol)による汚染が確認された。霞ヶ浦では、ジエチレングリコール(diethylene glycol)による汚染も明らかとなった。塩素処理によって、2-エチルヘキサノールの相対濃度は減少するが、ジエチレングリコールは増加することが示

された。

高度酸化処理（AOP）の一つである過酸化水素添加のオゾン処理や粉末活性炭（PCA）を用いた吸着処理を対象に、処理前後における NOM の組成変化や THMFP の低減に関する評価を行った。津久井湖と霞ヶ浦の試料について AOP 処理を行なったところ、UVA<sub>260</sub> は 50%以上減少したにもかかわらず、DOC と THMFP は 4.5mgO<sub>3</sub>/mgDOC という高いオゾン注入量であっても有意な減少が見られなかった。一方、活性炭注入量 500mg/l、接触時間 4 時間の条件で PAC 処理を行なったところ、すべての分子サイズフラクションから非選択的に NOM が非常に効率よく除去され、結果的に DOC は 90%、THMFP と UVA<sub>260</sub> は 98%減少した。NOM の分子量、分子量分布、蛍光特性、化学変化に対する塩素処理の影響の評価にも本研究で開発した手法を使用した。この結果、遊離塩素濃度 2mg Cl<sub>2</sub>/mg DOC、接触時間 24 時間の条件では、UVA<sub>260</sub> と蛍光強度が著しく減少することが確認された。また、ゲルろ過による分子量分布測定を行った結果、明確な差とは言えないものの高分子から低分子に 3%ほどわずかに移動した。塩素処理の結果、ベンゼン誘導体の相対濃度が減少し、脂肪族化合物やタンパク質様化合物が増加することが熱分解 GC/MS の分析結果から示された。

好気および嫌気条件下において、底泥からの DOM や THM 前駆物質の溶出潜在力を評価するために、津久井湖の底泥を用いた溶出実験を行なった。好気および嫌気条件下での溶出有機物組成の違いを、熱分解 GC/MS 分析により比較したところ、好気条件下では硫黄含有化合物、嫌気条件下では polyhydroxy aromatics や脂質、リグニンの存在が特徴的であることを明らかにした。3 週間の実験期間に、好気条件下における DOC と THMFP の見かけの溶出蓄積量は、それぞれ 214mg/kg 乾燥底泥、6mg/kg 乾燥底泥に達した。嫌気条件下では、好気条件下の 3 倍近い蓄積量（DOC：525mg/kg 乾燥底泥、THMFP：17mg/kg 乾燥底泥）が確認され、かなりの量の有機物が底泥から溶出し蓄積すること、そしてそれに伴い THM 生成の増加につながることを推測された。底泥だけでなく、溶存熱分解 GC/MS 分析の適用は、好気条件下、嫌気条件下で溶出した底泥中の有機物成分を識別するのに非常に有効であった。