

論文内容の要旨

論文題目 モデル凝集フロックへの吸着試験による水道原水中溶存有機物の特性評価

氏名 小松一弘

我が国における水道水源では、異臭味、トリハロメタン(Trihalomethane: THM)前駆物質の増加などを引き起こす溶存態有機物(Dissolved organic matter: DOM)の問題が顕在化しているため、DOM 処理を目的とした技術の一つとして強化凝集法と呼ばれる処理法が注目されてきている。これは凝集処理を最適化することで、濁質だけではなく DOM も同時に除去することを目的とした処理法であるが、研究例は少なく、これまでは経験的に凝集助剤の投入や pH を調整することにより溶存態有機物の除去を図ってきた。今後は強化凝集法による DOM 除去の最適化を目的として、凝集処理過程における DOM の挙動を科学的に解明する必要がある。

そのため本研究では、様々な組成を持つ有機物の集合体である DOM の特性について、処理性という視点から評価することを大きな目的とした。つまり凝集処理による DOM の除去機構について調査した上で、それぞれの除去機構による除去性/非除去性に基づいて DOM を評価した。具体的には、凝集処理による DOM の除去は主に凝集フロック表面への吸着を経て、凝集フロックと共に重力沈降することで成立することから、凝集フロック表面への吸着原理に着目し、それぞれの原理による吸着性/非吸着性から DOM の特性評価を行った。

吸着原理は、現在主に提唱されているものとして、配位子交換作用、荷電中和作用、架橋作用の 3 種類がある。本研究では以上の 3 つの原理に基づいて、DOM を「配位子交換除去性 DOM」、「荷電中和除去性 DOM」、「架橋作用除去性 DOM」と分類することで、新たな DOM 評価手法を確立すること、その手法の意義付け、実湖沼水への適用を行った。

まず手法の確立を行うため、ある特異的な原理しか働かないと考えられるモデル凝集フロックを選定し、それを DOM 試料に添加することで、DOM に作用しやすい吸着原理を確かめることとした。モデル凝集フロックとして選定したのは、pH9.5 条件下の酸化第二鉄(以下 Fe9.5)、pH6.5 条件下の酸化第二鉄(以下 Fe6.5)、シリカ+CPAM(Cationic Polyacrylamide)(以下 Si+C)である。

Fe9.5 では配位子交換作用により DOM が吸着されるため、Fe9.5 において吸着される

DOMは、配位子交換吸着性 DOM と分類できる。また Fe6.5 では配位子交換作用もしくは荷電中和により DOM が吸着されるため、Fe6.5 において吸着される DOM は、配位子交換性 DOM と荷電中和吸着性 DOM を含んでいると考えられる。さらに Si+C において吸着された DOM は「架橋作用吸着性 DOM」であると考えられる。以上の様に DOM 試料にモデルブロックを添加し、それぞれの試験条件における吸着特性から、各原理による吸着性/非吸着性に基づいた DOM の分類を行うことができる。本研究では提案した手法について、添加ブロック濃度、攪拌時間などを設定するための予備実験を施し、さらにデータの再現性について確認を行った。

次に確立した DOM 評価手法を意義付けるため、様々な DOM 標準試料を対象に吸着試験を施した。その結果、分子量が数百レベルの DOM を対象とした場合、DOM が持つ構造に関わらずいずれの吸着作用も働かなかった。そこで分子量の異なる 2 種類のアミロースを対象とした吸着試験を行ったところ、分子量 2800 の場合、吸着作用が見られなかった一方で、分子量 15000 の場合では Fe9.5 と Fe6.5 で吸着作用が見られた。さらにアミロースより分子量の大きいデンプンを対象に同様の試験を行った結果から、多糖類は架橋作用による吸着作用が他の作用と比較して働きにくい DOM であると分類できた。

タンパク質のアルブミンを対象試料として使用した場合、本研究で提案したいずれの吸着作用によっても吸着されやすい有機物であること、リグニンを対象とした場合、荷電中和や架橋作用などによる吸着作用の影響を受けやすく、アミロースやデンプンとは異なる傾向を示していた。

このように高分子 DOM を対象とした場合、その吸着特性には対象とする DOM の種類により差異が見られた。その支配要因を探るため、DOM が有する荷電量の影響に着目し、測定を行った。その結果、負の荷電量が大きい DOM ほど荷電中和や架橋作用など電氣的吸着の影響を受けやすいことが示唆された。

次に確立した手法を、実湖沼水に含まれる DOM に対して適用した。湖沼水は標準物質と違い、複雑な組成を持っているため THM 前駆物質量の割合や、熱分解 GC/MS のピーク組成の変化、という形で DOM のモデルブロックへの吸着に伴う組成変化も確認した。また湖沼水と同様に複雑な組成を含んでいると考えられるリグニン、フミン酸も対象にした。

THM 前駆物質量の割合は吸着前後で変化がないものの、E260 発現物質の割合は大きな変化が見られなかった。つまり THM 前駆物質全てが E260 を発現するわけではなく、吸着された有機物に比べて、残存している THM 前駆物質には E260 非発現性の物質がより多く含まれていることが示唆された。

py-GC/MS による解析により、吸着試験前のリグニンと湖沼水には殆ど共通したフラ

グメントが見られないことが分かった。また吸着試験前後におけるフラグメントの成分について解析を行うことで、リグニンに見られた特異的な構造を有する F14 は荷電中和吸着性 DOM を特徴付けるものであり、F8 は架橋作用吸着性 DOM を特徴付けていることが明らかとなった。さらに Carbamic acid, phenyl ester はリグニンと湖沼水で唯一共通して見られたフラグメントであるが、どの DOM に含まれるかによって、吸着性に違いが見られた。以上の様に、同じフラグメントであっても、モデルフロックへの吸着性という観点から見ると、どの物質に含まれているかによって挙動が異なることがうかがえた。これはそうしたフラグメントが DOM の表面上に含まれているかいないかによって異なるためであると推測される。すなわち、凝集フロックへの吸着作用は DOM 表面において働きやすいものであり、DOM 内部の構造までには影響を及ぼさないのではないかと考えられる。

最後に SAT(Sequential Adsorption Test)を通じて各吸着性 DOM の包含関係を調べ、そこから湖沼水の DOM について評価を行った。SAT とは、まず予備操作として、Fe9.5、Si+C による吸着を行った後、残存した DOM に対して再び Fe9.5、Fe6.5、Si+C の各モデルフロックを添加する試験法である。

例えば予備操作で Fe9.5 を行った系での処理水には、「Fe9.5 で吸着させて残存した DOM 成分」すなわち、「配位子交換非吸着性 DOM」が含まれていることになる。そのため、この処理水に再びモデルフロックを添加することで、「配位子交換非吸着性 DOM」が、他のモデルフロック条件下で吸着されるのかどうかを確かめることができる。仮に「配位子交換非吸着性 DOM」に対し、Si+C による吸着が確認できなかつたとすれば、「配位子交換で吸着されなかつた DOM は架橋作用によっても吸着されない」ということになり、それぞれの吸着性 DOM について複合性や包含関係が明らかとなる。

SAT の結果、リグニンと湖沼水において架橋作用吸着性 \supseteq 配位子交換吸着性、架橋作用吸着性 \supseteq 荷電中和吸着性であることが確認された。一方でデンプンでは配位子交換吸着性 \supseteq 架橋作用吸着性、荷電中和吸着性 \supseteq 架橋作用吸着性であり、全く逆の挙動を示していた。それらの各画分に、それぞれの試験条件において消失した熱分解フラグメントを当てはめたところ、リグニンでは電氣的吸着(荷電中和、架橋作用)によって検出限界以下となるフラグメントが多岐に渡っていたが、湖沼水では化学的吸着(配位子交換)により検出限界以下となるフラグメントが多岐に渡っており、リグニンと湖沼水とで挙動に大きな違いが見られた。この違いは、吸着試験前におけるリグニンと湖沼水に含まれる DOM のフラグメント組成に大きな差異があったことに起因すると考えられる。すなわち、リグニンのような芳香族フラグメントを多く物質に対しては、電氣的吸着が構造非特異的に働き様々なフラグメントを含む DOM を吸着する一方で、湖沼水のような窒素を含むフラグメントが優占していた物質群に対しては、化学的吸着が構造非特異的に吸着したためであると考えられる。以上の様に、SAT を通して、各吸着作用の包含関係

が明らかとなった。またそれぞれの吸着性 DOM に熱分解フラグメントを当てはめることで、DOM に対して働く吸着作用の構造特異性の違いに関して議論することができた。

本研究では吸着試験に基づく新しい DOM 評価手法の提案、標準試料測定による手法の意義付けを通して、DOM の分子量、荷電量が吸着特性に与える影響を明らかにした。また、湖沼水への手法の適用を通じて、吸着原理が影響を及ぼす DOM の構造部位、各吸着原理の複合性や包含関係について議論することに成功した。

今後、水源として利用されている様々な湖沼水、河川水に対し同手法による DOM 評価を行うことで、DOM 除去対策として最適な凝集操作方法の提案を行うことができると期待される。