

審査の結果の要旨

氏名 小松 一弘

本論文は、水道原水の水質悪化の背景を受けて、藻類由来有機物などを含む溶存態有機物(Dissolved organic matter: DOM)の強化凝集法による除去の最適化を最終的な目的として、凝集処理過程における DOM の凝集フロックへの吸着除去特性を解明しようとしたものである。浄水過程の一つである凝集沈澱処理による DOM の除去機構について文献調査した上で、凝集フロック表面への吸着原理に着目し、各機構による吸着性/非吸着性という視点から DOM の特性評価を行った研究成果をまとめている。論文は、8章より構成されている。

第1章では、研究の背景と目的、および論文の構成を述べている。

第2章では、既存の研究として、水道水質として障害を引き起こす DOM の問題や DOM の評価手法、さらには凝集処理における DOM 除去機構に関する文献調査結果を整理している。そして、その吸着原理として、①凝集フロック上の金属酸化物に配位しているヒドロキシル基と DOM 表面上に配位しているカルボキシル基との配位子交換作用、②正に帯電した凝集フロックと負に帯電している DOM の間の荷電中和作用、③負の吸着サイトを有する凝集フロックと DOM の間を正荷電の高分子ポリマーが電気的に架橋する作用、の三つを想定することが重要であることを示している。

第3章では、DOM の測定方法や、DOM の化学的特性や組成を評価する手段として、荷電量測定、励起蛍光スペクトル分析、GPC、さらには熱分解 GC/MS などの分析手法を整理している。

第4章では、三つの吸着原理に基づいて、DOM を「配位子交換除去性」、「荷電中和除去性」、「架橋作用除去性」から分類することを目的とした試験方法について説明している。それぞれの除去性を調べるために、モデル凝集フロックとして、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+カチオンポリマー(以下 Si+C)を選定している。そして、DOM 試料やモデル凝集フロックの調整方法、モデルフロック設定濃度やカチオンポリマーの添加濃度の最適条件を決定している。また、試験結果に再現性があることも確認している。

第5章では、様々な DOM 標準試料を対象に、モデル凝集フロックを用いた吸着試験の結果をまとめている。低分子 DOM を対象とした場合いずれの吸着作用も働かないこと、糖類の一つであるアミロース(分子量 15000)の場合では Fe9.5 と Fe6.5 で吸着作用が見られたこと、さらに分子量の大きいデンプンでは架橋作用による吸着作用が働きにくいことなどを明らかにしている。そして、タンパク質のアルブミンは、いずれの吸着作用でも除去されやすいこと、リグニン(分子量 10000)は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違う傾向を示すことなど、

様々な有機物について凝集除去性を体系立てて整理している。また、高分子 DOM の吸着特性の差異を DOM が有する荷電量と関連づけて考察した結果、両者に一定の関係が示唆されることも見出している。

第 6 章では、実際の湖沼水 DOM への吸着試験の適用を試みている。そして、試験前後での DOM 組成変化を調べるために、分子量分布、単位 DOC 当りの THM 前駆物質質量、3 次元励起蛍光スペクトル (Excitation Emission Matrix: EEM) におけるピークの変化、熱分解 GC/MS のピーク組成の変化を調べている。その結果、低分子量領域の吸着率が低いこと、単位 DOC 当りの THM 前駆物質質量は吸着前後で変化がないものの、260nm での紫外吸光度発現物質質量には変化が見られたことを明らかにした。

また EEM 上ではフミン酸、リグニン、湖沼水でそれぞれ 2 つのピークが見られ、共通した一つのピーク (フミン/フルボ由来) の強度はいずれの DOM でも吸着作用により減少したこと、さらに、熱分解 GC/MS による解析から、リグニンに関して Fe9.5 と Fe6.5 の吸着性の差異や Si+C の吸着性を特徴付けるフラグメントを見出している。

第 7 章では、予備吸着試験後に残存した DOM を得た後、再びフロックを添加して DOM の濃度変化を追う手法である SAT (Sequential Adsorption Test) を実施して、各モデルフロックに吸着される DOM の包含関係を調べ、湖沼水の DOM についてその吸着除去特性を評価している。本研究では予備操作において Fe9.5、Si+C による吸着を行い、その処理水に対して Fe9.5、Fe6.5、Si+C の各モデルフロックを添加した試験について考察を行なっている。この結果、リグニンとフミン酸において、DOM の包含関係は、Si+C 吸着性 \supseteq Fe9.5 吸着性、Si+C 吸着性 \supseteq Fe6.5 吸着性となった一方で、デンプンでは Fe9.5 吸着性 \supseteq Si+C 吸着性、Fe6.5 吸着性 \supseteq Si+C 吸着性であり、全く逆の傾向を示していたことを明らかにした。そして、リグニンと湖沼水に関する吸着試験前後の熱分解フラグメントを調べたところ、それぞれ電氣的吸着 (荷電中和、架橋作用) 後と化学的吸着 (配位子交換) 後に検出限界以下となるフラグメントが多い点を指摘している。以上のことから、SAT を通して、湖沼水などの水道原水の凝集処理における DOM の各吸着性の包含関係が明らかにすることが可能であることを示している。

第 8 章では、上記の研究成果から導かれる結論と今後の課題や展望が述べられている。

以上の成果では、凝集フロック表面への DOM の吸着原理に着目して、モデル凝集フロックを利用した吸着試験やその試験を逐次的に行なう試験法の提案を行ない、吸着試験前後の DOM 試料について多様な DOM 分析手法を組み合わせることで解析することを通じて DOM の特性を評価する手法を確立している。そして、水道原水となる湖沼水中の DOM について、その凝集処理性を詳細に解析して有用な知見を与えている。これらの知見は、水道原水中の DOM の特性を凝集処理という観点から把握するのに役立つだけでなく、強化凝集処理の最適化を検討する上で非常に有用なデータや知見を提供しており、都市環境工学の学術の進展に大きく寄与するものである。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。