

(25) 凝集フロックへの吸着原理に基づいた水道原水中の溶存態有機物の特性評価

Characterization of Dissolved Organic Matter (DOM) based on the adsorption principals onto coagulated floc

小松一弘*, 中島典之*, 古米弘明*

Kazuhiro KOMATSU*, Fumiya NAKAJIMA*, Hiroaki FURUMAI*

Abstract; Adsorption experiments using three types of model flocs and various DOM were conducted for the purpose of characterization of DOM based on the adsorption principals. The model flocs were (1) ferric oxide under pH=9.5 (Fe9.5) acting as the absorbent by ligand exchange, (2) ferric oxide under pH=6.5 (Fe6.5) as the absorbent both by ligand exchange and by charge neutralization, and (3) silica with cationic polyacrylamide (Si+C) as the absorbent by cation bridging. The DOM samples included lake water as well as amino acids, sugars, organic acids, protein, polysaccharide, humic acid, and lignin. The comparison of the DOM concentrations before and after the adsorption experiment indicated that DOM with low molecular weight was not adsorbed by all the model flocs. The adsorption potential of DOM was evaluated as the residual ratio of DOM after adsorption experiment in the case of 3.6g/L floc concentration. The potential varied among the DOM as lake water<lignin<albumin $\approx$ starch $\approx$ humic acid at the conditions of Fe9.5 and Fe6.5. Under the condition of Si+C, the potential was lower compared with Fe9.5 and Fe6.5 except for albumin. The selective adsorption of DOM with E_{260} was observed, and the selectivity was highest under the Si+C condition.

Keyword; Dissolved Organic Matter (DOM), model flocs, ligand exchange, charge neutralization, cation bridging

1. はじめに

我が国の浄水場は、濁質除去を目的として大半が凝集沈澱、急速砂ろ過方式を採用している¹⁾が、同方式のみの処理では溶存態有機物(DOM: Dissolved Organic Matter)の50%以上が残存することが確認されている^{2),3)}。残存したDOMは、消毒副生成物前駆物質、水道配管内における微生物再増殖の基質となるなど様々な問題を引き起こすため、上水処理において効果的な除去が求められている。そうした課題に対応するためには、除去対象であるDOMの特性評価を行わなくてはならない。

水道原水中に含まれるDOMの特性評価手法として、樹脂を用いた親水性/疎水性分画⁴⁾、UF膜を用いた分子量分画⁵⁾やGPC(Gel Permeation Chromatography)による分子量測定^{6),7)}、熱分解GC/MS⁸⁾や3次元励起蛍光スペクトル^{9),10)}による高分子有機物の特性評価などが挙げられ、それらを用いた凝集処理前後におけるDOMの特性変化の報告に関しても研究例が数多くある^{3),11),12)}。しかし季節変化などによる原水水質の変化に対応して、凝集処理によるDOM自体の除去効果を理解するには、凝集処理のメカニズムに着目したDOMの特性評価も行う必要がある。

凝集処理においてDOMが除去される過程は複雑で十分な説明には至っていないが、大部分は濁質成分の集合体である凝集フロックへの吸着作用により濁質と共に除去されると言われており¹³⁾、その吸着作用の基本原

*東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻 (Dept. of Urban Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)

として主に①配位子交換¹⁴⁾、②荷電中和¹⁵⁾、③陽イオンによる架橋作用^{16),17)}が挙げられる。配位子交換は水和した凝集フロック表面上の水酸基とDOMが持つカルボキシル基が化学的に結合する現象である。また荷電中和は正に帯電している凝集フロックと負に帯電しているDOMが電氣的に結合する現象で、凝集処理過程でpHを下げるとDOM除去が促進されるのは、この原理によるためであるとされている¹³⁾。架橋作用は、特に凝集助剤としてポリマーを添加する際に働く作用で、負に荷電しているDOMとフロックに対して、正に荷電したポリマーが電氣的に結合することにより起こる。

本研究では、これらの凝集フロックへの吸着原理に基づいたDOMの特性評価を主たる目的とした。湖沼水中のDOMには、タンパク質や多糖類などの高分子化合物やフミン酸などの腐植物質が多く含まれていると考えられる。そのため本研究では、湖沼水だけではなく、タンパク質、多糖類、有機酸、フミン酸、リグニンなどをはじめとする標準物質もDOM試料として用いた。

2. 実験条件及び方法

2.1. モデルフロックの調整

使用したモデルフロックを表1に示した。それぞれのモデルフロックは10g/Lの懸濁液として作成し、Na₂CO₃でアルカリ度を40mgCaCO₃/Lに調整し、HClとNaOHで所定のpHにした。作成したモデルフロック懸濁液は2.3で示す方法でDOM試料に添加した。なお、DOMは一般に負に帯電していると言われている¹⁸⁾ので、以下に説明する実験条件は負に帯電しているDOMに対して想定される吸着作用である。

pH=9.5に調整した酸化第二鉄懸濁液を使用した系(以下Fe9.5)では、酸化第二鉄の結晶表面に露出した鉄原子に配位した水酸基と、有機物成分表面のカルボキシル基との配位子交換作用が想定される。pH=9.5は酸化第二鉄の等電点(pH=8前後¹⁵⁾)以上であるため酸化第二鉄は負に帯電しており、DOMを荷電中和によって吸着することはない。すなわちこの系において吸着されるDOMは、配位子交換作用のみによって凝集フロックへ吸着するDOMであると考えられる。

pH=6.5に調整した酸化第二鉄懸濁液を使用した系(以下Fe6.5)では、酸化第二鉄が正に帯電している。そのため、DOMは配位子交換作用と荷電中和作用によって吸着されると想定される。

モデルフロックとしてシリカのみを使用した場合、シリカは金属酸化物ではないことから配位子交換を起こしにくい上、pH=9.5の条件下では負に帯電していることから荷電中和も起こさない。しかしシリカとカチオン系ポリアクリルアミド(CPAM: Cationic Polyacrylamide)を添加した系(以下Si+C)では、CPAMによる架橋作用でDOMが吸着される。またCPAMは有機物であることから、過剰に添加すると残留することが考えられる。そのため、CPAMが最も効果的に働きつつも残留しないシリカ:CPAM比を予備実験において求めた。その結果、重量比でシリカ:CPAM=100:1と定めた。

表1: 実験条件

実験条件名	モデルフロック	CPAMの添加	pH	想定される吸着作用*
Fe9.5	酸化第二鉄 (和光 純度99.9%)	×	9.5	配位子交換
Fe6.5	酸化第二鉄 (和光 純度99.9%)	×	6.5	配位子交換、荷電中和
Si+C	シリカ (和光 純度99.9%)	○	9.5	架橋作用

*負に帯電しているDOMを想定

表 2: 使用した DOM 試料

低分子有機物

分類	使用物質	分子量
アミノ酸	グリシン	75
	アスパラギン酸	133
	リシン	146
ジペプチド	グリシルグリシン	132
単糖類	グルコース	180
二糖類	マルトース	360
有機酸	酢酸	60
	シュウ酸	90
	マレイン酸	116

高分子有機物

分類	使用物質
タンパク質	牛血清アルブミン(SIGMA 純度97-99%)
多糖類	水溶性デンプン(岸田化学 Lot No. D12119J)
その他	リグニン(東京化成工業 Lot No. GI01)
	フミン酸(和光 Lot No. TWH6994)
	湖沼水(I沼 2002年12月採水)

2.2. DOM 試料の調整

用いた DOM 試料を表 2 に示した。多糖類の代表物質としてデンプン、タンパク質の代表物質としてアルブミンを使用し、単糖類、アミノ酸、有機酸も対象とした。それら以外に、水道原水に含まれているとされるフミン酸とリグニンも対象物質として使用した。さらに水道水源として利用されている I 沼湖沼水(採水月: 2002 年 12 月)も DOM 試料として使用した。

用意した試料は全て燃焼処理済み(600°C、4 時間)のガラス繊維ろ紙(Whatman 社 GF/F: 粒子保持能 0.7 μ m)でろ過を施し、そのろ液を DOM 原液とした。DOM 原液は、I 沼湖沼水の濃度レベルである 3~5mgC/L になるよう希釈し、モデルフロックと同様の方法でアルカリ度、pH を調整した。作成した DOM 試料は 2.3 の吸着実験に供した。

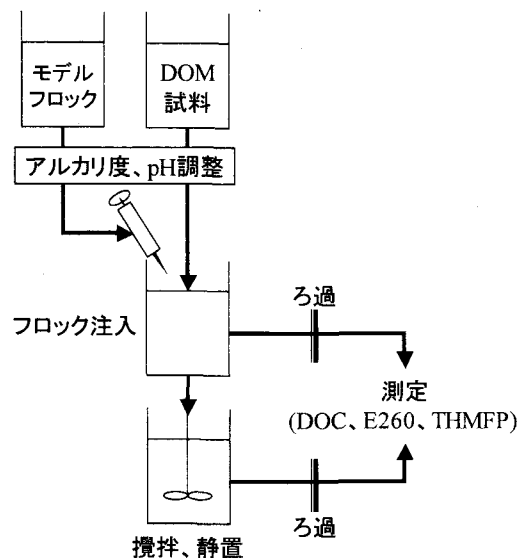


図 1: 吸着実験のフロー

2.3. 吸着実験及び測定方法

吸着実験のフローを図 1 に示した。500mL ビーカー 3 つに DOM 試料 250mL を入れ、それぞれにモデルフロック懸濁液を 5mL、60mL、140mL 添加 (フミン酸の場合、5mL、15mL、30mL、60mL、80mL、140mL と 6 段階に添加) 後、6 連ジャーテスター(杉山元理機器社)で攪拌 (100rpm、6 時間) し、静置した。6 時間攪拌後には、吸着平衡に達していることとみなせることは予備実験にて確認した。その後、再びろ過を施してフロックを取り除き、吸着実験前の試料と吸着実験後の試料を測定に供した (モデルフロック懸濁液注入直後の DOM 濃度を初期濃度、6 時間攪拌、静置後の DOM 濃度を平衡濃度とし、平衡濃度/初期濃度を DOM 残存率と定義した。)。以上の吸着実験は 1 種類の DOM 試料に対し、表 1 に示した 3 種類の実験条件において行った。

DOM 濃度は、測定項目を DOC(Dissolved Organic Carbon)、E₂₆₀、THMF(Trihalomethane Formation Potential)として評価を行った。ただし、E₂₆₀、THMF の測定はフミン酸、リグニン、湖沼水に対してのみ行った。DOC は D-NPOC(Dissolved Non-Purgeable Organic Carbon)として測定し、E₂₆₀ は波長 260nm における紫外外部吸光度を測定した。THMF は上水試験方法¹⁹⁾に準じて測定し、モル濃度として表記した。

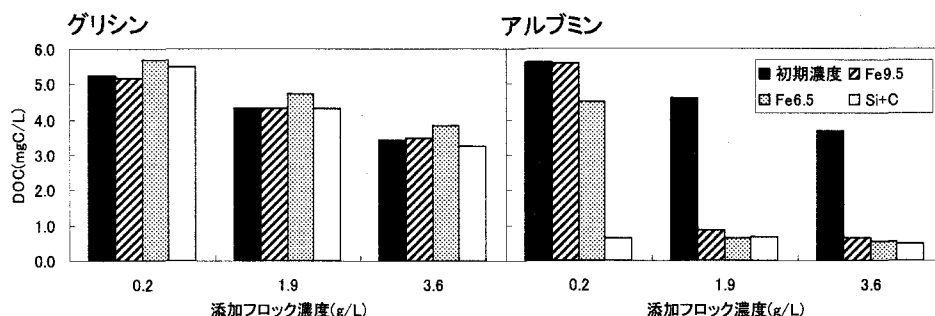


図 2: 吸着実験結果

3. 実験結果

3.1. フロク添加量と DOC の平衡濃度の関係

図 2 に DOM 試料としてグリシン、アルブミンを対象とした場合における吸着実験の結果を示した。まずグリシンについては、Fe9.5、Fe6.5、Si+C のいずれのモデルフロクを使用した場合においても、添加フロク濃度の増加に伴う DOC の濃度減少、すなわち吸着が見られなかった。グリシンに限らず、単糖類、二糖類、有機酸など低分子化合物においては吸着が見られることはなかった。ただし低分子化合物のうち、リシンの場合では、例外的に吸着が見られた(3.2 参照)。なお、吸着が

起こらなかったと考えられるグリシンのデータにおいては、フロク添加量 0.2g/L、1.9g/L において平衡 DOC 濃度が初期 DOC 濃度を若干上回っている傾向が見られている。この原因として、不純物としてフロク中に含まれていた有機物の溶出や測定誤差等が考えられる。図 2 におけるアルブミンでは DOC の吸着による減少量を少し過小評価していることになるが、著しい濃度変化が観察されたことから、過小評価量は無視できると判断した。

一方、アルブミンについては添加フロク濃度の増加と共に DOC の濃度減少が確認でき、フロク添加濃度が 1.9g/L、3.6g/L の場合においては、モデルフロクの種類に依らず 1.0mgC/L 以下まで減少した。アルブミンに限らず、デンプン、フミン酸、リグニン、湖沼水など高分子化合物を対象とした場合では、添加フロク濃度の増加と共に吸着が促進される傾向が見られた。すなわち、低分子化合物ではモデルフロクの種類によらず吸着作用が見られなかったのに対し、高分子化合物ではいずれの場合においても吸着作用が見られた。本研究での吸着原理として想定しているのは、配位子交換、荷電中和、陽イオンによる架橋作用であるため、DOM の持つ物性のうち、カルボキシル基量と荷電量が吸着に大きな影響を与えられと考えられるが、その他にも分子量が大きく影響していることが分かった。

3.2. 様々な DOM 試料の吸着特性

Fe9.5 において、DOM 試料としてフミン酸、デンプン、アルブミン、リグニンをういた場合の、添加フロク濃度と DOM 残存率との関係を、図 3 に示した。その結果、吸着による DOC の急激な濃度変化は、フミン酸で 2.4g/L 以下、デンプンで 1.9g/L 以下、アルブミンで 1.9g/L 以下、リグニンで 0.2g/L 以下の添加フロク濃度において見られることが分かった。またここでは示していないが、DOM 試料として湖沼水を用いた場合においても、1.9g/L 以下のフロク添加濃度において、DOC の急激な濃度変化が見られたことを確認している。すなわち、それ以上のフロク

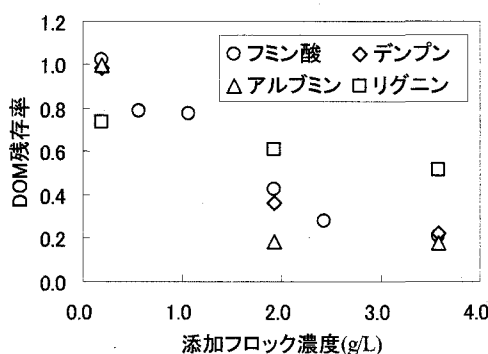


図 3: 添加フロク濃度と DOM 残存率の関係

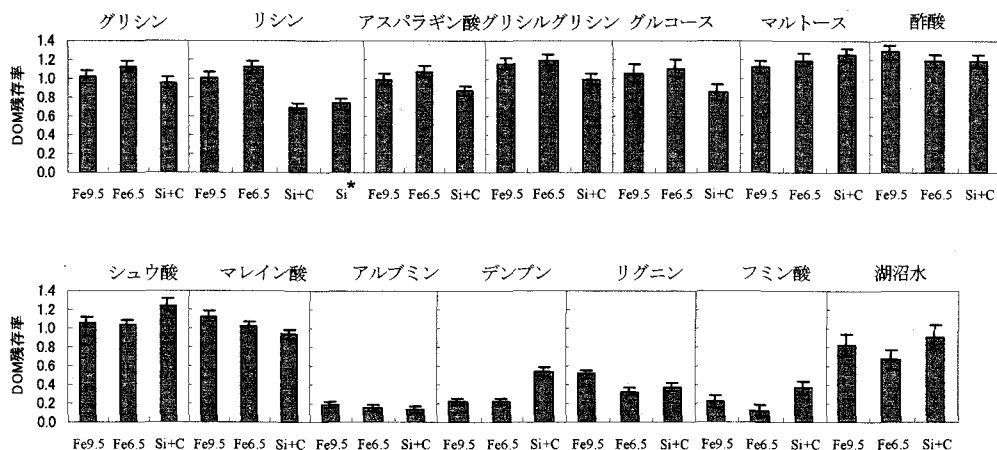


図 4: フロック添加濃度 3.6g/L における DOM 残存率

(*Si ではモデルフロックにシリカを使用、CPAM は無添加)

ク添加濃度(3.6g/L)における DOM 除去率(1-DOM 残存率)は、それぞれの DOM 試料が持つ吸着ポテンシャルを示しているといえる。

フロック添加濃度 3.6g/L における DOM 残存率について図 4 に示した(初期 DOC 濃度と平衡 DOC 濃度にはそれぞれ±0.1mgC/L の測定誤差があることを考慮して誤差範囲の表示も行った。)。この値が低いことは、それぞれの DOM 試料が持つ吸着ポテンシャルが高いことを意味する。図 2 と同様に、ここでも一部の物質について平衡 DOC 濃度が初期 DOC 濃度より上昇する傾向が見られたが、吸着作用が起きたと考えられる有機物の平衡 DOC 濃度が明らかに初期 DOC 濃度より低いため、少なくとも吸着が起きたかどうかを判断する上では問題ないと考えられる。

まず Fe9.5 と Fe6.5 について、低分子化合物であるアミノ酸、単糖類、有機酸はいずれも吸着作用を示していなかった。高分子化合物では、Fe9.5 でも Fe6.5 でも吸着ポテンシャルがリグニン<デンプン≒アルブミン≒フミン酸となった。しかしアルブミン、デンプン、フミン酸では Fe9.5 においても Fe6.5 においても DOM 残存率が 0.2 前後であったのに対し、リグニンでは Fe9.5 において約 0.5、Fe6.5 において約 0.3 と有意な差が見られた。また湖沼水においては、いずれのモデルフロックを使用した場合も、他の高分子化合物より高い DOM 残存率となり(Fe9.5 で約 0.8、Fe6.5 で約 0.6)、吸着ポテンシャルが比較的低いことが分かった。

次に Si+C について、低分子化合物にはいずれも吸着作用を示さなかったものの、リシンのみ DOM 残存率が 0.7 前後となっており、吸着作用が見られた。CPAM を添加しないシリカのみを用いた吸着実験(図 4 の Si)でも DOM 残存率が Si+C とほぼ同じ値を示した。リシンは等電点が例外的に高く(pH=9.7²⁰⁾)、その他の DOM 試料とは違い、pH=9.5 において正に帯電している。すなわちリシンが Si+C において吸着されたのは、CPAM を介した架橋作用によるものではなく、負に帯電したシリカ自体との荷電中和によって吸着されたと考えられる。一方、Fe9.5 で荷電中和による吸着が起きなかったのは、酸化第二鉄(等電点 pH=8.0 前後¹⁵⁾)に比べてシリカ(等電点 pH=3.0 前後²¹⁾)の持つ負の荷電量が大きかったためであると考えられる。張²²⁾はシリカと水酸化鉄について、コロイド滴定法による荷電量の測定を行っており、pH=9 においてシリカが遥かに高い負の荷電を持っていることを示している。この結果は、リシンを用いた吸着実験において、酸化第二鉄では見られなかった荷電中和による吸着が、シリカとの間では見られたことを説明することができる。

Si+C による吸着は Fe9.5 や Fe6.5 同様、高分子化合物に対しても見られた。アルブミンでは Fe9.5 や Fe6.5 とほぼ同じ値を示し、高い吸着ポテンシャルを示していた。一方、デンプン、フミン酸では Fe9.5 や Fe6.5 よりも吸着ポテンシャルが低かった。さらに湖沼水では殆ど吸着作用が見られなかった。

表 3: 吸着ポテンシャルに基づく DOM の類型化

	アルブミン	デンプン	リグニン	フミン酸	湖沼水
Fe9.5	0.18	0.22	0.51	0.21	0.81
Fe6.5	0.15	0.21	0.32	0.12	0.66
Si+C	0.13	0.53	0.37	0.36	0.90

フロック添加濃度 3.6g/L における残存率 □ 0.0-0.25 ▨ 0.25-0.50 ▩ 0.50-0.75 ■ 0.75-1.0

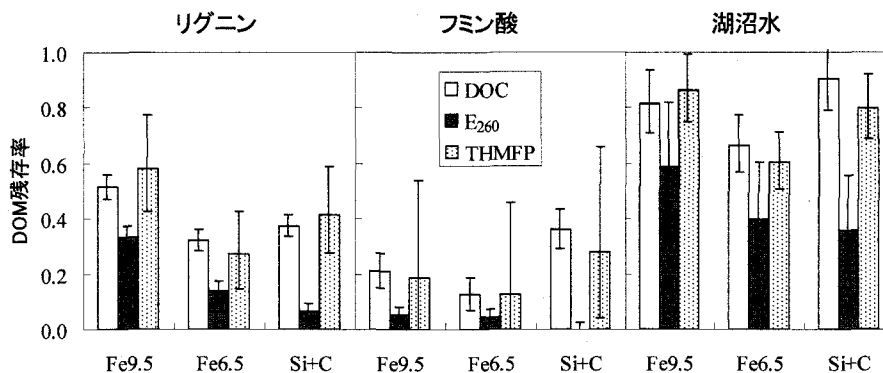


図 5: フロック添加濃度 3.6g/L における DOM 残存率

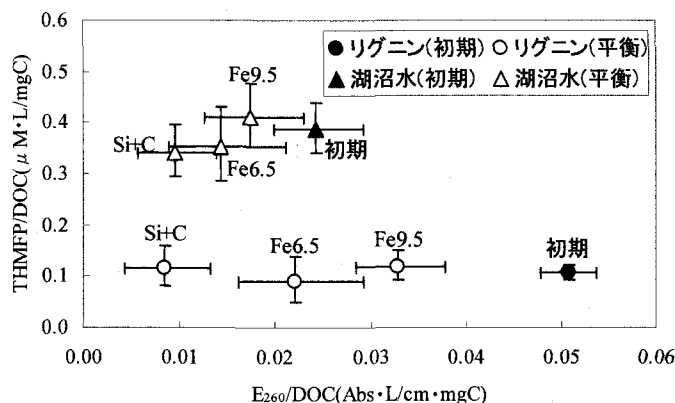


図 6: フロック添加濃度 3.6g/L における E_{260}/DOC と $THMFP/DOC$ の関係

高分子化合物について吸着ポテンシャルを表 3 にまとめた。アルブミンは、全ての実験条件で高い吸着ポテンシャルが見られたことから、配位子交換、架橋作用という吸着作用により吸着されうる有機物と分類できる。またデンプンは Si+C 以外で高い吸着ポテンシャルが見られたことから、架橋作用よりも、配位子交換もしくは荷電中和により吸着されやすい有機物であると分類できる。さらに I 沼湖沼水中の有機物は、いずれの吸着作用によっても吸着されにくい有機物であると分類できた。I 沼に含まれる DOM の分子量の平均値は約 1500 と比較的低いことが報告されており²³⁾、国内におけるその他の湖沼水に含まれる DOM も分子量 1000 以下の画分が高い割合を持つことが報告されている⁵⁾。すなわち、標準物質と湖沼水で明らかに結果が異なった理由の一つとして、湖沼水に含まれる低分子有機物についても、標準物質で観察されたように吸着ポテンシャルは低いと考えられることから、全体として湖沼水中有機物の吸着ポテンシャルが低くなったためと考えられる。また以上のようにモデルフロック

による吸着ポテンシャルの違いを整理し、それぞれの DOM に働く吸着作用を特徴付けることで、DOM を分類できた。今後、同様の解析を様々な DOM 試料に施してデータを蓄積することで、水道原水中に含まれる DOM を、凝集フロックへの吸着原理に基づいて類型化することが可能になると考えられる。

3.3. THM 前駆物質の吸着特性

リグニン、フミン酸、湖沼水の E_{260} 、THMFP のデータについても 3.2 と同様の考察を行った。誤差範囲の検討は E_{260} において $\pm 0.005 \text{ Abs/cm}$ 、THMFP において $\pm 0.04 \mu \text{ M} (\text{CHCl}_3 \text{ で } \pm 5 \mu \text{ g/L})$ とした。フロック添加濃度 3.6 g/L における DOM 残存率について、結果を図 5 に示した。その結果、測定項目に関わらず吸着ポテンシャルは湖沼水 < リグニン < フミン酸となった。またいずれの実験条件でも DOM として $\text{DOC} \approx \text{THMFP} < E_{260}$ の吸着ポテンシャルとなることが分かった。

フロック添加濃度 3.6 g/L における E_{260}/DOC と THMFP/DOC の関係を図 6 に示した。リグニンが有していた高いレベルの E_{260}/DOC はモデルフロックの添加によって有意に減少することが分かる。すなわち、 E_{260} 発現物質が選択的に吸着されたことを意味する。その選択性は特に Si+C で強く、Fe6.5、Fe9.5 の順となった。一方、いずれのモデルフロックを使用した場合においても、初期の THMFP/DOC との差が見られなかったことから、THM 前駆物質に関しては選択性が低いことが分かった。

湖沼水における E_{260} 発現物質の選択的吸着も概ね $\text{Fe9.5} < \text{Fe6.5} < \text{Si+C}$ となり、THMFP/DOC が初期のレベルと変わらなかったのはリグニンと同様の傾向であった。なお図には示していないがフミン酸でも同様に THMFP/DOC に変化がなく、 E_{260}/DOC に変化が見られた。

以上の結果より、湖沼水における E_{260} 発現物質の吸着は、CPAM による架橋作用で最も選択的に起きることが分かった。一方で、配位子交換のみによる吸着作用は、その選択性が最も低かった。なお、凝集処理によって E_{260} 発現物質が選択的に除去されることはこれまでに確認されてきている^{2),3)}。

また、いずれの吸着作用によっても図 5 に示す通り、THMFP の濃度減少は見られたものの E_{260} のような選択性は見られず、全有機物の指標である DOC と同様に減少していくことが分かった。すなわち THM 前駆物質が選択的には吸着されないことが伺えた。水道原水に含まれる有機物のうち、不飽和二重結合やベンゼン環を有する有機物が E_{260} 発現物質とされ、THMFP との相関が確認されている²⁴⁾。しかし凝集フロックへの吸着原理に基づいた特性評価によって、THM 前駆物質全てが E_{260} 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 E_{260} 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。

4. 結論

湖沼水や様々な標準物質を DOM 試料として、3 種類のモデルフロックを使用した吸着実験を行い、凝集フロックへの吸着原理に基づいた DOM の特性評価を行った。その結果、以下の知見を得ることができた。

- 1) DOM 試料として高分子化合物を使用した場合、モデルフロックの種類によらず吸着作用が見られたのに対し、低分子化合物ではいずれのモデルフロックを使用した場合でも吸着作用が見られなかった。ただし低分子化合物の中でもリシンのみシリカによる吸着が見られた。これはリシンが例外的に $\text{pH}=9.5$ において正の荷電を持っていたためであると考えられる。
- 2) フロック添加濃度 3.6 g/L における DOM 残存率から、それぞれの DOM 試料が持つ吸着ポテンシャルを考察した。Fe9.5 と Fe6.5 では吸着ポテンシャルがリグニン < デンブリン $\approx$ アルブミン $\approx$ フミン酸となった。それらのうち、リグニンのみ Fe9.5 と Fe6.5 とで有意な差が見られた。
- 3) Si+C による吸着ポテンシャルは、アルブミンにおいて Fe9.5 や Fe6.5 とほぼ同じ値を示したものの、デンブリン、フミン酸では Fe9.5 や Fe6.5 よりも低かった。
- 4) I 沼湖沼水においては、いずれのモデルフロックを使用した場合も、他の高分子化合物より低い吸着ポテンシャルを示した。これは湖沼水に含まれる低分子有機物の吸着ポテンシャルが低かったことにより、全体と

して湖沼水の吸着ポテンシャルが低くなったためと考えられる。

- 5) 吸着実験前後における E_{260}/DOC と THMFP/DOC の結果から、モデルフロックによる E_{260} 発現物質の選択的吸着が観察され、その選択性は $\text{Fe}9.5 < \text{Fe}6.5 < \text{Si}+\text{C}$ となった。

<参考文献>

- 1) 佐藤敦久, 眞柄泰基 (1996): 上水道における藻類障害, 技報堂出版
- 2) Kimberly, B.A., Morteza, A. (2000): Conventional and optimized coagulation for NOM removal, *J. of AWWA.*, **92**(10), pp44-58
- 3) K. Komatsu, F. Nakajima, H. Furumai, P. B., Thapa, O. Miki (2002): Characterization of Removed Dissolved Organic Matters (DOMs) in Iron Coagulation by Spectrofluorimetry and Pyrolysis GC/MS analysis, the Proceedings of ENVIRO 2002 / IWA World Water Congress, e21283
- 4) A. Imai, T. Fukushima, K. Matsushige and K. Y. Hwan (2002): Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants, *Wat. Res.*, **36**(4), 859-870
- 5) 中島典之, 古米弘明, 小松一弘, 中川博之 (2000): 貯水池内溶存有機物の分子量分布およびトリハロメタン生成能の季節変動, 水道協会雑誌, **69**(4), pp.31-38
- 6) Amy G. L., Sierka R. A., Bedessem J., Price D., Tan L. (1992): Molecular size distributions of dissolved organic matter, *J. of AWWA.*, **84**(6), pp67-75
- 7) 中島典之, 古米弘明, タパ・パッタ・バハドゥール (2001): ダム湖底泥溶出水のトリハロメタン生成能と溶存有機物分子量分布, 用水と廃水, **43**(7), pp5-11
- 8) Abbt-Braun G., Frimmel F. H., Schulten H. R. (1989): Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography / mass spectrometry. *Wat. Res.* **23**(12), pp1579-1591
- 9) 福島武彦, 中島俊之, 今井章雄, 松重一夫, 尾崎 則篤 (2001): EEMS による水中溶存有機物の特性解析, 水環境学会誌, **24**(10), pp686-692
- 10) 小松一弘, 中島典之, 古米弘明 (2002): 低栄養塩濃度条件下における *Microcystis aeruginosa* 産生有機物の SUVA 及び励起蛍光マトリクスによる特性評価, 水環境学会誌, **25**(11), pp.743-749
- 11) D. W. Page, J. A. van Leeuwen, K. M. Spark, D. E. Mulcahy (2003): Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry for characterization of dissolved organic matter before and after alum treatment, *J. of Anal. And App. Pyrol.*, **67**(2), pp247-262
- 12) Widrig, D.L., Gray, K.A., McAuliffe K.S. (1996) Removal of algal-derived organic material by preozonation and coagulation: monitoring changes in organic quality by pyrolysis-GC-MS, *Wat Res*, **30**(11), 2621-2632
- 13) James, K.E., John, E.T. (1999): Enhanced coagulation: US requirements and broader view, *Wat. Sci. Tech.*, **40**(9), pp63-70
- 14) Baohua G, Jurgen S., Zhihong C., Liyuan L., John F. M. (1995): Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(2), pp219-229
- 15) Eun K. K., Harold W. W. (2001): Effect of cationic polymer additives on the adsorption of humic acid onto iron oxide particles, *Colloids and surfaces*, **194**, pp123-131
- 16) Brian B., David D., Rob E., Simon K. (2001): Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal, *Wat. Res.*, **35**(11), pp2669-2676
- 17) Mustafa Bob, and Harold W. Walker: Enhanced adsorption of natural organic matter on calcium carbonate particles through surface charge modification, *Colloids and surfaces*, No.191, pp17-25, (2001)

- 18) W. Stumm, J. J. Morgan (1996): Aquatic chemistry, John Wiley & Sons, INC.
- 19) 日本水道協会(2001): 上水試験方法
- 20) H. Hart (2001): 基礎有機化学 第13刷, 培風館
- 21) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫 (1999): 吸着の科学, 丸善
- 22) 張元月 (2003): 塩化第二鉄による凝集処理制御方法に関する研究, 山梨大学博士論文
- 23) Phatta Bahadur Thapa (2001): Characterization of natural organic matter in reservoirs by multi-analytical approaches, 東京大学博士論文
- 24) 福島武彦, 今井章雄, 松重一夫, 井上隆信, 小澤秀明(1997)湖水溶存有機物の紫外外部吸光度:DOC比の特性とその水質管理への応用, 水環境学会誌, 20(6), pp397-403