

# Molecular characteristics of dissolved organic matter transformed by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments and the effects on formation of unknown disinfection by-products

栗 栖 太 (東京大学大学院工学系研究科・准教授)

このたびは栄えある論文賞を授与いただきましたこと、学会関係各位に心から御礼申しあげます。

主要対象論文<sup>1)</sup>は、浄水場の凝集沈殿後の工程水に対して、オゾン処理とオゾン+過酸化水素の促進酸化を行った場合について、処理前後の溶存有機物(DOM)の変化を調べ、また消毒副生成物生成への影響を考察したものです。高分解能質量分析計の1つであるOrbitrap型(一般名称としてはKingdon trap型)質量分析計を用いたノンターゲットスクリーニング分析(ノンターゲット分析、未知スクリーニング分析とも)により、溶存有機物や消毒副生成物を化合物レベルで分析したところに特徴があります。試料前処理で可能な限り幅広い有機物を回収・濃縮し、エレクトロスプレーイオン化による優しいイオン化によって、分子のフラグメント化をほとんど行わずに分析することで、試料中に溶存する有機物分子の分子式を数百~数千種類推定することができます。本研究においては、オゾン処理により不飽和結合を多く持つ有機物が分解を受け、オゾン+過酸化水素を行うとさらに不飽和結合の少ない有機物も分解を受けることを示しました。また処理後にはより飽和度の高い有機物の生成がみられました。これらの分解と生成については、同一骨格を持つ化合物は同様の挙動を示すことも確認できました。オゾン処理のみの場合では、オゾン未処理やオゾン+過酸化水素に比べて消毒副生成物の化合物種が多く検出されたことから、オゾン処理のみの場合は後処理が重要であることを示しました。

我々の研究グループで高分解能質量分析計を導入したのは、同じ研究グループの春日郁朗准教授の発案でした。それ以来、研究グループを主宰する古米教授の指導を常に受けながら、春日准教授と二人三脚で様々な研究対象への活用に取り組んできました。当初、分析結果の解析方法には試行錯誤が続きました。受賞に至る研究の礎が築かれてきた期間に研究に携わった学生、研究員にも感謝したいと思います。また、質量分析に精通されている本会会員の先生方からも直接指導を受けたり、また勉強会などを通じて大変多くを学ばせていただきました。こうしたご指導を受けることがなければ、本研究結果はなかったと思います。この場をお借りして厚く御礼申しあげたいと思います。

この論文は、Phanwatt Phungsai氏(現:コンケン大(タイ)講師)の博士課程における研究成果の一部をまとめたものです。彼の研究ミーティングはほぼ常に春日准教授と3人で行って来ました。この3人での研究ミーティングは往々にして長時間になる傾向にありましたが、そのおかげでノンターゲット分析による分析方法と、デ

ータの解析方法についての理解が飛躍的に進みました。また、関連論文として上げていただいた2本の論文<sup>2,3)</sup>はVitharuch Yuthawong氏(現:カセサート大(タイ)講師)の博士論文の一部をそれぞれまとめたものであり、氏の主指導教員は春日准教授で、やはり3名でミーティングを行って来ました。彼の研究は貯水池や湖における溶存有機物の組成と、その起源、またCODMnとして測定される有機物を解析したものであり、閉鎖性水域におけるCODMnの環境基準達成率の悪さが研究の背景にあります。研究対象は異なりますが、溶存有機物の分析手法やデータの解析手法については共通点が多く、それぞれの研究成果が相互的に生かされているものであります。本論文賞は、筆頭著者である彼らの研究成果によるものであり、彼らの成果を心より祝したいと思います。

高分解能質量分析計の導入当初から、春日准教授も栗栖も、水環境や上下水道、またその処理における微生物の増殖や微生物による分解の理解のためにも活用したいという考えがあり、少しずつですがようやく成果になりつつあります。化学的に複雑系である溶存有機物と、微生物学的に複雑系である複合微生物系の場において、高分解能質量分析計は、溶存有機物分析の側面で強力なツールになりえると考えています。複合微生物解析をこれまで研究ツールとして用いてきて、解析により明らかになったことがある反面、解析が進むにつれさらに深みにはまっていった部分もあると感じています。高分解能質量分析計によるノンターゲット分析についても同じことが言えるかもしれません。ただ、その限界を明らかにすることも研究として重要であると考えています。目新しさだけでは評価いただけなくなってきているはずなので、本受賞を励みに今後はさらに研究戦略を練って、意義がある成果を出せるように頑張っていきたいと思っています。

## 参 考 文 献

- 1) Phungsai, P., Kurisu, F., Kasuga, I., Furumai, H., 2019. Molecular characteristics of dissolved organic matter transformed by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatments and the effects on formation of unknown disinfection by-products. *Water Research* 159, 214-222.
- 2) Yuthawong, V., Kasuga, I., Kurisu, F., Furumai, H., 2017. Comparison of low molecular weight dissolved organic matter compositions in Lake Inba and Kashima River by Orbitrap Mass Spectrometry. *Journal of Water and Environment Technology* 15(1), 12-21.
- 3) Yuthawong, V., Kasuga, I., Kurisu, F., Furumai, H., 2019. Molecular-level changes in dissolved organic matter compositions of Lake Inba water by KMnO<sub>4</sub> oxidation assessed by Orbitrap mass spectrometry. *Journal of Water and Environment Technology* 17(1), 27-39.

# Anaerobic treatment of *N,N*-dimethylformamide-containing wastewater by co-culturing two sources of inoculum

李 玉 友 (東北大学大学院工学研究科・教授)

この度は論文賞という名誉ある賞をいただき、大変光栄に存じます。ここに論文共著者の皆様方、一連論文の推挙と選考に関わられた先生方、日本水環境学会事務局の皆様方に心より深く感謝申し上げます。

今回受賞の対象とされた三つの論文はいずれも嫌気性生物学的処理に関連した研究内容であり、東北大学の環境保全工学研究室で一貫して取り組んできたテーマの積み上げを基にしたものであり、私は大変喜んでおります。ここに研究の経緯と具体的な取り組みをご紹介しますので、ご紹介します。

省エネルギー、創エネルギー、CO<sub>2</sub>削減が叫ばれている現在、排水処理技術は低炭素対応に向けて発想を転換する必要があります。メタン発酵を用いた有機性廃水の嫌気性生物学的処理は、曝気不要による省エネルギー、汚泥生成量が少ない、容積負荷が高い、栄養塩添加が少ないなどの利点があるとともに、生成したバイオガスは再生可能エネルギー源となるので、現段階で唯一実用可能な創エネルギー技術としてさらなる普及が望まれています。同分野における研究開発として、産業廃水適用対象の拡大と下水対応の効率化が挙げられます。

一つめの論文は *N,N*-ジメチルホルムアミド (略称DMF) という難分解性有機化合物のメタン発酵処理に関する実験的研究であります。本研究では、DMF 分解性活性汚泥と嫌気性消化汚泥の混合培養を行い、中温嫌気性 MBR を用いた高濃度 DMF 人工排水の処理を通して、DMF のメタン発酵分解をはじめて実現しました。また、DMF メタンの化学量論解析および関連微生物の解析を行い、そのメカニズムも検討した。論文第一著者の Zhe KONG さんは当時博士後期課程の学生でしたが、現在東北大学の学術研究員として活躍しています。

二つめの論文はメタノール系排水の UASB 処理に及ぼす硫酸塩還元の影響に関する内容であり、COD/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の比率を 20 から 0.5 まで変化させて実験を行い、硫酸塩還元プロセスがメタノール分解における分解経路、UASB グラニュールの形成状況、長期的処理性能に及ぼす影響を解析しました。硫酸塩濃度が上がるにつれて硫酸塩還元による電子フローが増えていくことが明らかになりました。とくに新しい発見としては、硫酸塩還元反応によ

り [-Fe-EPS]<sub>n</sub> というポリマーが形成され、崩壊した UASB グラニュールの再凝集や物理的な強化に寄与していることを明らかにしたことです。この論文は博士後期課程学生 Xueqin LU さんの研究でした。彼女は現在上海にある華東師範大学の特任教授として活躍しています。

三つめの論文は浸漬型嫌気性膜分離法による下水のメタン発酵処理に関する実験的研究であります。嫌気性膜分離法の応用研究の一つとして、室温条件で HRT を 48 時間から 8 時間まで変化させて有機物除去効率、バイオガス生成量、汚泥生成量、膜ファウリングについて検討しました。特筆すべき点は 8 時間の短い HRT でも、よい処理水質が得られただけでなく、余剰汚泥発生量が少なく、バイオガス率が高かったことであります。第一著者の Rong CHEN さんは当時 JSPS ポスドク研究員でしたが、現在西安建築科技大学の教授となりました。

以上ご紹介申し上げた通り、対象とされた三つの論文は私が責任著者になっていますが、具体的な研究取り組みは私が指導している博士課程の学生またはポスドク研究員によって行われたものであり、彼らこそ主役でした。したがって受賞させていただいたこの論文賞は、私個人に与えられただけでなく、一緒に研究していただいた若手研究者への激励でもあると理解しています。今回の受賞を機に、嫌気性生物処理技術のさらなる発展を目指してますます精進してまいりますので、今後ともご指導・ご鞭撻の程よろしくお願い申し上げます。

## 受賞対象論文

- 1) Kong, Z., Li, L., Kurihara, R., Kubota, K., Li, Y.-Y., 2018. Anaerobic treatment of *N,N*-dimethylformamide-containing wastewater by co-culturing two sources of inoculum. *Water Research* 139, 228-239.
- 2) Lu, X., Zhen, G., Ni, J., Kubota, K., Li, Y.-Y., 2017. Sulfidogenesis process to strengthen re-granulation for biodegradation of methanolic wastewater and microorganisms evolution in an UASB reactor. *Water Research* 108, 137-150.
- 3) Chen, R., Nie, Y., Ji, J., Utashiro, T., Li, Q., Komori, D., Li, Y.-Y., 2017. Submerged anaerobic membrane bioreactor (SAnMBR) performance on sewage treatment: removal efficiencies, biogas production and membrane fouling. *Water Science & Technology* 76(6), 1308-1317.