

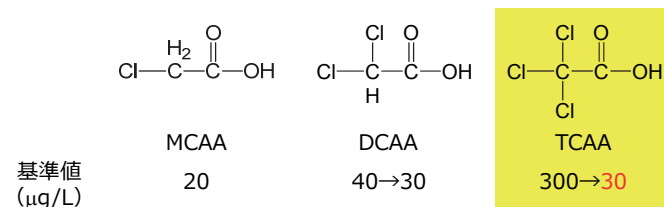
2019年3月22日
琵琶湖・淀川水質保全機構
平成30年度水質保全研究助成成果報告会

水道水源における消毒副生成物前駆物質 の特定と生成特性の把握

京都大学大学院工学研究科 小坂浩司
京都大学工学部地球工学科 多田悠人

ハロ酢酸とは

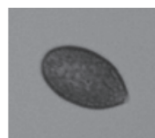
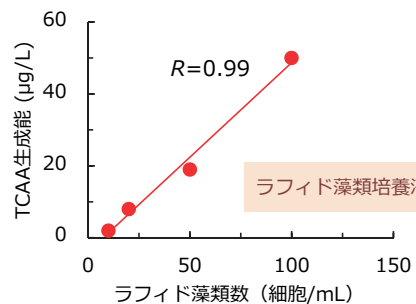
- 代表的な消毒副生成物の一種
- モノクロロ酢酸 (MCAA)、ジクロロ酢酸 (DCAA)、トリクロロ酢酸 (TCAA) は水道水質基準に指定
- H27に基準値が強化され、その結果、TCAAは、**基準値超過**の可能性が最も高い項目となった
- 多くの水道事業者は、TCAA生成抑制に苦慮



2

ラフィド藻類の発生とTCAAの生成

- 近年、水源でラフィド藻類が発生すると原水でのTCAA生成能や水道水中のTCAA濃度が上昇
- 原水のTCAA生成能とDCAA生成能の比も上昇



ラフィド藻類

横井ら、平成30年度全国会議 (水道研究発表会)、2018.

3

未知の前駆物質の特定

- 一部の消毒副生成物について、環境水に含まれる主要な未知の前駆物質が特定された事例はある。
 - *N*-ニトロソジメチルアミン：
 - 事業所排水の影響を受けた下水から黄ばみ防止剤等の特定
 - HPLC分画による精製、LC-MS/MS、TOF/MS、NMR等の組み合わせ
 - ハロ酢酸について、主要な未知の前駆物質が特定された事例は無い。
 - ラフィド藻類のように、自然由来の物質に由来する未知の前駆物質の特定は、他の消毒副生成物でも事例はない。

4

目的

ラフィド藻類に由来する
未知のTCAA前駆物質の特定

5

実験方法

- 対象試料
 - ラフィド藻類発生時に採取したダム湖水
(ろ過後、エバポレータ濃縮して使用)
- HPLC分画によるTCAA前駆物質の分離
 - 逆相カラム (Zorbax SB-Aq ; Agilent Technologies)
溶離液: 超純水、メタノール
 - HILICカラム (HILIC-OH5 ; Agilent Technologies)
溶離液: りん酸水溶液、アセトニトリル
- TCAA生成能試験
 - 塩素注入率、30 mg/L ; 反応時間、24 h ; pH 7
 - LC-MS/MS (4000QTRAP、AB Sciex) で測定

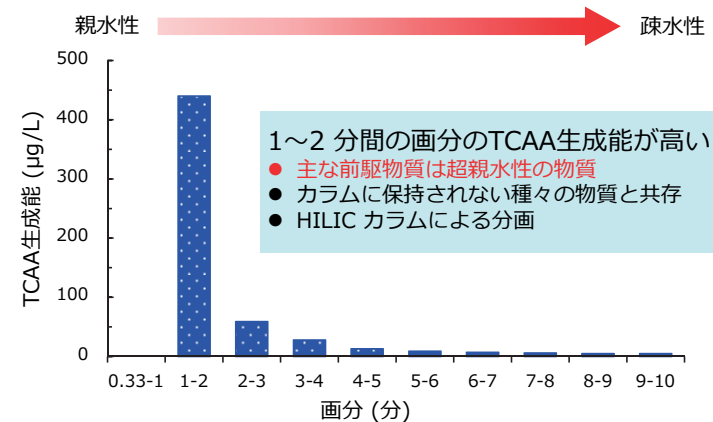
6

TCAA前駆物質の特性解析

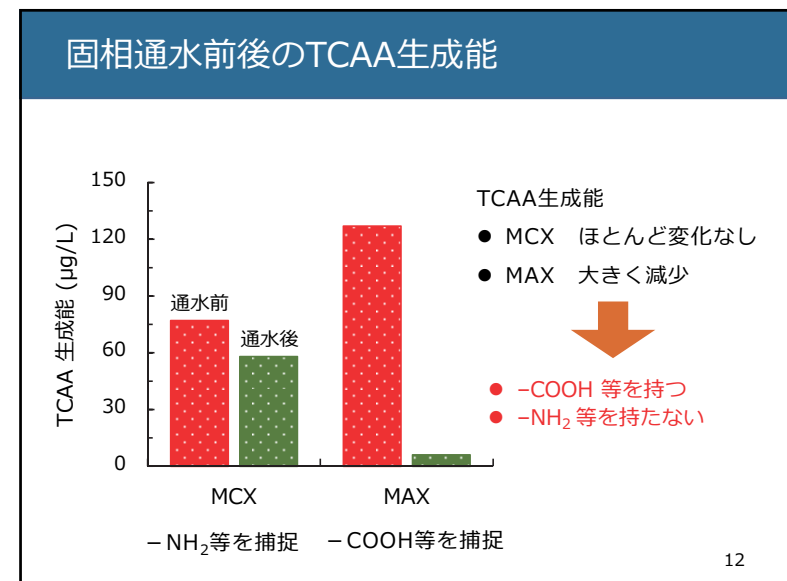
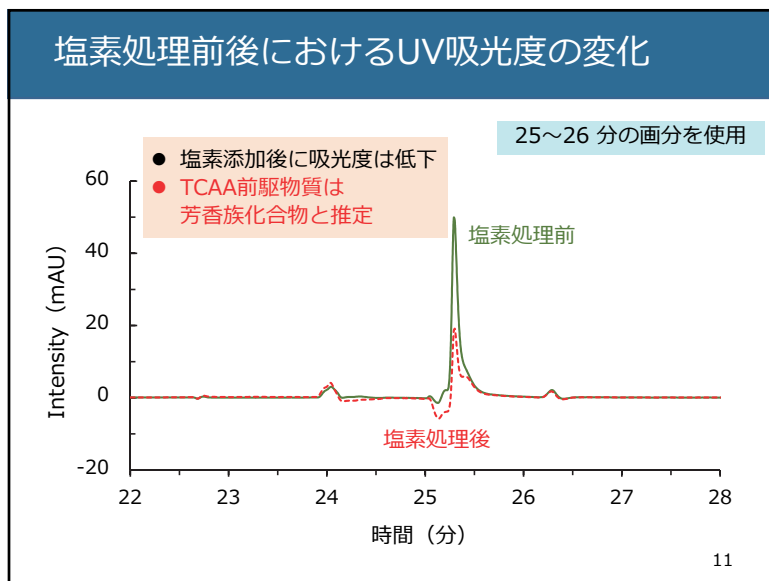
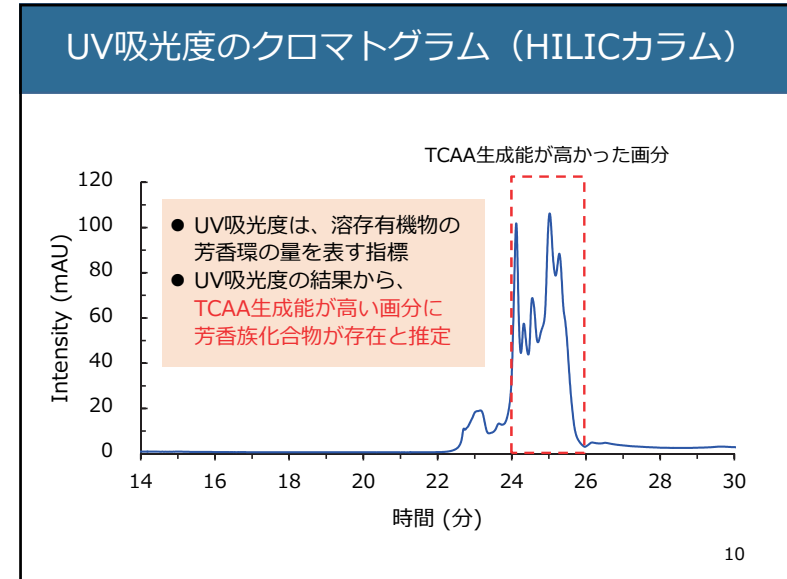
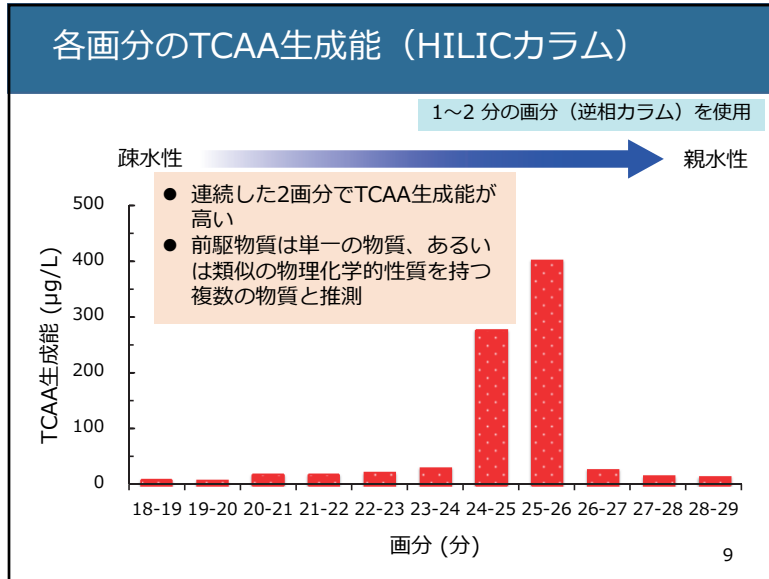
- UV吸光度 (254 nm)
 - 塩素処理前後の試料を対象
 - HPLC-UV (HILICカラムを用いたHPLC分画の条件)
- 固相抽出カラムによる分離
 - MCXおよびMAXカートリッジ (Waters)
 - 試料の固相通水前後のTCAA 生成能を比較
- 精密質量分析
 - LC-QTOF/MS
(6560 Ion Mobility ; Agilent Technologies)
 - HILICカラムを用いたHPLC分画の条件

7

各画分のTCAA生成能 (逆相カラム)



8



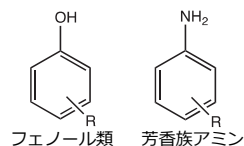
TCAA前駆物質として推測される物質の特徴

TCAA生成能が高いと考えられる物質

- フェノール類
- 芳香族アミン

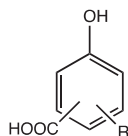


- -COOH等を持つ
- -NH₂等を持たない
- 芳香族化合物



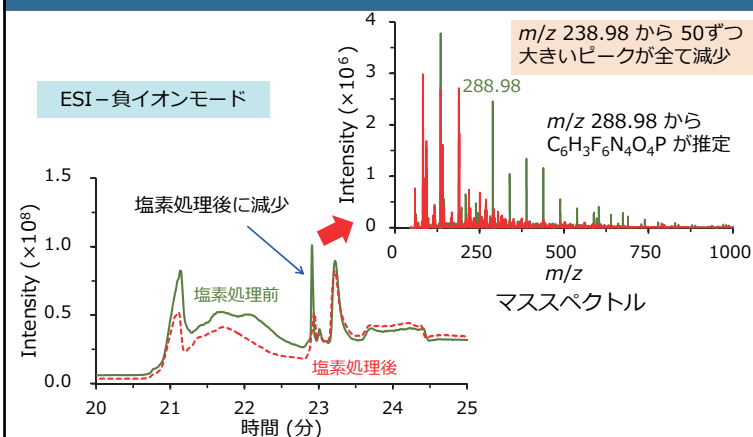
前駆物質の構造推測

- フェノール類かつカルボキシル基等を有している物質



13

LC-QTOF/MSのTICクロマトグラム



TCAA前駆物質の特定には至らなかった

14

まとめ

- ラフィド藻類に由来するTCAA前駆物質は、**超親水性化合物**
- TCAA前駆物質は **-COOH** 等を持つ **フェノール類**と推定

15

今後の課題

- 精密質量分析と物質の特性を推定する他の手法とを組み合わせ、ラフィド藻類に由来するTCAA前駆物質を特定
- 特定したTCAA前駆物質について、水環境での存在実態、TCAAの生成特性、処理性を検討

16

謝辞

ご清聴ありがとうございました。

本研究の一部は、（公財）琵琶湖・淀川水質保全機構による平成30年度水質保全研究助成を受けて行われました。本研究の実施において、関係水道事業者の方々にお世話になりました。深く感謝申し上げます。