琵琶湖・淀川水系における超親水性溶存有機物の化学的描像

越後信哉(京都大学大学院地球環境学堂) 小坂浩司(国立保健医療科学院生活環境研究部) 藤川由季(京都大学大学院工学研究科)

1. 背景と目的

水中の溶存有機物(Dissolved Organic Matters; DOMs)は、水道水質に様々な影響を及ぼ す。特に、DOMs と消毒剤である塩素との反応により生成するトリハロメタンやハロ酢酸 (Haloacetic acids; HAAs)といった消毒副生成物(Disinfection byproducts; DBPs)は水質管 理上重要な物質群である。歴史的には DOMs のうち比較的疎水性の高いフミン物質が重要 な前駆物質としてみなされてきたが¹⁾, 近年になり親水性有機物も重要な前駆物質となりう ることが指摘されている^{2,3)}。

このような条件下で,先行研究⁴⁾において環境水中の非常に親水性の高い物質が極めて 高いトリクロロ酢酸(Trichloro acetic acid; TCAA)生成能を持つことが確認された。これ を受け,我々の研究グループでは,この環境水中の非常に親水性の高い DOMs(以下,超親 水性 DOMs と表記する)に注目し,琵琶湖淀川水系の環境水中の超親水性 DOMs は炭素基 準(DOC)で全 DOMs 中 10~15%程度,親水性 DOMs の 20~25%程度であることや,地 点間での大きな差は認められないこと等を明らかにしてきたが⁵⁾,その化学的特性について は不明点も多い。また,浄水プロセスでの挙動に関する情報は皆無である。

以上より,本研究では超親水性 DOMs の物理化学的特性の把握と浄水処理過程での挙動 を確認した。具体的には,親水性相互作用液体クロマトグラフィー(Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography; HILIC)を用いた HPLC 分画と各種固相への保持特性および窒 素量を確認することで超親水性 DOMs の特性解明を試みた。また,各浄水処理過程におけ る超親水性 DOMs の量と HAAs 生成能(Formation Potential; FP)を測定することで浄水処 理過程での超親水性 DOMs の挙動を確認した。

2. 実験方法

2.1 概要

本研究は,(1)環境水中の超親水性 DOMs に関する調査と(2)浄水プロセスにおける超親 水性 DOMs とその HAAs 生成能の挙動調査から構成される。以下にそれぞれについて述べ る。

2.2 環境水の採水および前処理

環境水の採水は琵琶湖・淀川流域内の3地点から琵琶湖・南湖(2021/7/27, 2021/11/16), 桂川・A下水処理施設放流口直下(2021/7/27, 2021/11/16), 淀川・枚方大橋(2021/7/27, 2021/11/16) にて行った。これら3 試料は、それぞれガラス繊維ろ紙 GF/F (Whatman, 孔径 0.70 µm) で吸引ろ過し、冷蔵庫で保管した。その後、ろ液をロータリーエバポレータ ー (REN-1 Series, IWAKI) と窒素吹付け式試験管濃縮装置 (Dry Thermo Bath MG-2000, EYELA) を用いて 100 倍濃縮した。この際濃縮により無機物や有機物が含まれると考えら れる 懸 濁 が 生 じ た た め 、 シ リ ン ジ と 親 水 性 ポ リ テ ト ラ フ ル オ ロ エ チ レ ン

(Polytetrafluoroethylene; PTFE) タイプメンブレンフィルター(Advantech, 孔径 0.20 μm) により再度ろ過した後,分画操作に供した。

2.3 固相抽出を用いた超親水性 DOMs の特性解析

超親水性 DOMs がどのような官能基を有するのかを検討するために, HILIC 分画を行う 前の各試料を固相に通水した。環境水を各種固相に通水した際の通過液を HILIC カラムを 用いた HPLC 分画を行うことにより得られた, 特性ごとの超親水性 DOMs の DOC を測定 した。

固相による前処理には Oasis MCX カートリッジ (容量 6 cc, 固相重量 500 mg; Waters) と Oasis MAX カートリッジ (容量 6 cc, 固相重量 500 mg; Waters), Oasis WAX カートリ ッジ (容量 6 cc, 固相重量 500 mg; Waters) を用いた (以下, それぞれのカートリッジを MCX, MAX, WAX と表記する)。MCX と WAX のコンディショニングは, メタノール 20 mL, 1%ギ酸水溶液 20 mL, MQW20 mL の順で行った。MAX のコンディショニングは, メタノール 20mL, 1%アンモニア水溶液 20 mL, MQW20 mL の順で行った。試料 300 mL を 2 mL/min で通水した。固相カートリッジを通過した試料を回転式エバポレーター(REN-1 Series, IWAKI)と窒素吹き付け式試験管濃縮装置 (Dry Thermo Bath MG-2000, EYELA) を用いて 100 倍濃縮した。MAX は逆相-強陰イオン交換ポリマーで, 酸性化合物に対する選択 性があり, WAX は逆相-弱陰イオン交換ポリマーで, 強酸性化合物に対する選択 性があり, WAX は逆相-弱陰イオン交換ポリマーで, 強酸性化合物に対する選択性がある。 これらのカートリッジを用いることで酸性化合物, 塩基性化合物, 両性化合物および中性化 合物に区分可能である。

2.4 HILIC 分画

上記の 100 倍濃縮試料を表 1 の条件で HILIC 分画を行った。波長 254 nm における紫外 部 UltraViolet; UV)吸光度を測定するとともに保持時間 22~25, 25~28 分の画分(以下, これらの画分をあわせて超親水性画分と表記する)を分取した後,それらの DOC を測定し た。

2.5 超親水性 DOMs の窒素量の定量

超親水性 DOMs が窒素原子をどの程度有するかを確認するために、溶存窒素 (Dissolved Nitrogen; DN)から溶存無機窒素 (Dissolved Inorganic Nitrogen; DIN)を引くことで溶存

有機窒素(Dissolved Organic Nitrogen; DON)を算出した。DN は TN 計, TNM-1 (Shimadzu)を用いて測定した。また、硝酸性窒素はイオンクロマトグラフィーを用いて 測定した。検量線には硝酸カリウムを用いた。亜硝酸性窒素およびアンモニア性窒素につい ては、ごく微量であったため 0 mgN/L とみなした。

LC Prominence 20A (Shimadzu) フラクションコレクター FRC-10A (Shimadzu) 検出器 SPD - M20A (Shimadzu) 波長 190~800 nm Infinitylab Poroshell 120 HILIC-OH5, カラム 4.6×150 mm (Agilent Technologies) 移動相 A液: 1.5 mM リン酸水溶液, B液: アセトニトリル B液:95 (0~15分) →5 (25~42分) グラディエント条件(%) $\rightarrow 95$ (45~62分) カラム温度 (°C) 30 1回あたりの注入量(μL) 50 注入回数 8 フラクション 1~8, 8~15, 15~22, 22~25, 25~28, 28~32 流量(mL/分) 0.5

表1 HILIC 分画の測定条件

2.6 浄水施設における採水および前処理

採水は琵琶湖・淀川流域内の B 浄水場において 2 回行い (2021/10/6, 2021/12/8 採水), 原水,ろ過後,オゾン処理後,活性炭 (GAC)処理後の水の 4 試料を対象とした。前処理 は 2.2 と同様である。

2.5 HAAsFPの測定

HAAsのFP 試験の具体的な操作手順を以下に示す。100 倍濃縮した試料を 300 μ L 採り, リン酸緩衝液を加えて pH 7.0 (最終濃度 5 mM) とし, MQW でメスアップし全量を 1 mL とした。その後,塩素濃度が 30 mg/L の過剰量となるように次亜塩素酸ナトリウムを加え, 24 時間,暗所・室温にて反応させた。反応後に残留塩素濃度を測定し,遊離残留塩素の存 在を確認した。最後に最終濃度が 50 mg/L となるように塩化アンモニウム溶液を加え反応 を停止した。HAAs は液体クロマトグラフ質量分析計 (Liquid Chromatograph-Mass Spectrometry; LC-MS/MS) (4000 QTARP, AB Sciex)を用いて測定した。

結果および考察

3.1 固相抽出を用いた環境水中の超親水性 DOMs の特性解析

7月採水試料の各カートリッジ通水前後の波長 254 nm における UV クロマトグラムを比較すると、各カートリッジ通水後で保持時間 22~28 分の画分のシグナル強度が減少したが、

その減少の程度に差が生じた。MCX に捕捉される物質は少なく,MAX とWAX に捕捉さ れる物質は比較的多かった。また、3つのカートリッジで保持された超親水性画分のDOC を図1に示す。全体の傾向として、超親水性DOMs は炭素基準で80~90%程度が酸性物質 で,酸性物質のうち 60~90%程度が強酸性物質,10~50%程度が弱酸性物質であり,10~50% 程度が塩基性物質であった。なお、本実験での分画方法では酸性物質と塩基性物質両方の特 性を持つ両性物質の存在割合は不明であるため、これらの割合は重複が生じる。以上の存在 割合の結果から、環境水中の超親水性DOMsの持つ構造としてはフェノール類やカルボキ シル基などを持つ物質だけではなくスルホ基などの強酸性官能基、またアミノ基などの塩 基性官能基やアミン構造を持つ可能性が高いことが示された。



図1 7月採水試料の各カートリッジ通水前後の超親水性 DOMs の DOC (mgC/L)

7 月採水の試料に関して超親水性 DOMs の有する官能基の地点差を詳しく検討した。桂 川水については塩基性物質が 45.8%であり,琵琶湖水 10.0%, 淀川水の 25.3%と比べて存 在割合が高かった。これは,桂川水には下水処理水が含まれており,それに由来する有機態 窒素に起因するものと考えられた。 次に11月採水試料についても同様の分画・評価を行った。波長254 nm におけるUV ク ロマトグラムについては7月採水試料と同様の傾向を示した。次いで、図2に11月採水試 料の各カートリッジ通水前後のDOCを示した。7月の採水の結果と比較すると,酸性物質, 特に強酸性物質が多く塩基性物質は少ないという結果について季節間での大きな変動は見 られなかった。



図 2 11 月採水試料の各カートリッジ通水前後の超親水性 DOMs の DOC (mgC/L)

3.2 環境水中の超親水性 DOMs の窒素量

表2に7月採水試料の総DOMs ならびに超親水性DOMs の窒素含有量を示した。DIN については検出器の感度の都合上,検量線の下限値が0.3 mgN/Lであったため,測定値が 検量線下限値以下であった場合は,測定データを「下限値0.3 mgN/L以下」として取り扱 った。桂川水と淀川水の超親水性画分後半部分(HILIC 保持時間25~28分の画分)のDIN が下限値0.3 mgN/L以下であったため,超親水性画分後半部分のDON については,多く てもDN と同じ値であると仮定して取り扱う。加えて,琵琶湖水についてはDIN が低濃度 であり総 DOMs についても下限値0.3 mgN/L 以下であったため,ここでは桂川水と淀川 水の2地点を対象にして考察を行う。

		DOC (mgC/L)	DON (mgN/L)	N/C
桂川	全体	3.12	0.55	0.18
	超親水性画分	0.67	0.21~0.3	0.31~0.45
淀川	全体	1.57	0.22	0.14
	超親水性画分	0.28	0.06~0.12	0.21~0.43

表27月採水試料の総 DOMs ならびに超親水性 DOMs の N/C 比

表 3 11 月採水試料の総 DOMs ならびに超親水性 DOMs の N/C 比

		DOC (mgC/L)	DON (mgN/L)	N/C
桂川	全体	3.84	1.41	0.18
	超親水性画分	0.69	1.38~1.62	2~2.35
淀川	全体	1.82	0.43	0.28
	超親水性画分	0.28	0.12~0.20	0.43~0.71

桂川水の超親水性 DOMs の DON は最小 0.21 mgN/L(超親水性画分前半部分の DON), 最大 0.21 mgN/L(超親水性画分前半部分の DON) +0.09 mgN/L(超親水性画分後半部分 の DN) =0.30 mgN/L であった。淀川水の超親水性 DOMs の DON は最小 0.06 mgN/L(超 親水性画分前半部分の DON),最大 0.06 mgN/L(超親水性画分前半部分の DON) +0.06 mgN/L(超親水性画分後半部分の DN) =0.12 mgN/L であった。同様に,11 月採水の桂川 水,淀川水試料の総 DOMs ならびに超親水性 DOMs の N/C 比を表 3 に示した。桂川水は 季節によって変動がなかった。また、タンパク質の N/C 比は C を約 44%, N を約 16%を 含んでいると仮定すると 0.5 程度であり、これはタンパク質や炭水化物などを多く含むと考 えられる高分子 DOMs を含む環境水の N/C 比を測定した実験で、概ね 0.5 程度であった ことからも妥当であるといえる ⁵⁾。本実験では超親水性 DOMs の N/C 比は著しく高いも のがあるものの概ね 0.5 程度であり、また低分子のものが多いことから特にペプチド様のも のである可能性が高い。

3.3 浄水処理過程における超親水性 DOMs の炭素量の変化

図 3 および4 に 10 月および 12 月採水の浄水処理過程における総 DOMs および超親水 性 DOMs の DOC,ならびに超親水性 DOMs の寄与率をそれぞれ示す。浄水処理過程にお ける DOC は、浄水処理が進むにつれて概ね減少した。また、超親水 DOMs の DOC につ いても浄水処理が進むにつれて基本的に減少したがオゾン処理後に増加した。これは、オゾ ン処理では DOMs が酸化・親水化されることにより親水性画分が増加するためと考えられ た⁶⁾。総 DOMs に対する超親水性 DOMs の比率(DOC として)でみても原水では 10 月 採水試料では 24.4%, 12 月採水試料では 16.4%であり, ろ過により 10 月採水試料では 20.8%, 12 月採水試料では 12.7%まで減少したが, オゾン処理と GAC 処理により 10 月採 水試料では 34.8%, 12 月採水試料では 21.7%まで増加した。



図3 10月採水の浄水処理過程における総DOMsおよび超親水性DOMsのDOC(上段) と超親水性 DOMs の寄与率 (下段)

これらの結果のうち超親水性画分が占める割合がろ過で減少した理由は不明であるが、 オゾン処理では DOMs が酸化・親水化されることや、また GAC 処理の DOMs 除去効率が 疎水性画分の方が親水性画分より高いとの報告もあることから⁷⁾、これらがオゾン処理と GAC 処理により超親水性画分が増加した理由と考えられる。

超親水性 DOMs の除去率は 10 月試料で 36.3%, 12 月試料で 50.2%であり,それ以外の DOMs の除去率は 10 月試料で 61.4%, 12 月試料で 64.8%であった。このことから,炭素 量の観点からは超親水性 DOMs は浄水処理過程全体を通じては総 DOMs の中でも除去が 困難であることが分かった。10 月,12 月採水の両試料において波長 254 nm における超親 水性画分のピークの形状は原水,ろ過後,オゾン処理後,GAC 処理後の順番で徐々に小さ くなった。よって,芳香環を持つ超親水性 DOMs は浄水処理が進むにつれて徐々に減少し 処理されている可能性が高いことが分かった。

また,浄水処理過程における超親水性 DOMs の波長 254 nm における UV 面積値は,両 試料において原水,ろ過後,オゾン処理後,GAC 処理後の順番で徐々に減少した。また炭 素量あたりの UV 面積値は 10,12 月採水の両試料ともに原水とろ過後でほぼ同程度であ り,オゾン処理と GAC 処理により減少した。反応性自体が低減していることが示唆される。 このことから,UVクロマトグラムで得た示唆と同様,芳香環を持つ超親水性 DOMs は浄 水処理が後段になるにつれて徐々に減少し処理される可能性が高いことが分かった。ただ し,ろ過前後で炭素量あたりのUV 面積値はほぼ変わらなく,オゾン処理とGAC 処理によ り減少したことから,オゾン処理とGAC 処理で芳香環を持つ超親水性 DOMs は特に除去 されやすいことが分かった。



図4 12月採水の浄水処理過程における総DOMsおよび超親水性DOMsのDOC(上段) と超親水性 DOMs の寄与率 (下段)

3.4 浄水処理過程における超親水性 DOMs の DCAAFP

図 5 に 10 月採水の浄水プロセスにおける DCAAFP および DCAAFP への超親水性 DOMs の寄与率を示す。10 月採水試料では,全 DCAAFP に対する超親水性 DOMs の寄与 は 20~50%程度であり、浄水処理の終盤の GAC 処理後では 42.3%と原水の 20.8%と比べ て高い寄与率を示した 12 月採水試料についても全 DCAAFP に対する超親水性 DOMs の 寄与はろ過後で 4%とかなり低かったものの、ろ過以外の処理過程では概ね 40%前後であ った。浄水処理終盤でも高い寄与率を示すことから、DCAA 生成に関与する超親水性 DOMs は浄水プロセスでは相対的に制御されにくいことがわかった。



図 5 10 月採水の浄水プロセスにおける DCAAFP および DCAAFP への超親水性 DOMs の寄与率

3.5 浄水処理過程における超親水性 DOMs の TCAAFP

図6に10月採水の浄水プロセスにおけるTCAAFPおよびTCAAFPへの超親水性DOMs の寄与を示す。全TCAAFPに対する超親水性DOMsの寄与は30~100%程度であり,浄水 処理の終盤のGAC 処理後では99.9%と原水の27.3%と比べて大幅に高い寄与率を示した。

このことから,水道水に含まれる TCAA のほぼ全てが超親水性 DOMs に由来するもの と推定された。12 月採水試料についても,ろ過後で 3.4%とかなり低い値を示したものの, GAC 処理後では 67.7%と原水の 39.5%と比べて高い値を示し,TCAA 生成に関与する超 親水性 DOMs は浄水プロセスでは制御されにくいことが分かった。以上のことから,DCAA および TCAA の前駆物質として超親水性 DOMs が重要であるということがわかった。



図 6 10 月採水の浄水プロセスにおける DCAAFP および TCAAFP への超親水性 DOMs の寄与率

4. まとめ

本研究では得られた知見は以下の2点に整理できる。

- 超親水性 DOMs の官能基について, 酸性官能基, 特に強酸性官能基が多い可能性を示した。
- 超親水性 DOMs は浄水処理で一部除去されるが, DOMs 全体よりは除去率が低く, 結 果として HAAs の主要な前駆物質となっていることわかった。

謝辞:試料を提供いただいた水道事業体関係者各位に感謝申し上げる。

参考文献

- 1) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, 2008.
- 2) Imai, A., Matsushige, K. and Nagai, T.: Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, Water Research, Vol. 37, No. 17, pp. 4284–4294, 2003.
- 3) Jo, I., Echigo S. and Itoh S.: Profiles of dissolved organic matter and haloacetic acid

formation potential along drinking water treatment by a comprehensive fractionation technique, Water. Sci. Technol.: Water Supply, Vol.13, No. 1, pp.89-95, 2013.

- 3) 奥田恵理香: 浄水処理過程におけるハロ酢酸の主要生成機構とその前駆体の推定, 京都大学大学院工学研究科修士論文, 2019.
- 4)藤川由季:水性相互作用液体クロマトグラフィーによる環境水中の超親水性溶存有機物 の定量と特性解析,京都大学工学部地球工学科環境工学コース特別研究,2020.
- 5) Guo, L., White, D. M., Xu, C. and Santschi, P. H.: Chemical and isotopic composition of high molecular-weight dissolved organic matter from the Mississippi River plume, Marine Chemistry, Vol. 114, No. 3-4, pp. 63–71, 2009.
- 6) Phattarapattamawong, S., Echigo, S. and Itoh, S.: Characterization of organic precursors for chlorinous odor before and after ozonation by a fractionation technique, Water research, Vol. 88, pp. 836–843, 2016.
- 7) Wei, L.-l., Zhao, Q.-l., Xue, S. and Jia, T.: Removal and transformation of dissolved organic matter in secondary effluent during granular activated carbon treatment, Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, Vol. 9, No. 7, pp. 994–1003, 2008.