

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

京都大学大学院地球環境学堂 越後信哉

国立保健医療科学院 小坂浩司

京都大学大学院工学研究科 藤川由季

背景 | 浄水処理で生成する消毒副生成物

2

● 浄水処理過程での塩素消毒

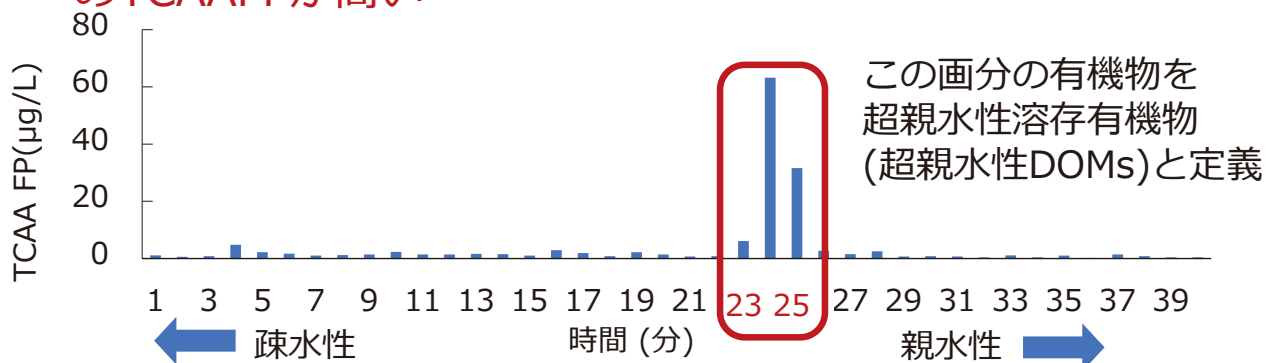


● ハロ酢酸(HAAs)

- ・ トリハロメタンに次いで, 検出頻度・濃度が高い生成機構・前駆体についての情報が不足
- ・ 水道水質基準値の引き下げによる管理の重要性

- **評価手法 | 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)**
 - ・ 親水性相互作用液体クロマトグラフィー (HILIC)
 - ・ 疎水性物質は保持されず親水性物質に対して良好な保持
- **トリクロロ酢酸(TCAA)の生成能 (FP) ¹⁾**

23~25分の非常に親水性が高い画分 (NO₃⁻と同程度) のTCAA FPが高い



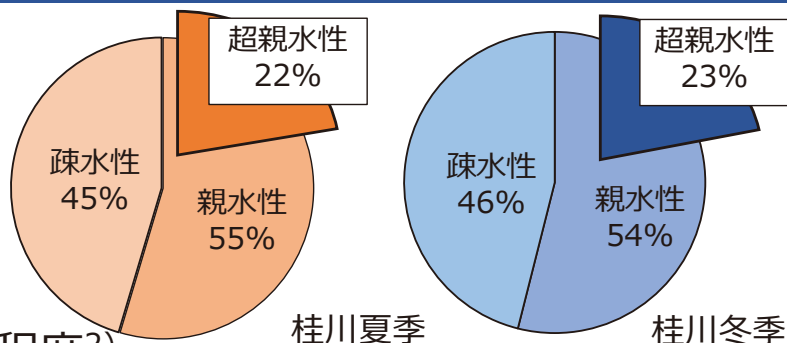
1)奥田恵理香：浄水処理過程におけるハロ酢酸の主要生成機構とその前駆体の推定, 京都大学大学院工学研究科修士論文, 2019

- **存在量 (炭素基準)**

わずか**20%**程度²⁾

- **特性**

- ・ フェノール類は30%程度²⁾
- ・ 両性物質である可能性²⁾
- ・ 窒素原子を有する可能性²⁾



**存在実態や分子量, 浄水処理過程での挙動など
浄水処理のために必要な情報が不明**

2)藤川 由季：親水性相互作用液体クロマトグラフィーを用いた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

超親水性DOMsの 物理化学的特性と浄水処理過程での挙動の把握

超親水性DOMsの詳しい特性の把握
環境中での存在実態, 分子量の把握

**超親水性DOMsの
浄水処理過程での挙動の把握**
除去性, HAAs生成能

実験概要

●対象試料

- (1) 琵琶湖南湖
 - (2) 桂川下水放流口直下
 - (3) 淀川枚方大橋
- (2021/7/27, 11/16に採水)

●実験内容

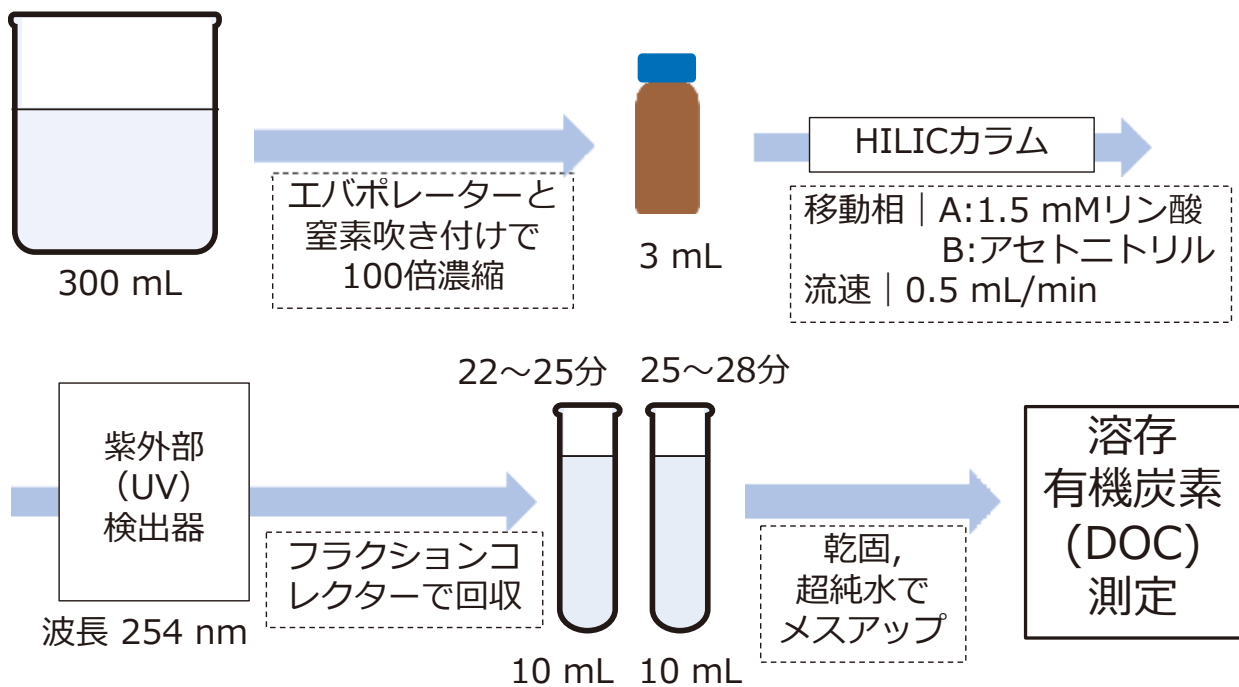
- ・固相抽出 (SPE) による特性解析
- ・限外ろ過 (UF) 膜による分子量分画
- ・溶存有機窒素 (DON) の測定



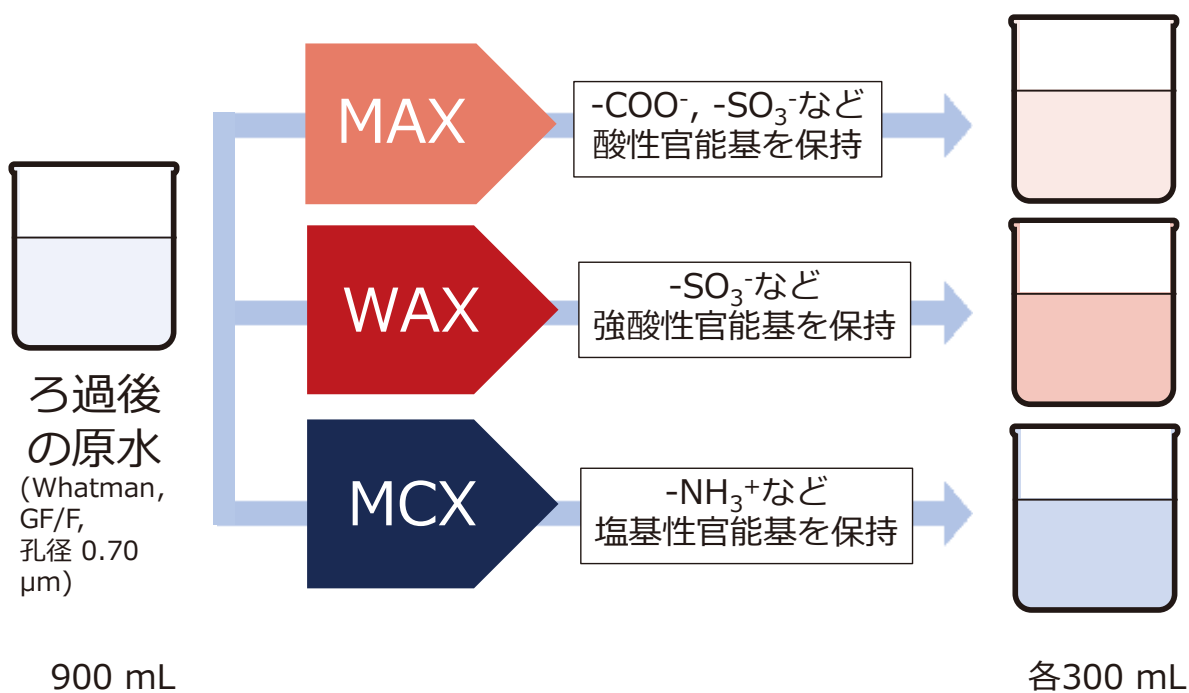
出典) 琵琶湖開発総合管理所HP

実験方法 | 超親水性DOMsの定量

● 実験手順



実験方法 | SPEによる特性解析

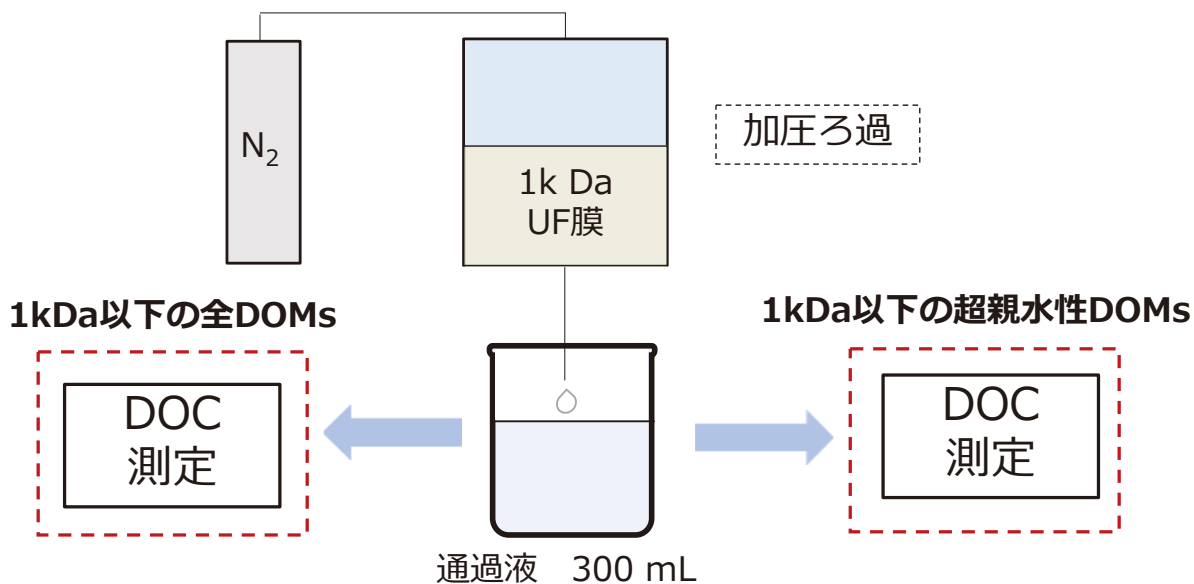


実験方法 | UF膜による分子量分画

●使用UF膜 | 1kDa UF膜

(UF Discs PLAC Ultracel RC 1 kDa 90 mm, Merk)

●実験手順



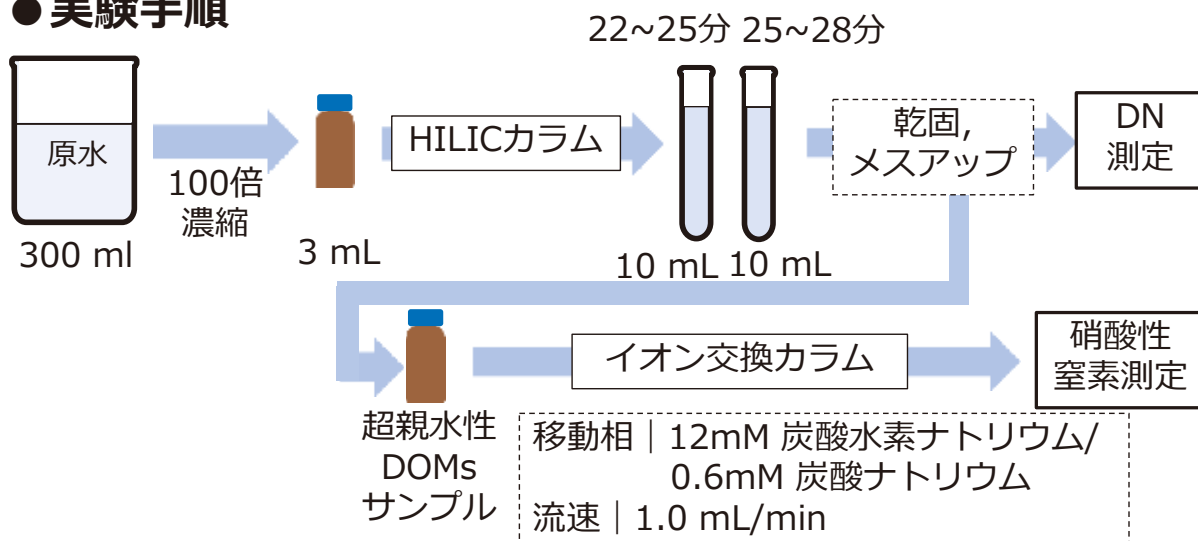
実験方法 | DONの測定

●DON算出方法

$DON = \text{溶存窒素} - \text{硝酸性窒素}$
(DN, TN計で測定) (HPLCで測定)

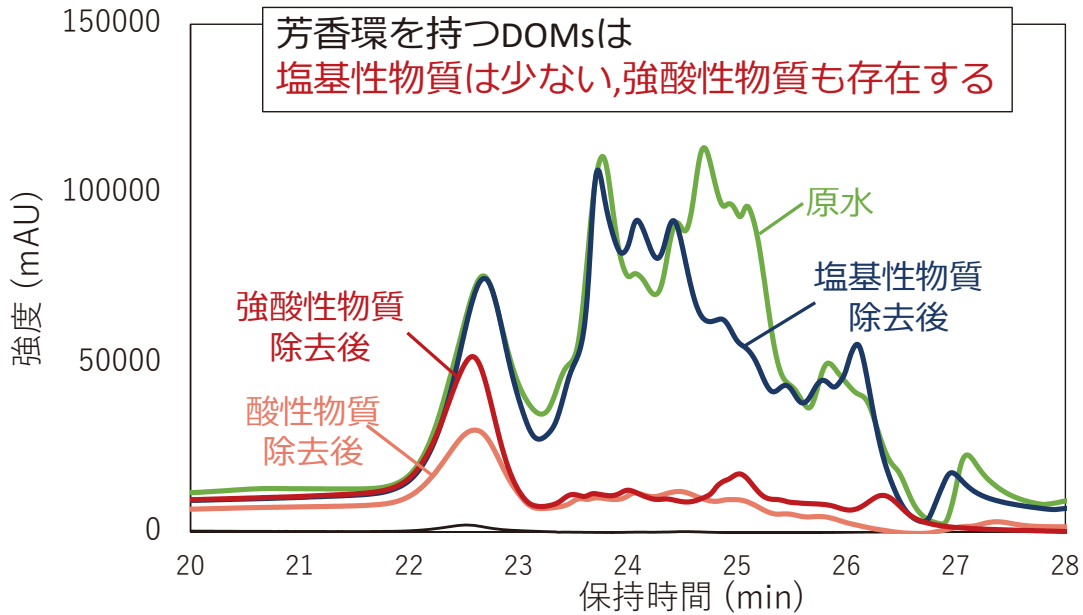
※アンモニア性窒素と
亜硝酸性窒素はほぼ0 mgN/L

●実験手順



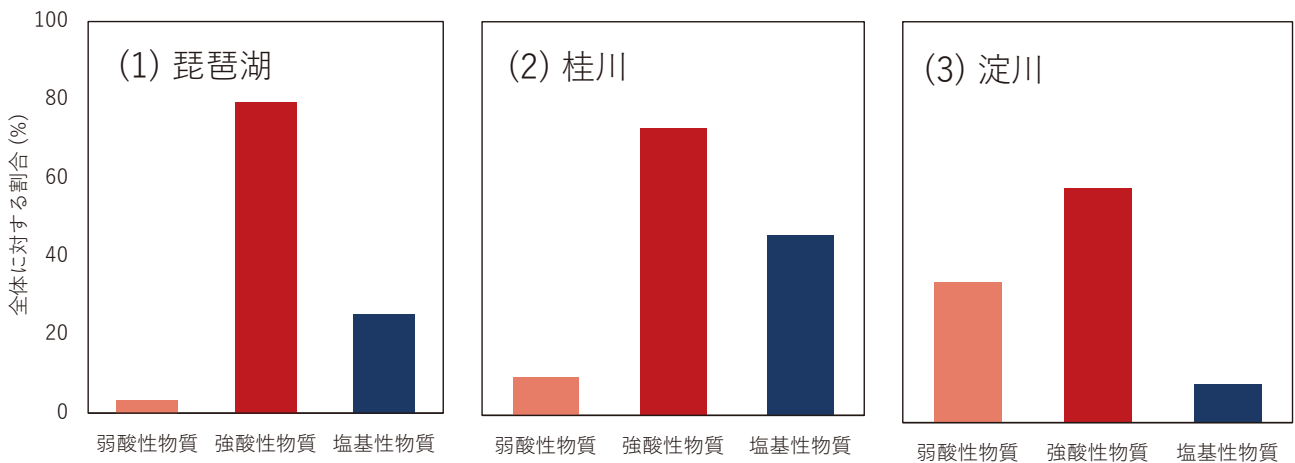
●夏季桂川採水試料 | 波長254 nm におけるUV吸光度

本研究では波長254 nmを芳香環を持つDOMsの存在を示す波長とした



※琵琶湖, 淀川, 冬季採水試料においても同様の傾向を示した

●夏季採水試料 | 特性ごとの存在割合 (炭素基準)



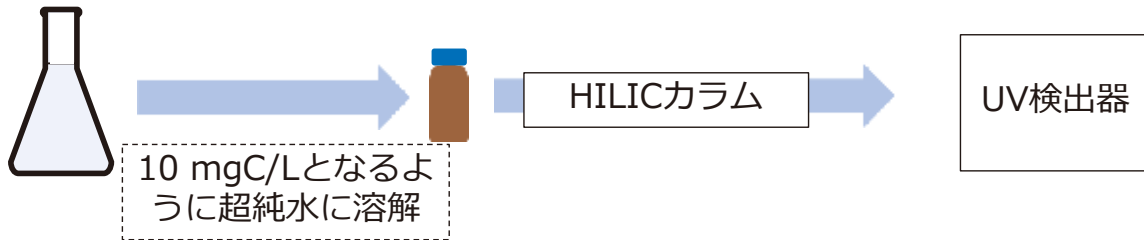
| | | |
|-------|----------|-------------------|
| 弱酸性物質 | 10~40%程度 | → フェノール類など |
| 強酸性物質 | 60~90%程度 | → 硫黄原子やリン原子を持つ化合物 |
| 塩基性物質 | 10~50%程度 | → アミノ酸やタンパク質など |

※冬季採水試料においても同様の傾向を示した

結果と考察 | HILICに対する個別物質の分離特性

13

●対象個別物質 | 硫黄原子やリン原子を持つ芳香族化合物7種

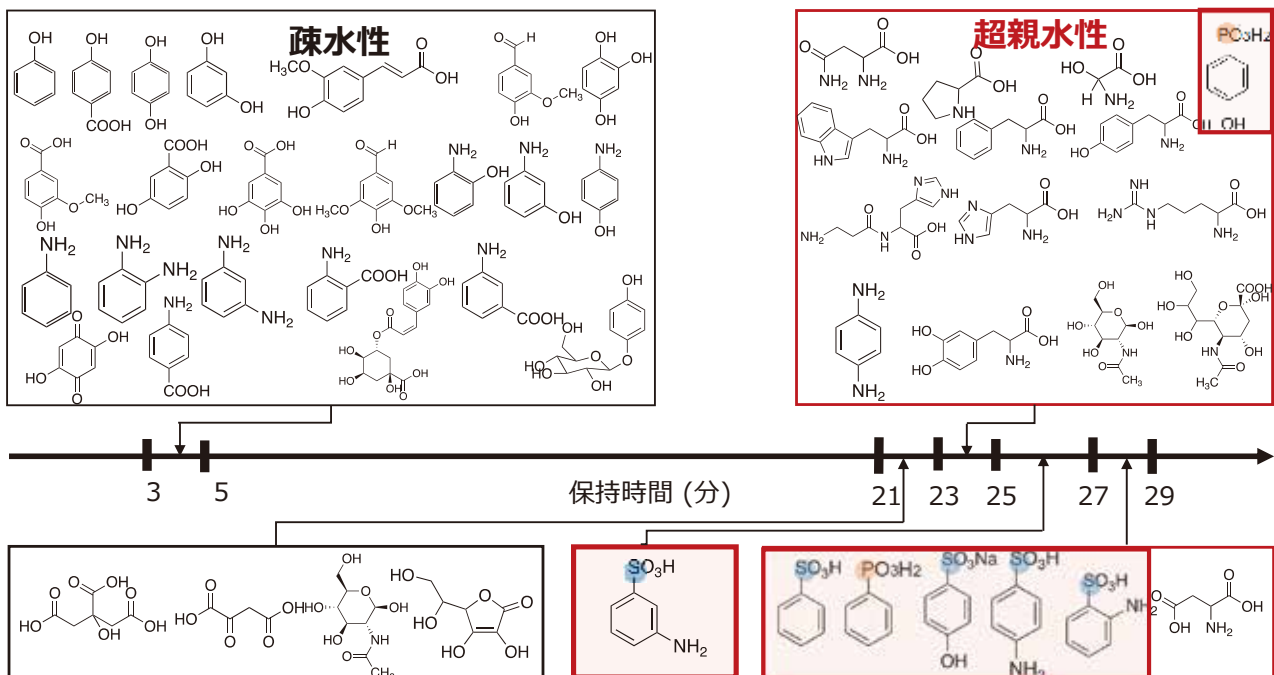


| | | | | | | | |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 対象個別物質 | | | | | | | |
| 保持時間 (min) | 28.5 | 27.6 | 29.0 | 24.9 | 28.0 | 26.6 | 28.9 |

超親水性DOMsとして硫黄原子やリン原子を持つ化合物も構成物質の一つである可能性が高い

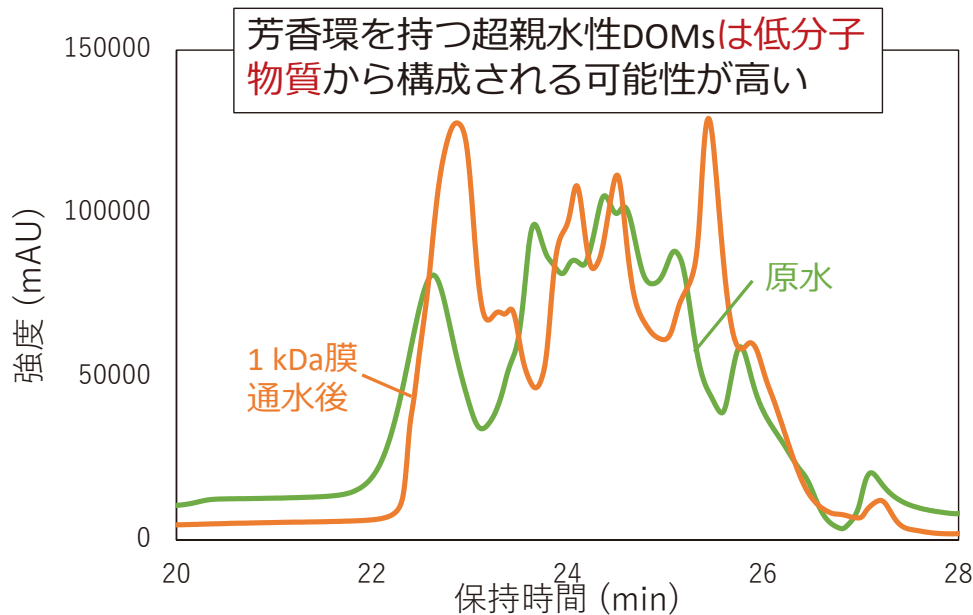
結果と考察 | HILICに対する個別物質の分離特性

14



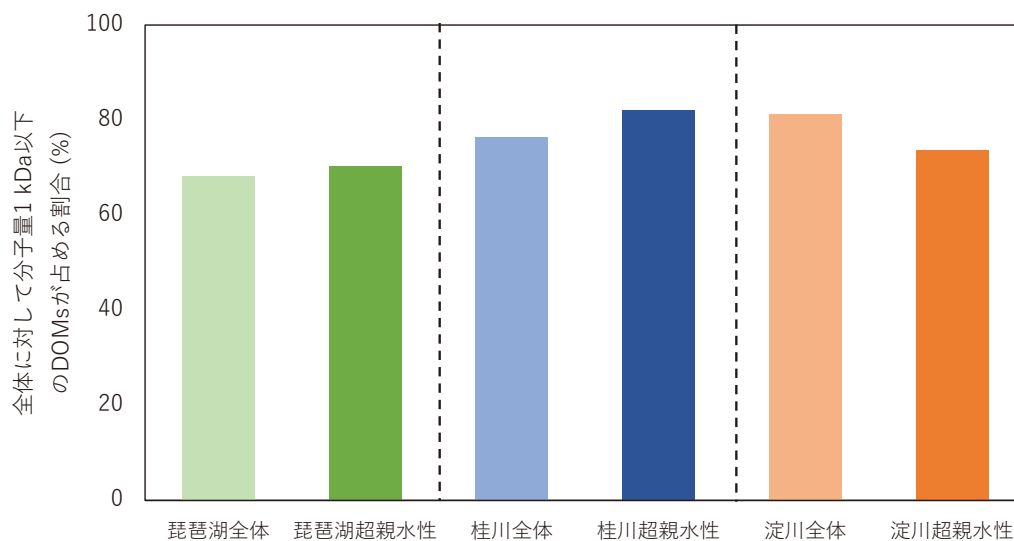
超親水性DOMsとして硫黄原子やリン原子を持つ化合物も構成物質の一つである可能性が高い

●夏季桂川採水試料 | 波長254 nm におけるUV吸光度



※琵琶湖, 淀川, 冬季採水試料においても同様の傾向を示した

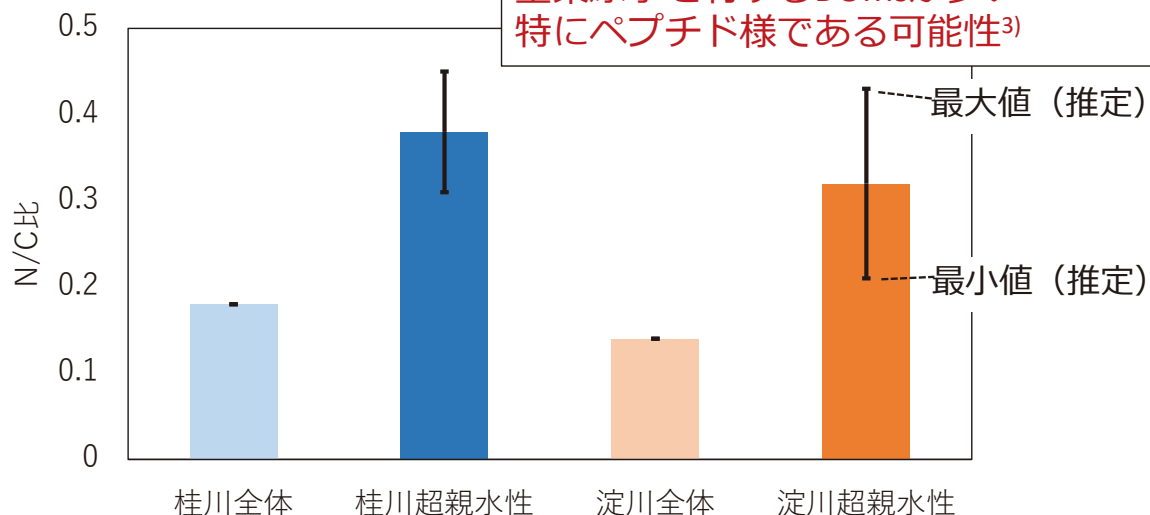
●夏季採水試料 | 低分子物質の存在割合 (炭素基準)



超親水性DOMsは主に低分子物質から構成される

※冬季採水試料においても同様の傾向を示した

●夏季採水試料N/C比



超親水性DOMsには全DOMsと比べて窒素原子を有するDOMsが多い特にペプチド様である可能性³⁾

※琵琶湖は低濃度であったため考察対象から除外した
また, 冬季採水試料においても同様の傾向を示した

3) 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*, 2009.

このセクションのまとめ

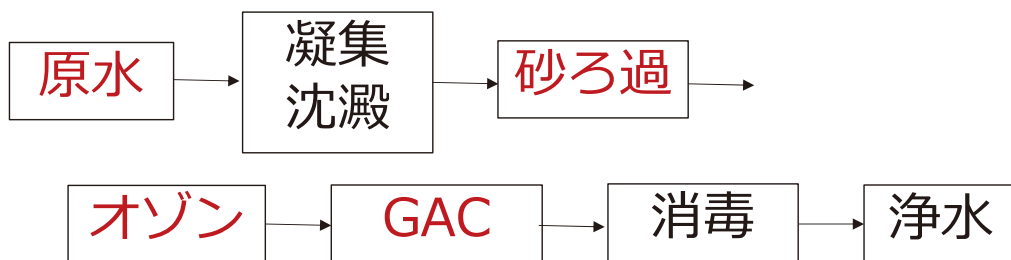
超親水性DOMsの物理化学的特性

- ・単なるフェノール類でなくアミノ酸や特に硫黄原子やリン原子など含む化合物
- ・低分子物質から構成される
- ・窒素原子を有し, その含有量は総DOMsと比べて相対的に多い

●実際の工程水 | 関西圏の浄水場

原水, ろ過水, オゾン処理水, 活性炭 (GAC) 処理水
(2021/10/6, 12/8に採水)

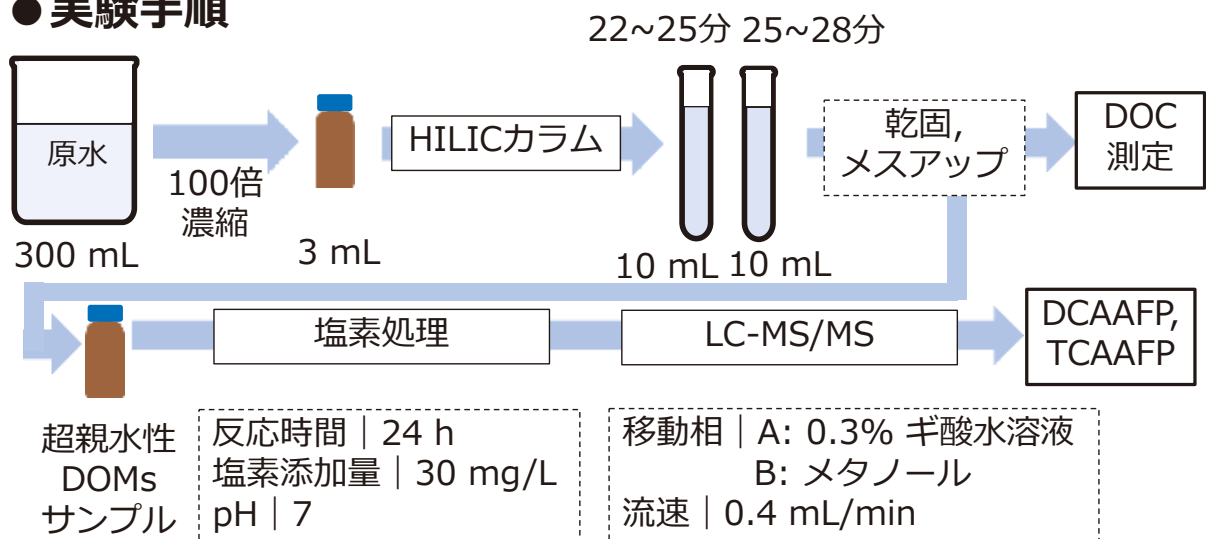
●浄水フロー



●測定項目

- ・ DOC
- ・ ジクロロ酢酸 (DCAA) FP, TCAA FP

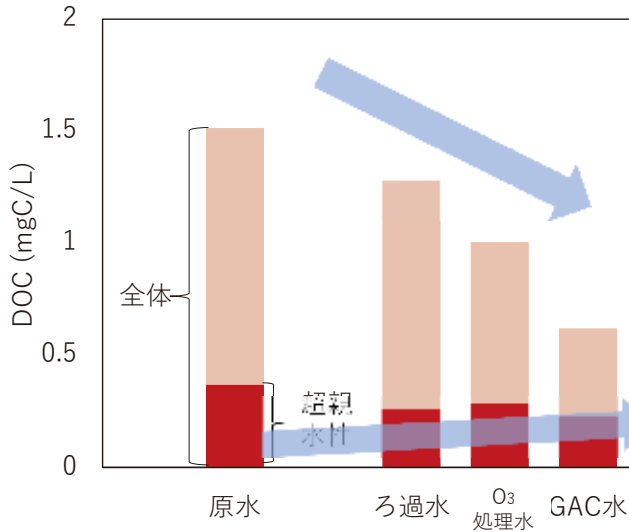
●実験手順



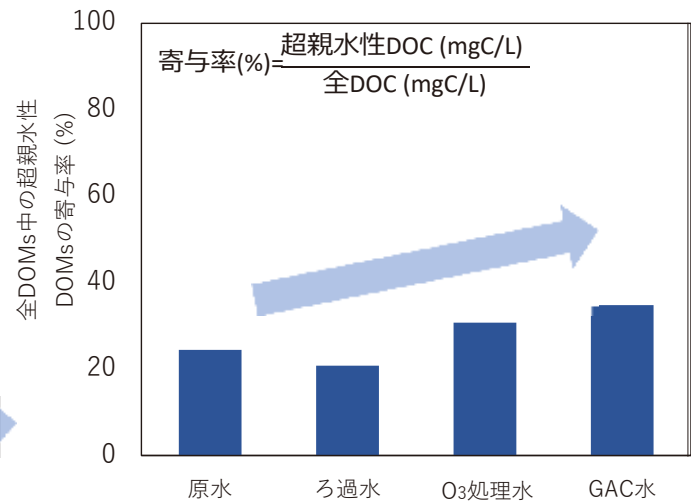
10月採水試料

※12月採水試料についても同様の傾向を示したため、以下10月採水試料のみ結果を示す

● DOC

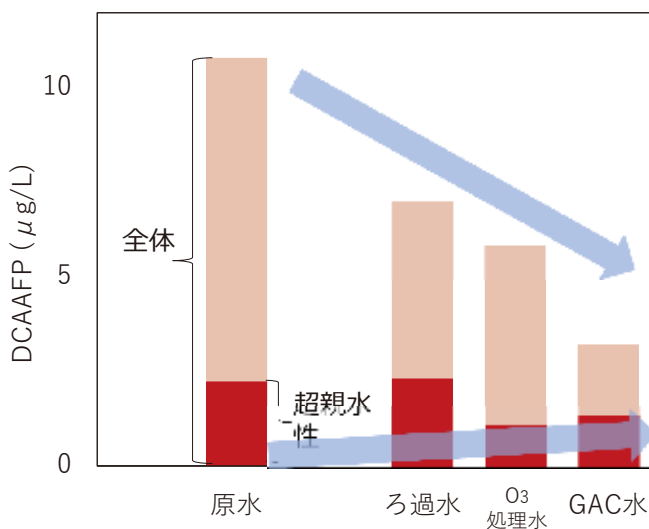


● 超親水性DOMsの寄与率

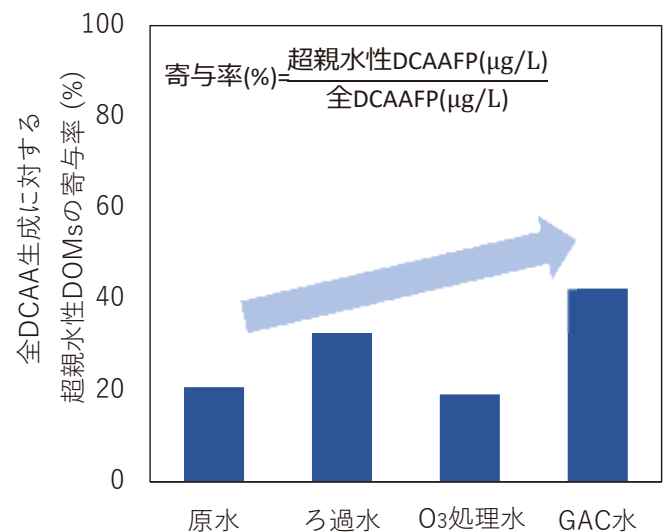


総DOMsと比べて超親水性DOMsは除去されにくい

● DCAAFP

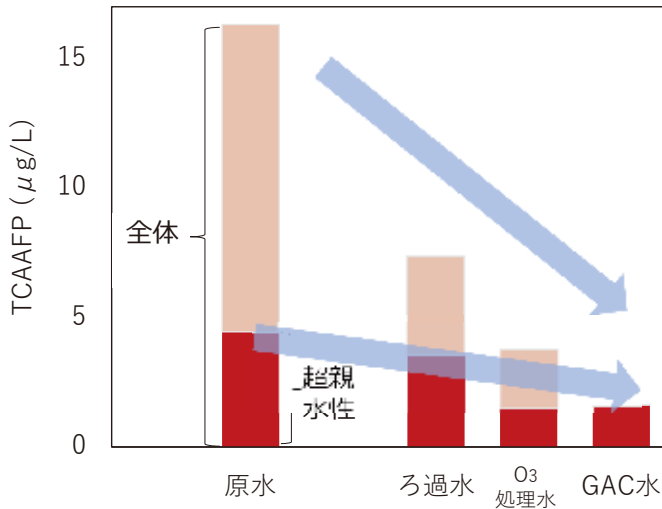


● 超親水性DOMsの寄与率

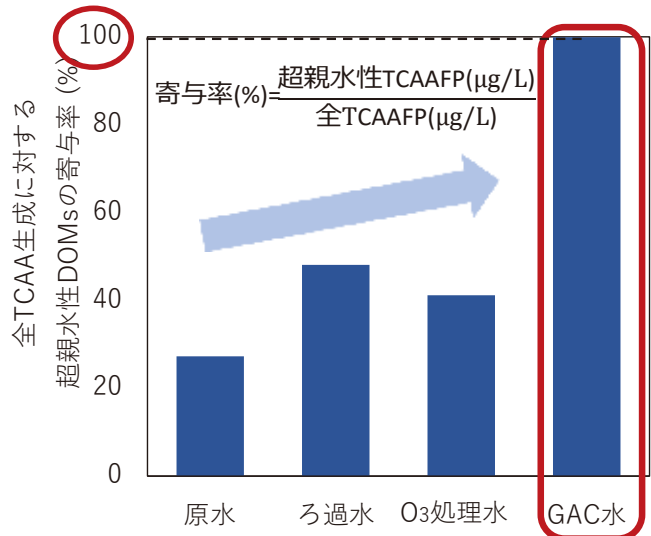


総DOMsと比べて超親水性DOMsは除去されにくく、管理が重要

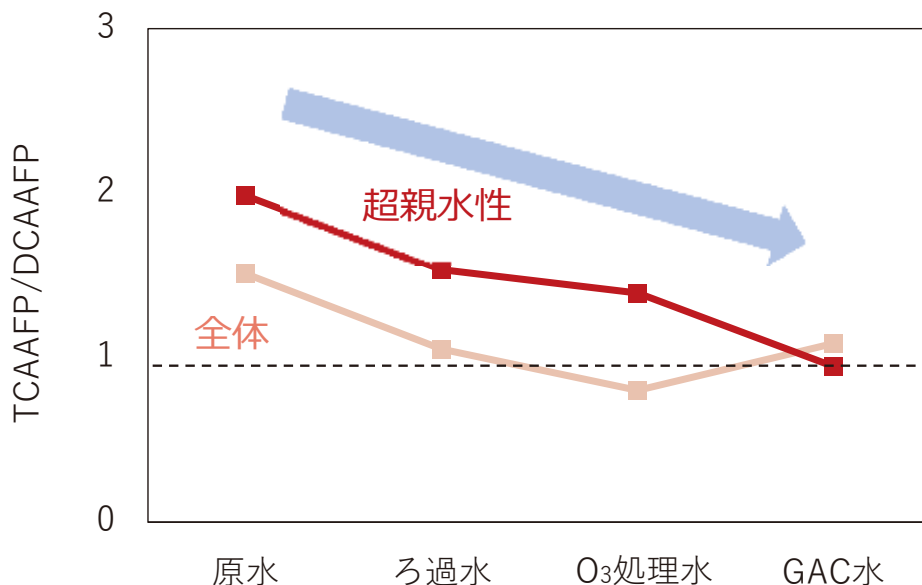
● TCAAFFP



● 超親水性DOMsの寄与率



総DOMsと比べて超親水性DOMsは除去されにくく、管理が重要



超親水性DOMsには、フェノール性の物質 (TCAA前駆体として重要な構造) がケトン構造を有する物質 (DCAA前駆体として重要な構造) に比べて多い

超親水性DOMsの浄水処理過程での挙動

- ・ 浄水処理過程で除去しにくい物質
- ・ フェノール性物質がケトン構造を有する物質に比べて多い可能性
- ・ TCAAFP前駆体のほぼ全てを占める

超親水性DOMsに関する情報

物理化学的特性

- ・ 様々な物質群の混合体だが、強酸性物質が多くを占める
- ・ 硫黄原子やリン原子を有する化合物
- ・ 窒素含有量も比較的多い
- ・ 低分子の物質

浄水処理過程での挙動

- ・ 他DOMsに比べて除去しにくい
- ・ フェノール性の物質が比較的多い
- ・ TCAAFP前駆体のほぼ全てを占める

ご清聴ありがとうございました。