

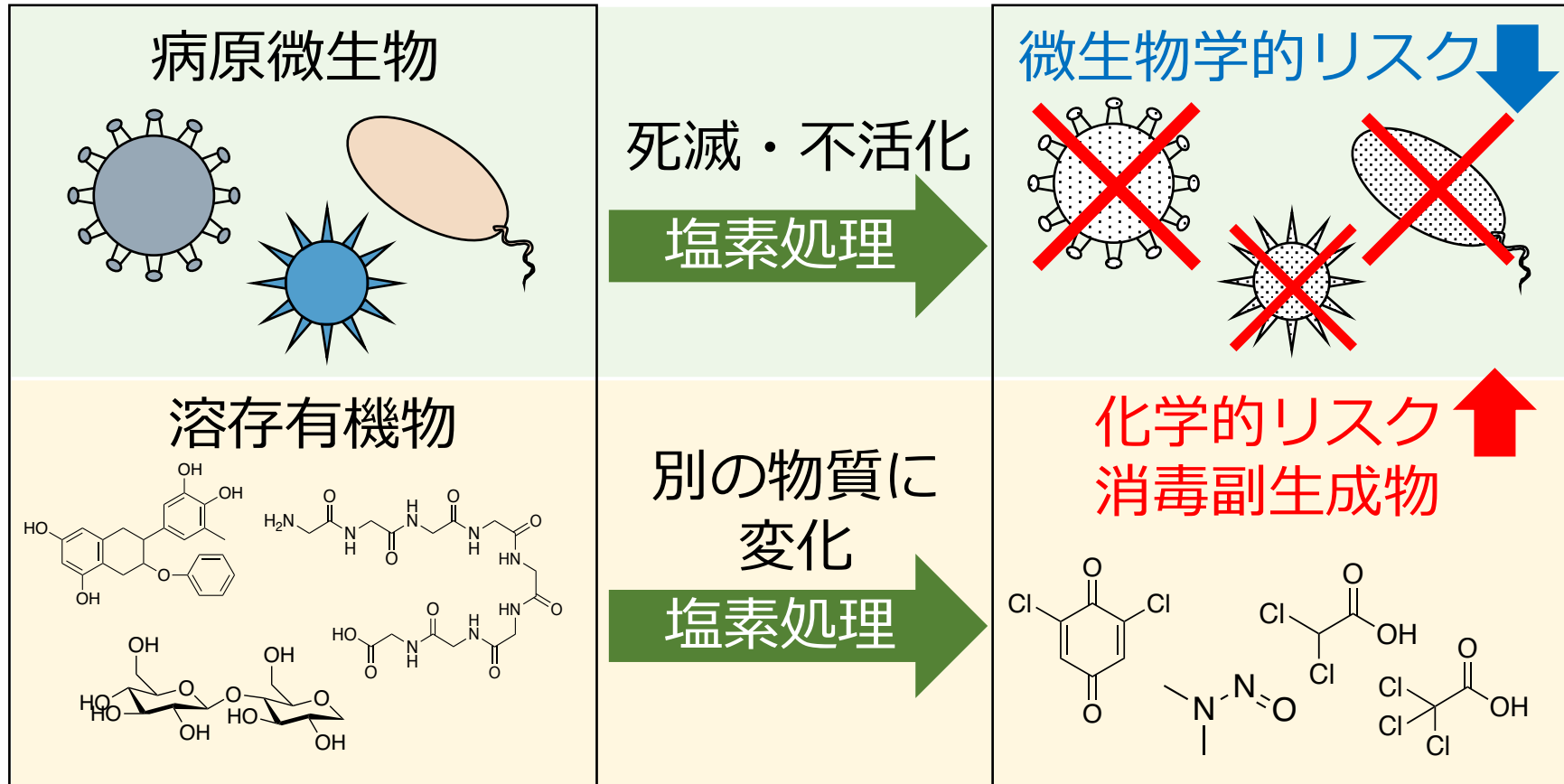
琵琶湖・淀川水質保全機構

令和4年度 水質保全研究助成 成果報告会

# 琵琶湖・淀川水系における 超親水性溶存有機物の 強酸性官能基の存在実態

京都大学大学院地球環境学堂 多田悠人、越後信哉

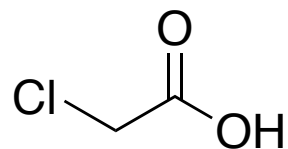
# 背景: 水道水中の消毒副生成物



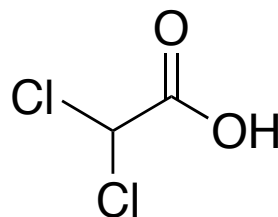
何を, どこまで, どうやって, 制御するか

## 背景: ハロ酢酸 (Haloacetic acids; HAAs)

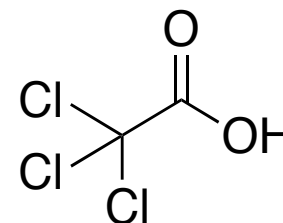
- 代表的な消毒副生成物の一種 (発がん性リスク)
- クロロ酢酸類 (3種類) が水質基準に指定
- 平成 27 年の基準値の厳格化により, ジクロロ酢酸 (DCAA) とトリクロロ酢酸 (TCAA) の基準値超過が懸念



モノクロロ酢酸  
(MCAA)  
20 µg/L



ジクロロ酢酸  
(DCAA)  
30 µg/L

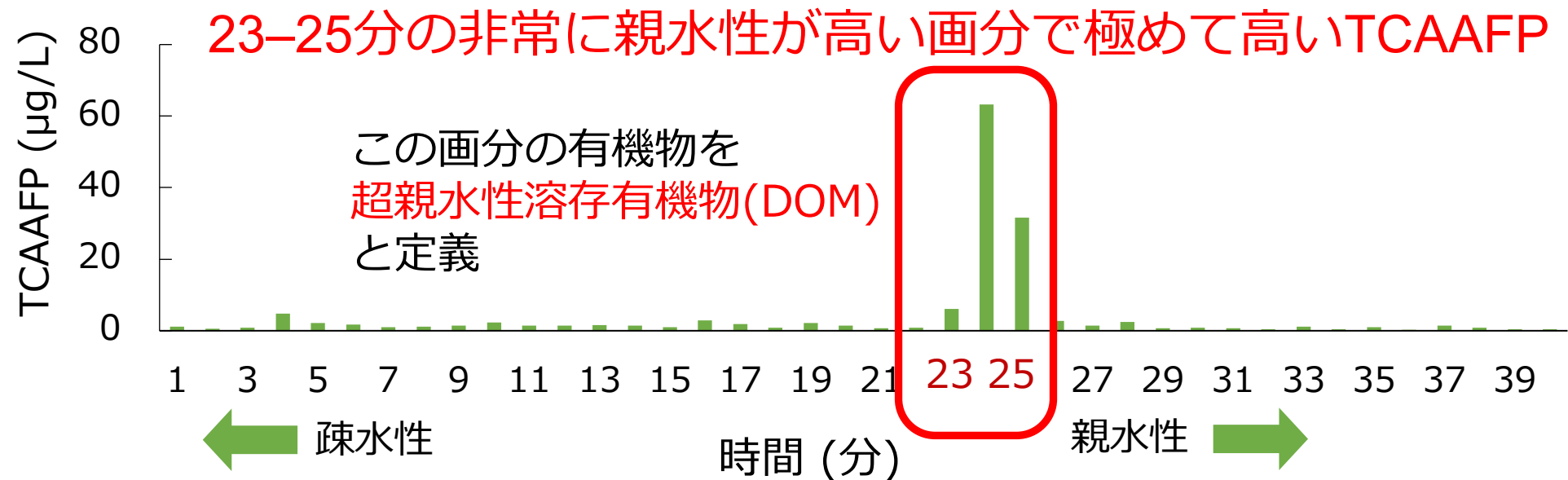


トリクロロ酢酸  
(TCAA)  
30 µg/L

# 背景: 琵琶湖・淀川水系中の環境水のHAAAs生成能\* 評価

\*十分な酸化剤の添加と反応時間で処理  
試料の持つ潜在的な生成量を表す

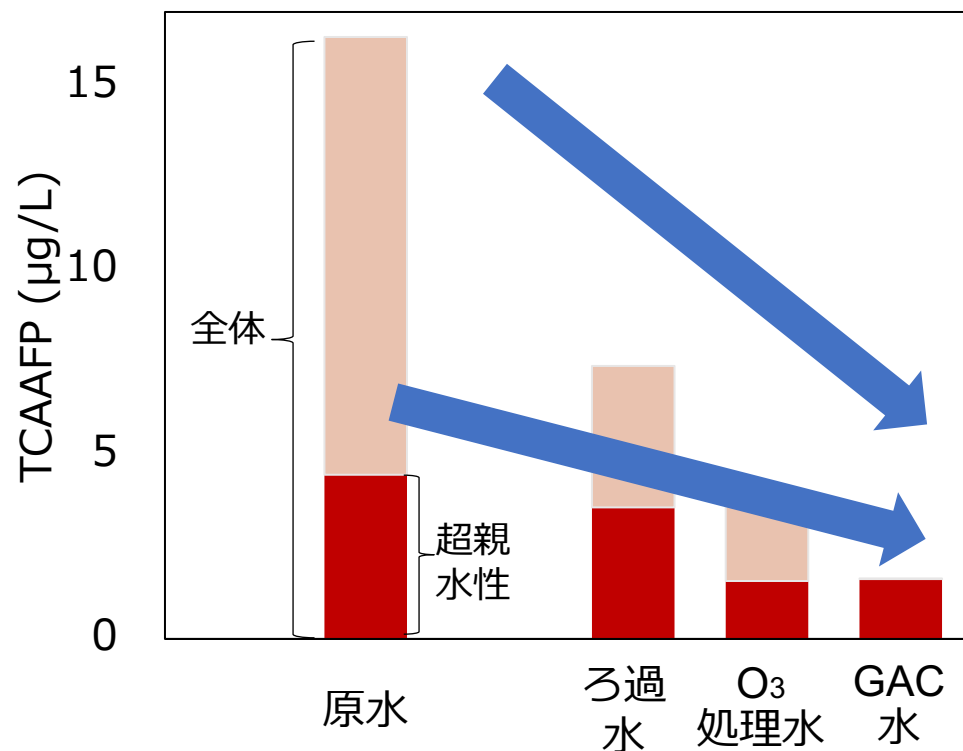
- 評価手法: 高速液体クロマトグラフィー (HPLC)
  - 親水性相互作用液体クロマトグラフィー (HILIC) による分離
  - 疎水性物質は保持されず親水性物質に対して良好な保持
- HILIC分画後のTCAA生成能 (FP) <sup>1)</sup>



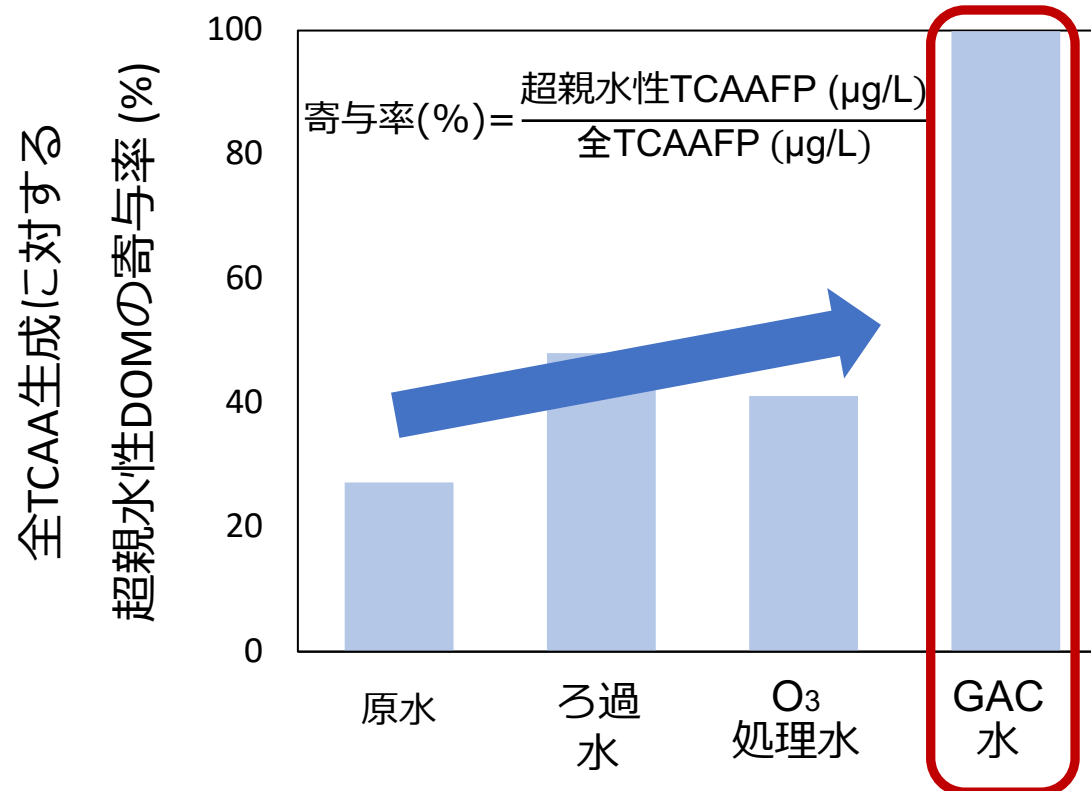
1) 奥田恵理香: 浄水処理過程における八口酢酸の主要生成機構とその前駆体の推定, 京都大学大学院工学研究科修士論文, 2019

# 背景: 超親水性DOMとHAAFPの浄水処理過程での挙動 2)

- 対象浄水場: 琵琶湖淀川水系内のA浄水場
- TCAAFP<sup>2)</sup>

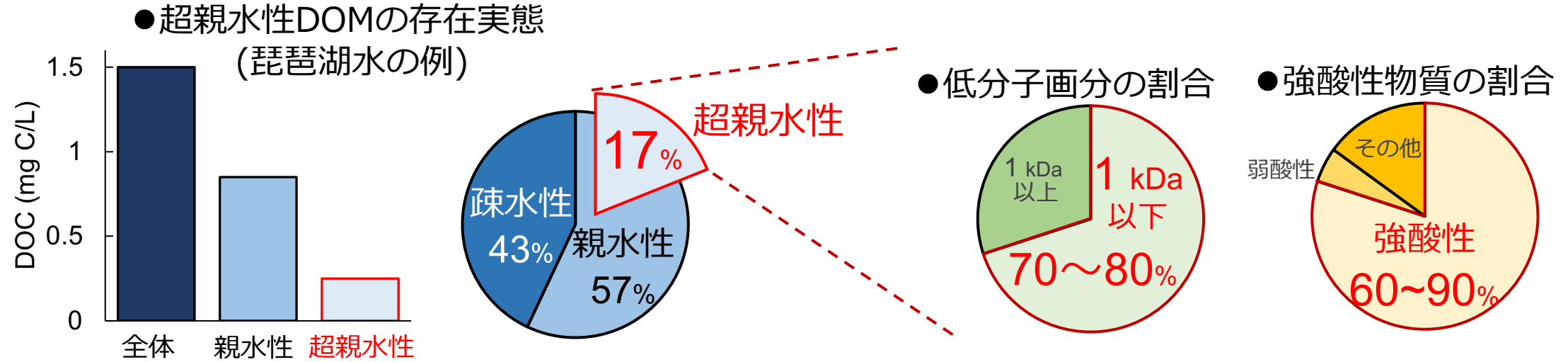


- 超親水性DOMの寄与率<sup>2)</sup>



総DOMと比べて超親水性DOMは除去されにくく、管理が重要

# 背景: 琵琶湖・淀川水系中の超親水性DOMの存在実態 2)



- たった**約20%**がTCAAFPの大部分を担う
- **強酸性**で**低分子 (1 kDa以下)**の割合が多い
- 強酸性官能基として**硫黄 (S)**, **リン (P) 原子**が存在する可能性

超親水性DOMの具体的な分子情報は不明

# 研究目的

超親水性DOMの動態把握と  
超親水性DOMの強酸性官能基の解析

**超親水性DOMの存在実態**  
日本各地の環境水中の存在実態とHAAFP

**超親水性DOMの強酸性官能基分析**  
精密質量分析計の利用



# 超親水性DOMの存在確認

日本各地の環境水中の存在実態とHAAFP



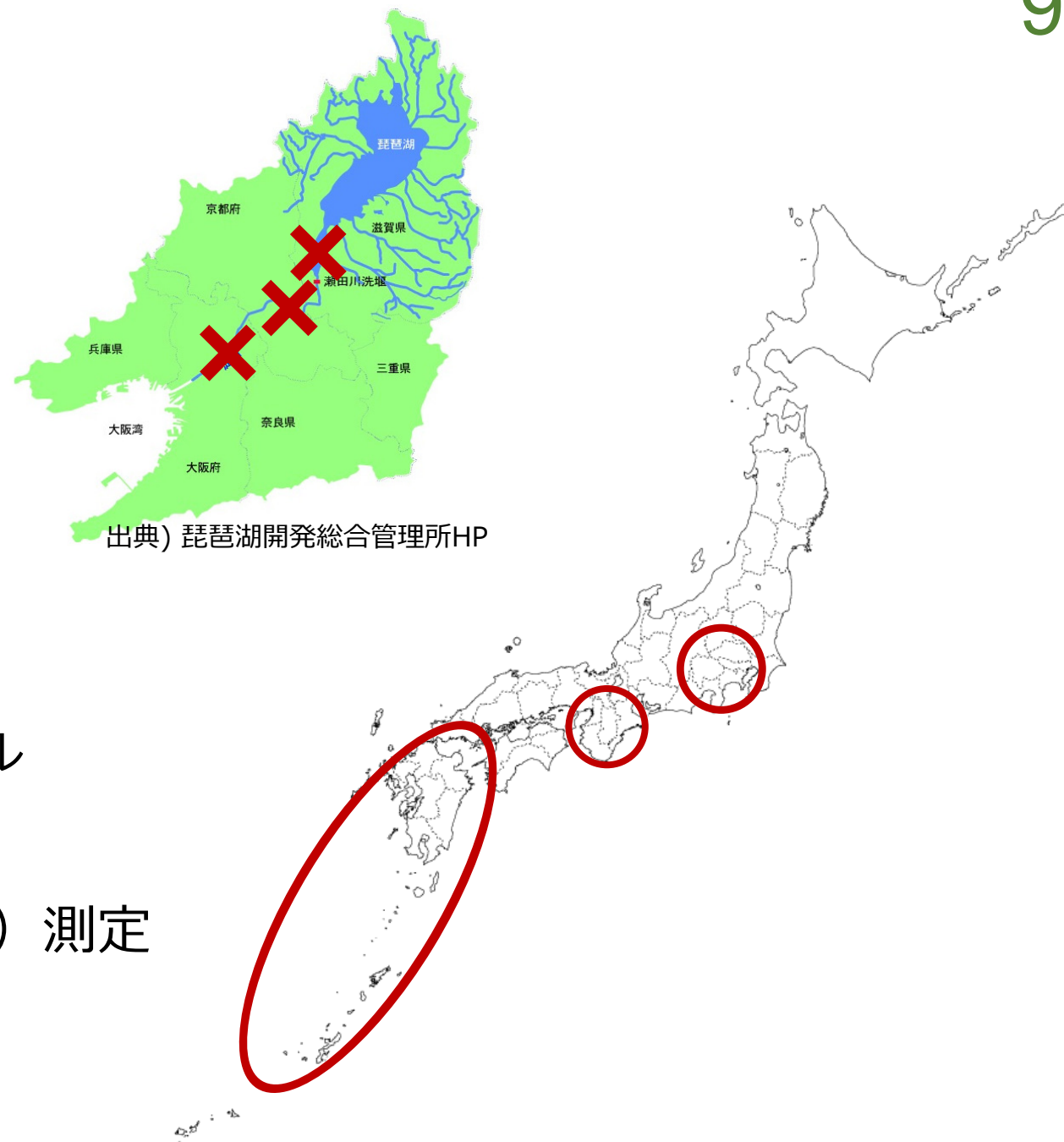
# 実験概要

## ● 対象試料

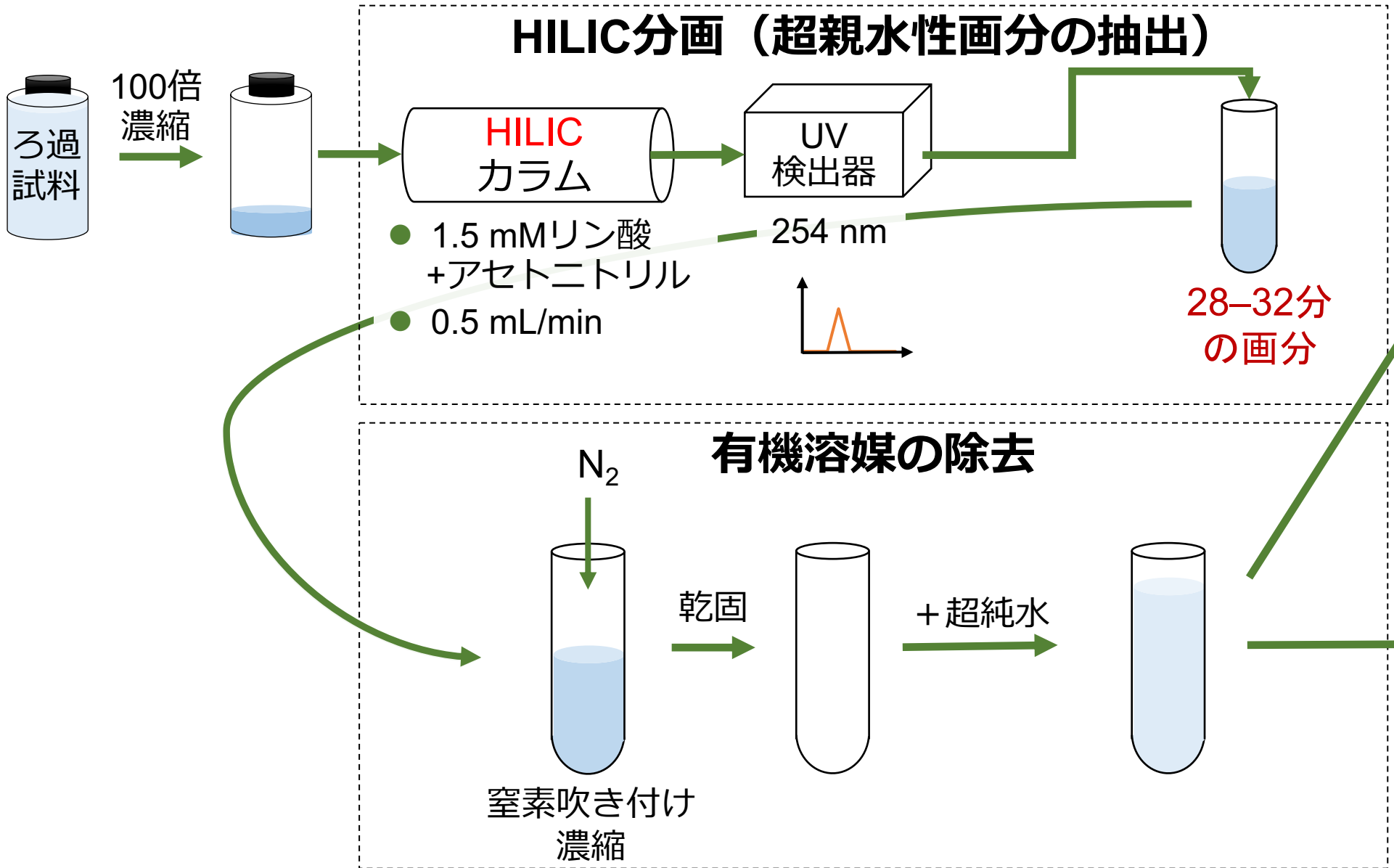
- 環境水 (2022/9/10, 2023/1/10に採水)
  - 琵琶湖南湖
  - 桂川下水放流口直下
  - 淀川枚方大橋
- 水道原水 (2022年9月, 2023年1月に採取)
  - 関東地方: 2サンプル
  - 関西地方、九州・沖縄地方: 各1サンプル

## ● 実験内容

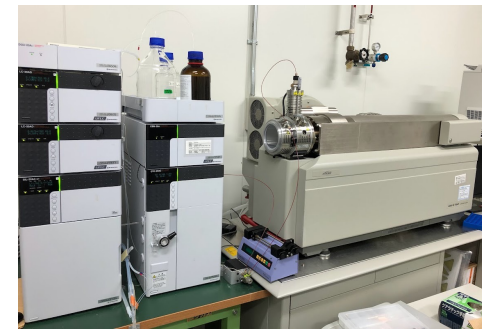
- 超親水性画分の溶存有機炭素 (DOC) 測定
- 254 nm 紫外部吸光度測定
- HAAFP (低水温期採水試料のみ)



# 実験方法: 超親水性画分の抽出とDOCの測定

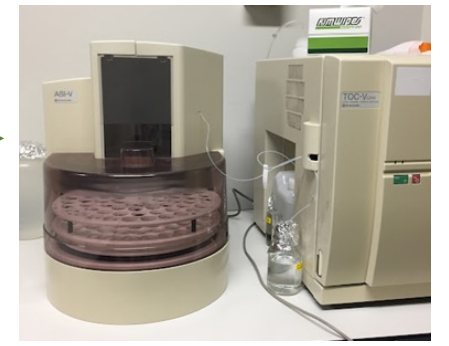


HAAFP 試験



※冬試料のみ

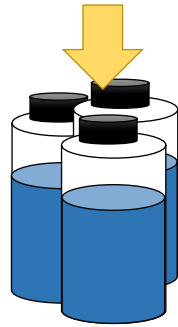
DOC測定



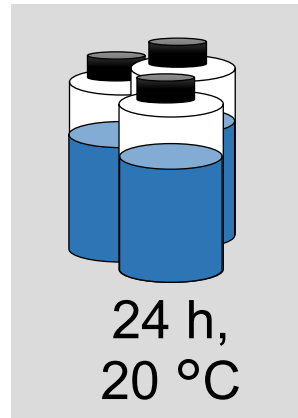
# 実験方法: HAAFP試験

PBS: 5 mM (pH=7)

塩素添加量: DOCの10倍 (mg/L)



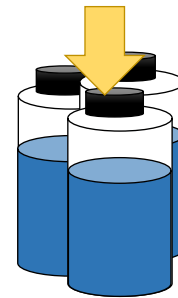
- 試料: 2 mL
- ろ過後原水
- 超親水性画分



24 h,  
20 °C

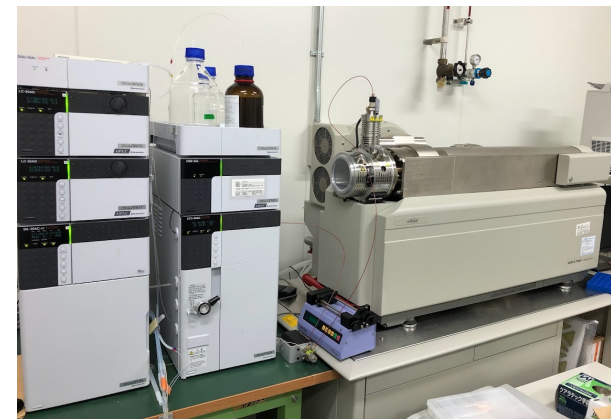


NH<sub>4</sub>Cl: 50 mg/L

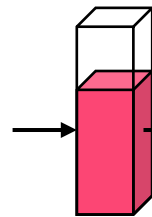


HAAs 濃度

LC-MS/MS  
(4000 QTRAP, AB SCIEX)



残留塩素濃度

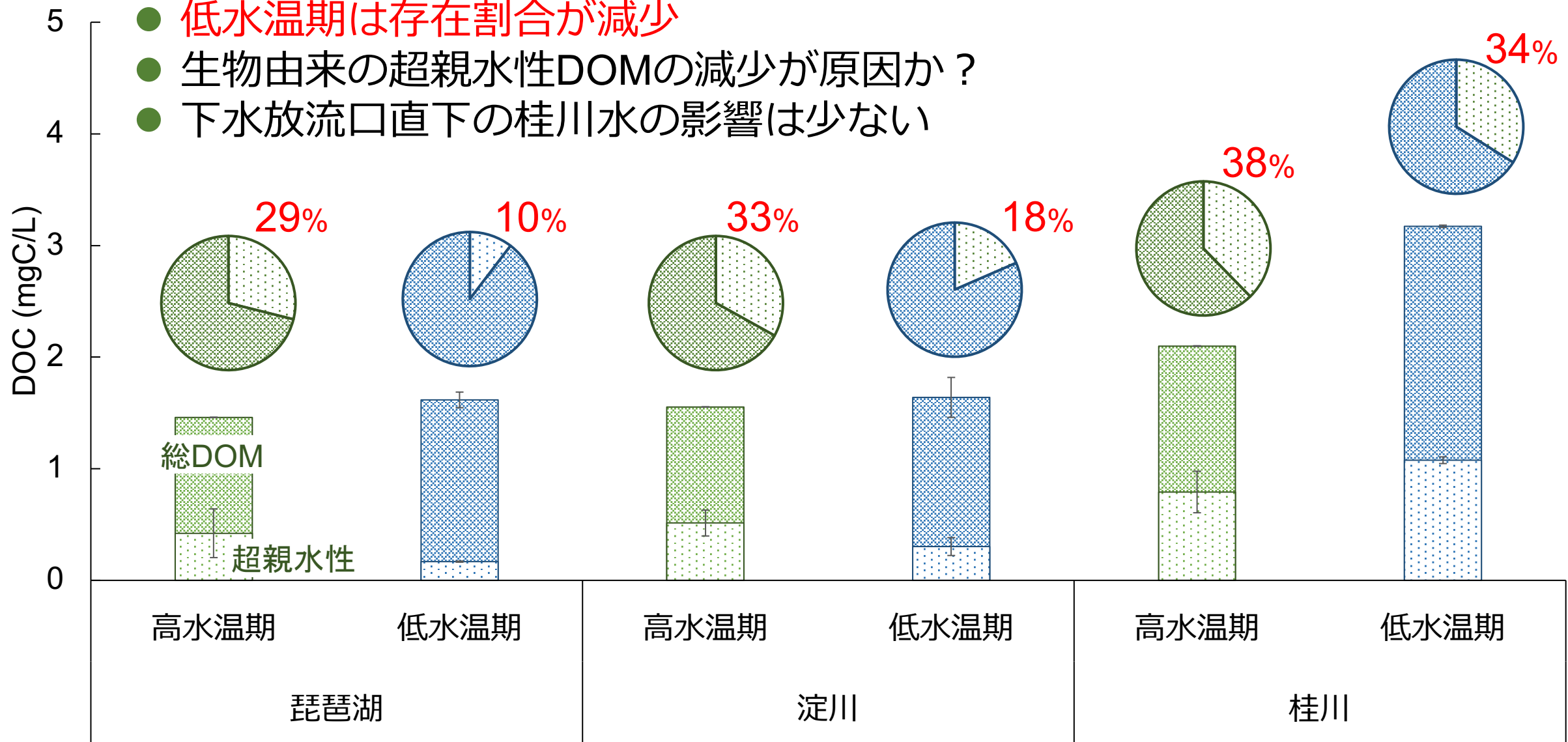


分光光度計  
(UVmini-1240,  
Shimadzu)

DPD法 (@ 515 nm)

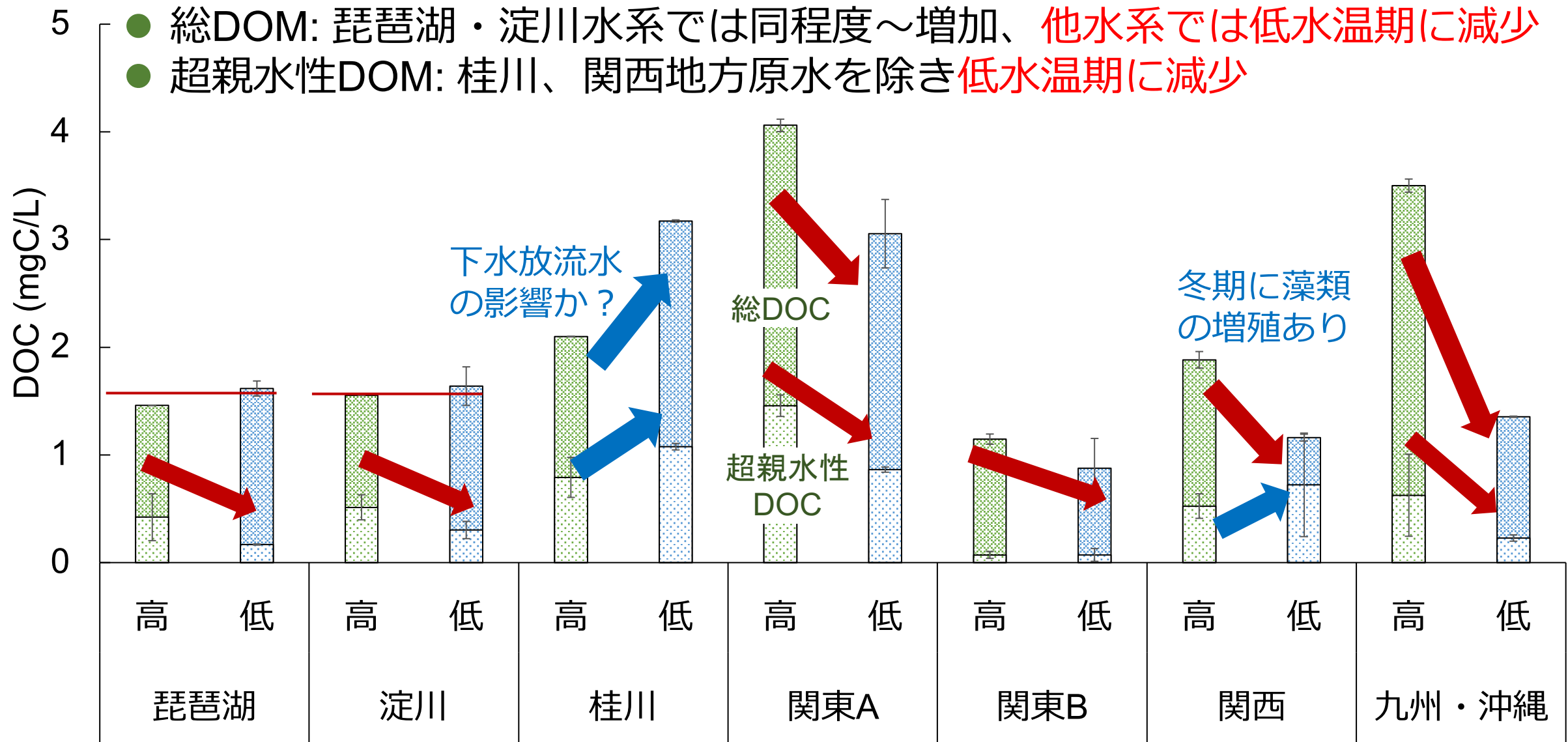
# 結果と考察: 琵琶湖・淀川水系の超親水性DOMの存在比

- 低水温期は存在割合が減少
- 生物由来の超親水性DOMの減少が原因か？
- 下水放流口直下の桂川水の影響は少ない



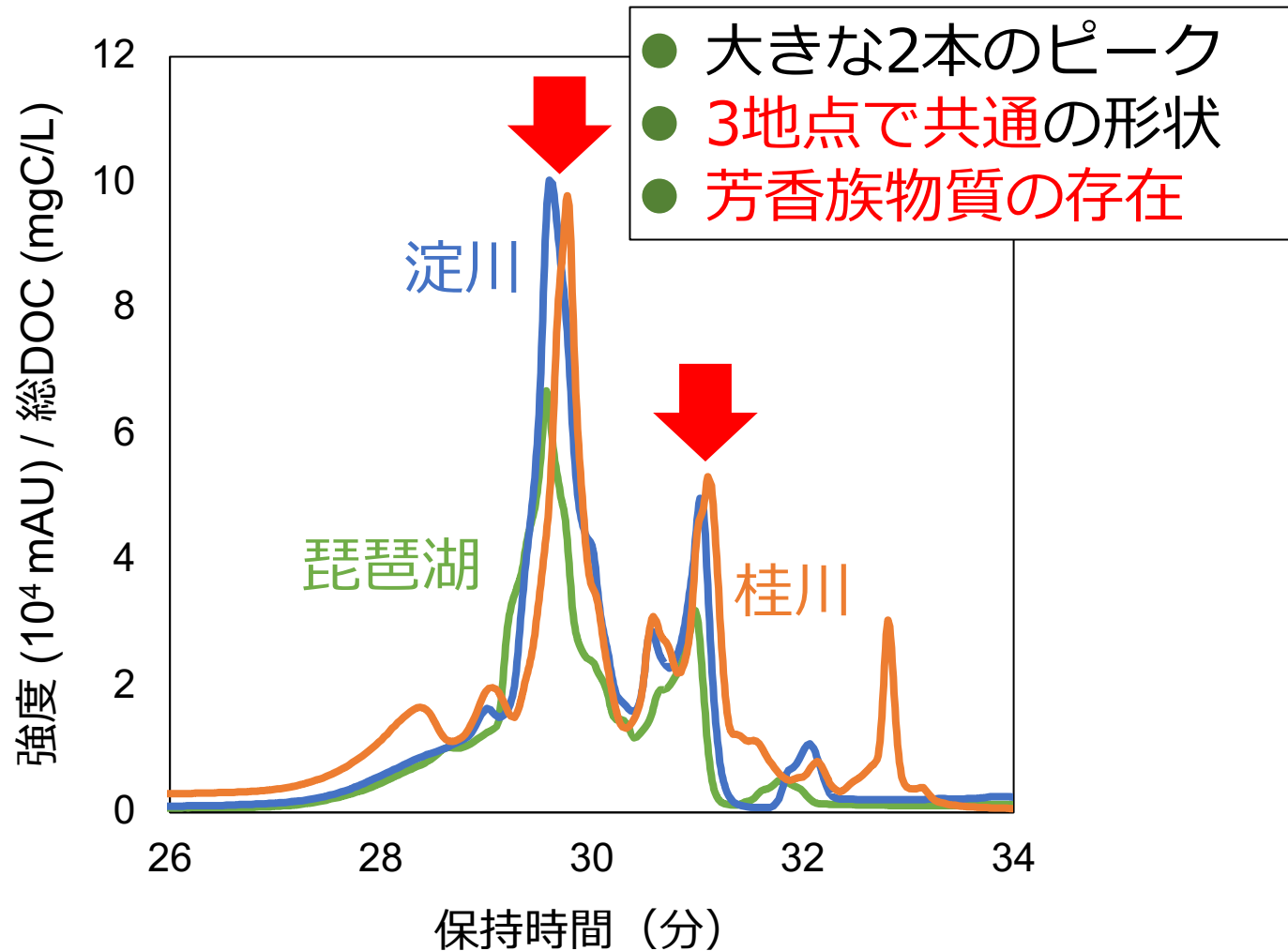
# 考察: 琵琶湖・淀川水系と他水系の親水性DOMの存在比の比較

- 総DOC: 琵琶湖・淀川水系では同程度～増加、他水系では低水温期に減少
- 超親水性DOM: 桂川、関西地方原水を除き低水温期に減少

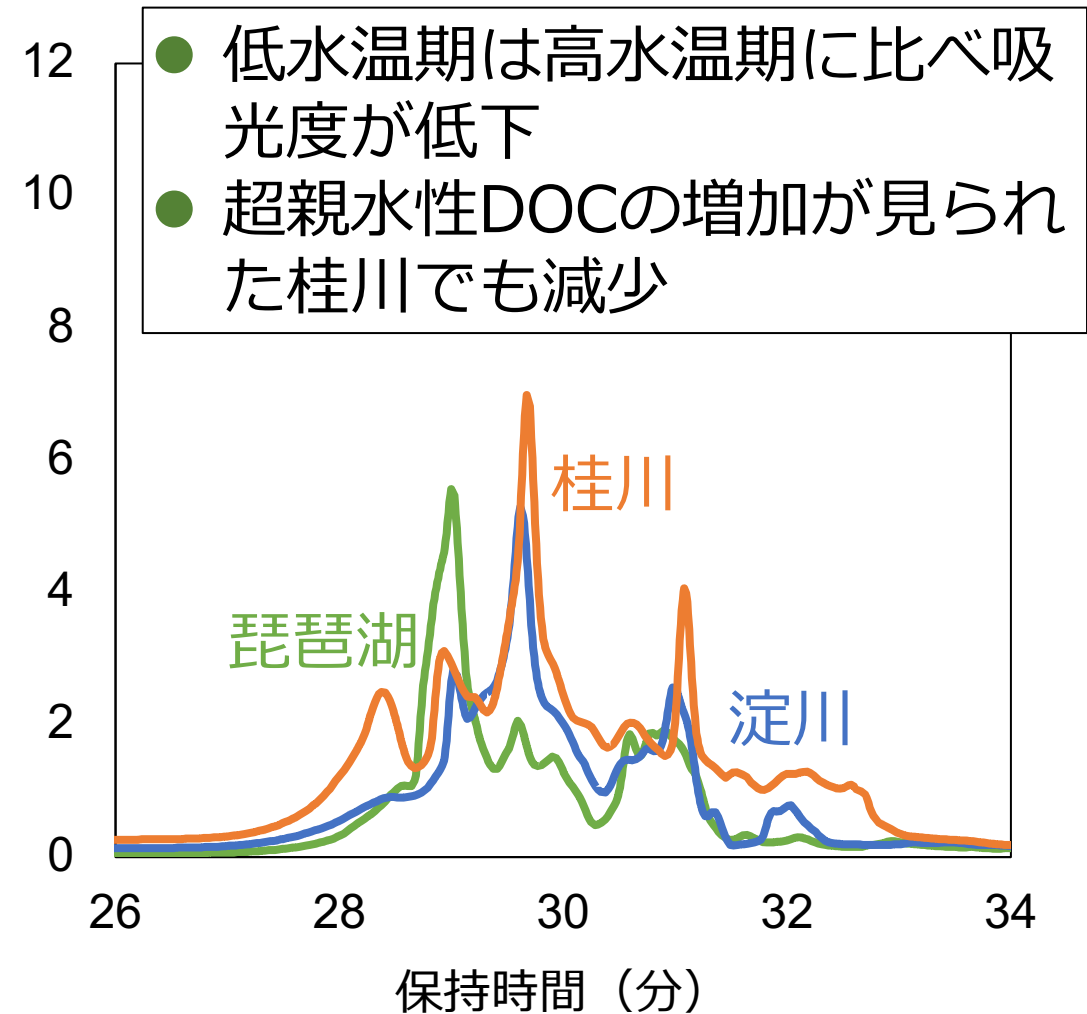


# 結果と考察: 琵琶湖・淀川水系 波長254 nm におけるUV吸光度<sup>14</sup>

## ● 高水温期



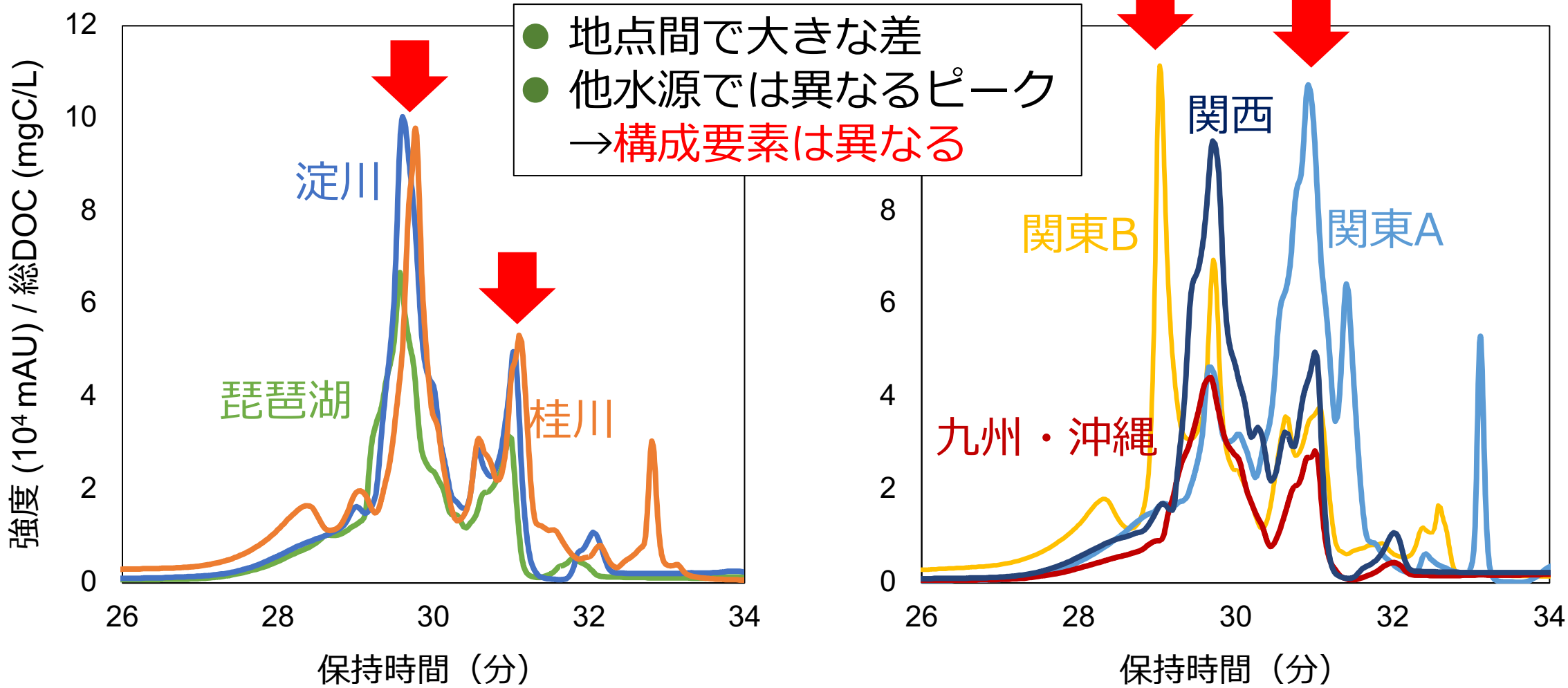
## ● 低水温期



# 結果と考察: 超親水性画分の波長254 nm におけるUV吸光度

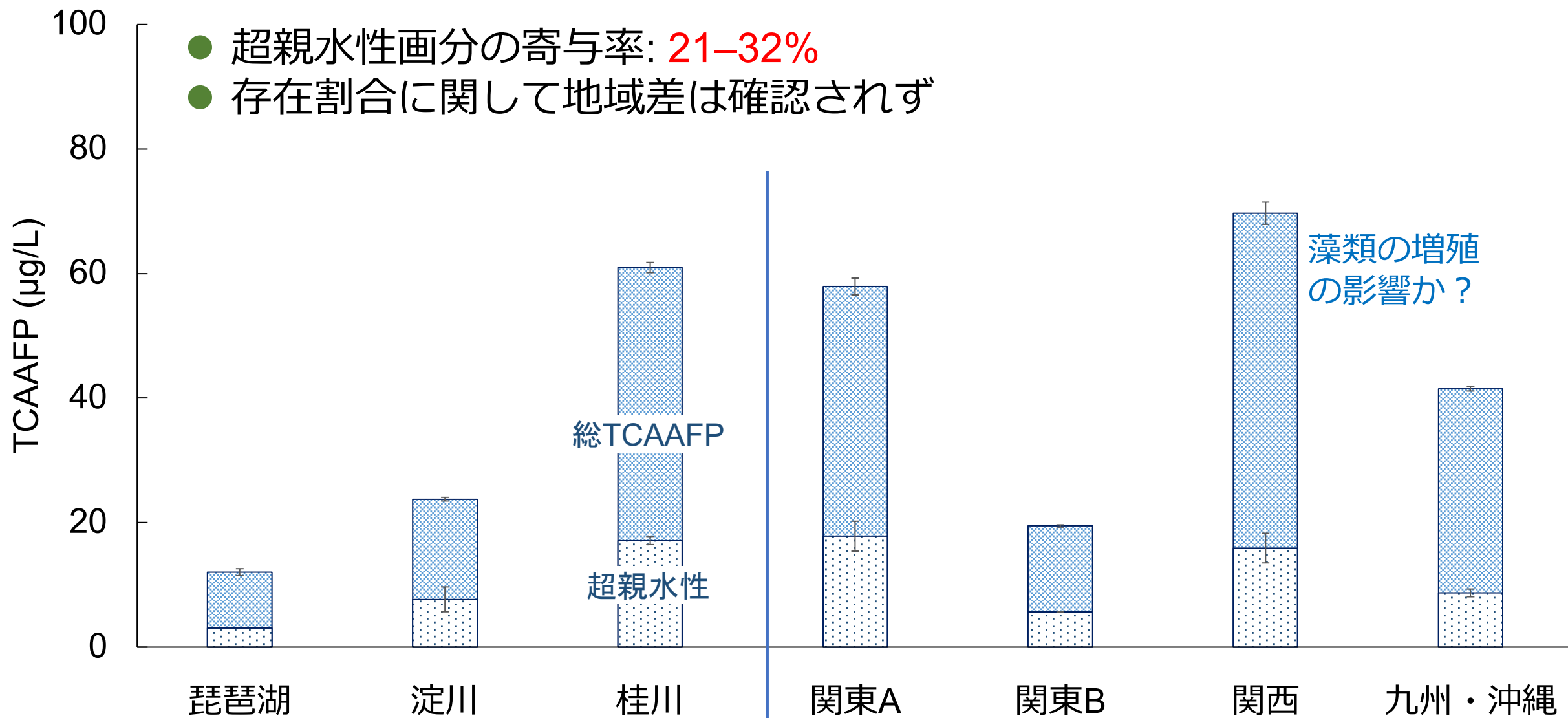
● 琵琶湖・淀川水系 (高水温期)

● その他水道原水 (高水温期)



※低水温期試料においても同様の傾向を示した

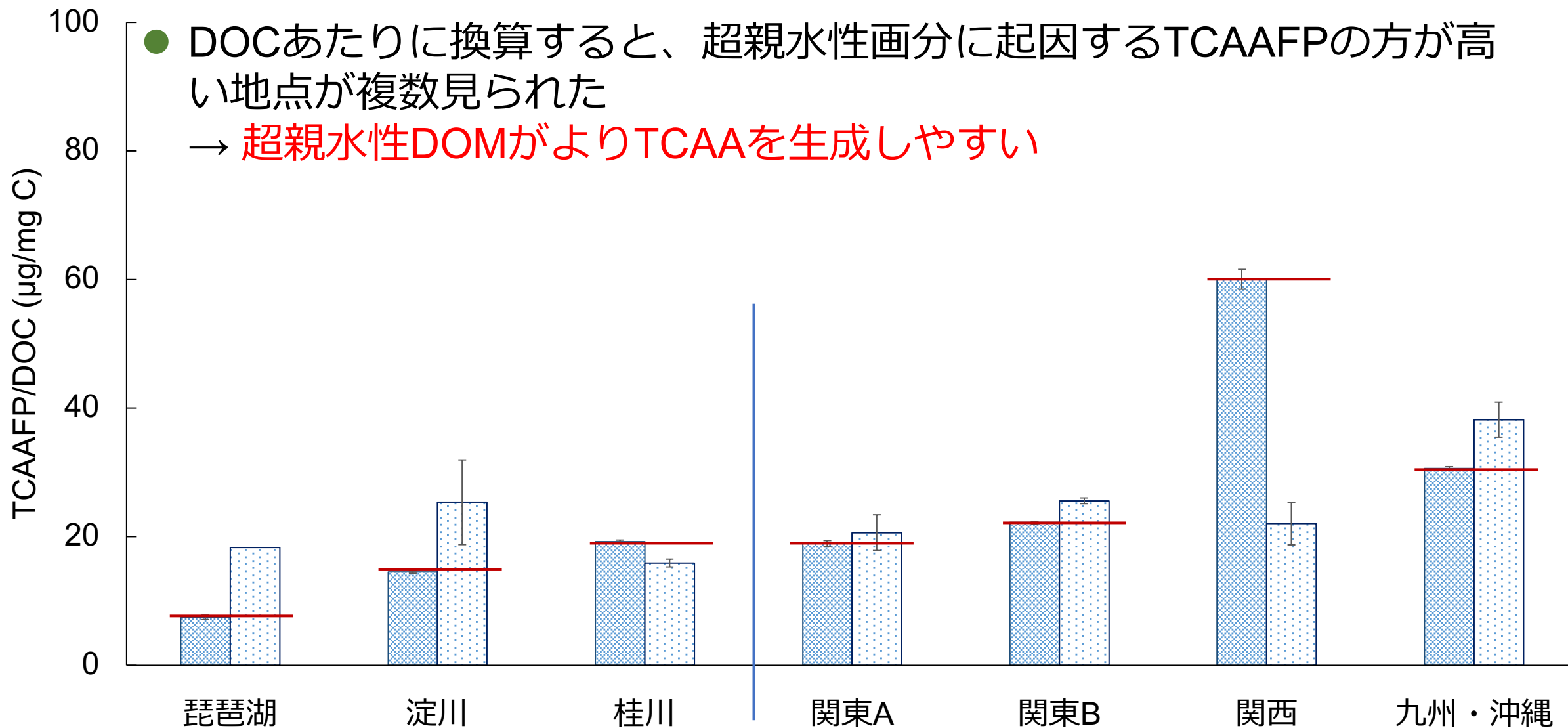
# 結果と考察: TCAAFP (低水温期試料)





# 結果と考察: DOCあたりのTCAAFP (低水温期試料)

- DOCあたりに換算すると、超親水性画分に起因するTCAAFPの方が高い地点が複数見られた  
→ 超親水性DOMがよりTCAAを生成しやすい



## ここまでのまとめ

---

- 琵琶湖・淀川水系の3地点の超親水性DOM存在割合は30%程度であり、琵琶湖・淀川水において低水温期に存在量および存在割合は減少することが示された。
- 琵琶湖・淀川水系以外の水道原水中でも超親水性DOMの存在が初めて確認され、低水温期には同様に存在量が減少することが示された。
- 超親水性画分がHAAFPに寄与する割合は20–30%（冬季）であり、超親水性DOMが他の構成要素よりもHAAを生成しやすい可能性が示された。
- 超親水性DOMの量・割合・構成要素は地域間によって異なることが示され、それぞれの水系ごとに超親水性DOMの分析を行う必要性が示唆された。

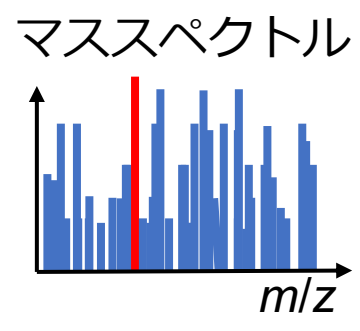
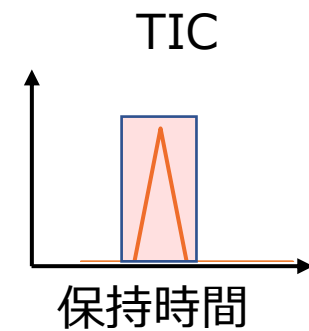
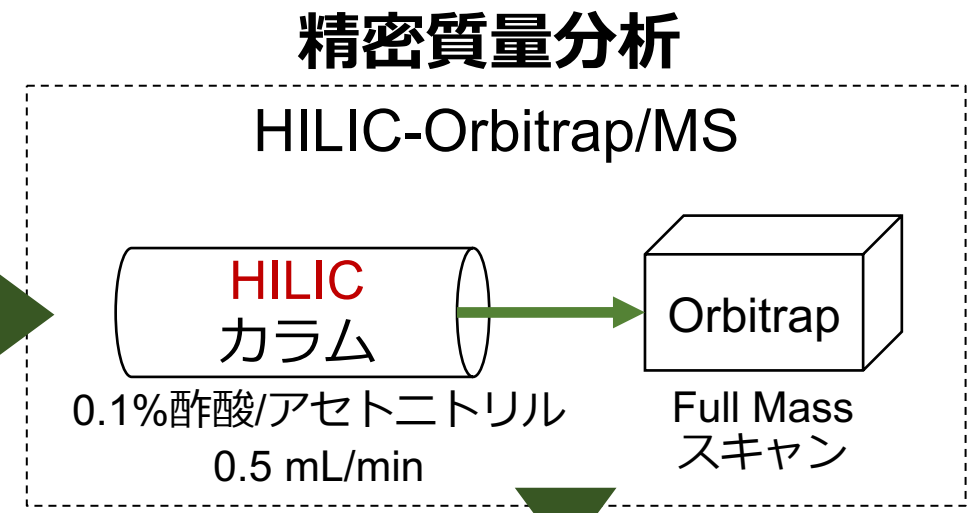
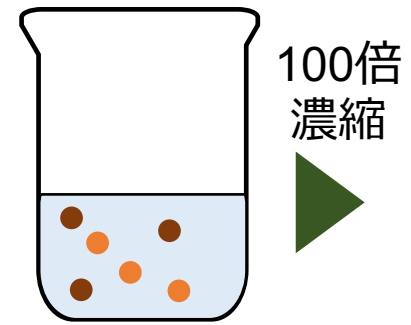
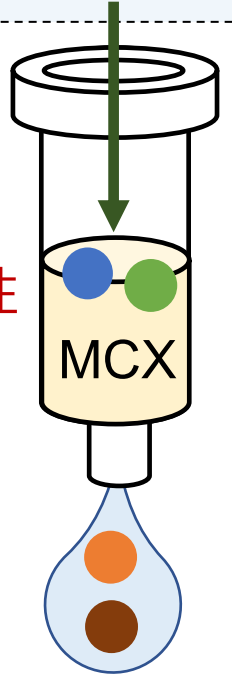


# 超親水性DOMの強酸性官能基分析 精密質量分析計の利用

# 実験概要: 超親水性DOMの強酸性官能基分析方法



Oasis MCX  
カートリッジ:  
疎水性と塩基性  
物質の捕捉



重要なスペクトル  
の抽出

結果を解析ソフト  
Compound Discoverer  
で網羅解析

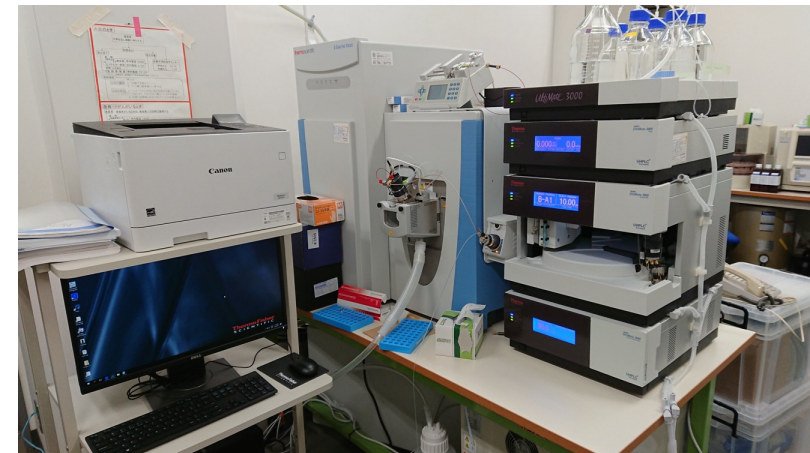
環境水中に存在する強酸性  
親水性DOMの分子情報の抽出  
**S, Pを含む物質の探索**

# 実験方法: 精密質量分析の条件とマススペクトルの解析方法

## ● 分析条件

- 精密質量分析計 : UPLC-Orbitrap/MS (Thermo Fisher Scientific)
- スキャンタイプ : Full MS
- イオン化法 : Heated-ESI (ネガティブモード)
- スキャン範囲 : 100–1500  $m/z$
- HILIC-HPLC条件 : 水系移動相を0.1%酢酸水溶液に変更

※その他条件は流量より算出される推奨値を使用



本研究で用いた  
UPLC-Orbitrap/MS

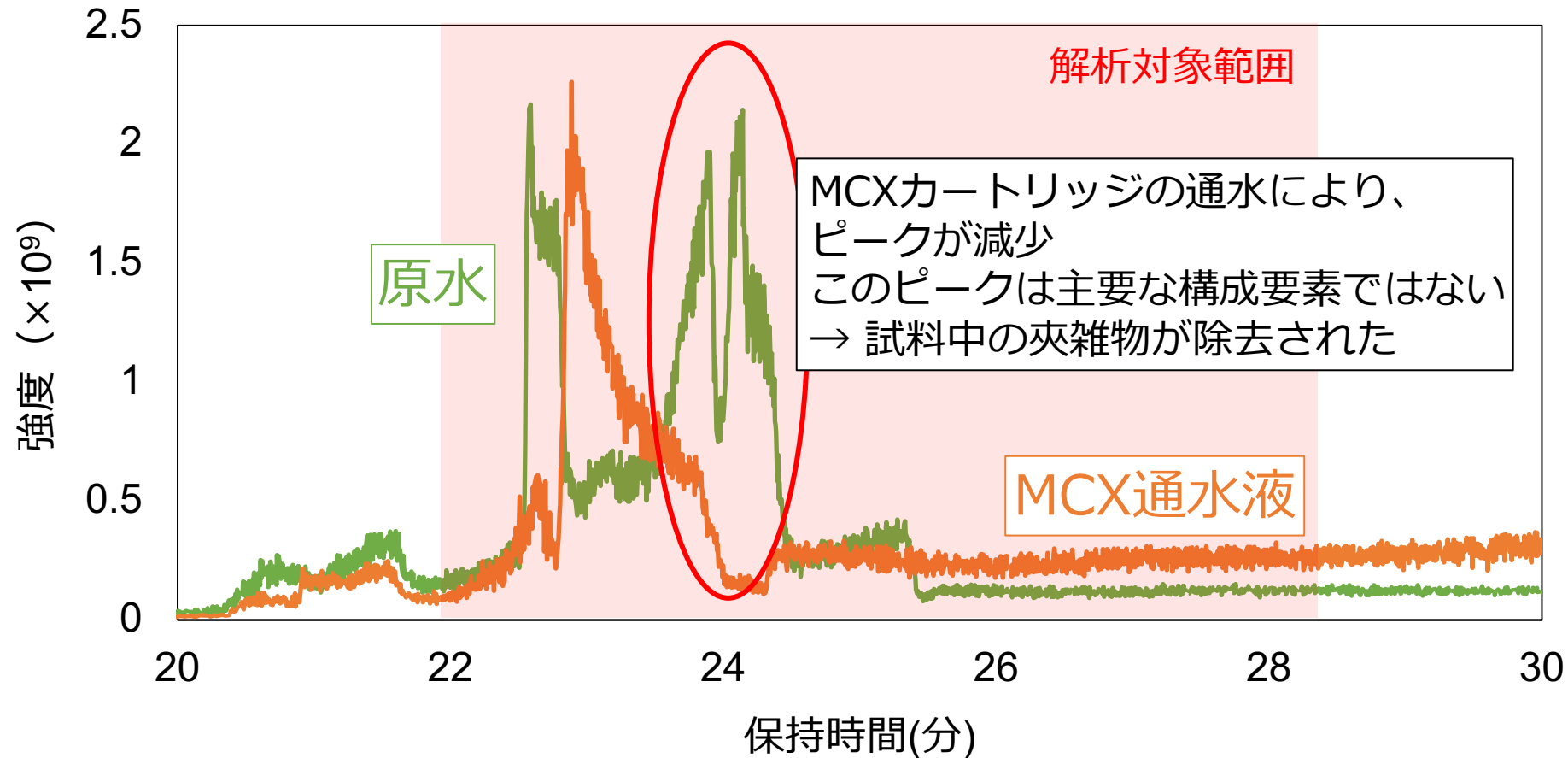
## ● マススペクトルの解析手法| Compound discoverer 3.3 (Thermo Fisher Scientific)

### ● 抽出ピークの状態

- $p$ 値 (3回測定による再現性) :  $<0.05$
- ブランク試料とのピークエリア比 : 10 以上
- 推定分子式の理論 $m/z$ と測定値の差 : 5 ppm 以下
- 構成元素 (許容数) : C ( $3 \geq$ ), H ( $H/C \leq 3.5$ ), O ( $O/C \leq 2$ ), N ( $N/C \leq 1$ ), P (0–3), S (0–3)

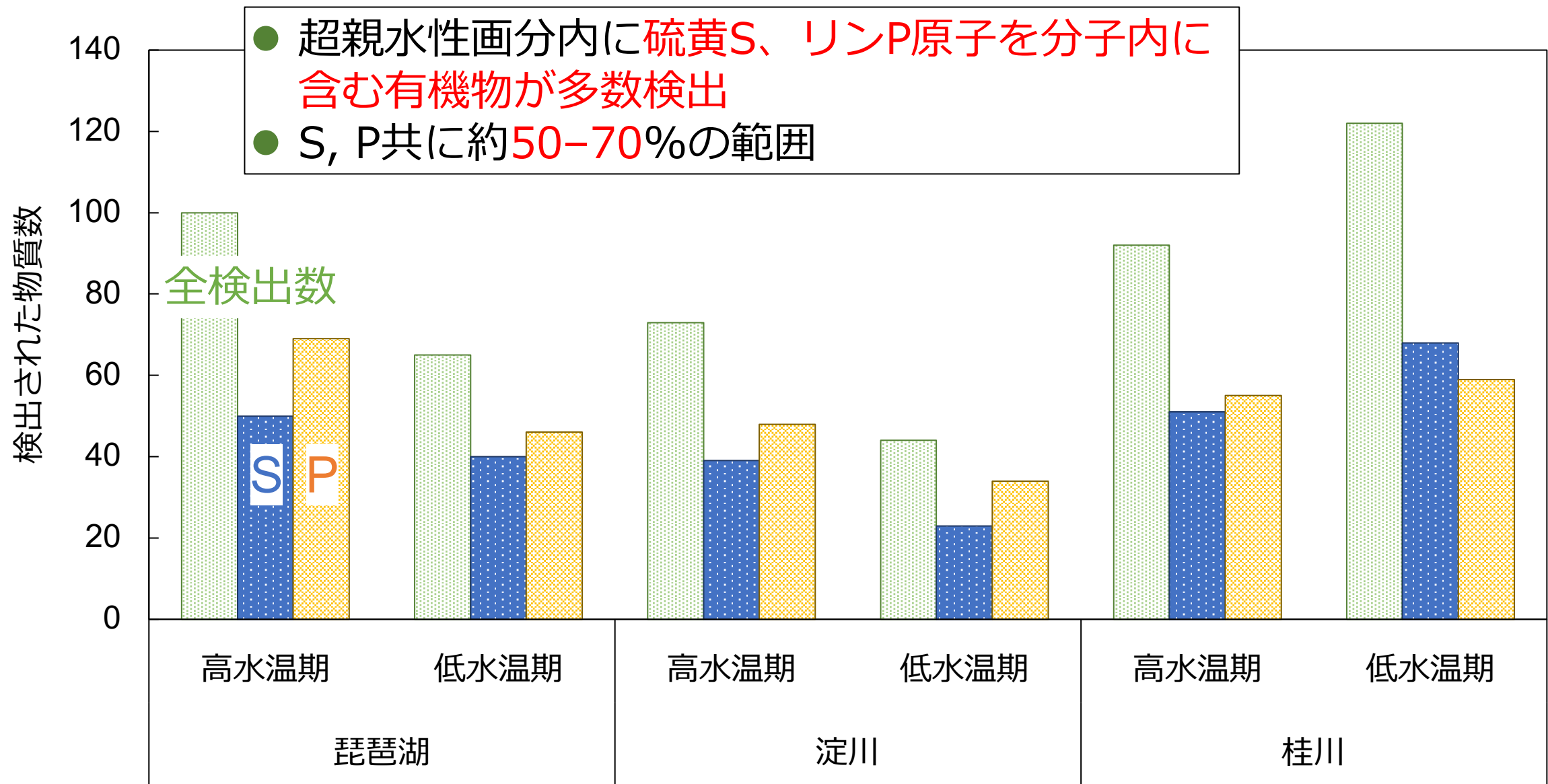
# 結果と考察: TICクロマトグラム

## ● 琵琶湖水 (高水温期)



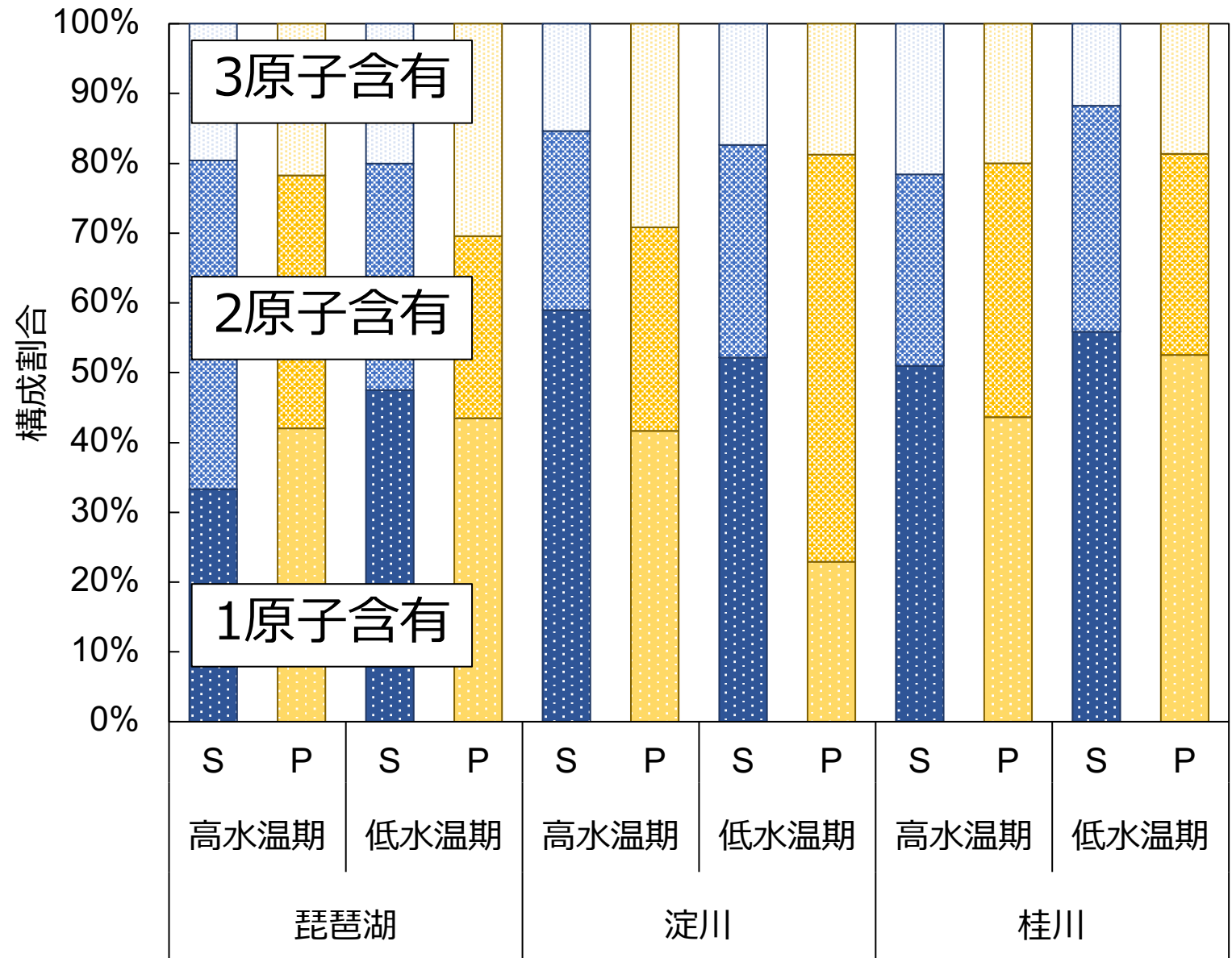
※淀川、桂川、低水温期採水試料においても同様の傾向を示した

# 結果と考察: 硫黄、リン原子を含む物質の検出数



# 結果と考察: 硫黄・リン原子の含有数

- 硫黄・リン原子ともに1-3原子含有する物質が確認された
- 複数の硫黄・リン原子を含む物質が確認された。
- 硫黄に比べ、リンは複数含む物質の割合が高い





## ここまでのまとめ

---

- Oasis MCX 固相抽出カートリッジによる前処理と精密質量分析計 Orbitrap/MS を用いた網羅的解析により、超親水性画分内に硫黄およびリン原子を含む化学物質が存在すること示した。
- 本研究で用いた測定条件で検出された物質の内、50–70%の物質が分子内に硫黄およびリン原子を含有した。
- 複数個の硫黄およびリン原子を持つ物質の存在が示唆された。

# 全体のまとめ

---

- 琵琶湖・淀川水系の3地点の超親水性DOM存在割合は30%程度であり、琵琶湖・淀川水において低水温期に存在量および存在割合は減少することが示された。
- また、他水系においても存在が確認され、低水温期には同様に存在量が減少することが示された。
- 超親水性DOMの量・割合・構成要素は地域間によって異なることが示された。
- 精密質量分析計より超親水性DOMは硫黄原子やリン原子を有する化合物により構成されることが示され、複数有する物質の存在も示された。