

水道原水中に含まれる溶存有機物間の相互作用と 窒素系消毒副生成物の生成特性

京都大学大学院地球環境学堂 多田悠人, 越後信哉

1. はじめに

水道原水中に存在する溶存有機物は、浄水処理過程で消毒剤と反応し、消毒副生成物になりうる。一部の消毒副生成物は人体に有害（発がん性など）であり、安全な水道水の供給には、その管理が必要不可欠である。元来、消毒副生成物の中でも高濃度で検出されるトリハロメタン類やハロ酢酸類のような窒素を含まない消毒副生成物（以下、C-消毒副生成物と記載）に焦点が当てられてきた。実際に我が国を含む多くの国で基準値が設けられ、厳格な管理が行われている。しかし近年、ハロアセトニトリル類、ハロアセトアミド類、ニトロソアミン類などに代表される窒素を含む消毒副生成物（N-消毒副生成物）の重要性も示されている。これら N-消毒副生成物は C-消毒副生成物に比べ生成量は少ないが、トリハロメタン類やハロ酢酸類よりも毒性が高いことが知られている^{1,2)}。

N-消毒副生成物は、含窒素溶存有機物（アミノ酸、タンパク質、またはフミン質など、以下 N-溶存有機物と表記）の塩素処理や、構造内の窒素の有無を問わずクロラミン処理（消毒剤に NHCl_2 , NH_2Cl を使用）により生成するとされる³⁾。申請者らは、先行研究において PRTR（Pollutant Release and Transfer Register, 化学物質排出移動量届出制度）制度に登録されている 70 種以上の含窒素化学物質を対象に塩素処理を行ったところ、一部のアミンやアミド類は N-消毒副生成物を生成しないが、塩素処理後に有機クロラミン類（ R-NH-Cl ）やジクロラミン類（ R-N-Cl_2 ）に変換されることを発見した（未発表データ）。有機クロラミン類は、無機クロラミン類と同等の反応を引き起こし、N-溶存有機物の共存下では塩素処理においても N-消毒副生成物が生成する可能性がある。しかし、個別物質を用いた多くの先行研究では、1 種類の有機物の塩素もしくはクロラミン処理を行った例がほとんどで、窒素化合物を含む 3 分子以上が関与する N-消毒副生成物の生成に着目した例は非常に少ない（図 1）。

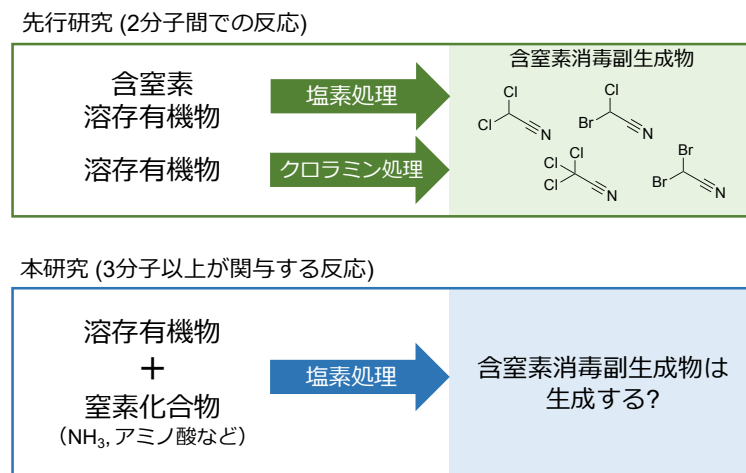


図 1 従来の研究例（左図）と本研究の研究概要（右図）

また、申請者らは、これまで琵琶湖・淀川水系の環境水中に含まれる溶存有機物に着目した研究も行ってきた。その中で琵琶湖・淀川水系中の溶存有機物は海外の環境水に比べ、親水性溶存有機物の割合が非常に高く、またその画分内の溶存有機窒素濃度が高いことを示した (0.22–1.38 mg N/L)⁴⁾。また、浄水処理において超親水性画分は除去されにくく、浄水中に含まれる消毒副生成物は主に超親水性溶存有機物から生成している可能性を示した⁴⁾。以上を踏まえると、琵琶湖・淀川水系の環境水を塩素処理した際、N-溶存有機物と塩素の反応から直接生成する N-消毒副生成物に加え、分子間の相互採用により N-溶存有機物以外からも N-消毒副生成物が生成する可能性が考えられた。そこで本研究では、溶存有機物間の相互作用も考慮した、琵琶湖・淀川水系の環境水に由来する消毒副生成物の生成特性の把握を目的とした。

2. 実験方法

本研究では、N-消毒副生成物の中でも生成量が比較的多いジクロロアセトニトリル (DCAN) を対象に研究を行った。まず、モデル物質を用いた塩素処理実験を実施し、含窒素物質の存在下で DCAN の生成特性がどのように変化するかを調査した。次に、琵琶湖・淀川水系中で採取した環境水に特定の溶存物質を添加し、DCAN の生成における分子間相互作用の影響を評価した。

2.1 試薬

次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (化学用)、アスコルビン酸ナトリウム (和光特級)、アセトニトリル (LC/MS 用)、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素カリウム (試薬特級)、N, N-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) 硫酸塩 (和光特級)、陰イオン混合標準液 (硝酸、亜硝酸イオンなど 7 種のイオンの混合液)、フタル酸水素カリウム標準液 (C として 1 mg/mL) (水質試験用)、Bis-Tris (試験研究用)、ホウ酸 (試薬特級)、アンモニア性窒素混合標準液 (NH₄⁺: 1000 mg N/L) は富士フィルム和光純薬から購入した。*p*-ヒドロキシ安息香酸は東京化成から購入した。DCAN 標準液 (1 g/L) とヨウ化カリウム (残留塩素測定用) は関東化学から購入した。エチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 二ナトリウムは、同仁化学研究所から購入した。アンモニア性窒素測定に用いたアンモニア-サリチル酸試薬およびアンモニア-シアヌール酸試薬は東亜 DKK より購入した。

本研究では超純水製造システム (Milli-Q Academic; Merck Millipore) により製造した超純水を水溶液の調製等に用いた。本実験で作成したすべての溶液は使用まで 4 °C の冷暗所で保存した。また、溶存有機炭素 (DOC)、アンモニア性窒素、ジクロロアセトニトリル、亜硝酸イオン、硝酸イオンの検量線は測定の前日もしくは当日に作成し、測定までは 4 °C の冷暗所で保存した。

2.2 対象モデル物質とその組み合わせ

モデル物質として、表 1 に示す 8 種類を選定した (図 2)。芳香族および脂肪族化合物の中から、単純な骨格構造を持ち、かつ反応性が高いと予想される物質を 5 種類選んだ (消毒副生成物候補物質、グループ 1)。さらに、実環境で比較的高濃度で存在するアミノ酸としてグリシン、無機窒素としてアンモニウムイオン、塩素存在下で有機クロアミンを生成するエチレンジアミンを含窒素物質 (グループ 2) として選定した。

本研究では 3 種類の試料を作成し、生成能試験を行うことで 3 分子以上が関与する DCAN の生成特性を評価した。まず、フェノール濃度が 3 mg C/L となるように調製した試料に、アンモニウムイオンを 0, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 1.5, 2, 3 mg N/L の各濃度で添加したサンプルを作成した (実験 1)。次に、グループ 1 の物質を 3 mg C/L、グループ 2 の物質をグ

ループ1との濃度比 (mg N/L : mg C/L) が 1:10 および 1:1 となるように 0.3 mg N/L および 3 mg N/L で添加し、すべての組み合わせのサンプルを作成した。有機窒素化合物であるアニリン、グリシン、エチレンジアミンについては、それぞれ超純水に単独で添加した (アニリン 3 mg C/L, グリシン 0.3 および 3 mg N/L, エチレンジアミン 0.3 および 3 mg N/L) サンプルをコントロールとして作成した (実験 2)。さらに、これらのサンプルを塩素処理し、DCAN の生成特性を評価した結果、3 分子間の相互作用が顕著に確認された 3 物質 (フェノール、アニリン、アンモニウムイオン) を 4 種類の環境水に添加した試料を作成した (実験 3)。フェノールおよびアニリンは 3 mg C/L, アンモニウムイオンは 3 mg N/L となるように添加した。

表 1 対象物質

物質名	分子式	製造元 (等級)	グループ
フェノール	C_6H_6O	富士フイルム和光純薬 (試薬特級)	1
安息香酸	$C_7H_6O_2$	富士フイルム和光純薬 (試薬特級)	1
クエン酸	$C_6H_8O_7$	富士フイルム和光純薬 (試薬特級)	1
グリシン	$C_2H_5NO_2$	富士フイルム和光純薬 (試薬特級)	1
メタクリル酸	$C_4H_6O_2$	東京化成工業	1
アニリン	$C_6H_5NH_2$	富士フイルム和光純薬 (試薬特級)	2
エチレンジアミン	$C_2H_8N_2$	富士フイルム和光純薬 (和光特級)	2
アンモニウムイオン*	NH_4^+	富士フイルム和光純薬 (試薬特級)	2

*アンモニウムイオンの反応には塩化アンモニウムを用いた。

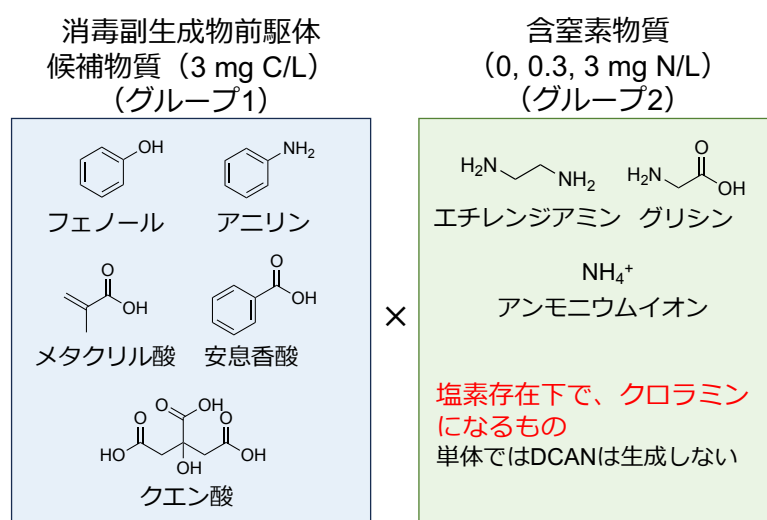


図 2 モデル物質の組み合わせ

2.3 環境水

試料として、A, B, C 下水処理場の放流口で採水した下水処理放流水を使用した。また、比較対象として琵琶湖南湖の水も採取した。これらの試料は、ガラス繊維ろ紙 (0.6 μm , GF/F, Cytiva) でろ過した後を使用した。

全 4 種類の試料の採水日、DOC、溶存有機窒素 (DON)、アンモニア性窒素、硝酸性窒素、亜硝酸性窒素の濃度を表 2 に示す。なお、すべての測定項目において、C の下水処理放流水が最も高い値を示した。

表 2 環境水の水質

	琵琶湖南湖水	A	B	C
採水日	2024/11/21	2024/8/22	2024/8/22	2024/8/22
DOC (mg C/L)	1.5	2.1	2.2	3.9
DON (mg N/L)	0.15	0.19	0.27	0.45
NH ₃ (mg N/L)	0.11	0.06	0.13	0.38
NO ₂ ⁻ (mg N/L)	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず
NO ₃ ⁻ (mg N/L)	0.03	3.8	4.1	4.5

2.4 塩素処理方法

10 mL の褐色バイアルに攪拌子と 500 mM リン酸緩衝液（0.1 mL，最終濃度 5 mM，pH 7）を加え，試料 10 mL を加えた後，次亜塩素酸水溶液を添加し，攪拌した。反応は暗所・室温で 24 時間行った。反応後，DPD 法により残留遊離塩素が十分に存在することを確認し，アスコルビン酸ナトリウムを過剰量加え，反応を停止させた。反応停止後，サンプルは 4 °C の冷暗所で保存し，2 日以内に液体クロマトグラフ質量分析（LC-MS/MS）を実施した。

塩素添加濃度について，実験 1 では 40 mg Cl₂/L で行い，アンモニウムイオン濃度が 3 mg N/L のサンプルについては 60 mg Cl₂/L でも実施した。実験 2 では，グループ 2 の濃度が 0.3 mg N/L のサンプルには 40 mg Cl₂/L，3 mg N/L のサンプルには 80 mg Cl₂/L を添加した。残留塩素が検出されなかった場合において，最大 120 mg Cl₂/L まで追加した。コントロール試料の塩素添加量は，アニリン濃度 3 mg C/L のサンプルには 30 mg Cl₂/L，グリシン濃度 0.3 および 3 mg N/L のサンプルにはそれぞれ 15 および 80 mg Cl₂/L，エチレンジアミン濃度 0.3 および 3 mg N/L のサンプルにはそれぞれ 15 および 60 mg Cl₂/L とした。実験 3 では，すべてのサンプルに 40 mg Cl₂/L を添加した。

2.5 分析方法

2.5.1 DOC

DOC は TOC-V_{CSH}（Shimadzu 社製）を使用して測定した。NPOC（不揮発性有機体炭素）法を用いた。検量線は，0.1，0.3，1，2 mg C/L の 4 段階で作成した。試料は，親水性 PTFE メンブレンフィルター（0.2 μm）ろ過後に測定を行った。

2.5.2 アンモニア性窒素

アンモニア性窒素の測定には，分光光度計（UV-mini-1280，Shimadzu 社製）を使用し，測定波長は 655 nm に設定した。サリチル酸法を採用し，試薬として HACH1337（HACH 社製）を使用した。サンプルを試験管に 10 mL 取り，アンモニア-サリチル酸試薬を 1 包入れて振った後，試薬が溶けるまで待ち，3 分間放置した。その後，アンモニア-シアヌール試薬を 1 包加え，再度試薬が溶けるまで振った後，15 分間放置した。15 分後に吸光度を測定した。これをブランク，検量線，サンプルすべてに共通して行った。検量線の範囲は 0.1，0.3，0.5，0.8 mg N/L とした。

2.5.3 亜硝酸イオンおよび硝酸イオン

亜硝酸イオンおよび硝酸イオンは Shimadzu 社のアプリケーションノート（ノンサプレッサ方式イオンクロマトグラフ HIC-NS による陰イオン分析例⁵⁾）に倣った。

2.5.4 DON

DON はろ過試料中の全窒素 (TN) 濃度から硝酸イオン、亜硝酸濃度、アンモニア濃度を差し引くことで定量した。TN の測定には TOC-V_{CSN} (Shimadzu 社製) および TNM-1 (Shimadzu 社製) を使用した。検量線は硝酸カリウム水溶液を用い、0.1, 0.3, 1, 2, 5 mg/L の 5 段階で作成した。

2.5.5 DCAN

DCAN の測定には LC-MS/MS (4000QTRAP, Sciex 社製) を用いた。分析条件および LC 部グラディエント条件を表 3 にそれぞれ示す。DCAN の検量線の範囲は 5, 10, 30, 100, 300 µg/L であり、定量下限値は 5 µg/L であった。

表 3 DCAN の分析条件

LC 部	機種	Prominence 20A (Shimadzu)
	カラム	Inertsil Ph-3, 3 µm, 2.1×150 mm (GL science)
	カラム温度 (°C)	50
	注入量 (µL)	30
	移動相	A: MQW, B: アセトニトリル
	グラディエント条件 (B%)	10 (0-3 分) → 60 (9 分) → 100 (10 分)
	流量 (mL/分)	0.3
	測定時間 (分)	25
MS 部	機種	4000 QTRAP (AB sciex)
	イオン化法	APCI-
	イオンスプレー電圧 (V)	-3000
	Curtain gas (psi)	40
	Collision gas (psi)	4
	Ion source temperature (°C)	400
	Ion source gas 1 (psi)	40
	Ion source gas 2 (psi)	0
	Interface heater	On
	MRM (Q1→Q3, m/z)	107.9 → 35.0
	DP, EP, CE, CXP (V)	-25, -5, -23, -1

3. 結果と考察

3.1 フェノールとアンモニウムイオンの共存下における塩素処理後の DCAN 生成量

フェノールの濃度を 3 mg C/L で固定し、アンモニウムイオン濃度を変化させたときの DCAN 生成量の変化を図 3 に示した。アンモニウムイオン濃度が 2 mg N/L までのすべて試料は塩素添加量 40 mg Cl₂/L で塩素処理を行ったのちの DCAN 生成量を示す。アンモニウムイオン濃度が 3 mg N/L の DCAN 生成量は、塩素添加量 40 mg Cl₂/L において残留塩素が確認できなかったため、60 mg Cl₂/L でも追加実験を行った。したがって、2 条件での結果を示す。

アンモニウムイオン濃度が 2 mg N/L までは、アンモニウムイオン濃度の増加に伴って線形的に DCAN 生成量も増加する傾向が認められた。一方、アンモニウムイオン濃度が 3 mg N/L のとき、DCAN 生成量は塩素添加量の違いによって大きく差が生じた。塩素添加量 40 mg Cl₂/L では残留塩素が存在しないにも関わらず 2 mg N/L までの線形関係を保ったのに対し、塩素添加量を 60 mg Cl₂/L に増加させた試料は、線形関係から大きく外れ、DCAN 生成量が大幅に減少した。アスパラギン酸を前駆体として用いた先行研究から、Cl/N 比の増加に伴い、DCAN 生成量も増加するといった傾向が報告されている⁶⁾。その

傾向に従うならば、塩素添加量が 40 mg Cl₂/L で一定のサンプルでは、アンモニウムイオン添加量の増加に伴い、DCAN 生成量が減少することが予想される。しかし、アンモニウムイオン濃度の増加に伴い、DCAN 生成量が増加し、また、Cl/N 比が等しい 2 つのサンプル（塩素投与量 40 mg Cl₂/L, アンモニウムイオン濃度 2 mg N/L のサンプルと、塩素投与量 60 mg Cl₂/L, アンモニウムイオン濃度 3 mg N/L のサンプル）の DCAN 生成量は大きく異なった。したがって、フェノールとアンモニウムイオンの共存状態で塩素処理を行った場合では、DCAN 生成挙動を Cl/N 比のみで説明することは困難であると考えられた。本実験ではフェノール濃度を一定に保持したため、DCAN 生成挙動の解釈にはフェノール/Cl 比の影響も考慮する必要があると考えられる。以上より、DCAN 生成量はアンモニウムイオン、フェノール、塩素の相互作用によって決定されることが示された。しかし、それぞれ複雑に関係し DCAN を生成することも示され、DCAN の生成特性の予測や制御方法の確立には、より詳細な知見が必要である。

また、フェノールとアンモニウムイオンの共存状態での塩素処理により DCAN が生成されたことから、フェノールと塩素の多段階的で分岐する複雑な反応経路の中で特定の中間体が生成され、その中間体がアンモニウムイオンもしくはクロラミン（塩素とアンモニアより生成）と反応することで DCAN が生成したと推察される（図 4）。さらに、塩素添加量が一定の場合、アンモニウムイオン濃度の増加に伴い DCAN 生成量が線形的に増加したことから、その中間体と反応するクロラミンがアンモニウムイオン濃度の増加によって線形的に増加した可能性などが考えられた。今後の研究では、フェノールと塩素の反応中にクロラミンを注入し、その注入時間および注入量を変化させることで、中間体とのクロラミンの反応性を詳細に検討する必要がある。特に、Cl/N 比とフェノール/Cl 比の影響を考慮した体系的な実験を行うことで、DCAN 生成メカニズムの解明につながると考えられる。

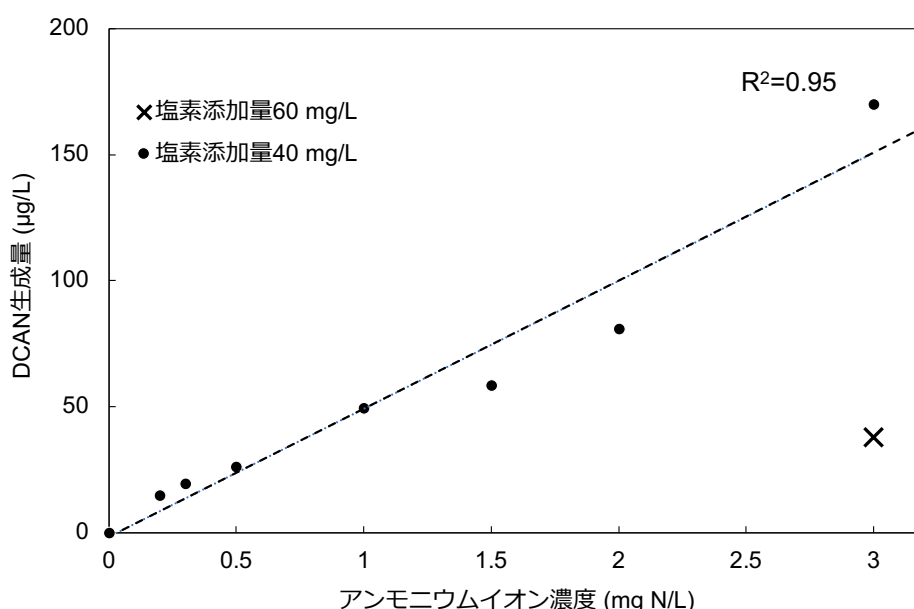


図 3 フェノールと NH₄⁺ の共存下における塩素処理による DCAN 生成量の関係

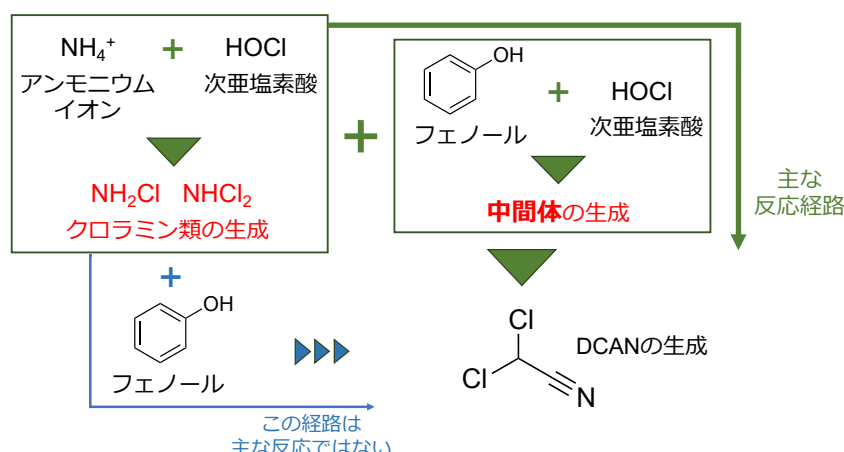


図4 フェノール，アンモニウムイオン，塩素の反応経路

3.2 消毒副生成物前駆体と含窒素物質の相互作用による DCAN 生成に与える影響

グループ1とグループ2の組み合わせでDCANの生成が確認されたものを図5に示す。また、グループ1としてフェノール、グループ2としてアンモニウムイオン（3 mg N/L）を用いた組み合わせは、遊離残留塩素が確認された塩素添加量 60 mg Cl₂/L での DCAN 生成量を示している。有機窒素化合物単体で DCAN を測定したサンプルも含め、計 35 サンプルのうち 12 サンプルにおいて DCAN の生成が確認された。グループ1の化合物のうち、脂肪族化合物からの生成はみられず、芳香族化合物のみが生成に関与した。グループ2で用いたすべての含窒素物質はそれ単体では DCAN 生成はみられなかったが、すべての化合物の DCAN 生成への関与が認められた。

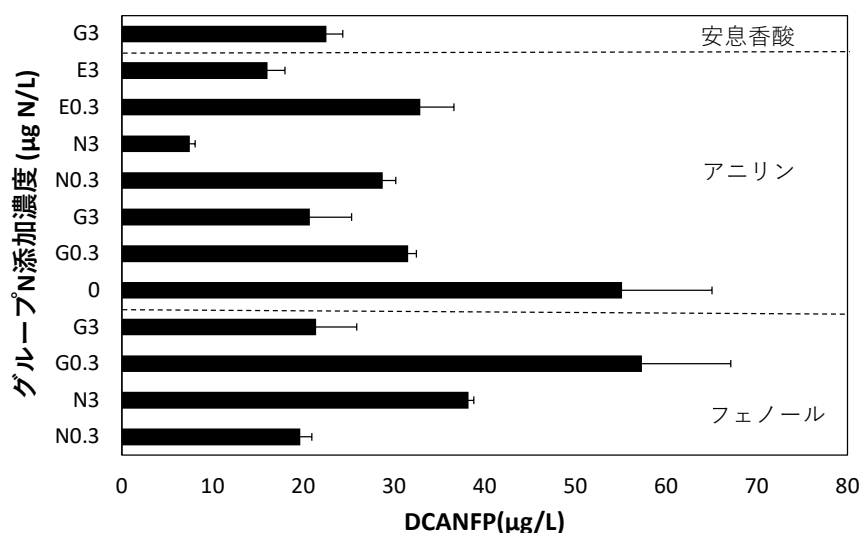


図5 含窒素化合物（グループ2）添加濃度と DCAN 生成量の関係

（G：グリシン，E：エチレンジアミン，N：アンモニウムイオンを意味し，アルファベット隣の数値は添加濃度（mg N/L）を示す。）

3.2.1 アニリン

アニリンはアニリン単体の DCAN 生成量よりも、含窒素物質を共存させた場合において DCAN 生成量が低くなることが確認された。この傾向はグループ2のすべての窒素化

合物においても確認された。つまり、他の窒素源がアニリン由来の DCAN 生成を抑制することが示唆された。また、先行研究においてでの有機窒素化合物と塩素の反応にアンモニアが関与することで DCAN 生成能が減少した結果と一致した^{7,8)}。

アニリン分子内に窒素があるので、他からは窒素が供給される必要はなく、窒素源を添加しても DCAN 生成の観点からは無効に消費されると推察される。特に、アンモニウムイオンの共存条件では、DCAN 生成量の減少が最も顕著であり、これはアンモニウムイオンが塩素と反応することでクロラミンが生成され、遊離塩素とは異なる反応経路を経ることで、DCAN 生成が抑制された可能性が考えられた。

3.2.2 フェノール

フェノールに関しては、含窒素物質の種類によって DCAN 生成量の挙動が異なった。フェノール、グリシンともに単体では、塩素処理による DCAN 生成が確認されなかったが、その2物質が共存することで、塩素処理によって DCAN が生成された。このことから、フェノールは無機窒素源以外とでも含窒素物質が存在する場合は、DCAN 前駆体になることが示され、これは上述した中間体との反応が関与した可能性も考えられた。

また、フェノールとアンモニウムイオンの組み合わせでは、添加量 3 mg N/L のほうが DCAN 生成量が増加したのに対し、フェノールとグリシンの組み合わせでは、グリシン濃度を増加させると、DCAN 生成量が減少することが分かった。グリシンは単体では DCAN を生成しないことから、塩素と反応して別の塩素化合物を形成する可能性があり、グリシンとフェノールの存在比を増加させると、グリシンと塩素との反応が優先されることでフェノール由来の DCAN 生成が抑制されたと考察された。しかし、フェノールとグリシン (0.3 mg N/L) の組み合わせでは、アニリン単体による DCAN 生成量よりも高い濃度で DCAN が検出されたため、フェノールとグリシンの存在比や塩素添加量との関係などより詳細に検討する必要がある。

また、エチレンジアミンについては、いずれの濃度条件でも DCAN の生成が確認されなかった。エチレンジアミンは2つのアミノ基を有しており、塩素と反応して、 $\text{R-NH}_2\text{Cl}$ および R-NHCl_2 構造をもつ化合物を生成しやすいと考えられる。実際、フェノールとエチレンジアミンおよび塩素の反応では、添加量 0.3 mg N/L のときに 2.5 mg Cl_2/L 、添加量 3 mg N/L の時に 19 mg Cl_2/L のジクロラミンが生成された。しかし、DCAN が生成されなかったことから、フェノールと塩素の反応、およびエチレンジアミンと塩素の反応の反応速度の違いにより、中間体がクロラミンと反応する前に塩素との反応が優先された、もしくはクロラミンが必ずしもフェノールとの反応において DCAN の生成に寄与しないということが示唆された。

3.2.3 その他

メタクリル酸およびクエン酸からは DCAN の生成は確認されなかった。一般にカルボン酸は塩素との反応性が低く、これらの化合物と窒素源の間には DCAN を生成しうる反応経路が成立しなかったと考えられる。一方で、同様にカルボキシ基を有する安息香酸に関しては、グリシン 3 mg N/L の条件下で DCAN が生成された。安息香酸はカルボキシル基の電子吸引力により塩素との反応性が低く、消毒副生成物の前駆体ではない物質として多くの研究で示されていたが、DCAN の生成が確認された。これまで消毒副生成物に全く関与しないと思われていた物質も、溶存有機物の相互作用により消毒副生成物を生成する可能性が示唆された。これは、非常に重要な知見であり、複数の物質の相互作用を考慮し

た消毒副生成物の生成特性を把握する際には（環境水を対象とした場合には必ず考慮しなくてはならない），これまでの常識にとらわれずに研究を行うべきである。

以上の結果から，含窒素物質と溶存有機物の相互作用は，DCANの生成を促進することもあることが示された。また，構造内に窒素を含まない溶存有機物も，含窒素物質の共存下で DCAN 前駆物質になり得ることや，従来前駆体として考慮されていない物質も前駆体になりうる可能性が示された。しかし，DCAN 生成量への影響は物質の種類および濃度によって変化し，詳細な反応経路の解明にはさらなる研究が必要である。

3.3 環境水の DCAN 生成量に与える影響

A-C 下水処理放流水および琵琶湖南湖水にフェノール，アニリン，アンモニウムイオンを添加し塩素処理実験を行った後の DCAN 生成量を図 6 に示す。原水を除くすべての試料において DCAN の生成が確認され，添加した物質によりその生成量に差異が見られた。以上より，実際の環境下においても，物質間の相互作用による DCAN の生成が引き起こされる可能性が示唆された。

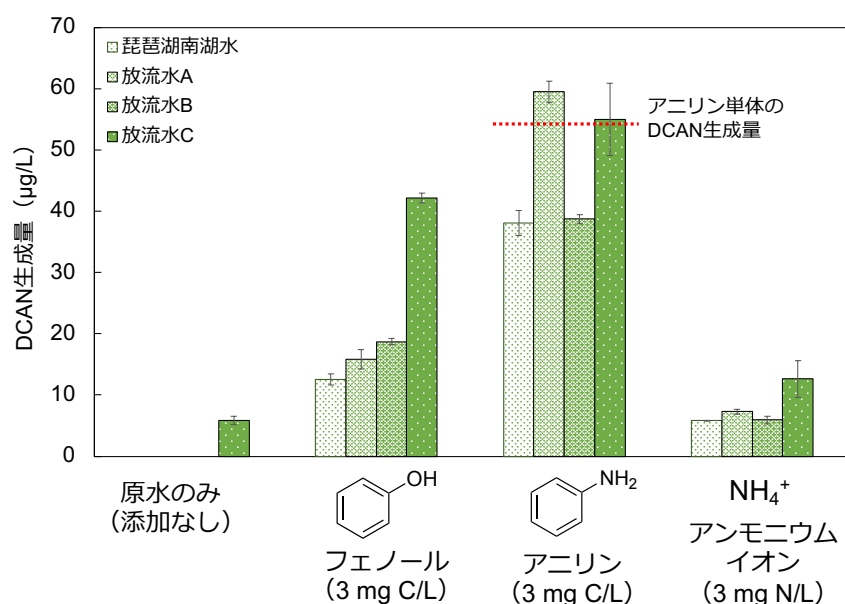


図 6 環境水にモデル物質を添加した際の DCAN 生成量

3.3.1 フェノール

フェノールを添加した試料においても塩素処理後の DCAN 生成が確認されたことから，実環境中においても非含窒素有機物と窒素源，塩素が関与することで DCAN が生成される可能性が示された。特に，C 下水処理放流水の試料に添加した場合の DCAN 生成量は 42 μg/L に達し，他試料におけるフェノール添加時の DCAN 生成量の約 2 倍から 3.5 倍であった。C 下水処理放流水自体も DCAN を生成したが，その生成量を差し引いたとしても他試料との差は顕著であった。C 下水処理放流水はアンモニア性窒素をはじめとする窒素系濃度指標が最も高く，特にアンモニア性窒素の濃度が顕著に高かったことから，フェノールと塩素の反応に強く影響を与えた可能性が考えられる。また，硝酸イオン濃度は琵琶湖水を除く下水処理放流水試料 3 種において大きな差はなかったが，フェノールを添加

した際の DCAN 生成量には 2 倍以上の差が見られた。このことから、フェノールが関与する DCAN 生成においては硝酸イオンよりも他の窒素源の影響が大きい可能性が考えられた。

3.3.2 アニリン

B 下水処理放流水と琵琶湖南湖水では、それぞれ 39 $\mu\text{g/L}$, 38 $\mu\text{g/L}$ の DCAN 生成量が確認された。A および C 下水処理放流水では、アニリン単体から生成する DCAN 生成量と同程度、もしくはそれ以上の生成量を示した。C 下水処理放流水は全窒素量が多く、アニリンと塩素の反応において競合反応や副反応が生じることで DCAN 生成量が減少すると予想されたが、実際にはアニリン単体と同程度の DCAN 生成量を示した。一方、全窒素量が最も低かった琵琶湖水では、DCAN 生成量はアニリン単体の塩素処理時に比べ大幅に減少していた。このことから、アニリン由来の DCAN 生成に関しては、実環境中では他の窒素源との競合による抑制が成立しにくく、より複雑な要因が関与していることが示唆された。

3.3.3 アンモニウムイオン

アンモニウムイオンを添加した場合の塩素処理による DCAN 生成量は、フェノールやアニリンを添加した場合と比較すると少なかったが、すべての試料において DCAN の生成が確認された。アンモニウムイオンは無機窒素化合物であるため、DCAN の生成には試料中の有機前駆体への依存性が高いと考えられる。各試料の DOC 濃度と DCAN 生成量の関係より、DOC 濃度の影響が強く現れていることが示唆された。

4. まとめ

本研究の結果より、構造内に窒素を含まない溶存有機物も、含窒素物質の共存下で窒素系消毒副生成物の前駆物質になり得ることが示された。また、溶存物質間の相互作用により DCAN が生成することが琵琶湖・淀川水系中の環境水でも成立することが確認された。しかし、DCAN の生成には多種多様な因子が複雑に影響を与えており、生成量の変化要因を特定するには、さらなる研究が必要である。

謝辞：本研究は、令和 6 年度公益財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構・水質保全研究助成により遂行された。深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Muellner, M. G., Wagner, E. D., McCalla, K., Richardson, S. D., Woo, Y. T., & Plewa, M. J. (2007) . Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic?. Environmental science & technology, 41 (2) , 645-651.
- 2) Plewa, M. J., Muellner, M. G., Richardson, S. D., Fasano, F., Buettner, K. M., Woo, Y. T., ... & Wagner, E. D. (2008) . Occurrence, synthesis, and mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of haloacetamides: an emerging class of nitrogenous drinking water disinfection byproducts. Environmental science & technology, 42 (3) , 955-961.
- 3) Le Roux, J., Nihemaiti, M., & Croué, J. P. (2016) . The role of aromatic precursors in the formation of haloacetamides by chloramination of dissolved organic matter. Water research, 88, 371-379.

- 4) 越後信哉, 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, 令和 3 年度水質保全研究助成成果報告書
- 5) 島津製作所: ノンサプレッサ方式イオンクロマトグラフ HIC-NS による陰イオン分析例 https://www.an.shimadzu.co.jp/sites/an.shimadzu.co.jp/files/pim/pim_document_file/an_jp/applications/application_note/17779/an_01-00326-jp.pdf (2025 年 1 月閲覧).
- 6). Chu, W., Gao, N. and Deng, Y. : Formation of haloacetamides during chlorination of dissolved organic nitrogen aspartic acid, *Journal of hazardous materials*, Vol. 173, No. 1-3, pp. 82–86, 2010.
- 7) Zhang, H., Gao, P., Liu, Y., Du, Z., Feng, L. and Zhang, L. : Effects of different types of nitrogen sources in water on the formation potentials of nitrogenous disinfection by-products in chloramine disinfection process based on isotope labeling, *Science of The Total Environment*, Vol. 842, p. 156692, 2022.
- 8) Fang, J., Ma, J., Yang, X. and Shang, C. : Formation of carbonaceous and nitrogenous disinfection by-products from the chlorination of *Microcystis aeruginosa*, *Water research*, Vol. 44, No. 6, pp. 1934–1940, 2010.