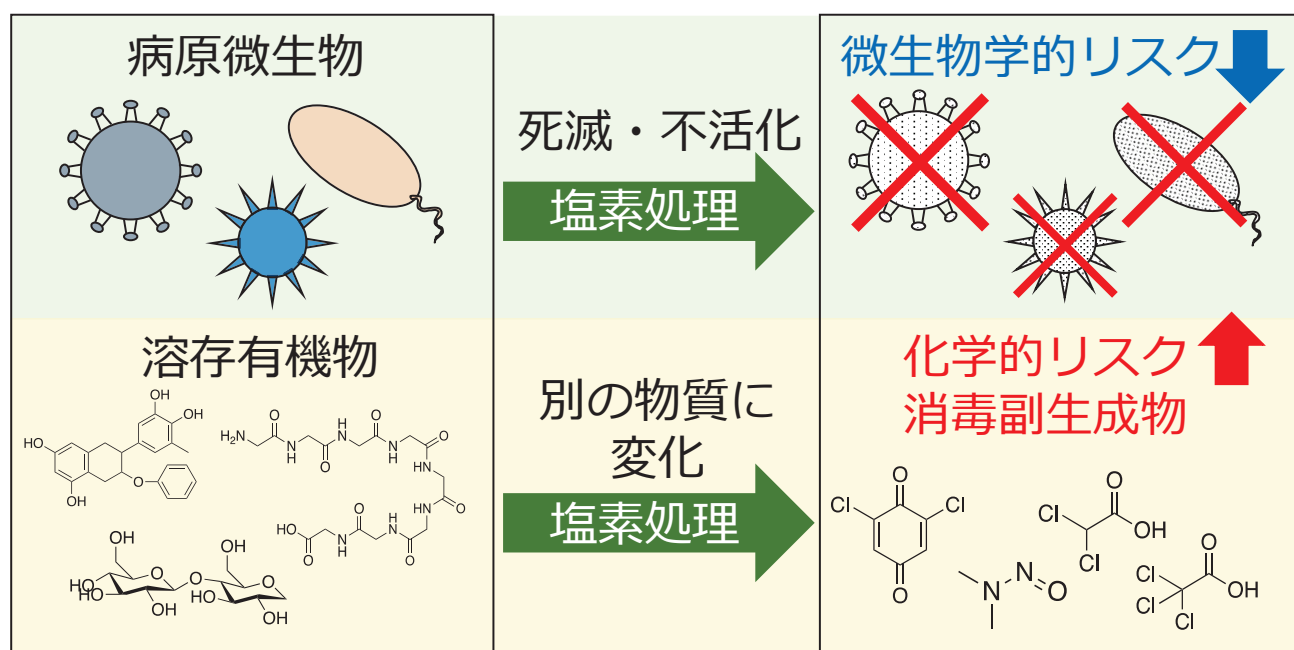


水道原水中に含まれる 溶存有機物間の相互作用と 窒素系消毒副生成物の生成特性

京都大学大学院地球環境学堂 多田悠人、越後信哉

背景: 水道水中の消毒副生成物とは？

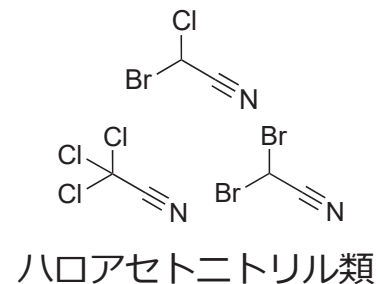
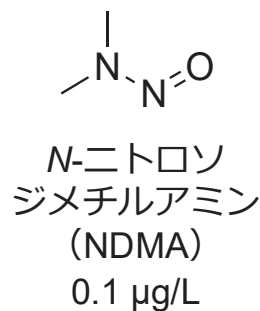
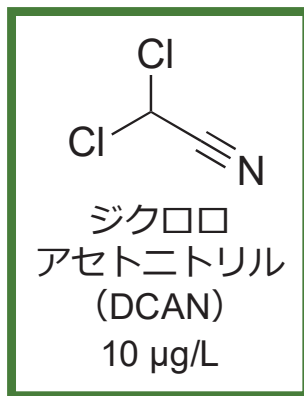
1



何を, どこまで, どうやって制御するのか

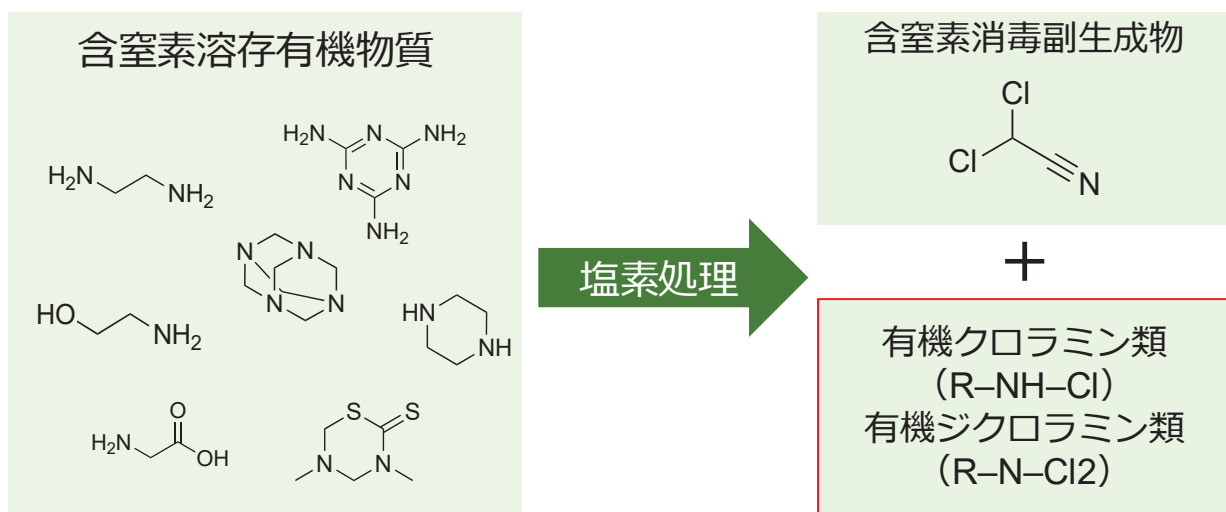
背景: 含窒素消毒副生成物

- 窒素（N）を含む消毒副生成物
- 毒性が高く、近年、注目を集めている
- 水道水質基準等の体系において、以下の物質が記載
 - ジクロロアセトニトリル（DCAN）：水質管理目標設定項目
 - それ以外のハロアセトニトリル：要検討項目
 - N-ニトロソジメチルアミン（NDMA）：要検討項目
- DCANは、検出頻度・濃度が比較的高い



背景: 含窒素溶存有機物から生成する有機クロラミン

先行研究*



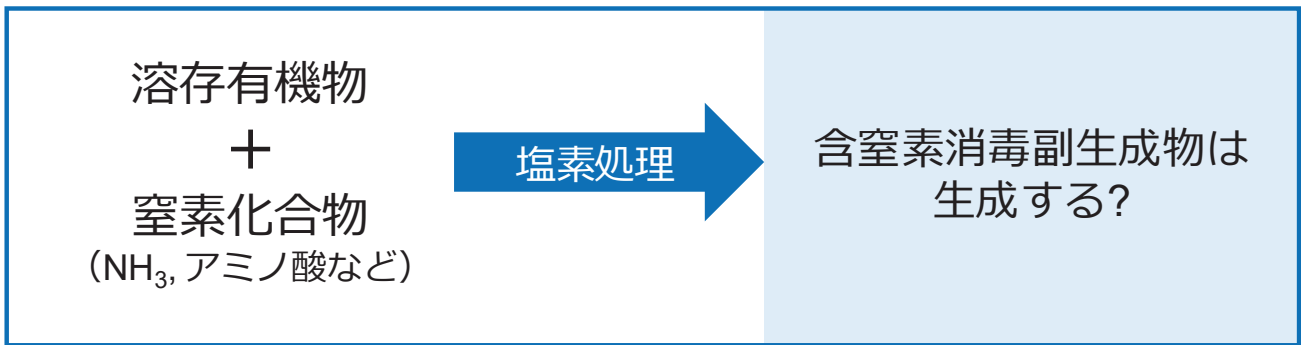
有機クロラミン類が、溶存有機物と反応し、含窒素消毒副生成物を生成する可能性を示唆

背景: 消毒副生成物の生成経路

先行研究 (2分子間での反応)

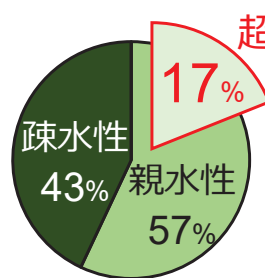
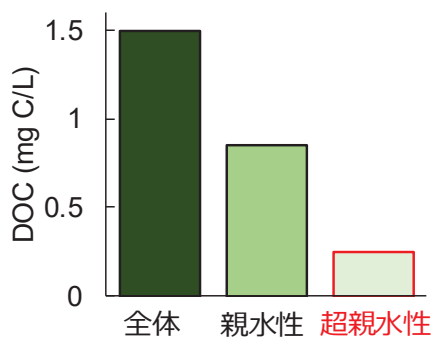


本研究 (3分子以上が関与する反応)



背景: 琵琶湖・淀川水系中の水道原水の特性¹⁾

● 溶存有機物の存在実態 (琵琶湖水の例)



超親水性画分

- 消毒副生成物前駆体の存在量が多い
- 溶存有機窒素濃度 0.22–1.4 mg N/L (全体の最大98%)
- 浄水処理で除去されにくい

- 消毒副生成物生成能の高い超親水性画分には、有機態窒素が比較的高濃度で存在

▶ 3分子以上が関与する含窒素消毒副生成物の生成が起きている可能性

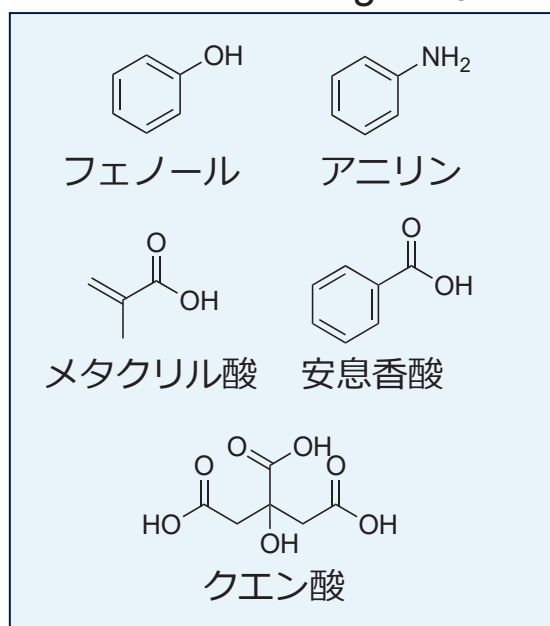
窒素化合物存在下における 含窒素消毒副生成物の生成特性の把握

- (課題1)
モデル物質を用いた、3分子以上が関与するDCANの反応経路に関する検討
- (課題2)
琵琶湖・淀川水系の環境水の塩素処理によるDCANの生成特性

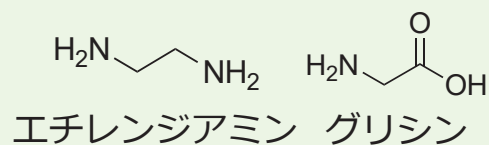
(課題1)
モデル物質を用いた、3分子以上が
関与するDCANの反応経路に関する検討

実験方法: モデル物質

消毒副生成物前駆体
候補物質 (3 mg C/L)



含窒素物質
(0, 0.3, 3 mg N/L)



NH_4^+
アンモニウムイオン

×

塩素存在下で、クロラミン
になるもの
単体ではDCANは生成しない

※フェノールのみアンモニア濃度を0–3 mg N/Lの複数段階に設定

実験方法: 塩素処理

リン酸緩衝液: 5 mM (pH=7)
塩素添加量: 40–80 mgCl₂/L (過剰量)

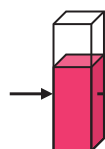
アスコルビン酸Na
100 mg/L

DCAN 濃度
LC-MS/MS

試料: 10 mL

24 h,
20 °C

残留塩素濃度
(遊離・結合塩素)



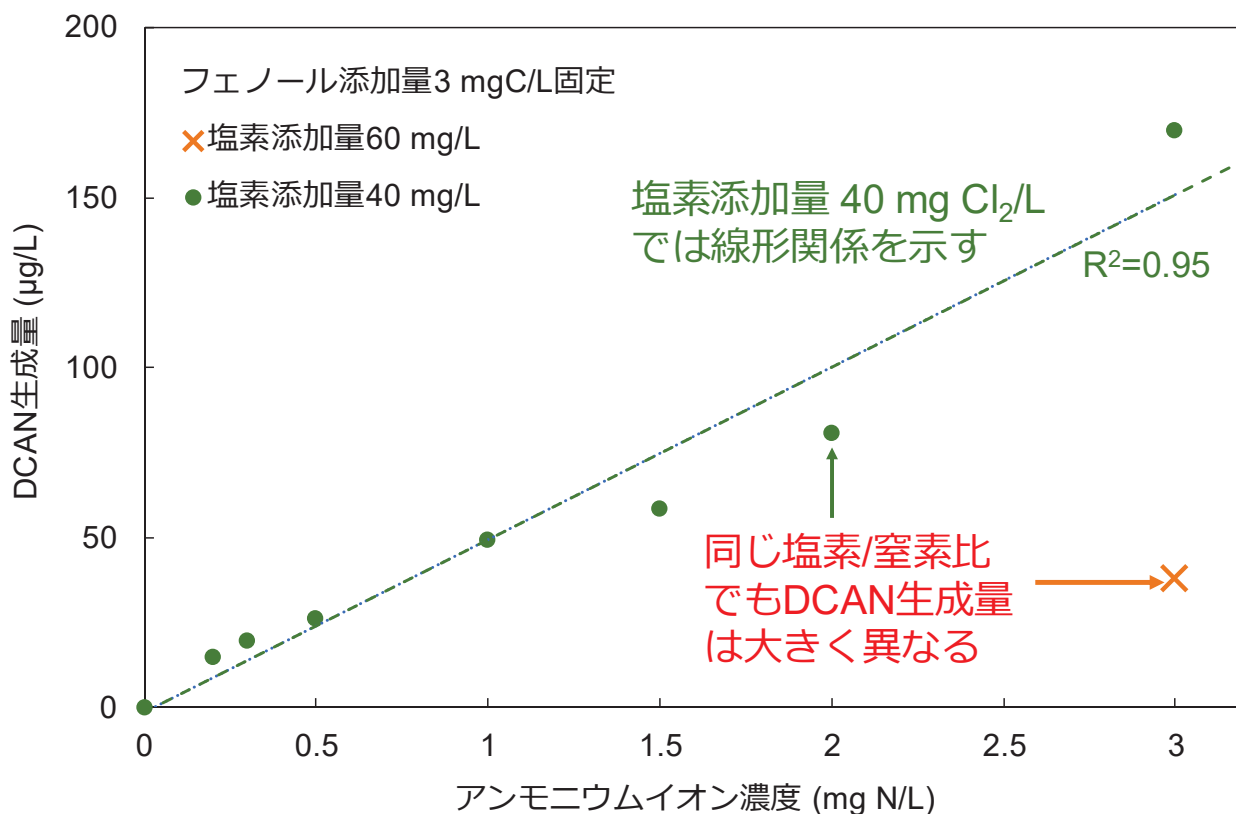
分光光度計
(UVmini-1280,
Shimadzu)

DPD法 (@ 515 nm)



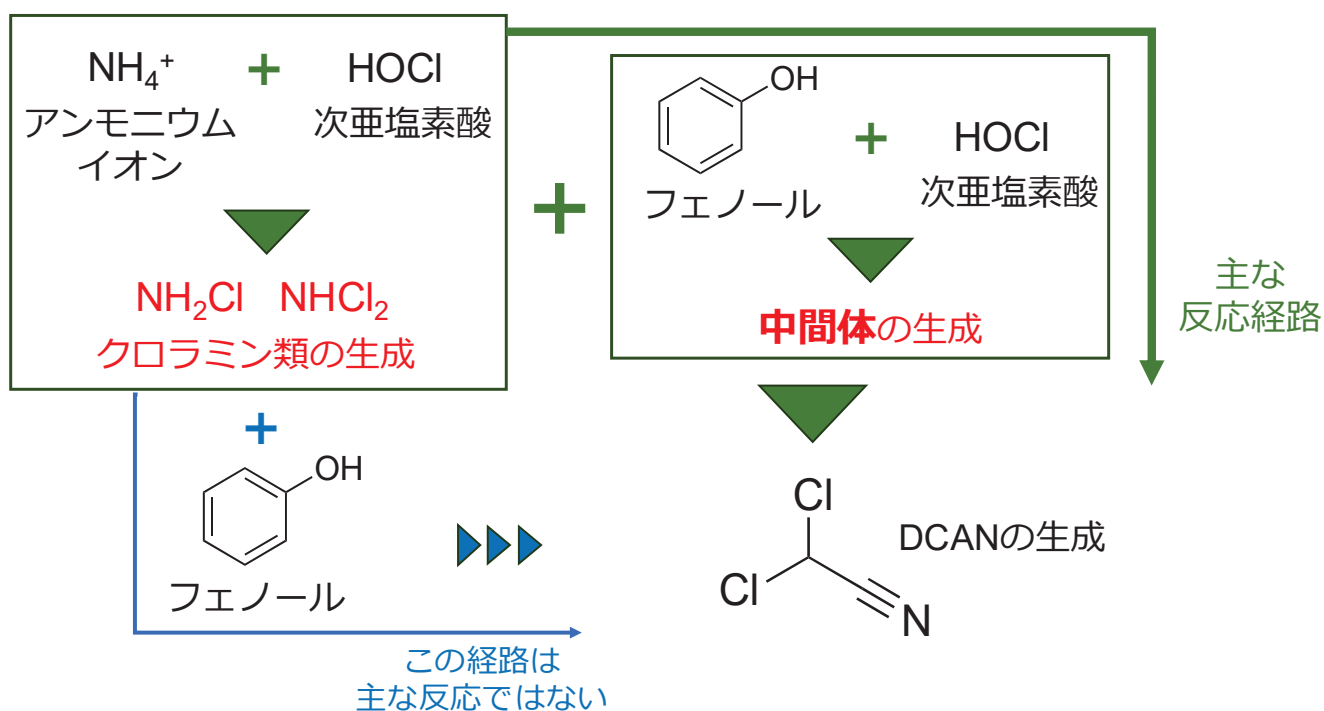
結果と考察: アンモニウムイオン存在下のフェノールからのDCAN生成

10



反応経路に関する考察

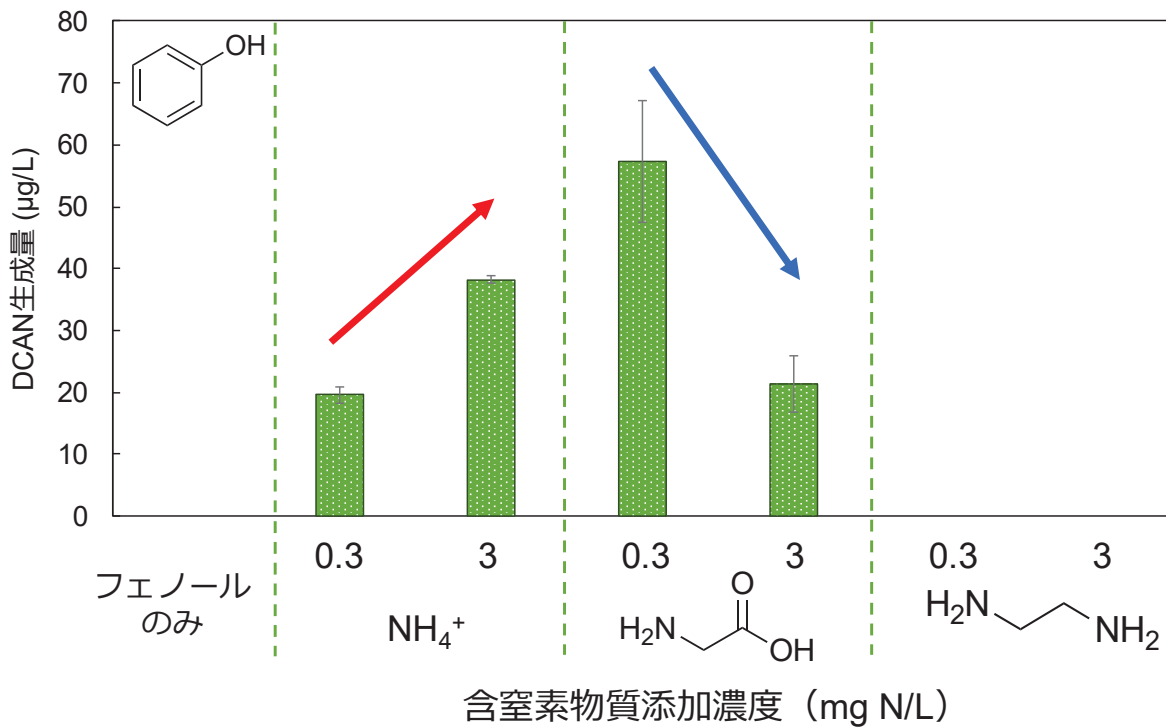
11



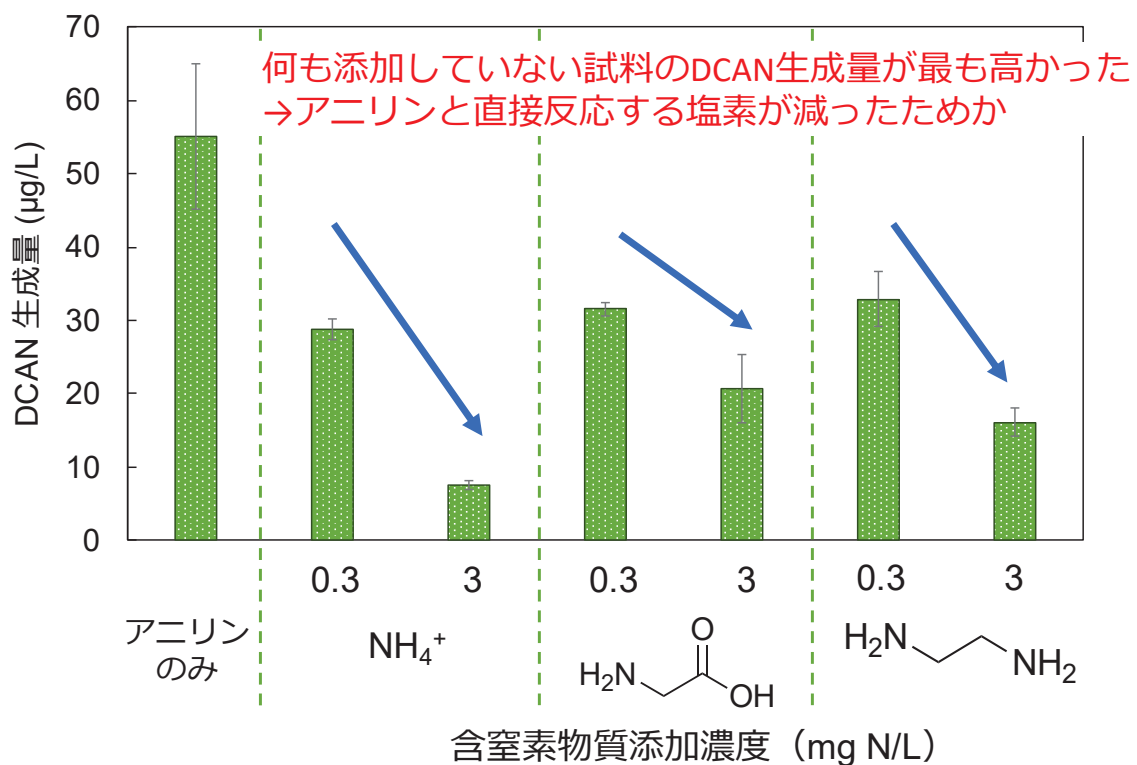
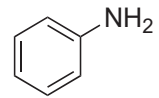
フェノールとアンモニウムイオンと塩素が複雑に反応
3分子以上の反応経路の推定にはさらなる研究が必要

結果と考察: フェノールのDCAN生成量

含窒素物質の種類によって全く異なる傾向を示した

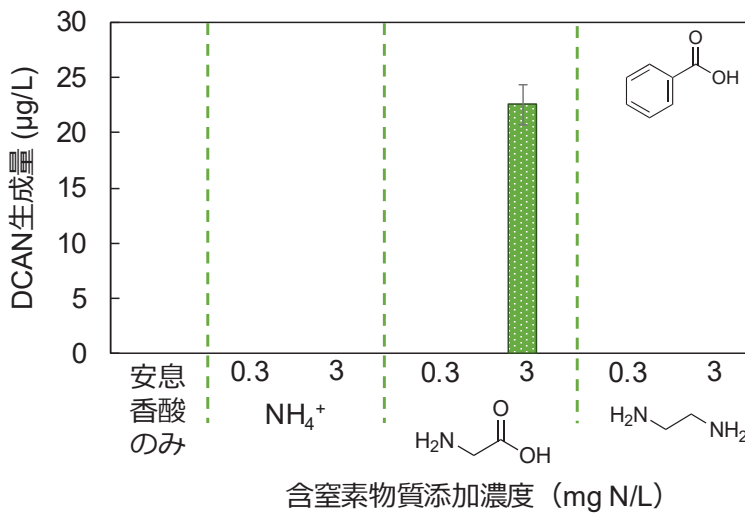


結果と考察: アニリンのDCAN生成量

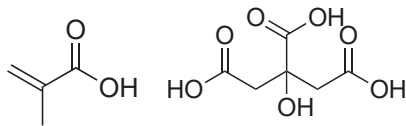


含窒素物質であり、単体でDCANを生成できる物質には相互作用が負に作用することが示唆

結果と考察: その他のDCAN生成量



- 安息香酸は反応性が低い物質 (カルボキシル基の電子吸引力)
- 今まで消毒副生成物に全く関与しないと思われてた物質も、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



- メタクリル酸、クエン酸からはDCANは検出されなかった

(課題1) まとめ

- 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。
- 含窒素物質はDCANの生成を促進もしくは低減どちらにも作用する。
- 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。

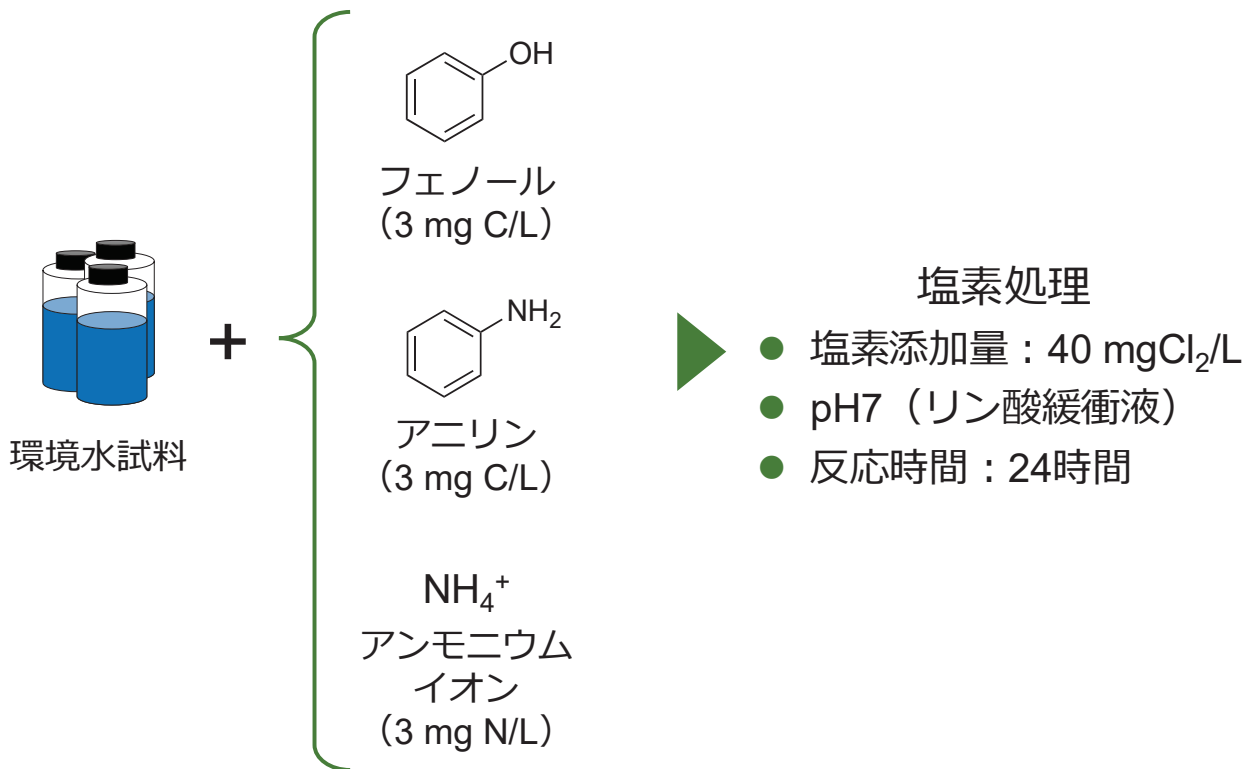
(課題2)
琵琶湖・淀川水系の環境水の
塩素処理によるDCANの生成特性

実験方法: 対象試料

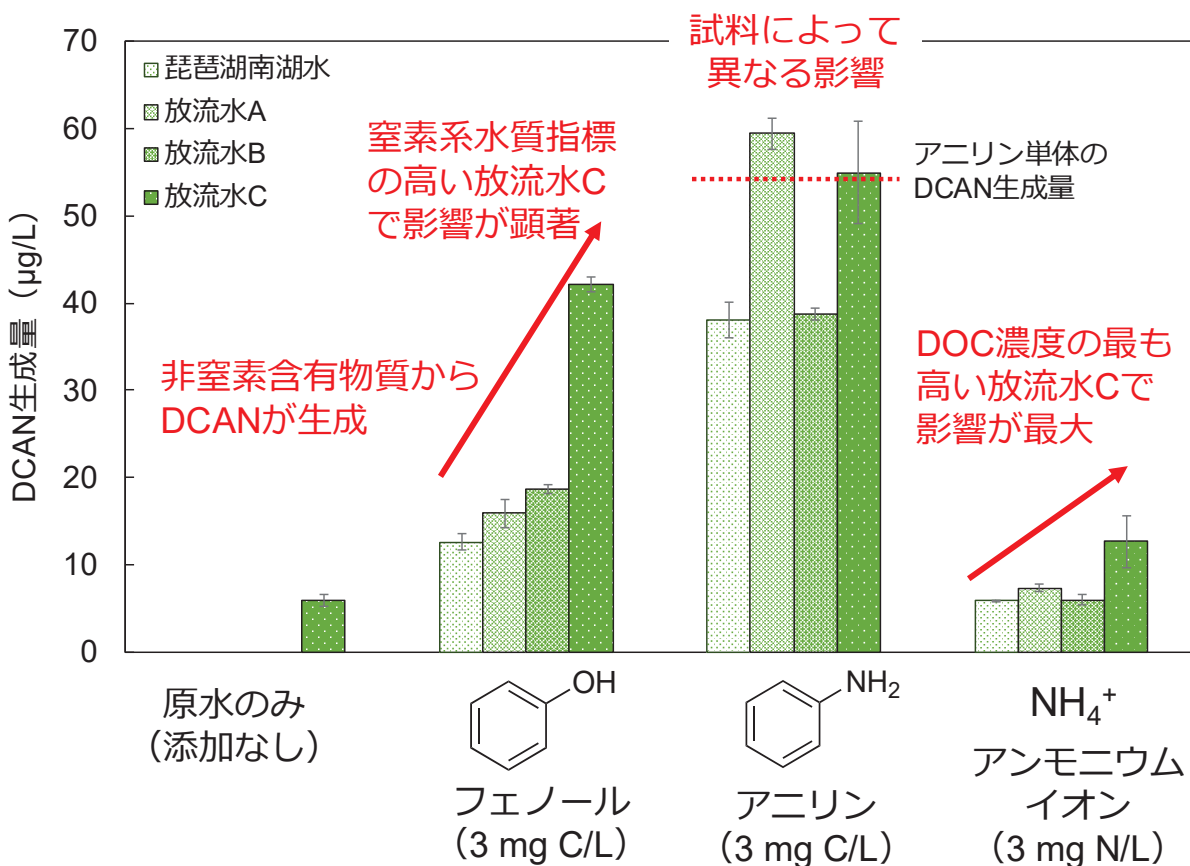
- 琵琶湖南湖水（大津港で採取）
- 下水処理場の放流水（放流口で採取、A, B, Cとする）
溶存有機炭素・窒素, アンモニア態窒素：A < B < C

	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/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

実験方法：実験概要



結果と考察：DCAN生成量



(課題2) まとめ

- 非窒素含有物質も環境水の影響を受けて、DCANの前駆物質となり得る。
- 溶存有機炭素・窒素, アンモニア態窒素の濃度が高い試料ほど、フェノールのDCAN生成を促進する。
- アニリンのDCAN生成量に与える影響は、環境水によって異なり、影響因子の複雑さが示された。
- アンモニウムイオンの影響は、溶存有機炭素濃度の高い試料ほど影響を受ける可能性が示された。

本研究のまとめ

- モデル物質を用いた塩素処理により、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を示した。
- これら反応が琵琶湖・淀川水系中の環境水でも成立することを示した。
- 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。

本研究をご支援いただき心より感謝申し上げます。

ご清聴ありがとうございました。