

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03330

研究課題名(和文) 精密質量分析計を用いた未知スクリーニング分析による浄水要監視候補物質の抽出

研究課題名(英文) Extracting candidates of compounds to be monitored for drinking water by unknown screening analysis using high resolution accurate mass spectrometer

研究代表者

栗栖 太 (Futoshi, Kurisu)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：30312979

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：水道水源となる河川水において、未規制であるが管理上重要な物質を抽出し、化合物レベルで特定する手法の開発を目指した。精密質量分析計を用い、低分子有機化合物を可能な限りすべて検出する技術を用いて、自然由来ではないとみなされる有機物のなかから、浄水中にも残存するものや、常時検出されるものを調べた。その結果、洗剤やその分解産物と推定される成分などを検出し、今後監視を行う対象として抽出することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有害性がよく知られている物質や、従来ひろく用いられてきた物質については、その危険性に依りて水質基準や監視方法が定められおり、水の安全性が担保されている。しかし一方で、常に新たな物質が開発され使用されて環境中に放出されていること、また環境中に放出された後に分解を経ることでより毒性の高い物質になるものの存在も知られている。本研究では、特に水道水質管理の手法として、有機物を可能な限り網羅的に検出測定する方法を適用し、未規制の化学物質を監視していく方法を提案した。

研究成果の概要(英文)：We aimed to develop a method for extracting unregulated but important compounds to manage the water quality in river water and identifying them at the compound level. Using a technique to detect low-molecular organic compounds as much as possible using a high resolution and accurate mass spectrometer, we screened organic substances that remained in purified water and/or constantly detected in the river water from the compounds that were not considered to be of natural origin. As a result, we were able to detect the compounds that should be monitored in the future, including detergents and their presumed decomposition products.

研究分野：水環境工学

キーワード：精密質量分析 水道 未規制物質 未知スクリーニング ノンターゲット分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2012年に利根川流域の水道事業体で発生したホルムアルデヒドによる水質事故では、発生から原因物質の特定まで1週間以上かかり、その間に2日間36万世帯で断水が発生した。日本国内の多くの浄水処理施設において、工場排水や下水処理水が流入した水源を利用しており、いわゆる間接的再利用(de facto (indirect) potable reuse)となっているケースにおいて、今後さらに未規制物質についての管理の必要性が高まると予想される。さらに、消毒副生成物や酸化副生成物に代表されるように、浄水処理工程で生成される物質群についても、ほんの一部が監視対象になっているに過ぎない。

近年、高分解能/高質量精度の精密質量分析計の登場により、測定される精密質量から分子式を推定できることから、事前に分析対象を決めることなく、網羅的に有機物分析を行う非標的スクリーニング(non-target screening、未知スクリーニング)分析が現実的になってきていた。精密質量分析計を用いた非標的スクリーニング分析が最初に実用化されたのは、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計(FTICRMS)であり、河川水や下水処理水、塩素消毒による消毒副生成物など、環境分野にも応用されてきていた。しかしながらFTICRMSは1台数億円のきわめて高価な機械であることから、世界的にも一部の限られた研究者による研究目的での使用に留まっていた。

約10年前(研究開始当時より)精密質量分析技術として、電場型のフーリエ変換質量分析計ともいえるOrbitrap型質量分析計が商品化された。FTICRMSに近い分解能と質量精度を持ちながら、価格も1/10程度であることから、従来LC/MSで分析されてきた水質項目についての定量分析など、実務的な分析にも用いられはじめていた。FTICRMS分析では分子式推定までしかできないのに対し、Orbitrap型質量分析計ではHPLCとのオンライン接続が可能であって、分離後のMS/MS解析が可能となることから、構造推定が可能である。

このような状況を踏まえると、より高度な水質管理を行うために、将来、高分解能質量分析計を用いた非標的スクリーニング分析が、水質監視手法として取り入れられるようになって考えられた。したがって、本手法の開発を行うとともに、実際にどの程度の情報が得られるのかを示していく必要があると考えられた。

2. 研究の目的

水道水源、浄水処理工程および浄水において、未規制であるが管理上重要な物質を抽出し、化合物レベルで特定する手法を開発することが本研究の目的である。精密質量分析計を用い、低分子有機化合物を可能な限りすべて検出する技術を用いて、目的を達成する。分子式を特定して化合物レベルでのプロファイルを得る。試料間の比較による差分分析により、挙動を把握し制御すべき対象となりうる物質(「要監視候補物質」と定義する)を抽出する。人為由来汚染物質の浄水への残留状況を把握するとともに、消毒・酸化副生成物の浄水処理工程での挙動を明らかにする。これら要監視候補物質について、分子式を特定し、さらには物質の構造推定を行う。

3. 研究の方法

質量分析の前段階の分析操作の検討として、本研究では特にHPLCによる分離条件の検討を行った。HPLCカラムとして一般的に用いられているC18系のカラムとしてInertSustain AQ-C18(ジューエルサイエンス社)、ペンタフルオロフェニル基結合型(PFP)カラムとしてXSelect HSS PFP XP(日本ウォーターズ)を用い、それぞれ酸性条件もしくは中性条件とした移動相とを用いて比較した。対象試料としては、スワン川天然有機物と、河川水、および水道水を用いた。河川水、水道水は固相抽出カートリッジで100倍濃縮してから試験に供した。

2017年12月において、予備的な検討として、埼玉県を流れる入間川の上流河川水を原水とする飯能市小岩井浄水場から配水されている水道水、および中流地点の入間市鍵山浄水場から配水されている水道水を公園にて採取し、分析を行った。

2018年10月、11月、および2019年6月、8月、10月、12月に、入間川の河川水4地点、入間川に放流される下水処理水1地点、および入間川河川水を原水とする入間市鍵山浄水場において採水を行った。入間川の採水は、最上流部としてそれより上流に家屋がない地点(名栗浄水場付近)(R1地点)、原市場付近地点(R2)、飯能大橋地点(R3)、新豊水橋地点(R4)の4地点で行った。R3地点とR4地点の間に、下水処理場からの処理水の放流がある。放流直後に河川と混合する前の地点(S1)においても採水を行った。また、鍵山浄水場においては、原水、凝集沈殿処理後水、活性炭処理後水、中塩素処理後水、砂ろ過後水、後塩素処理後水の6種類を採水した。また、2018年11月~2019年1月にかけて各月1回ずつ、荒川を原水とする埼玉県のB浄水場より水道原水、および浄水を分譲いただき、鍵山浄水場の原水および浄水と比較した。

また、2019年4月~12月にかけて、2か月に1回、埼玉県荒川の河川水、および荒川より取水する浄水場における調査を実施した。採水に協力いただき水道事業体に送付し採水いただき、返送してもらうか、実際に出向いて採水した。最上流地点大血川橋においては、人為的影響がほとんどないものとみなした。この大血川橋地点からおおむね等間隔に、正喜橋、治水橋、高尾橋、笹目橋において採水を行った。浄水場は6か所の浄水場において、原水と浄水を採取した。ま

た、高度浄水処理を導入しているA浄水場においては、原水、凝集沈殿・前段ろ過処理水（前ろ過）、オゾン処理水、生物活性炭処理水（BAC）、後段ろ過処理水（後ろ過）、浄水の6種類の工程水を採水し、分析に供した。

全て、試料の採取には酸洗浄し強熱処理した採水瓶を用い、1 Lもしくは2 Lについて分析を行った。試料は全て Bond Elut PPL カートリッジ（Agilent）を用いて固相抽出処理し、四重極-Orbitrap ハイブリッド型質量分析計（Q-Exactive focus, Thermo Fisher Scientific）を用いて LC/MS 分析した。LC カラムには Inert Sustain AQ-C18（GL Science）を用い、それぞれ 0.01 % のギ酸を添加した超純水とメタノールを用いてグラジエント分析を行った。イオン化はエレクトロスプレーイオン化法のネガティブイオン化モードを用い、対象の m/z は 100-1,000 とした。得られたマススペクトルは、ソフトウェア Compound Discoverer 3.0（Thermo Fisher Scientific）を用いてコンポーネント化処理し、エリア値が 10,000 以上のコンポーネントを解析対象とした。

4. 研究成果

(1) HPLC カラムの検討

C18 系と PFP カラムでは、酸性の移動相では検出できる物質数に大きな違いが見られなかったものの、中性で PFP カラムを用いた場合には検出物質数が大きく減少した。ただし、いずれの場合においても、従来のフローインジェクション分析に比べれば数倍以上の物質が検出されており、HPLC カラム分離により、より多くの物質を分離検出できることが確認できた。もっとも検出数が高く、かつ広い pH 域においても検出数に大きな変化がない C18 系カラムのほうが、今後用いていく上で汎用性も高いと判断された。

(2) 入間川を対象とした解析

入間川上流部において、ほとんど人為起源の汚染を受けていない水道原水と、下水処理水放流地点の下流における水道原水を比較した。その結果、下流の水道原水においては、上流河川水には含まれず、下水処理水に含まれている成分を多く検出した。また、上流の浄水場から供給された水道水ではなく、下流の浄水場から供給された水道水のみが存在する有機物を 137 種類検出した。これらの多くは、下水処理場放流水に見られる人為汚染由来物質であった。この結果を踏まえ、入間川を対象に、より詳細に採水と分析を実施することとした。

入間川の最上流部から鍵山浄水場取水点の直上流の地点まで 4 地点 (R1-R4) において河川水の採水を行い、非標的スクリーニング分析を実施した。最上流部の採水地点 (R1) の上流には家屋がなく、山林のみであることから、最上流地点 (R1) で検出されたコンポーネントは自然由来と定義した。また、下水処理場からの処理水の放流直後に河川と混合する前の地点 (S1) においても採水を行い、S1 地点に含まれ、R1 地点には存在しなかったコンポーネントを処理水由来と定義した。浄水処理工程における DOM の除去を、これらの成分ごとに調べた。特に浄水にも残留している成分については、その排出源や除去が可能な処理工程の検討を行う必要があり、要監視候補物質とみなすこととした。

2019 年 11 月に採水した河川水と浄水場工程水の DOC 濃度と、処理水由来、自然由来、その他に区分した DOM コンポーネントの数を図 1 に示す。R1 から R3 にかけて DOC 濃度が上昇しており、これは生活雑排水や浄化槽排水などの流入による影響と考えられる。R3 と R4 の間には下水処理水放流を受けた直後の成木川の流入があり、これが R4 での DOC 濃度増加の要因と考えられる。浄水場の原水 (P1) に含まれる有機物のコンポーネント数は、浄水処理を経て 2/3 程度に減少した。自然由来のコンポーネントはほとんど減少していなかったのに対し、処理水由来のコンポーネントは約半分程度まで減少した。このことより、浄水処理工程は人為起源の汚染物質の除去により効果的であることが示された。ただし、このデータより、後塩素処理後の浄水 (P6) からも処理水由来の DOM が検出されていることが確認された。これらは要監視候補物質とみなすことができる。これらの物質について、MS/MS 分析による構造推定を試みた。その結果、Dodecyl Sulfate, Naringenin, 8-(4-Sulfophenyl) octanoic acid, 4-Dodecylbenzenesulfonic acid, 10-(4-sulfophenyl) decanoic acid については、フラグメントイオンの一部がデータベースとも一致した。これらは Naringenin を除き、界面活性剤およびその分解産物であった。また、浄水処理により新たな DOM が生成されていることも確認され、その多くは消毒副生成物であると考えられた。実際に、塩素や臭素を含むとみられる化合物が多く検出された。

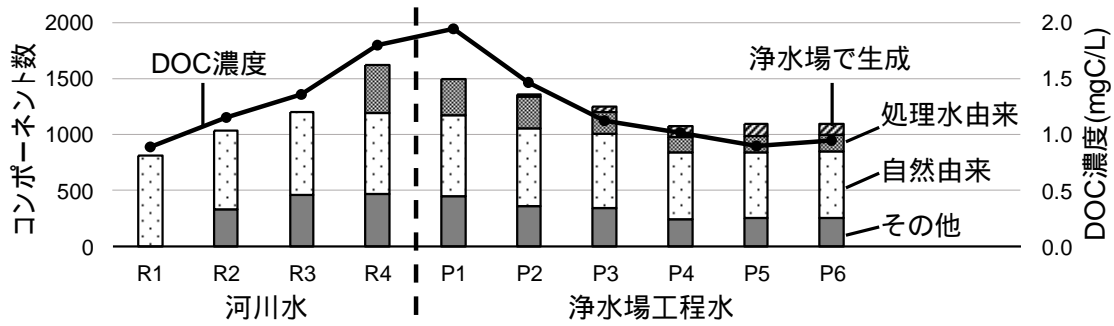


図1 各試料のDOC濃度と検出されたコンポーネント数

(3) 荒川を対象とした解析

(2)で検討した入間川を原水とする鍵山浄水場と、荒川を原水とするB浄水場の原水を比較したところ、両浄水場の原水には、溶存有機物の観点でかなりの共通点があることが見出された。また、浄水処理工程で除去される物質についても、共通している成分が多いことが確認された。

下流に位置するA浄水場においては、浄水原水から2,713個のDOMコンポーネントが検出された。この中で、取水河川の最上流地点でも検出されたDOMコンポーネントは927個であった。この927個は、自然由来DOMと分類した。残りは人為由来汚染物質と推定した。A浄水場の浄水では、合計で1,866個のコンポーネントが検出され、その内自然由来は803個、人為由来は802個であり、残りの261個は浄水処理により新たに生成されたと考えられるコンポーネントであった。

高度浄水処理により自然由来DOMコンポーネントの13%が除去されたのに対し、人為由来DOMは55%が除去されており、人為由来DOMの方が多くの種類除去されていた。このことは、鍵山浄水場における結果と一致するものであった。また、浄水場で新たに生成されていたコンポーネント261個のうちの85%は、前ろ過とオゾン処理で生成されていた。

数多くの試料から共通して検出された成分について、MS/MS分析を行い、構造推定を実施した。MS/MS分析のデータベースと照合し、物質の候補を上げることができた。それらの中には、洗剤成分である直鎖ベンゼンスルホン酸やその分解産物と思われるものが存在した。

また、要監視項目物質候補をスクリーニングするもう一つの考え方は、荒川のどの採水地点でも検出され、さらにどの採水日でも検出されるようなコンポーネントを重要なものとして取り上げる方法である。表1に、各地点における人為由来DOMのコンポーネント数と、各採水地点、各採水時期で共通して検出された数を示す。2019年6月から12月までの4回の採水において、各地点において全ての採水回で検出されていたコンポーネントを抽出したところ、正喜橋、高尾橋、治水橋、笹目橋それぞれ29、19、5、27コンポーネントあり、地点間の重複を除いて計57コンポーネント抽出された。それらのコンポーネントについて、分子式の推定を行うとともに、化合物名の推定をおこなった。その結果、16コンポーネントについては物質名の候補を上げることができた。それらの中には、8-(4-Sulfophenyl) octanoic acid や、Piperonyl sulfoxide など、界面活性剤やその分解産物とも考えられる物質や、Valsartan など処方薬成分が含まれていた。8-(4-Sulfophenyl) octanoic acid については、入間川の鍵山浄水場の浄水からも検出された成分であることから、環境中に広く存在し、高頻度に検出され、かつ浄水からも検出されることから、監視物質の候補としてあげることができた。

表1 人為由来DOMのコンポーネント数

地点	正喜	高尾	治水	笹目	全地点共通
6月	799	996	1,187	1,982	293
8月	488	742	917	1,272	261
10月	720	480	552	816	147
12月	729	1,486	1,859	4,781	120
全期間	29	19	5	27	1

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Phungsai Phanwatt、Kurusu Futoshi、Kasuga Ikuro、Furumai Hiroaki	4. 巻 52
2. 論文標題 Changes in Dissolved Organic Matter Composition and Disinfection Byproduct Precursors in Advanced Drinking Water Treatment Processes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 3392 ~ 3401
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） dx.doi.org/10.1021/acs.est.7b04765	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 石井淑大、栗栖太、畠山準、春日郁朗、古米弘明	4. 巻 -
2. 論文標題 入間川へ流入する有機汚濁物質と浄水処理後の残留状況のノンターゲットスクリーニング分析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 環境科学会誌	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 PHUNGSAI, P., KURISU, F., KASUGA, I. and FURUMAI, H.
2. 発表標題 Molecular-level Assessment of Dissolved Organic Matter Removal by MIEX(R) in Drinking Water Treatment.
3. 学会等名 IWA World Water Congress (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 畠山準、松原直也、栗栖太、春日郁朗、古米弘明
2. 発表標題 荒川支流入間川における未規制有機汚染物質の精密質量計を用いたノンターゲット分析.
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会講演集
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木美有、春日郁朗、栗栖太、古米弘明
2. 発表標題 微生物再増殖に関わる生分解性有機物の分子組成の推定と高度浄水処理における動態評価
3. 学会等名 第52回日本水環境学会年会講演集
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 島崎大、秋葉道宏
2. 発表標題 国内の水道原水および水道水における硫酸塩の存在状況
3. 学会等名 第62回日本透析医学会学術集会・総会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 石井淑大、栗栖太、春日郁朗、古米弘明
2. 発表標題 非意図的な処理水再利用のある入間川における溶存有機物の精密質量分析計を用いた追跡
3. 学会等名 第54回日本水環境学会年会講演集
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshihiro ISHII, Jun HATAKEYAMA, Futoshi KURISU, Ikuro KASUGA, Hiroaki FURUMAI
2. 発表標題 Tracking the Fate of Dissolved Organic Matter from River Source Water to Finished Drinking Water
3. 学会等名 The 7th IWA Specialst Conference on Natural Organic Matter in Water (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	春日 郁朗 (Ikuro Kasuga) (20431794)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授 (12601)	
研究分担者	高梨 啓和 (Hirokazu Takanashi) (40274740)	鹿児島大学・理工学域工学系・准教授 (17701)	
研究分担者	島崎 大 (Dai Shimazaki) (60322046)	国立保健医療科学院・その他部局等・上席主任研究官 (82602)	