

平成 22 年 6 月 9 日現在

研究種目：若手研究(B)
研究期間：2008～2009
課題番号：20760360
研究課題名（和文） 塩素処理副生成物の前駆体としての溶存態有機窒素の化学的描像
研究課題名（英文） Chemical nature of dissolved organic nitrogen as the precursors of chlorination byproducts
研究代表者 越後 信哉 (ECHIGO SHINYA) 京都大学・大学院地球環境学堂・准教授 研究者番号：70359777

研究成果の概要(和文):溶存有機物の包括的分画手法により,水道原水の特異性解析を行なった。これらの画分からの消毒副生成物の生成ポテンシャルを測定し,対象物質が分子内に窒素を含むかどうかに関わらず,親水性画分または両性画分の寄与が大きいことを明らかにした。すなわち,溶存有機窒素のうち消毒副生成物の前駆体として重要なものは塩基性化合物よりもむしろ親水性酸や両性化合物(親水性と疎水性の間)に分類されることを示した。

研究成果の概要(英文): Source water of drinking water was characterized with a comprehensive fractionation method. Hydrophilic and transphilic fractions were found to be major precursors of disinfection byproducts regardless the presence of nitrogen in the target disinfection byproducts, and basic fractions were minor contributors.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:土木工学・土木環境システム

キーワード:消毒副生成物,溶存有機物,有機窒素,分画,アミノ酸

1. 研究開始当初の背景

これまで消毒副生成物の前駆体としては,疎水性のものが重要であるとされてきた。しかし,我が国の水道原水では疎水性の溶存有機物の量は少なく,それ以外の画分も重要であると考えられる。一方,溶存態有機窒素,特に一部のアミノ酸からのハロ酢酸生成能

が高いなど,アミノ基を含まない消毒副生成物の生成についてもその重要性が示されており,個別のアミノ酸類を含む溶存態有機窒素が消毒副生成物の生成に大きく寄与していると推定される。

国外では溶存態有機窒素が消毒副生成物の生成に関与するという報告がいくつか存

在する。たとえば、溶存有機物の画分からの *N*-ニトロジメチルアミン (NDMA) やハロアセトニトリルなど、明らかに溶存態有機窒素が重要な役割を果たしていると考えられる消毒副生成物について塩基性分画、すなわちアミノ基を多く含むと考えられる分画が重要であることが示されている。また、ジクロロ酢酸の生成に塩基性分画が関与していること、またこの画分は通常の浄水プロセス (急速ろ過) では除去されにくいことがわかっている。しかしながら、我が国の水道原水に関しては、このような検討がほとんどなされていない。

2. 研究の目的

本研究では、消毒副生成物の前駆体としての溶存態有機窒素の化学的特性を明らかにすると共に、今後対策が必要な消毒副生成物の生成に重要でかつ除去が困難な溶存態有機窒素の科学的特性を明らかにする。消毒副生成物としては、トリハロメタン、ハロ酢酸、*N*-ニトロジメチルアミン (NDMA)、トリクロラミンの4つの物質群を取り上げる。これは、これらの消毒副生成物の安全性・快適性から見た重要性に加えて、それぞれが、窒素を含まないがハロゲンを含む消毒副生成物、窒素を含む有機の消毒副生成物、窒素を含む消毒副生成物を代表すると考えたためである。本研究の具体的な目標は以下のようになる。

目的1. 水道原水中に含まれる溶存態有機窒素の化学的特性を疎水性・親水性に注目した分画操作と分光学的分析によって明らかにすること。

目的2. 水道原水中に含まれる溶存態有機窒素のうち個別に同定・定量可能なアミノ酸の分布状況を把握すること。

目的3. 得られた各分画からの消毒副生成物の生成特性を把握し、消毒副生成物からみた塩基性画分の重要性を評価すること。

3. 研究の方法

(1) 溶存有機物の分画方法

対象試料水としては、淀川水をろ過したものをを用いた (一回の分画量は100ないし200L)。溶存有機物の分画方法は、4種類の樹脂への異なるpHでの親和性にもとづき7画分に分離するものである (図1)。すなわち、即ち、疎水性酸性DOM (HoA)、疎水性中性DOM (HoN)、疎水性塩基性DOM (HoB)、親水性酸性DOM (HiA)、親水性中性DOM (HiN)、親水性塩基性DOM (HiB)、両性DOM (Trs) の7画分に分ける包括的分画を行った。なお、試料の濃縮については、有機物の損失を最小限にする

ため、大型ロータリーエバポレーターを用い、図1に記載以外の固相抽出法は使用しなかった。

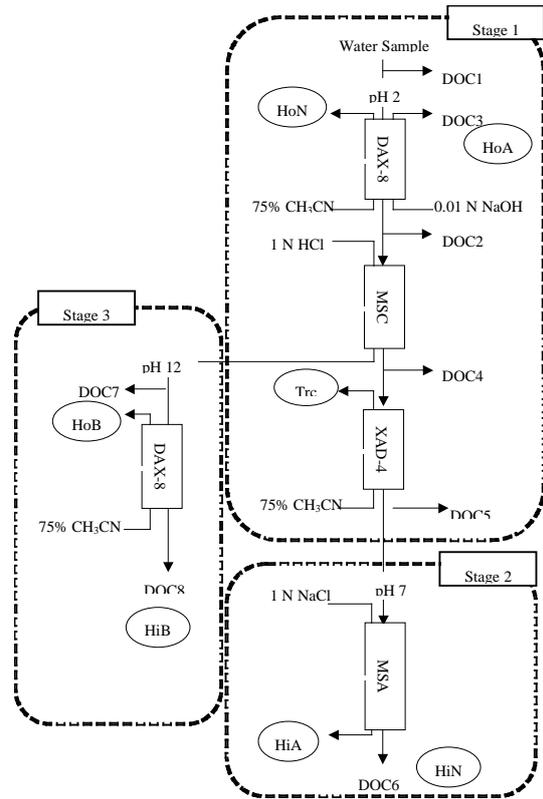


図1 溶存有機物の包括的分画手法の模式図

(2) 消毒副生成物の生成ポテンシャル

トリハロメタン、ハロ酢酸についてはDOC, 3 mg/L; 塩素添加量, 30 mgCl₂/L; Br⁻, 4 mg/L; pH 7; 反応時間, 24時間の条件で処理を行った。

NDMAの生成ポテンシャルについてクロラミン処理を行った。クロラミン濃度をCl₂として約2mM (140mg/L)になるように添加し、240時間暗所に静置した後に濃度を測定した。

トリクロラミンについては、DOC, 1 mg/L; 24時間後の残留塩素, 1 mgCl₂/L; pH 7の条件で処理を行った。

(3) 水道原水および浄水プロセス中のアミノ酸濃度

遊離アミノ酸と結合アミノ酸について調査を行った。結合アミノ酸についてはアルカリ条件における加水分解反応を行った上で個別のアミノ酸として測定した。

(4) ペプチドの塩素消費量

上記のDOMに関する検討に加え、ペプチドの塩素消費量を測定し、塩素との反応性について検討した。ロイシン (Leu) とフェニアラニン (Phe) アラニン (Ala) を含むものを使用した。

(5) 分析方法

トリハロメタンはGC/ECD, ハロ酢酸は, 酸性条件下でメタノールによりメチルエステル化した後GC/MSにて測定した。NDMAは, 固相抽出の後LC/MS/MSにより定量した。トリクロロミンは, ヘッドスペースGC/MSにより測定した。アミノ酸の定量はLCによる分離のちo-フタルアルデヒドによる誘導体化を行い定量した。

4. 研究成果

(1) 溶存有機物のキャラクタリゼーション

琵琶湖-淀川水系の水道原水を疎水性酸, 疎水性中性, 塩基性 (作業上は7画分であるがHoBが極端に少ないのでここではHiBとあわせてBasとしている), 親水性酸, 親水性中性, 両性の6画分に画分し特性解析を行なった。分画結果の一例を図1に示す。この結果, 60%以上がいわゆるフミン質 (HoAおよびHON) ではない, 比較的親水性の高い物質であることがわかった。さらにこの傾向は, オゾン処理を行うことでさらに強まることがわかった。オゾン処理後ではフミン質は15%程度に減少していた。すなわち, トリハロメタンなどの消毒副生成物の主な前駆体と考えられてきた疎水性画分の比率は比較的低いということを示している。また, 国外の研究で窒素を含む消毒副生成物やハロ酢酸の前駆体であると考えられている塩基性画分は10%程度であった。さらに, 琵琶湖淀川水系では, 上流よりも下流で疎水性画分の比率が高いことから少なからず中流域での人間活動が溶存有機物の組成に影響している可能性が明らかとなった。

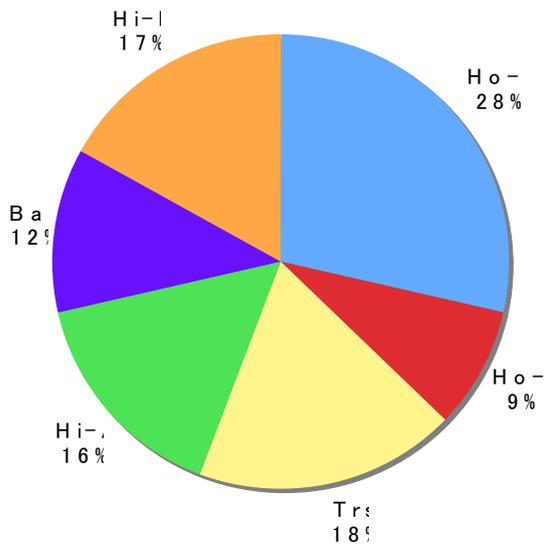


図2 淀川ろ過水の溶存有機物の内訳

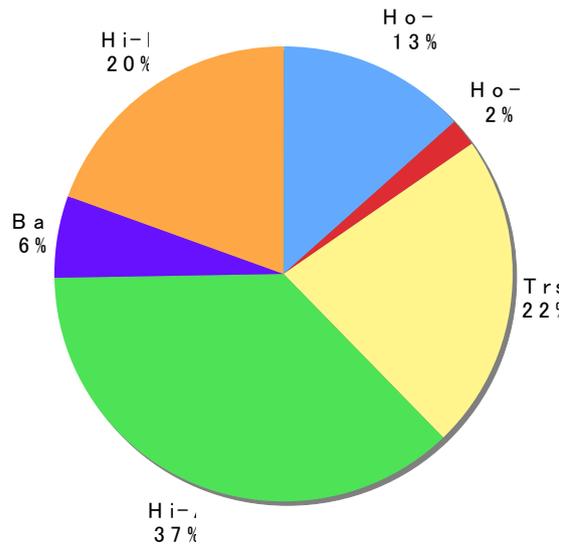


図3 淀川ろ過水をオゾン処理(オゾン注入率(約2 mg/L)した後の溶存有機物の内訳

(2) 消毒副生成物の生成ポテンシャル

塩素要求量: 塩素要求量 (画分中のアンモニアの影響は補正済) すなわち塩素との反応性はHoAとHiBで高かった (図4)。HoAはフェノール性の化合物などの芳香族化合物, HiBには多くのアミノ基が含まれておりこれらの構造と塩素が反応したためと考えられた。

トリハロメタン・ハロ酢酸: 各画分を塩素処理した際の生成ポテンシャルに各画分のDOCの割合を乗じて, 寄与率を比較した結果, トリハロメタンについてはHiAが, ハロ酢酸についてはHiAおよびHoAが主要であった。この結果は, これまでの海外や国内の他水系の傾向と概ね一致した。一方で, 塩基性画分は反応性は高いもののトリハロメタン, ハロ酢酸への寄与率は低かった。すなわち, 我が国の水道原水においては, 塩基性画分よりもHiAおよびHoAの制御の方が重要であることがわかった。

NDMA:NDMAの生成ポテンシャルはHiAが高く, 疎水性画分で低いという結果になった (図5)。窒素が多く含まれていると考えられるHiBよりも高いという新しい知見が得られた。また, これらの生成ポテンシャルをDOMの構成比率で重み付けした場合にも, HiAの寄与が60%以上と圧倒的に高いことがわかった。NDMAのように, クロロミン処理あるはそれに類する反応で生成する消毒副生成物については, クロロミンから窒素が供給されることもあり, 必ずしも塩基性画分が主要な前駆体ではないということが明らかとなった。

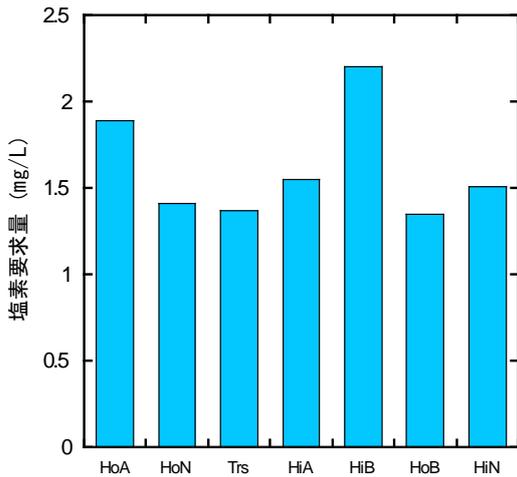


図4 淀川ろ過水各画分の塩素要求量

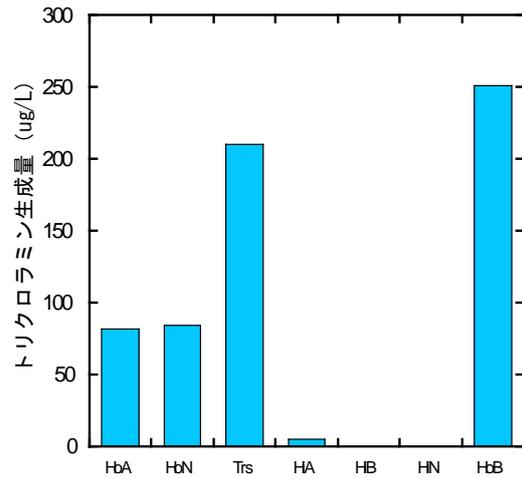


図7 淀川ろ過水各画分のトリクロラミン生成ポテンシャル

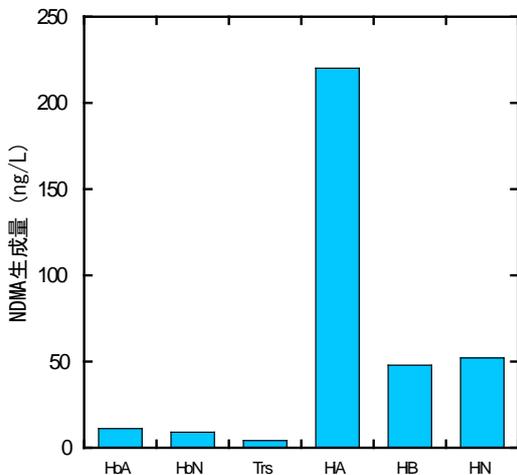


図5 淀川ろ過水各画分のNDMA生成ポテンシャル

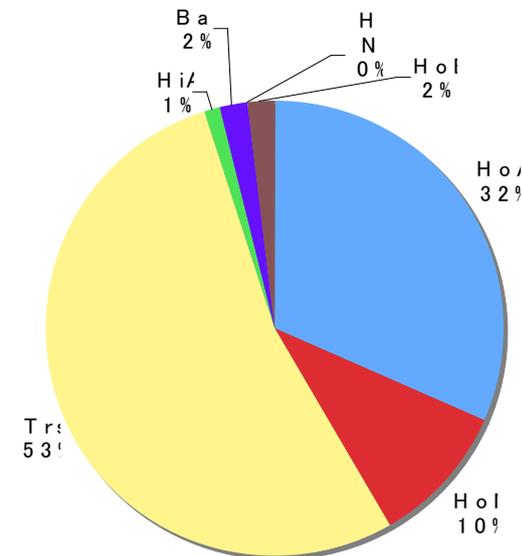


図8 トリクロラミン生成ポテンシャルへの寄与

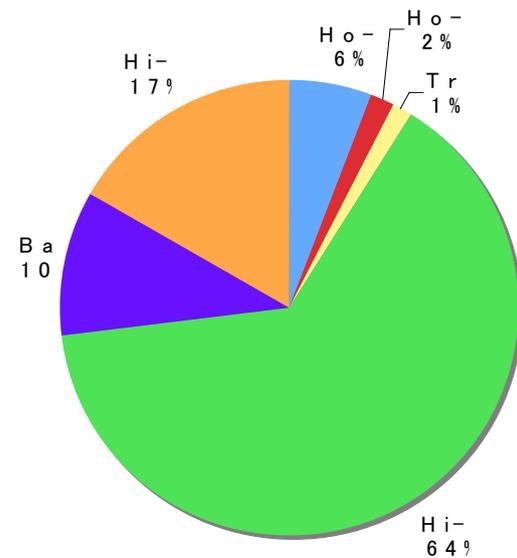


図6 NDMA生成ポテンシャルへの寄与

トリクロラミン：トリクロラミンの生成ポテンシャルは Trs, HoB で高く、酸性画分で低いという結果になった (図5)。なお、各画分中に含まれている微量のアンモニウムイオン濃度とは相関がなく、これらのトリクロラミンは主に溶存有機物中の窒素と塩素の反応により生成していると考えられた。HoB は多くの窒素を含むと推定され、このためトリクロラミン濃度が高かったと考えられた。Trs は塩基性画分でもないにもかかわらずトリクロラミンの生成量が高かった。溶存有機窒素は必ずしも塩基性画分に含まれないことが明らかになったことになる。また、生成ポテンシャルを DOM の構成比率で重み付けした場合には、HoB は比率が低いため寄与率は低く、主要な前駆体は Trs であることがわかつ

た。

以上まとめるとこれら上記4種の消毒副生成物群についていずれの場合も、HiAあるいはTrsの寄与が高く、フミン質に加えてより親水性の画分についても対応可能な処理プロセスを構築することでより高度に消毒副生成物を制御できる可能性を示した。

(3) 原水中および浄水プロセス中のアミノ酸濃度

琵琶湖-淀川水系では、遊離アミノ酸の濃度は低く、ほとんどが結合アミノ酸で存在しその総濃度は通常の原水で0.1 mg/L程度であった。遊離アミノ酸のうち検出されたのは、セリン、グリシンのみで、かつ原水に限られ、プロセス水では遊離アミノ酸は検出されなかった。また、突発的に窒素濃度が上昇する場合があります(1 mg N/L)今後その原因について調査する必要があると考えられた。

(4) ジペプチドの反応性

ジペプチドの塩素消費量を表1に示す。塩素消費量は同濃度の遊離アミノ酸と同程度あるいは若干低い傾向が見られたことから、末端のアミノ基で反応し、ペプチド結合では反応が生じていないと考えられる。すなわち、ペプチド結合が塩素処理で解離することはなく低分子の消毒副生成物の制せ反応はペプチドの両末端と側鎖に限られ、ペプチド結合を構成する窒素は低分子の消毒副生成物の生成に関与しないと考えられた。このことが、当初の想定よりも塩基性画分の寄与が低い理由と考えられた。

表1 ペプチドの塩素消費量

溶液 (10 μM)	塩素消費量 (mg-Cl ₂ /L)
H-Ala-Ala-OH	1.71
H-Leu-Leu-OH	1.38
H-Phe-Phe-OH	1.51
H-Ala-Leu-OH	1.32
H-Leu-Ala-OH	1.11
H-Ala-Phe-OH	1.50
H-Phe-Ala-OH	1.67
H-Leu-Phe-OH	1.65
H-Phe-Leu-OH	1.38
Ala	1.61
Leu	1.72
Phe	2.06

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計1件)

- ① Yusuke Aoki, Shinya Echigo, Yumiko Ohkouchi, Sadahiko Itoh, Fate of Amino Acids in Drinking Water Treatment Process, Proceedings of 6th Netherlands-Japan Workshop on Water Technology 2009, 2009年10月14日, 京都大学 (京都市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

越後 信哉 (ECHIGO SHINYA)

京都大学・大学院地球環境学堂・准教授

研究者番号：70359777