

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18753

研究課題名(和文) 水処理システムにおける有機窒素化合物の網羅的モニタリング法の開発

研究課題名(英文) Development of a determination method for organic nitrogen compounds using photochemical reaction and chemiluminescence detection

研究代表者

児玉谷 仁 (Kodamatani, Hitoshi)

鹿児島大学・理工学域理学系・准教授

研究者番号：30434468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：紫外線による光化学反応とルミノール化学発光検出法を組み合わせ、窒素を含む低分子有機化合物を簡易かつ高感度に定量可能な測定法の確立を進めた。まず塩基性条件下、硝酸イオンに222 nmの紫外線を照射することで、強い酸化力を持つペルオキシナイトライトが効率よく生成することを確認し、ルミノール化学発光検出法と組み合わせることで、硝酸イオンを高感度測定可能とした。本法は、海水中の硝酸・亜硝酸イオンの測定に利用された。さらにこの硝酸イオン測定法をベースに尿素や硝酸アルキルなどを紫外線照射により硝酸イオン、さらにペルオキシナイトライトに誘導し、測定できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人口増加や気候変動などにより、飲料水の確保が喫緊の課題となっている。世界各地で廃水を高度処理して再利用する高度水処理プラントの建設、運用が進んでいる。このような高度水処理プラントにおいて、本研究で測定可能とした低分子量の有機窒素化合物(例えばN-ニトロソジメチルアミン、硝酸メチル、尿素など)の残存が問題となっている。よって、本研究成果により、処理水に含まれる様々な有機窒素化合物を迅速かつ高感度に測定可能であることから、より安心・安全な飲料水確保につながることはもちろんのこと、より効率的なプラント運用にも繋がる。よって、社会的意義の大きな研究と言える。

研究成果の概要(英文)：We have established a simple and sensitive method for the determination of low-molecular-weight organic compounds containing nitrogen atom by a combination of online photochemical reaction and luminol chemiluminescence detection. It was confirmed that peroxyxynitrite is efficiently formed from nitrate ion by 222 nm UV irradiation under basic aqueous condition. As peroxyxynitrite can be detected with the luminol chemiluminescence reaction, we were able to measure nitrate ion with high sensitivity. This method was used to measure nitrate and nitrite ions in seawater. Furthermore, we confirmed that peroxyxynitrite is formed by UV irradiation of urea and alkyl nitrate, and that the same detection mechanism for nitrate ion can be applied for the measurement of these substances. If a more efficient oxidative method of organic nitrogen compound to nitrate ion can be established, the developed method can be used for the measurement of various compounds.

研究分野：分析化学

キーワード：低分子化合物 有機窒素化合物 硝酸 光化学反応 ルミノール 化学発光 紫外線 水処理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

人口増加や気候変動などにより、飲料水の確保が喫緊の課題となっている。世界各地で廃水を高度処理して再利用する高度水処理プラントの建設、運用が進んでいる。このような高度水処理プラントにおいて、逆浸透膜 (RO) 処理は残存する化学物質除去のコア技術となっているが、ジオキサン、尿素、*N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) などの低分子量で非イオン性の有機化合物は、この逆浸透膜を透過してしまう。結果、これらの物質を分解除去するため過酸化水素添加と低圧水銀灯による紫外線照射を組み合わせた高度酸化処理過程 (AOP) が RO 処理の後段に導入されている状況にある。よって、各過程の処理水に含まれる化学物質を迅速に測定できる技術の確立は、より安心・安全な飲料水確保はもちろんのこと、より低エネルギーで効率的なプラント運用にもつながる。

2. 研究の目的

本研究は、窒素を含む有機化合物 (以下、有機窒素化合物) を網羅的に測定できる検出法を確立することを目的としている。最近、研究代表者らは硝酸イオンに 222 nm 紫外線を照射すると、強い酸化力を持つペルオキシナイトライト (ONOO⁻) が高効率で生成することを見出した。この ONOO⁻ はルミノールを強く発光させるため、これらの反応を組み合わせることで、硝酸イオンの超高感度検出の可能性が示唆された。一方、水中に存在する窒素化合物は、紫外線照射により直接・間接的に硝酸まで酸化分解されることが良く知られている。そこで試料水中の窒素化合物をクロマトグラフィー分離した後、オンラインで紫外線を照射して硝酸イオン、さらに ONOO⁻ に変換することができれば、窒素を含む化合物を迅速かつ網羅的に高感度検出できることになる。本研究では、まず硝酸イオンの超高感度測定法の確立を進め、さらに有機窒素化合物の測定について検討を進めた。

3. 研究の方法

実験に用いた装置の概略図を図 1 に示す。図 1(a) は、インライン陰イオン除去装置 (AEM)、オンライン紫外線照射 (PR)、ポストカラムルミノール化学発光検出 (CL) を組み込んだ液体クロマトグラフィーシステム (HPLC-AEM-PR-CL) である。紫外線照射には、紫外線透過性のある FEP チューブ (0.5 mm i.d., 1/16 o.d.) を用いたオンライン反応器を利用した。この装置を用い、測定対象物に合わせカラムの変更、AEM の有無、紫外線照射波長・時間などを最適化して測定に用いた。図 1(b) は、ONOO⁻ への変換率測定装置である。図 1(a) と同じ環境で紫外線が照射された試料をオンラインでイオンクロマトグラフ (IC) - CL 装置に導入することで、生成した ONOO⁻ を分離・定量するために用いた。

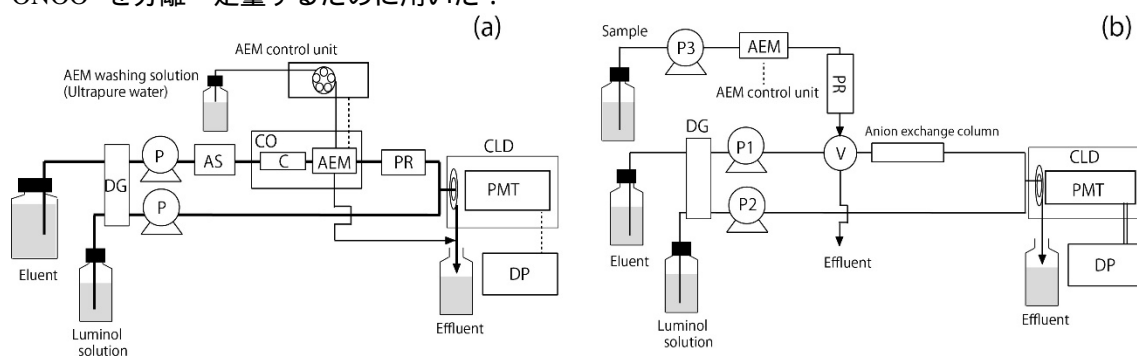


図 1 (a) HPLC-AEM-PR-CL 装置概略図, (b) ペルオキシナイトライト変換率測定装置

DG:脱ガス装置, P: 定流量ポンプ, AS: オートサンプラー, CO:カラムオーブン, C: 分離カラム, AEM: 陰イオン交換モジュール, PR:光化学反応器 (光源 + FEP チューブ), CLD: 化学発光検出器, PMT: 光電子増倍管, DP: データ処理装置, V: 6 方バルブ

4. 研究成果

(1) 海水中の硝酸・亜硝酸イオンの測定法の確立

これまでの研究において、222 nm の紫外線照射を用いることで硝酸・亜硝酸イオンを 60% 以上の割合で ONOO⁻ に変換できることを確認した。ルミノール化学発光による ONOO⁻ の測定は pM レベルで可能であることから、硝酸イオンの超高感度な測定が期待できた。しかしながら、ブランク試料でもピークが確認されるため、nM レベル以下の測定は達成できなかった (大気等からのコンタミネーションであると考えられる)。一方、海水中の硝酸・亜硝酸イオン測定は、高濃

度塩分による分離・検出妨害などから、IC-電導度検出法での測定は難しく、一般的にグリズ法に基づくオートアナライザー法が採用されている。しかし、IC 装置に注入する試料量が少なくても十分な定量ができる測定感度を有し、高い選択性を持つ検出法であれば、高濃度塩類の影響を受けないことが予想される。そこで、IC 装置に PR-CL 検出法を組み合わせた海水中の硝酸・亜硝酸イオン測定法の確立を進めた。

諸条件の検討の結果、僅か 1 μL の試料注入量であっても硝酸・亜硝酸イオンの定量下限が 0.08 μM 、0.03 μM の高感度測定が確立できた。代表的なクロマトグラムを図 2 に示す。開発法を用いて、鹿児島湾奥若尊カルデラ内の硝酸・亜硝酸イオンの鉛直分布の季節変動を調査した。また測定結果のオートアナライザー法との比較を図 3 に示す。以上の結果から、開発法が十分に利用可能であることが確認できた。オートアナライザー法は、試料中の硝酸イオンを亜硝酸イオンに還元し、硝酸イオンと亜硝酸イオンの含量を測定後、亜硝酸のみを測定することにより、その差分から硝酸イオンを定量する必要がある。よって 1 度の測定で両成分を定量できる本法は、海水中の硝酸・亜硝酸イオンの濃度変動をとらえるために有用な方法となることが期待される。

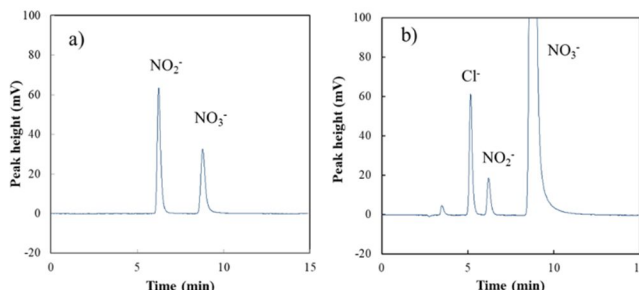


図 2 (a) 硝酸・亜硝酸イオン標準溶液のクロマトグラム (1 μM , 1 μL 注入)
(b) 海水認証標準物質 KANSO CRM Lot CP

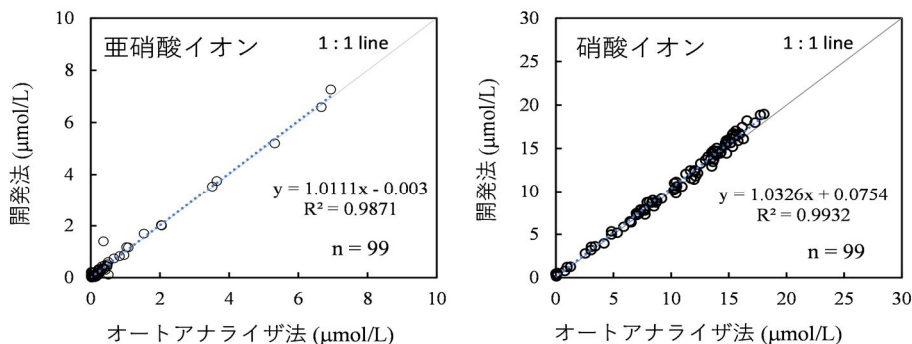


図 3 オートアナライザ法と開発法での海水試料中の亜硝酸・硝酸イオンの測定結果の比較 (n = 99)

(2)有機窒素化合物の測定

図 1(b)の装置を用い、尿素、硝酸エステル、アミン類を試料として 222 nm の紫外線照射により ONOO⁻への変換を確認した。特に尿素を代表試料として詳細な確認を行った。図 1(a)の装置で尿素的測定を進めたところ、 μM レベルの測定感度であった。そこで尿素的紫外線分解について確認を進めた。通常の高圧水銀灯 (254 nm) では、尿素的分解は殆ど確認出来なかったが、波長 185 nm の出力がある高圧水銀灯を用い 8 分間紫外線照射をした際、30%程度の尿素的分解を確認した。また 10 μM 尿素に同条件で紫外線を照射した結果、5 μM の硝酸の生成を確認した。尿素が完全に硝酸に酸化されたと仮定すると 20 μM の硝酸が生成することになるため、この結果からも尿素的の 25%が硝酸イオンに分解したと言える。これらの結果から、紫外線照射による有機窒素化合物の硝酸イオンへの分解と検出が可能であることが確認された。しかしながら、非常に長い紫外線照射時間が必要となっており、実用的に測定法として利用できる状況ではない。今後、効率の良い分解のため、172 nm エキシマ ランプの利用や、石英を用いた紫外線照射装置での検証を行う予定である。

(3)水処理プラントにおける硝酸メチルの挙動

高度水処理プラントにおける処理水中に有機窒素化合物のひとつである硝酸メチルが存在していることが確認されたため、その HPLC-AEM-PR-CL 法による簡易な監視法を確立し、挙動解明を進めることを目的に研究を進めた。

図 1(b)の装置を利用し、222 nm のエキシマランプ (20 W) による硝酸メチルの ONOO⁻への変換を確認したところ、pH 10 の塩基性条件下、7.5 秒の照射で 6%の変換が確認された。そこで図 1(a)の装置を用い、各条件の最適化をすすめたところ定量下限 0.9 nM (200 μL 注入) で硝酸メチルの測定が可能であった。図 4(a)に標準溶液のクロマトグラムを示す。

高度水処理プラントにおける各処理過程の水について硝酸メチル濃度の測定を行ったところ、RO処理水では1.2~2.0 nM (n=9)であったのに対し、AOP処理水では20.9~33.8 nMと明らかな濃度上昇が確認された(図4b)。この結果は、AOP処理により硝酸メチルが生成していることを示唆する。実際にRO処理水に254 nmの紫外線を照射したところ硝酸メチルのピークが大きくなることが確認された。微量の硝酸メチルの生体影響

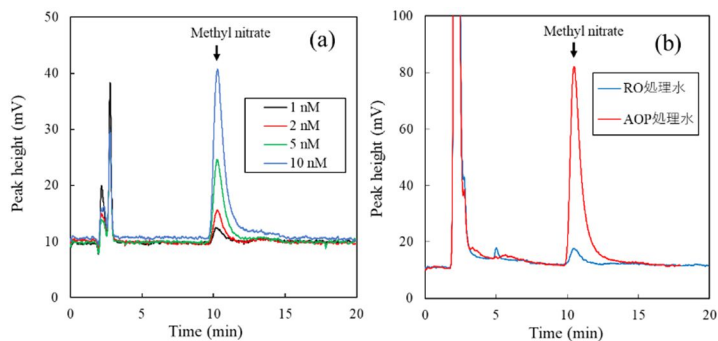


図4 (a)硝酸メチル標準溶液のクロマトグラム
(b) RO処理水とAOP処理水のクロマトグラム

は不明であり、今後、高度水処理プラントでのその挙動と生体影響評価研究は必要となってくるであろう。現在、水溶液中の硝酸メチルの測定は、パージトラップGC-MS法が利用されており、液相から直接 nM レンジで測定可能な方法は見当たらない。よって試料水を注入するだけで測定可能な本方法は、水処理過程における硝酸メチルの監視法として有用な測定法となる。

【謝辞】

本研究を遂行するにあたり、鹿児島湾における海水試料採取にご協力頂いた鹿児島大学水産学部附属練習船 南星丸の船長及び乗組員の皆様、試料水を提供していただいた米国カリフォルニア州 Orange County Water District の Megan H. Plumlee 博士、硝酸メチルの標準液を提供していただいたカリフォルニア州立大学の Stephen P. Mezyk 教授に深く御礼申し上げます。また測定法開発に対し、陰イオン交換モジュールなどを貸与していただいた日理工業株式会社様、エキシマランプを貸与頂いたセンエンジニアリング株式会社様にも感謝致します。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kodamatani Hitoshi, Kubo Shotaro, Takeuchi Akinori, Kanzaki Ryo, Tomiyasu Takashi	4. 巻 57
2. 論文標題 Sensitive Detection of Nitrite and Nitrate in Seawater by 222 nm UV-Irradiated Photochemical Conversion to Peroxynitrite and Ion Chromatography-Luminol Chemiluminescence System	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 5924 ~ 5933
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.est.3c00273	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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 杉原健太、児玉谷仁、神崎亮、富安卓滋
2. 発表標題 硝酸メチル測定法開発
3. 学会等名 日本分析化学会 第70年会
4. 発表年 2021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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	Orange County Water District	California State University, Long Beach	California State University, Dominguez