

論文の内容の要旨

論文題目 循環的な水利用における溶存有機物の起源と消長の
ノンターゲットスクリーニング分析による評価

氏 名 石井 淑大

河川水は多くの国において最も重要な水道水源となっており、日本では 70 % 以上の水道水がダム貯留水も含めた河川水を水源としている。河川水中には多種多様な溶存有機物 (Dissolved Organic Matter; DOM) が存在しており、自然由来の有機物と、下水処理水や生活雑排水等に含まれる人為的な有機物とで構成されている。人為的な有機物の中には、医薬品や農薬など、人体や生態系に対して毒性を持つものも含まれる。日本の水道水の安全性は、51 項目の水道水質基準をはじめ、水質管理目標設定項目や要検討項目により管理されているが、河川水中に多様な DOM が存在していることを踏まえると、特定の物質の監視だけでは不十分な場合がある。例えば、2012 年に発生した利根川水系ホルムアルデヒド水質事故では、当時監視対象ではなかったヘキサメチレンテトラミンが原因物質であった。規制対象として指定されている物質だけでなく、より網羅的に河川水や浄水処理の工程水中の DOM を分析し管理する必要性が出てきている。

河川水中の DOM は多種多様な化合物で構成されているために、個々の物質を対象とした分析はコストがかかり困難であった。しかし近年では、高分解能質量分析計 (High-Resolution Mass Spectrometry; HRMS) を用いた分析手法が水環境分野に応用されたことで、水中の DOM を分子レベルで一斉に分析することが可能となった。これを活用し、特定の対象物質を定めずに DOM を網羅的に分析する、ノンターゲットスクリーニング (Non-Targeted

Screening; NTS) 分析の可能性が広がっている。NTS 分析により河川水や浄水中の DOM 組成を把握することで、規制のない DOM も含めて網羅的に監視することができ、今後注視すべき対象を絞り込むことも可能となる。より高度な水道水質管理のために、HRMS を用いた NTS 分析手法の確立と、それによる新たな DOM 監視の体制が求められている。

本研究では、HRMS を用いて河川水や浄水場工程水中の DOM を NTS 分析することにより、河川水中に存在する未規制の汚染物質をスクリーニングし、それらの浄水場における消長を評価した。さらに、水中に存在する DOM のデータベースを蓄積するとともに、NTS 分析を用いた DOM 監視の方法を提案することで、より高度な水道水の安全管理に資する情報を提供することを目的とした。

本論文は全 8 章で構成されている。第 1 章では序論として、本研究の背景と目的を記した。第 2 章では、本研究に関連する先行研究の知見をまとめた。第 3 章では、本研究の手法をまとめた。第 4 章から第 7 章では、分析の結果と考察をまとめた。最後に、第 8 章では結論として本研究の成果と今後の展望について記した。

第 4 章では、埼玉県を流れる荒川を対象とし、その上流から下流までの全 6 地点における河川水中の DOM を、HRMS の一つである Orbitrap 型質量分析計 (Orbitrap MS) で NTS 分析することにより、人為由来の DOM の河川流下過程における挙動を評価した。また、河川水中の DOM をその検出頻度によりスクリーニングし、規制対象となっていない DOM の中で今後注視すべきものを選定し、それらの構造や特性を MS/MS 分析により推測した。

分析の結果、荒川河川水からは合計で 9 千種類以上の DOM コンポーネント (同位体イオンや異なるアダクトによるイオン由来のピークをまとめたもの) が検出された。DOM の特徴を推定された分子式により評価した。荒川の上流地点と下流地点から検出される DOM コンポーネントを比較することにより、河川の流下過程で流入する汚染 DOM の中には、分子式中の炭素-水素比 (H/C) が高く炭素-酸素比 (O/C) が低いコンポーネントが含まれていることが分かった。人為的な汚染が極めて少ない、荒川の最上流地点から検出される DOM コンポーネントを自然由来、それ以外の DOM コンポーネントを人為由来と定義すると、人為由来の DOM は流下過程で種類数が増加したが、自然由来の DOM はほとんど変化しなかった。人為由来の DOM は地点間で異なったものが検出され、さらに採水日が異なるとその組成は大きく異なることが明らかとなった。人為由来の DOM コンポーネントを検出回数により順位付けし、高検出頻度のものを対象に MS/MS 分析による構造推定を行ったところ、3 種類については確度高く構造推定を行うことができた。これら 3 種類は、現時点では環境基準や水道水質基準等の規制が定められていない化学物質であるが、それらの化学的特徴と荒川から頻繁に検出されているということを考慮すると、今後注視すべき DOM であると言える。

第 5 章では、荒川の支流の一つである入間川の 4 地点と、入間川へ排出される下水処理水、さらに下水処理水の流入後に入間川から取水する K 浄水場の工程水を Orbitrap MS により NTS 分析し、それぞれの DOM 組成を明らかにして比較した。下水処理水に含まれる DOM

の河川水への影響や浄水処理における消長を評価し、下水処理水由来の DOM の河川への流入から浄水処理後までの追跡を行った。

分析の結果、入間川河川水中の DOM コンポーネント数は河川の流下に従い上昇傾向にあり、特に下水処理水の流入後に大きく上昇することが明らかになった。下水処理水流入後の地点における溶存有機炭素の負荷量は約 6 割が下水処理水由来であると計算され、検出された DOM コンポーネントの 2~5 割が下水処理水由来と分類された。K 浄水場の原水からは、河川水と同様に下水処理水由来の DOM コンポーネントが検出された。K 浄水場における浄水処理により、6 回の採水中 5 回で DOC 濃度と検出コンポーネント数が減少した。浄水場原水中の自然由来の DOM コンポーネントは平均で約 2 割減少したのに対し、下水処理水由来の DOM コンポーネントは 3~5 割減少していた。浄水中に残存する DOM コンポーネントは、約半数が自然由来、約 4 割が下水処理水由来、約 1 割が浄水場で新たに生成される DOM コンポーネントであった。下水処理水由来の DOM コンポーネントは採水回ごとの変動が自然由来と比較して大きく、約半数が各採水回における固有のものであった。浄水中に存在する下水処理水由来の DOM コンポーネントの中で、複数回の採水で共通して検出されたものを重要な DOM であると指定し、それらの内 3 種類の構造推定を行うことができた。

第 6 章では、浄水場の原水に含まれる DOM が浄水処理によりどう変化するかを、荒川より取水する 6 ヶ所の浄水場を対象として分析した。原水中の DOM を自然由来と人為由来とに分類し、さらにそれらを浄水処理で除去可能かどうかで分類することで、浄水処理において重要な DOM コンポーネントのスクリーニングを行った。また、高度浄水処理の影響や、浄水場で生成されるコンポーネントについても評価した。

浄水場原水の分析結果は、第 4 章の荒川の分析結果と類似しており、荒川の下流で取水する浄水場の試料ほど検出される DOM コンポーネント数が大きくなる傾向があった。浄水の分析結果も原水の結果と似た傾向を示していた。原水中と浄水中の DOM 組成を比較することにより、浄水処理により除去される DOM コンポーネントや、除去されずに浄水まで残存する DOM コンポーネント、浄水処理により新たに生成される DOM コンポーネントに分類した。浄水処理により除去されやすい DOM コンポーネントは、O/C の値が小さく、酸化度が小さいものが多いことが示唆された。人為由来の DOM コンポーネントは浄水処理により約 50 % 除去されていたのに対し、自然由来の DOM コンポーネントの除去率は 20 % 程度であった。高度除水処理を導入している浄水場では、特に O/C の値が小さい DOM コンポーネントが多く除去されていた。浄水処理により新たに生成される DOM コンポーネントの中には、塩素原子や臭素原子を含むものも検出されたが、複数の採水で共通して検出されるものは約半数で、残りは各浄水場固有のものであった。

第 7 章では、第 4 章から第 6 章までで検出された DOM コンポーネントをまとめ直し、データベースとして整理した。第 4 章と第 5 章との比較では、荒川と入間川とで検出される自然由来の DOM コンポーネントが大きく異なることが示され、流域の土壌や植生、上流の

ダムの有無等が影響を与えていることが推測された。また、人為由来と下水処理水由来の DOM コンポーネントの比較では、荒川で検出された人為由来の DOM コンポーネントの約 2 割は入間川において下水処理水由来と分類されていることが分かった。第 4 章と第 6 章の比較では、荒川の河川水と浄水場の原水とを比較し、両者から共通して検出される DOM コンポーネントが多く存在していることが分かった。

本研究では、第 4 章から第 6 章までの合計で 2 万種類以上の DOM コンポーネントが検出された。これらを、荒川及びその支流から検出され得る DOM コンポーネントとして、データベースとなるように整理し、インターネット上に公開した。データベースには、各コンポーネントの精密分子量、推定された分子式、検出強度、検出頻度、推定された起源、浄水処理における除去率などが記載されており、DOM 管理を行う技術者や研究者が閲覧し利用できるようにした。このデータベースは、平常時に検出される DOM の一覧として異常発生時に原因物質を特定する際に活用されたり、新たな規制物質の過去の検出状況を確認する際に用いられったりすることが期待される。

以上の結果から、河川水から検出される DOM の起源を推定することができ、浄水処理における消長を評価することができた。河川流域における循環的な水利用において、より網羅的に DOM を管理するために、NTS 分析の活用が有効であることが示唆された。