

親水性相互作用液体クロマトグラフィー を用いた環境水中の 超親水性溶存有機物の特性解析

藤川由季¹, 多田悠人¹, 越後信哉^{1*}, 小坂浩司², 伊藤禎彦¹
¹京都大学大学院工学研究科, ²国立保健医療科学院

研究背景 | 浄水処理で生成する消毒副生成物

●日本の浄水処理 | 塩素消毒が基本

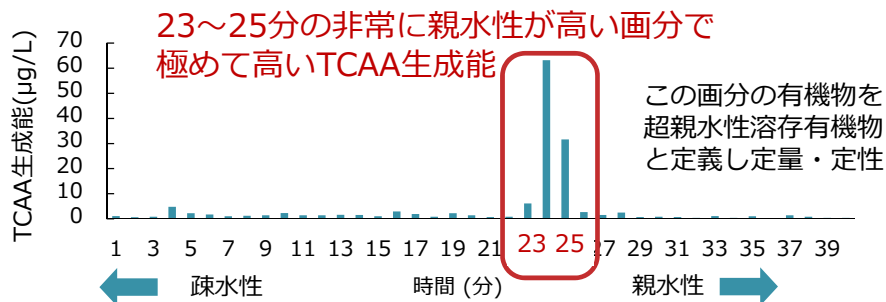


●ハロ酢酸(HAAs)

- ・ハロ酢酸はトリハロメタンに次いで、検出頻度・濃度が高いが、生成機構・前駆体物質についての情報が不足
- ・平成27年の水道水質基準値の引き下げによる管理の重要性

研究背景 | 環境水のHAAs生成能評価

- **評価手法 | 液体クロマトグラフィー(HPLC)**
 - ・ 親水性相互作用液体クロマトグラフィー (HILIC) による分離
 - ・ 疎水性物質は保持されず親水性物質に対して良好な保持
- **トリクロロ酢酸(TCAA)の生成能**



研究目的

環境水中の非常に親水性が高い溶存有機物 (超親水性溶存有機物) の特性解析

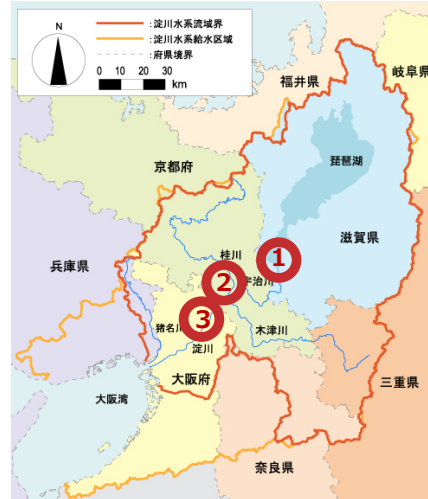
本研究は定量および定性分析から成る

- **定量**
 - ・ 超親水性溶存有機物の炭素量測定
 - ・ 親水性溶存有機物の炭素量との比較
- **定性**
 - ・ 個別物質のHILICカラムに対する保持時間との比較
 - ・ 固相抽出およびUV、Orbitrap-LC/MS、TOCを用いた官能基推定

対象試料

●琵琶湖・淀川流域

1. 琵琶湖南湖水
→自然由来
2. 桂川水
下水処理水放流口直下
→人為由来（処理場系）
3. 淀川水
→人為由来（生活系）

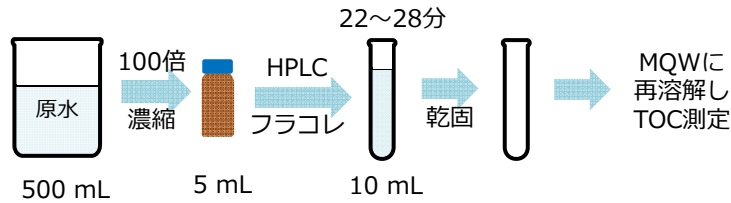


出典) (公財)琵琶湖・淀川水質保全機構 HP

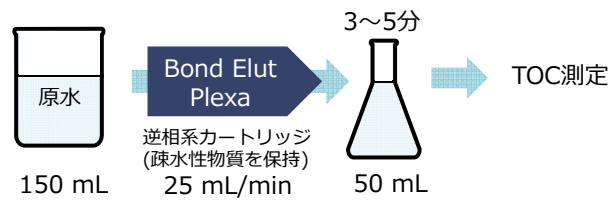
超親水性溶存有機物 の定量

実験方法 | HPLC分画による超親水性, 親水性 DOMsの炭素量の測定

● 超親水性DOMsの定量

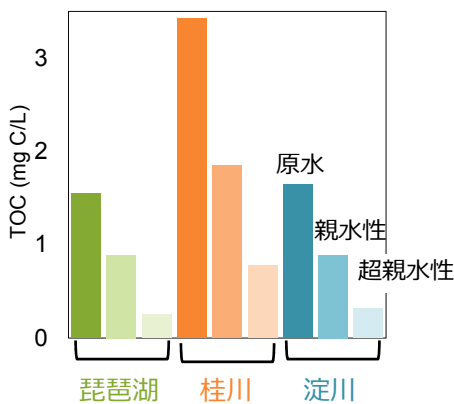


● 親水性DOMsの定量 (既存の方法)

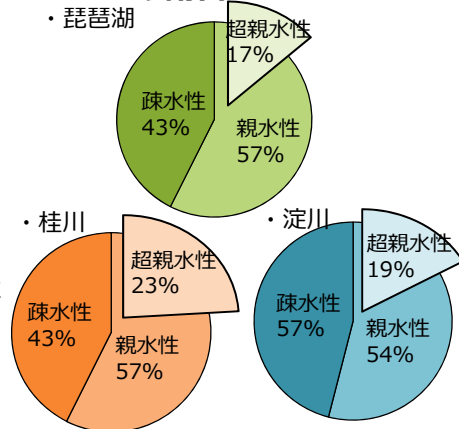


結果と考察

● 超親水性, 親水性DOMsの量



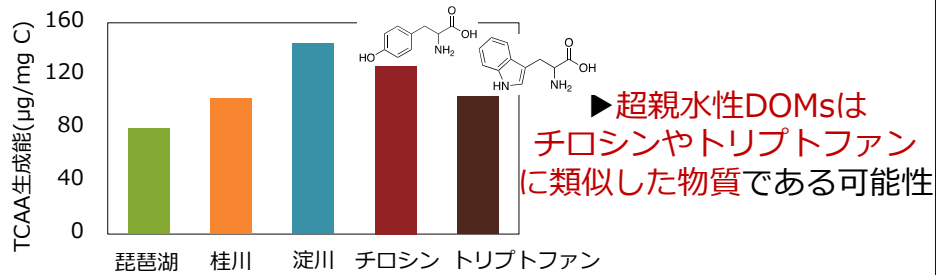
● 超親水性, 親水性, 疎水性DOMsの割合



結果と考察

● 超親水性DOMsのTCAA生成能

先行研究¹⁾での環境水中の超親水性DOMsのTCAA生成能
($\mu\text{g/L}$)からTCAA生成能($\mu\text{g/mg C}$)を算出
→個別物質のTCAA生成能²⁾、定性分析の結果と比較



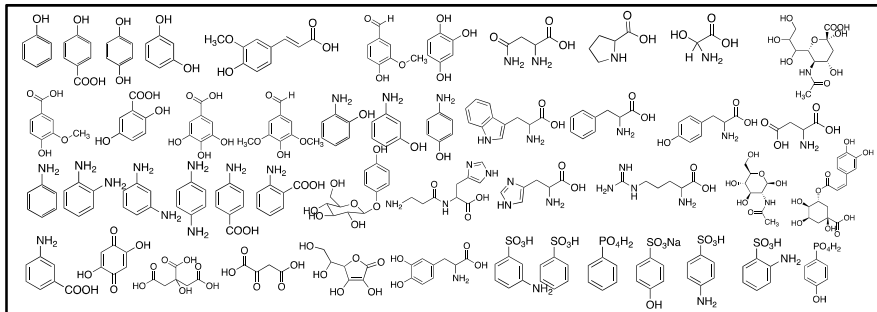
- 1) 奥田恵理香：浄水処理過程におけるハロ酢酸の主要生成機構とその前駆体の推定, 2019
- 2) 越後信哉他：溶存有機物を構成する化学構造からのハロ酢酸生成特性, 2007

超親水性溶存有機物 の定性

実験方法 | 個別物質のHILIC保持時間との比較

●対象物質

- ・ TCAA生成能が高いとされる
フェノール類、芳香族アミン類、アミノ酸類、糖類41種
- ・ 芳香族スルホ酸、芳香族リン酸7種
→各々10 mg C/LにしUVまたはOrbitrap-LC/MSで測定



実験方法 | 超親水性DOMsの官能基の推定

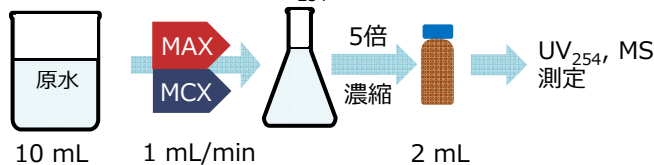
●酸性、強酸性、塩基性官能基の有無

ある官能基に対して選択性のある固相を用いた官能基の推定

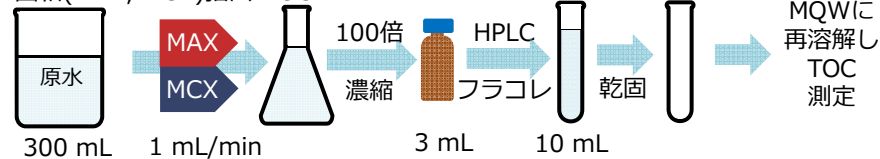
固相	保持する官能基
MAX	酸性官能基
MCX	塩基性官能基

●実験手順 *は2020/8/9採水試料にて実験

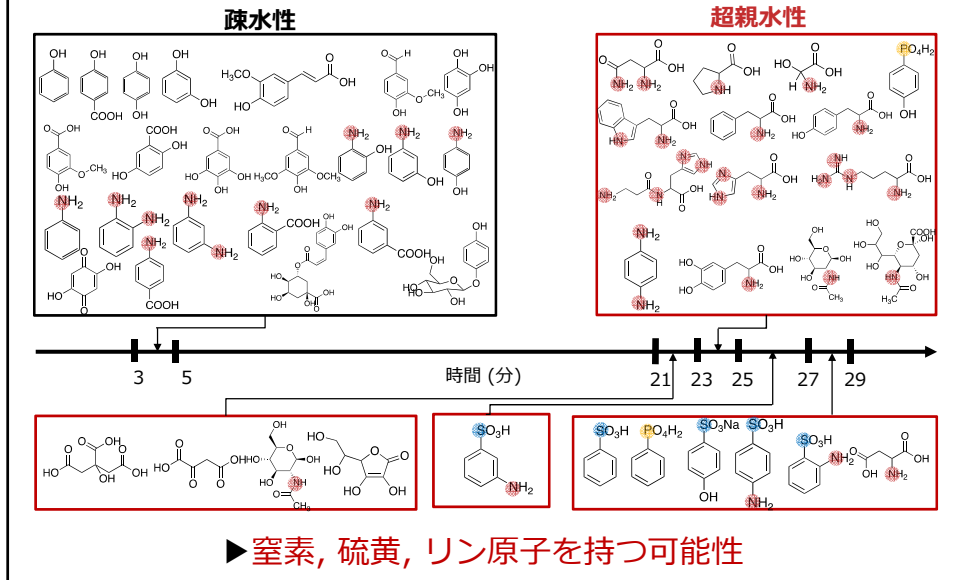
- ・ 固相(MAX, MCX)抽出-UV₂₅₄, Orbitrap-LC/MS



- ・ 固相(MAX, MCX)抽出-TOC*

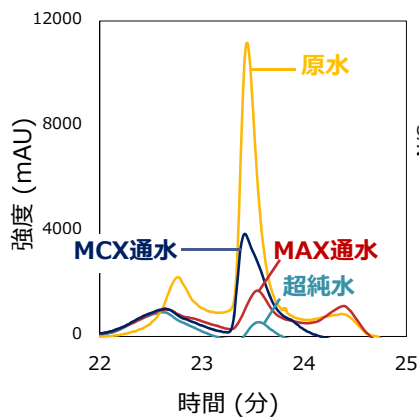


結果と考察 | 個別物質のHILIC保持時間との比較

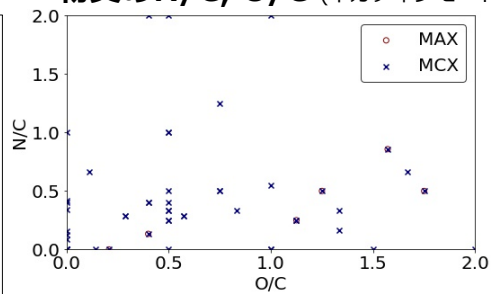


結果と考察 | 琵琶湖 固相抽出-UV₂₅₄, Orbitrap

● UV₂₅₄ クロマトグラム



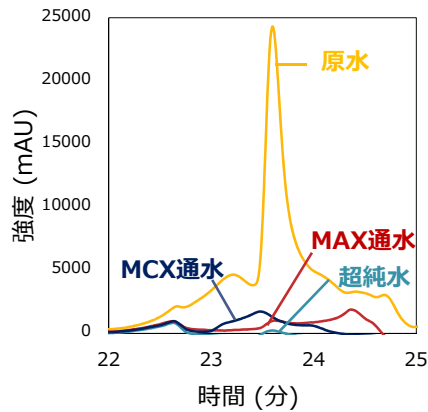
● 固相に吸着したと推定される物質のN/C, O/C (ネガティブモード)



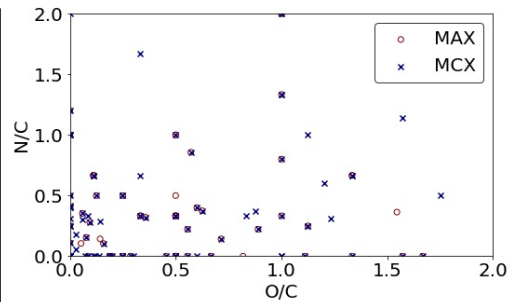
▶ 酸性, 塩基性官能基を持つ
一部両性物質である可能性

結果と考察 | 桂川 固相抽出-UV₂₅₄, Orbitrap

● UV₂₅₄クロマトグラム



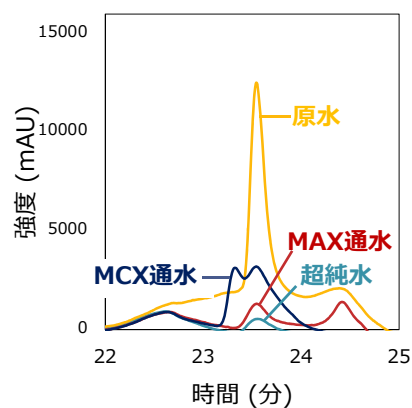
● 固相に吸着したと推定される物質のN/C, O/C (ネガティブモード)



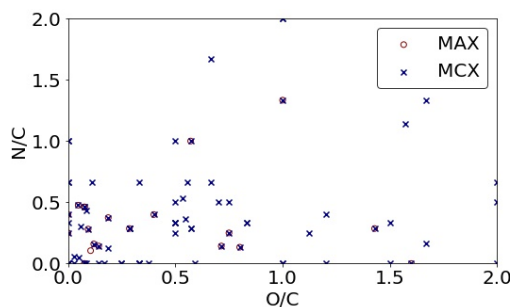
▶ 酸性, 塩基性官能基を持つ
両性物質である可能性高い

結果と考察 | 淀川 固相抽出-UV₂₅₄, Orbitrap

● UV₂₅₄クロマトグラム



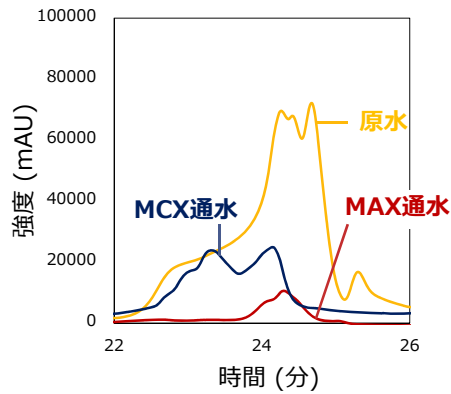
● 固相に吸着したと推定される物質のN/C, O/C (ネガティブモード)



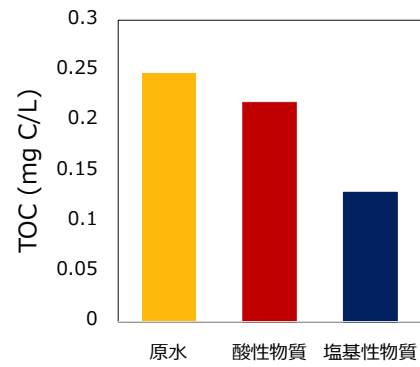
▶ 酸性, 塩基性官能基を持つ
一部両性物質である可能性

結果と考察 | 琵琶湖 固相抽出-TOC

● UV₂₅₄クロマトグラム



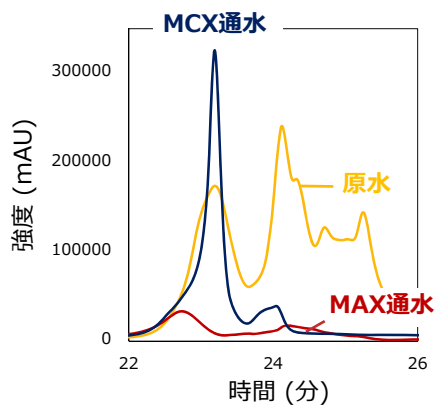
● TOC



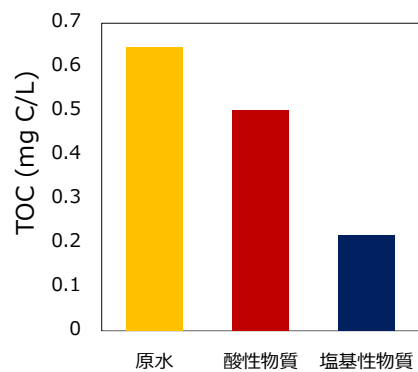
▶ 酸性物質 : 88%, 塩基性物質 : 52%

結果と考察 | 桂川 固相抽出-TOC

● UV₂₅₄クロマトグラム



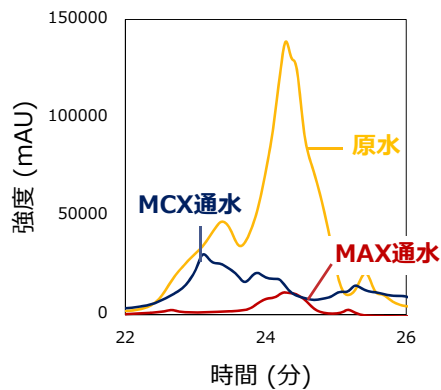
● TOC



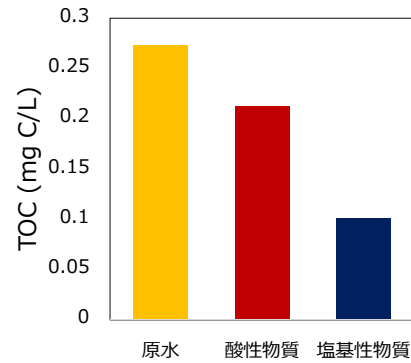
▶ 酸性物質 : 78%, 塩基性物質 : 34%

結果と考察 | 淀川 固相抽出-TOC

● UV₂₅₄クロマトグラム



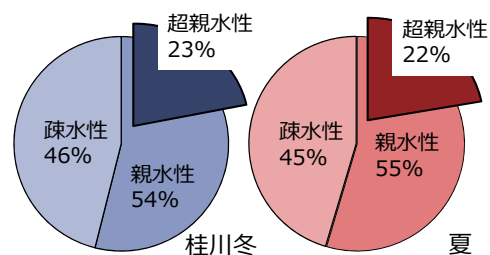
● TOC



▶ 酸性物質 : 78 %, 塩基性物質 : 37 %

本研究のまとめ

- 超親水性DOMsの量
全DOMs中約20%程度
季節変動なし



● 超親水性DOMsの特性

- ① 40種類の化合物のHILIC分離特性
→ 窒素や硫黄, リン原子を持つ化合物が超親水性を示した
- ② 樹脂吸着 | 酸性, 塩基性官能基
→ 両性物質である可能性, 特に酸性物質多い

▶ 窒素や硫黄, リンを持つ物質、アミノ酸や糖類