

## 〈特集〉

# 流域レベルでの溶存有機物 (DOM) 管理に向けた新たな展開

春日 郁朗<sup>1)</sup>, 栗栖 太<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻  
(〒 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 E-mail: kasuga@env.t.u-tokyo.ac.jp)

<sup>2)</sup> 東京大学大学院工学系研究科水環境制御研究センター  
(〒 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1 E-mail: kurisu@env.t.u-tokyo.ac.jp)

### 概要

江戸川におけるヘキサメチレンテトラミンの流出事故が示すように、規制外の未知物質への対応能力の強化が求められている。溶存有機物は様々な水質障害を引き起こすにもかかわらず、従来の分析方法ではその複雑な組成を明らかにすることは困難であった。近年、溶存有機物の組成を分子レベルで解析する技術として、フーリエ変換質量分析が注目されている。高精度・高分解能なフーリエ変換質量分析を活用して溶存有機物の組成を可視化することで、水質異常を迅速に検知し、未知リスクを特定するという新たな水質管理への展開が期待される。

キーワード：溶存有機物、フーリエ変換質量分析、水質事故、水質管理、未知リスク

原稿受付 2016.4.28

EICA: 21(1) 2-6

## 1. 流域水循環と溶存有機物 (DOM)

平成 26 年に水循環基本法が成立し、流域レベルでの健全な水循環を目指す方向性が示された。健全な水循環というのは、第一義的には水そのものの循環であるが、上水道、下水道を介して水が循環利用される都市圏では、DOM をはじめとした様々な物質についても、流域水循環の中で管理するという観点がますます共有されていくと考えられる。

DOM は、0.45  $\mu\text{m}$  や 0.7  $\mu\text{m}$  未満のサイズ画分として操作定義された有機物の総称であり、その実体は多くの未知成分から構成される複雑な混合物である。水利用においては、着色、異臭味、消毒副生成物の生成、膜ファウリング、給配水系における細菌再増殖など、様々なレベルの障害を及ぼすことが知られている。しかし、DOM の中のどの分子群が特定の水質障害と関連しているのかという点については、依然として不明な点が多い。

Unknown な DOM が重大な障害を引き起こしうる事例として、平成 24 年に江戸川で発生した水質事故が挙げられる。この事故では、江戸川流域の浄水から通常よりも高い濃度のホルムアルデヒドが検出され、結果的に千葉県内 5 市の給水区域の 87 万人に断水などの被害が生じた。原水からはホルムアルデヒドが検出されなかったことから、何らかのホルムアルデヒド前駆物質が原因であることが推定されたが、その正体は当初は不明であった。平成 15 年にも同様の事故があったために、原因物質としてヘキサメチレンテトラ

ミンが疑われ、異常検知後 8 日後になって確定結果の公表に至った (ヘキサメチレンテトラミンは、平成 24 年に水濁法の指定物質に追加された)。この事故では、過去の事故例があったこと、水質監視において流域の事業体間の連携体制が構築されていたことから、幸いにも原因物質を見逃すことなく、その特定に至ることができたといえる。しかし、仮に事前の参考情報が一切なく、水質試験日の間隙を突いて事故が発生した場合は、基準項目外の原因物質に短時間で到達することは困難であるという事実を改めて認識する必要がある。

ヘキサメチレンテトラミンのような事故に対処するためには、想定される危害因子に関する情報を平時から収集することがまずは重要である。平成 27 年に厚生労働省は、ホルムアルデヒドやクロロホルムなどの前駆物質をスクリーニングし、通常の浄水処理では処理が困難な物質としてヘキサメチレンテトラミンを含む 14 物質を「浄水処理対応困難物質」として新たに指定した。一方、ボトムアップ的に既知のリスク因子の情報を収集することだけでは、「未知リスク」に対する十分な備えとはいえない。水質異常を迅速に検出し、Unknown なリスク因子を特定する方法を水質管理に実装することが、流域レベルでの DOM 管理に求められる課題であろう。

## 2. 従来の DOM の評価方法とその活用例

複雑な混合物である DOM を理解するために、従来、

様々な特性から DOM の輪郭が探られてきた。しかし、バルクの平均的な特性の解釈には不明瞭な点も多い。ここでは、紙面の関係上、代表的な DOM の評価方法のみを取り上げ、最近の水利用における活用事例について概説する。詳細は各論文などを参照されたい<sup>1,2)</sup>。

## 2.1 量

流域水循環に付随する DOM の物質収支の整合性や測定精度などを考えれば、TOC で DOM の量を把握することが最も合理的であることは言を俟たない。しかし、TOC は水道水質基準でのみ採用されており、環境基準及び排水基準では依然として BOD あるいは COD が有機物の量的な指標とされているのが現状である。

## 2.2 分 画

代表的な方法として、分子量と親水性・疎水性に着目した分画が挙げられる。分子量については、RO 膜や UF 膜による分画の他に、サイズ排除クロマトグラフィーを用いた分子量分布の解析がある。これまでは紫外吸光度による検出が多かったが、近年は炭素全量を検出するために、TOC 検出器を接続した LC-OCD (Liquid Chromatography-Organic Carbon Detector) が実用化され、粒状活性炭における DOM の各成分の吸着と破過の過程の評価などに活用されている<sup>3)</sup>。分画成分の解釈やサイズ標準物質の選定などに課題はあるものの、DOM 全量の分子量分布を簡易に評価できる方法として有用である。

親水性、疎水性に基づいた DOM の樹脂分画は、フミン物質の研究とも関連して発達してきた。疎水性酸 (フミン物質)、親水性酸、塩基物質、疎水性中性物質、親水性中性物質などに分画することが一般的であるが<sup>4)</sup>、樹脂の洗浄など前処理は極めて煩雑である。従来、トリハロメタン前駆物質としては、フミン物質が想定されてきたが、湖沼 DOM の研究では、親水性画分の方がフミン物質よりもトリハロメタン生成能が高いという知見も報告されている<sup>5)</sup>。また、親水性 DOM が、MF に不可逆的な膜ファウリングを引き起こすことも示されている<sup>6)</sup>。

## 2.3 光学的特性

芳香環構造を有する有機物などは、紫外線を吸収する特性を示す場合が多く、260 nm や 254 nm における紫外吸光度は、COD やトリハロメタン生成能との相関性が一般に高いとされている。しかし、炭素あたりの紫外吸光度 (Specific UV absorbance : SUVA) が同程度であっても、トリハロメタン生成能が異なる例もあり<sup>7)</sup>、紫外吸光度を示す成分のみですべての DOM を理解できるわけではない。また、DOM の赤外吸収特

性に着目すると、波数 4000~400  $\text{cm}^{-1}$  に現れる特性吸収帯をフーリエ変換赤外分光法で分析することで、特定の官能基や結合の種類を識別することができる。

一方、DOM の蛍光特性に着目した分析としては、三次元励起蛍光スペクトル法 (Excitation-Emission Matrix Spectroscopy : EEMS) がある。励起光と蛍光との組み合わせに基づき、フミン様物質、タンパク様 (チロシン、トリプトファン) 物質などと関連付けられた特定の蛍光発色団 (chromophoric component) を検出することが可能である。基本的にろ過のみで迅速に測定でき、他の方法よりも得られる情報量が多いことから、近年、浄水場をはじめとしてその活用が進んでいる。また、励起光と蛍光のマトリクスデータを PARAFAC (Parallel Factor Analysis) によって解析することで、成分分離を行うことも解析方法の定型として確立されている。例えば、オーストラリアの浄水場において、各浄水工程水を EEMS で分析した結果、PARAFAC 解析により 4 つの蛍光成分が抽出され、それらの情報が DOC の除去率と良好な相関があることが報告されている<sup>8)</sup>。PARAFAC で抽出された蛍光成分の解釈については、依然として不明な点はあるものの、こうして抽出された特定の成分の指標性を確認することができれば、リアルタイムでの水質監視法として有望であろう。

## 2.4 水質障害と関連した特定の成分

DOM のうち、水質障害と関連した特定の画分を評価する方法として、トリハロメタン生成能 (前述) や同化性有機炭素 (Assimilable Organic Carbon : AOC) がある。同化性有機炭素は、生分解性有機物のうち、*Pseudomonas fluorescens* P17 株と *Spirillum* sp. NOX 株が利用可能な成分として定義され、それらの水中での最大増殖量を酢酸利用量に換算して示すことが一般的である<sup>9)</sup>。AOC は、給配水系において細菌が再増殖する際の基質の一部を反映することから、生物学的に安定な水質の制御において重要な指標となる。原理的には生分解実験前後の TOC を測定することで生分解性有機物の総量を評価できる。しかし、水道水のように生分解性有機物濃度がそもそも低い時には、機器分析よりも細菌の増殖に基づいた評価方法の方が高感度である。P17 株は多様な有機物を利用する一方、NOX 株はシュウ酸などの限られた有機物しか利用できないことに着目し、生分解性有機物の組成を考察することも可能である。オゾン-生物活性炭処理を導入した高度浄水処理の場合、オゾン処理によってシュウ酸などが副次的に生成することで AOC-NOX が増加するが、後段の生物活性炭において活性炭に付着する微生物が AOC 成分を除去することが知られている<sup>10)</sup>。

### 3. フーリエ変換質量分析による DOM 解析

#### 3.1 フーリエ変換質量分析計の原理と特徴

2. では従来の DOM の評価方法を概説したが、いずれも DOM をバルクとして捉えるという域から出るものではない。DOM 解析の究極は、複雑な DOM を構成する個々の成分を分子レベルで明らかにすることである。ここでは、そのような分析法として、フーリエ変換質量分析 (Fourier Transform Mass Spectrometry: FTMS) を紹介する。FTMS は、いわゆる精密質量分析の一種である。磁場または電場中における分子イオンの周回運動に特有の周波数をフーリエ変換することで、分子イオンの質量と電荷数の比である  $m/z$  を高精度に求めるという原理に基づいている。精密質量分析としては、飛行時間型 (Time of Flight: TOF) 質量分析も知られるが、一般に FTMS の質量精度、分解能の方が高い。

FTMS では、比較的ソフトなイオン化法であるエレクトロスプレーイオン化法 (Electrospray ionization: ESI) を用いることで、元の構造を保持した分子イオンの精密質量 (小数点4桁, 5桁) を高精度に測定できる。 $^{12}\text{C}$  の精密質量は、12.00000 u であるが、 $^1\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$  の精密質量は、それぞれ 1.00783 u, 14.00307 u, 15.99491 u といったように小数点以下の端数がある。従って、ある分子イオンの精密質量が求めれば、その精密質量を構成するためにどのような元素をいくつ組み合わせればよいのかを理論計算し、質量情報のみから分子式の候補を絞ることができる (通常低分解能の質量分析では、 $m/z$  は整数として扱われるため、質量情報から分子式候補を絞ることは事実上不可能である)。更に、 $\text{MS}^n$  分析を組み合わせれば、構造解析も可能である。このように、既知情報ゼロの状態から未知分子の分子式や構造を探ることができることから、FTMS は Unknown screening や Non-targeted analysis といった分析を得意とすると言えよう。高分解能・高精度な FTMS を DOM 分析に応用すれば、複雑な DOM 成分を質量のみで個々に分離し、それらの精密質量分析から組成評価を行うことが可能になる。

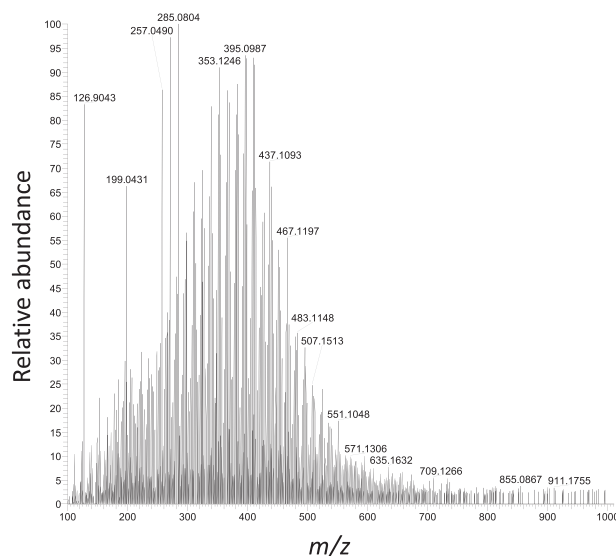
FTMS による DOM 解析は、海洋などの天然試料を対象とした研究が先行してきたが、近年では浄水処理<sup>11)</sup>、下水処理<sup>12)</sup>における DOM の組成評価など水処理分野へも広く応用されてきている。また、未知消毒副生成物<sup>13)</sup>や農薬変化体<sup>14)</sup>などに焦点を絞った解析も進められている。DOM の分析にあたっては、イオン化や定量性などに課題はあるが、次世代の分析技術として注目されている。

#### 3.2 FTMS による荒川河川水 DOM の分析事例

筆者らは、科学技術振興機構・戦略的創造研究推進

事業において、「気候変動に適応した調和型都市圏水利用システムの開発」(研究代表: 東京大学 古米弘明教授, 平成 21 年度~27 年度, <http://www.recwet.t.u-tokyo.ac.jp/crest2009/index.html>) に参画した。本研究では、荒川流域を中心に、様々な都市水資源 (河川水, 雨水, 地下水, 水道水, 下水再生水など) の DOM の組成特性を、ベンチトップの電場型 FTMS である Orbitrap 型質量分析計 Exactive (Thermo Fisher Scientific 社) で解析した<sup>15-18)</sup>。

ここでは、荒川の流下過程に伴って、河川水中の DOM 組成がどのように変化していくかを評価した例を紹介する<sup>18,19)</sup>。荒川河川水は、水道用水, 農業用水などに利用される一方、流下の過程で流域の下水処理水が還元されている。荒川中流部の河川水 DOM を固相抽出し、Orbitrap 型質量分析計で分析したマススペクトル (解析範囲  $100 < m/z < 1000$ ) を **Fig. 1** に示す。この複雑なマススペクトルを解析することで、294 の分子について分子式を推定することができた。これらの分子の O/C 及び H/C をプロットした結果 (van Krevelen diagram) を **Fig. 2** に示す。**Fig. 2** は、まさに DOM の中身を可視化した図と言える。この試料の場合、検出された分子イオンの多くは、C, H, O のみから構成されており、それらの元素組成比の特徴 (O/C, H/C) はリグニンと類似していることが示された。下流部で大量の下水処理水が河川に流入すると、硫黄を含有する分子の検出率が高くなり、DOM の組成が大きく変化することも確認された。また、分子レベルならではの解析として、下水処理水から検出された分子群から水道水由来の分子群を差し引くことで、純粋に人為活動由来と考えられる下水処理水のマーカーとして、41 分子をトップダウン的に抽出することにも成功した。重要な点は、これらの分子の抽出に



**Fig. 1** Mass spectrum of DOM in Ara River water

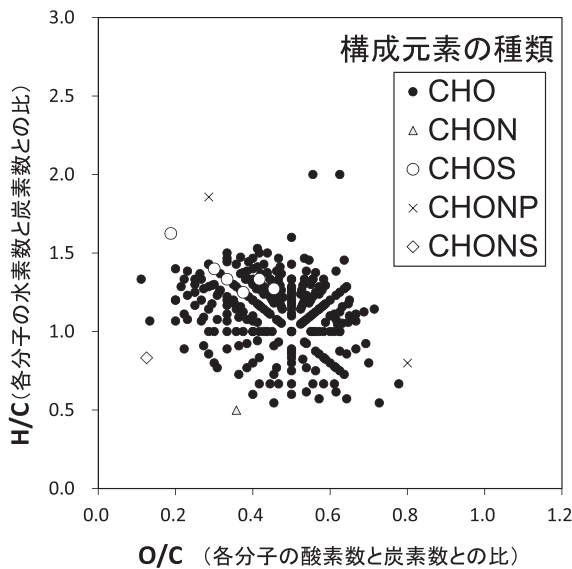


Fig. 2 van Krevelen diagram of putative molecular formulae in DOM collected from Ara River water

あたって、既知情報を一切使用していないということである。分子式から推定すると、これらの分子の半分は直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその代謝産物などであり、残り半分は未知化合物であった。これらの「分子」の検出状況を上流から精査すると、荒川が下水処理水の影響をどのように受けながら流下しているのかを分子レベルでトレースすることができ、流域レベルのDOMの動態の把握に役立つことが示された。

### 3.3 高度な水質管理に向けての展望

オランダのマース川を水源とする浄水場では、常時、LC-DAD (Diode Array Detector) を用いた原水水質の監視が行われている。2003年以降、未知物質のピークがLC-DADによって継続して検出されたため、リスク因子の特定が求められた。物質同定にはOrbitrap型質量分析計とNuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectrometryが用いられ、樹脂の硬化工程から生じる中間生成物などが特定された<sup>20)</sup>。水質の常時センシングとトップダウン的な未知リスクの特定技術を連携させた事例として、江戸川の事故との比較は有意義である。

FTMSによるDOM組成の可視化によって、平常時のDOM分子ライブラリーを構築しておけば、異常時の水質異常を迅速に検知し、その原因の特定を迅速に進めることが可能になると期待される。また、水処理においても、水質障害を引き起こす成分を分子レベルで特定することで、それらの発生源の特定や処理条件の最適化をより戦略的に進めることも可能になるはずである<sup>19)</sup>。次世代の水質管理を実現する分析技術として、FTMSの活用に着目した研究を今後も展開していきたい。

### 参考文献

- 1) A. Matilainen, E. T. Gjessing, T. Lahtinen, L. Hed, A. Bhatnagar and M. Sillanpää: An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment, *Chemosphere*, Vol. 83, pp. 1431-1442 (2011)
- 2) I. Michael-Kordatou, C. Michael, X. Duan, X. He, D. D. Dionysiou, M. A. Mills and D. Fatta-Kassinos: Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications, *Water Research*, Vol. 77, pp. 213-248 (2015)
- 3) S. Velten, D. R. U. Knappe, J. Traber, H. P. Kaiser, U. von Gunten, M. Boller and S. Meylan: Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers, *Water Research*, Vol. 45, pp. 3951-3959 (2011)
- 4) A. Imai, T. Fukushima, K. Matsushige and Y. H. Kim: Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources, *Water Research*, Vol. 35, pp. 4019-4028 (2001)
- 5) A. Imai, K. Matsushige and T. Nagai: Trihalomethane formation of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, *Water Research*, Vol. 37, pp. 4284-4294 (2003)
- 6) K. Kimura, H. Yamamura and Y. Watanabe: Irreversible fouling in MF/UF membranes caused by natural organic matters (NOMs) isolated from different origins, *Separation Science and Technology*, Vol. 41, pp. 1331-1344 (2006)
- 7) J. L. Weishaar, G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii and K. Mopper: Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon, *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, pp. 4702-4708 (2003)
- 8) Y. Shutova, A. Baker, J. Bridgeman and R. K. Henderson: Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: From PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths, *Water Research*, Vol. 54, pp. 159-169 (2014)
- 9) D. van der Kooij: Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth, *Journal American Water Works Association*, Vol. 84, pp. 57-65 (1992)
- 10) 中村仁美, 春日郁朗, 栗栖太, 古米弘明, 吉岡克英, 高橋和彦: 高度浄水処理工程水の微生物増殖ポテンシャルの特性評価, 平成27年度水道研究発表会講演集, pp. 634-635 (2015)
- 11) H. Zhang, Y. Zhang, Q. Shi, S. Ren, J. Yu, F. Ji, W. Luo and M. Yang: Characterization of low molecular weight dissolved organic natural organic matter along the treatment trait of a waterworks using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Water Research*, Vol. 46, pp. 5197-5204 (2012)
- 12) L. Y. Tseng, M. Gonsior, P. Schmitt-Kopplin, W. J. Cooper, P. Pitt and D. Rosso: Molecular characteristics and differences of effluent organic matter from parallel activated sludge and integrated fixed-film activated sludge (IFAS) processes, *Environmental Science & Technology*, Vol. 47, pp. 10277-10284 (2013)
- 13) E. E. Lavonen, M. Gonsior, L. J. Tranvik, P. Schmitt-Kopplin and S. J. Köhler: Selective chlorination of natural organic matter: Identification of previously unknown disinfection byproducts, *Environmental Science & Technology*, Vol. 47, pp. 2264-2271 (2013)

- 14) 有島由紀子, 橋本美美, 高梨啓和, 中島常憲, 大木 章, 上田岳彦, 門川淳一, 宮本信一, 石川英律: 未知環境変化体 (PTPWs) の構造推定方法の検討: ネオニコチノイド系農薬を例として, 第 49 回日本水環境学会講演集, p. 8 (2015)
- 15) M. Urai, I. Kasuga, F. Kurisu and H. Furumai: Molecular characterization of dissolved organic matter in various urban water resources using Orbitrap Fourier transform mass spectrometry, *Water Science & Technology: Water Supply*, Vol. 14, pp. 547-553 (2014)
- 16) P. Phungsai, F. Kurisu, I. Kasuga and H. Furumai: Characterization of low molecular weight dissolved organic matter (NOM) in drinking water treatment process using Orbitrap mass spectrometry, *Proceedings of the 6<sup>th</sup> IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter*, p. 21 (2015)
- 17) 栗栖 太, 金谷 築, 浦井 誠, 春日郁朗, 古米弘明: 微生物再増殖に利用される下水再生水中有機物の Orbitrap 型質量分析計を用いた評価, *土木学会論文集 (G)*, Vol. 70, pp. III-185-III-192 (2014)
- 18) I. Kasuga, M. Urai, F. Kurisu and H. Furumai: Molecular characterization of dissolved organic matter along river flow by using Orbitrap mass spectrometry, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> IWA Specialist Conference on Natural Organic Matter*, p. 10 (2013)
- 19) 春日郁朗: 湖沼・河川の水質形成過程を理解するための新たな視点, 東京大学水環境制御研究センター・国立保健医療科学院合同ワークショップ 水源流域の水質管理——水循環と今後の方向性—— (<http://www.recwet.t.u-tokyo.ac.jp/symposium/materials/20150310/kasuga.pdf>) (2015)
- 20) J. A. van Leerdam, J. Vervoort, G. Stroomberg and P. de Voogt: Identification of unknown microcontaminants in Dutch river water by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, Vol. 48, pp. 12791-12799 (2014)