

京都大学教育研究振興財団助成事業
成 果 報 告 書

平成30年4月30日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団
会 長 辻 井 昭 雄 様

所属部局 工学研究科 都市環境工学専攻

職 名 准教授

氏 名 小坂浩司

助成の種類	平成29年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費研究課題名	多面的アプローチによる水質事故原因物質特定のための法水質学手法の開発			
上記以外で助成金を充当した研究内容	なし			
助成金充当に関わる共同研究者	(所属・職名・氏名) 国立保健医療科学院・上席主任研究官・越後信哉			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) K. D.C. Hinneh, K. He, K. Kosaka, S. Echigo, Y. Asada, S. Itoh. Formation of N-nitrosodimethylamine by chloramination of anthropogenic tertiary amines with dimethylamine moiety. IWA World Water Congress & Exhibition 2018, 2018, Tokyo.			
成果の概要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)			
会計報告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		薬品	283,237	
		ガラス、プラスチック等器具	451,083	
高圧ガス		103,680		
委託分析	162,000			
当財団の助成について	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 京都大学に異動したばかりで研究費も十分ではなく、また、科研費不採択だった状況で、研究助成をいただけたことは、研究を進める上で非常にありがたかった。本研究助成は、今後もぜひ続けていただけると研究者としてはありがたいです。どうもありがとうございました。			

成果の概要／小坂浩司

日本では安全な水道水の供給はほぼ達成されているが、一方、2012年度に利根川水系で発生したホルムアルデヒド前駆物質による水質事故のように、緊急時の対応が大きな課題となっている。特に、この水質事故では、有害物質そのものだけでなく、処理によって有害物質へと変わる前駆物質も注視すべきであることが明らかとなった。水質事故への対応として、原因物質の迅速な特定がある。前駆物質が原因物質の場合、原因の可能性のある物質のリスト化、構造に基づいた特徴化がある。本研究では、発がん性物質であり、水道において要検討項目に指定され、海外でも関心の高い消毒副生成物である *N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) を対象に、構造に基づいて原因物質のリスト化を検討した。

NDMA 前駆物質の特徴として、*N,N*-ジメチルアミノ基を有する物質であることが挙げられる。該当する構造を有する物質をさらに構造で分類し、NDMA 前駆物質として評価した。対象物質は31種とし、Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) 物質から19種、水道水質基準体系で新たなカテゴリーとして指定された浄水処理対応困難物質から3種、およびそれ以外の物質から9種選定した。pH 7において、24時間クロラミン処理後(対象物質とクロラミンの比率: 10 mg Cl₂/mg C)、試料を脱塩素し、LC-MS/MS法により、NDMAを測定した。

31物質中、25物質からNDMAの生成が確認され、そのモル生成率は0.01%~51%の範囲で、最も生成率が高かったのはラニチジンであった。物質によって生成率に大きく違いがあるものの、*N,N*-ジメチルアミノ基を有する物質は広くNDMA前駆物質であることが示された。NDMAの生成が確認されなかった物質は、アミド類、四級アンモニウム等でクロラミンとの反応性が低かったためと考えられた。ジメチルカルバモイルクロリドは、アミド類であるがNDMAの生成が確認された(モル生成率: 1.1%)。これは、ジメチルカルバモイルクロリドが加水分解し、その分解物がNDMA前駆物質となったためと推測され、NDMA前駆物質としての評価は、元々の対象物質の構造に加えて、水中での安定性も考慮する必要があることが示された。また、アルキルアミン類は、NDMA生成率は高くは無かったが、*N,N*-ジメチルアミノ基を複数有する物質、側鎖にアルキル基が付いた物質は、比較的生成率が高かった。ヒドラジン類、芳香族アミン類、スルファミド類、グアニジン類は生成率が低かった。一方、生成率が高かった物質は、ラニチジンも含め、アルキル基のβ位置が3級アミンとなっている物質で、35%~51%の範囲にあった。

次に、31物質中5物質を選定し、クロラミン処理条件の影響について検討した。対象物質濃度が一定で、クロラミン濃度を変えたところ(対象物質のDOCに対し、1および10 mg Cl₂/mg C)、クロラミン濃度が高い方がNDMA生成率が高かった。対象物質濃度を変えて、対象物質とクロラミン濃度の比率を一定にしたところ、2物質については初期濃度が高い方がNDMA生成率が若干高かったが、他の物質は有意な差が認められなかった。さらに、4物質についてりん酸緩衝液中と、環境水中のNDMA生成率への影響について検討した。その結果、りん酸緩衝液中の方が生成率が高い物質、低い物質、有意な差が認められなかった物質があった。すなわち、環境水中の共存物質の影響は物質によって異なることが示された。

本研究の結果、PRTR物質や浄水処理対応困難物質等の中からNDMA前駆物質となりうる物質をリスト化し、生成率を評価することができた。クロラミン処理条件や共存物質の影響を見ることで、今回、検討した生成率の一般性について示すことができた。今後は、NDMA前駆物質に

ついて LC-MS/MS による分析方法の整備、また、環境水中から未知の前駆物質を特定するため、構造に基づく前駆物質の分析上の特徴化を行い、実際の環境水に適用を行う予定である。