

京都大学	博士 (工学)	氏名	Klon D.C. Hinneh
論文題目	Characterization and Detection of <i>N</i> -Nitrosodimethylamine Precursors during Ozonation and Chloramination in Drinking Water Treatment (浄水処理におけるオゾン処理およびクロラミン処理での <i>N</i> -ニトロソジメチルアミン前駆体の特性評価と検出)		

(論文内容の要旨)

本論文は、人為由来化合物が浄水処理や下水処理の酸化処理過程において酸化剤（消毒剤を含む）として用いられるオゾンやクロラミンと反応して生成する有害な反応副生成物のうち、*N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) を取り上げ、その前駆体構造の特性解析と未知前駆体の探索方法の開発を行った結果をまとめたものである。論文は6章で構成されている。

第1章では研究背景と目的を述べている。水の酸化処理による副生成物の問題が水質管理上重要であることを述べた上で、特に NDMA を含む *N*-ニトロソアミン類に注目する意義、また、生成した副生成物の除去は一般に困難であり、前駆体制御が重要となることを述べている。さらに、効率的な NDMA 前駆体制御のためには、NDMA 前駆体の化学的特性を体系的に理解し、また前駆体の探索にあってはこのような情報を生かした合理的なアプローチが有効であることを指摘している。

第2章では、文献考察により、水の酸化処理における副生成物のうち NDMA に注目する毒性学的意義や制御上の問題点について述べている。また、これまでにわかっている NDMA の生成経路や前駆体構造の特徴、さらには反応条件の影響についての知見を整理している。その上で、下水や環境水中の NDMA 濃度や生成能 (Formation Potential, FP) が既知の前駆体濃度のみでは説明できないことを指摘し、未知の前駆体構造を推定するための情報の蓄積や分析技術の開発が必要であることを述べている。特に、精密質量分析を応用した NDMA 前駆体に特徴的なフラグメンテーションパターンを活用する技術の進展が極めて重要であるとし、本論文の中心課題の一つに設定している。さらに、クロラミン処理における NDMA 前駆体はオゾン処理を前段で行うことで分解できることが知られているが、現実には他の副生成物による制約から十分なオゾン処理を行うことができないため、より低濃度のオゾン処理の効果についても十分に評価し、低濃度のオゾンでは十分に分解されない前駆体構造に関する情報を収集する必要性を指摘している。

第3章では、クロラミン処理における NDMA 前駆体の体系的理解を目的に、日本の PRTR 制度に登録されているジメチルアミン (DMA) 構造を持つ窒素化合物のうち重要な NDMA 前駆体の特定を試みた。具体的には、新規に開発した FP 評価プロトコルを用いて、31 種類の人為起源窒素化合物の NDMAFP を評価した。その結果、PRTR 制度に登録されている窒素化合物からジメチルカルバモイルクロライド (DMCC1) が新規 NDMA 前駆体であることを発見した。またこの物質が加水分解によって既知の NDMA 前駆体である DMA に変化することを指摘した。さらに、環境水中の溶存有機物等の共存物質は、これらの人為由来化窒素化合物のクロラミン処理に関する FP 試験において、NDMA の生成を促進する場合と抑制する場合があることを指摘している。加えて、過去に実際にあった化学物質流出事故と同水準の濃度での水道原水への混入を想定した場合、FP としては上述の 31 物質のうち 15 化合物が現行の NDMA の目標値 (100 ng/L) を超過することを明らかにし、これらの物質が実際に水質管理上問題となりうることを示した。

第4章では、下水や環境水からオゾン処理における NDMA 前駆体を検出・同定するために、精密質量分析を用いた新規解析法を開発した。まず、オゾンとの反応性が高く、

京都大学	博士 (工学)	氏名	Klon D.C. Hinneh
<p>NDMAFP が高い前駆体は、NDMA 生成に関与する部分構造 <math>(\text{CH}_3)_2\text{N-N}</math> または <math>(\text{CH}_3)_2\text{N-S}(\text{O}_2)\text{-N}</math> に関連する特徴的なフラグメンテーションパターンを有することを既知の前駆体について実証した。具体的には <math>(\text{CH}_3)_2\text{N-N}</math> 構造を有する前駆体には <math>m/z</math> 61.0766 のフラグメントの生成または 60.0688 Da の損失がみられ、<math>(\text{CH}_3)_2\text{N-S}(\text{O}_2)\text{-N}</math> 構造を有する前駆体については 108.0119 Da の損失がみられることを示した。次に、<i>in silico</i> 解析でフラグメンテーションパターンを推定し、検出されたマススペクトルから化学構造を推定する手順の高効率化を行った。この方法と上述の NDMA 前駆体に特徴的なフラグメンテーションパターンを組み合わせ、実際に下水試料中から、標準試料を用いることなく、既知の NDMA 前駆体である 1,1,1',1'-テトラメチル-4,4'-(メチレン-ジ-<i>p</i>-フェニレン)ジセミカルバジド(TMDS)の存在を確認するとともに、新規 NDMA 前駆体の存在とその構造を推定している。あわせて、イオンモビリティ(IM)-QTOF/MS を用いることで、TMDS の異性体が下水試料中に存在することも明らかにし、これら TMDS 以外の前駆体の NDMAFP への寄与が TMDS の寄与 (20-24%) よりも高く、これら新規前駆体の重要性を指摘している。</p> <p>第5章では、様々な人為由来窒素系化合物 (すなわち、染料関連化合物、ジメチルヒドラジン(DMH)様化合物、ジメチルベンジルアミン(DMBzA)様化合物、および DMA 構造を有する有機リン化合物)の NDMA 生成特性を、浄水処理または下水処理で現実的に用いられる酸化剤注入率を用いて体系的に調査し、オゾン処理後にクロラミン処理を行う場合に NDMA 前駆体として重要なものの抽出を試みた。その結果、染料関連化合物、DMH 様化合物は低注入率のオゾン処理での NDMA 生成量は低く、後段のクロラミン処理でも NDMA に変換されることはないこと、一方 DMBzA 様化合物は、低注入率のオゾン処理では部分的にしか分解されず後段のクロラミン処理で NDMA に変化されうることを示し、オゾン-クロラミン連続処理での各種 NDMA 前駆体の振る舞いを体系化した。</p> <p>第6章は結論であり、各章で得られた成果、および今後の課題について要約している。</p>			

氏名	Klon D.C. Hinneh
----	------------------

(論文審査の結果の要旨)

水の安全性や快適性を確保するための消毒操作等の化学酸化処理には、酸化剤と水中の不純物の反応生成物の問題(副生成物の問題)が必然的に伴う。この副生成物の前駆体には天然由来の溶存有機物に加えて、人為由来化学物質も含まれるが、重要な前駆体構造の特徴や未知前駆体の探索方法について体系的に整理されているとは言い難い。本研究は、オゾン処理とクロラミン処理における重要な副生成物である *N*-ニトロソジメチルアミン(NDMA)をとりあげ、その前駆体構造の特性解析と未知前駆体の探索方法の開発を行ったものである。得られた成果は以下の通りである。

1) クロラミン処理における主要な NDMA 前駆体を探索する目的で、日本の PRTR 制度に登録、または浄水処理対応困難物質に指定されている主要な窒素化合物について NDMA 生成能を体系的に評価した。その結果、ジメチルカルバモイルクロライド(DMCC1)が重要な NDMA 前駆体であり、また、加水分解によって既知の NDMA 前駆体であるジメチルアミンに変化することを初めて指摘した。さらに、実際の流出事故の際に問題となりうる物質の抽出を行った。

2) 下水中に含まれるオゾン処理における未知の NDMA 前駆体を検出・同定するために、既知の前駆体の精密質量分析におけるフラグメントのデータベースを構築した上で、これを用いた前駆体の候補ピークの絞り込み手法を開発し、前駆体構造の推定手順を劇的に効率化した。また、この手法をイオンモビリティ分離と組み合わせ、実試料中の NDMA 前駆体構造が推定可能であることを実験的に示した。さらに、推定した新規前駆体の NDMA 生成能への寄与が高いことを示した。

3) オゾン処理およびクロラミン処理、さらにはこれらの連続処理について、酸化剤が過剰な条件とより現実の処理に近い条件下で各種窒素化合物の NDMA 生成量について評価を行った。その結果、NDMA 生成量に影響する各種官能基や化学構造について体系的に整理するとともに、化学構造により、酸化剤注入量や共存物質濃度が NDMA 生成量に及ぼす影響が異なることを示した。

以上、本論文は、水の酸化処理における有害な副生成物の生成予測、さらには化学物質の予見的管理に大きく貢献するものと判断され、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。