



2019年3月15日 環境研究総合推進費 成果報告会

課題番号 5-1653

変換過程を考慮した人為由来化学物質の 管理手法に関する研究

研究代表者：越後信哉
(国立保健医療科学院)

実施期間：平成28～30年度
累積予算額：108,603,781円

背景（化学物質の災害・事故による流出） 2

- 私達が日々使っている化学物質
 - ▷ 元の物質は分解されても、消えてなくなるわけではない
 - ▷ 変換生成物（TP）の方が毒性が高い例もある
- 現行の法令や規制では変換過程の考慮が不十分
 - ▷ 水処理プロセス，環境中での**生物学的・化学的変換**
 - ▷ 試験法？



変換過程が問題となった事案

- ▷平成24年の利根川水系においてヘキサメチレンテトラミンが浄水処理過程でホルムアルデヒドに変換



- ▷沖縄県の水道水源PFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）汚染

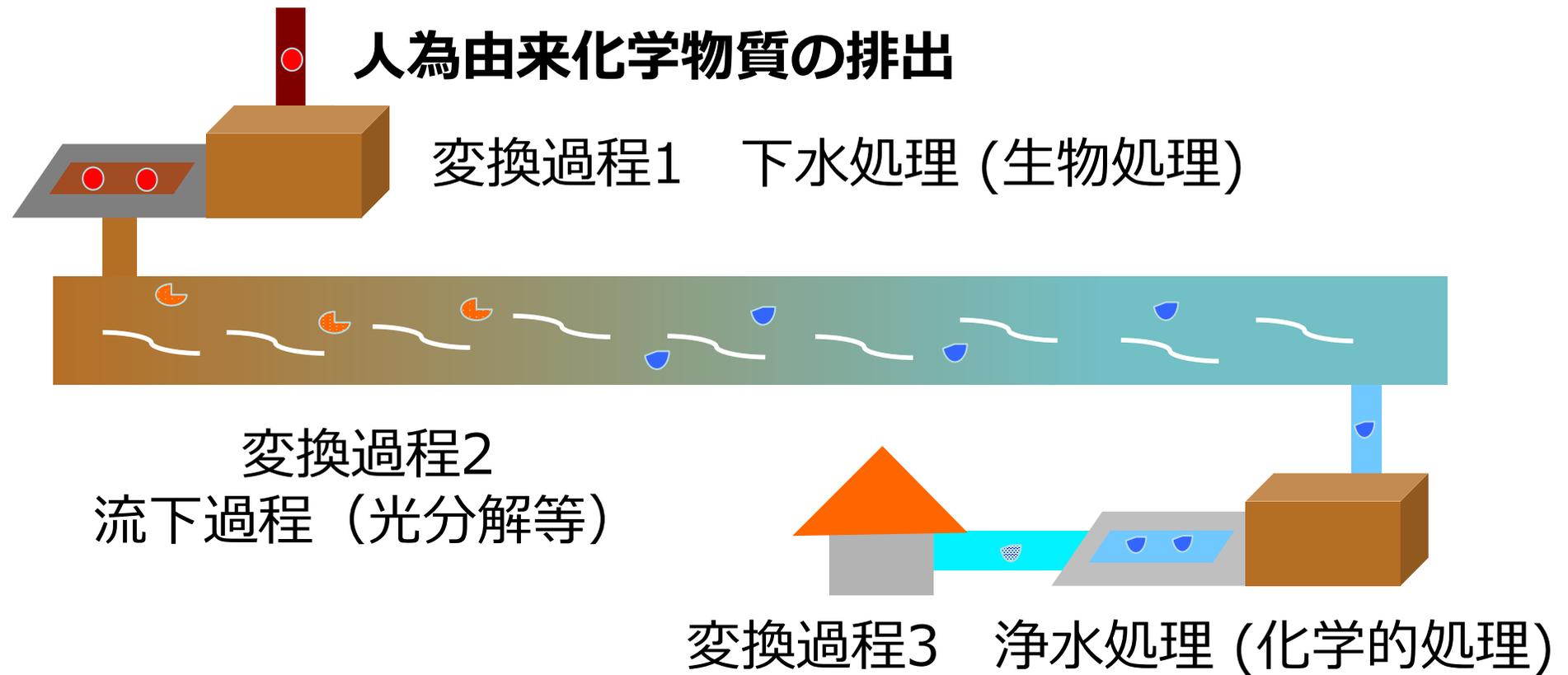
➡ より幅広い化学物質管理手法が行政的・社会的要請

予見的化学物質管理の深化

変換過程も踏まえて前もって注意すべき
化学物質の構造を知る

具体的な課題

- 下水処理，浄水処理等，複数の変換過程における人為由来有機物質からの有害物質生成能評価試験系の確立
- 確立した試験系を用いたデータベースの作成
- 質量分析を併用した有害物質生成に寄与する化学構造の抽出・一般化



サブテーマ1(浄水処理)：ハロ酢酸の生成過程探索

サブテーマ2(下水処理)：有機フッ素化合物類(PFCs)の生成過程探索

サブテーマ3(流下過程)：ニトロソアミン，アルデヒドの流下挙動把握

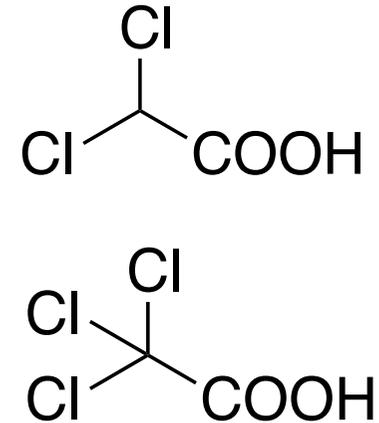
サブテーマ1 浄水処理における人為由来物質からの有害物質生成過程の探索と体系化

6

担当：越後信哉（国立保健医療科学院）

対象有害物質：ハロ酢酸

- ▷ 酢酸のメチル基の水素がハロゲンで置換された物質群
- ▷ 浄水および下水処理での親水性塩素処理副生成物
- ▷ クロロ酢酸類3種は水道水質基準項目に設定
- ▷ 最近基準値が強化されたが人為由来化合物からの変換の知見は少ない
(ジクロロ酢酸, トリクロロ酢酸ともに0.03 mg/L)

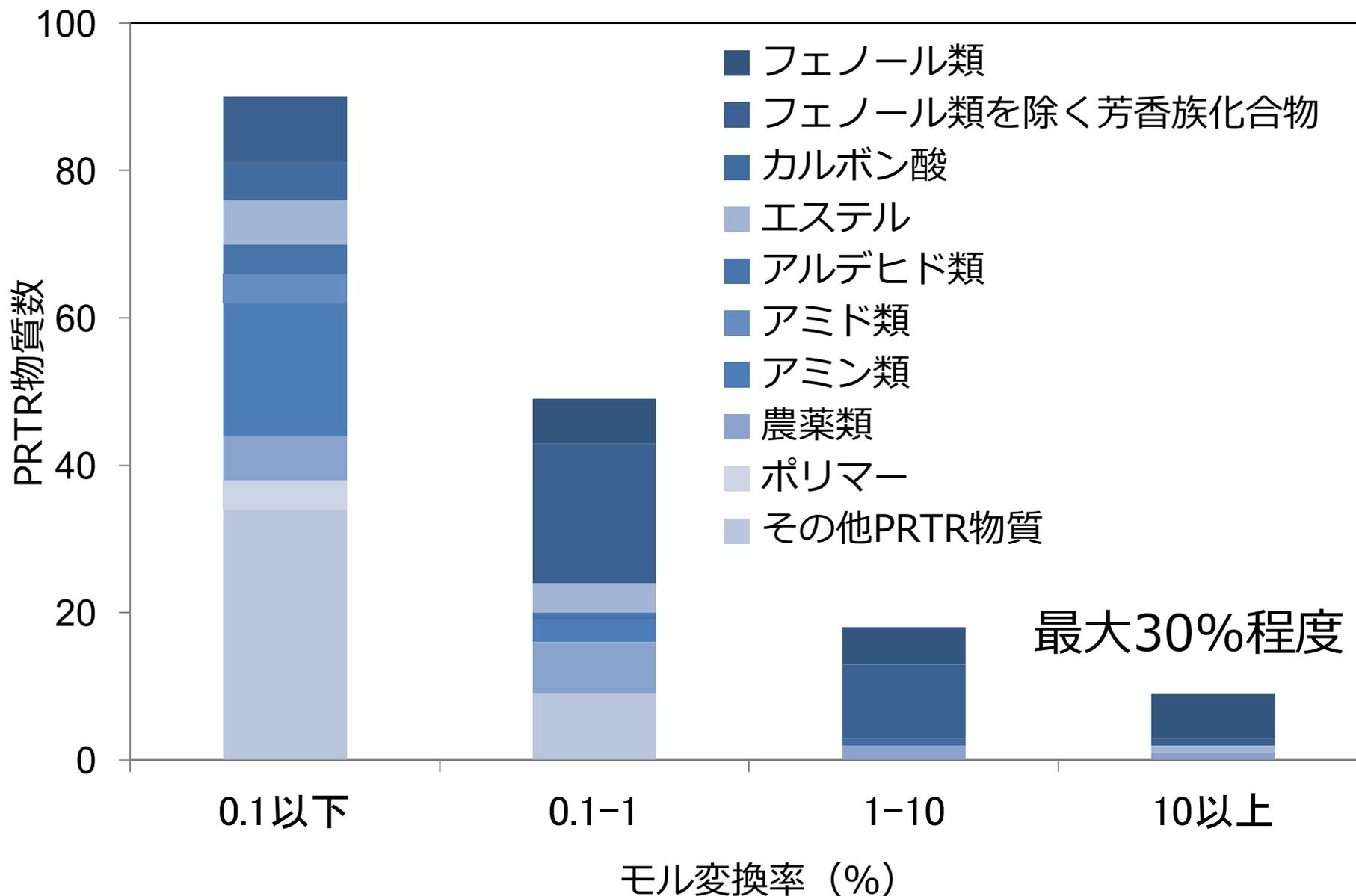


対象前駆物質：PRTR登録物質を中心

- ▷ 公共用水域への排出量順に整理
- ▷ 排出量が 10^3 kg/年以上の計74の有機化合物を中心に選定
- ▷ 登録有機物質総排出量の98.5%をカバー

八口酢酸前駆体として重要な化学構造の抽出 7

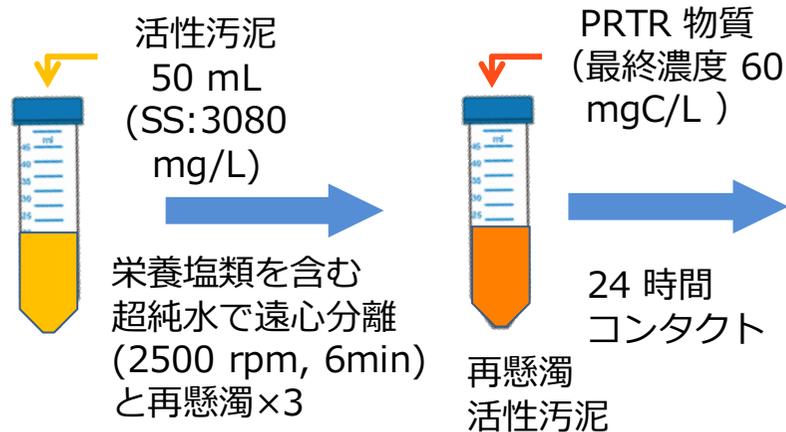
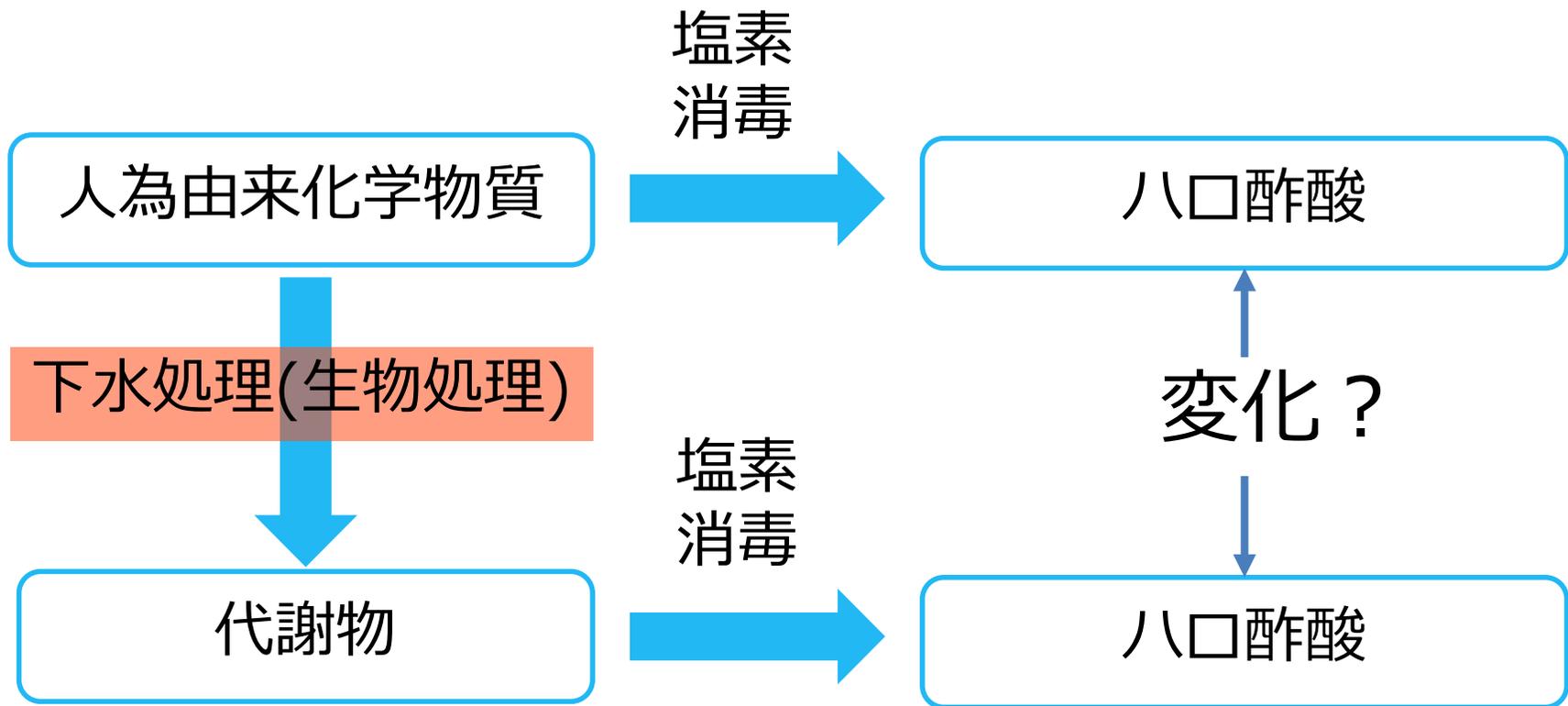
PRTR物質166物質の八口酢酸への変換率



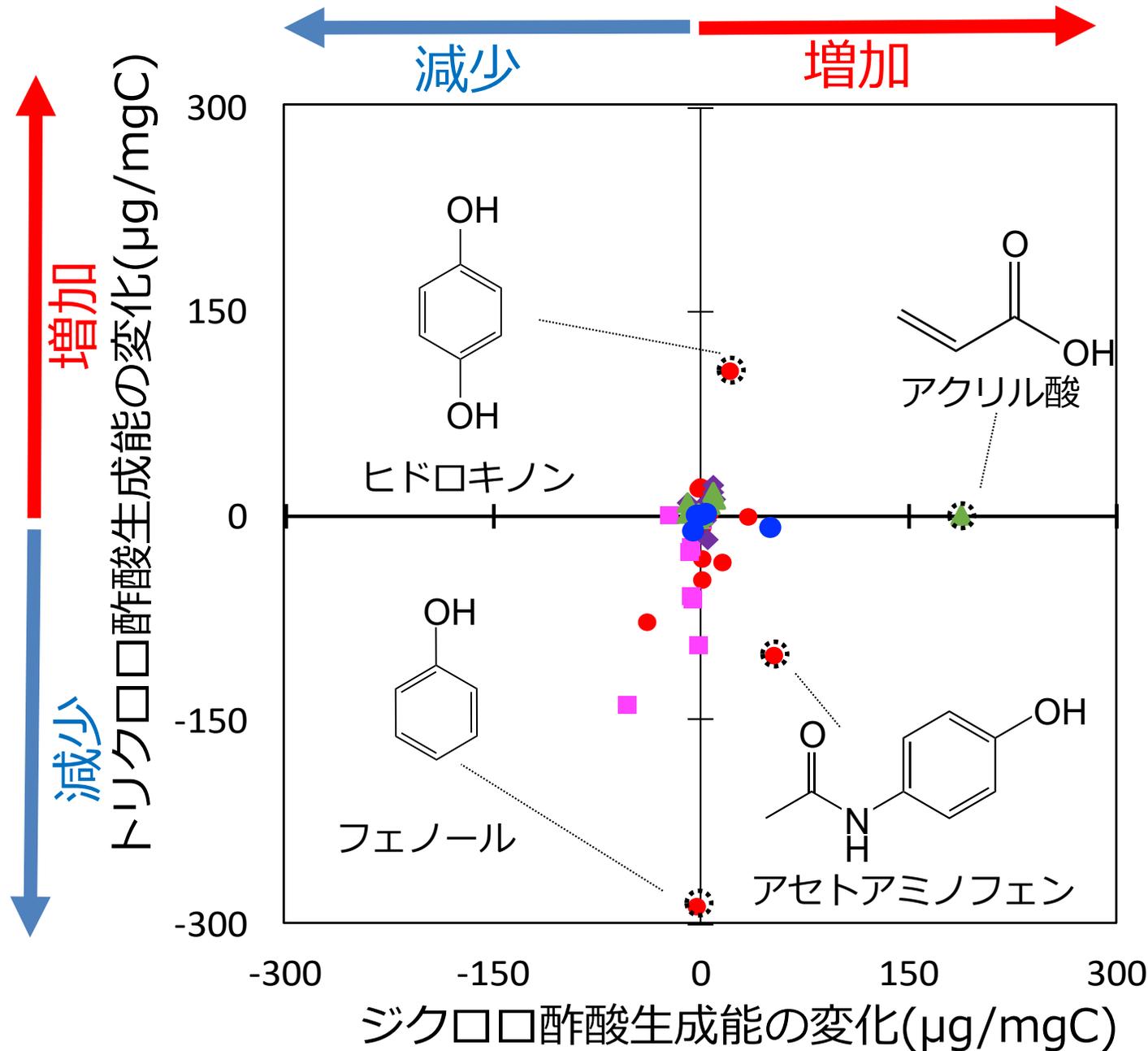
八口酢酸前駆体として重要な化学構造の抽出 8

- モル変換率が10%以上の物質（最大 30%程度）：
2,4,6-トリクロロフェノール, 4-クロロフェノール,
2-クロロフェノール, 3,4-ジクロロアニリン, フェノール,
クロリダゾン, 4-tert-ブチルフェノール, ノニルフェノール,
(クロロ酢酸エチル)
- H24利根川水系水質事故と同レベルで流出した場合, 塩素処理後に八口酢酸の水道水質基準を超え, かつ現在それ自体が基準項目でない物質：**3,4-ジクロロアニリン**を抽出
- 八口酢酸のように基準値が低い物質については, 変換率が少々低くてもこのようなことが起こり得る。

下水処理 + 塩素処理後の八口酢酸生成能 9



1. 20倍に希釈
2. 塩素注入率30 mg Cl₂/Lで塩素処理
3. LC-MSMSにて定量



53物質

- フェノール類
- 芳香族アミン
- ◆ その他の芳香族化合物
- ▲ 脂肪族カルボニル化合物
- その他の脂肪族化合物

全体的に減少
一部例外

環境水中の八口酢酸前駆物質の特性解析 11

通常の逆相クロマトグラフィーでは保持されない画分で生成能
→HILIC(Hydrophilic interaction chromatography)で分析



- 複数の地域で**共通して**23-25分に高い生成能
→類似した特性を持つ**超親水性前駆体**の存在
- 精密質量分析とUV検出器の結果から**窒素**を含む不飽和化合物であることを示唆

- 八口酢酸生成能データベースを構築
- 重要な化学構造としてフェノールに加えて芳香族アミン（例：ジクロロアニリン）を抽出
- 複数の変換過程の組み合わせ→重要
 - 生物処理：減少傾向
 - オゾン処理：芳香族アミンで増加傾向
- 前駆体の特性・反応機構
 - 超親水性前駆体の存在
 - フェノールについてメタ位の炭素の関与

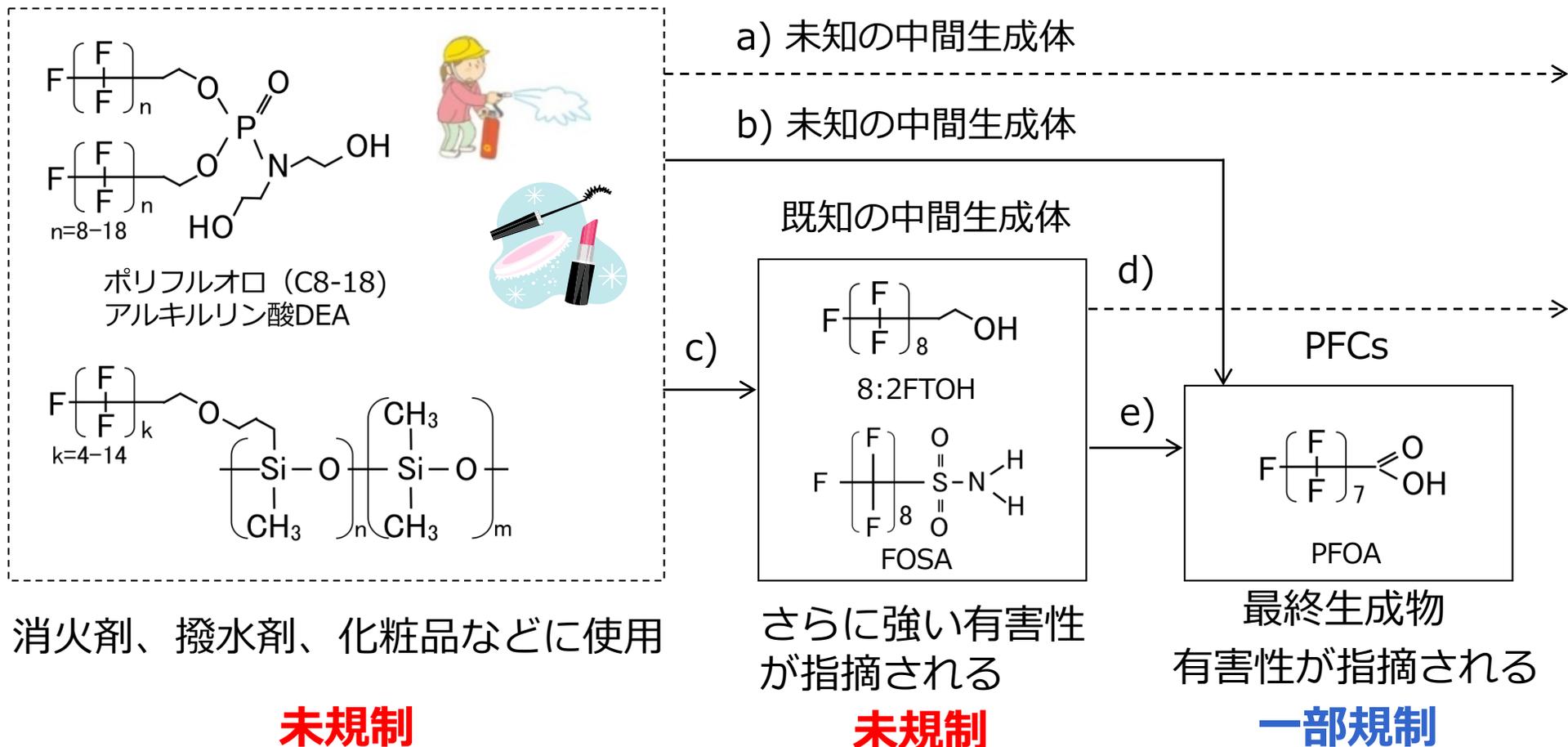
サブテーマ2 下水処理における人為由来物質からの有害物質生成過程の探索と体系化

13

前駆物質 600種類以上

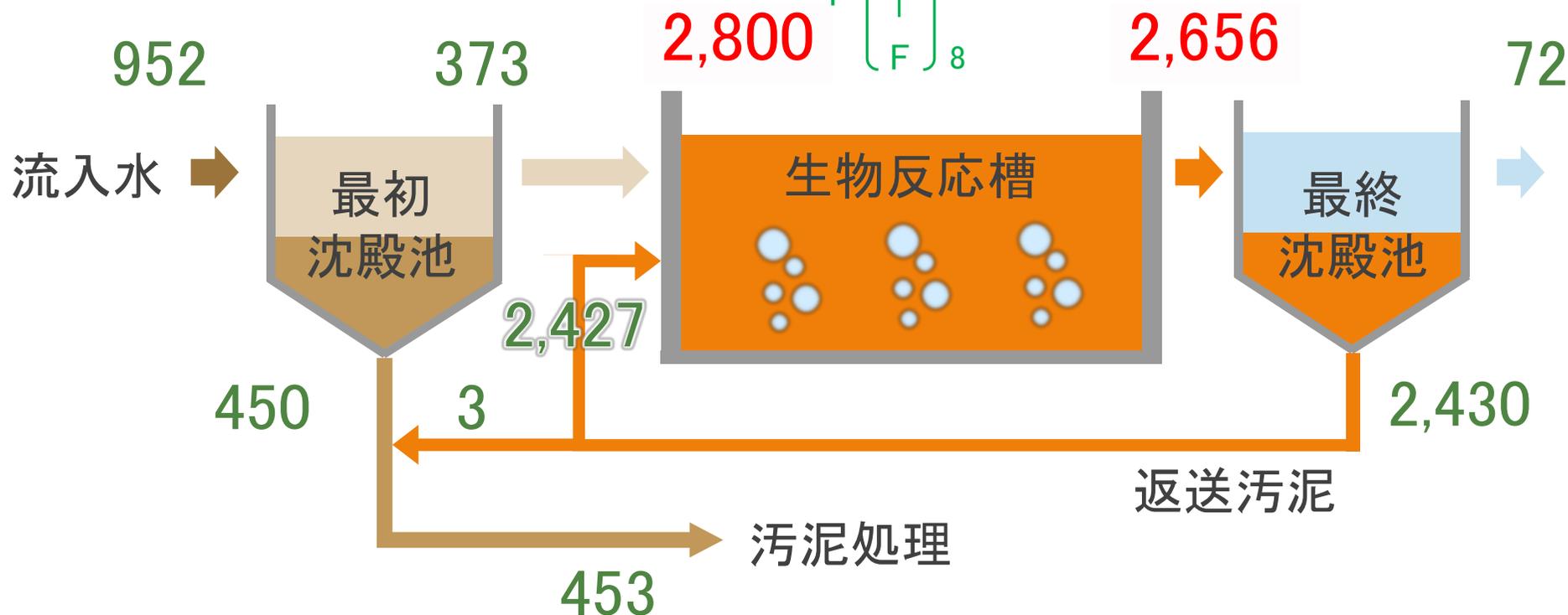
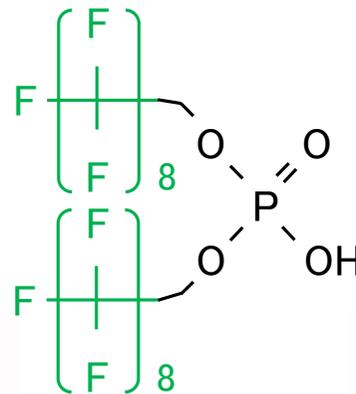
対象：有機フッ素化合物

担当：田中周平（京都大学）



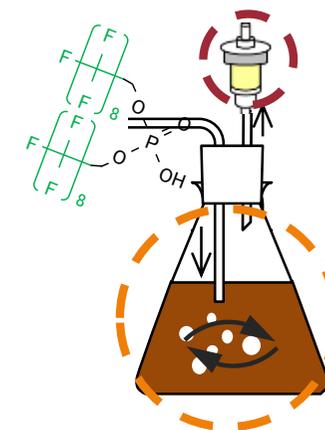
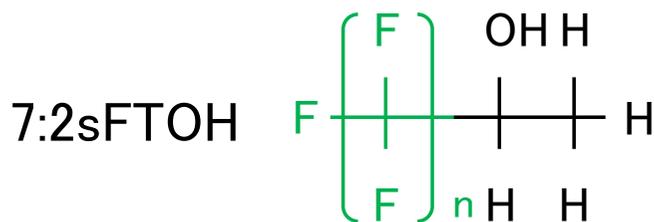
最終的に有害物質に変換し残存する前駆体を絞り込むことが必要

8 : 2diPAP (mg/日)

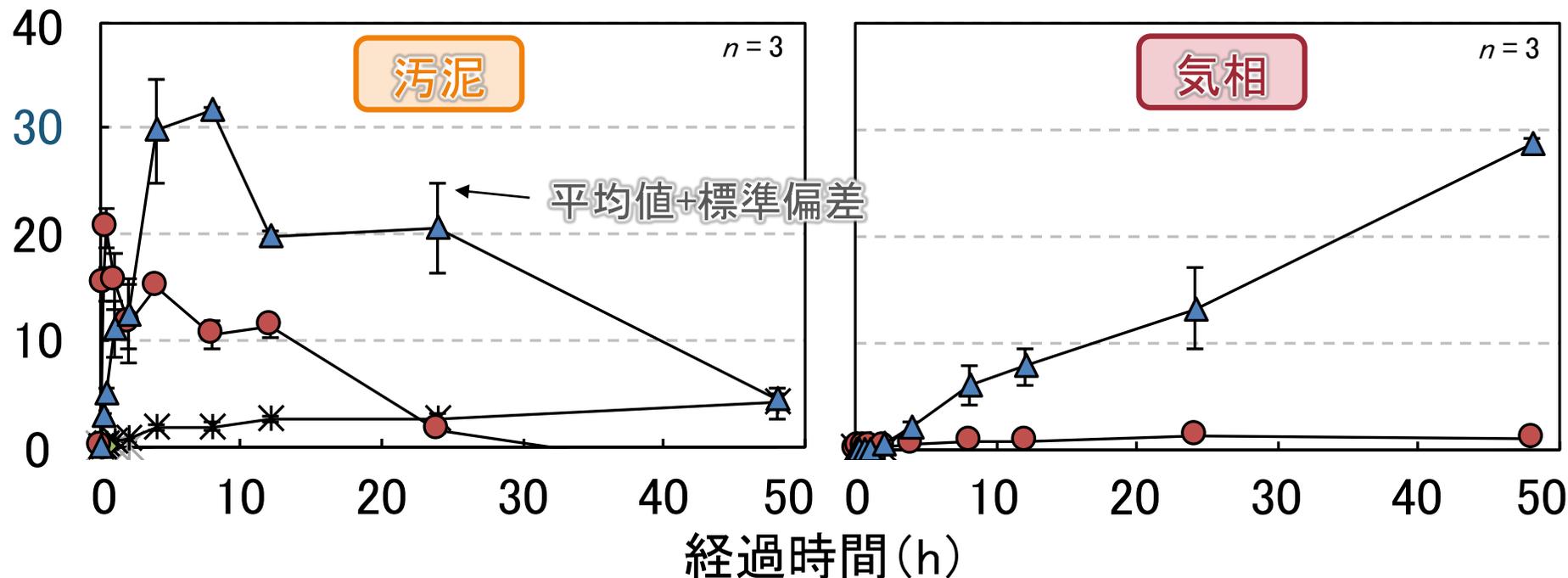
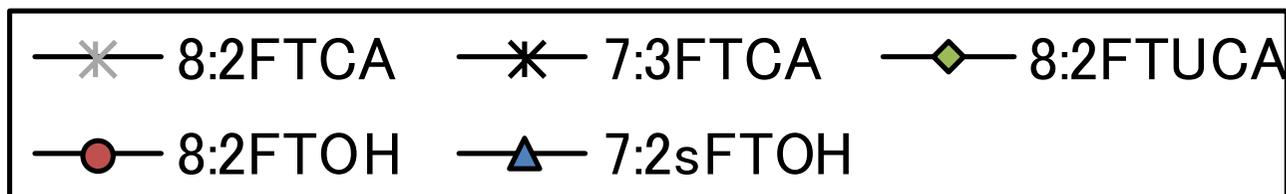


返送汚泥を通じて、下水処理工程で循環

生物反応槽の前後で、8 : 2diPAPが5%程度減少



類縁化合物類毛ル生成率(%)

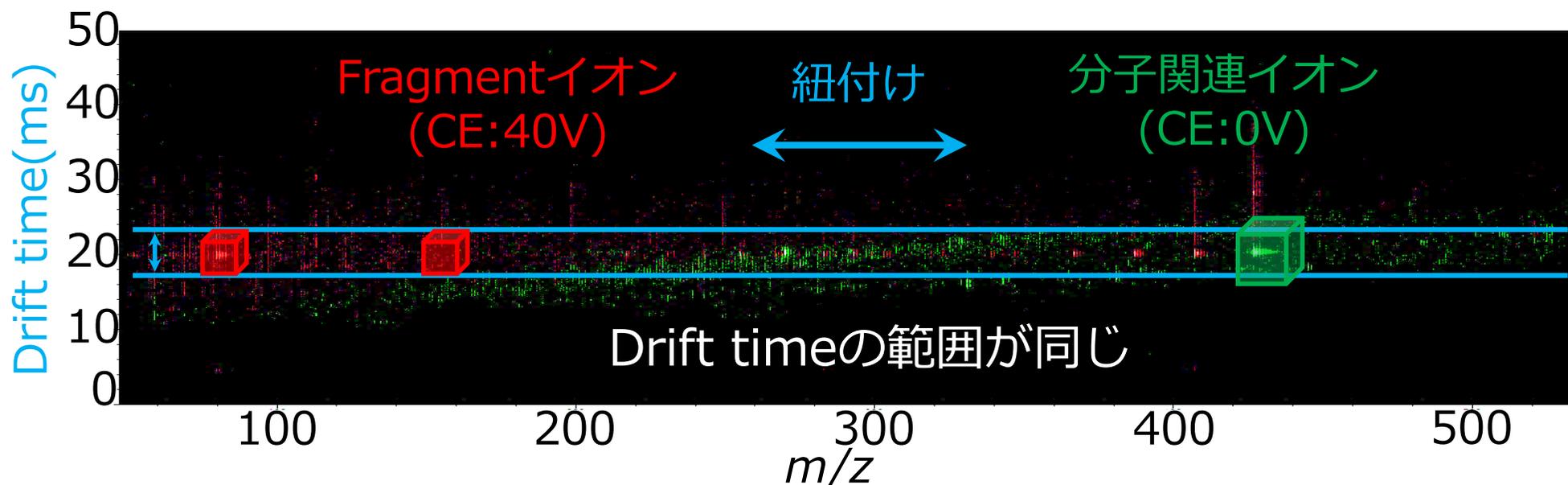
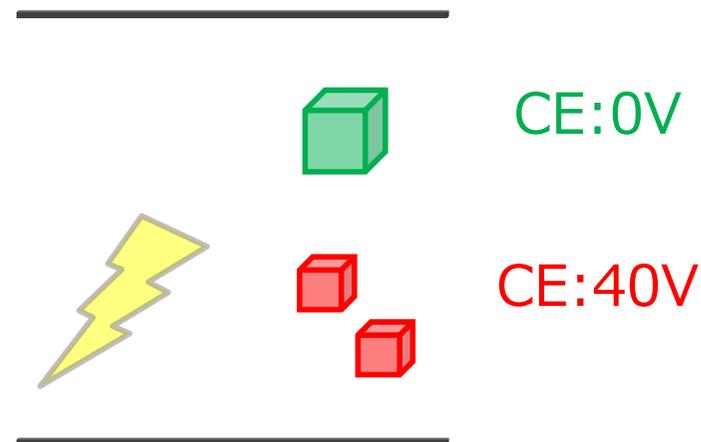
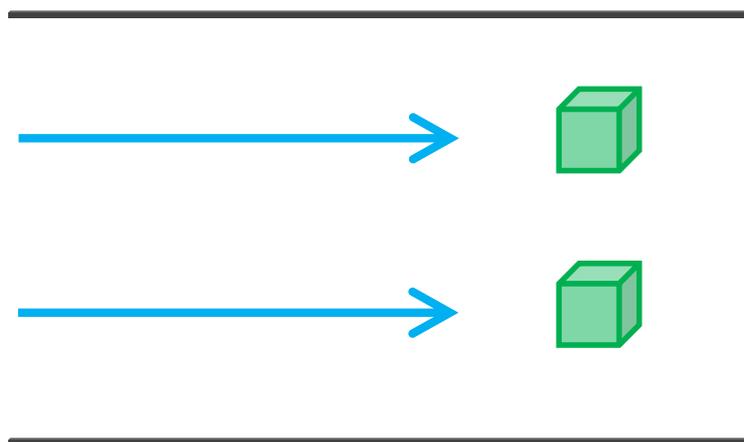


7 : 2sFTOHは、汚泥中で初期に増加し、その後、気相へ移行

イオンモビリティ (ms)



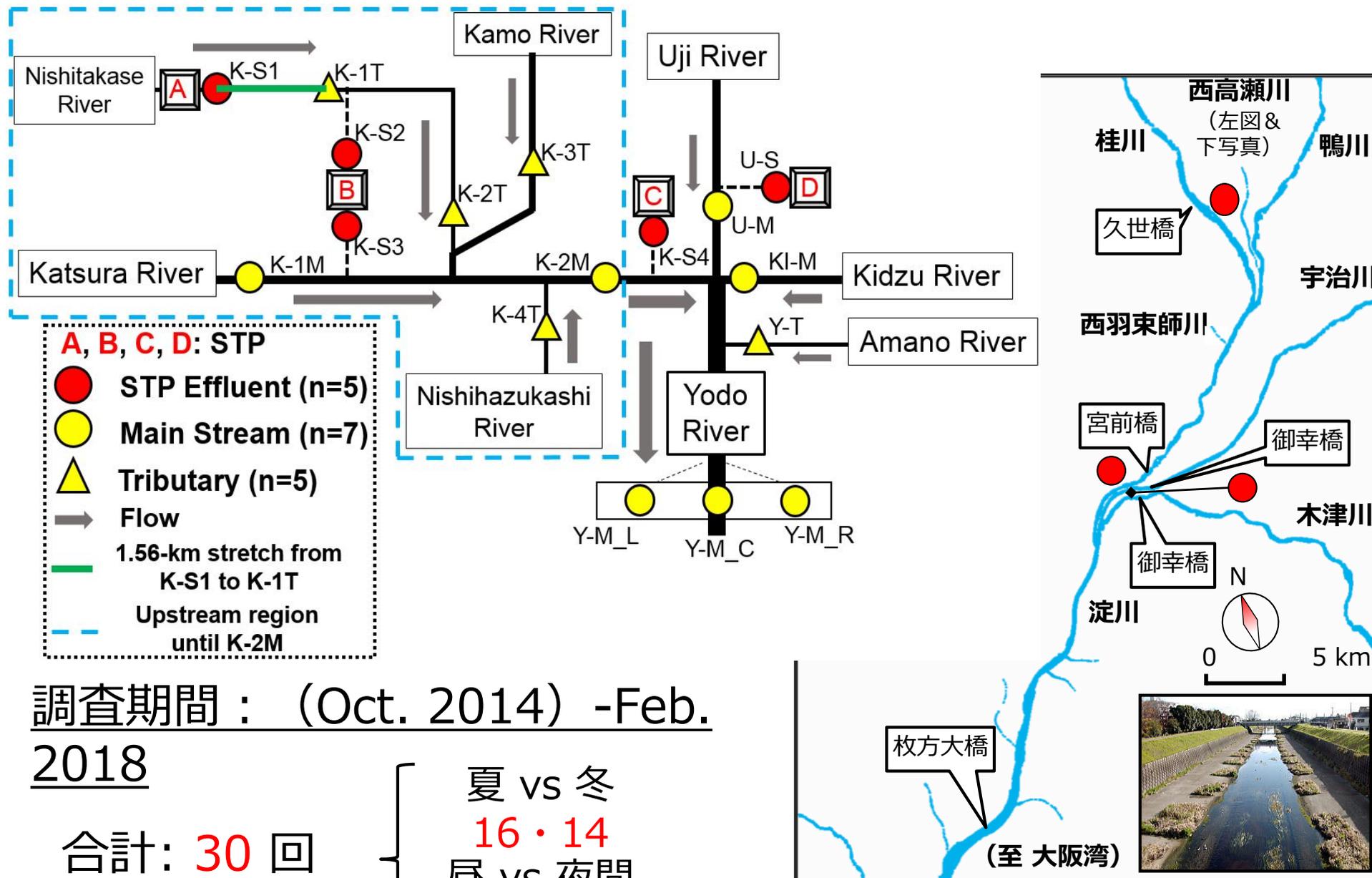
コリジョンセル (μs)

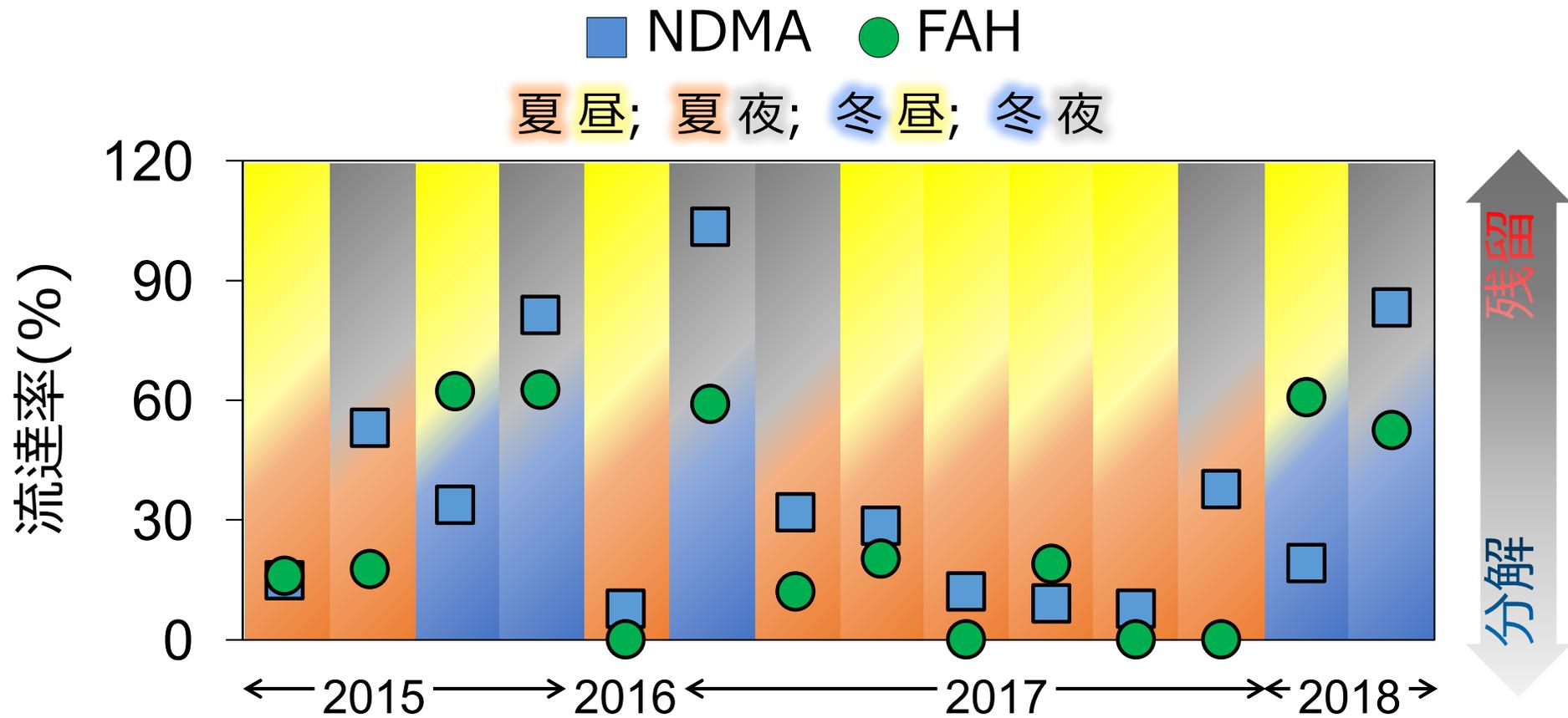


Drift timeによりFragmentイオンから前駆物質を推定

- 生物分解によるPFOAの生成
- 断片イオンから前駆物質を識別のためのデータベースの作成
 - ➡ 不活化ガスで前駆物質を分解し断片を活用（イオンモビリティTOF-MS）、44種類の標準物質からデータベースを作成
 - ➡ 断片イオンを標識（Flag）として活用する手順を検討
- 地下水中の前駆物質からのPFCs生成試験（60日間）
 - ➡ N-EtFOSEからPFOS（0.6%）、PFOA（0.3%）、PFHxA（0.3%）、PFPePA（0.2%）生成、既知の中間生成体も14%生成
- 実水源における未知のペルフルオロ化合物類前駆物質の探索への適用
 - ➡ 沖縄嘉手納基地近辺の大工廻川から26種類のペルフルオロ化合物類を検出（内7種類がPFHxSの前駆物質）
- イオンモビリティによる前駆物質の構造推定

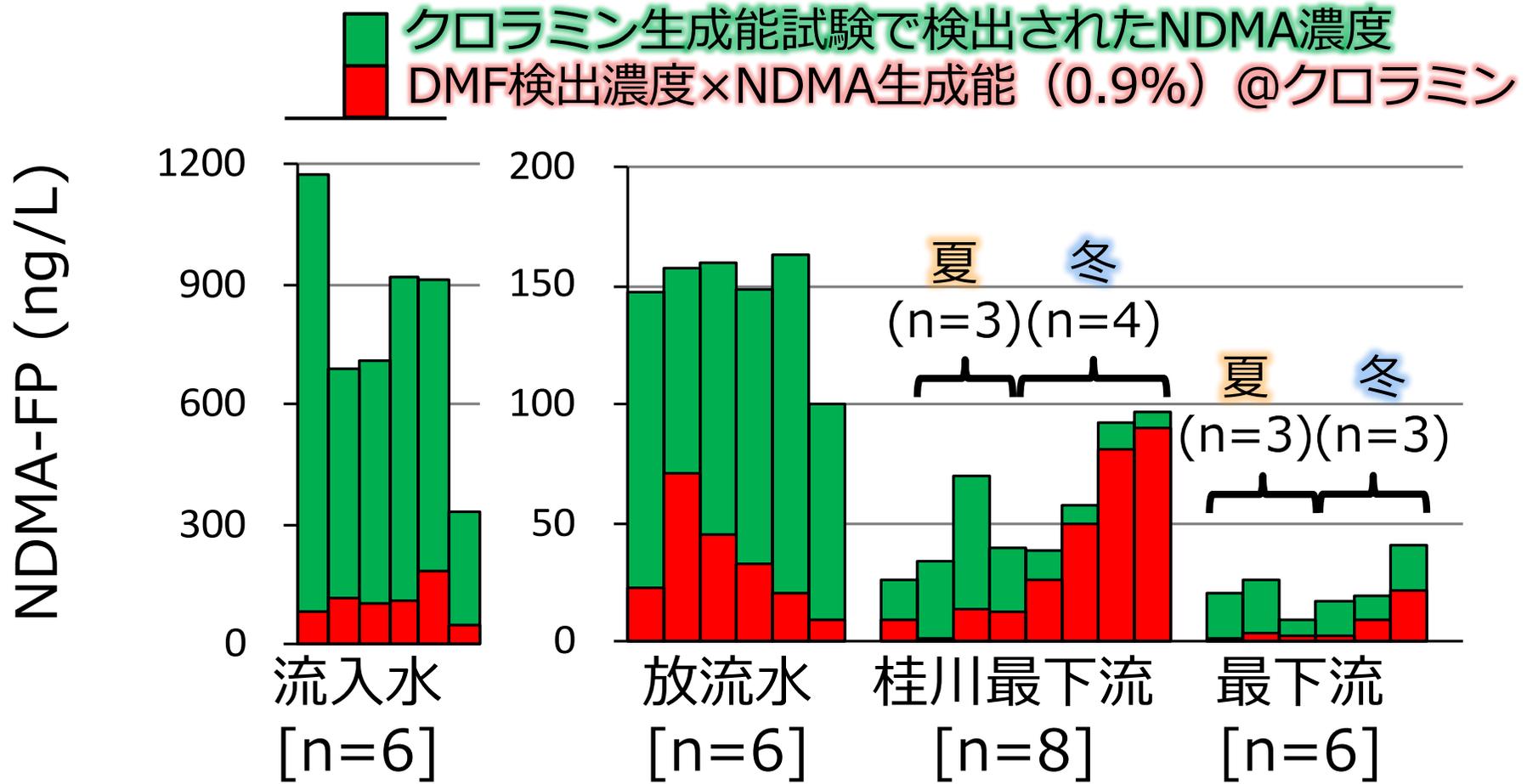
Fragmentation flaggingを用いた未知ペルフルオロ化合物類の前駆物質の探索手法を開発





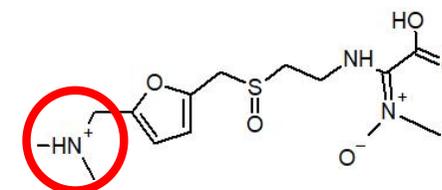
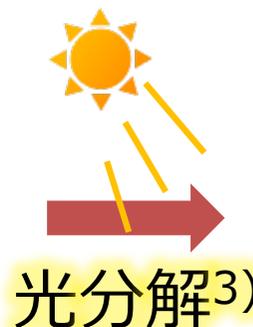
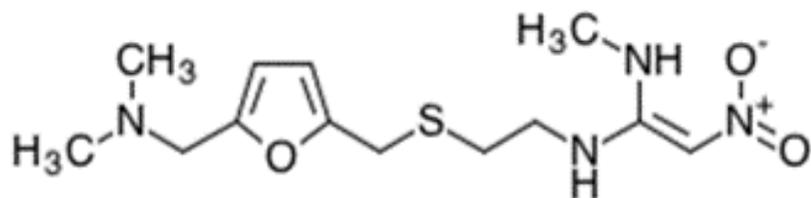
- ✓ 約2kmの小水路での流下挙動を観測
- ✓ 高温期and/or日中は低残留
- 低温期and/or夜間は高残留
- 夜間(に通過した水塊) の水質監視が必要

✓ 調査地域ではN,N-dimethylformamide (DMF)が高濃度検出→

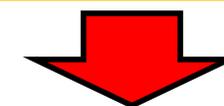


- 調査地域ではDMFがNDMAの生成能に高寄与
- DMF自体も処理副生成物だと推測されるため, 処理レベルの向上が必要

ラニチジン(RNT)



ラニチジン
光分解産物



NDMA生成能を実測
(クロラミン処理)

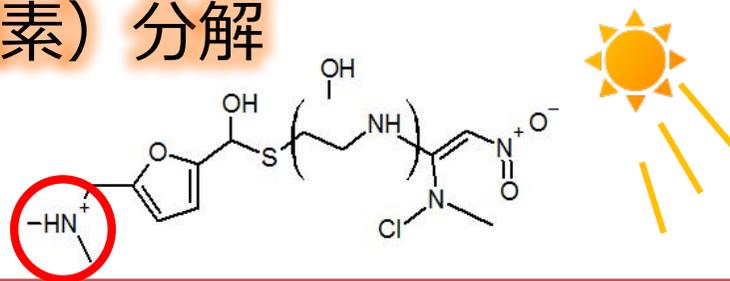


ラニチジン
塩素添加・
光分解産物

- ヒスタミンH2受容体拮抗薬
- **NDMAを非常に高効率で生成¹⁾**
(クロラミン処理, 62%)

酸化 (塩素) 分解

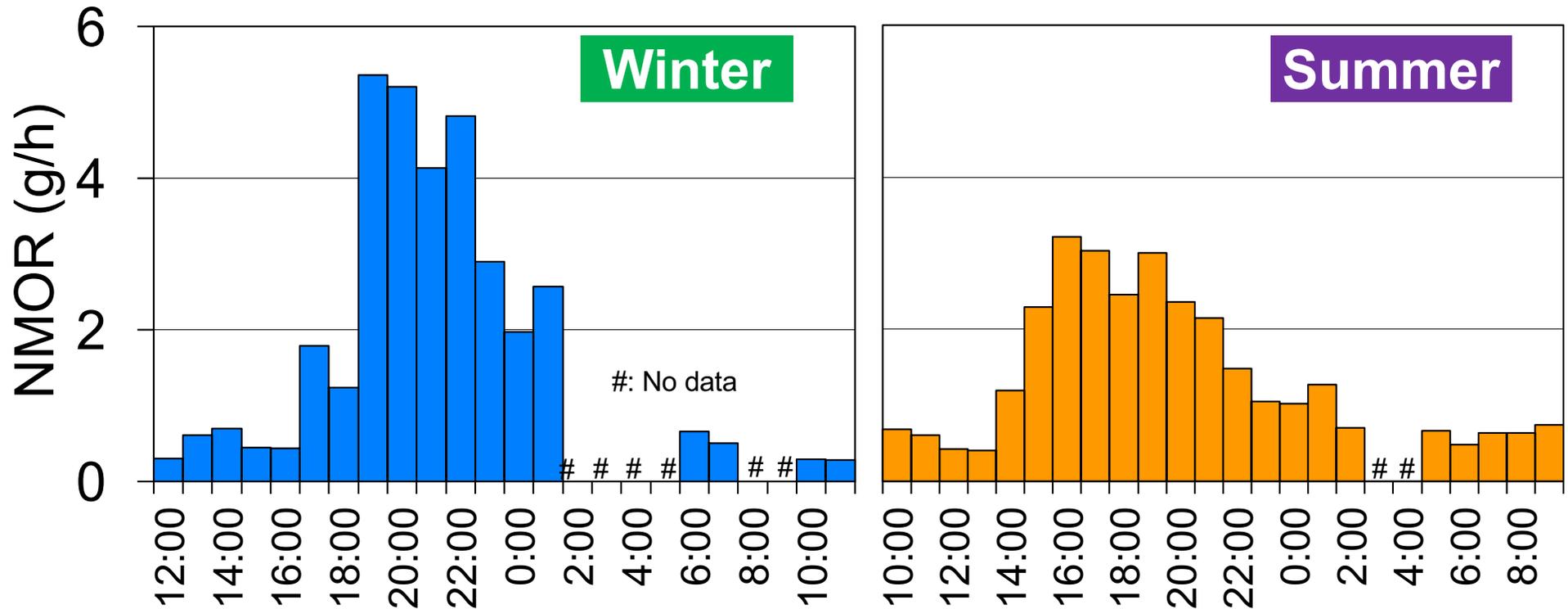
ラニチジン
塩素添加物



NDMA生成能アリ
(クロラミン処理)²⁾

- ✓ 複数のRNT分解産物の構造式を推定 (QTof)
- ✓ しかし標品は市販されておらず
- ✓ NDMA生成能として監視が必要

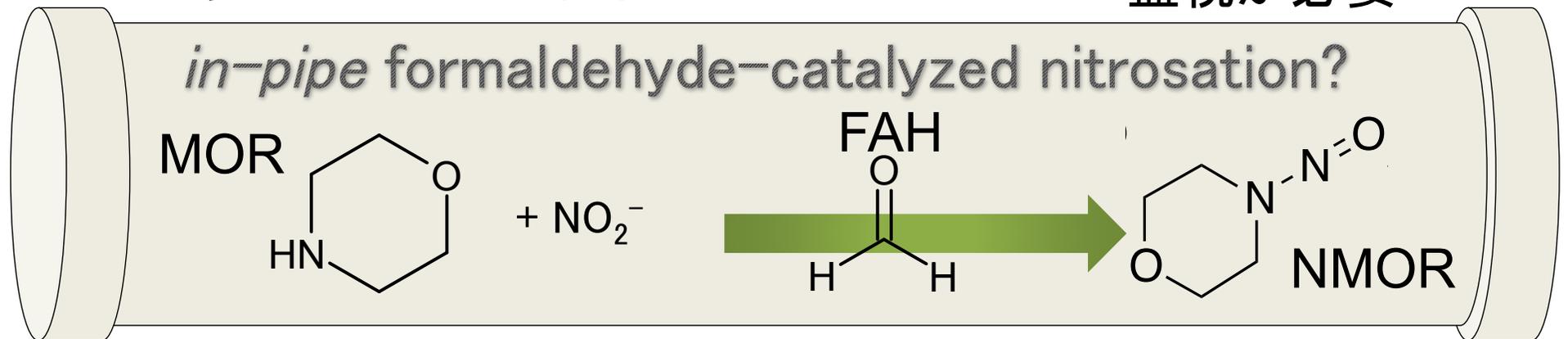
1) Schmidt *et al.*, 2006, 2) Roux *et al.*, 2012, 3) Marina *et al.*, 2009



下水処理に到達する前にNMORへ
変化している可能性



変換過程を考慮した
監視が必要



□ N-ニトロソアミンと生成能の河川存在実態

- NDMAとNMORが比較的高頻度・高濃度で検出
- いずれも下水処理場放流口下流で比較的高濃度
- オゾン処理を行っている下水処理場の放流水中にNDMAが高濃度
- NDMAは光分解と生分解、NMORは光分解により流下減衰を示唆
- クロラミン処理によるNDMA、NDEA、NPYR生成能を確認
- クロラミン処理によるNDMA前駆物質（ラニチジン）の光分解産物についてもNDMA生成能が残存することを確認、Qtofにて分解産物推定

□ N-ニトロサミンと生成能の下水処理場内存在実態

- 下水処理場の塩素消毒強度ではNDMAの明らかな生成は確認されず。ただしNDMA生成能は流入下水から放流水まで残存
- 下水処理場の塩素消毒強度ではNMORの明らかな生成は確認されず、NMOR生成能も確認されなかったが、深夜に高濃度のNMORの流入を確認。つまり消毒副生成物ではなく、パイプラインでの生成示唆

- 流域の水循環，すなわち複数の変換過程を考慮した生成能試験の重要性を示した。
- 生成能データベースを構築し，問題となる化学構造の抽出する手法を構築した。
- 前駆体探索に必要な分析方法を開発し，水道事業者等に情報提供を行った。

査読付き論文（計10編，以下は代表的なもの）

- He, K., Okuta, E., Cordero, J.A., Echigo, S., Asada, Y., and Itoh, S. (2018). Formation of chlorinated haloacetic acids by chlorination of low molecular weight compounds listed on pollutant release and transfer registers (PRTRs). J. Hazard. Mat., 351, 98-107.
- Hinneh, K.D., Hanafi, A.E., He, K., Kosaka, K., Echigo, S., Asada, Y., and Itoh S. (2019). Formation of N-nitrosodimethylamine by chloramination of anthropogenic nitrogenous compounds with dimethylamine monitored by Japanese water authorities. J. Hazard. Mat. 367, 620-628.
- 雪岡聖, 田中周平, 鈴木裕識, 藤井滋穂 (2017). 化粧品中のポリフルオロアルキルリン酸エステル類の好気条件下における生分解生成物の挙動, 土木学会論文集G (環境), vol.73, No.7, p.Ⅲ_149-Ⅲ_156.

学会発表（計31件，以下は代表的なもの）

- 雪岡聖, 田中周平, 藤井滋穂, 鈴木裕識, 越後信哉 (2018). ペルおよびポリフルオロアルキル物質(PFASs)のFragmentation flagging に基づいたノンターゲット分析手順の提案. 日本水環境学会シンポジウム講演集, p.344, 松江市. **博士研究奨励賞 (オルガノ賞) 受賞**
- 奥村昂平, 趙博, 長谷川英資, 中田典秀, 田中宏明 (2018). ラニチジンの塩素処理によるN-nitrosamine生成能に及ぼす光照射の影響評価. 第52回日本水環境学会年会講演集, p.197 札幌市.
- 越後信哉 (2018). 未知の汚染物質を考慮した水の安全確保. 第77回日本公衆衛生学会総会抄録集, p.105, 郡山市.

招待講演（計9件，以下は代表的なもの）

- 越後信哉．変換過程を考慮した化学物質管理を目指して．第20回日本水環境学会シンポジウム，和歌山市，2017年9月27日．
- 田中周平．ペルフルオロ化合物類の前駆体の環境中への拡散と生成ポテンシャルによる評価．第25回環境化学討論会，新潟市，2016年6月10日．
- 中田典秀．都市水循環における新興有機汚染物質．環境省環境調査研修所平成30年度水質分析研修，所沢市，2018年12月14日．

主催 公開シンポジウム

- 国立保健医療科学院公開シンポジウム．水環境管理のこれまでとこれから，和光市，2018年11月6日．