

【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

(2016～2018 108,604 千円)

研究代表者 越後 信哉 (国立保健医療科学院)

1. 研究開発目的

- (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
(国立保健医療科学院)
- (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
(京都大学)
- (3) 河川環境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
(京都大学)

2. 研究開発目的

本研究では変換過程を踏まえた多種・新規の化学物質の網羅的な管理・包括的なリスク評価に関する環境政策に資するべく、多様な化学物質について下水処理、河川環境、浄水処理を想定し、対象とする有害物質の生成能を評価する。あわせて変換経路を推定しその類型化を図る。さらに分画手法、高分解能質量分析計による既知および未知の前駆物質の同定手法を開発・応用し、これらの知見を総合して予見的な化学物質管理に必要な情報収集の方法を例示するとともに、生成能試験で考慮すべき因子や前駆物質構造の推定手法の提案を目的とする。

具体的には、前駆物質候補 (PRTR 物質、有機フッ素化合物類 (PFCs)、医薬品類 (PPCPs) 等) を対象に、有害物質 (ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタノ酸 (PFOA)、N-ニトロソアミン類、ハロ酢酸 (HAAs)、アルデヒド類等) について、下水処理、河川環境、浄水処理の各工程を模した環境条件 (下水処理として生物処理、河川環境として生分解、光分解、浄水処理としてオゾン、塩素処理) における重要な化学構造を抽出する。また、その反応機構に関する情報を収集する。この後、実際の下水流入水、下水放流水、河川水に対してそれぞれのプロセスを模擬した生成能試験に基づき、実際に寄与率の高い前駆体の探索法を開発しそれを応用する。最終的には上記の有害物質について前駆体として重要な化学構造・特性を提示する。あわせて、この作業を通じて、実際の変換過程を十分に考慮した生成能試験のあり方について述べる。

サブテーマ (1) では浄水処理における酸化分解反応にともなう HAA の生成を、サブテーマ (2) では下水処理における生物反応にともなう PFOS および PFOA の生成を、サブテーマ (3) では河川環境・下水処理過程における光分解反応、生分解反応等による N-ニトロソアミン類およびアルデヒド類の生成を主な検討対象とし、最終段階では各サブテーマからの情報を統合して、変換過程を考慮した化学物質管理のあり方に資する情報を提供する。

3. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

HAA_s の前駆体として重要な化学構造を推定・一般化するためのデータベースを構築し、広範な化合物群からのハロ酢酸生成能を把握し、重要な化学構造を示した。また、複数の変換過程（生物処理やオゾン処理と塩素処理）の組み合わせにより、ハロ酢酸生成能が変化する物質群の具体的特徴を示した。さらに、フェノールの塩素化反応について、メタ位の炭素の塩素化が重要であることを ¹³C 標識化したフェノールを用いて示した。加えて、実際の水環境中に、ハロ酢酸の前駆物質として極めて親水性の高い有機物が普遍的に存在することを示した。

ポリフルオロアルキルリン酸類である 8:2diPAP 等が大量に下水処理施設に流入し、それが生物反応により変換され種々の PFC_s (PFOA 等) が生成していることが明らかとなった。PFOA 等は汚泥中で生成され、一部はアルコール体となり気相に移行していることが分かった。また、PFC_s について、前駆体と断片イオンの衝突断面エネルギーが近似する傾向を見出し、それらによる関連性を探索手順に加えることで、Fragmentation Flagging を用いた未知ペルフルオロ化合物類の前駆体の探索手法を開発した。

N-ニトロソアミン類とアルデヒド類の環境中および下水処理場での処理実態、日間変動、季節変動について明らかにした。また、下水処理場に流入する化学物質が、下水と接触することにより有害物質に変換すること、河川流下過程で受ける光照射により変換するも、有害物質へ変換する可能性（生成能）を残留する化学物質があることを明らかにした。特に N-ニトロソアミン類の中で検出濃度および頻度が高かった物質については、その前駆物質を示した。さらに、光分解を受ける化学物質の河川流下点（下流地点）における濃度予測モデルを構築した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

沖縄県企業局と共同で北谷浄水場の水源となっている河川水に新規に開発した前駆体の探索手法を適用したところ、26 種の PFC_s が検出され、その内、7 種類が PFHxS の前駆体であることが示された。現在はさらに汚染が深刻な嘉手納基地内の井戸水を対象に、本手法を適用し、PFC_s に変化する可能性のある前駆体の絞り込みを行っているところである。

<行政が活用することが見込まれる成果>

今回の生成能試験で明らかになった HAA_s や NDMA 生成能が高い物質群については、浄水処理対応困難物質の見直しの際に有用な具体的知見として活用が期待される。

2019 年 6 月にストックホルム条約付属書 A で規制される PFOA とその類縁化合物類の

環境中での存在実態を調査する際に、生物処理におけるアルコール体の気相への移行データと開発した未知の PFCs 前駆体の探索手順の活用が期待される。

本研究では、化学物質管理における生成能試験の重要性を示した。特に生成能試験のあり方について、複数の変換過程を組み合わせた場合の影響、光分解の影響等、生成能試験の導入を進める上での重要な論点について定量的な情報を提供しており活用が期待される。

NDMA 等諸外国では ng/L レベルで基準値等が設定されている物質の水環境・水処理プロセスでの挙動・存在実態は、今後の基準値設定の基礎資料としての活用が期待される。

4. 委員の指摘及び提言概要

水系における有害化学物質の形成は重要なテーマであり、その形成過程、形成される物質と母物質のデータベース、化学的メカニズム等は重要である。本研究では、浄水処理で用いられる塩素消毒によるハロ酢酸、下水処理により化粧品等から形成される PFOS、PFOA、河川中で形成される N-nitrosoamine などの形成過程に関して新たな知見を得ている。

個別の課題には着実に取り組まれて、知見が得られている。しかし、知見を体系化し、今後の化学物質管理にどう生かすのか、その道筋の提言が必ずしも十分なされていない。管理手法に関する研究にまで至っていないと考えられる。

5. 評点

総合評点：A