

令和 4 年 4 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K19973

研究課題名（和文）下水道と放流先河川における発癌性微量有機副生成物とそれらの前駆物質の解析

研究課題名（英文）Analysis of carcinogenic micro-organic by-products and their precursors in wastewater system and receiving rivers

研究代表者

趙 博（ZHAO, BO）

京都大学・工学研究科・特定助教

研究者番号：30868427

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：淀川流域におけるN-ニトロソジメチルアミン（NDMA）とN-ニトロソモルホリン（NMOR）、それらの前駆物質ジメチルホルムアミド（DMF）とモルフォリン（MOR）の流出特性を調査し、以下の成果を得た。京都市内の下水道幹線調査により、対象物質の晴天時における高濃度汚染箇所（ポイント汚染源）と日内流出変動を確認した。並行して進めた流域内の下水処理場の放流水と放流先河川における調査から、対象物質の負荷変動について確認した。また、琵琶湖南湖流域における雨天時の調査により、非特定汚染源（ノンポイント汚染源）からの対象物質の流出特性と、実下水処理場の各処理工程における対象物質の濃度と負荷量変動を把握した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、河川などの流域における発癌性N-ニトロソアミン類とその前駆物質に起因するリスクの管理と、季節間及び日間の汚染源（ポイントとノンポイント）識別を、世界に先駆けて行うものである。特に、雨天時に周辺路面排水と河川でのN-ニトロソアミン類および前駆物質の時間的・空間的な存在実態、実下水処理場での各処理工程での連続調査による濃度変動が、日本国内で初めて観測された。本研究から、今後のPRTR（Pollutant Release and Transfer Register）制度のもとでの発癌性微量有機副生成物の前駆体の管理と下水処理場における制御について貴重な情報を提供できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：This study investigated the behavior and the source of N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosomorpholine (NMOR) and their precursors: dimethylformamide (DMF) and morpholine (MOR), respectively, in sewerage networks during periods of no rainfall, and found the wastewater samples from manholes with high concentration of targets, indicating the point source, in the Yodo River basin. In addition, the occurrence of four targets were clarified in the effluents of sewage treatment plant (STP) and the receiving rivers. Moreover, to identify non-point source of the four targets, we investigated the spatiotemporal patterns of NDMA, NMOR, DMF and MOR in runoff and rivers around the southern Lake Biwa basin, upstream of Yodo River basin, in rainy days. We also explored the concentration and mass flux of four targets in a full-scale STP during heavy rainfall events by continuous sequential sampling.

研究分野：化学物質影響関連

キーワード：ニトロサミン 前駆物質 流域 下水道 下水処理場 放流先河川 ポイント汚染源 ノンポイント汚染源

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

世界各地で経済発展に伴い急速な都市化が進んでおり、流域では上流の排水を下流で取水し、水道水源とする非意図的な排水の飲料水利用 (*de fact potable water reuse*) が行われている。産業活動で使用される化学物質の増加により、物質間の相互作用（反応）の確率が増加しており、市場で流通している多数の新しい化合物は、未知なるリスク（例えば発癌性）を増加させている。*N*-ニトロソアミン類は、発癌性を有する化学物質であり、消毒副生成物の一つとして知られている。しかし、晴天時の下水道を経由する汚染（ポイント汚染源）に関する調査事例に比べ、雨天時の水環境中の *N*-ニトロソアミン類の由来が消毒による副生成の寄与が大きいのか、他の由来（ノンポイント汚染源）と生成メカニズムによるものなのか、未だ不明な点が多い。過去の調査において、産業廃水中に存在する有機溶剤や原料として大量に使用されている *N*-ニトロソアミン類の前駆物質が、ある一定の時間に下水道に流入し、生活排水と混ざることにより *N*-ニトロソアミン類を生成することが確認されている。合流式下水道においては、高強度雨天時には下水処理場で処理できる水量を超えた排水が雨水と共に流入するため、通常の生物処理を行わずに水域へと放流（簡易処理時の雨天時越流水）している。*N*-ニトロソアミン類とそれらの前駆物質の処理が不十分な下水が水域へと放流された場合、未知の *N*-ニトロソアミン類の負荷や生成が生じている可能性がある。

発癌性が疑われる *N*-ニトロソジメチルアミン（NDMA）と *N*-ニトロソモルホリン（NMOR）とともに、ニトロサミン類の中で比較的高濃度かつ高頻度で水環境中から検出されている成分である。特に、NMOR の前駆物質として、工業用化学物質であるモルフォリン（MOR）が知られているが、下水処理場への流入水中の MOR 濃度は検出下限値以下であり、下水処理場に到達する前に MOR 等の前駆物質が下水中の窒素酸化物と反応し、ニトロソ化により NMOR を生成していることが推定されている。また、有機溶剤や原料として大量に使用されているジメチルホルムアミド（DMF）という化学物質が、塩素処理にて NDMA を生成する可能性がある。NDMA、NMOR、DMF、MOR はいずれも水道水や排水規制物質ではないが、DMF と MOR は化学物質排出移動量届出制度（Pollutant Release and Transfer Register, 以下 PRTR）対象物質、NDMA と NMOR はいくつかの国々では 1-100 ng/L 程度での水道水中の規制があり、本研究で主な調査対象物質として調査を実施した。

2. 研究の目的

琵琶湖・淀川水系では、古来より上下流において非意図的な排水の再利用がなされている。本研究では、下水処理水や雨天時越流水の影響を受けた河川に存在もしくは生成した発癌性 *N*-ニトロソアミン類とその前駆物質を監視するための戦略的スクリーニングを確立する。既知のポイント汚染源にて *N*-ニトロソアミン類とその前駆物質を分析するだけでなく、*N*-ニトロソアミン類とその前駆物質を生成する可能性を有するノンポイント汚染源も監視する。これらの調査を季節間および日間変化を考慮して行うことにより、*N*-ニトロソアミン類とその前駆物質の存在実態に及ぼす影響の理解につなげる。さらに、対応する異なるタイプの汚染源データと、生成と減衰などの環境動態とを組み合わせ、各発生源からの負荷量の定量化を試みる。

3. 研究の方法

本研究では、琵琶湖・淀川水系の *N*-ニトロソアミン類とその前駆物質による汚染実態を晴天時ポイント汚染源と雨天時のノンポイント汚染源について、以下の調査項目を実施する。

- ① 淀川水系の晴天時に下水道幹線、下水処理場、河川等の水環境における対象物質の存在実態の把握
- ② ①と並行して淀川水系の上流域である琵琶湖南湖流域における雨天時に周辺路面排水と河川での対象物質の時間変動と地域変動の把握と、同じく雨天時の実下水処理場での各処理工程での連続調査による濃度変動の把握
- ③簡易処理時の対象物質の負荷量変動の解明

- (1) 試料採取および分析

淀川水系と琵琶湖南湖流域において、下水道幹線にて下水、下水処理場にて流入水、一次処理水、二次処理水（消毒の前）、放流水、河川にて表層水、雨天時に路面排水を採水した。得られた試料は、ろ過後、回収率補正用のサロゲート物質を添加し、固相抽出し、液体クロマトグラフータンデム質量分析装置で対象物質の分析を行った^{1,2)}。

(2) 淀川水系の下水道幹線、下水処理場放流水と放流先河川の調査概要

調査を行った淀川水系内の4箇所の下水処理場（A、B、C、D）の接続人口は、100万人以上である。2020年5月から2021年6月まで、晴天時に4か所の下水処理場の処理区域の下水道幹線の28箇所において、マンホールより下水をGrab採水した。

(3) 琵琶湖周辺の路面排水と河川の調査概要

土地利用の改変は、浸透域を不浸透域にさせることが多く、これにより非特定汚染源（特に路面排水）の流出を変化させ、微量有機汚染物の汚濁負荷量も増加すると考えられる。そのため、雨天時に琵琶湖南湖周辺の路面排水（22採水地点）と近傍の集水河川（10採水地点、図1）で調査を行い、対象物質の時間・空間的流出変動を調査した。人口密度が比較的少ない琵琶湖北湖流域でも比較対象として13採水地点にて調査した。また、琵琶湖南湖最大の流入河川（野洲川）の流量観測地点（河1、図1）において、降雨時に5日間にわたって対象物質を連続的に調査した。

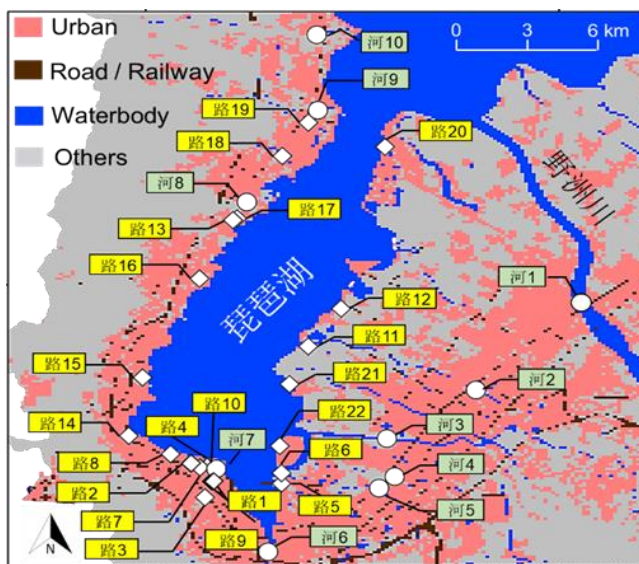


図1 琵琶湖（南湖）における路面排水（22採水地点、地点番号に路が付記）と河川（10採水地点、同様に河が付記）の採水地点

(4) 琵琶湖周辺の下水処理場の調査概要

処理水を琵琶湖に放流している下水処理場Eにて、雨天時に最初沈殿池越流水（以下、一次処理水）と放流水（塩素消毒および急速ろ過後の処理水）を1時間おきに連続採水した。

4. 研究成果

(1) 淀川水系の下水道幹線での調査結果概要

下水処理場に流入する前の下水道幹線から直接採取した下水中のNDMA、NMOR、DMFおよびMORは、それぞれ未検出～187 ng/L、未検出～101 ng/L、未検出～36.8 μg/L および未検出～7.4 μg/Lの間で変動しており（図2）、その平均値と変動に空間的な違いが見られたことから、ポイント汚染源の存在が示唆された。下水処理場B処理区域（B2）と下水処理場C処理区域の方がNDMAとNMOR濃度が高い傾向が見られた。処理区域での産業廃水と生活排水の割合の違いに起因する可能性が考えられる。

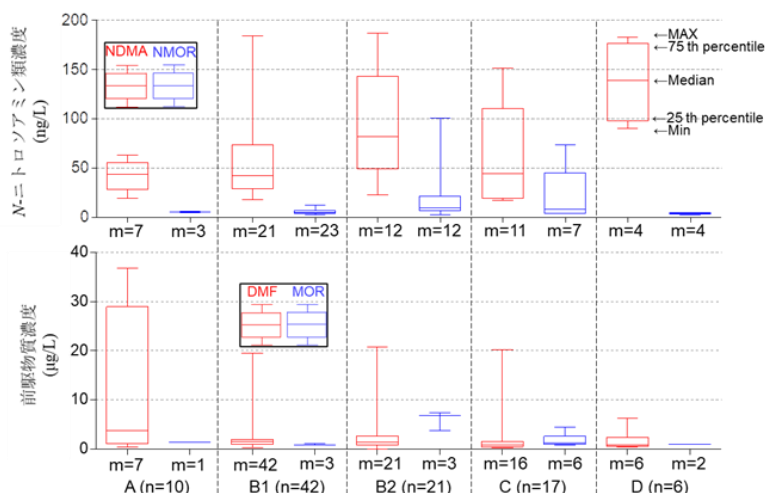


図2 淀川水系の下水道幹線（A～D）におけるN-ニトロソアミン類（上）とその前駆物質（下）の濃度；nは処理区域の総採水回数；mは>定量下限（LOQ）のデータ数

(2) 淀川水系の下水処理場放流水と放流先河川水の調査結果概要

2020年11月4日と2021年4月20日に淀川水系で行った調査結果を図3に示す。NDMAは、下水処理場A放流口で高濃度(>260 ng/L)で検出された。また、前駆物質DMFについては、下水処理場Bの放流水で極めて高濃度(26.7 μg/L)で検出された。NMORとその前駆物質MORは、下水処理場B、特に処理区域B2からの下水を処理した放流水中濃度で比較的高濃度であった。NMORは、沈殿処理、生物処理、消毒工程を経由しても除去されず、流入下水中の濃度とほぼ同じ濃度で水環境へ排出されていることが報告されている。このように下水処理場Bにて比較的高濃度で検出されることが多く、また前述の通り処理区域内からのNMORもしくは前駆物質(MOR)の流入が確認された。下水処理場の処理水の放流先河川水(淀川水系の本川、宮前橋)中のNDMA、NMOR、DMFおよびMORの濃度は、それぞれ未検出~9.5 ng/L、2.0~2.3 ng/L、未検出~0.77 μg/Lおよび0.32~2.8 μg/Lであった。今後、放流水に残存する発癌性が疑われるN-ニトロソアミン類を注視していく必要があると考えられる。

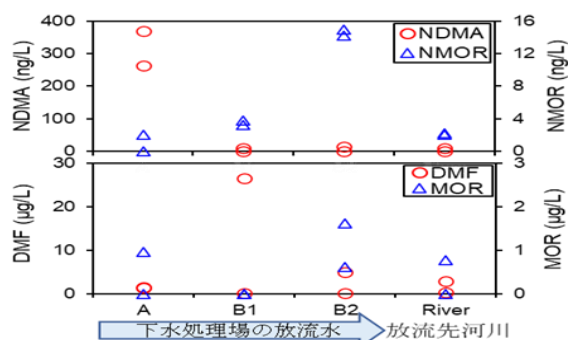


図3 淀川水系における下水処理場放流水(A、B1、B2には2箇所の放流口がある)と放流先河川水のN-ニトロソアミン類(上)とその前駆物質(下)の濃度の総採水回数；#は<定量下限(LOQ)のデータ数

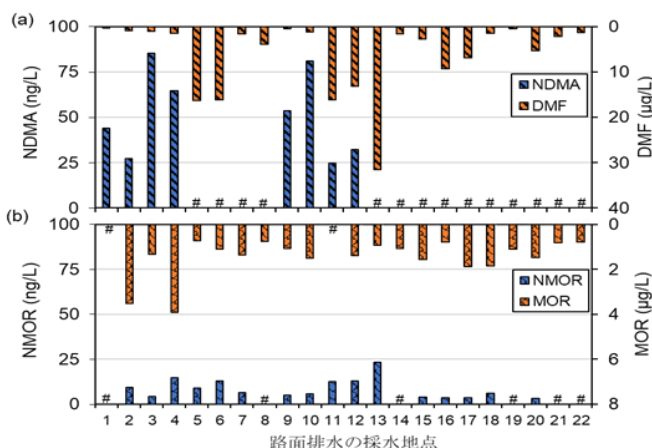


図4 琵琶湖(南湖)周辺の路面排水におけるNDMA、NMOR、DMFとMORの濃度(右)；#は未検出もしくは<定量下限(LOQ)

(3) 琵琶湖周辺の路面排水と河川の調査結果概要

2020年9月2日、9月4日、9月17日、および9月18日の降雨時に、琵琶湖周辺で採取した路面排水の分析結果を図4に示す。NDMA、DMF、NMORおよびMORは、それぞれ85.2 ng/L、31.5 μg/L、23.3 ng/Lおよび3.9 μg/Lの最大値を示した。また、他の採水地点に比べ、採水地点1-4と9-12の方がN-ニトロソアミン類の検出濃度は高い傾向が見られた(図4)。図1に示した土地利用形態から、採水地点1-4と9-12は他の採水地点に比べて車などの交通量が多いことが予想される。車のタイヤに由来すると思われるNDMAとNMORが

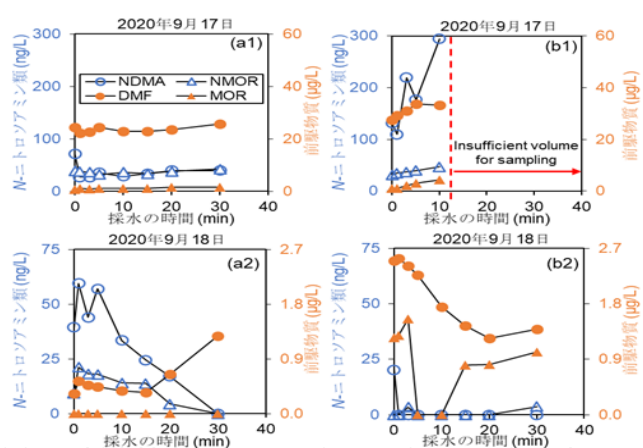


図5 採水地点9(a1とa2)と2(b1とb2)における路面排水の連続サンプル中のNDMA、NMOR、DMFとMORの濃度；路面排水形成時に連続サンプリングを開始する；降雨開始時間：9月17日の16:40、9月18日の14:15

路面排水で検出されるNDMAとNMORの原因である可能性が考えられる。また、連続サンプリングの結果、降雨初期の路面排水の対象物質の濃度が大きいことを把握した(図5)。よって、路面排水から琵琶湖へを対象物質の負荷は、降雨時間の影響によって変化すると考えられる。琵琶湖の南湖周辺の河川において、2021年9月と11月の雨天時に調査を行った。雨天時にNDMA

と NMOR および前駆物質 (DMF と MOR) が高い地点では、周辺の人間活動が比較的高い傾向が確認された (図 6)。人間活動が比較的小さい北湖周辺の 13 地点では、対象物質がほとんど検出されなかった³⁾。降雨時の路面排水が河川水中の対象物質の増加に影響を及ぼすかどうかを確認するため、野洲川の流量観測地点にて出水時に調査を行った。2020 年 9 月 25 日から 9 月 29 日まで 5 日間にわたって対象物質を連続的に調査した結果、晴天時に比べて降雨後に DMF と NMOR が上昇したことから、DMF と NMOR が路面排水から野洲川に流れこむ可能性が示唆された³⁾。

(4) 琵琶湖周辺の下水処理場の調査結果概要

下水処理場 E 内での調査により、一次処理水において、晴天時に比べて降雨後に NDMA と NMOR および前駆物質 (DMF と MOR) が上昇することから、雨天時に対象物質のノンポイント汚染源 (例えば路面排水) があることが示唆された (図 7 と 8)。簡易処理が発生した時間帯では対象物質の負荷量は、簡易処理が発生なかった時間帯より数倍高い負荷量を示した。簡易処理によって放流水中の濃度が増加するだけでなく、水域への負荷量も増加していたことがわかる。本研究より、調査地域では、路面排水は NDMA と NMOR および前駆物質のノンポイント汚染源があることが確認された。今後、雨天時に NDMA と NMOR および前駆物質の発生源対策に加え、ニトロサミン類とその前駆物質の両方の監視が環境サイドでは必要である。また、ニトロサミン類もしくはその前駆物質のノンポイント汚染源の特定が今後必要である。

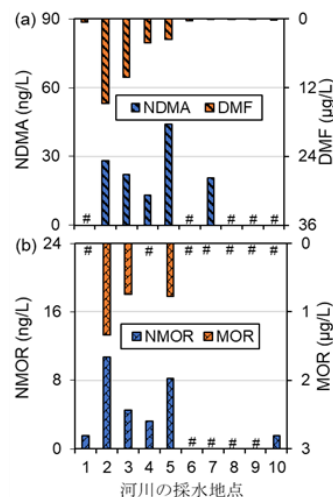


図 6 琵琶湖 (南湖) 周辺の河川における NDMA、NMOR、DMF と MOR の濃度 (右) ; # は未検出もしくは < 定量下限 (LOQ)

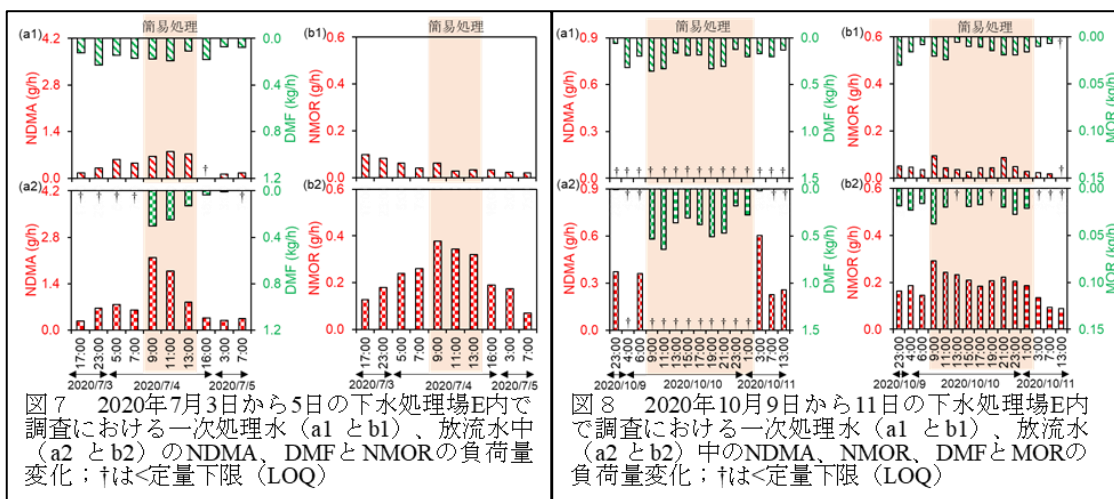


図 7 2020 年 7 月 3 日から 5 日の下水処理場 E 内で調査における一次処理水 (a1 と b1)、放流水中 (a2 と b2) の NDMA、DMF と NMOR の負荷量変化 ; † は < 定量下限 (LOQ)

図 8 2020 年 10 月 9 日から 11 日の下水処理場 E 内で調査における一次処理水 (a1 と b1)、放流水 (a2 と b2) 中の NDMA、NMOR、DMF と MOR の負荷量変化 ; † は < 定量下限 (LOQ)

<引用文献>

1. Zhao et al., 2019, *Water Res.* 163, 114868.
2. Zhao et al., 2021, *Water Res.* 191, 116827.
3. Zhao et al., 2022, *J. Hazard. Mater.* 424, 127552.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zhao Bo, Nakada Norihide	4. 巻 191
2. 論文標題 Contribution of N,N-dimethylformamide to formation of N-nitrosodimethylamine by chloramination in sewage treatment plants and receiving rivers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Water Research	6. 最初と最後の頁 116827 ~ 116827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.watres.2021.116827	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhao Bo, Wong Yongjie, Ihara Masaru, Nakada Norihide, Yu Zaizhi, Sugie Yoshinori, Miao Jia, Tanaka Hiroaki, Guan Yuntao	4. 巻 424
2. 論文標題 Characterization of nitrosamines and nitrosamine precursors as non-point source pollutants during heavy rainfall events in an urban water environment	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 127552 ~ 127552
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2021.127552	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Bo ZHAO, Norihide NAKADA, Hiroaki TANAKA
2. 発表標題 Occurrence of N-nitrosamines and their industry-related precursors in wastewater system and receiving rivers
3. 学会等名 第57回下水道研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------