

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 11 日現在

機関番号：12601
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009 ～ 2011
 課題番号：21760414
 研究課題名（和文） 水処理プロセスにおけるニトロソジメチルアミンの挙動解明と紫外線分解の検討
 研究課題名（英文） Fate of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) in water and evaluation of UV irradiation as a treatment process against NDMA
 研究代表者
 小熊 久美子 (OGUMA KUMIKO)
 東京大学・大学院工学系研究科・講師
 研究者番号：00361527

研究成果の概要（和文）：東京近郊の河川水および地下水の NDMA 汚染実態を調査し、水道原水に含まれる NDMA の濃度範囲を明らかにした。また、NDMA 標準物質を含む試験水を紫外線照射実験に供し、照射波長が異なると分解効率が異なること、また、溶存有機物や硝酸性窒素が共存すると NDMA 分解効率が低下することを示した。さらに、NDMA を紫外線分解した後に塩素消毒を施しても NDMA の顕著な再生成は生じないことを実験的に明らかにし、NDMA 処理技術としての紫外線照射の有効性を示した。

研究成果の概要（英文）：

NDMA concentration in river water and groundwater in Tokyo was examined to show the range of NDMA concentration in drinking water sources. Ultraviolet light at different wavelengths was irradiated against NDMA solution. The result indicated that decay rate differs at different wavelengths, and that co-existing matters including dissolved organic matter and nitrate deteriorate the decay rate of NDMA. Moreover, UV-irradiated NDMA solutions were subjected to chloramination, resulting in no significant reformation of NDMA. Results of this study indicated that UV irradiation is effective as a treatment process against NDMA.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011年度	0	0	0
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：用排水システム、水処理、紫外線、消毒副生成物

1. 研究開始当初の背景

ニトロソジメチルアミン
 (*N*-nitrosodimethylamine, NDMA) による
 河川水や地下水など水道水源の汚染が問

題となっている。NDMA はヒトへの発がん性が疑われ、日本では水道水質基準の要検討項目として水質目標値 100ng/L が規定されている。NDMA は、一般的な水

処理プロセスでは十分に分解除去できないと報告されており、むしろ塩素消毒やオゾン処理によって処理プロセス中で副生成しうる物質である。よって、NDMAの水処理プロセス中での消長を把握するとともに、有効なNDMA処理技術を確立することが危急の課題となっている。

工場など特殊な点源がある場合を除き、一般に、水環境の主たるNDMA汚染源は下水放流水や未処理下水の混入である。日本の都市河川では水利用が高密化しているため、上流域で発生したNDMAが下流域の水道原水に混入するシナリオが懸念される。塩素消毒に伴うNDMA生成の主な反応経路として、原水中のNDMA前駆物質と結合塩素（クロラミン）による化学反応が知られるため、ブレイクポイント塩素注入を行なう場合や原水に高濃度のアンモニアが存在する場合などは、遊離塩素消毒を行う日本の処理場でも処理系内にクロラミンが生成し、NDMAを生じる可能性が懸念される。さらに、近年、国内の上下水処理場の処理水からNDMAを検出したとの報告が相次ぎ、特にオゾン処理導入施設の処理水でNDMA濃度が高い傾向が示唆されたため、水の高度処理法としてオゾン処理が普及しつつある日本において、水環境や浄水に存在するNDMAおよびNDMA前駆物質に対する関心が高まっている。

砂ろ過、活性炭吸着、膜ろ過など、一般的な水処理プロセスではNDMAを十分に除去できないことが知られており、NDMAの決定的な処理技術は未だ確立されていない。NDMAは光感受性が高く、紫外線照射により分解できると報告されているが、紫外線照射条件とNDMA

分解効率の関係について十分には解明されておらず、特に、紫外線分解効率に影響を及ぼす因子や分解生成物の挙動に関する知見は限られている。よって、紫外線によるNDMA分解特性を実験的に明らかにし、NDMA処理技術としての紫外線照射の有効性を調べるのが重要である。

2. 研究の目的

東京近郊の河川水と地下水のNDMA濃度とNDMA生成能を定量し、水道原水のNDMA汚染の実態を把握する。また、紫外線照射によるNDMA分解実験を行い、紫外線波長の違いや共存物質の有無が分解効率に及ぼす影響を解明する。さらに、NDMAの紫外線分解産物が塩素消毒剤と反応してNDMAを再生成する可能性について実験的に検討し、NDMA処理技術としての紫外線照射の有効性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 河川水・地下水のNDMA汚染調査

液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計（LC-MS/MS）による水中の微量NDMA分析方法（定量下限値0.5ng/L）を確立し、以後の研究に供した。東京近郊において河川水（18試料）および地下水（23試料）を採水し、分析に供した。さらに、それらを水道原水として浄水工程で遊離塩素を添加した場合に生成しうるNDMAの最大値をNDMA生成能として定義し、河川水と地下水でNDMA生成能に相違がみられるかどうか調べた。さらに、試料を分子量分画してNDMA生成能試験に供し、NDMA前駆物質が多く含まれる分画の同定を試みた。

遊離塩素による NDMA 生成能試験は、上水試験法（日本水道協会、2011）におけるトリハロメタン生成能試験に準拠した。

(2) 紫外線照射による NDMA 分解実験

紫外線による NDMA 分解特性について、照射波長の違いと共存物質の有無に着目して実験を行った。照射波長の影響を明らかにするため、光源として低圧紫外線ランプ（254nm, 15 W×2, GE/Hitach）、中圧紫外線ランプ（220-580nm, 456 W×1, B410MW, Ebara）、キセノンエキシマランプ（222nm, UEM020-222, USHIO）のいずれかを用いた。共存物質の影響を調べる実験として、2009 年度は特に窒素成分に着目し、硝酸性窒素を 10mgN/L または 100mgN/L 濃度で添加して低圧または中圧ランプを照射した。また、東京大学工学部 14 号館実験室の蛇口で採水した水道水（ばっ気により脱塩素したもの）も同様の実験に供した。さらに 2011 年度は、試料に溶存有機物（Suwanee River Natural Organic Matter）と硝酸性窒素を異なる表 1 に示す濃度条件で添加し、実験に供した。

最後に、NDMA を紫外線分解した後に結合塩素を添加し、NDMA の紫外線分解産物が塩素と反応して NDMA を再生成する可能性について実験的に検証した。

表 1 紫外線実験に供した試料の水質
(2011 年度)

試料名	DOC (mgC/L)	NO ₃ -N (mgN/L)
超純水	0.0	0.0

1.5C	1.5	0.0
3.0C	3.0	0.0
2.0N	0.0	2.0
10N	0.0	10.0
1.5C/2.0N	1.5	2.0
水道水	2.8	2.7

4. 研究成果

(1) 河川水・地下水の NDMA 汚染調査

東京近郊の河川水からは 0.5ng/L 未満～3.4ng/L（中央値 2.2ng/L, n=18）、地下水からは 0.5ng/L 未満～5.2ng/L（中央値 0.9ng/L, n=23）の NDMA を検出し、水道原水に含まれる NDMA の濃度範囲を明らかにした。概して、地下水の NDMA 濃度は河川水と同等かやや低いレベルにあった。また、遊離塩素添加による NDMA 生成能は、地下水のほうが河川水に比べて有意に小さかった。これは、地下浸透の過程で NDMA 前駆物質が微生物分解、土壌吸着、揮発等の作用を受けたためと推定された。試料を分子量分画し各画分の NDMA 生成能を調べた結果、河川水試料では 0.5kDa 以下の分画で最も NDMA 生成能が高く、地下水試料では試料により NDMA 生成能の高い分画が異なった。

(2) 紫外線照射による NDMA 分解実験

低圧ランプ、中圧ランプ、エキシマランプのいずれを用いても、紫外線照射による NDMA 分解が認められた。2009 年度の実験において、硝酸性窒素を添加しない場合の超純水中における分解速度定数は、低圧ランプで 2.7 cm²/J、中圧ランプで 2.1 cm²/J であった。硝酸性窒素を添加した系での分解速度定数は、硝酸濃度 10mgN/L、100mgN/L の順に、低圧ランプで 2.4 cm²/J、2.1 cm²/J、中圧ランプで 1.6 cm²/J、1.1 cm²/J となり、硝酸イオン濃度の上昇に対応し

て分解速度定数が低下した。よって、分解速度低下の原因は硝酸イオンによる紫外線の吸光であると推定された。また、水道水を試験水として同様の実験を行った結果、分解速度定数は低圧で $2.5 \text{ cm}^2/\text{J}$ 、中圧で $1.7 \text{ cm}^2/\text{J}$ となり、超純水中（硝酸添加なし）に比べて水道水中での分解速度は小さかった。よって、実際の水処理プロセスにおける NDMA の紫外線分解効率、超純水を用いたラボスケールの実験データよりも低下することが示唆された。

2009年度の結果を踏まえ、2011年度は共存物質として溶存有機物、硝酸性窒素、および両者が混合する条件下(表1)において、低圧ランプ、中圧ランプ、エキシマランプを用いたNDMA分解実験を行った。結果を表2に示す。

表2 紫外線による NDMA 分解速度定数
(2011 年度)

試料名	低圧 ランプ (cm^2/J)	中圧 ランプ (cm^2/J)	エキシマ ランプ (cm^2/J)
超純水	2.7	2.3	8.7
1.5C	1.6	1.3	5.4
3.0C	1.4	0.9	2.6
2.0N	2.4	1.8	1.5
10N	2.4	1.6	0.8
1.5C/2.0N	1.6	1.3	1.3
水道水	2.5	1.7	0.8

超純水中（共存物質添加なし）での分解速度定数は、エキシマランプが最も大きく、次いで低圧ランプ、中圧ランプとなった。共存物質を添加した系では、いずれのランプでも分解速度定数が低下し、特に硝酸性窒素によるエキシマランプの分解阻害が著しく大きかった。これは、エキシマランプの発光波長(222nm)が硝酸イオンの吸光波長に一致し、吸

光阻害を受けやすいためと推定された。

NDMAを紫外線分解した試料に塩素を再添加した結果、NDMAの増加量は紫外線ランプや共存物質の条件によらず2ng/Lから17ng/Lの範囲にあり、NDMA生成能のバックグラウンド値（超純水のNDMA生成能）が12ng/Lであることを鑑みると、無視できるほど小さかった。すなわち、いずれの照射波長・共存物質条件下でも、紫外線分解後のNDMAの再生成はほとんど生じないことがわかった。

本研究では、東京近郊の河川水と地下水に含まれるNDMA濃度とNDMA生成能を明らかにした。また、NDMA処理技術としての紫外線照射の有効性を示すとともに、照射波長や共存物質が分解効率に及ぼす影響を定量化し、実処理への適用において有用な知見を提供した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Nguyen Van Huy, Michio Murakami, Hiroshi Sakai, Kumiko Oguma, Koji Kosaka, Mari Asami and Satoshi Takizawa, Occurrence and formation potential of *N*-nitrosodimethylamine in ground water and river water in Tokyo, *Water Research*, 査読有, 45, 3369-3377, 2011. DOI:10.1016/j.watres.2011.03.053
- ② Hiroshi SAKAI, Tatsuro TAKAMATSU, Kumiko OGUMA, Michio MURAKAMI, Koji KOSAKA, Mari ASAMI, Satoshi TAKIZAWA, Influence of Nitrate on UV-degradation of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA),

International Ultraviolet Association
News, 査読有, 12(2), 26-29, 2010.

- ③高松達朗、酒井宏治、小熊久美子、村上道夫、小坂浩司、浅見真理、滝沢智、*N*-ニトロソジメチルアミンの紫外線分解と遊離塩素添加による再生成の評価、環境工学研究論文集、査読有、第 47 巻、127-133、2010.

〔学会発表〕(計 4 件)

- ①高松達朗、酒井宏治、小熊久美子、小坂浩司、浅見真理、滝沢智、共存物質が *N*-ニトロソジメチルアミンの紫外線分解と塩素添加による再生成に与える影響、第 46 回日本水環境学会年会、2012 年 3 月 16 日、東洋大学

- ②Hiroshi SAKAI, Tatsuro TAKAMATSU, Kumiko OGUMA, Michio MURAKAMI, Koji KOSAKA, Mari ASAMI, Satoshi TAKIZAWA, Influence of Nitrate on UV-degradation of *N*-Nitrosodimethylamine, Singapore International Water Week 2010, 2010 年 6 月 28 日, シンガポール

- ③NGUYEN Van Huy、村上道夫、酒井宏治、小熊久美子、小坂浩司、浅見真理、滝沢智、Occurrence and Formation Potential of *N*-Nitrosodimethylamine in Groundwater and River In Tokyo、第 19 回環境化学討論会、2010 年 6 月 21 日、中部大学

- ④酒井宏治、高松達朗、小熊久美子、村上道夫、小坂浩司、浅見真理、滝沢智、*N*-ニトロソジメチルアミン(NDMA)の紫外線分解に影響を及ぼす水質因子の検討、日本オゾン協会第 19 回年次研究講演会、2010 年 6 月 19 日、京都大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小熊 久美子 (OGUMA KUMIKO)

東京大学・大学院工学系研究科・講師
研究者番号：00361527

(2) 研究協力者

村上 道夫 (MURAKAMI MICHIO)

東京大学・「水の知」サントリー総括寄付講座・特任助教

研究者番号：50509932

酒井 宏治 (SAKAI HIROSHI)

東京大学・大学院工学系研究科・特任助教

研究者番号：70533123