

平成23年 6月20日現在

研究種目：若手研究 B
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21760423
 研究課題名（和文）オゾン処理による N-ニトロソジメチルアミン前駆物質の構造的特徴
 研究課題名（英文）Structural characteristics of N-nitrosodimethylamine precursors on ozonation
 研究代表者
 小坂 浩司 (KOSAKA KOJI)
 国立保健医療科学院水道工学部生活衛生適正技術開発主任研究官
 研究者番号：60370946

研究成果の概要（和文）：

6 対象物質について、オゾン処理による N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) 変換率を検討したところ、 $(\text{CH}_3)_2\text{N-N}$ の構造は NDMA に変換しやすいこと、その周辺の構造も変換率に影響していることがわかった。オゾン処理による NDMA への変換は、共存物質やラジカル類に影響を受けにくい対象物質と、それらによって大きく影響を受ける対象物質が存在することが示された。オゾン処理による NDMA への変換のしやすい物質と結合塩素処理による NDMA への変換のしやすい物質は、異なることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

Conversion yields of six compounds to N-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation were investigated. It was found that the compounds with the function, $(\text{CH}_3)_2\text{N-N}$, had high conversion yields to NDMA by ozonation and the surrounding structures of the function were related to NDMA formation. It was considered that the conversion yields of some compounds were not affected by co-existing compounds or radicals, but others were affected. The compounds with high conversion yields to NDMA by ozonation were different from those by chloramination.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|------|-----------|
| 2009年度 | 1,800,000 | 0 | 1,800,000 |
| 2010年度 | 1,500,000 | 0 | 1,500,000 |
| 総計 | 3,300,000 | 0 | 3,300,000 |

研究分野：環境衛生工学

科研費の分科・細目：土木環境システム

キーワード：N-ニトロソジメチルアミン (NDMA)、オゾン、副生成物

1. 研究開始当初の背景

N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) は、米国環境保護庁の統合リスク情報システム (IRIS) では、NDMA について 2B (ヒトに対する発がんの可能性のある物質) に指定し、 10^{-5} の発がんリスクに相当する飲料水中濃度として 7 ng/L を示している。NDMA は、結合

塩素処理による副生成物として知られ、1980 年代終わり以降、カナダや米国において、環境水、水道水、排水中からその存在が報告されている。国内では、これまで報告はほとんどなかったが、申請者は、初めての系統的な実態調査を行い、浄水から 7 ng/L を超えている場合があることを示した。

これまで、NDMA は、オゾン処理による副生成物としては知られていなかったが、近年、オゾン処理で生成する場合があることが、報告された。国内では、結合塩素処理を導入している浄水場はほとんどなく、NDMA の生成リスクとして、オゾン処理は考慮すべき重要因子である。事実、浄水から 7 ng/L を超えていた浄水場ではオゾン処理が導入されていた。

NDMA 前駆物質の構造には *N,N*-ジメチルアミノ基 ($(\text{CH}_3)_2\text{N}$) が必須であると考えられる。しかし、*N,N*-ジメチルアミノ基を有していても、オゾン処理による NDMA の生成能は、化合物によって大きく異なる。すなわち、*N,N*-ジメチルアミノ基以外の構造も、NDMA の生成特性に関与していると考えられる。また、限定的な報告ではあるが、オゾン処理条件や共存物質によっても、NDMA の生成が影響を受けることも示されている。これらの点について、明らかにしていくことは、浄水プロセスにおける NDMA の制御を考える上で重要であると考えられる。

2. 研究の目的

(1) オゾン処理による NDMA の生成能が高い化合物の構造的特徴の検討

N,N-ジメチルアミノ基を有する化合物について、それ以外の構造的特徴の点から分類し、オゾン処理を行い、NDMA を生成しやすい特徴について明らかにする。

(2) NDMA 生成におよぼすオゾン処理条件、共存物質の影響の評価

オゾン処理条件 (pH) や共存物質による NDMA 生成への影響について検討する。オゾン処理では、オゾン分子とヒドロキシルラジカル (OH ラジカル) の 2 経路による分解経路が知られているため、どの経路が NDMA 生成に関与しているかについても評価する。

(3) オゾン処理と結合塩素処理による NDMA 生成能の比較

オゾン処理による NDMA と結合塩素処理による NDMA の生成能について検討を行い、両処理による生成能の比較を行う。

3. 研究の方法

(1) オゾン処理による NDMA の生成能が高い化合物の構造的特徴の検討

対象物質として選定した、*N,N*-ジメチルアミノ基を有する 6 物質を表 1 に示す。対象物質を地下水に 1 μM となるように加え、pH 7 (5 mM リン酸緩衝液)、20°C の条件で、オゾン水を添加することで実験を開始した。溶存オゾンが消失するまで静置し、その後、対象物質濃度を測定した。

NDMA 濃度は、液体クロマトグラフタンデム

質量分析法で測定を行った。内部標準物質として NDMA- d_6 を用いた。

表 1 対象物質

| 対象物質 | 略称 | 示性式 |
|------------------------|-------|---|
| ホルムアルデヒドジメチルヒドラゾン | FaDMH | $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{CH}_2$ |
| 2-ホルミル-1,1-ジメチルヒドラジン | FDMH | $(\text{CH}_3)_2\text{NNHCHO}$ |
| 3,3-ジメチルカルバジン酸メチル | DHME | $(\text{CH}_3)_2\text{NNHCOOCH}_3$ |
| 1,1,4,4-テトラメチル-2-テトラゼン | TMT | $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$ |
| 1,1-ジメチルセミカルバジド | DMSC | $(\text{CH}_3)_2\text{NNHCO}=\text{NH}_2$ |
| アセトンジメチルヒドラジン | ADMH | $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |

(2) NDMA 生成におよぼすオゾン処理条件、共存物質の影響の評価

共存物質による影響を検討するため、(1)と同様の実験を OH ラジカル捕捉剤である *t*-ブタノール (*t*-BuOH) 共存下 (5 mM) で実験を行った。6 物質のうち、FDMH および TMT については、pH の影響、地下水でなくろ過後 (Whatman GF/F) の河川水に添加した場合、さらに臭化物イオン (Br^-) の影響についても検討した。

(3) オゾン処理と結合塩素処理による NDMA 生成能の比較

(1)で採り上げた物質について、結合塩素処理による NDMA の生成能について検討を行い、(1)の結果との比較を行う。このとき、結合塩素処理による生成能は、クロラミン濃度 140 mg/L、反応時間 10 日、pH 7 の条件で評価した。

4. 研究成果

(1) オゾン処理による NDMA の生成能が高い化合物の構造的特徴の検討

図 1 に、オゾン注入率を変化させたときの対象物質の NDMA 変換率を示す。いずれの対象物質も、オゾン注入率 0.25 mg/L と 0.50 mg/L で、変換率はほぼ一定であったことから、この注入率は、反応に十分な量であることが示された。

対象 6 物質のオゾン濃度 0.25 mg/L と 0.50 mg/L の平均の変換率は、8%~89%であった。よって今回選定した、*N,N*-ジメチルアミノ基を有する対象物質は全てオゾン処理による NDMA 前駆物質であることが示された。特に、FaDMH、FDMH、ADMH の 3 物質の NDMA 変換率は、それぞれ 89%、85%、84%と非常に高い値であった。一方、比較的 NDMA 変換率が低い DHME、TMT、DMSC であっても変換率はそれぞれ 8%、19%、21%であり、過去の報告と比較しても比較的高い値であった。

今回、選定した 6 物質はどれも、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{N}$

の構造を有している。すなわち、 $(\text{CH}_3)_2\text{N-N}$ の構造は、オゾンによる NDMA を生成しやすい構造であることが明らかとなった。ただし、上述したように、対象物質によって NDMA 変換率が 10 倍程度異なることから、NDMA への変換には $(\text{CH}_3)_2\text{N-N}$ の構造を有するだけでなく、その周辺の構造も影響することが示された。TMT についても、分子内に $(\text{CH}_3)_2\text{N-N}$ の構造が 2 つ有するが、NDMA への変換率は約 20% 程度であった。

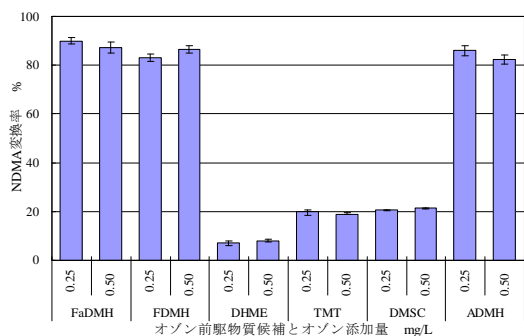


図1 オゾン処理による6対象物質のNDMA変換率

(2) NDMA 生成におよぼすオゾン処理条件、共存物質の影響の評価

図2に、OHラジカル捕捉剤である *t*-BuOH 共存の、オゾン処理による NDMA 変換率への影響を示す。*t*-BuOH が過剰に存在すると、OH による反応が阻害され、オゾン分子のみによる反応を評価することができる。

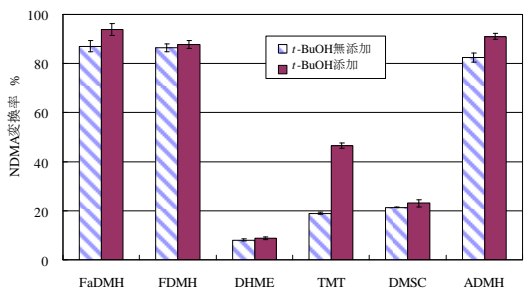


図2 オゾン処理による6対象物質のNDMA変換率におよぼす *t*-BuOH の影響

TMT 以外の 5 物質の場合、*t*-BuOH の有無によらず NDMA 変換率にほぼ一定であった。この結果から、これら 5 物質の NDMA の生成は、主にオゾン分子による反応によるものであると考えられた。一方、TMT の場合の *t*-BuOH を添加した時の変換率は 19% から 47% に約 2.5 倍増加した。

FDMH と TMT について、pH を 8 にしたときの影響、その際の *t*-BuOH の共存影響についても検討した。FDMH の場合、pH7 と 8 で NDMA 変換率は影響を受けず、また、pH8 でも *t*-BuOH による影響もなかった。一方、TMT の場合、pH7 と 8 で NDMA 変換率は変わらなかったが、*t*-BuOH の共存影響については、pH7 の場合と

同様、pH8 においても NDMA 変換率は増加した。これらの結果から、TMT のオゾン処理による NDMA の生成において、OH ラジカル以外の物質の関与も示唆された。

FDMH と TMT を対象に、共存物質の影響についてさらに検討を行った(図3)。FDMH は、地下水ではなく河川水中の場合でも *t*-BuOH の有無に関わらず変換率は 80~90% でほぼ一定であった。精製水に *t*-BuOH を添加した場合や、Br⁻ による影響も認められなかった。

一方、TMT の場合、NDMA 変換率は共存物質によって 19%~55% の範囲で異なった。図3の結果から、TMT の NDMA への変換率の上限は、60% 弱であると推測された。地下水中の場合、*t*-BuOH の共存によって NDMA への変換率は 19% から 47% に変換率が増加したが、河川水中の場合、*t*-BuOH の共存影響を受けず、30% 程度であった。これらの結果から、オゾン処理による NDMA の生成に対し、共存物質やラジカル類に影響を受けにくい対象物質(例：FDMH)と、それらによって大きく影響を受ける対象物質(例：TMT)が存在することが示された。

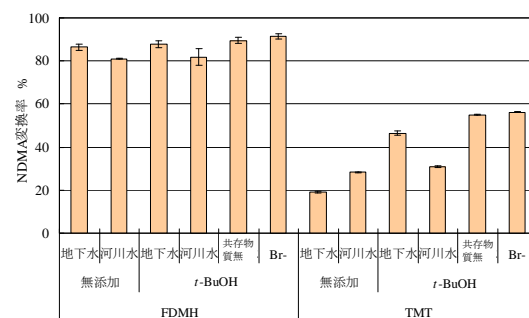


図3 オゾン処理によるFDMHとTMTのNDMA変換率におよぼす共存物質の影響

(3) オゾン処理と結合塩素処理による NDMA 生成能の比較

6 物質の結合塩素処理後の NDMA 濃度を測定したところ、NDMA への変換率は 0.03~0.35% の範囲であった。これらの値は、オゾン処理による変換率に比較して非常に小さい値であった。すなわち、*N,N*-ジメチルアミノ基を有していたとしても、オゾン処理によって NDMA に変換しやすい物質と結合塩素処理によって NDMA に変換しやすい物質とは、異なることが示された。

また、結合塩素処理の場合、オゾン処理に比べて NDMA への変換率は小さかったが、対象物質間で比較すると、NDMA への変換率は 10 倍程度、差が認められた。このとき、相対的に変換率が低かったのは FaDMH と ADMH、変換率が高かったのは TMT であった。オゾン処理による NDMA への変換率の大小と比較した場合、相対的に FaDMH や ADMH は変換率が高く、TMT は低かった物質であった。すなわち、

この結果からも、オゾン処理による NDMA への変換のしやすさと結合塩素処理による NDMA への変換のしやすさは一致しないことが示された。

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〕 なし

〔学会発表〕 (計 1 件)

1) 福井克人、萱沼康夫、小坂浩司、浅見真理、秋葉道宏、モデル化合物のオゾン処理による NDMA の生成特性、第 61 回全国水道研究発表会、2010 年 5 月、新潟。

〔図書〕 なし

〔産業財産権〕 なし

6. 研究組織

(2) 研究代表者

小坂 浩司 (KOSAKA KOJI)

国立保健医療科学院水道工学部

生活衛生適正技術開発主任研究官

研究者番号：60370946