

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 22 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760500

研究課題名(和文) 254nmより短波長を出力する紫外線ランプによる消毒副生成物リスク低減技術の開発

研究課題名(英文) A development of novel decomposition technology for NDMA by short wavelength UV lamp

研究代表者

酒井 宏治 (SAKAI, Hiroshi)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70533123

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規消毒副生成物としてNDMAを取り上げ、その処理手法としての紫外線処理の効率化を検討した。従来より短波長の紫外線照射が効果的である可能性が分かり、従来ランプ(254nm)より短波長の222nmランプを検討した。222nmランプによるNDMAの分解効率と溶存物質による分解への影響を検討した。水質条件によって254nmと222nmのどちらが効率的かが異なる結果を得ることができた。また、さらに220-254nm付近を出力する新規蛍光エキシマランプを使用すると、副生成物の生成を抑制しながら、効率的に分解できることが分かった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we picked up NDMA as a new disinfection by-product. We examined the efficiency of ultraviolet treatment as the treatment method. The potential benefit of ultraviolet radiation of shorter wavelength than traditional was revealed. I examined the lamp of 222nm shorter than 254nm conventional lamp. We investigated the effect of dissolved matters on the decomposition efficiency of NDMA by 222nm lamp. We obtained a result which lamp is more suitable for the degradation, depending on water conditions. Further, it was found that using the novel fluorescent excimer lamp to output a 220-254nm, NDMA was decomposed efficiently while suppressing the formation of nitrite as a by-products.

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：紫外線水処理

### 1. 研究開始当初の背景

都市部での水安定供給に向けて、下水処理水・新規地下水源の活用が期待されると同時に水質面のより厳しい監視が求められる。本研究では、新規消毒副生成物としてNDMAを取り上げ、その処理手法としての紫外線処理の効率化を検討する。

### 2. 研究の目的

事前の検討で、従来より短波長の紫外線照射が効果的である可能性が分かり、従来ランプ(254nm)より短波長の222nmランプを検討する。222nmランプによるNDMAの分解効率と溶存物質による分解への影響を検討する。水質条件によって254nmと222nmのどちらが効率的かが異なると予想されるため、両者を統合的に活用し、水質変動に柔軟に対応可能な"resilient"な(回復力のある)水処理システムを提案することを目的とした。

具体的には、(1) 超純水中に溶解したNDMAに222nm紫外線を照射し、このランプがNDMA分解に対して効率的かどうかの基礎的知見を得る。照射エネルギーの関数として分解効率( $\text{cm}^2/\text{J}$ )を求め、NDMAの吸光度から222nmにおける量子収率を算出し、分解を定式化する。

(2) さまざまな溶存物質を含んだ水及び環境水を対象に、分解効率を調べる。(1)の結果と比較し、NDMA分解における水中の溶存物質の影響を考察する。影響を与える可能性のある物質として、フミン質等の有機物、硝酸塩を取り上げる。どちらもNDMAの分解に必要な紫外線を吸収して分解を妨げるなどの影響がある。特に硝酸塩は、肥料由来のものが地下水中に多く含まれている場合がある。フミン質は下水二次処理水などに残存する可能性がある。

(3) (2)で検討した222nmによるNDMA分解の結果を、従来の254nmのNDMAの分解結果と比較する。222nmと254nmでは、硝酸塩等の吸光による妨害の度合いの違いが予想される。水質条件の違いを、222nmランプと254nmランプによる分解効率の違いと連関させた分解モデルを作成する。リスク低減を最終目標とし、水質変動に対応した最適なシステム設計を提案する。

以上の3点を目的とした。

### 3. 研究の方法

都市部での持続可能な水供給の実現に向けて課題となる消毒副生成物リスクについて、NDMAをターゲットにして、これを低減する水処理システムの開発を行う。222nmと254nmの2つの紫外線ランプの長所を組み合わせさせた"resilient(回復力のある)"な水処理システムの提案を目的とした。

まず、新規の紫外線ランプ(222nm紫外線ランプ)を用い、理想的条件(超純水中)におけるNDMAの分解効率を測定した。次に、実際

の環境水処理を想定した試験を行った。より高度な水利用を行う上で、下水二次処理水、地下水などの原水を想定し、特に処理に影響を与えうる因子として、硝酸塩とフミン質を水中の代表的な物質として抽出し、その影響を検討した。水質変動の影響を考慮して、処理効率、エネルギー消費、消毒副生成物リスクを最適化できる新たな水処理システムを提案した。

### 4. 研究成果

農村部から都市部へ人口が集中しつつある都市型の社会では、都市における十分な水供給を行うことが必須不可欠の課題である。都市における安全安心な水利用を行う上では、水量・水質両面の充足が排水システムに求められる役割であり、その中でも健康影響をもたらす消毒副生成物の制御が重要であることは論を待たない。さらに、気候変動による既存の水資源の不安定化が予想されることから、下水処理水の再生利用、地下水の有効利用など都市内部において新規の水資源を獲得することが必要となる。一方、これらの新規水資源は、既存の都市活動の影響を受けているため、水質面の安全性については一層の注意を払う必要がある。

都市部での水安定供給に向けて、下水処理水・新規地下水源の活用が期待されると同時に水質面のより厳しい監視が求められる。本研究の平成23年度の成果としては、新規消毒副生成物としてNDMAを取り上げ、その処理手法としての紫外線処理の効率化を検討した。事前の検討で、従来より短波長の紫外線照射が効果的である可能性が分かり、従来ランプ(254nm)より短波長の222nmランプを検討した。222nmランプによるNDMAの分解効率と溶存物質による分解への影響を検討した。水質条件によって254nmと222nmのどちらが効率的か、異なる結果を得ることができた。両者を統合的に活用し、水質変動に柔軟に対応可能な"resilient"な(回復力のある)水処理システムを提案することを、次年度以降の目的とした。

平成24年度は、平成23年度に得られた結果を基にして、さらに水質因子の影響について検討した。まず、硝酸塩の影響について検討した。硝酸塩は紫外域にて吸光を持ち、短波長側のほうがその吸収割合が大きくなる。222nmの紫外線が硝酸塩に吸収され、NDMAへの紫外線の到達を少なくし、分解を妨げるという影響が第一に考えられる。一方、紫外線によってNDMAが分解されると、ジメチルアミンと亜硝酸になる(Stefan, 2002, Helv. Chim. Acta., pp.1416)。しかし、紫外線が硝酸塩と反応すると亜硝酸を生成するため、分解産物であるジメチルアミンとこれらの亜硝酸性窒素が反応し、NDMAの再生成を引き起こす可能性があった。フミン質も硝酸塩と同様に紫外域にて吸光を持つため、222nmの紫外線を吸収し、NDMAの分解反応を妨げる可

能性が考えられた。一方、フミン質自体は、トリハロメタン及び NDMA などの消毒副生成物の前駆体である (Chen, 2007, Env. Sci. Tech., pp. 6059)。従って、消毒副生成物前駆体としてのフミン質が紫外線を吸収して分解する反応が生ずれば、人へのリスクを抑える処理となる可能性があった。消毒副生成物リスク全体を俯瞰して、フミン質の分解と NDMA の分解のどちらを優先すべきか、222nm の紫外線分解によるデータを取得し、考え方の整理を行った。その結果、顕著な再生成は起こりにくいという結果を得た。

なお、平成 23 年度に購入した塩化クリプトン紫外線ランプを用いて実験を行っていた。様々な条件での結果を元に平成 24 年度中に取りまとめを行い、学会で発表することを予定していた。ところが実験を進めていく中で、塩化クリプトンではなくキセノンを用いた新規の紫外線ランプの方がより目的に合致する可能性があることが判明した。キセノンを用いたランプは開発中の製品であり、研究開始時には入手できなかったものである。そこで、新規のキセノンランプの試作品を紫外線ランプ会社から借り受けて試験を行うこととした。だが、試作品であったため、製品の借り受けのための調整及び実際の手配に予想外に時間を要した。このため、補助事業期間を延長し、平成 25 年度において新規キセノンを用いた新規紫外線ランプでの追加実験とその解析と取りまとめ、学会での発表を行うこととし、未使用額はその経費に充てることとした。研究内容については、既存の 222nm ランプだけでなく新たなキセノンランプを含めた研究とした。また、単純に NDMA の分解だけでなく、222nm ランプのときと同様に、水質の影響について具体的な検討を行った。水質影響としては、硝酸塩とフミン質の二つの水質項目に着目した。その結果、新規のキセノンランプを用いた実験にて、一定程度の NDMA 分解が達成できること、亜硝酸生成も抑制できることが分かった。

以上のような結果をまとめ、最終的に以下のような成果を得た。新規の 222nm を出力する紫外線ランプを用い、その分解効率が従来の 254nm よりもおよそ 4 倍程度効果が高いことを発見した。また、硝酸塩とフミン質を添加して分解効率を調べた結果、フミン質や硝酸塩の添加によって紫外線分解速度が阻害されることが分かった。一方、NDMA の再生成について検討した結果、硝酸塩を含む水では、NDMA の再生成が抑制されている可能性があることが分かり、紫外線による硝酸の吸収に伴う硝酸ラジカルなどの生成が寄与している可能性があることが分かった。さらに、紫外線分解による副生成物について検討した結果、硝酸塩を含む水では、一定量の亜硝酸性窒素が生成することが分かった。それを抑制する方策として、220~250nm の波長域を出力するランプを用いたところ、一定程度の NDMA 分解効率を要しつつ、亜硝酸性窒素の生

成も抑制することができた。

## 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 6 件)

Hiroshi Sakai, Tatsuro Takamatsu, Kumiko Oguma, Michio Murakami, Koji Kosaka, Mari Asami, and Satoshi Takizawa (2014) Effects of Natural Organic Matter and Nitrate on the Behavior of NDMA during UV Irradiation and Chloramination, Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua (in press)

高松達朗、酒井宏治、小熊久美子、小坂浩司、浅見真理、滝沢智 (2013) 水中の共存物質が N-ニトロソジメチルアミンの紫外線分解と再生成に及ぼす影響、水環境学会誌、36(6)、pp.175-181

Hiroshi SAKAI, Aimin HAO, Yasushi ISERI, Song WANG, Takahiro KUBA, Zhenjia ZHANG, and Hiroyuki KATAYAMA (2013) Occurrence and Distribution of Microcystins in Lake Taihu, China, The Scientific World Journal, 2013, 838176

Hiroshi Sakai, Olivier Autin, Simon Parsons (2013) Change in Haloacetic Acid Formation Potential during UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of Model Organic Compounds, Chemosphere, 92, pp.647-651

Hiroshi SAKAI, Koji KOSAKA, Satoshi TAKIZAWA. (2012) Effect of wavelength on UV-degradation of N-Nitrosodimethylamine, Ozone Science & Engineering, 34(2), pp.115-119

Hiroshi SAKAI, Tatsuro TAKAMATSU, Koji KOSAKA, Naoyuki KAMIKO, and Satoshi TAKIZAWA, (2012) Effects of Wavelength and Water Quality on Photodegradation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA), Chemosphere, 89(6), pp.702-707

[学会発表](計 5 件)

徳原俊介、滝沢智、小熊久美子、酒井宏治、村上道夫、小坂浩司、浅見真理 (2014.3.18) 水道水の管路内滞留時間の増加を想定した遊離および結合塩素処理による消毒副生成物生成能評価、日本水環境学会、第 48 回日本水環境学会年会、仙台市

Hiroshi Sakai, Koji Kosaka, Satoshi Takizawa (2013.9.24) Degradation of

N-Nitrosodimethylamine (NDMA) by KrCl and Xenon-fluorescent Excimer UV Lamp, IOA-IUVA, 7th World Congress, Las Vegas, USA

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 (2012.9.10) 紫外線処理過程における NDMA 生成能の変化、日本水環境学会、第 15 回日本水環境学会シンポジウム、佐賀市

高松達朗、酒井宏治、小熊久美子、小坂浩司、浅見真理、滝沢智 (2012.3.16) 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、日本水環境学会、第 46 回日本水環境学会年会、東京都

Hiroshi SAKAI, Tatsuro TAKAMATSU, Koji KOSAKA, Naoyuki KAMIKO, Satoshi TAKIZAWA, (2011.9.20) Degradation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA) by 222 nm and 254 nm UV light, IOA-IUVA, 2nd North American Conference On Ozone, Ultraviolet & Advanced Oxidation Technologies, Toronto, Canada

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：