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

高松達朗* 酒井宏治**,[†] 小熊久美子**
小坂浩司*** 浅見真理*** 滝沢智**

Effects of Coexisting Matters on Photodegradation and Reformation of *N*-Nitrosodimethylamine

Tatsuro TAKAMATSU*, Hiroshi SAKAI**,[†], Kumiko OGUMA**,
Koji KOSAKA***, Mari ASAMI*** and Satoshi TAKIZAWA**

* Labour Standards Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare, Kasumigaseki 1-2-2, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8916, Japan

** Department of Urban Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

*** Department of Environmental Health, National Institute of Public Health, Minami 2-3-6, Wako, Saitama 351-0197, Japan

Abstract

N-nitrosodimethylamine (NDMA) is a probable human carcinogen formed as a by-product of the chlorination and ozonation of water. It is photodegradable by UV irradiation, but its reformation is suspected when chlorine is added to UV-irradiated water. In this research, the photodegradation of NDMA by irradiation with excimer, low-pressure (LP), and medium-pressure (MP) UV lamps was investigated using NDMA solutions with an initial concentration of 100 ng·L⁻¹. To examine the effects of coexisting matters on the photodegradation and reformation of NDMA, Suwannee River NOM and/or nitrate was added to the test solutions at concentrations below the drinking water standard in Japan. The rates of photodegradation by using the excimer, LP, and MP UV lamps were 8.7, 2.7, and 2.3 cm²·J⁻¹, respectively. The photodegradation rate was reduced by coexisting matters at about 40-90%, 7-50%, and 20-60% for the excimer, LP, and MP UV lamp, respectively. The increase in NDMA formation potential by chloramination was 5 ng·L⁻¹ or less, regardless of the coexisting matters.

Keywords: *N*-nitrosodimethylamine; UV lamp; Photodegradation; NDMA formation potential; Chlorine

1. はじめに

N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) は、分子量 74、沸点 151℃の物質である。NDMA は国際がん研究機関 (IARC) では 2 A (おそらくヒトに対して発がん性がある) に分類され¹⁾、世界保健機関 (WHO) の飲料水水質ガイドライン値が 100 ng·L⁻¹²⁾、米国環境保護庁 (EPA) によると NDMA の 10⁻⁵ の発がんリスクが 7 ng·L⁻¹ となっている³⁾。日本では、水道水質基準の要検討項目において 100 ng·L⁻¹ の目標値が設定されている⁴⁾。また、カナダオンタリオ州ではガイドライン値として 9 ng·L⁻¹⁵⁾、アメリカカリフォルニア州では目標値として 3 ng·L⁻¹⁶⁾ の値が示されており、ng·L⁻¹ レベルでの NDMA の制御が今後求められてくる。

NDMA は、塩素消毒やオゾン処理⁷⁾などの浄水処理工程中でも生成することが知られている。前駆物質として

はジメチルアミンが存在し、これが遊離塩素あるいは結合塩素であるクロラミンと反応することで、消毒工程中に NDMA が生成することが分かっている⁸⁾。NDMA の生成能は、モノクロラミンを添加による研究事例⁹⁾があり、本研究でも、この方法で NDMA の生成能を評価した。

NDMA は農薬、ゴム製品などの工場や、下水処理場から排出されることが知られている¹⁰⁾。東京都内の地下水及び河川水について調査した既存の報告¹¹⁾では、地下水中の NDMA 濃度は最大 5.2 ng·L⁻¹ で、NDMA 生成能は 4 ~ 84 ng·L⁻¹ であり、河川水では NDMA 濃度は最大 3.4 ng·L⁻¹ で、NDMA 生成能は 11 ~ 185 ng·L⁻¹ であることが報告されている¹¹⁾。このため、水道原水中の NDMA は数 ng·L⁻¹ 程度であるが、生成能としては数十 ~ 百数十 ng·L⁻¹ になる可能性もある。従って、NDMA の処理を考えるにあたっては、処理後の NDMA 生成能についても併せて検討する必要がある。

* 厚生労働省労働基準局 〒100-8916 東京都千代田区霞が関 1-2-2

** 東京大学大学院工学系研究科 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

*** 国立保健医療科学院生活環境研究部 〒351-0197 埼玉県和光市南 2-3-6

[†] 連絡先: h_sakai@env.t.u-tokyo.ac.jp

Table 1 Component of SRNOM¹⁷⁾.

Component	H ₂ O	Ash	C	H	O	N	S	P
%(w/w)	8.15	7.0	52.47	4.19	42.69	1.10	0.65	0.02

NDMA の処理については活性炭やナノろ過膜による除去効率は低いことが知られている¹²⁾。一方、NDMA は紫外域の 228 nm ($\epsilon = 7378 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) と 332 nm ($\epsilon = 109 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) に吸収極大を持ち¹³⁾、量子収率が 0.41 と高い¹⁴⁾ことから、紫外線を用いた分解処理が検討されてきた。NDMA を紫外線により分解すると、ジメチルアミン、メチルアミン、硝酸、亜硝酸などが生成されることが判明している¹³⁾。一方、NDMA は亜硝酸存在下でジメチルアミンのニトロ化反応によって生成する¹⁵⁾ことを考えると紫外線による分解産物がそのまま NDMA の前駆体となる可能性がある。従って、浄水工程においては紫外線処理後の塩素処理により、NDMA が再生成する可能性がある。また、天然有機物 (NOM) は NDMA の前駆体となること¹⁶⁾が分かっている。そのため、NOM などの前駆物質が存在する水道原水では、塩素消毒により処理水中の NDMA 濃度が上昇する可能性も考えられる。

我々は、超純水、水道水中の初期濃度 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ の NDMA を、 $1730 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の低圧紫外線又は $2200 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ の中圧紫外線によって分解し、その後の遊離塩素添加における NDMA 濃度の変化を調べた。その結果、遊離塩素添加では、NDMA の顕著な再生成は認められなかったことが分かった¹⁷⁾。一方で、塩化クリプトンエキシマランプ (以下、エキシマランプ) を用いた短波長紫外線による分解実験や、紫外線処理後の水を対象にしたクロラミン処理による NDMA 生成能については、これまで知見がなかった。すなわち、 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下の濃度におけるエキシマランプによる NDMA の分解や、溶存物質を制御した条件での紫外線分解後のクロラミン処理による NDMA 生成能の知見がなく、本研究で検討することとした。

本研究では、浄水工程における NDMA の除去手段としての紫外線処理を導入した際の NDMA の挙動について評価することを目的とした。水道原水中に存在し、紫外線処理に影響に与え得る溶存物質として、有機物及び硝酸イオンを取り上げた。これらの溶存物質が NDMA の紫外線分解と、NDMA の紫外線分解後の NDMA 生成能に及ぼす影響を検討することに加え、分解における波長の影響を調べるため出力波長の異なる 3 種類のランプを用いた。3 種類のランプとして、エキシマ、低圧水銀、中圧水銀を用いた。また、生成能試験ではクロラミンによる消毒を想定し、クロラミンによる生成能試験を行った。

2. 研究方法

2.1 試料

試料溶媒として Milli-Q 水もしくは 2 日間曝気して脱塩素した水道水を用い、試料溶質として NDMA と共存物質を添加した。用いた水道水の DOC と硝酸イオン濃度は、それぞれ $2.8 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ と $2.7 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。これらの水試料に対して紫外線を照射し、その後クロラミン添加による NDMA 生成能の検討に供した。

Fig. 1 UV emission spectrum of LP, MP and Excimer lamp.

共存物質は、Suwannee River NOM (SRNOM, 1R101N International Humic Substances Society) と硝酸ナトリウム (キシダ化学, 特級) を使用した。SRNOM の成分を Table 1¹⁸⁾ に示した。試料の DOC 及び硝酸イオン濃度は、水道水質基準と浄水場の出口水質¹⁹⁾ を参考に調製した。以下、簡単のため、 $1.5 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ の SRNOM のみを含む試料を 15C、 $3.0 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ の SRNOM のみを含む試料を 30C とする。同様に、 $2.0 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ 及び $10 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ の硝酸イオンを含む試料を 02N、10N と呼ぶ。どちらも含む試料は、例えば $1.5 \text{ mg C} \cdot \text{L}^{-1}$ の SRNOM と $2.0 \text{ mg N} \cdot \text{L}^{-1}$ の硝酸イオンを含む水は 15C02N と呼ぶことにする。なお、超純水、水道水、10N の一部の結果については先行して報告済みである^{17, 20)}。

2.2 濃度測定

2.2.1 NDMA 濃度

NDMA の濃度の測定は、紫外線照射や塩素添加を行った試料水に対して既報¹¹⁾ に準じて固相抽出、窒素乾燥、定容、濃縮からなる前処理を行った後に UPLC-MS/MS を用いて行った。UPLC-MS/MS の溶離液にはアセトニトリルと 0.1% のギ酸を用い、ESCI+ モードでイオン化を行い、モニターイオンは NDMA の場合は m/z 74.9-43.1、NDMA-d6 の場合は m/z 81.0-46.0 とした。この測定方法の検出限界は、検量線の最低濃度である $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ の標準液の測定結果の標準偏差の 3 倍の値 ($1.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) とし、前処理にて濃縮 (2400 ~ 3000 倍) を行っているため、検出限界は濃縮倍率に応じ $0.4 \sim 0.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ となる。また、分析の際のブランク値は検出限界以下であった。

2.2.2 その他の水質項目

試料水中の遊離塩素濃度、全塩素濃度、モノクロラミン濃度は DR/890 Colorimeter (HACH, USA) にてインドフェノール法にて測定した。試料水中の DOC は、TOC 測定装置 (TOC-V CSH, 島津製作所, 日本) により計測した。硝酸イオン、亜硝酸イオンはイオンクロマトグラフィー (761 Compact IC, Metrohm, Switzerland) により計測した。試料水の吸光度は吸光度計 (U-2000, HITACHI, 日本) により計測した。有機物の分子量は SPD-M10 Avp ダイオードアレイ検出器 (島津製作所, 日本) に接続した LC-10 ADvp 液体クロマトグラフィー

Fig. 2 NDMA degradation by Excimer, LP, and MP UV lamps in Milli-Q water (□), Tap water (■), 1.5 mg C·L⁻¹ of SRNOM (○), 3.0 mg C·L⁻¹ of SRNOM (●), 2.0 mg N·L⁻¹ of nitrate (△), 10 mg N·L⁻¹ of nitrate (▲), and 1.5 mg C·L⁻¹ of SRNOM and 2.0 mg N·L⁻¹ of nitrate (◇). (n=2~4).

Table 2 Degradation Rate of the Samples (cm²·J⁻¹).

Sample Name	Solvent	Solute		KrCl Excimer (λ = 222)	Low-pressure Mercury (λ = 254)	Medium-pressure Mercury (200 < λ < 300)
		SRNOM (mg C·L ⁻¹)	Nitrate (mg N·L ⁻¹)			
Milli-Q	Milli-Q	0	0	8.7	2.7	2.3
15C		1.5	0	5.4	1.6	1.3
30C		3.0	0	2.6	1.4	0.9
02N		0	2.0	1.5	2.4	1.8
10N		0	10	0.8	2.4	1.6
15C 02N		1.5	2.0	1.3	1.6	1.2
Tap Water	Tap Water	-	-	0.8	2.5	1.7

装置を使用して、10 μm ジオール結合シリカゲルを充てんした ProteinPak60 カラム (Waters, USA) で分析した。サイズ排除クロマトグラフィー分析の詳細は、既報²¹⁾を参照されたい。

2.3 紫外線分解処理

塩化クリプトンエキシマランプ (USHIO UEMO20-222), 低圧紫外線ランプ (National GL-15, 15 W × 2), 中圧紫外線ランプ (EBARA B410 MW, 330 W × 1) を用いた。エキシマランプ, 低圧紫外線ランプは, それぞれ 222 nm, 254 nm の単一波長を出力し, 中圧紫外線ランプは 200 ~ 600 nm の間で多様な波長を出力する (Fig. 1)。

紫外線照射は, 試料 500 mL を 500 mL ビーカー (口径 85 mm) に入れ, マグネチックスターラーで攪拌しながら行った。ランプから試料表面までの距離は, エキシマ, 低圧, 中圧ランプにおいて, それぞれ 40, 49, 16 cm であった。なお, ランプからの距離が 15 cm 以上の場合の計測誤差は最大 1.5% 程度であるという既存のシミュレーション結果がある²²⁾。紫外線線量率はヨウ化カリウム線量計²³⁾により測定し, 試験水表面での値を求めた。エキシマ, 低圧, 中圧ランプでそれぞれ 0.18, 0.48, 1.21 mW·cm² で一定であった。紫外線照射量は照射時間を変更することで調整し, 単一の試料条件につき, 最低 3 段階の紫外線照射量を設定して紫外線を照射した。なお, 一つの紫外線照射条件に対して 2 から 4 連で実験を行った。

2.4 モノクロラミン添加による NDMA 生成能

NDMA 生成能の測定は既報⁹⁾に従った。まず, 塩化アンモニウム溶液 1.40 g·L⁻¹ を作成し, 1N 水酸化ナトリウムで pH を 8 に調整した後, 次亜塩素酸ナトリウム溶液

を添加して 20 mM のモノクロラミン溶液とした。次に, 水試料 500 mL に対して 0.2 M リン酸緩衝液を 30 mL 添加し, 試料 600 mL の全塩素濃度が 2 mM となるようモノクロラミン溶液と蒸留水を添加した。その後 20℃ で 10 日間静置し, その後チオ硫酸ナトリウムを 1 試料につき 1 g 添加し, モノクロラミンの反応を止めた。この静置時間を塩素反応時間とした。なお, 本研究における NDMA 生成能は, モノクロラミンを添加して 10 日間静置した試料の NDMA 濃度と, モノクロラミンを添加せずに 10 日間静置した試料の NDMA 濃度の差と定義した。

2.5 紫外線透過率の計算

吸光スペクトルの異なる試料を用いるにあたっては各試料の吸光度にもとづき紫外線透過率を検討する必要がある。波長 λ における吸光度は以下の式のように定義される²⁴⁾。

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right) \dots \dots \dots (1)$$

この吸光度は光路長 1 cm のセルにおける吸光度であり, I_0 は入射光強度, I_1 は透過光強度である。この I_1/I_0 は, 試料の透過率である。本研究では試料は全て 500 mL ビーカーに入れて紫外線照射をしているため, 光路長が 0 ~ 8.82 cm まで, この I_1/I_0 を積分することでビーカー中の試料の波長 λ nm における平均紫外線透過率を求めた。なお, この計算にあたっては, 照射中に顕著な吸光度の変化が生じないこと, また平行光が照射されていることを仮定した。

Fig. 3 Relationship of Degradation Rate and Relative UV radiation by a) excimer lamp, b) LP lamp, c) 200-250 nm of MP lamp, and d) 200-300 nm of MP lamp.

3. 実験結果及び考察

3.1 共存物質がNDMAの紫外線分解に及ぼす影響

調整した各試料に初期濃度 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ のNDMAを添加し、エキシマ、低圧、中圧ランプにより照射し、擬一次反応を仮定して、紫外線照射量あたりのNDMA分解速度係数を求めた。すなわち、 $\frac{d[\text{NDMA}]}{dt} = -kI_0[\text{NDMA}]$

におけるを求めた。分解の様子をFig. 2に、求めた分解速度係数をTable 2に示す。Milli-Q水中の分解速度係数は、エキシマランプで $8.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ 、低圧ランプで $2.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ 、中圧ランプで $2.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$ であった。本研究で用いたエキシマランプはNDMAの吸収極大波長 228 nm にごく近い 222 nm を出力する。エキシマランプの光がNDMAに効率よく吸収されたために単位照射エネルギーあたりの分解速度係数が高くなったと考えられる。

一方、共存物質がある条件では、全てのランプにおいて、共存物質によるNDMAの分解阻害が起こることが分かった。なお、ここに示した結果は 500 mL ビーカーに 500 mL の溶液を投入して実験した深さ 8.82 cm の場合の結果であり、異なる水深においては、阻害の程度は変わりうることに留意が必要である。

具体的には、分解速度係数は低圧ランプ照射時には有

機物及び硝酸イオンによって低下し、低下率は15Cで約40%、30Cで約50%、02Nおよび10Nで約10%であった。また、両者を組み合わせた15C02Nの条件では、15Cの条件と比較して分解速度係数の値は大きく変化しなかった。このように、硝酸イオンの有無による大きな違いが見られなかったため、低圧ランプによる紫外線分解効率率は主に有機物の濃度に依存することが分かった。

中圧ランプ照射時には分解効率は低圧ランプ照射時より一様に低くなり、低圧ランプよりも影響を受けやすいことが分かった。具体的には、15Cでは40%、30Cでは約60%、02Nでは約20%、10Nでは約30%分解速度が低下した。また、低圧ランプと同様、両者を組み合わせた試料では、硝酸イオンの有無による大きな違いが見られなかったため、中圧ランプによる紫外線分解効率も、主に有機物の濃度に依存することが判明した。

エキシマランプ照射時には、超純水中では低圧、中圧ランプの約4倍の分解速度係数であった。一方、有機物により約30~70%、硝酸イオンにより約80~90%分解速度が低下した。両者を組み合わせた試料では、02Nと15C02Nを比較したところ、有機物の有無による大きな違いが見られなかったため、エキシマランプによる紫外線分解効率の低下は主に硝酸イオンによることが分かった。

Fig. 4 Conversion of nitrate into nitrite by Excimer UV Irradiation (●: Nitrate, ○: Nitrite).

各ランプにおける分解速度係数の違いについて、各試料の紫外線透過率から計算した相対的エネルギーの違いによって説明することを試みた。考察は、200 から 300 nm の範囲で行った。なお、NDMA は 228 nm と 332 nm の 2 波長で吸収極大を持つが、332 nm のモル吸光係数は 70 分の 1 程度であるため、影響は少ないと仮定した。各試料の吸光スペクトルに基づいて、エキシマランプと低圧ランプについてはそれぞれ 222 nm と 254 nm での紫外線透過率から計算した相対的エネルギーと分解速度係数の関係を検討し、**Fig. 3a** 及び **3b** にそれぞれ示した。中圧ランプについては 200 ~ 250 nm と 200 ~ 300 nm の 2 つの波長域で、それぞれの波長域の吸光度から計算した紫外線透過率に、**Fig. 1** に示した各ランプの該当波長の出力を乗じて求めた相対的エネルギーとの関係について比較を行った (**Fig. 3c, 3d**)。エキシマランプ、低圧ランプ照射時には、分解速度係数と相対的エネルギーは強い相関を示し、決定係数はそれぞれ、0.99 と 0.94 であった。中圧ランプ照射の場合に 2 つの波長域を比較したところ、分解速度係数は 200 ~ 250 nm の部分の相対的エネルギーとは 0.97 の決定係数、200 ~ 300 nm の部分の相対的エネルギーとは 0.78 の決定係数となり、200 ~ 250 nm の照射量とより大きく関係することが分かった。これは、NDMA の吸収極大波長が 222 nm にあるためにより短波長側で決定係数が高くなったためと考えられる。

これらにより、各ランプによる NDMA 分解は共存物質による影響を受け、その程度は主に相対的エネルギーで説明できることが分かった。共存物質として有機物と硝酸イオンを比較した場合、低圧、中圧ランプは主に有機物に影響を受ける一方、エキシマランプは硝酸イオンに影響を受けることが分かった。つまり、ランプの出力波長と共存物質の吸光波長が重なる領域において影響が生ずることが分かった。

3.2 紫外線照射による共存物質への影響

紫外線照射により、NDMA の分解だけでなく、SRNOM や硝酸イオン自体も影響を受ける。ここでは、硝酸イオンからの亜硝酸イオンの生成と、SRNOM の分子量変化について検討を行った。硝酸イオンからの亜硝酸イオンの生成は、低圧ランプ及び中圧ランプでは詳細な検討事例^{25~27)}があるが、エキシマランプでは知見が

Fig. 5 Effects of UV irradiation on molecular weight distribution of organic matter.

ない。そこで、2 mg N · L⁻¹ の硝酸イオン溶液にエキシマランプを照射した際の硝酸イオンと亜硝酸イオンの濃度変化を調べ、**Fig. 4** に示した。その結果、紫外線照射量が 2000 mJ · cm⁻² 程度まで増加した場合、0.2 mg N · L⁻¹ 程度の亜硝酸イオンが生成することが分かった。低圧ランプ、中圧ランプを用いた既存の知見^{25~27)}では、低圧ランプでは 1500 mJ · cm⁻² で、中圧ランプでは 100 mJ · cm⁻² で 0.02 mg N · L⁻¹ 程度の亜硝酸イオンを生成することが分かっている。照射線量が大きく異なり、また実験の際の水深も異なるため直接的な比較は難しいが、エキシマランプでは、中圧ランプと同程度の亜硝酸イオンを生成する可能性があることが分かった。従って、エキシマランプを実際に適用する際には亜硝酸イオンの副次的な生成について対策を取る必要があることが分かった。

SRNOM を含む試料について、紫外線処理過程における有機物の変化を調べるため、サイズ排除クロマトグラフィーによって有機物の分子量について分析を行った。その一例として 3.0 mg C · L⁻¹ の試料について分析した結果を **Fig. 5** に示した。本研究で採用した数千 mJ · cm⁻² 程度までの紫外線照射処理では、有機物の無機化は起こらないが、紫外線処理によって有機物を構成する化学結合が切断される反応が起こりうる。ただし、紫外線を照射しない試料と紫外線照射を行った試料を比較すると、低分子側へのピークの移動は非常にわずかであった。

3.3 共存物質が NDMA の紫外線分解後の生成能に与える影響

Table 3 に、各試料自体の NDMA 生成能と 90 % 以上 NDMA を紫外線分解した後の各試料の NDMA 生成能を示した。紫外線分解した後の試料については、クロラミンを添加せずにおいた試料とクロラミンを添加した試料の濃度の差として生成能を求めた。なお、エキシマランプの 15C と 30C については、クロラミン添加を行わない試料の NDMA 濃度が測定できなかったため、17 ng · L⁻¹ 以下という表記にとどめた。

各試料自体の生成能について、超純水からも 12 ng · L⁻¹ の NDMA が生成することが分かった。15C と 15C02N 及び 15C10N を比較したところ 15C の 14 ng · L⁻¹ に対し、15C02N 及び 15C10N は 16 ng · L⁻¹ となった。また、30C と 30C02N 及び 30C10N を比較したところ 30C の 12 ng · L⁻¹ に対し、30C02N 及び 30C10N は 19 ng · L⁻¹ と最

Table 3 NDMA Formation Potential of the Samples (ng·L⁻¹).

Sample Name	Solvent	Solute		No irradiation	KrCl Excimer	Low-pressure Mercury	Medium-pressure Mercury
		SRNOM (mg C·L ⁻¹)	Nitrate (mg N·L ⁻¹)				
Milli-Q	Milli-Q	0	0	12	9.0	11	8.5
15C		1.5	0	14	<17*	15	9.1
30C		3.0	0	12	<17*	15	15
02 N		0	2.0	12	-	5.8	2.2
10N		0	10	12	-	10	8.4
15C 02N		1.5	2.0	16	-	16	14
15C 10N		1.5	10	16	-	-	-
30C 02N		3.0	2.0	19	-	-	-
30C 10N		3.0	10	19	-	-	-

* Expressed as less than 17 ng·L⁻¹ because NDMA concentration without chloramine could not be measured.

"-" means not measured.

大 7 ng·L⁻¹ 生成能が増大した。従って、硝酸イオンの存在によってクロラミン処理による NDMA 生成能は増大する可能性があることが分かった。ただし、生成能の増大が硝酸イオン濃度によらず同程度であった点は今後の検討が必要である。

紫外線分解を行った試料の生成能を紫外線未照射の各試料の生成能と比較したところ、30C のエキシマランプの場合で最大 5 ng·L⁻¹ であり、30C の低圧、中圧ランプの場合は 3 ng·L⁻¹、15C の低圧ランプの場合は 1 ng·L⁻¹ 増大する計算となった。その他の条件では、紫外線照射の前後で同等もしくは減少していた。すなわち、紫外線照射による NDMA 生成能の増加は数 ng·L⁻¹ レベルにとどまった。カリフォルニア州における目標値が 3 ng·L⁻¹ であることを考えると、今後の研究では微量の変化についても引き続き注目していく必要があると考えられる。

4. 結論

(1) 有機物、硝酸イオンにより、エキシマ、低圧、中圧ランプによる紫外線分解は阻害され、本実験で用いた深さ 8.82 cm の条件では、分解速度係数はそれぞれ約 40 ~ 90%、約 7 ~ 50%、約 20 ~ 60% 低下した。

(2) NDMA の紫外線分解速度は試料の吸光によって阻害され、低圧ランプ、中圧ランプ照射時には主に溶存有機物濃度に依存し、エキシマランプ照射時には分解速度阻害は主に硝酸イオンに依存した。

(3) 有機物または硝酸イオンが溶存する条件での NDMA 生成能は最大 19 ng·L⁻¹ であり、超純水自体の NDMA 生成能は 12 ng·L⁻¹ であったため、正味の NDMA 生成能は最大で 7 ng·L⁻¹ であった。

(4) NDMA 生成能の紫外線照射による増加分は 5 ng·L⁻¹ 以下であり、NDMA の紫外線分解産物が後段の塩素と反応して NDMA を再生成しうる量について定量的に明らかとなった。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金「(21760414) 及び (23760500)」、科学技術振興機構戦

略的創造研究推進事業 (CREST)、東京大学グローバル COE プログラム「都市空間の持続再生学の展開」の援助を受けて行われたことを記し、謝意を表する。

(原稿受付 2013 年 4 月 23 日)

(原稿受理 2013 年 8 月 29 日)

参 考 文 献

- 1) International Agency for Research on Cancer (2007) IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans Volume 89, Smokeless tobacco and some tobacco-specific *N*-nitrosamines, Lyon, France.
- 2) World Health Organization (2011) Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva.
- 3) U.S. EPA (2002) *N*-Nitrosodimethylamine (CASRN 62-75-9) Integrated Risk Information System (IRIS), <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm> (2012 年 9 月時点) .
- 4) 厚生労働省 (2011) 水道水質基準について, <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html> (2012 年 9 月時点) .
- 5) Ministry of the Environment of Ontario (2006) Technical Support Document for Ontario Drinking Water Standards, Objectives and Guidelines, http://www.ene.gov.on.ca/environment/en/resources/ssLINK/STD01_079707 (2012 年 9 月時点) .
- 6) California Environmental Protection Agency (2006) Public Health Goal for *N*-Nitrosodimethylamine in Drinking Water, <http://oehha.ca.gov/water/phg/pdf/122206NDMAphg.pdf> (2012 年 9 月時点) .
- 7) 立石浩之, 北本靖子, 宮田雅典 (2008) 水源および浄水処理過程における *N*-ニトロソジメチルアミン (NDMA) の実験調査, 第 59 回全国水道研究発表会講演集, 562-563.
- 8) Choi, J. and Valentine, R. L. (2002) A kinetic model of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation during water chlorination/chloramination, *Water Science and Technology*, **46**, 65-71.
- 9) Mitch, W. A., Gerecke, A. C. and Sedlak, D. L. (2003) A *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) precursor analysis for chlorination of water and wastewater, *Water Research*, **37**, 3733-3741.
- 10) 内藤裕史, 横手規子 (1999) 第 11 章 *N*-ニトロソアミン, 「化学物質毒性ハンドブック 第 I 巻」(内藤裕史, 横手規子編), pp.284-307, 丸善, 東京.
- 11) Huy, N. V., Murakami, M., Sakai, H., Oguma, K., Kosaka, K., Asami, M. and Takizawa, S. (2011) Occurrence and formation potential of *N*-nitrosodimethylamine in ground water and river water in Tokyo, *Water Research*, **45**, 3369-3377.
- 12) 南岳宏, 大野浩一, 亀井翼, 眞柄泰基 (2003) 水質汚濁物質としての *N*-ニトロソジメチルアミンの活性炭・ナノろ過膜による

- 処理性について, 衛生工学シンポジウム論文集, **37**, 1933-1940.
- 13) Stefan, M. I. and Bolton, J. R. (2002) UV direct photolysis of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) : kinetic and product study, *Helvetica Chimica Acta*, **85**, 1416-1426.
 - 14) Plumlee, M. H. and Reinhard, M. (2007) Photochemical Attenuation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) and other Nitrosamines in Surface Water, *Environmental Science and Technology*, **41**, 6170-6176.
 - 15) Mitch, W. I., Sharp, J. O., Trussell, R. R., Valentine, R. L., Alvarez-Cohen, L. and Sedlak, D. L. (2003) *N*-Nitrosodimethylamine(NDMA) as a drinking water contaminant: a review, *Environmental Engineering Science*, **20**, 389-404.
 - 16) Gerecke, A. C. and Sedlak, D. L. (2003) Precursors of *N*-nitrosodimethylamine in natural waters, *Environmental Science and Technology*, **37**, 1331-1336.
 - 17) 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 (2010) *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, **47**, 127-133.
 - 18) International Humic Substances Society (2008) Elemental Compositions and Stable Isotopic Ratios of IHSS Samples, <http://www.humicsubstances.org/elements.html> (2012年9月時点) .
 - 19) 東京都水道局水源水質情報, http://www.waterworks.metro.tokyo.jp/water/w_info/index.html (2013年6月時点) .
 - 20) Sakai, H., Takamatsu, T., Oguma, K., Murakami, M., Kosaka, K., Asami, M. and Takizawa, S. (2010) Influence of Nitrate on UV-degradation of *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) , *IUVA News*, **12**, 26-29.
 - 21) Lohwacharin, J., Oguma, K. and Takizawa, S. (2010) Use of carbon black nanoparticles to mitigate membrane fouling in ultrafiltration of river water, *Separation and Purification Technology*, **72**, 61-69.
 - 22) Blatchley, E. R. (1997) Numerical Modelling of UV Intensity: Application to Collimated-Beam Reactors and Continuous-Flow Systems, *Water Research*, **31**, 2205-2218.
 - 23) Bolton, J. R., Stefan, M. I., Shaw, P. S. and Lykke, K. R. (2009) Determination of quantum yield of Ferrioxalate and KI/KIO₃ actinometer and a method for the calibration of radiometer detectors, Proceedings of 5th International Congress on Ultraviolet Technologies.
 - 24) 澤田嗣郎 (1988) 分光分析化学, 100pp., 大日本図書, 東京.
 - 25) Yasui, N. and Kamiko, N. (2009) Investigation of generation mechanisms of nitrite in UV irradiation, Proceedings of 19th IOA World Congress.
 - 26) Yasui, N. and Kamiko, N. (2009) Investigation on the Generation Amount of Nitrite during UV Irradiation using Medium-Pressure UV Lamps, Proceedings of 5th UV World Congress.
 - 27) Sharpless, C. M. and Linden, K. G. (2001) UV photolysis of nitrate: Effects of natural organic matter and dissolved inorganic carbon and implications for UV water disinfection, *Environmental Science and Technology*, **35**, 2949-2955.

[論文要旨]

N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) は, 水のオゾン処理や塩素消毒処理による発がん性の副生成物で, 紫外線分解される。分解産物は NDMA の前駆物質であり, 紫外線分解処理後の塩素添加で NDMA を再生成する可能性が懸念される。本研究では, 100 ng・L⁻¹ の NDMA 溶液に共存物質として有機物と硝酸イオンを水道水質基準以下の濃度で添加し, 共存物質が NDMA の紫外線分解特性とその後の生成能に及ぼす影響を調べた。分解速度は紫外線光源によって異なり, エキシマ, 低圧, 中圧紫外線ランプでそれぞれ 8.7, 2.7, 2.3 cm²・J⁻¹ であった。分解は, 共存物質によって阻害され, エキシマ, 低圧, 中圧ランプでそれぞれ約 40 ~ 90%, 7 ~ 50%, 20 ~ 60% 低下した。紫外線照射後の溶液にクロラミンを添加した場合の NDMA 生成能の増加は, 共存物質の濃度によらず最大 5 ng・L⁻¹ 以下であった。

キーワード : *N*-ニトロソジメチルアミン ; 紫外線ランプ ; 紫外線分解 ; NDMA 生成能 ; 塩素