

(28) 利根川上・中流域におけるN-ニトロソジメチルアミンとその前駆物質の実態調査

小坂 浩司^{1*}・浅見 真理¹・今野 裕介^{1,2}・秋葉 道宏¹

¹国立保健医療科学院水道工学部 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

²厚生労働省健康局水道課 (〒100-8916 東京都千代田区霞ヶ関1-2-2)

* E-mail: kosaka@niph.go.jp

利根川中流域のNDMA濃度は $<1.0\sim4.8$ ng/Lの範囲で、季節変動するものの大きさは変わらなかった。塩素処理後の場合、処理前後でNDMA濃度はほとんど変化しなかったが、一方、クロラミン処理後ではNDMA濃度が増加した。NDMAのクロラミン処理前駆物質の排出源について検討したところ、数ヶ所の地点で上流域の下水処理場放流水が寄与していることが示された。全国10浄水場の原水中のNDMA濃度は、 $<1.0\sim4.3$ ng/Lの範囲であった。国内10浄水場の原水中のNDMA濃度は、 $<1.0\sim4.3$ ng/Lの範囲であった。クロラミン処理後のNDMA濃度は、原水の水系に依存し、利根川中・下流域、淀川流域の浄水場の原水で比較的高く、 $7.2\sim8.9$ ng/Lの範囲であった。

Key Words : *N*-nitrosodimethylamine (NDMA), NDMA precursors, chloramination, Tone River basin, water supply

1. はじめに

N-ニトロソジメチルアミン (NDMA) は、国際がん研究機関 (IARC) において、グループ2A (ヒトに対しておそらく発がん性がある)¹⁾に分類されている。米国環境保護庁 (USEPA) は、第3次未規制物質候補リスト (CCL3) にNDMAを含む5種のニトロソアミン類を指定し²⁾、統合リスク情報システム (IRIS) は、 10^5 の生涯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³⁾。また、世界保健機関 (WHO) は、飲料水中のガイドライン値として100 ng/Lを示している⁴⁾。カリフォルニア州では、公衆衛生目標値として3 ng/L⁵⁾を、カナダのオンタリオ州では、暫定最大許容濃度として9 ng/L⁶⁾を示している。一方、国内では、2009年4月、NDMAは、目標値は定まっていないが要検討項目に指定された⁷⁾。

NDMAは、1989年、カナダ⁸⁾、および1998年、カリフォルニア州⁹⁾の飲料水中から検出された。それ以降、両国において、上下水道を対象に幾つもの実態調査が行われた⁹⁾¹¹⁾。また、NDMAは、クロラミン処理、アンモニア存在下の塩素処理における副生成物¹²⁾¹⁶⁾として生成することが報告されているが、近年、NDMAはオゾン処理による副生成物でもあることも報告された¹⁷⁾²¹⁾。

国内においては、これまでNDMAに対する調査研究はほとんど行われてこなかったが、著者ら²²⁾は、2007年9～2008年1月、国内28ヶ所の水道を対象に実態調査を行い、原水および給水栓水中のNDMA濃度は、それぞれ $<1.0\sim4.3$ および $<1.0\sim10$ ng/Lであったこと、給水栓水中のNDMA濃度が10 ng/Lであった水道は、淀川流域に位置し、オゾン処理が導入されていたことを報告した。立石ら²³⁾も、淀川流域におけるNDMAの実態調査を行っており、オゾン処理でのNDMAの生成について報告している。さらに、著者ら²²⁾は、この流域の工場排水を含む下水処理場の流入水から、オゾン処理によるNDMAの前駆物質として、黄ばみ防止剤を同定した。淀川流域の浄水場では、オゾン処理により他地域より特異的に高い濃度でNDMAが生成し²⁰⁾、また、淀川流域の河川水、下水処理場の流入水では、この黄ばみ防止剤の濃度も高かった²⁴⁾。

また、国内水道の浄水処理工程におけるNDMAの挙動について調査を行ったところ²⁵⁾、前塩素処理後にNDMA濃度が増加している場合があった。国内でクロラミン処理が適用されているのは、限られた小規模の水道のみであるが、この結果は、アンモニア態窒素存在下で塩素処理を行うと、塩素注入率によってはクロラミンが生成するため、その結果、NDMAが生成する場合があることを

示唆している。しかし、これまで、国内の環境水を対象に、クロロミン処理によるNDMAの生成についての検討は行われていない。NDMAは、オゾン処理後の生物活性炭処理等、一部の生物処理や新規の粒状活性炭処理で除去されるという報告²⁰⁾があるが、NDMAは、親水性物質であり、通常の浄水処理では除去困難であることから、副生成物としての排出源情報は重要であると考えられる。

本研究は、代表的な水道水源である利根川中流域を対象に、NDMAおよび塩素処理、クロロミン処理後のNDMAの生成について実態調査を行った。このとき、クロロミン処理によるNDMA前駆物質の排出源探索も行った。また、全国10浄水場の原水を対象に、NDMA、クロロミン処理後のNDMAの生成についても検討した。

2. 実験方法

(1) 試薬および保存溶液

本研究では、各溶液の調製には、Gradient A10 (Millipore) で精製した超純水を使用し、超高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (UPLC/MS/MS) の溶離液の場合のみ蒸留水 (LC/MS用、関東化学) を使用した。NDMA、NDMA-*d*₆ は、それぞれ Supelco、C/D/N Isotopes から購入した。次亜塩素酸ナトリウム溶液は、市販溶液 (和光純薬) を超純水で希釈した後に使用した。クロロミン溶液は、次亜塩素酸ナトリウム溶液と pH 8.5 に調製した塩化アンモニウム溶液を 1 : 1.2 mol/mol で混合させ、冷蔵庫で 1~2 時間静置させた後、実験に使用した²³⁾。クロロミン溶液は、実験日ごとに作成した。

(2) 試料水の採水

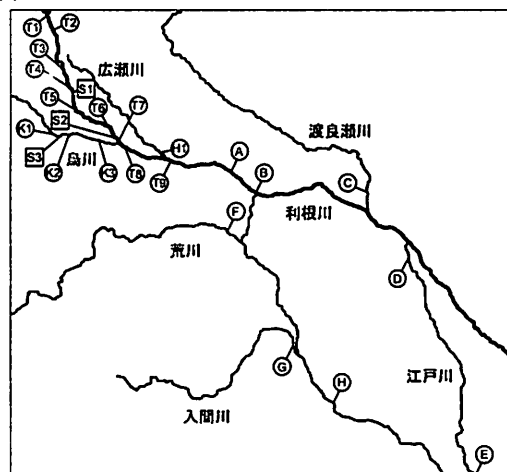


図-1 利根川上・中流域における採水地点 (S1~S3地点は下水処理場放流水、それ以外の地点は河川水)

図-1に利根川上・中流域の採水地点を示す。利根川中流域の場合、2008年5、8、11月および2009年2月に、河川水8地点 (A~H地点) の採水を行った。利根川上流域の場合、2008年11月に河川水8地点 (T1~T3、T7-1、T8、T9、K3、H1地点) の、2009年1月に河川水6地点 (T4~T6、T7-2、K1、K2地点) および下水処理場放流水3地点 (S1~S3地点) の採水を行った。T7-1、T7-2地点は、同一地点である (図中 : T7)。また、2008年10月、全国10浄水場 (I~R浄水場) の原水を採水した。I浄水場は北海道地方、JおよびM~O浄水場は関東地方、KおよびP~R浄水場は近畿地方、L浄水場は九州地方の浄水場である。なお、試料水はコンボジットで採水しておらず、また、採水にあたり到達時間の考慮は行っていない。

(3) 塩素処理、クロロミン処理によるNDMAの生成

塩素処理によるNDMAの生成は、上水試験方法を参考にを行った²⁰⁾。試料水は1 L、pH 7.2 (5 mMりん酸緩衝液)、20°C、反応時間は24時間とし、24時間後の塩素濃度が 2.0 ± 0.5 mg/L となるようにした (3試料水の塩素濃度は1.3、1.4 mg/L)。クロロミン処理によるNDMAの生成は、塩素処理の場合と同様の条件としたが、試料水は表流水については600 mL、下水処理水については200 mLとし、24時間後のクロロミン濃度は 3.0 ± 0.5 mg/L とした。

Mitch および Sedlak²³⁾ は、クロロミン処理によるNDMAの生成能の試験方法を提案し、このとき、クロロミン濃度は2 mM (140 mg/L)、反応時間は10日としている。この条件は、本研究の条件に比べ、クロロミン濃度は高く、反応時間も長い。これは、Mitch および Sedlak の方法は、試料水中の全NDMA前駆物質について評価することを目的としているためである。言いかえると、本研究の条件は、実際の浄水処理を想定した、比較的、NDMAへと変換されやすい物質、あるいは部位についての評価であると言える。

(4) 測定方法

NDMA濃度は、固相抽出により試料水の濃縮を行った後、UPLC/MS/MSを用いて測定した²⁰⁾。固相抽出の手順は、以下のとおりである。まず、試料水500 mLに2 g/Lの炭酸水素ナトリウムを添加し (pHを約8に調整)、NDMA-*d*₆を加えた。試料水中のNDMA濃度が高い場合には、試料水量を少なくした。表流水、下水処理水の場合、ガラス繊維ろ紙 (GF-F, Whatman) でろ過を行った。次に、連結させたAC-2カートリッジ (400 mg×2, Waters) に、試料水を3~5 mL/minで通水させた後、固相を窒素乾燥させた。そして、10 mLのジクロロメタン/ジエチルエーテル混合液 (1 : 1 v/v) を2~3 mL/minで通液して溶出し、溶出液をFlorisilカートリッジ (1 g, Waters) に通

液、窒素で乾固直前まで減容後、ジクロロメタンで200 μ Lに定容した。試料の分離は、分離カラムにAcquity UPLC BEH C18 (1.7 mm $\times$ 150 mm, Waters) を使用し、Acquity UPLC (Waters) により行った。移動相は、10 mM 炭酸水素アンモニウム水溶液とアセトニトリルとし、アセトニトリルの割合が5% (0 min) $\rightarrow$ 5% (3.50 min) $\rightarrow$ 95% (3.85 min) $\rightarrow$ 95% (6.35 min) $\rightarrow$ 5% (6.70 min) $\rightarrow$ 5% (8.35 min) のグラディエント条件で、流量0.2 mL/minで送液した。試料注入量は30 μ Lとした。検出器には、Acquity TQDタンデム質量分析計 (Waters) を用い、イオン化方法はエレクトロスプレーイオン化法の正イオンモード (ESH+) とした。多反応モニタリング (MRM) は、NDMAについては m/z 74.9/43.1 (定量用) および74.9/57.9 (確認用) を、NDMA- d_6 については m/z 81.0/46.0を選定した。NDMAの検出下限値 (LOD) は、試料水量によって異なるが、500 mLの場合、超純水に2 ng/LのNDMAを添加したときの繰り返し測定を行い、その標準偏差の3倍から、1.0 ng/Lと算出された ($n=5$; 平均絶対回収率, 55%; NDMA- d_6 による平均相対回収率, 95%)²⁰。

塩素、クロラミン濃度は、*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンと硫酸第一鉄アンモニウムを用いた滴定法により測定した²⁹。全有機炭素 (TOC) 濃度はTOC計 (TOC-V CPH, 島津製作所) により、全窒素 (TN) 濃度はTOC計に接続したTN計 (TNM-1, 島津製作所) により測定した。硝酸態窒素および亜硝酸態濃度はイオンクロマトグラフを用いて測定した。アンモニア態窒素濃度はインドフェノール法³⁰により測定した。有機態窒素 (TON) 濃度は、TN濃度と硝酸態窒素、亜硝酸態窒素、アンモニア態窒素濃度との差とした。

3. 結果および考察

(1) 利根川中流域におけるNDMA濃度と塩素処理、クロラミン処理の影響

図-2に、2008年5月～2009年2月における利根川中流域の河川水中 (A～H地点) のNDMA濃度を示す。NDMAは、32試料水中22試料水から検出され、その濃度範囲は<1.0～4.8 ng/Lであった。また、各地点の平均濃度は1.1～2.5 ng/Lの範囲であった (<1.0は0 ng/Lとして計算)。これらの結果から、利根川中流域の河川水中にはNDMAは広く存在していること、しかし、その濃度は、IRISの示す 10^4 の生涯発がんリスクに相当する飲料水中濃度 (7 ng/L)³¹やWHOのガンドライン値⁹の10% (10 ng/L) より低いことが示された。淀川流域のNDMAの実態調査の場合、上流の下水処理場の影響を受けた河川でNDMA濃度が高かった場合を除き (最高86 ng/L)、下流にある柴

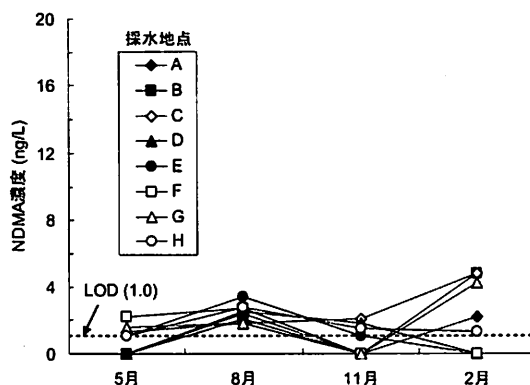


図-2 利根川中流域の河川水中のNDMA濃度 (2008年5月～2009年2月) (<1.0は0 ng/Lとして表記)

島浄水場の原水中のNDMA濃度は、12回の調査で、平均1.9 ng/L、<1.0～5.3 ng/Lの範囲であったことが報告されている (定量下限値 (LOQ) 1.0 ng/L (繰り返し測定による変動係数10%未満を満たす濃度))²¹。利根川中流域の河川水は、複数の浄水場の原水として利用されている。NDMAの下限値として、本研究ではLODを用い、淀川流域を対象とした報告ではLOQを用いているため、測定精度の観点から測定値を同一に比較することは難しいが、A～H地点の全てのNDMA濃度の平均値と、柴島浄水場の原水中のNDMA濃度の平均値は有意な差が認められなかった (<1.0は0 ng/Lとして計算, $p<0.05$)。したがって、原水中のNDMA濃度については、利根川中流域と淀川流域では、淀川流域の方が高い場合があったが、平均値は同程度と考えられた。

地点間の濃度を比較すると、A地点から下流のB、D、E地点へと行くにしたがい、濃度が高くなる場合もあったが、顕著な傾向はなく、また、変動は小さかった。この傾向は、H地点でも同様であった。支川であるC、F、G地点のNDMA濃度は、利根川よりも高い場合もあったが、概して同程度であった。さらに、地点ごとに、NDMA濃度の季節変動について見ると、変動はあるものの、本研究の調査範囲内においては、特定の傾向は認められなかった。

次に、塩素処理のNDMA濃度への影響について検討した。図-3に、2008年5月の利根川中流域の河川水中のNDMA濃度と塩素処理後のNDMA濃度について示す。塩素処理後のNDMA濃度は、河川水中の場合に比較して、濃度が高い場合、低い場合もあったが、その差は小さく、全体的には、大きな違いは認められなかった。これは、NDMAの前駆物質として知られているジメチルアミンや水道原水、処理水を対象に、塩素注入率を変化させて塩素処理を行った場合、塩素注入率が不連続点を越えると

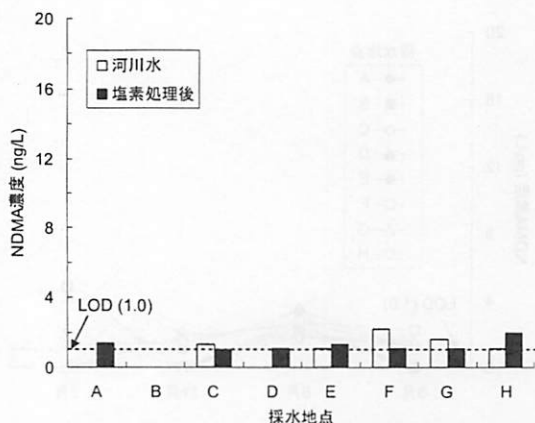


図-3 利根川中流域の河川水中のNDMA濃度と塩素処理後のNDMA濃度（2008年5月）（<1.0は0ng/Lとして表記）

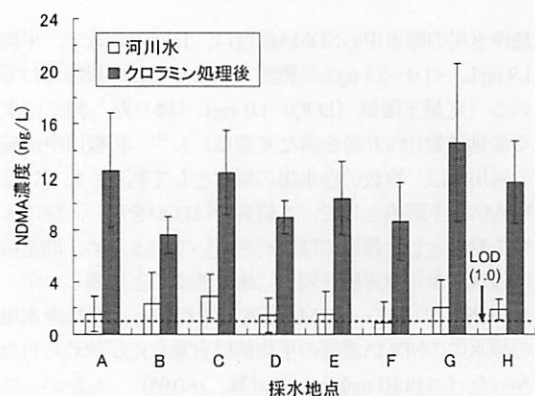


図-4 利根川中流域の河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度（2008年8月～2009年2月）（<1.0は0ng/Lとして計算）

NDMAの生成が認められなかった、あるいは生成は低かったという既存の報告¹²⁾¹⁶⁾と一致するものであった。

さらに、クロラミン処理による影響について検討した。図-4に、利根川中流域の河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。それぞれの濃度は、2008年8月、11月および2009年2月の平均値とした。クロラミン処理後のNDMA濃度は6.0～19 ng/Lの範囲、各地点のNDMA濃度の平均値は7.6～15 ng/Lの範囲であった。NDMA濃度は、いずれの地点においても、河川水中に比較してクロラミン処理後の方が高かったことから、利根川中流域の河川水中には、全般的にクロラミン処理によるNDMA前駆物質が存在していることが示された。

各地点のクロラミン処理後のNDMA濃度の平均値は、幾つかの地点で10 ng/Lより高かった。利根川中流域で意図的にクロラミン処理を行っている浄水場はないが、塩素処理条件（塩素注入率、反応時間、原水中のアンモニア態窒素濃度等）によってはクロラミン処理と同様の条

件となる場合があるため、このような場合、塩素処理後のNDMA濃度について注意を要すると推測された。

調査範囲においては、クロラミン処理後のNDMA濃度は、ばらつきはあるが、特に地理的に何らかの傾向は認められなかった。また、季節変動についてみると、11月、2月の場合の方が高い傾向にあったが、一定の傾向はなかった。河川水中のNDMA濃度と一般水質項目との関連性についても認められなかった。

(2) 利根川上流域におけるNDMA濃度とクロラミン処理の影響

図-5に、利根川上流域の河川水中（T1～T3、T7-1、T8、T9、K3、H1地点）のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。利根川におけるNDMA濃度は、最上流地点（T1地点）で1.1 ng/Lで、以下、若干変動はあったが、大きくは変わらず<1.0～2.1 ng/Lの範囲であった。また、支川であるK3とH1地点でのNDMA濃度は、それぞれ2.3および5.4 ng/Lであった。

クロラミン処理後のNDMA濃度について見ると、T1地点では、1.6 ng/Lとクロラミン処理前と同等の濃度であった。NDMA濃度は下流に行くにしたがって増加し、T8、T9地点ではそれぞれ11.7、7.0 ng/Lであった。この結果から、利根川におけるNDMA前駆物質の由来は、自然発生源というより人為的発生源と推測された。特に、T3、T7-1地点の間で濃度が大きく変化していることから、両地点の間に排出源があると推測された。TOC、TON濃度は、それぞれ1.3～1.5 mg/L、<0.05～0.10 mg-N/Lであり、地点間で同程度であった。すなわち、一般水質項目による、NDMA前駆物質濃度の変化の把握は困難であった。

支川であるK3、H1地点では、クロラミン処理後のNDMA濃度は6.2、7.9 ng/Lであった。よって、上流域の

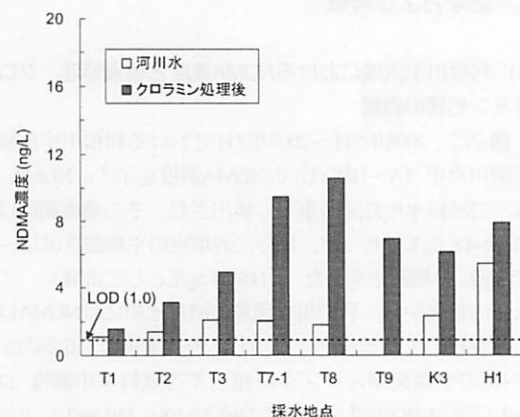


図-5 利根川上流域の河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度（2008年11月）（<1.0は0ng/Lとして表記）

支川にもNDMA前駆物質が存在していることが示された。

T3, T7-1地点間におけるNDMA前駆物質の排出源を探索するため、両地点間で追加調査を行った。両地点間には同県内で比較的大きい2つの下水処理場からの放流水の放流地点があること、海外において下水処理場からの放流水中にはクロラミン処理によるNDMA前駆物質が含まれているという報告¹³⁾があることから、採水は、下水処理場からの放流水 (S1, S2地点) およびその放流地点前後の地点 (T4~T6, T7-2地点) で行った。また、支川である烏川のK3地点の上流にある下水処理場についても、放流水 (S3地点) とその前後の地点 (K1, K2地点) の採水を行った。

図-6に、利根川上流の河川水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。下水場放流水中あるいはそのクロラミン処理後のNDMA濃度については、図中の括弧内に示している。河川水中のNDMA濃度は、 $<1.0 \sim 1.2$ ng/Lの範囲で、ほぼ一定であった。下水処理場放流水であるS1, S2地点の場合、それぞれ25および16 ng/Lと、河川水中に比較して10倍程度高かった。したがって、両放流水は利根川河川水へのNDMAの負荷源ではあるが、河川水により大きく希釈されるため、河川水中のNDMA濃度を顕著に上昇させる程ではないことが示された。なお、淀川流域の7下水処理場放流水、3事業場排水中のNDMA濃度は、対象水 (下水場放流水、事業場排水) や、採水日によって異なったが、桂川水系の1下水処理場放流水を除き、概して数~数十ng/Lの範囲であった²¹⁾。残り1下水処理場放流水中のNDMA濃度は、数百ng/Lと他に比べて高かったが、同処理場では、処理工程にオゾン処理が含まれており、オゾン処理工程との関連が示唆されていた。したがって、S1, S2地点の下水処理場放流水中のNDMA濃度は、桂川水系の1下水処理場放流水を除いた淀川流域の場合と、概ね同程度であると考えられた。

一方、クロラミン処理後のNDMA濃度の場合、河川水中の濃度は、2下水処理場放流水の放流の前後で増加した。すなわち、S1地点の前後では27から48 ng/Lとなり、S2地点の前後で5.4から8.7 ng/Lとなった。また、S1, S2地点のクロラミン処理後のNDMA濃度は、それぞれ240, 230 ng/Lと河川水の場合に比較して数百倍高く、下水処理場放流水中にはNDMA前駆物質が高濃度で存在していることがわかった。これらの結果から、T3, T7-1地点間におけるクロラミン処理によるNDMA前駆物質の主な排出源は2下水処理場放流水 (S1, S2地点) であると推測された。さらに、採水日の利根川の流量 (T4, T5地点: $78 \text{ m}^3/\text{s}$ 、T6, T7-2地点: $61 \text{ m}^3/\text{s}$)²⁰⁾、S1, S2地点の放流水量の年間平均値 (S1地点: $0.78 \text{ m}^3/\text{s}$ 、S2地点: $1.4 \text{ m}^3/\text{s}$)²⁰⁾を用いて、クロラミン処理後のNDMA負荷量に

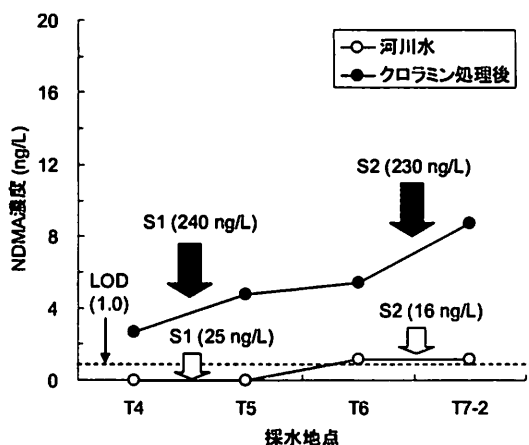


図-6 利根川上流の河川水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度 (2009年1月) (下水処理場放流水 (S1, S2) 中のNDMA濃度、クロラミン処理後のNDMA濃度は、それぞれ白、黒塗りつぶしの矢印に付加した括弧内の数値) (<1.0 は0 ng/Lとして表記)

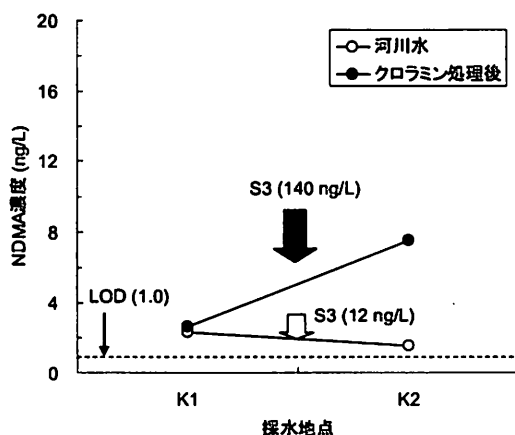


図-7 烏川の河川水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度 (2009年1月) (下水処理場放流水 (S3) 中のNDMA濃度、クロラミン処理後のNDMA濃度は、それぞれ白、黒塗りつぶしの矢印に付加した括弧内の数値) (<1.0 は0 ng/Lとして表記)

ついて概算した。S1地点前後の場合、T4地点では18 g/日、S1地点からの負荷は15 g/日相当、T5地点では32 g/日であった。S2地点前後の場合、T6地点では29 g/日、S2地点からの負荷は27 g/日相当、T7-2地点では46 g/日であった。非常に大まかな概算ではあるが、これらの計算値からも、2下水処理場放流水が、T3, T7-1地点間におけるクロラミン処理によるNDMA前駆物質の主な排出源であると推測された。

図-7に、烏川の河川水、下水処理場放流水中のNDMA

濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度について示す。下水放流場放流水中あるいはそのクロラミン処理後のNDMA濃度については、図-6の場合と同様、図中の括弧内に示している。河川水中のNDMA濃度は1.5～2.7 ng/Lの範囲で、T3、T7-1地点間の場合と同様、下水処理場放流水（S3地点）の影響によって、顕著に高くなることはなかった（S3地点でのNDMA濃度：12 ng/L）。一方、クロラミン処理後のNDMA濃度の場合、下水処理場放流水の放流前後で2.7から7.5 ng/Lへと増加した（S3地点でのクロラミン処理後のNDMA濃度：140 ng/L）。採水日の烏川の流量（K1、K2地点：7 m³/s）²⁶⁾、S3地点の放流水量の年間平均値（0.48 m³/s）²⁷⁾を用いて、クロラミン処理後のNDMA負荷量について概算したところ、K1地点では1.6 g/日、S3地点からの負荷は5.7 g/日相当、K2地点では4.6 g/日であった。これらの結果から、T3、T7-1地点間の場合と同様、烏川においても、下水処理場放流水は、クロラミン処理によるNDMA前駆物質の重要な排出源であることが示された。

(3) 全国10浄水場の原水におけるNDMA濃度とクロラミン処理の影響

図-8に、2008年9～10月に採水した国内10浄水場の原水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度を示す。NDMAは7原水中から検出され、その濃度範囲は<1.0～4.3 ng/Lであった。

クロラミン処理後の場合、NDMAは全ての原水中から検出され、その濃度範囲は1.3～8.9 ng/Lであった。I～M浄水場の原水は、クロラミン処理前後でNDMA濃度が同程度であったり、増加している場合もあったが、最大3.2 ng/Lであり、クロラミン処理後のNDMA濃度は高くはなかった。一方、N～R浄水場では、クロラミン処理後に濃度は比較的高く、その濃度は7.2～8.9 ng/Lの範囲

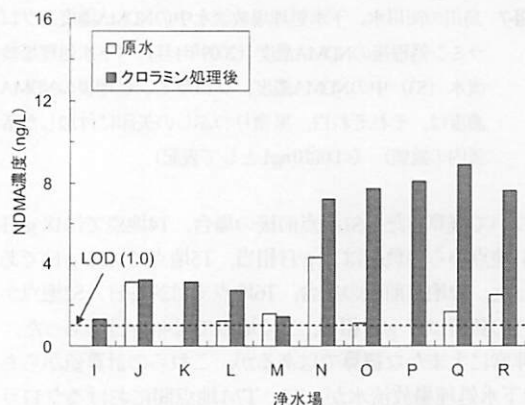


図-8 国内10浄水場の原水中のNDMA濃度とクロラミン処理後のNDMA濃度（2008年9～10月）（<1.0は0 ng/Lとして表記）

にあった。したがって、原水中のクロラミン処理によるNDMA前駆物質は、全国的にどの原水中にも含まれているわけではなかった。

クロラミン処理後にNDMA濃度が比較的高かった5浄水場のうち、N、O浄水場は利根川流域に位置していた。M浄水場も、利根川流域に位置していたがクロラミン処理前後でNDMA濃度に変化は認められなかった。M、N、O浄水場の取水地点は、それぞれT1より上流、A～B地点周辺、B地点より下流に位置している（図-1）。したがって、M地点の場合、上流域に位置しているため、T1地点の場合と同様、NDMA前駆物質はほとんど存在していなかったが、N、O浄水場の場合、利根川中・下流域に位置しているため、下水処理場放流水を含む排出源の影響で、クロラミン処理後のNDMA濃度が比較的高かったと考えられた。

クロラミン処理後にNDMA濃度が増加した5浄水場のうち、残り3浄水場（P～R浄水場）は淀川流域の浄水場であった。利根川流域の浄水場の場合と同様、淀川流域の浄水場の取水地点の上流には、下水処理場や事業場からの放流水が流入している²¹⁾。下水処理場や事業場からの放流水中には、NDMA前駆物質が存在していることが報告されている¹³⁾²⁸⁾。本研究においても、利根川流域の下水処理場放流水中にNDMA前駆物質は存在していた。本研究では、淀川流域のNDMA前駆物質の排出源について検討は行わなかったが、これら放流水等とNDMA前駆物質負荷との関連についての検討が必要と考えられた。

また、クロラミン処理後のNDMA濃度について、原水中のTOC濃度、TON濃度等、一般水質項目との関連性について見ると、両者の相関は認められなかった。特に、J浄水場の場合、原水中のTOCおよびTON濃度は、それぞれ3.8 mg/Lおよび0.30 mg-N/Lといずれも最も高かったが、クロラミン処理前後でNDMA濃度は変わらなかった。J浄水場は、湖沼水を原水としており、同湖沼水の塩素処理によるトリハロメタン等の他の副生成物の生成については、幾つも報告がある。このことから、トリハロメタン等、他の副生成物の前駆物質に比べ、クロラミン処理によるNDMA前駆物質は、ありふれて存在しているわけではないと推測された。

Gerecke および Sedlak²⁹⁾は、環境水中のクロラミン処理によるNDMA前駆物質の調査を行い、天然由来のNDMA前駆物質濃度は、存在はしているが比較的低かったことを報告している。本研究の結果と比較すると、天然由来のNDMA前駆物質濃度は、低いという点では一致しているが、常に検出されたという点では必ずしも一致していなかった。この理由として、本研究の測定対象地点での天然由来のNDMA前駆物質濃度が低かったことが考えられるが、また、本研究の場合、クロラミン濃度は低く、

反応時間も短かったこと、すなわち、NDMA前駆物質のうち、NDMAへと変換されやすい物質、あるいは部位についての評価であることも考えられた。

本研究の結果から、全国的に見るとクロラミン処理によるNDMA前駆物質の存在は、原水の水系に依存していたが、限定的な結果であるため、今後は、より多くの水系で調査を行い、前駆物質が存在している水系の分布について情報を蓄積することが重要であると考えられた。また、前節で示したとおり、利根川流域の場合、利根川、その支川いずれでも、NDMA前駆物質は、広範囲に存在していた。上述したとおり、NDMA前駆物質の起源としては、人為的発生源の寄与の方が、大きいと考えられている。負荷の大きい発生源について情報を収集することは、負荷削減のためにも必要と考えられるため、利根川流域についても、更なる調査が必要と考えられた。

4. まとめ

(1) 利根川中流域の8地点中のNDMA濃度は、 $<1.0\sim4.8$ ng/Lの範囲にあり、季節変動するものの大きさは変わらなかった。塩素処理によって、NDMA濃度はほとんど変化しなかったが、クロラミン処理によって増加し、その濃度は $6.0\sim19$ ng/Lの範囲であった。

(2) 利根川中流域のクロラミン処理によるNDMA前駆物質の排出源として、上流の下水処理場放流水が寄与していることが示された。

(3) 国内10浄水場の原水中のNDMA濃度は、 $<1.0\sim4.3$ ng/Lの範囲であった。クロラミン処理後のNDMA濃度は、原水の水系に依存した。その濃度は、利根川中・下流域、淀川流域の浄水場の原水中で比較的高く、 $7.2\sim8.9$ ng/Lの範囲であった。

謝辞：浄水場の試料水の採水において、各水道局の方々にご協力いただいた。試料水の測定において、阪野正明氏（愛知県健康福祉部）、垣花久好氏（沖縄県企業局）にご協力いただいた。本研究の一部は、厚生労働科学研究費補助金「飲料水の水質リスク管理に関する統合的研究」（主任研究者：松井佳彦教授）によって行われた。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr02a.php>.
- 2) US EPA, 2008. <http://www.epa.gov/OGWDW/cd/cd3.html>
- 3) US EPA: *N*-Nitrosodimethylamine (CASRN 62-75-9) Integrated Risk

Information System (IRIS). <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>.

- 4) World Health Organization: *N*-Nitrosodimethylamine in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, 2008.
- 5) California Department of Public Health. <http://www.cdph.ca.gov/centric/drinkingwater/Pages/NDMA.aspx>.
- 6) Ministry of the Environment of Ontario, 2003. <http://www.ene.gov.on.ca/envision/techdocs/4449e.pdf>.
- 7) 厚生労働省健康局水道課. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/k-kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>.
- 8) Charrois J.W.A., Boyd J.M., Froese K.L. and Hrudey S.E.: Occurrence of *N*-nitrosamines in Alberta public drinking-water distribution systems, *J. Environ. Eng. Sci.*, Vol. 6, pp.103–114, 2007.
- 9) California Department of Public Health: A brief history of NDMA findings in drinking water. <http://www.cdph.ca.gov/centric/drinkingwater/Pages/NDMAhistory.aspx>.
- 10) California Department of Health Services: Studies on the occurrence of NDMA in drinking water. <http://www.cdph.ca.gov/centric/drinkingwater/Documents/NDMA/NDMAstudies.pdf>.
- 11) Barrett S., Hwang C., Guo Y.C., Andrews S.A. and Valentine R.: Occurrence of NDMA in drinking water: North American survey, 2001–2003, *AWWA Annual Conference*, 2003.
- 12) Charrois J.W.A. and Hrudey S.E.: Breakpoint chlorination and free-chlorine contact time: Implications for drinking water *N*-nitrosodimethylamine concentrations, *Water Res.*, Vol. 41, pp.674–682, 2007.
- 13) Mitch W.A. and Sedlak D.L.: Characterization and fate of *N*-nitrosodimethylamine precursors in municipal wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp.1445–1454, 2004.
- 14) Mitch W.A., Sharp J.O., Trussell R.R., Valentine R.L., Alvarez-Cohen L. and Sedlak D.L.: *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: A review, *Environ. Eng. Sci.*, Vol. 20, pp.389–404, 2003.
- 15) Choi J. and Valentine R.L.: Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from reaction of monochloramine: A new disinfection by-product, *Water Res.*, Vol. 36, pp.817–824, 2002.
- 16) Schreiber I.M. and Mitch W.A.: Enhanced nitrogenous disinfection byproduct formation near the breakpoint: Implications for nitrification control, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 41, pp.7039–7046, 2007.
- 17) Andrzejewski P., Kasprzyk-Hordern B. and Nawrocki J.: *N*-Nitrosodimethylamine (NDMA) formation during ozonation of dimethylamine containing water, *Water Res.*, Vol. 42, pp.863–870, 2008.
- 18) Schmidt C.K. and Brauch, H.J.: *N,N*-Dimethylsulfamide as precursor for *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, pp.6340–6346, 2008.
- 19) Oya M., Kosaka K., Asami M. and Kunikane S.: Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) by ozonation of dyes and related

- compounds, *Chemosphere*, Vol. 73, pp. 1724–1730, 2008.
- 20) Asami M., Oya M. and Kosaka K.: A nationwide survey of NDMA in raw and drinking water in Japan, *Sci. Total Environment*, Vol. 407, pp. 3540–3545, 2009.
- 21) 立石浩之, 北本靖子, 宮田雅典: N-ニトロソジメチルアミンの水道水源での存在実態及び高度浄水処理過程における挙動, *水道協会雑誌*, Vol. 78, No. 4, pp. 2–16, 2009.
- 22) Kosaka K., Asami M., Konno Y., Oya M. and Kunikane S.: Identification of antiyellowing agents as precursors of *N*-nitrosodimethylamine production on ozonation from sewage treatment plant influent, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 43, pp. 5236–5241, 2009.
- 23) Mitch W.A. and Sedlak D.L.: Formation of *N*-nitrosodimethylamine (NDMA) from dimethylamine during chlorination, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, pp. 588–595, 2002.
- 24) 日本水道協会: 上水試験方法, 日本水道協会, 2001.
- 25) APHA, AWWA and WEF Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21st edition, APHA, AWWA and WEF, 2005.
- 26) 関東農政局利根川水系土地改良調査管理事務所. <http://toneco-host.wakwak.ne.jp/login.asp>.
- 27) 日本下水道協会: 平成 18 年度版下水道統計, 日本下水道協会, 2008.
- 28) Sedlak D.L., Deeb R., Hawley E., Mitch W.A., Durbin T., Mowbray S. and Carr S.: Sources and fate of nitrosodimethylamine and its precursors in municipal wastewater treatment plants, *Water Environ. Res.*, Vol. 77, pp. 32–39, 2005.
- 28) Gerecke A.C. and Sedlak D.L.: Precursors of *N*-nitrosodimethylamine in natural water. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, pp. 1331–1336, 2003.

(2009.5.22 受付)

Occurrence of *N*-nitrosodimethylamine and its precursors by chloramination in the upper and middle Tone River basin in Japan

Koji KOSAKA¹, Mari ASAMI¹, Yusuke KONNO^{1,2} and Michihiro AKIBA¹

¹Dept. of Water Supply Engineering, National Institute of Public Health

²Water Supply Division, Health Bureau, Ministry of Health, Labour and Welfare

N-nitrosodimethylamine (NDMA) concentrations in river waters in the middle Tone River basin were in the range of <1.0–4.8 ng/L and were not significantly different among the sampling seasons. The NDMA concentrations in the river waters were not changed by chlorination, but increased by chloramination. The NDMA concentrations after chloramination in the river waters were in the range of 6.0–19 ng/L. One of the sources of the NDMA precursors by chloramination in the river waters in the middle Tone River basin were presumed to be the effluents of the sewage treatment plants in the upper stream. NDMA concentrations in raw waters of ten water supply systems throughout Japan were <1.0–4.3 ng/L. The increase of NDMA concentrations by chloramination differed on regions of the water supply system. That is, NDMA concentrations in the raw waters taken from the river waters in the middle and lower Tone River basin and the Yodo River basin after chloramination were relatively high (*i.e.*, 7.2–8.9 ng/L).