

(2) 水道におけるN-ニトロソアミン類と その前駆物質の実態調査

小坂 浩司^{1*}・廣瀬 一人^{1,2}・浅見 真理¹・秋葉 道宏³

¹国立保健医療科学院生活環境研究部水管理研究分野 (〒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)

³国立保健医療科学院 (〒351-0197 埼玉県和光市南2-3-6)

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

全国19浄水場を対象に、夏季、冬季の原水と浄水中の3種のN-ニトロソアミン類 (N-ニトロソジメチルアミン (NDMA), N-ニトロソモルホリン (NMor), N-ニトロソピロリジン (NPyr)) の実態調査を行った。原水、浄水中のNDMAは、それぞれ延べ36試料中11試料、36試料中9試料から検出された。NMorはそれぞれ延べ36試料中4試料、36試料中4試料から検出された。NPyrはいずれの試料からも検出されなかった。下水処理場放流水と事業所排水口直下の水路の水の場合、NDMAとNMorは、10試料全てから検出され、NPyrは検出されなかった。原水や排水をクロラミン処理、オゾン処理したところ、NDMAの場合、クロラミン処理後の方が濃度が増加した試料数は多かった。NMorの場合、いずれの処理後でも濃度は増加せず、NPyrは、一部の排水試料において、クロラミン処理後に濃度が増加した。3試料を対象に、オゾン処理時間とNDMAの生成との関係について検討した結果、試料によって時間は異なったが、いずれも溶存オゾンが検出され始めるまでの処理時間に設定すると、NDMAの生成量は最大になることがわかった。

Key Words : *N-nitrosamines, N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosamine precursors, chloramination, ozonation, 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、統合的リスク情報システム (IRIS) においてクラスB2 (人に対して発がんの可能性はある)²⁾に分類されている。また、IRISは10⁵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/L³⁾を、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/L³⁾を示している。国内の飲料水に係わる規制では、要検討項目に指定され、目標値として100 ng/L⁴⁾が定められている。

NDMA以外の複数のN-ニトロソアミン類も、IARCでグループ2Aやグループ2B (人に対する発がん性が疑われる)¹⁾に、IRISでクラスB2²⁾に分類されている。また、米国環境保護庁 (USEPA) の第3次未規制物質候補リスト (CCL3)⁵⁾にNDMAを含む5種のN-ニトロソアミン類が、第2次未規制物質監視規則 (UCMR2)⁷⁾にNDMAを

含む6種のN-ニトロソアミン類が指定されている。

海外では、NDMAに関する研究は、カナダ⁸⁾やカリフォルニア州⁹⁾の飲料水中から検出されて以降、実態調査や新規の消毒副生成物としてクロラミン処理による生成機構等が、複数の研究者によって進められてきた^{8),10),16)}。また、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),18)}。また、当初は、N-ニトロソジメチルアミンのうち、NDMAに対する研究が主であったが、それ以外のN-ニトロソジメチルアミン類についての調査研究も行われている^{19),21)}。

国内では、NDMAに関する研究は、数年前から幾つか報告が行われてきた。例えば、全国の浄水場と浄水プロセスにおけるNDMAの実態調査²²⁾、淀川流域や利根川流域を対象とした下水処理場放流水や河川水中の実態調査^{23),24)}、東京の地下水中のNDMAの実態調査²⁵⁾等が挙げられる。また、NDMAの前駆物質に係わる研究では、淀川流域では、下水処理場放流水中にオゾン処理によるNDMA前駆物質が含まれていることも明らかとなってい

る^{23,27)}。一方、NDMA以外のN-ニトロソアミン類に関する調査研究は、淀川流域の浄水場、上流の下水処理場放流水、河川水等について行われているが²⁹⁾、報告は少ない。このため、N-ニトロソアミン類やクロラミン処理、オゾン処理による前駆物質について、全国的な存在状況の把握することは、重要であると考えられる。

また、現状、国内水道では、クロラミン処理を採用している浄水場はごく一部に限られ、浄水中でNDMA濃度が相対的に高い濃度で検出された浄水場は、特に冬季の淀川流域のオゾン処理を導入している浄水場であった²⁹⁾。これらのことから、国内水道では、オゾン処理によるNDMAの生成が課題となっていると考えられるが、その生成能を評価する際、どのような条件で実施したら適切であるか明らかになっていない。試験室ごとで、反応槽や対象水が異なることから、オゾン処理条件に対する何らかの共通の目安を示すことができれば、非常に有用であると考えられる。

本研究は、全国の浄水場を対象に、N-ニトロソアミン類について調査を行った。N-ニトロソアミン類として、NDMA およびこれまでの国内外の調査を参考にして、N-ニトロソモルホリン (NMor)、N-ニトロソピロリジン (NPyr) を対象とした。また、浄水場の上流域にある下水処理場等の排水についても同様に調査した。クロラミン処理やオゾン処理による影響についても検討し、前駆物質の調査を行った。さらに、オゾン処理によるN-ニトロソアミン類の生成を評価する際の処理条件についても検討した。

2. 実験方法

(1) 試薬および保存溶液

NDMA, NMor, NPyrの標準液は、Supelcoから購入した。NDMA- d_6 はC/D/N Isotopesから購入し、NMor- d_6 およびNPyr- d_6 はCambridge Isotope Laboratoriesから購入した。クロラミン溶液は、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²⁹⁾。クロラミン溶液は、実験日ごとに作成した。各溶液の調製には、Gradient A10 (Millipore) で精製した超純水を使用した。ただし、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。

(2) 試料の採取

2010年7~9月 (夏季) と2011年1, 2月 (冬季) に、全国の19浄水場 (A~S浄水場) の原水と浄水を採取し、

N-ニトロソアミン類濃度の測定を行った。ただし、F, H, N浄水場は冬季の調査は行わず、O浄水場は夏季については2回調査を行った。5浄水場 (F, G, H, N, O浄水場) については、プロセス水の調査も実施した (O浄水場の夏季調査の場合、プロセス水の調査は2回のうち1回のみ)。これら浄水場は、高度浄水プロセス (オゾン/活性炭処理) を採用している。原水の場合、F浄水場を除き、クロラミン処理による影響についての調査も行った。

2010年11, 12月、淀川流域の5下水処理場放流水 (a~e下水処理場、b下水処理場については2放流口があったためb-1, b-2と表記) と淀川河川水 (YR) を採取した。淀川流域の一部の下水処理場にはオゾンによる前駆物質が流入し、放流水中にも存在していることが報告されている^{23,27)}。2011年3月、利根川流域の3下水処理場放流水 (f~h下水処理場)、事業所排水口直下の水路の水 (i)、利根川河川水 (TR) を採取した。YR, TRのいずれも調査対象とした下水処理場、事業所排水口直下の水路の下流に、また、浄水場 (D~H浄水場: 利根川流域; N, O浄水場: 淀川流域) の上流に位置している。これら淀川流域、利根川流域で採取した排水や河川水について、N-ニトロソアミン類濃度、クロラミン処理、オゾン処理による前駆物質について調査した。なお、淀川流域、利根川流域の下水処理場や事業所は、浄水場の上流に位置している。全ての試料の採取はスポット採取であり、また、プロセス水の採取では到達時間の考慮は行っていない。

(3) クロラミン処理、オゾン処理によるNDMAの生成

クロラミン処理、オゾン処理のいずれも反応容器には容量1 Lのガラス製のねじ口瓶を用いた。クロラミン処理によるN-ニトロソアミン類の生成は、試料量は600 mL、反応時間は24時間、pH 7 (5 mMりん酸緩衝液)、水温は20°C、24時間後のクロラミン濃度が 3.0 ± 0.5 mg/Lの条件で評価した^{31,29)}。本研究でのクロラミン処理条件では、処理前後でpHは特に変化しなかった。オゾン処理によるN-ニトロソアミン類の生成は、半回分式で行った。高圧ガスによる純酸素を原料とし、オゾンガス発生器はPOX-20 (富士電機) を用いた。試料量は800 mL、pH 7 (5 mMりん酸緩衝液)、水温は20°C、オゾンガス濃度は5 mg/L、オゾンガス流量は250 mL/分の条件とした。オゾン処理時間は、2~10分であった。オゾン処理条件の検討では、対象水のオゾンとの反応の進行の程度とNDMA生成との関連性の観点から、オゾン処理時間の影響を評価した。一方、他の運転パラメータであるオゾンガス濃度やオゾンガス流量は一定とした。これは、これら運転パラメータは、オゾンの液相から液相への移動速度に影響するが、対象水のオゾンとの反応の進行の程度

については、これらを一定にしても、基本的にオゾン処理時間を変えれば評価できると考えたためである。ただし、ばっ気による気散に対しては、オゾンガス濃度やオゾンガス流量は影響すると思われるが、本研究では、その点の考慮はできていない。

(4) 測定方法

N-ニトロソアミン類濃度は、これまで著者らが報告してきたNDMAの場合^{22,24,25}と同様、固相抽出で試料の濃縮を行った後、UPLC-MS/MSを用いて測定した。まず、内部標準として用いた各*N*-ニトロソアミン類の同位体を試料に添加し、その後に濃縮を行った。表流水、下水処理水の場合、濃縮前にガラス繊維ろ紙（GF-F；Whatman）でろ過を行った。濃縮用カートリッジとしてAC-2（400 mg×2, Waters）を、精製用カートリッジとしてFlorilil（1 g, Waters）を用いた。濃縮手順は、既報のとおりである^{22,24,25}。UPLC（Acquity UPLC；Waters）は、分離カラムにAcquity UPLC BEH C18（1.7 mm×150 mm；Waters）を使用した。移動相は、0.1%ギ酸水溶液とアセトニトリルとし、アセトニトリルの割合が20%（0 min）→20%（1 min）→90%（3 min）→90%（4.5 min）→95%（4.6 min）→95%（6 min）→20%（6.35 min）→20%（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 µLとした。MS/MSは、Acquity TQDタンデム質量分析計（Waters）を用い、イオン化方法は電気化学イオン化法の正イオンモード（ESCI+）とした。多反応モニタリング（MRM）は、NDMAでは m/z 74.9/43.1（定量用）と74.9/57.9（確認用）を、NDMA- d_6 では m/z 81.0/46.0を、NMorでは m/z 117.0/87.0を、NMor- d_6 では m/z 125.0/95.0を、NPyrでは m/z 100.97/55.0を、NPyr- d_6 では m/z 109.0/62.0を選定した。対象物質の定量下限値（LOQ）は、精製水を用いた添加回収試験で、相対回収率（内部標準の回収率で補正した値）の変動係数（CV）が10%以下であった最低の添加濃度とした。すなわち、NDMAとNMorのLOQは1.0 ng/L（ $r=6$ 、NDMAの相対回収率の平均値は120%、NMorでは100%）、NPyrのLOQは3.0 ng/L（ $r=4$ 、相対回収率の平均値は120%）であった。このとき、それぞれの絶対回収率の平均値は、50%、62%、46%であった。また、河川水と水道水については、添加回収試験（添加濃度：10 ng/L）を行ったところ、NDMAの相対回収率は100%と110%、NMorでは99%と93%、NPyrでは110%と130%であった（CVは6%以下（ $r=2$ ））。下水処理場放流水を用いた添加回収試験は行ななかったが、本研究の実態調査において、下水処理場放流水を対象とした場合、NDMA、NMor、NPyrの内部標準の絶対回収率の平均値は、それぞれ50%、64%、32%であった。

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³⁰。オゾンガス濃度はPG-620HA（荏原実業）によって、溶存オゾン濃度はインジゴを用いた吸光度法によって測定した³⁰。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窒素濃度はイオンクロマトグラフ（DX-500；ダイオネクス）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³¹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) 全国の浄水場におけるNDMA濃度とクロラミン処理の影響

表-1に、夏季、冬季における19浄水場の原水、浄水中の*N*-ニトロソアミン類の実態調査結果を示す。夏季において同一浄水場で2回調査を実施したり、冬季では実施していない浄水場があるため、対象浄水場数と試料数は一致していない。

原水の場合、NDMAは、夏季では20試料水中5試料水から検出され、その濃度範囲は1.1～2.0 ng/Lであった。冬季では16試料水中6試料水から検出され、その濃度範囲は1.2～3.8 ng/Lであった。冬季の方が、検出濃度の最大値が高い結果が得られたが、夏季に検出された地点で冬季には不検出となった場合もあり、今回の調査では冬季の方が濃度が高いとは判断できなかった。

表-1 浄水場での*N*-ニトロソアミン類濃度の調査結果

対象物質	原水		浄水	
	検出率*	濃度 (ng/L) **	検出率*	濃度 (ng/L) **
NDMA				
夏季	5/20	1.1～2.0	5/20	1.0～2.2
冬季	6/16	1.2～3.8	4/16	1.3～8.3
NMor				
夏季	0/20	—	2/20	1.1～1.3
冬季	4/16	1.2～4.2	2/16	1.1～3.3
NPyr				
夏季	0/20	—	0/20	—
冬季	0/16	—	0/16	—

*検出試料数/測定試料数、** 検出試料の濃度範囲

また、NDMAが検出された原水の多くは、淀川流域か利根川流域の浄水場で、最も濃度が高い試料も淀川流域の浄水場であった。すなわち、両流域の浄水場の原水中からは、NDMAが検出されやすく、これは過去の調査結果と一致していた²⁴⁾。また、原水中のNDMA濃度と一般水質項目との関連性は、認められなかった。

浄水中のNDMAについて見ると、夏季では20試料水中5試料水から検出され、その濃度範囲は1.0~22 ng/Lであった。冬季では16試料水中4試料水から検出され、その濃度範囲は1.3~8.3 ng/Lであった。原水の場合と同様に、冬季の方が濃度が高かった。特に、浄水中の濃度が8.3 ng/Lであった浄水場は、オゾン処理を導入している淀川流域のO浄水場であった。これは、同浄水場の原水には、オゾン処理によるNDMAの前駆物質が存在しているため、オゾン処理の結果、NDMA濃度が上昇したことによると考えられた(次節参照)^{22,27)}。

原水中のNMor濃度は、夏季では全ての試料で<1.0 ng/Lであったが、冬季では16試料水中4試料水から検出され、その濃度範囲は1.2~4.2 ng/Lであった。浄水中のNMor濃度は、夏季では20試料水中2試料水から検出され、その濃度範囲は1.1~1.3 ng/Lであった。冬季では16試料水中2試料水から検出され、その濃度範囲は1.1~3.3 ng/Lであった。これらの結果から、NMorは、NDMAよりは頻度は高くはないが、原水、浄水中に存在していること、NDMAの場合と同様に冬季に検出率が高くなる傾向があることがわかった。また、原水中と浄水中でNMor濃度を比較すると、増加している場合や減少している場合もあったが、ほとんど変わらない場合が多かったことから、浄水プロセスでNMorは除去されにくいことがわかった。NPyrについては、原水と浄水のいずれの試料からも検出されなかった。

次に、クロラミン処理による影響について検討した。図-1に、原水のクロラミン処理後のNDMA濃度を示す。クロラミン処理の影響について検討しなかったF浄水場は除いている。H、N浄水場は冬季の調査は行っていない。O浄水場では夏季の調査を2回実施し、それぞれ4.7、17 ng/Lであったためその平均11 ng/Lを記載した。

夏季、冬季で、それぞれ19試料中18試料、15試料中14試料からNDMAは検出され、1.0~17 ng/L、1.6~25 ng/Lの濃度範囲であった。また、今回の調査では、夏季よりも冬季において、クロラミン処理後のNDMA濃度が高い、すなわち、NDMA前駆物質が存在している傾向にあった。クロラミン処理後のNDMA濃度が、夏季、冬季のいずれかで5.0 ng/L以上であったのは9浄水場あり、その中に淀川流域あるいは利根川流域の6浄水場は全て含まれていた(D~H浄水場: 利根川流域; N、O浄水場: 淀川流域)。この結果は、著者ら²⁴⁾が2008年に実施した調査と

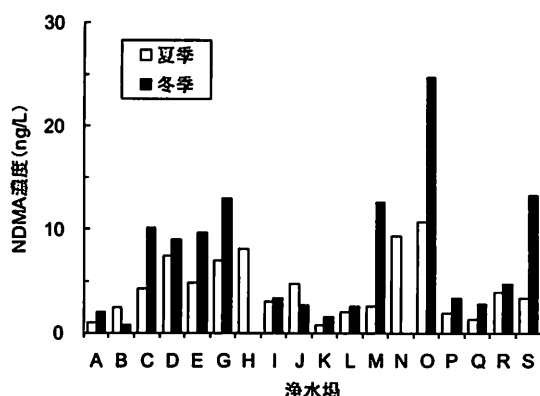


図-1 原水のクロラミン処理後のNDMA濃度 (H、N浄水場は冬季の調査は未実施、夏季に2回調査したO浄水場は平均値を表示、図中<1.0 ng/Lの場合も値を表示)

同様の傾向であった。一方、淀川流域、利根川流域以外の3浄水場でもクロラミン処理後のNDMA濃度が比較的高かったが、この結果は、2008年に行った調査とは異なる傾向にあった²⁴⁾。この理由として、過去の報告の調査時期は夏季であり、本研究で、クロラミン処理後のNDMA濃度が比較的高かったのは冬季の結果であったためと考えられた。また、クロラミン処理後のNDMA濃度と一般水質項目との関連性は、認められなかった。NMorとNPyrの場合、いずれの試料でも、クロラミン処理後に濃度が増加する傾向はほとんど認められなかった。

(2) 高度浄水プロセスでのN-ニトロソアミン類の挙動

図-2に、オゾン処理を導入している5浄水場における、高度浄水プロセスでのNDMAの挙動について示す。G、O浄水場のみ夏季と冬季の両方で調査した。砂ろ過の設置地点が、凝集沈殿後、活性炭処理後と浄水場によって異なっていたため、図では省略した。また、活性炭処理後に、砂ろ過と塩素処理、あるいは塩素素処理を行っているため、活性炭処理水と浄水とは異なる水である。

淀川流域の浄水場 (O、N浄水場) の場合、夏季の調査では、浄水プロセスでそれほど濃度は変わらなかった。冬季の調査では、N浄水場において、オゾン処理でNDMA濃度が増加し、後段の活性炭処理で濃度が低下するが、除去しきれずに浄水中でもNDMAが検出された。この挙動は、これまで報告されていた、冬季における淀川流域の高度浄水プロセスでの挙動と一致した²³⁾。一方、利根川流域の浄水場 (F~H浄水場) の場合、夏季の調査では、浄水プロセスでそれほど濃度は変わらなかったが、そのうちのG浄水場の冬季の調査では、N浄水場ほどではないが、オゾン処理でNDMA濃度が増加した。ただし、その後、活性炭処理で濃度が低下した。これまで、

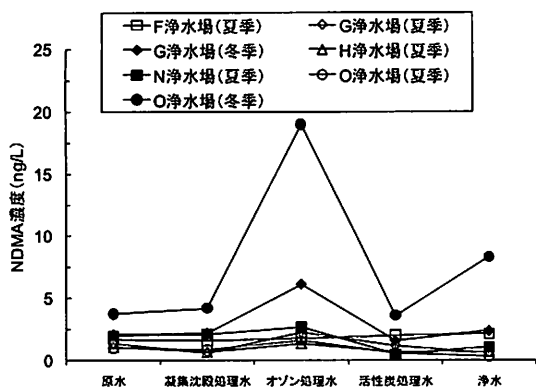


図2 高度浄水プロセスにおけるNDMAの挙動 (図中 <1.0 ng/L の場合も値を表示)

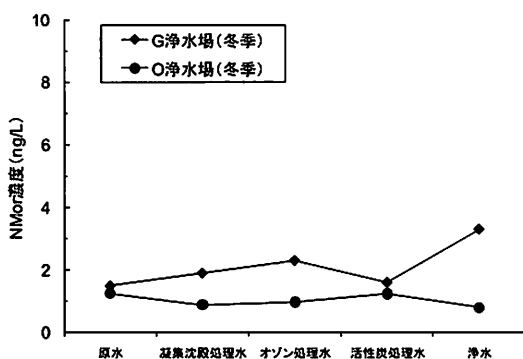


図3 高度浄水プロセスにおけるNMorの挙動 (図中 <1.0 ng/L の場合も値を表示)

オゾン処理によるNDMA濃度の増加は、淀川流域のみであった。クロラミン処理によるNDMA前駆物質は、排水等の人為的発生源の寄与の方が多くと考えられている¹³⁾³²⁾。オゾン処理による前駆物質の場合、知見が少ないため明確なことは言えないが、クロラミン処理の場合と同様に、人為的発生源の方が大きいとすれば、一般的に河川流量が低下し、それに占める排水の割合が高くなる傾向にある冬季では、利根川流域の浄水場でもオゾン処理でNDMA濃度が若干増加する場合があると推測された。

また、NMorの場合、夏季の調査では、ほとんど検出されず、高度浄水プロセスでの挙動は把握できなかった。一方、冬季のG、O浄水場の場合、オゾン処理を含め、浄水プロセスで濃度の変動は認められたが、大きくは変わらなかった(図3)。NPyrについては、いずれの浄水場においても、原水～浄水にいたるまで、全ての試料で濃度が<3.0 ng/Lであった。したがって、対象とした浄水場では、NMor、NPyrのオゾン処理による前駆物質は存在していないか、存在していたとしてもLOQ未満であり、今回の調査では評価できない濃度範囲であった。

(3) 排水中のN-ニトロソアミン類濃度とクロラミン処理、オゾン処理の影響

前節まででは、浄水場におけるN-ニトロソアミン類の調査を行った。本節では、NDMAとNMorが比較的検出頻度が高かった淀川流域と利根川流域を対象に、上流域の下水処理場等の排水について調査した。これら排水は、NDMAやその前駆物質の発生源(の一つ)であることが報告されている²³⁾²⁵⁾²⁷⁾。表-2に、淀川流域の6下水処理場放流水と淀川河川水、および利根川流域の3下水処理場放流水、事業所排水口直下の水路の水、利根川河川水中のN-ニトロソアミン類の調査結果を示す。

NDMAは、全ての試料から検出され、河川水では2.0、5.0 ng/L、水路の水は15 ng/L、下水処理場放流水では5.0～200 ng/Lの範囲であった。これら濃度は、概してこれまでの報告値と同等の値であった²³⁾²⁵⁾²⁷⁾。しかし、水路の水については、過去の報告では9300 ng/L²⁹⁾であったが、本研究での結果では15 ng/Lと非常に小さい値であった。この報告では、採取地点より下流の河川水を数回採取、測定し、NDMA濃度は、370～2100 ng/Lとばらつきは大きいことが常に高かったことを示している。にもかかわらず、本研究では濃度が低かった理由として、過去の報告の調査時期は6～7月、本研究の調査時期は3月と時期が異なっていたこと、事業所の生産形態や排水処理システム等が変わった可能性があること等が推測された。

NMorは、利根川河川水からは検出されなかったが、それ以外からは検出され、河川水では1.0 ng/L、水路の

表-2 河川水、水路の水、下水処理場放流水中のN-ニトロソアミン類濃度の調査結果

対象	NDMA (ng/L)	NMor (ng/L)	NPyr (ng/L)
淀川流域			
a下水処理場放流水	31	47	<3.0
b下水処理場放流水-1	9.0	3.0	<3.0
b下水処理場放流水-2	19	22	<3.0
c下水処理場放流水	5.0	2.0	<3.0
d下水処理場放流水	11	25	<3.0
e下水処理場放流水	200	4.0	<3.0
淀川河川水 (YR)	5.0	1.0	<3.0
利根川流域			
f下水処理場放流水	21	16	<3.0
g下水処理場放流水	20	10	<3.0
h下水処理場放流水	170	30	<3.0
水路の水 (i) *	15	18	<3.0
利根川河川水 (TR)	2.0	<1.0	<3.0

*事業所排水口直下の水路

水は18 ng/L、下水処理場放流水では2.0~47 ng/Lの濃度範囲であった。したがって、NMorは、NDMAより濃度は低い、地域によらず、下水処理場放流水や事業所排水中に広く存在していることが示された。これは、海外での報告²¹⁾²³⁾や淀川流域の下水処理場や事業所排水を対象とした調査²⁸⁾と同様の傾向であった。また、NPyrの場合、いずれの試料からも検出されなかった。

図4に、下水処理場放流水中、水路の水、河川水中のNDMA濃度とクロラミン処理後、オゾン処理後のNDMA濃度を示す。オゾン処理時間は、河川水と下水処理プロセスでオゾン処理が導入されているe下水処理場放流水は2分間、それ以外は8分間に設定した。処理後の溶存オゾン濃度は、h下水処理場放流水では検出されなかったが、それ以外の試料では検出され、0.09~0.35 mg/Lの範囲にあった。

下水処理場放流水や水路の水の場合、b下水処理場放流水-2、e下水処理場放流水、水路の水については、NDMA濃度はクロラミン処理後でほとんど変化しなかった。しかし、それ以外の7試料では、NDMA濃度は24~320 ng/Lになり、処理前に比べて数十~数百ng/L増加した。一方、オゾン処理後では、NDMA濃度が増加したのは、a下水処理場放流水、b下水処理場放流水-1、b下水処理場放流水-2、h下水処理場放流水の4試料で、それぞれ3800、95、49、1200 ng/Lであった。これらの結果から、クロラミン処理によるNDMA前駆物質は、比較的排水中に広く存在し、オゾン処理によるNDMA前駆物質は限られた排水中のみ存在していることが示された。なお、e下水処理場については、流入水やプロセス水中にオゾン処理によるNDMA前駆物質は存在しているが²⁷⁾、オゾン処理を導入しているため、放流水をクロラミン処理やオゾン処理してもNDMA濃度がほとんど変化しなかったと考えられた。また、これまで、排水中のオゾン処理によるNDMA前駆物質の存在は、淀川流域の排水中からのみ報告されていたが、利根川流域のh下水処理場放流水

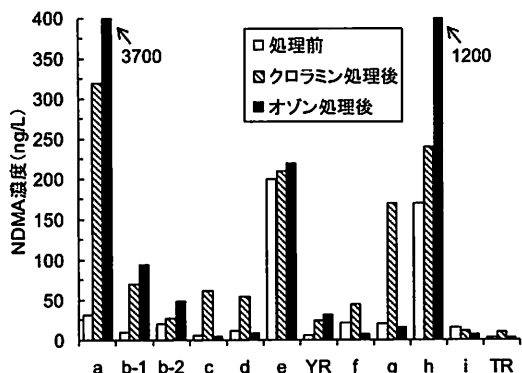


図4 河川水、水路の水、下水処理場放流水中のNDMA濃度とクロラミン処理、オゾン処理後のNDMA濃度

中にも存在していることがわかった。

ところで、a下水処理場放流水やh下水処理場放流水では、オゾン処理後のNDMA濃度の方が、クロラミン処理後のNDMA濃度よりも5~10倍程度高かった。この理由として、オゾン処理とクロラミン処理でNDMA前駆物質が異なることが挙げられる。また、本研究のクロラミン処理の条件は浄水プロセスを想定し、NDMA前駆物質のうち比較的速やかにNDMAに変換しやすい成分を対象としているが、オゾン処理の条件は全NDMA前駆物質を対象とした条件となっていることも理由に考えられた（次節参照、ただし、h下水処理場放流水の場合、処理後の溶存オゾンが検出されなかったため、全NDMA前駆物質を評価できなかった可能性がある）。

NMorの場合、クロラミン処理後、オゾン処理後のいずれも、処理前に比べ濃度が増加する傾向は認められなかった。NPyrの場合、オゾン処理後に濃度が増加する傾向は認められなかったが、クロラミン処理では、a、g下水処理場放流水、水路の水中のNPyr濃度が増加した。これらの値は、それぞれ51、22、48 ng/Lであった。したがって、一部の排水中にはNPyrのクロラミン処理による前駆物質が存在していることがわかった。

図5に、排水、水路の水中のNDMA濃度とNMor濃度の関係を示す。多くのプロットについては、ある程度の関連性があるように認められたが、淀川流域と利根川流域のそれぞれ下水処理場放流水は、大きく外れていた。これは、NDMAの方が濃度が非常に高くなる場合があること、上述したように、下水処理プロセスでオゾン処理が導入されたり、また、塩素処理を行うと処理水中のアンモニアと反応してクロラミンへと変換されることにより、NDMA濃度が増加したためと考えられた。さらに、排水中あるいはクロラミン処理後のNDMA濃度、NMor濃度と一般水質項目との関連性について検討したところ、関連性は認められなかった。

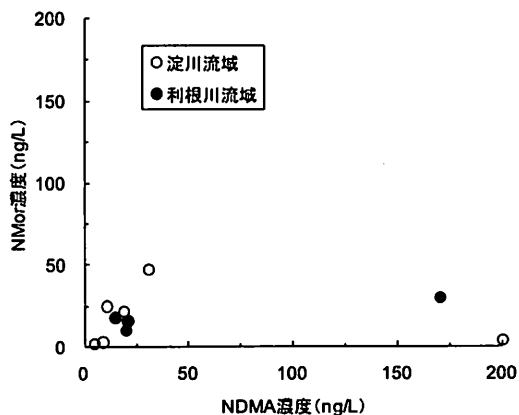


図5 下水処理場放流水、水路の水中のNDMA濃度とNMor濃度の関係

(4) オゾン処理によるN-ニトロソアミン類の生成と処理時間との関係

前節では、オゾン処理によるN-ニトロソアミン類の生成について検討したが、このとき、処理時間は、試料によって異なるものの、ある処理時間における評価であった。本節では、オゾン処理における処理時間とNDMAの生成との関係について検討した。NMor, NPyrについては、いずれの対象水でも生成しなかったため対象としなかった。

図-6に淀川河川水を、図-7にe下水処理場の二次処理水（オゾン処理前）を、図-8にa下水処理場放流水を対象とした場合の、オゾン処理時間とNDMA濃度の関係について示す。e下水処理場二次処理水は、図-4の結果と別の日に採取した試料である。

淀川河川水の場合、NDMA濃度はオゾン処理時間の増加にともなって増加したが、2分以降は約30 ng/Lでほぼ一定の値となった。e下水処理場二次処理水の場合も、NDMA

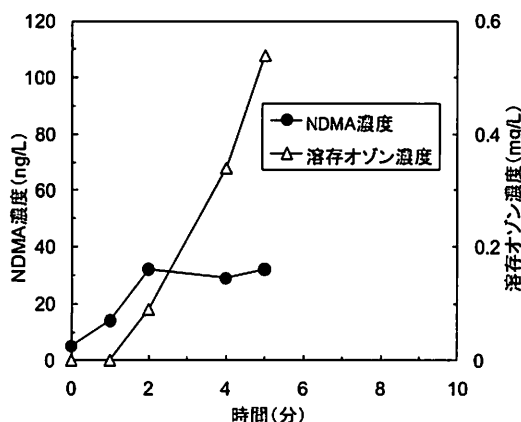


図-6 淀川河川水のオゾン処理における処理時間とNDMA濃度との関係

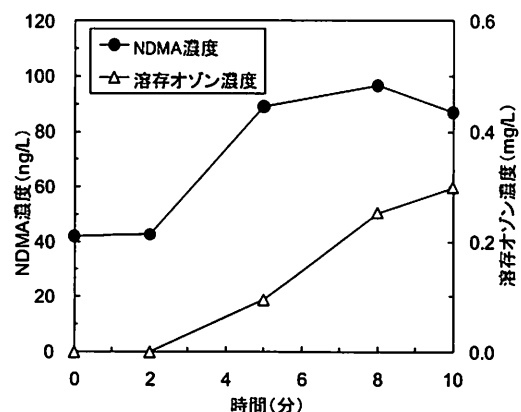


図-7 e下水処理場二次処理水のオゾン処理における処理時間とNDMA濃度との関係

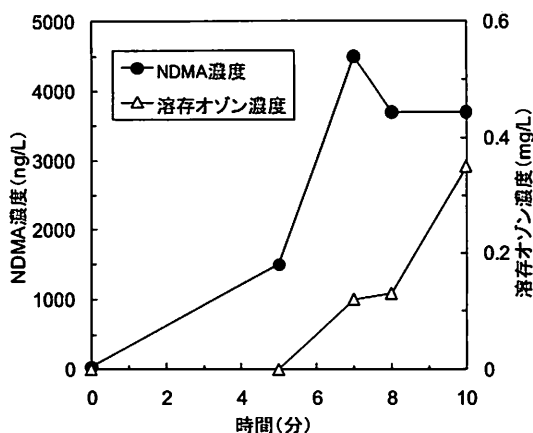


図-8 a下水処理場放流水のオゾン処理における処理時間とNDMA濃度との関係

濃度はオゾン処理時間の増加にともなって増加し、その値は5分以降90～100 ng/Lでほぼ一定の値となった。a下水処理場放流水の場合、処理時間7分のNDMA濃度が8, 10分よりも高く、淀川河川水やe下水処理場二次処理水の場合よりもばらつきは大きかったが、NDMA濃度は、同様にほぼ一定の範囲に達した(3700～4500 ng/L程度)。これらNDMA濃度がほぼ一定となった処理時間は、対象水によって異なったが、いずれの場合も溶存オゾンが検出され始めた時間であった(淀川河川水:0.11 mg/L, e下水処理場二次処理水:0.09 mg/L, a下水処理場放流水:0.12 mg/L)。ただし、本研究ではNDMA濃度はほぼ一定の範囲であったが、処理時間がより長くなるとNDMAが分解し、その濃度が低下していくと考えられる。

したがって、少なくとも淀川流域の試料を対象とする場合、オゾン処理によるNDMA前駆物質は、オゾンとの反応が高いため、溶存オゾンが検出されるまでの反応初期の段階で、NDMAへと変換されていることが明らかとなった。言い換えると、全NDMA前駆物質の量を評価するには、対象水によって処理時間は異なるが、処理時間を溶存オゾンが検出され始める時間に設定するのが適切であると考えられた。このことから、図-4の結果は、h下水処理場放流水を除き、ほぼ全NDMA前駆物質を評価していたと推測された。また、通常、浄水場でのオゾン処理は、反応槽やその後の滞留槽出口の溶存オゾン濃度によるフィードバック制御をしており、この条件では、NDMA前駆物質はほぼ全てNDMAに変換していると考えられた。

4. まとめ

(1) 全国19浄水場の原水、浄水中のNDMAは、それぞれ

夏季、冬季で延べ36試料中11試料、36試料中9試料から検出され、その濃度は1.1~3.8、1.0~8.3 ng/Lの範囲にあった。原水、浄水中のNMorは、それぞれ延べ36試料中4試料、36試料中4試料から検出され、その濃度は1.2~4.2、1.1~3.3 ng/Lの範囲にあった。NPyrはいずれの試料からも検出されなかった。

(2) 原水をクロロミン処理した後のNDMAは、夏季、冬季の延べ34試料中32試料から検出され、その濃度は1.6~25 ng/Lの範囲にあった。淀川流域、利根川流域の浄水場の高度浄水プロセスにおいて、オゾン処理後にNDMA濃度が増加する場合が認められた。NMor、NPyrは、クロロミン処理後、オゾン処理後のいずれにおいても濃度の増加は認められなかった。

(3) 淀川流域、利根川流域の下水処理場放流水、事業場排水口直下の水路の水では、NDMA、NMorのいずれも10試料全てから検出され、それぞれ5.0~200、2.0~47 ng/Lの範囲にあった。NPyrは、いずれの試料からも検出されなかった。

(4) 下水処理場放流水、事業場排水口直下の水路の水のクロロミン処理後のNDMA濃度は、10試料中7試料で増加した。このとき、NDMA濃度は24~320 ng/Lの範囲にあり、処理前に比較して数十~数百ng/L増加した。オゾン処理の場合、10試料中4試料でNDMA濃度は増加し、49~3800 ng/Lの範囲にあった。オゾン処理によるNDMA濃度の増加は、淀川流域、利根川流域のいずれの試料からも認められた。NMorは、クロロミン処理、オゾン処理のいずれでも処理後に濃度は増加しなかった。NPyrは、オゾン処理後は濃度の増加は認められなかったが、クロロミン処理後では、10試料中3試料で濃度が増加し、22~48 ng/Lの範囲であった。

(5) オゾン処理によるNDMAの前駆物質の評価を行う場合、少なくとも淀川流域の試料では、溶存オゾンが検出し始めた段階までオゾン処理を行うと、全NDMA前駆物質の評価が可能であることがわかった。

謝辞：浄水場、下水処理場の試料の採取にあたり、関係上下水道局の方々、京都大学越後信哉先生にご協力いただいた。試料の測定において、中嶋淳氏（茨城県企業局）、平野雄大氏（愛知県企業庁）にご協力いただいた。本研究の一部は、CREST「都市地下帯水層を利用した高度リスク管理型水再利用システムの構築」（研究代表者：伊藤禎彦教授）、厚生労働科学研究費補助金「水道における水質リスク評価および管理に関する総合研究」

（研究代表者：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/>.
- 2) US EPA: *N*-Nitrosodimethylamine (CASRN 62-75-9) Integrated Risk Information System (IRIS). <http://www.epa.gov/iris/subst/0045.htm>.
- 3) World Health Organization: *N*-Nitrosodimethylamine in drinking-water. Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, 2008.
- 4) 厚生労働省健康局水道課. <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>.
- 5) IRIS. <http://www.epa.gov/iris/>.
- 6) US EPA: Drinking Water Contaminant Candidate List 3—Final [EPA-HQ-OW-2007-1189 FRL-8963-6], Federal Register, Vol.174, 2009.
- 7) US EPA: Unregulated Contaminant Monitoring Regulation (UCMR) for Public Water Systems Revisions, Federal Register, Vol.72, 2007.
- 8) Charois 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/cert/cdrinkingwater/Pages/NDMAhistory.aspx>.
- 10) 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.
- 11) California Department of Health Services: Studies on the occurrence of NDMA in drinking water. <http://ww2.cdph.ca.gov/cert/cdrinkingwater/Documents/NDMA/NDMAstudies.pdf>.
- 12) Charois 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) Charrois J.W.A., Arend M.W., Froese K.L. and Hrudey S.E.: Detecting *N*-nitrosamines in drinking water at nanogram per liter levels using ammonia positive chemical ionization, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 38, pp.4835–4841, 2004.
 - 20) Zhao Y.Y., Boyd J.M., Woodbeck M., Andrews R.C., Qin F., Hrudey S.E. and Li X.F.: Formation of *N*-nitrosamines from eleven disinfection treatments of seven different surface waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, pp.4857–4862, 2008.
 - 21) Krauss M. and Hollender J.: Analysis of nitrosamines in wastewater: Exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/orbitrap mass spectrometer, *Anal. Chem.*, Vol.80, pp.834–842, 2008.
 - 22) 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.
 - 23) 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.
 - 24) 小坂浩司, 浅見真理, 今野裕介, 秋葉道宏: 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, *環境工学研究論文集*, Vol.46, pp.233–240, 2009.
 - 25) Kosaka K., Fukui K., Asami M. and Akiba M.: Source of *N*-nitrosodimethylamine in river waters of the upper Tone River basin in Japan, *Water Sci. Technol.*, Vol. 62, pp.2550–2557, 2011.
 - 26) Huy N.V., Murakami M., Sakai H., Oguma K., Kosaka K., Asami M. and Takizawa S.: Occurrence and formation potential of *N*-nitrosodimethylamine in ground water and river water in Tokyo, *Water Res.*, Vol.45, pp.3369–3377, 2011.
 - 27) 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.
 - 28) 益崎大輔, 北本 靖子, 林広宣: 淀川水系における NDMA 等 *N*-ニトロソアミン類の実態及び生成・処理特性について, 第 54 回日本水道協会関西支部水道研究発表会, 2010.
 - 29) 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.
 - 30) APHA, AWWA and WEF Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater 21st edition, APHA, AWWA and WEF, 2005.
 - 31) 日本水道協会: 上水試験方法, 日本水道協会, 2001.
 - 32) Gerecke A.C. and Sedlak D.L.: Precursors of *N*-nitrosodimethylamine in natural waters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, pp.1331–1336, 2003.
 - 33) Krauss M., Longrée P., Dorusch F., Ort C. and Hollender J.: Occurrence and removal of *N*-nitrosamines in wastewater treatment plants, *Water Res.*, Vol. 43, pp.4381–4391, 2009.

(2011.5.30 受付)

Occurrence of *N*-nitrosamines and their precursors on chloramination and ozonation in water supply in Japan

Koji KOSAKA¹, Hayato HIROSE^{1,2}, Mari ASAMI¹ and Michihiro AKIBA³

¹Water Management Section, Dept. of Environmental Health, National Institute of Public Health

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

³National Institute of Public Health

Occurrence of *N*-nitrosamines (*N*-nitrosodimethylamine (NDMA), *N*-nitrosomorpholine (NMor) and *N*-nitrosopyrrolidine (NPyr)) in raw and finished waters at 19 water purification plants were investigated. NDMA was detected in 11 of total 36 raw waters and 9 of total 36 finished water. NMor was detected in 4 of total 36 raw waters and 4 of total 36 finished water. NDMA and NMor were detected in all ten sewage effluents and the waterway which is located just downstream of effluent from a factory. NPyr was not detected in all samples of purification plants and effluents. The number of samples whose NDMA concentrations increased after chloramination was larger than those after ozonation. In case of NMor, NMor concentrations in the samples did not increase after chloramination or ozonation. NPyr concentrations in the samples did not increase after ozonation, but increased after chloramination in some cases. The effects of ozonation time on NDMA formation were examined using three different samples. For all samples, NDMA formation became stable when dissolved ozone in the samples was detected.