

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	尹 水鐵(ユン スチョル)
論文題目	ANALYSIS, OCCURRENCE, FATE AND TREATABILITY OF <i>N</i> -NITROSAMINES AND THEIR FORMATION POTENTIAL IN WASTEWATER TREATMENT PLANTS (下水処理場における <i>N</i> -ニトロソアミン類と生成能の分析、存在実態、挙動および処理性能に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本研究は、下水処理場での <i>N</i>-ニトロソアミン類とその生成能の分析法、存在実態、挙動と処理性能を対象としたものであり、8章からなっている。</p> <p>第1章は、序論であり、研究背景、本研究の目的と論文の構成を述べている。</p> <p>第2章は、上下水道や環境水での <i>N</i>-ニトロソアミン類とその生成能について文献調査を行っている。<i>N</i>-ニトロソアミン類とその生成能についての知見は不十分であり、下水道での存在実態と挙動の研究が必要であることを指摘している。このためには <i>N</i>-ニトロソアミン類の同時分析法の確立、塩素消毒あるいはオゾン処理ごとの <i>N</i>-ニトロソアミン類の生成能試験の確立が必要であるとしている。さらにこれまでの <i>N</i>-ニトロソアミン類の除去方法の研究は、主に物理化学的処理法が中心であり、生物処理についての研究が不足していることを指摘している。<i>N</i>-ニトロソアミン類の生成能の原因物質は主として工場排水に由来していることが指摘されているので、化学物質排出移動量届出制度の情報からその原因物質を同定し、下水処理での除去性を評価方法することが有効であると指摘している。</p> <p>第3章は、8種類の <i>N</i>-ニトロソアミン類の同時分析方法の開発を行っている。固相抽出法として NH₂ カートリッジ、AC-2 カートリッジ、PS-2 カートリッジを組み合わせて検討した結果、NH₂ カートリッジ+AC-2 カートリッジの組み合わせが最も適切で、回収率は 98~152%と高く、相対誤差も 2~10%と安定していた。3種類のサロゲート物質を用いて、この前処理法と GC/MS/MS 法とを組み合わせて、8種類の <i>N</i>-ニトロソアミン類の同時分析方法を開発している。この結果、新しい分析方法は、検出下限値が 0.1~1.0ng/L、下水試料での添加回収率が 80~131%となり、従来の GC-MS 法と比べて高感度な分析ができるとしている。</p> <p>第4章は、12か所の下水処理場で、<i>N</i>-ニトロソジメチルアミン (NDMA) とクロラミン消毒による NDMA 生成能 (NDMA FP_{C1}) の下水処理での存在実態と生物処理過程での除去率を調査している。この結果、下水中の NDMA は生物処理過程で除去できるが、NDMA の除去率は 0~93%と大きく変動すること、また生物処理後に塩素消毒、オゾン処理すると、NDMA が増加することを明らかにしている。生物処理での NDMA FP_{C1} の除去率は 85%~98%であるが、生物処理方法の違いによる除去率に有意な差は見いだされず、むしろ工場排水の混入率の多寡が、流入下水や処理水の NDMA FP_{C1} 濃度に影響する傾向にあるとしている。また、DOC 濃度そのものと NDMA FP_{C1} 濃度には関係が見出されないことから、特定の有機物が NDMA FP_{C1} と関連していることが示唆されるとしている。</p> <p>第5章は、下水のオゾン処理による <i>N</i>-ニトロソアミン類の生成能 FP_{O3} を評価するため、pH、温度の操作因子を検討している。設定した条件では pH9 で 20℃を除いて NDMA</p>			

以外の *N*-ニトロソアミン類が生成しないこと、その条件下で生成する NDMA が最大となること、純水中では *N*-ニトロソアミン類はオゾン処理で減少しないことから、pH 9, 20°C でオゾン処理により生成する *N*-ニトロソアミン類を FP₀₃ とすることが適切としている。また同一の流入下水と二次処理水、放流水を、オゾン処理での *N*-ニトロソアミン類生成能とクロラミン処理での *N*-ニトロソアミン類生成能とを比べた場合、クロラミン処理での生成能の方が、オゾン処理での生成能よりも大きくなるとしている。またオゾン処理とクロラミン処理での *N*-ニトロソアミン類生成能の原因物質は異なることが示唆されるとしている。

第 6 章は、生物処理での *N*-ニトロソアミン類とオゾン処理あるいはクロラミン処理による生成能を詳細に 3 つの下水処理場で現地調査している。*N*-ニトロソアミン類の生物処理での除去率は、35%~100% であるが、生物処理後の塩素消毒で増加する場面があることを確認している。第 4 章で調査した同じ処理場でも、流入下水の NDMA FP_{C1} は大きく増加しており、季節変動がその原因と考えられるとしている。また、*N*-ニトロソアミン類 FP_{C1} の生物処理での除去率は、20%~100% と変動するとしている。塩素消毒後にも *N*-ニトロソアミン類 FP_{C1} は、2~22ng/L 残留し、放流先の下流で取水後、浄水処理する場合や再生水処理する場合には、*N*-ニトロソアミン類の生成が懸念されるとしている。

第 7 章では、化学物質排出移動量届出制度 (PRTR) 等で対象となっている 20 種類のアミン類の *N*-ニトロソアミン類生成能を評価するとともに、これらのうち生成能を有する 8 種類のアミン類の生分解性をバッチ試験で *N*-ニトロソアミン類生成能換算として評価している。対象のアミン類をクロラミン処理した場合、一級アミンのほとんどは NDMA を生成すること、NDEA と NPYR は一級アミンの方が多くなるが、オゾン処理した場合、二級アミンからは NDMA だけが生成し、一部の二級アミン類から NDEA, NMOR, NDBA も生成することを明らかにしている。また *N*-ニトロソアミン類そのものの生分解性は、20~90% である一方、対象のアミン類の生分解性は、FP_{C1} ベースで 44~97% であることを明らかにしている。これらの実験データから我が国と韓国での PRTR データをもとに、7 種類の対象のアミン類の下水処理場への流入濃度を推計し、生物処理後に残留する *N*-ニトロソアミン類 FP_{C1} 濃度を予測した場合、下流で浄水処理される場合に大きな影響を与えうることを示している。

第 8 章は、まとめと結論である。

氏 名

尹 水鐵
(ユン スチョル)

(論文審査の結果の要旨)

N-ニトロソアミン類は、塩素やオゾン消毒過程で生成する発がん性物質として近年注目され、都市排水には*N*-ニトロソアミン類や*N*-ニトロソアミン類生成能(以下「生成能」)が含まれているが、下水処理過程での挙動や生成能の由来は明らかではない。本研究は、下水処理場での*N*-ニトロソアミン類とその生成能の分析法、存在実態、挙動と処理性能を対象としたものであり、概要は以下のとおりである。

1. 下水中の 8 種類の *N*-ニトロソアミン類について、検出下限値が 0.1~1.0ng/L、下水試料での添加回収率が 80~131%である同時分析法を開発した。
2. 下水に由来する *N*-ニトロソアミン類とクロラミン処理による生成能を下水処理場で実態調査した結果、*N*-ニトロソアミン類およびその生成能は生物処理で低減するが、塩素やオゾンの消毒過程で増加することを確認した。また、下水処理水の *N*-ニトロソアミン類濃度は、生物処理法や DOC 濃度よりも工場排水の混入率など下水性状に依存する傾向にあることを明らかにした。
3. 下水のオゾン処理による生成能を評価するため、pH、温度を操作因子としてオゾン処理した結果、pH が 9、水温が 20℃で生成能が最大となることから、その条件でオゾン処理による生成能試験を行うことを提案した。
4. 同一の下水や下水処理水についてクロラミン処理やオゾン処理による生成能を測定した結果、オゾン処理による生成能よりもクロラミン処理による生成能の方が大きい傾向にあり、オゾン処理による生成能も生物処理過程で低減することを明らかにした。
5. 化学物質排出移動量届出制度 (PRTR) 等で対象とする 20 種類のアミン類を対象として、クロラミン処理による生成能とオゾン処理による生成能を把握した。8 種類の *N*-ニトロソアミン類とともに 8 種類のアミン類を対象に生分解実験を行った結果から、日本と韓国での対象のアミン類が下水処理水に残留するクロラミン処理による生成能の寄与を推定した。

以上要するに、本論文は、下水中の *N*-ニトロソアミン類とその生成能に着目し、現場調査、実験により、下水処理場での挙動を明らかにしたものであり、その成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 23 年 8 月 12 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。