(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月2日(02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/136963 A1

(51) 国際特許分類:

C02F 1/50 (2006.01)	*C02F 1/44* (2006.01)
A01N 25/00 (2006.01)	*C02F 1/76* (2006.01)
A01N 59/00 (2006.01)	*C02F 9/04* (2006.01)
A01P 1/00 (2006.01)	*C02F 9/08* (2006.01)
B01D 65/08 (2006.01)	*C02F 9/12* (2006.01)
C02F 1/32 (2006.01)	*C02F 9/14* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/027763

(22) 国際出願日： 2019年7月12日(12.07.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-245052 2018年12月27日(27.12.2018) JP
特願 2019-090822 2019年5月13日(13.05.2019) JP

(71) 出願人: オルガノ株式会社 (**ORGANO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉川 浩(**YOSHIKAWA Hiro**); 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 雄大(**SUZUKI Yudai**); 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP). 江口 正浩(**EGUCHI Masahiro**); 〒1368631 東京都江東区新砂１丁目２番８号 オルガノ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所 (**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** STERILIZATION METHOD FOR WATER SYSTEM, METHOD OF REMOVING NITROSAMINE COMPOUND FROM WATER SYSTEM AND DRINKING WATER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称： 水系の殺菌方法、水系のニトロソアミン化合物の除去方法、および飲料水の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a sterilization method for a water system, the sterilization method being capable of suppressing the production amount of a nitrosamine compound while exhibiting a sufficient sterilization effect in precursor-containing water that contains a nitrosamine compound precursor. In the sterilization method for a water system, a stabilizing composition containing a bromine-based oxidizing agent or a chlorine-based oxidizing agent and a sulfamic acid compound is added to the precursor-containing water that contains the nitrosamine compound precursor.

(57) 要約：ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水において、十分な殺菌効果を有しながら、ニトロソアミン化合物の生成量を抑制することができる、水系の殺菌方法を提供する。ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加する、水系の殺菌方法である。

WO 2020/136963 A1

明　細　書

発明の名称 ：

水系の殺菌方法、水系のニトロソアミン化合物の除去方法、および飲料水の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水系の殺菌方法、水系のニトロソアミン化合物の除去方法、および飲料水の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ニトロソアミン化合物の一種であるＮ－ニトロソジメチルアミン（ＮＤＭＡ）について、世界保健機関（ＷＨＯ）は飲料水水質ガイドライン値として１００ｎｇ／Ｌを提示しており、国によっては１０ｎｇ／Ｌとされている。このＮＤＭＡは、ＮＤＭＡ前駆物質と、水の消毒用に使用されるクロラミンとから生成されることが報告されている（特許文献１、非特許文献１参照）。ＮＤＭＡ前駆物質等のニトロソアミン化合物前駆物質としては、ジメチルアミンやトリメチルアミン等のアミン類が報告されている（非特許文献２参照）。

[0003] ＮＤＭＡ前駆物質を含む水としては、下水二次処理水等が挙げられる。下水二次処理水等のＮＤＭＡ前駆物質を含有する水の消毒等にクロラミンを使用する場合があり、クロラミンを使用すると、ＮＤＭＡが副生物として生成する場合がある。また、これら下水二次処理水等の排水は水中にアンモニアを含有する場合があり、この場合、水の消毒等に一般的な消毒剤である次亜塩素酸を使用すると、水中でアンモニアと次亜塩素酸とが反応してクロラミンが形成され、クロラミンとＮＤＭＡ前駆物質とが反応してＮＤＭＡが生成する場合もある。

[0004] これらの場合、消毒処理の後段で逆浸透膜（ＲＯ膜）や、紫外線（ＵＶ）を使った促進酸化処理等により、ＮＤＭＡを除去する必要がある。

[0005] したがって、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する水において、十分

な殺菌効果を有しながら、ニトロソアミン化合物の生成量を抑制することができる、水系の殺菌方法が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第４９８４２９２号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Huyら、Water Research, 45 (2011), pp.3369-3377

非特許文献2：Selbesら、Water Research, 140 (2018), pp.100-109

非特許文献3：Kodamataniら、Journal of Chromatography A, 1553 (2018), pp.51-5

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水において、十分な殺菌効果を有しながら、ニトロソアミン化合物の生成量を抑制することができる、水系の殺菌方法を提供することにある。

[0009] また、本発明の目的は、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水について、生成したニトロソアミン化合物を除去することができる、水系のニトロソアミン化合物の除去方法を提供することにある。

[0010] また、本発明の目的は、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水から、ニトロソアミン化合物の含有量が低い飲料水を製造することができる、飲料水の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加する、水系の殺菌方法である。

[0012] 前記水系の殺菌方法において、前記ニトロソアミン化合物前駆物質が、ジメチルアミン、トリメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソプロピルアミン、

Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、ラニチジン、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバメート、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、アミノ基を含むポリマのうち少なくとも１つを含むことが好ましい。

[0013] 前記水系の殺菌方法において、前記前駆物質含有水中の前記ニトロソアミン化合物前駆物質の濃度が、ニトロソアミン化合物生成能として１００ｎｇ／Ｌ以上であることが好ましい。

[0014] 前記水系の殺菌方法において、前記ニトロソアミン化合物前駆物質が、ジメチルアミン、トリメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミンのうち少なくとも１つを含み、前記前駆物質含有水中の前記ニトロソアミン化合物前駆物質の濃度が１００μｇ／Ｌ以上であることが好ましい。

[0015] 前記水系の殺菌方法において、前記臭素系酸化剤が、臭素、塩化臭素、または臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物であることが好ましい。

[0016] 前記水系の殺菌方法において、前記塩素系酸化剤が、次亜塩素酸またはその塩であることが好ましい。

[0017] 前記水系の殺菌方法において、前記前駆物質含有水中の有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）が３ｍｇＣｌ／Ｌ以内となるように前記安定化組成物を添加することが好ましい。

[0018] 前記水系の殺菌方法において、前記前駆物質含有水と前記安定化組成物とが連続して接触する時間を５時間以内とすることが好ましい。

[0019] 前記水系の殺菌方法において、前記前駆物質含有水に前記安定化組成物を添加した後に、分離膜処理、酸化分解処理のうち少なくとも１つの処理を行うことが好ましい。

[0020] 前記水系の殺菌方法において、前記分離膜処理において用いられる分離膜が、逆浸透膜であることが好ましい。

[0021] 本発明は、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加し、その後段で逆浸透膜処理、酸化分解処理の順で処理を行う、

水系のニトロソアミン化合物の除去方法である。

[0022] 本発明は、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加した後に、逆浸透膜処理を行って飲料水を製造する、飲料水の製造方法である。

[0023] 前記飲料水の製造方法において、前記前駆物質含有水は、下水二次処理水であることが好ましい。

発明の効果

[0024] 本発明により、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水において、十分な殺菌効果を有しながら、ニトロソアミン化合物の生成量を抑制することができる、水系の殺菌方法が提供される。

[0025] また、本発明により、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水について、生成したニトロソアミン化合物を除去することができる、水系のニトロソアミン化合物の除去方法が提供される。

[0026] また、本発明により、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水から、ニトロソアミン化合物の含有量が低い飲料水を製造することができる、飲料水の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本実施形態に係る殺菌方法を用いる水処理装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]実施例１－５における、ＮＤＭＡ生成量に対する殺菌剤の濃度と反応時間の影響を示すグラフである。

[図3]実施例１－６における、ＮＤＭＡ生成量に対する殺菌剤の濃度と反応時間の影響を示すグラフである。

[図4]組成物１を含有する試験水をＲＯ膜に通水したときの通水差圧の推移を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明の実施の形態について以下説明する。本実施形態は本発明を実施す

る一例であって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

[0029] 本発明の実施の形態に係る水系の殺菌方法は、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有するニトロソアミン化合物前駆物質含有水（以下、単に「前駆物質含有水」と呼ぶ場合がある。）に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加する方法である。

[0030] 「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物」は、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を含む安定化次亜臭素酸組成物であってもよいし、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む安定化次亜臭素酸組成物であってもよい。「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物」は、「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を含む安定化次亜塩素酸組成物であってもよいし、「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」を含む安定化次亜塩素酸組成物であってもよい。

[0031] すなわち、本発明の実施形態に係る殺菌方法では、前駆物質含有水中に、「臭素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物、または「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」との混合物を添加する。これにより、前駆物質含有水中で、安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物が生成すると考えられる。

[0032] また、本発明の実施形態に係る殺菌方法では、前駆物質含有水中に、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」である安定化次亜臭素酸組成物、または「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」である安定化次亜塩素酸組成物を添加する。

[0033] 具体的には本発明の実施形態に係る殺菌方法では、前駆物質含有水中に、「臭素」、「塩化臭素」、「次亜臭素酸」または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物」と、「スルファミン酸化合物」との混合物を添加する。または、前駆物質含有水中に、「次亜塩素酸」と、「スルファミン酸化合物」との混合物を添加する。

[0034] また、本発明の実施形態に係る殺菌方法では、前駆物質含有水中に、例え

ば、「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「塩化臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」、「次亜臭素酸とスルファミン酸化合物との反応生成物」、または「臭化ナトリウムと次亜塩素酸との反応物と、スルファミン酸化合物と、の反応生成物」である安定化次亜臭素酸組成物を添加する。または、前駆物質含有水中に、「次亜塩素酸とスルファミン酸化合物との反応生成物」である安定化次亜塩素酸組成物を添加する。

[0035] 本実施形態に係る殺菌方法において、安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物は、クロラミン等の塩素系酸化剤と同等以上の殺菌効果、バイオファウリング抑制効果を発揮するにも関わらず、クロラミンと比較するとニトロソアミン化合物前駆物質と反応しにくいため、ニトロソアミン化合物前駆物質含有水の殺菌剤として用いても、ニトロソアミン化合物の生成量を抑制することができる。このため、本実施形態に係る殺菌方法で用いられる安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物は、ニトロソアミン化合物前駆物質含有水の殺菌剤としては好適である。

[0036] 本実施形態に係る殺菌方法のうち、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物」は、「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物」に比べて殺菌効果が高いため好ましい。

[0037] 本実施形態に係る殺菌方法のうち、「臭素系酸化剤」が、臭素である場合、塩素系酸化剤が存在しないため、殺菌処理の後段で分離膜処理を行う場合、分離膜への劣化影響が著しく低い。

[0038] 本実施形態に係る逆浸透膜を用いる殺菌方法では、例えば、前駆物質含有水中に、「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とを薬注ポンプ等により注入してもよい。「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」と「スルファミン酸化合物」とは別々に前駆物質含有水に添加してもよく、または、原液同士で混合させてから前駆物質含有水に添加してもよい。

[0039] また、例えば、前駆物質含有水中に、「臭素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反応生成物」または「塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物との反

応生成物」を薬注ポンプ等により注入してもよい。

[0040] 安定化次亜臭素酸組成物または安定化次亜塩素酸組成物は、水系に連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよく、経済性等の点から間欠的に添加することが好ましい。

[0041] ニトロソアミン化合物の前駆体であるニトロソアミン化合物前駆物質としては、例えば、ジメチルアミン（ＤＭＡ）等の２級アミン化合物、トリメチルアミン（ＴＭＡ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソプロピルアミン（ＤＭｉＰＡ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン（ＤＭＢｚＡ）、ラニチジン（Ｒａｎｉｔｉｄｉｎｅ：ＲＮＴＤ）、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバメート、等の３級アミン化合物、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド等の４級アミン化合物、アミノ基を含むポリマ等のアミン化合物等が挙げられる。

[0042] ニトロソアミン化合物としては、Ｎ－ニトロソジメチルアミン（ＮＤＭＡ）、Ｎ－ニトロソジエチルアミン（ＮＤＥＡ）、Ｎ－ニトロソモルフォリン（ＮＭＯＲ）、Ｎ－ニトロソメチルエチルアミン（ＮＭＥＡ）、Ｎ－ニトロソピロリジン（ＮＰＹＲ）等が挙げられる。

[0043] ニトロソアミン化合物前駆物質がニトロソアミン化合物を生成する生成能の評価として、公的に定められたものはないが、本明細書においてニトロソアミン化合物生成能は、「対象水に、初期の全塩素濃度が１０ｍｇＣｌ／Ｌとなるようにモノクロラミンを添加した条件で、ｐＨ６．０、温度２５℃、反応時間１２０時間静置して、生成するニトロソアミン化合物の濃度」と規定する。

[0044] 前駆物質含有水中のニトロソアミン化合物前駆物質の濃度は、ニトロソアミン化合物生成能として１００ｎｇ／Ｌ以上であることが好ましく、１００００ｎｇ／Ｌ～１０００００ｎｇ／Ｌの範囲であることがより好ましい。前駆物質含有水中のニトロソアミン化合物前駆物質の濃度がニトロソアミン化合物生成能として１００ｎｇ／Ｌ未満であると、クロラミン等の従来から使用されている殺菌剤との、ＮＤＭＡ生成抑制効果の違いが不明瞭となる場合が

ある。

[0045] 前駆物質含有水中のニトロソアミン化合物前駆物質の濃度は、例えば、ジメチルアミン（ＤＭＡ）、またはトリメチルアミン（ＴＭＡ）、またはＮ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン（ＤＭＢｚＡ）として１０μｇ／Ｌ以上であることが好ましく、１００μｇ／Ｌ以上であることがより好ましく、１００μｇ／Ｌ～１００００μｇ／Ｌの範囲であることがさらに好ましい。前駆物質含有水中のニトロソアミン化合物前駆物質の濃度が、１０μｇ／Ｌ未満であると、クロラミン等の従来から使用されている殺菌剤との、ＮＤＭＡ生成抑制効果の違いが不明瞭となる場合がある。

[0046] 前駆物質含有水中の有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）が３ｍｇＣｌ／Ｌ以内となるように安定化組成物を添加することが好ましく、１ｍｇＣｌ／Ｌ以内となるように安定化組成物を添加することがより好ましい。有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）が３ｍｇＣｌ／Ｌを超えると、設備中の配管等の金属部材が腐食する場合がある。

[0047] 前駆物質含有水と安定化組成物とが連続して接触する時間を５時間以内とすることが好ましく、３時間以内とすることが好ましい。前駆物質含有水と安定化組成物とが連続して接触する時間が５時間を超えると、わずかにＮＤＭＡ生成量が増加する可能性がある。

[0048] 本実施形態に係る殺菌方法において、「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比は、１以上であることが好ましく、１以上２以下の範囲であることがより好ましい。「臭素系酸化剤」または「塩素系酸化剤」の当量に対する「スルファミン酸化合物」の当量の比が１未満であると、有効成分が不安定化する可能性があり、また、殺菌処理の後段で分離膜処理を行う場合、分離膜を劣化させる可能性があり、２を超えると、製造コストが増加する場合がある。

[0049] 本実施形態に係る殺菌方法により、殺菌処理水中のニトロソアミン化合物の濃度を、例えば、１００ｎｇ／Ｌ以下、好ましくは１０ｎｇ／Ｌ以下とすることができる。

[0050] 臭素系酸化剤としては、臭素（液体臭素）、塩化臭素、臭素酸、臭素酸塩、次亜臭素酸等が挙げられる。次亜臭素酸は、臭化ナトリウム等の臭化物と次亜塩素酸等の塩素系酸化剤とを反応させて生成させたものであってもよい。

[0051] これらのうち、臭素を用いた「臭素とスルファミン酸化合物（臭素とスルファミン酸化合物の混合物）」または「臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物」の製剤は、「次亜塩素酸と臭素化合物とスルファミン酸」の製剤および「塩化臭素とスルファミン酸」の製剤等に比べて、臭素酸の副生が少なく、殺菌処理の後段で分離膜処理を行う場合、分離膜をより劣化させないため、殺菌剤としてはより好ましい。

[0052] すなわち、本発明の実施形態に係る殺菌方法では、前駆物質含有水中に、臭素と、スルファミン酸化合物とを添加する（臭素とスルファミン酸化合物の混合物を添加する）ことが好ましい。また、前駆物質含有水中に、臭素とスルファミン酸化合物との反応生成物を添加することが好ましい。

[0053] 臭素化合物としては、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、臭化アンモニウムおよび臭化水素酸等が挙げられる。これらのうち、製剤コスト等の点から、臭化ナトリウムが好ましい。

[0054] 塩素系酸化剤としては、例えば、塩素ガス、二酸化塩素、次亜塩素酸またはその塩、亜塩素酸またはその塩、塩素酸またはその塩、過塩素酸またはその塩、塩素化イソシアヌル酸またはその塩等が挙げられる。これらのうち、塩としては、例えば、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム等の次亜塩素酸アルカリ金属塩、次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸バリウム等の次亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム等の亜塩素酸アルカリ金属塩、亜塩素酸バリウム等の亜塩素酸アルカリ土類金属塩、亜塩素酸ニッケル等の他の亜塩素酸金属塩、塩素酸アンモニウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム等の塩素酸アルカリ金属塩、塩素酸カルシウム、塩素酸バリウム等の塩素酸アルカリ土類金属塩等が挙げられる。これらの塩素系酸化剤は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いて

もよい。塩素系酸化剤としては、取り扱い性等の点から、次亜塩素酸ナトリウムを用いるのが好ましい。

[0055] スルファミン酸化合物は、以下の一般式（１）で示される化合物である。

R_2NSO_3H （１）

（式中、Ｒは独立して水素原子または炭素数１～８のアルキル基である。）

[0056] スルファミン酸化合物としては、例えば、２個のＲ基の両方が水素原子であるスルファミン酸（アミド硫酸）の他に、Ｎ－メチルスルファミン酸、Ｎ－エチルスルファミン酸、Ｎ－プロピルスルファミン酸、Ｎ－イソプロピルスルファミン酸、Ｎ－ブチルスルファミン酸等の２個のＲ基の一方が水素原子であり、他方が炭素数１～８のアルキル基であるスルファミン酸化合物、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファミン酸、Ｎ，Ｎ－ジエチルスルファミン酸、Ｎ，Ｎ－ジプロピルスルファミン酸、Ｎ，Ｎ－ジブチルスルファミン酸、Ｎ－メチル－Ｎ－エチルスルファミン酸、Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルスルファミン酸等の２個のＲ基の両方が炭素数１～８のアルキル基であるスルファミン酸化合物、Ｎ－フェニルスルファミン酸等の２個のＲ基の一方が水素原子であり、他方が炭素数６～１０のアリール基であるスルファミン酸化合物、またはこれらの塩等が挙げられる。スルファミン酸塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩等のアルカリ土類金属塩、マンガン塩、銅塩、亜鉛塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩等の他の金属塩、アンモニウム塩およびグアニジン塩等が挙げられる。スルファミン酸化合物およびこれらの塩は、１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。スルファミン酸化合物としては、環境負荷等の点から、スルファミン酸（アミド硫酸）を用いるのが好ましい。

[0057] 本実施形態に係る殺菌方法において、前駆物質含有水中に、さらにアルカリを存在させてもよい。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ等が挙げられる。低温の製品安定性等の点から、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムとを併用してもよい。また、アルカリは、

固形でなく、水溶液として用いてもよい。

[0058] 本実施形態に係る殺菌方法ではニトロソアミン化合物の生成量を抑制することができるが、殺菌処理でわずかにニトロソアミン化合物が生成した場合に、生成したニトロソアミン化合物を除去するために、前駆物質含有水に安定化組成物を添加する殺菌処理の後段において、分離膜処理、酸化分解処理のうち少なくとも１つの処理を行うことが好ましく、分離膜処理を行い、さらに酸化分解処理を行うことがより好ましい。本実施形態に係る殺菌方法ではニトロソアミン化合物の生成量を抑制することができるため、後段の酸化分解処理で用いる電力が削減可能であり、処理コストを低減することができる。

[0059] 分離膜としては、逆浸透膜（ＲＯ膜）、ナノろ過膜（ＮＦ膜）、精密ろ過膜（ＭＦ膜）、限外ろ過膜（ＵＦ膜）等が挙げられる。これらのうち、特に逆浸透膜（ＲＯ膜）に、本実施形態に係る殺菌方法による分離膜のバイオファウリング抑制方法を好適に適用することができる。また、逆浸透膜として昨今主流であるポリアミド系高分子膜に本実施形態に係る殺菌方法による分離膜のバイオファウリング抑制方法を好適に適用することができる。ポリアミド系高分子膜は、酸化剤に対する耐性が比較的低く、遊離塩素等をポリアミド系高分子膜に連続的に接触させると、膜性能の著しい低下が起こる。しかしながら、本実施形態に係る殺菌方法による分離膜のバイオファウリング抑制方法ではポリアミド高分子膜においても、このような著しい膜性能の低下が起こりにくい。

[0060] 酸化分解処理を行うための酸化分解装置としては、オゾン発生装置や、紫外線照射装置等が挙げられる。酸化分解処理として促進酸化処理（ＡＯＰ：Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｏｘｉｄａｔｉｏｎ　Ｐｒｏｃｅｓｓ）を行ってもよい。促進酸化処理としては、酸化剤として過酸化水素、オゾン、次亜塩素酸等を用いるＵＶ酸化処理、オゾンと過酸化水素による酸化処理等が挙げられる。

[0061] 本実施形態に係る殺菌方法を用いる水処理装置としては、例えば、被処理

水の生物処理を行う生物処理装置と、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する生物処理水（前駆物質含有水）に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加する添加手段と、安定化組成物を添加した殺菌処理水について逆浸透膜処理等の分離膜処理を行う分離膜装置と、分離膜処理の透過水について酸化分解処理を行う酸化分解処理装置と、を備える水処理装置が挙げられる。

[0062] また、例えば、被処理水の生物処理を行う生物処理装置と、生物処理水について限外ろ過膜（ＵＦ膜）等を用いた膜ろ過処理を行う膜ろ過装置と、生物処理水および膜ろ過処理水の少なくとも１つ（前駆物質含有水）に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加する添加手段と、安定化組成物を添加した殺菌処理水について逆浸透膜処理等の分離膜処理を行う分離膜装置と、分離膜処理の透過水について酸化分解処理を行う酸化分解処理装置と、を備える水処理装置が挙げられる。生物処理装置と膜ろ過装置との間に生物処理水を貯留する貯留槽（第１貯留槽）を設けてもよく、膜ろ過装置と分離膜装置との間に膜ろ過処理水を貯留する貯留槽（第２貯留槽）を設けてもよく、生物処理装置と第１貯留槽との間、第１貯留槽と膜ろ過装置との間、膜ろ過装置と第２貯留槽との間、および貯留槽と分離膜装置との間の少なくとも１つにおいて、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加してもよい。酸化分解処理された酸化分解処理水は、再利用されてもよいし、環境中（例えば、地下水脈等）に放出されてもよい。分離膜処理の濃縮水（例えば、逆浸透膜処理のＲＯ濃縮水）は、環境中（例えば、海洋等）に放出されてもよい。

[0063] 図１に、このような水処理装置の一例の概略構成を示す。図１の水処理装置１は、第１貯留槽１０と、膜ろ過装置１２と、第２貯留槽１４と、分離膜装置１６と、酸化分解処理装置１８とを備える。

[0064] 図１の水処理装置１において、第１貯留槽１０の入口には、配管２０が接続されている。第１貯留槽１０の出口と膜ろ過装置１２の入口とは、配管２

２により接続されている。膜ろ過装置１２の出口と第２貯留槽１４の入口とは、配管２４により接続されている。第２貯留槽１４の出口と分離膜装置１６の入口とは、配管２６により接続されている。分離膜装置１６の透過水出口と酸化分解処理装置１８の入口とは、配管２８により接続され、分離膜装置１６の濃縮水出口には、配管３０が接続されている。酸化分解処理装置１８の出口には、配管３２が接続されている。配管２０，２２，２４，２６のうち少なくとも１つには、安定化組成物を添加する安定化組成物添加配管３４，３６，３８，４０が接続されている。水処理装置１は、第１貯留槽１０の前段に生物処理装置を備えてもよい。

[0065] 処理対象である前駆物質含有水（例えば、生物処理装置等からの生物処理水）は、配管２０を通して必要に応じて第１貯留槽１０へ送液され、貯留された後、配管２２を通して膜ろ過装置１２へ送液される。膜ろ過装置１２において、膜ろ過処理が行われる（膜ろ過工程）。膜ろ過処理で得られた膜ろ過処理水は、配管２４を通して必要に応じて第２貯留槽１４へ送液され、貯留された後、配管２６を通して分離膜装置１６へ送液される。ここで、配管２０，２２，２４，２６のうちの少なくとも１つにおいて、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物が添加される（添加工程）。分離膜装置１６において、安定化組成物を添加した殺菌処理水について逆浸透膜処理等の分離膜処理が行われる（分離膜処理工程）。分離膜処理で得られた透過水は、配管２８を通して酸化分解処理装置１８へ送液される。分離膜処理で得られた濃縮水は、配管３０を通して排出される。酸化分解処理装置１８において、透過水について酸化分解処理が行われる（酸化分解処理工程）。酸化分解処理で得られた酸化分解処理水は、配管３２を通して処理水として排出される。安定化組成物は、第１貯留槽１０、第２貯留槽１４において添加されてもよい。

[0066] 臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を分離膜装置の前段において添加することによって、分離膜のファウリングが抑制される。分離膜のファウリングが抑制されると、分離膜表面の

濃度分極が抑制されるため、分離膜の溶質（例えば、ニトロソアミン化合物）の排除率が高く保たれる。このため、分離膜の透過水に流入するニトロソアミン化合物の量が抑制され、さらに後段の酸化分解処理装置で効率的にニトロソアミン化合物を分解することができ、水処理装置全体として、効率的にニトロソアミン化合物を除去することができる。

[0067] 上記水系の殺菌方法、および水系のニトロソアミン化合物の除去方法を利用して、飲料水を製造することができる。例えば、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加した後に、逆浸透膜処理を行って飲料水を製造すればよい。これによって、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水から、ニトロソアミン化合物の含有量が低い飲料水を製造することができる。得られる飲料水中のニトロソアミン化合物の濃度を、例えば、１００ｎｇ／Ｌ以下、好ましくは１０ｎｇ／Ｌ以下とすることができる。

[0068] 飲料水を製造するための前駆物質含有水は、例えば、下水二次処理水である。

実施例

[0069] 以下、実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0070] ［安定化次亜臭素酸組成物（臭素ベース：組成物１）の調製］

窒素雰囲気下で、液体臭素：１７重量％（ｗｔ％）、スルファミン酸：１４重量％、水酸化ナトリウム：１８重量％、水：残分を混合して、安定化次亜臭素酸組成物（組成物１）を調製した。組成物１のｐＨは１４、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は７．５重量％であった。

[0071] ［モノクロラミン（組成物２）の調製］

塩化アンモニウム：０．１５重量％、１２％次亜塩素酸ナトリウム水溶液：１．０重量％を水中に別々に添加して組成物２を調製した。

[0072] ［安定化次亜臭素酸組成物（塩素系酸化剤＋臭化物イオンベース：組成物３

）の調製］

臭化ナトリウム：１１重量％、１２％次亜塩素酸ナトリウム水溶液：５０重量％、スルファミン酸ナトリウム：１４重量％、水酸化ナトリウム：８重量％、水：残分を混合して、組成物を調製した。組成物３のｐＨは１４、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は６重量％であった。組成物３の詳細な調製方法は以下の通りである。

[0073] 反応容器に１７ｇの水を入れ、１１ｇの臭化ナトリウムを加え撹拌して溶解させた後、５０ｇの１２％次亜塩素酸ナトリウム水溶液を加え混合し、次いで１４ｇのスルファミン酸ナトリウムを加え撹拌して溶解させた後、８ｇの水酸化ナトリウムを加え撹拌し溶解させて目的の組成物３を得た。

[0074] ［安定化次亜臭素酸組成物（塩化臭素ベース：組成物４）の調製］

塩化臭素、スルファミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウムを含有する組成物を使用した。組成物のｐＨは１４、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は７重量％であった。

[0075] ［安定化次亜塩素酸組成物（組成物５）の調製］

１２％次亜塩素酸ナトリウム水溶液：５０重量％、スルファミン酸：１０重量％、水酸化ナトリウム：８重量％、水：残分を混合して、組成物を調製した。組成物のｐＨは１４、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）は６重量％であった。

[0076] ＜ＮＤＭＡ生成への殺菌剤の種類の影響＞

ＮＤＭＡ生成に対する、殺菌剤の種類の影響を調べるため、以下の試験１（試験水：下水二次処理水）、試験２（試験水：純水＋ＤＭＡ）、試験３（試験水：純水＋ＴＭＡ）、試験４（試験水：純水＋ＤＭＢｚＡ）を実施した。

[0077] （試験条件１）

試験方法：試験水に薬剤を添加し、ｐＨを６に調整し、１２０時間静置した後、ＮＤＭＡ濃度を測定

試験水：下水二次処理水（ＮＤＭＡ生成能：１２２９ｎｇ／Ｌ）

薬剤：組成物１（実施例１－１）、組成物２（比較例１－１）

薬剤濃度：有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として１０ｍｇ／Ｌとなるよう添加　有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Ｈａｃｈ社製、「ＤＲ－３９００」）を使用してＤＰＤ法により測定

反応水温：２５℃

反応時間：１２０時間

ＮＤＭＡ測定方法：非特許文献３に記載の方法に則り、高速液体クロマトグラフィ（Ｓｈｉｍａｚｕ製、ＬＣ－１０ＡＤｖｐ、ＳＩＬ－１０ＡＤｖｐ、ＣＴＯ－１０ＡＣｖｐ）、陰イオン除去装置（日理工業製）、光化学反応器（日理工業製）、化学発光検出器（ＪＡＳＣＯ製、ＣＬ－２０２７　ｐｌｕｓ）を使用して測定した。カラムはＧＬサイエンス製　ＩｎｅｒｔＳｕｓｔａｉｎ　ＡＱ－Ｃ１８、溶離液は１ｍＭリン酸緩衝液－メタノール混合液（混合比９５：５、ｐＨ６．９）を用いて測定した。

[0078]（試験結果）

試験結果を表１に示す。

[0079] [表1]

表1 各種殺菌剤によるNDMA生成量

	添加した殺菌剤	試験後のNDMA濃度 [ng/L]
実施例1-1	組成物1	55
比較例1-1	組成物2	1229

[0080] 比較例１のクロラミンと比較して、実施例の安定化組成物は、ＮＤＭＡの生成量が著しく低かった。

[0081]（試験条件２）

試験方法：試験水に薬剤を添加し、ｐＨを６に調整し、１２０時間静置した後、ＮＤＭＡ濃度を測定

試験水：純水＋ジメチルアミン（ＤＭＡ）（ＤＭＡ濃度：１００μｇ／Ｌ、ＮＤＭＡ生成能：１７３ｎｇ／Ｌ）

薬剤：組成物１（実施例１－２）、組成物２（比較例１－２）

薬剤濃度：有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として１０ｍｇ／Ｌとなるよう添加　有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Ｈａｃｈ社製、「ＤＲ－３９００」）を使用してＤＰＤ法により測定

反応水温：２５℃

反応時間：１２０時間

ＮＤＭＡ測定方法：試験条件１に記載の方法と同様にして、高速液体クロマトグラフィと化学発光検出器を用いて測定

[0082]（試験結果）

試験結果を表２に示す。

[0083] [表2]

表2 各種殺菌剤によるNDMA生成量

	添加した殺菌剤	試験後のNDMA濃度 [ng/L]
実施例1-2	組成物1	32
比較例1-2	組成物2	173

[0084] 比較例１のクロラミンと比較して、実施例の安定化組成物は、ＮＤＭＡの生成量が著しく低かった。

[0085]（試験条件３）

試験方法：試験水に薬剤を添加し、ｐＨを６に調整し、１２０時間静置した後、ＮＤＭＡ濃度を測定

試験水：純水＋トリメチルアミン（ＴＭＡ）（ＴＭＡ濃度：１００μｇ／Ｌ、ＮＤＭＡ生成能：１１５ｎｇ／Ｌ）

薬剤：組成物１（実施例１－３）、組成物２（比較例１－３）

薬剤濃度：有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として１０ｍｇ／Ｌとなるよう添加　有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Ｈａｃｈ社製、「ＤＲ－３９００」）を使用してＤＰＤ法により測定

反応水温：２５℃

反応時間：１２０時間

ＮＤＭＡ測定方法：試験条件１に記載の方法と同様にして、高速液体クロ

マトグラフィと化学発光検出器を用いて測定

[0086] （試験結果）

試験結果を表３に示す。

[0087] [表3]

表3 各種殺菌剤による NDMA 生成量

	添加した殺菌剤	試験後の NDMA 濃度 [ng/L]
実施例 1-3	組成物 1	17
比較例 1-3	組成物 2	115

[0088] 比較例１のクロラミンと比較して、実施例の安定化組成物は、ＮＤＭＡの生成量が著しく低かった。

[0089] （試験条件４）

試験方法：試験水に薬剤を添加し、ｐＨを６に調整し、１２０時間静置した後、ＮＤＭＡ濃度を測定

試験水：純水＋Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン（ＤＭＢｚＡ）（ＤＭＢｚＡ濃度：１００μｇ／Ｌ、ＮＤＭＡ生成能：３９５００ｎｇ／Ｌ）

薬剤：組成物１（実施例１－４）、組成物２（比較例１－４）

薬剤濃度：有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として１０ｍｇ／Ｌとなるよう添加　有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Ｈａｃｈ社製、「ＤＲ－３９００」）を使用してＤＰＤ法により測定

反応水温：２５℃

反応時間：１２０時間

ＮＤＭＡ測定方法：試験条件１に記載の方法と同様にして、高速液体クロマトグラフィと化学発光検出器を用いて測定

[0090] （試験結果）

試験結果を表４に示す。

[0091]

[表4]

表4 各種殺菌剤によるNDMA生成量

	添加した殺菌剤	試験後のNDMA濃度 [ng/L]
実施例1-4	組成物1	16
比較例1-4	組成物2	39500

[0092] 比較例１のクロラミンと比較して、実施例の安定化組成物は、ＮＤＭＡの生成量が著しく低かった。

[0093] ＜ＮＤＭＡ生成に対する殺菌剤濃度と反応時間の影響＞

ＮＤＭＡ生成に対する殺菌剤の濃度と反応時間の影響を調べるため、以下の試験５（試験水：下水二次処理水）、試験６（試験水：純水＋ＤＭＡ）を実施した。

[0094] （試験条件５）

試験方法：試験水に薬剤を添加し、ｐＨを６に調整し、所定時間静置した後、ＮＤＭＡ濃度を測定

試験水：下水二次処理水（ＮＤＭＡ生成能：１２２９ｎｇ／Ｌ）

薬剤：組成物１（実施例１－５）

薬剤濃度：有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として１ｍｇ／Ｌ、３ｍｇ／Ｌ、１０ｍｇ／Ｌとなるよう添加

有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Ｈａｃｈ社製、「ＤＲ－３９００」）を使用してＤＰＤ法により測定

反応水温：２５℃

反応時間：０時間、５時間、１２０時間

ＮＤＭＡ測定方法：試験条件１に記載の方法と同様にして、高速液体クロマトグラフィと化学発光検出器を用いて測定

[0095] （試験結果）

実施例１－５における、ＮＤＭＡ生成量に対する殺菌剤の濃度と反応時間の影響を図２に示す。

[0096] 反応時間、すなわち前駆物質含有水と安定化組成物とが連続して接触する

時間は、５時間以内であるか、または、安定化組成物の添加濃度は、３ｍｇＣｌ／Ｌ以下であることが好ましいことがわかる。

[0097]（試験条件６）

試験方法：試験水に薬剤を添加し、ｐＨを６に調整し、所定時間静置した後、ＮＤＭＡ濃度を測定

試験水：純水＋ジメチルアミン（ＤＭＡ）（ＤＭＡ濃度：１００μｇ／Ｌ、ＮＤＭＡ生成能：１７３ｎｇ／Ｌ）

薬剤：組成物１（実施例１－６）

薬剤濃度：有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として１ｍｇ／Ｌ、３ｍｇ／Ｌ、１０ｍｇ／Ｌとなるよう添加

有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Ｈａｃｈ社製、「ＤＲ－３９００」）を使用してＤＰＤ法により測定

反応水温：２５℃

反応時間：０時間、５時間、１２０時間

ＮＤＭＡ測定方法：試験条件１に記載の方法と同様にして、高速液体クロマトグラフィと化学発光検出器を用いて測定

[0098]（試験結果）

実施例１－６における、ＮＤＭＡ生成量に対する殺菌剤の濃度と反応時間の影響を図３に示す。

[0099] 反応時間、すなわち前駆物質含有水と安定化組成物とが連続して接触する時間は、５時間以内であるか、または、安定化組成物の添加濃度は、３ｍｇＣｌ／Ｌ以下であることが好ましいことがわかる。

[0100]＜殺菌試験１＞

以下の条件で、模擬水に対する殺菌剤の殺菌力を比較した。

[0101]（試験条件）

模擬水：相模原井水に普通ブイヨンを添加し、一般細菌数が８．５×10^6ＣＦＵ／ｍＬとなるよう調整した模擬水

薬剤：組成物１（実施例１－７）、組成物２（比較例１－５）

薬剤濃度：有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として１ｍｇ／Ｌとなるよう添加

有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Ｈａｃｈ社製、「ＤＲ－３９００」）を使用してＤＰＤ法により測定

[0102]（評価方法）

薬剤添加後１時間後の一般細菌数を、菌数測定キット（３Ｍ社製、ペトリフィルムＡＣプレート）を使用して測定

[0103]（試験結果）

試験結果を表５に示す。

[0104] [表5]

表5 各種殺菌剤による殺菌効果の比較

	添加した殺菌剤	初期菌数 [CFU/mL]	1時間後の菌数 [CFU/mL]
実施例 1-7	組成物 1	8.5×10^{6}	2.1×10^{4}
比較例 1-5	組成物 2	8.5×10^{6}	1.1×10^{5}

[0105] １時間後の菌数は組成物２よりも組成物１の方が減少しており、殺菌力のより高い組成物１が好ましいことがわかる。

[0106]＜殺菌試験２＞

以下の条件で、下水二次処理水に対する組成物１の殺菌力を確認した。

[0107]（試験条件）

試験水：下水二次処理水

薬剤：組成物１（実施例１－８）

薬剤濃度：有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として２ｍｇ／Ｌとなるよう添加

有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Ｈａｃｈ社製、「ＤＲ－３９００」）を使用してＤＰＤ法により測定

[0108]（評価方法）

薬剤添加後１時間後の一般細菌数を、菌数測定キット（ニプロ社製、シートチェックＲ２Ａ）を使用して測定

[0109] （試験結果）

試験結果を表６に示す。

[0110] [表6]

表6 下水二次処理水における殺菌効果

	添加した殺菌剤	初期菌数 [CFU/mL]	1時間後の菌数 [CFU/mL]
実施例 1-8	組成物 1	8.4×10^{6}	5×10^{2}

[0111] 下水二次処理水においても、組成物１を添加することで、１時間後の菌数は大幅に減少しており、組成物１によって下水二次処理水においても十分な殺菌効果が期待できることがわかる。

[0112] ＜ＮＤＭＡ生成への殺菌剤の種類の影響２＞

ＮＤＭＡ生成に対する、殺菌剤の種類の影響を調べるため、添加する薬剤を組成物３、組成物４、組成物５とした以外は、試験条件４と同じ条件で試験を行った。

[0113] （試験結果）

試験結果を表７に示す。

[0114] [表7]

表7 各種殺菌剤による NDMA 生成量

	添加した殺菌剤	試験後の NDMA 濃度 [ng/L]
実施例 1-9	組成物 3	3.2
実施例 1-10	組成物 4	2.8
実施例 1-11	組成物 5	4.4

[0115] 前述の比較例１のクロラミンと比較して、実施例の安定化組成物は、ＮＤＭＡの生成量が著しく低かった。

[0116] ＜各種試験水のＮＤＭＡ生成能＞

下記に示す各種試験水のＮＤＭＡ生成能を表８に示す。

[0117] （下水二次処理水）

試験条件１と同じ試験水を使用した。

（ジメチルアミン（ＤＭＡ）溶液）

試験条件２と同じ試験水を使用した。

（トリメチルアミン（ＴＭＡ）溶液）

試験条件３と同じ試験水を使用した。

（Ｎ－ジメチルベンジルアミン（ＤＭＢｚＡ）溶液）

試験条件４と同じ試験水を使用した。

（アンモニア：１ｍｇ／Ｌ溶液）

塩化アンモニウム３．１５ｍｇを１０００ｍＬの水に溶解したものを使用した。

（アンモニア：１ｍｇ／Ｌ＋ＮａＣｌ：５００ｍｇ／Ｌ溶液）

塩化アンモニウム３．１５ｍｇと塩化ナトリウム５００ｍｇを１０００ｍＬの水に溶解したものを使用した。

（相模原井水）

相模原井水を使用した。

[0118] [表8]

表8 各種試験水の NDMA 生成能

試験水	NDMA 生成能 [ng/L]
下水二次処理水	1299
DMA:100 μg/L 溶液	173
TMA:100 μg/L 溶液	115
DMBzA:100 μg/L 溶液	39500
アンモニア:1 mg/L 溶液	4
アンモニア:1 mg/L+NaCl:500 mg/L 溶液	4
相模原井水	17

[0119] 地下水（相模原井水）等の一般的な環境水に比べ、下水二次処理水や、特定のＮＤＭＡ前駆物質を含む水は、ＮＤＭＡ生成能が大幅に高いことがわかる。

[0120] ＜ＲＯ膜への劣化影響＞

組成物１または組成物２を含有する試験水に、ＲＯ膜を所定時間浸漬させ、浸漬前後のＲＯ膜の排除率を確認した。結果を表９に示す。

[0121] ［ＲＯ膜排除率への影響比較試験］

以下の条件で、浸漬用模擬水に、組成物１または組成物２を所定濃度添加し、ｐＨを７に調整し、所定時間静置したのち、ＲＯ膜の排除率への影響を比較した。

[0122]（浸漬条件）

・浸漬用模擬水：純水に塩化ナトリウム：１．２ｇ／Ｌ、塩化カルシウム：０．１ｇ／Ｌ、炭酸水素ナトリウム０．０８ｇ／Ｌ、塩化アルミニウム６水和物：０．００９ｇ／Ｌとなるようにこれらを添加したものを使用

・薬剤：組成物１または組成物２を、有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として３００ｍｇ／Ｌとなるように添加

・ｐＨ：７

・分離膜：日東電工（株）製、ポリアミド系高分子逆浸透膜　ＥＳＰＡ２

・浸漬時間：１００ｈ

・水温：２５℃

[0123]（ＲＯ膜排除率評価条件）

・試験装置：平膜試験装置

・阻止率評価用模擬水：純水に塩化ナトリウム：１．２ｇ／Ｌ、塩化カルシウム：０．１ｇ／Ｌ、炭酸水素ナトリウム０．０８ｇ／Ｌとなるようにこれらを添加し、ｐＨを７に調整したものを使用

・透過水量：４０Ｌ／ｍ^2／ｈ

・水温：２５℃

[0124]（ＲＯ膜排除率の計算方法）

（１００－［透過水導電率／給水導電率］×１００）

[0125][表9]

表9 各種殺菌剤のRO膜阻止率への影響

添加した薬剤	浸漬前の排除率 [%]	浸漬後の排除率 [%]
組成物１	99.0	98.6
組成物２	98.6	98.2

[0126] 組成物１、組成物２ともにＲＯ膜排除率への影響は、極めて低く、同程度

であった。

[0127] ＜ＲＯ膜でのファウリング抑制効果＞

組成物１を含有する試験水を、ＲＯ膜に通水させ、ＲＯ膜でのバイオファウリングの抑制効果を確認した。組成物１を含有する試験水をＲＯ膜に通水したときの通水差圧の推移を図４に示す。

[0128] ［バイオファウリング抑制試験］

以下の条件で、模擬排水に、組成物１を所定濃度添加し、ＲＯ膜の通水差圧を測定した。

[0129] （試験条件）

・模擬排水：相模原井水に酢酸：５ｍｇ／Ｌを添加したものを使用

・ｐＨ：７

・薬剤：組成物１を、１日３時間のみ、有効塩素として１ｍｇ／Ｌとなるように添加

・分離膜：日東電工（株）製、ポリアミド系高分子逆浸透膜　ＥＳＰＡ２

・水温：１４～１７℃

[0130] （ＲＯ膜通水差圧の計算方法）

ＲＯ膜通水差圧＝ＲＯ膜給水圧－ＲＯ膜濃縮水圧

[0131] 組成物１によって、ＲＯ膜のバイオファウリングを効果的に抑制することができた。

[0132] ＜他の副生成物について＞

ＮＤＭＡ以外の消毒副生成物の生成に対する、殺菌剤の種類の影響を調べるため、以下の試験を実施した。

[0133] （試験条件１）

試験方法：試験水に薬剤を添加し、ｐＨを７に調整し、５時間または１２０時間静置した後、各種成分の濃度を測定

試験水：下水二次処理水

薬剤：組成物１、組成物２

薬剤濃度：有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）として５ｍｇ／Ｌまた

は１００ｍｇ／Ｌとなるよう添加

有効ハロゲン濃度の測定方法：残留塩素測定装置（Ｈａｃｈ社製、「ＤＲ－３９００」）を使用してＤＰＤ法により測定

反応水温：２５℃

反応時間：５時間または１２０時間

測定方法物質：トリハロメタン、臭素酸、塩素酸、ハロ酢酸、ブロモクロロアセトニトリル

[0134] （試験結果）

試験結果を表１０に示す。

[0135]

[表10]

表10 NDMA以外の副生成物の生成量

添加薬剤	添加濃度	反応時間	総トリハロ	クロロホルム	ジブロモクロロメタン	ブロモジクロロメタン	ブロモホルム	クロロ酢酸	ジクロロ酢酸	トリクロロ酢酸	ブロモ酢酸	ジブロモ酢酸	ブロモクロロアセトニトリル	塩素酸	臭素酸
	mg Cl/L	h	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
なし	–	–	0.002	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	<0.002	<0.002	0.004	<0.002	<0.002	<0.001	<6	<0.001
組成物1	5	5	0.003	<0.001	<0.001	<0.001	0.002	<0.002	<0.002	0.004	<0.002	<0.002	<0.001	<6	<0.001
組成物1	100	120	0.22	<0.001	0.009	<0.001	0.21	<0.002	<0.002	0.005	0.005	0.037	<0.001	<6	0.001
組成物2	5	5	0.065	<0.001	0.004	<0.001	0.060	<0.002	<0.002	0.005	データ無し	データ無し	データ無し	<6	データ無し
組成物2	100	120	0.11	<0.001	0.025	0.009	0.071	<0.002	0.004	0.006	データ無し	データ無し	データ無し	7	データ無し

[0136] 組成物１は、ＮＤＭＡ以外の消毒副生成物の生成量も低かった。

[0137] 以上の通り、実施例の安定化組成物により、ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水において、十分な殺菌効果を有しながら、ニトロソアミン化合物の生成量を抑制することができた。

符号の説明

[0138] １　水処理装置、１０　第１貯留槽、１２　膜ろ過装置、１４　第２貯留槽、１６　分離膜装置、１８　酸化分解処理装置、２０，２２，２４，２６，２８，３０，３２　配管、３４，３６，３８，４０　安定化組成物添配管。

請求の範囲

[請求項1] ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加することを特徴とする、水系の殺菌方法。

[請求項2] 請求項１に記載の水系の殺菌方法であって、

前記ニトロソアミン化合物前駆物質が、ジメチルアミン、トリメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソプロピルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、ラニチジン、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジメチルジチオカルバメート、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、アミノ基を含むポリマのうち少なくとも１つを含むことを特徴とする、水系の殺菌方法。

[請求項3] 請求項１または２に記載の水系の殺菌方法であって、

前記前駆物質含有水中の前記ニトロソアミン化合物前駆物質の濃度が、ニトロソアミン化合物生成能として１００ｎｇ／Ｌ以上であることを特徴とする、水系の殺菌方法。

[請求項4] 請求項１～３に記載の水系の殺菌方法であって、

前記ニトロソアミン化合物前駆物質が、ジメチルアミン、トリメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミンのうち少なくとも１つを含み、前記前駆物質含有水中の前記ニトロソアミン化合物前駆物質の濃度が１００μｇ／Ｌ以上であることを特徴とする、水系の殺菌方法。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の水系の殺菌方法であって、

前記臭素系酸化剤が、臭素、塩化臭素、または臭素化合物と塩素系酸化剤との反応物であることを特徴とする、水系の殺菌方法。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の水系の殺菌方法であって、

前記塩素系酸化剤が、次亜塩素酸またはその塩であることを特徴とする、水系の殺菌方法。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の水系の殺菌方法であって、

前記前駆物質含有水中の有効ハロゲン濃度（有効塩素換算濃度）が３ｍｇＣｌ／Ｌ以内となるように前記安定化組成物を添加することを特徴とする、水系の殺菌方法。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の水系の殺菌方法であって、

前記前駆物質含有水と前記安定化組成物とが連続して接触する時間を５時間以内とすることを特徴とする、水系の殺菌方法。

[請求項9] 請求項１～７のいずれか１項に記載の水系の殺菌方法であって、

前記前駆物質含有水に前記安定化組成物を添加した後に、分離膜処理、酸化分解処理のうち少なくとも１つの処理を行うことを特徴とする、水系の殺菌方法。

[請求項10] 請求項９に記載の水系の殺菌方法であって、

前記分離膜処理において用いられる分離膜が、逆浸透膜であることを特徴とする、水系の殺菌方法。

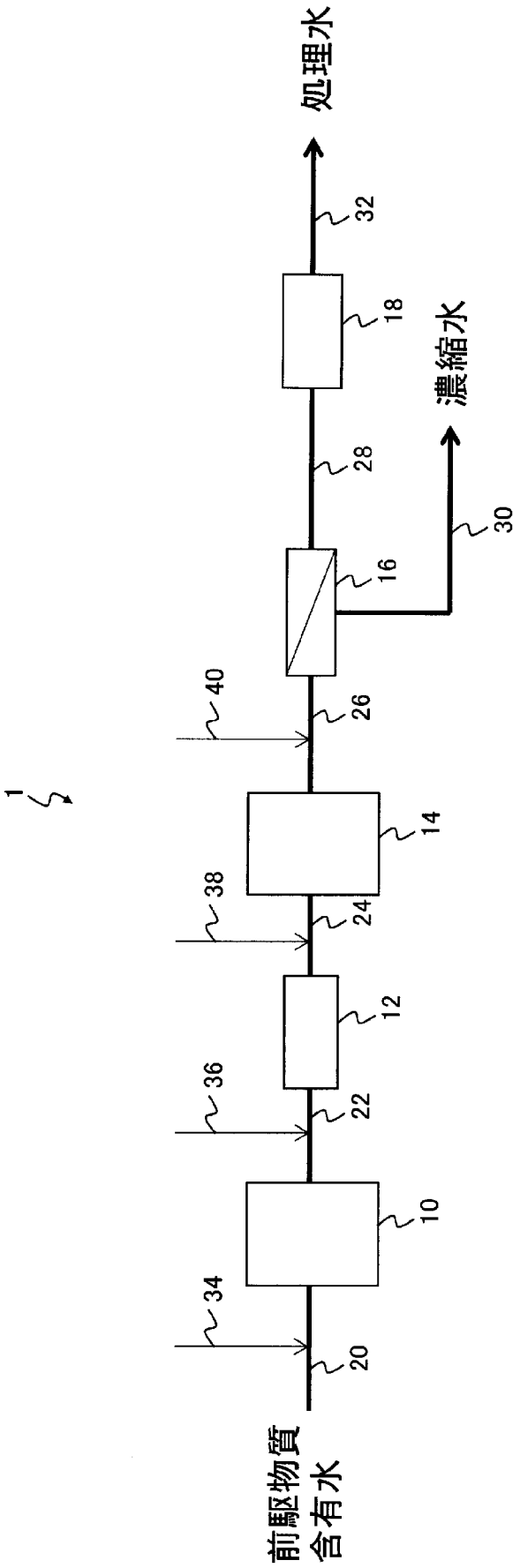
[請求項11] ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加し、その後段で逆浸透膜処理、酸化分解処理の順で処理を行うことを特徴とする、水系のニトロソアミン化合物の除去方法。

[請求項12] ニトロソアミン化合物前駆物質を含有する前駆物質含有水に、臭素系酸化剤または塩素系酸化剤とスルファミン酸化合物とを含む安定化組成物を添加した後に、逆浸透膜処理を行って飲料水を製造することを特徴とする、飲料水の製造方法。

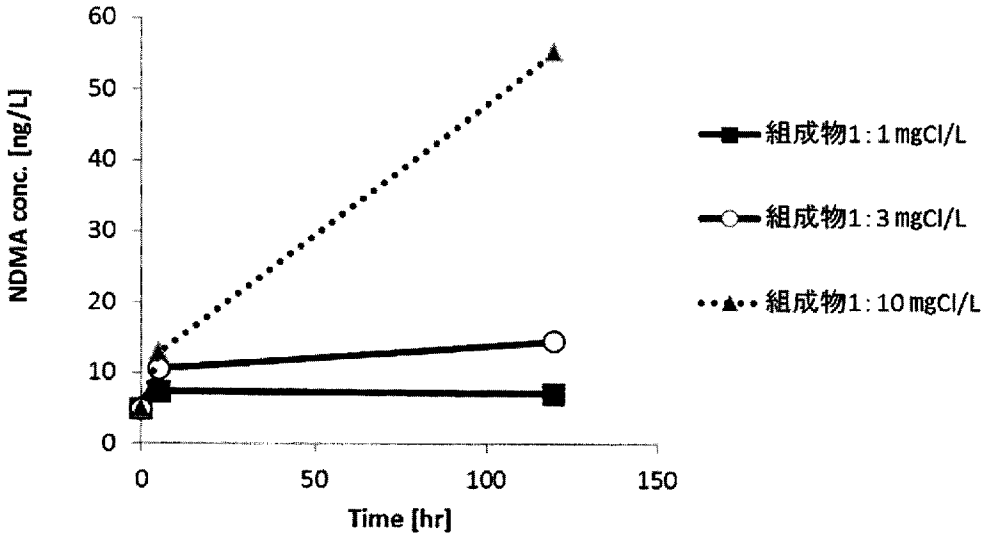
[請求項13] 請求項１２に記載の飲料水の製造方法であって、

前記前駆物質含有水は、下水二次処理水であることを特徴とする、飲料水の製造方法。

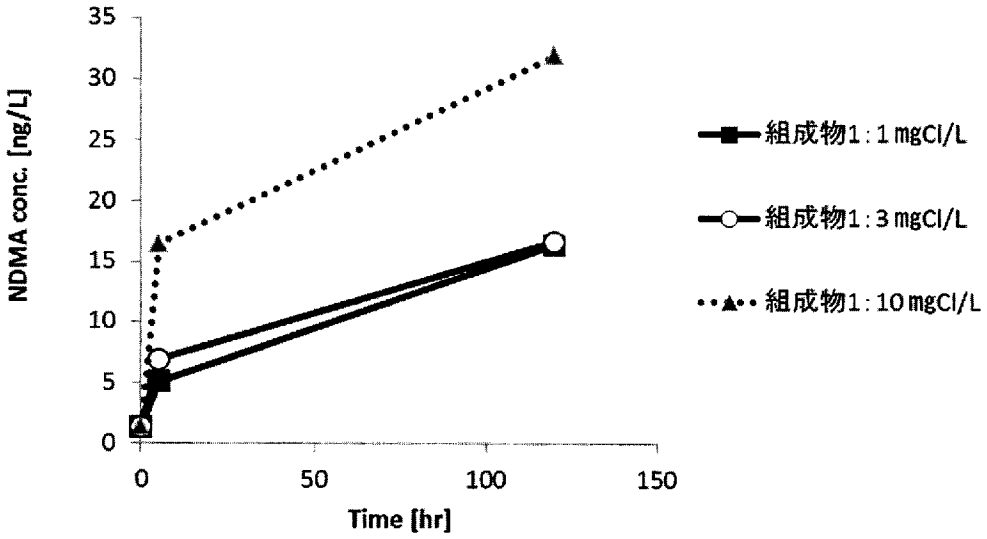
[図1]



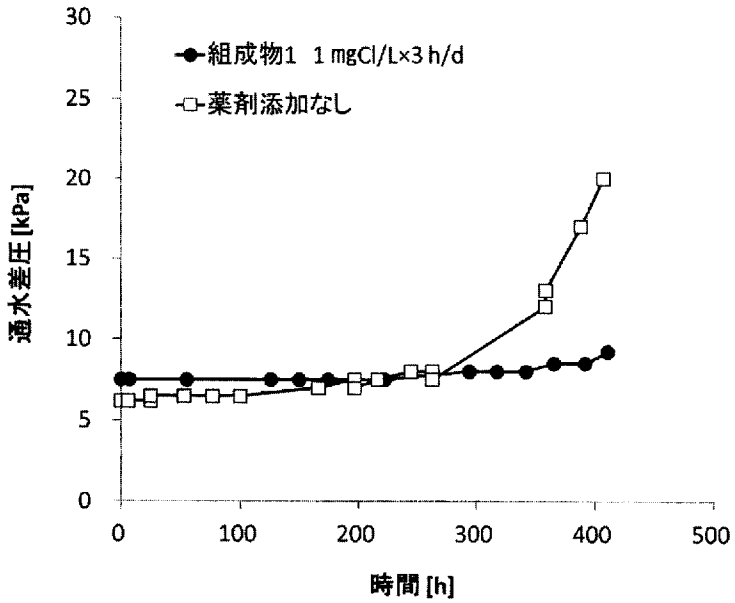
[図2]


NDMA conc. [ng/L]
60
50
40
30
20
10
0
0
50
100
150
Time [hr]
組成物1：1 mgCl/L
組成物1：3 mgCl/L
組成物1：10 mgCl/L

[図3]


NDMA conc. [ng/L]
35
30
25
20
15
10
5
0
0
50
100
150
Time [hr]
組成物1：1 mgCl/L
組成物1：3 mgCl/L
組成物1：10 mgCl/L

[図4]


通水差圧 [kPa]
30
25
20
15
10
5
0
0
100
200
300
400
500
時間 [h]
組成物1 1 mgCl/L×3 h/d
薬剤添加なし

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/027763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C02F1/50(2006.01)i, A01N25/00(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01P1/00(2006.01)i, B01D65/08(2006.01)i, C02F1/32(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/76(2006.01)i, C02F9/04(2006.01)i, C02F9/08(2006.01)i, C02F9/12(2006.01)i, C02F9/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C02F1/50, A01N25/00, A01N59/00, A01P1/00, B01D65/08, C02F1/32, C02F1/44, C02F1/76, C02F9/04, C02F9/08, C02F9/12, C02F9/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2018-114472 A (MIURA CO., LTD.) 26 July 2018, claims, paragraphs [0002], [0003], [0025], [0036], [0037], [0044], fig. 1, 2 (Family: none)	1, 8-11 1-13
Y	JP 10-290996 A (HITACHI PLANT CONSTRUCTION, LTD.) 04 November 1998, paragraph [0002] (Family: none)	1, 3, 5-13
X Y	JP 2018-183751 A (ORGANO CORPORATION) 22 November 2018, claims, paragraphs [0023]-[0082], [0096]-[0102], fig. 1-4 (Family: none)	1, 3, 5-13 1-13
Y	JP 9-24379 A (TOSHIBA CORP.) 28 January 1997, claims, paragraphs [0007]-[0019], [0026]-[0030], fig. 1 (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20.09.2019	08.10.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/027763

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 63-175689 A (NEC ENVIRONMENTAL ENGINEERING LTD.) 20 July 1988, claims, page 2, upper left column, line 1 to page 3, lower left column, line 6 (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０２７７６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F1/50(2006.01)i, A01N25/00(2006.01)i, A01N59/00(2006.01)i, A01P1/00(2006.01)i, B01D65/08(2006.01)i, C02F1/32(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/76(2006.01)i, C02F9/04(2006.01)i, C02F9/08(2006.01)i, C02F9/12(2006.01)i, C02F9/14(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F1/50, A01N25/00, A01N59/00, A01P1/00, B01D65/08, C02F1/32, C02F1/44, C02F1/76, C02F9/04, C02F9/08, C02F9/12, C02F9/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2018-114472 A (三浦工業株式会社), 2018.07.26, 特許請求の範囲, 段落 0002-0003, 0025, 0036-0037, 0044, 図 1-2, (ファミリーなし)	1,8-11 1-13
Y	JP 10-290996 A (日立プラント建設株式会社), 1998.11.04, 段落 0002, (ファミリーなし)	1,3,5-13
X Y	JP 2018-183751 A (オルガノ株式会社), 2018.11.22, 特許請求の範囲, 段落 0023-0082, 0096-0102, 図 1-4, (ファミリーなし)	1,3,5-13 1-13

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２０．０９．２０１９	０８．１０．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｄ	５８０６
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	高橋　成典 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１		

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 9-24379 A (株式会社東芝), 1997.01.28, 特許請求の範囲, 段落0007-0019, 0026-0030, 図1, (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 63-175689 A (日本電気環境エンジニアリング株式会社), 1988.07.20, 特許請求の範囲, 2頁左上欄1行目-3頁左下欄6行目, (ファミリーなし)	1-13