

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100 ng/Lを提示しており、国によっては10 ng/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ます、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ります。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ます、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4 9 8 4 2 9 2 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100 ng/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100 μ g/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3 mg Cl/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臭素酸との反応物」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、バイオフィ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ア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、1000ng/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、クロア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

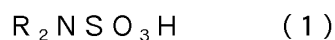
ある。

- [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 $10\mu\text{g/L}$ 以上であることが好ましく、 $100\mu\text{g/L}$ 以上であることがより好ましく、 $100\mu\text{g/L}\sim 100000\mu\text{g/L}$ 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、 $10\mu\text{g/L}$ 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。



（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ィ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ィ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ィ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、水处理装置全体として、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、 100 ng/L 以下、好ましくは 10 ng/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攪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攪拌して溶解させた後、8gの水酸化ナトリウムを加え攪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+DMBA）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 10 mg/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（Shimadzu 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 1 mM リン酸緩衝液－メタノール混合液（混合比 95：5、
pH 6.9）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：100 μg/L
、NDMA 生成能：173 ng/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 10 mg/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°C

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： $100 \mu\text{g/L}$ 、NDMA生成能： 115 ng/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 10 mg/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°C

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：1229 ng/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 1 mg/L、3 mg/L、10 mg/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、3 mg Cl/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：100 μg/L、NDMA生成能：173 ng/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1 mg/L、3 mg/L、10 mg/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、3 mg Cl/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オンを添加し、一般細菌数が 8.5×10^6 CFU/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 1 mg/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（H a c h 社製、「D R - 3 9 0 0」）を使用して D P D 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（3 M 社製、ペトリフィルム A C 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 2 mg/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（H a c h 社製、「D R - 3 9 0 0」）を使用して D P D 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 R 2 A）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 : 1 mg / L 溶液)

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

(アンモニア : 1 mg / L + NaCl : 500 mg / L 溶液)

塩化アンモニウム 3. 15 mg と塩化ナトリウム 500 mg を 1000 mL 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：1.2 g/L、塩化カルシウム：0.1 g/L、炭酸水素ナトリウム 0.08 g/L、塩化アルミニウム 6 水和物：0.009 g/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 300 mg/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：100 h
- ・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：1.2 g/L、塩化カルシウム：0.1 g/L、炭酸水素ナトリウム 0.08 g/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：40 L/m²/h
- ・水温：25℃

[0124] (RO 膜排除率の計算方法)

$$(100 - [\text{透過水導電率} / \text{給水導電率}] \times 100)$$

[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膜でのバイオフィ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] [バイオフィウリング抑制試験]

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：5 mg/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1 mg/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膜のバイオフィ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5 mg/L また

は 1 0 0 m g / 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（H a c h 社製、「D R
－ 3 9 0 0」）を使用して D P D 法により測定

反応水温：2 5 ℃

反応時間：5 時間または 1 2 0 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 1 0 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 mg Cl/L	反応 時間 h	総 トリハロ mg/L	クロロ ホルム mg/L	ジブロモ クロロメタン mg/L	ブロモ ジクロロメタン mg/L	ブロモ ホルム mg/L	クロロ 酢酸 mg/L	ジクロロ 酢酸 mg/L	トリクロロ 酢酸 mg/L	ブロモ 酢酸 mg/L	ジブロモ 酢酸 mg/L	プロモクロロ アセトニトリル mg/L	塩素 酸 mg/L	臭素 酸 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 $3 \text{ mg Cl} / \text{L}$ 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 1 2 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。