

上下水道処理施設における微量化学物質の分析と監視に関する研究

成宮(大方) 正倫

Study on Analysis and Monitoring for Micropollutants in Drinking Water and Sewage Treatment Plants

Masanori (OKATA) NARUMIYA

I 緒言

21世紀は「水の世紀」とも評されるように、都市人口の急激な増加やそれに伴う水環境汚染、地球温暖化の進行などにより、利用可能な水が世界的に不足すると言われている。そのため、水の循環利用の重要性が今後ますます高まると考えられる。その際注意すべきことに有害化学物質の管理がある。水の循環系の根幹を担う上下水道においては、水中の微量化学物質の管理にも着目すべきである。近年では分析機器の発達により、ng/Lといった水中に微量で存在する化学物質も検出可能となった。特に、近年発展の目覚ましい液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計(以下、「LC-MS/MS」という)を利用すれば、種々の化学物質をより簡便・迅速に検出することが可能である。

本研究は、浄水場と下水処理場というフィールドにおいて、 $\mu\text{g/L}$ や ng/L という微量で存在する化学物質を対象に、LC-MS/MS法という機器分析を共通のツールとして監視を行い、微量化学物質の適切な管理に資する研究を行うものである。すでに顕在化している問題として浄水場におけるハロ酢酸の問題、そして、将来顕在化する問題として下水処理場における医薬品類の問題を取り上げ、その現状に応じた解決策を整理することを目的とした。浄水場と下水処理場の両方で、効率的な化学分析と監視を通じて、それら水質問題の課題解決の方法を提示し、微量化学物質の適正管理に向けて、学術面と現場実践面の両方からアプローチした。

II 水中の微量化学物質の分析方法の確立

本研究の対象物質群である水中のハロ酢酸3物質と医薬品類62物質について、それぞれLC-MS/MSでの一斉分析方法を検討した。

水道水や水道原水中のハロ酢酸3物質に対しては、直接注入法により1検体9分で迅速測定可能な分析方法を開発した。ガスクロマトグラフ・質量分析計(GC-MS)を用いた方法よりも分析に要する時間や労力が大幅に削減され、迅速・簡便・安全な分析方法が確立された。

下水試料中の医薬品類62物質に対しては、溶存態・懸濁態それぞれについて、固相抽出法により前処理を行い、同時測定する方法を開発した。また、42のサロゲート物質を導入し、より簡便で定量精度の高い分析方法とした。サロゲート物質が入手できない20物質については、分析過程での挙動が類似する別のサロゲート物質を使って定量を行う代替サロゲート法を提案し、16物質に代替サロゲート物質を決定した。

III 上水道におけるハロ酢酸制御方法の構築とその効果検証

上水道における微量化学物質の管理に関する研究として、ハロ酢酸の水質基準超過の恐れのある浄水場において、ハロ酢酸の低減化を目的とした浄水処理制御方法を設定し、実運用を行ってその効果を検証した。

まず、雨天時実態調査を繰り返し行い、原水のハロ酢酸生成能と有機物関連項目の関係を調べ、原水の紫外線吸光度をハロ酢酸生成能の代替指標として選定した。次に、ジャーテストによるハロ酢酸低減効果の推測結果を加味し、原水の紫外線吸光度に応じた前塩素や粉末活性炭の注入制御を設定した。供給水でのハロ酢酸の管理目標値を 0.015 mg/L に設定すると、原水の紫外線吸光度が 0.07 、 0.14 、 0.66 abs を超過した場合に、それぞれ前塩素注入停止、粉末活性炭注入、取水量低減を実施すべきとの結論を得た。そして、実際に浄水場で前塩素注入停止や粉末活性炭注入を実施したところ、ハロ酢酸濃度を概ね管理目標値(浄水 0.01 mg/L 、供給水 0.015 mg/L)以下に抑えることができ、ハロ酢酸の低減化を達成できた。

本研究で対象とした浄水場のように、水質変動が比較的短時間(時間・日単位)で生じる場合には、原水水質に応じてより迅速に対応することが求められるが、処理の前段である原水の水質に応じて対策を講じている例はごく限られている。また、ハロ酢酸低減化技術を浄水施設に取り入れて実運用するにあたり、個々の原水や浄水施設の状況に応じた制御方法やその設定過程を

具体的に報告した例は少ない現状にある。したがって、本研究のように、ハロ酢酸生成能を対象とした雨天時実態調査やジャーテストの結果に基づいて原水水質に応じた浄水処理制御方法を設定する方法は、同様の事象に苦慮する浄水場においても役立つものと考えられる。

IV 下水道における医薬品類の存在・除去実態

下水道における微量化学物質の管理に関する研究として、下水処理場における医薬品類について、水処理だけでなく汚泥処理も含めてその存在実態および除去性を明らかにすることを目的に、複数の実下水処理場で調査を行った。

水処理過程における医薬品類の物質収支を求めたところ、汚泥に収着しやすいニューキノロン系合成抗菌剤3物質など計6物質を除いては、活性汚泥処理における除去経路として汚泥の引抜よりも生分解が主要であることが示された。その分解率は生物反応槽の運転因子により高まる可能性が示唆される一方で、除去が困難で、放流水から水生生物に対する予測無影響濃度を超えて検出された物質もあり、通常の活性汚泥処理では医薬品類の除去に限界があることも示された。また、汚泥処理に高濃度で流入し、その挙動に特に注意すべき物質として、ニューキノロン系合成抗菌剤3物質、および殺菌消毒剤の triclocarban, triclosan が挙げられ、それらは下水処理場に流入後、その大半が水処理系から引き抜き汚泥とともに汚泥処理系へ進み、嫌気性消化過程では50%前後分解され、最終的に流入下水中負荷量の10%以上は乾燥汚泥中に残留していた。ただ、水処理、汚泥処理の終点である放流水、乾燥汚泥での負荷量を比較すると、多くの医薬品類の排出源としては、乾燥汚泥よりも放流水の寄与の方が高いことがわかった。調査の結果を総合的に勘案して、今日の標準的な下水処理方法では除去に限界があり、今後注目して監視すべき医薬品類として、clarithromycin, levofloxacin, triclosan など計12物質を挙げた。

わが国の汚泥処理系における医薬品類の存在実態と除去実態を明らかにしたのは、本研究が初めての事例と考えられる。また、本研究では、対象物質の中から今後注目して監視すべき医薬品類を選定している。したがって本研究は、水質基準や対応指針の策定等を検討するうえで貴重なデータを提示するものであるとともに、今後の関連研究を先導するものと考えられる。

V 総括

本研究は、上下水道の水質管理上の課題として、水中の微量化学物質に着目し、浄水場においては消毒副生物であるハロ酢酸を対象に、水質基準を順守するための技術課題の抽出と解決策を示すとともに、下水処理場においては将来規制が想定される医薬品類を対象に、

存在や除去状況の知見を収集し、将来の削減対策に資する研究を行ったものである。

本研究では、まず、対象とする微量化学物質（ハロ酢酸、医薬品類）を LC-MS/MS を用いて簡便、迅速、高精度に分析する方法を確立し、LC-MS/MS の有用性を示した。また、下水試料などにおいて夾雑物質の影響を補正するために安定同位体標識化合物を導入する場合には、新たに提案した代替サロゲート法が必要であることを示した。そして、その分析法を用いた上下水道処理施設内での微量化学物質（ハロ酢酸、医薬品類）の監視を通じ、それらの存在と制御方法を明らかにした。

このように、本研究は、上下水道において既に顕在化、あるいは将来顕在化する微量化学物質の問題を把握、予見し、取り組むべき課題を検討、整理したものであり、得られた知見は、上下水道処理施設における微量化学物質の管理において、学術上、現場実務上、寄与するものと考えられる。

謝辞 本研究の遂行および本論文の作成にあたり、多大なるご指導、ご助言を賜りました、京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻の田中宏明教授（現・名誉教授）ならびに中田典秀講師に深く感謝申し上げます。また、本論文の作成にあたり、貴重なご助言をいただきました、京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻の伊藤禎彦教授に心より感謝申し上げます。

本論文は、著者が京都大学大学院在学中に進めた研究をまとめたものです。大阪市に奉職後も、大阪市立環境科学研究センターの増田淳二所長をはじめ、職員の皆さまには、関連研究の機会を与えていただいております。厚く御礼申し上げます。

（本稿は、著者が京都大学において令和2年9月23日に博士（工学）の学位を授与された際の論文の概要であり、その詳細は以下に掲載されている。）

参考文献

- 1) 成宮正倫、奥田隆、中田典秀、山下尚之、田中宏明、他. 下水処理過程における医薬品類の存在実態と挙動. 環境工学研究論文集 2009; **46**: 175-186.
- 2) Masanori Narumiya, Norihide Nakada, Naoyuki Yamashita, Hiroaki Tanaka. Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion. *Journal of Hazardous Materials* 2013; **260**: 305-312.
- 3) 大方正倫、西川智士、門野薫、三田村良典. ハロ酢酸の低減に向けた浄水処理制御方法の設定と実運用. 環境システム計測制御学会誌 2016; **21**(2/3): 73-80.
- 4) 京都大学. 京都大学学術情報リポジトリ. <https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/handle/2433/259029> (2021年6月25日確認)