

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82115

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20455

研究課題名（和文）放流先水域の水利用に影響を与える下水処理水中溶存有機物の探索と動態調査

研究課題名（英文）Investigation of dissolved organic matter in treated wastewater that affects water reuse in destination water bodies

研究代表者

石井 淑大（Ishii, Yoshihiro）

国土技術政策総合研究所・下水道研究部・研究官

研究者番号：10911331

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、下水処理工程水を精密質量分析計により分析するために適した固相抽出法を明らかにし、それを用いて実処理場試料中の溶存有機物を分析することで、複数の処理方式における個別の有機物の除去率を概算することができた。複数の処理方式を比較したとき、BODやDOCで評価した全体の有機物除去率が同等であっても、個別の有機物を解析すると処理方式ごとに除去率が大きく異なることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

下水処理方式が異なる場合、BODやDOCで評価した有機物の除去率が同等であっても、個別の溶存有機物を見るとその除去特性は様々であることが示された。より高度な下水処理とより安全な水道水供給を実現するためには、有機物全体の指標だけでなく、個別の溶存有機物を網羅的に監視していくことが重要であり、そのためには本研究で示した固相抽出法および精密質量分析計による分析手法が有効であることが示された。

研究成果の概要（英文）：In this study, the solid-phase extraction method which is suitable for analyzing dissolved organic matter in wastewater treatment plants' process water with the high resolution mass spectrometer was clarified. Using this method, dissolved organic matter in the samples from wastewater treatment plants was analyzed, and the removal rates of individual organic matter in multiple treatment process could be roughly estimated. It became clear that even if the overall organic matter removal rates evaluated by BOD and DOC were equivalent among several wastewater treatment processes, the removal rates differed greatly among treatment processes when individual organic matter was analyzed.

研究分野：下水処理

キーワード：下水処理 溶存有機物 精密質量分析 微量化学物質 下水処理水の非意図的な再利用 固相抽出

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

多くの河川流域において、上流地域で排出された下水処理水が含まれた河川水を下流地域において水道水源として用いるという、循環的な水利用、または非意図的な下水処理水再利用が行われている。日常的、または工業的に使用される化学物質の種類数は非常に膨大であり、下水処理水を通して河川へ放出される溶存有機物 (Dissolved Organic Matter; DOM) も多種多様である。その中には、農薬や医薬品といった人体や環境に悪影響を及ぼすものや、それらが活性汚泥中微生物等の作用により複雑に分解されたものも含まれる。これらの DOM の一部は、河川の自浄作用や浄水処理で除去されずに水道水中に残存するため、更なる安全な水道水供給のためには DOM の網羅的な監視が必要不可欠である。多くの国で水道水質基準等の基準が特定の物質を対象として定められているが、水道水源中に存在する DOM の種類数が膨大であることを考えると、基準等が設定されていない DOM も含めて、網羅的に存在量や特徴、起源などを把握することが重要である¹⁾。

研究代表者らのこれまでの研究成果により、水道水中には下水処理水由来の DOM が残存しており、その中には医薬品や界面活性剤として使用される物質の分解物が含まれていることが明らかとなっているが、その多くは特性等が未知の物質である²⁾。本研究課題では、下水処理水中に含まれ、河川水および水道水中にも存在する DOM が、下水処理工程でどのような動態となっているのか、処理方式の違いによる除去特性の変化はあるのか、といったことを明らかにするために行われた。

2. 研究の目的

本研究は、下水処理水中に含まれる DOM の中で、浄水処理で完全には除去されず水道水中にも存在しているなど、放流先水域における水利用に影響を与える DOM について、その下水処理工程における特性や動態等を明らかにし、より高度な下水処理とより安全な水道水供給に資する知見を蓄積することを目的としている。この目的を達成するために、以下 3 つの個別目標を定めた。

- (1) 高分解能質量分析計 (High-Resolution Mass Spectrometer; HRMS) を用いて下水処理工程水中の DOM を網羅的に分析するために、試料の前処理方法の確立を行う。
- (2) 複数の実下水処理場を対象に、処理工程水中の DOM を分析し、DOM の除去率や個別の DOM コンポーネントの動態を明らかにする。
- (3) 下水処理方式ごとに、個別の DOM コンポーネントの除去効率を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、図 1 に示すように、実下水処理場で採取した試料中の DOM を分析することにより各 DOM コンポーネントの下水処理工程における動態や起源等を明らかにすることを試みた。各段階における具体的な研究方法は以下のとおり。

(1) 固相抽出手法の確立

DOM を HRMS により分析するためには、試料の濃縮と脱塩のために固相抽出処理を行う必要がある。下水処理工程水中の DOM を網羅的に分析するための DOM 回収率が高い手法を明らかにするために、研究代表者らがこれまで環境水に対して行っていた方法と²⁾、下水処理工程水に対して高い有機物回収率を持つとされる方法の 2 種類に対して、実処理場の試料を用いて試験し、DOC 濃度や検出された DOM コンポーネント数の比較を行った。

(2) 解析対象とする DOM の整理

既往研究や研究代表者のこれまでの調査で下水処理水や水道水中から検出されている DOM リストを収集し、下水処理水と水道水の両方から検出されている DOM など、本研究で対象とすべき DOM の整理を行った。

(3) 試料採取および分析

試料の採取は、国内の 4 か所 (A, B, C, D) の実下水処理場において行った。A 処理場では 2021 年 10 月と 11 月の 2 度、流入下水と反応槽の水、処理水を採取し、(1) の固相抽出手法の確立にも用いた。B 処理場は同一の流入下水を 4 種類の異なる処理方式 (標準活性汚泥法 (標準法)、嫌気好気活性汚泥法 (A0 法)、嫌気無酸素好気法 (A20 法)、ステップ流入式多段硝化脱窒法 (ステップ法)) で処理を行っており、流入下水と各処理法の反応槽および処理水を 2022 年 1 月、5 月、10 月の 3 回採取した。C 処理場は同一の流入下水を標準法、A0 法、ステップ法の 3

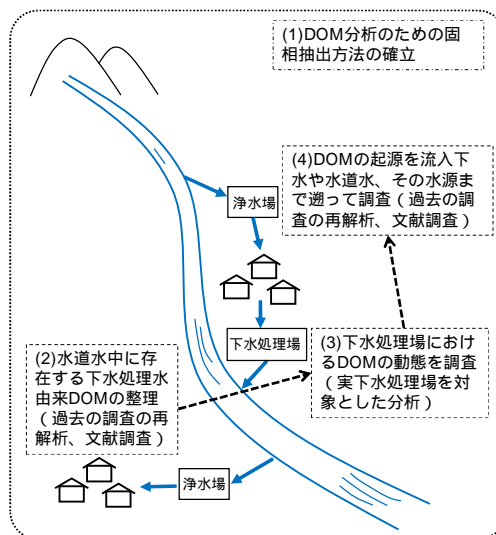


図 1 研究全体の流れ

種類で処理しており、2022年2月と10月の2度、試料を採取した。D処理場は同一の流入下水を標準法、AO法、修正バーデンフォ法の3種類で処理しており、2022年10月と2023年2月の2回試料を採取した。

採取した試料は、(1)で決定した固相抽出法により濃縮、脱塩し、液体クロマトグラフ(Nexera X2、島津製作所)に接続したOrbitrap型質量分析計(Q Exactive HF、ThermoFisher Scientific)により分析した。分析はネガティブイオンモードとポジティブイオンモードで1回ずつ、 m/z 50-750を対象に行った。得られたマススペクトル等はピーク抽出ソフトウェア(Compound Discoverer 3.2、ThermoFisher Scientific)により解析し、DOMコンポーネントを抽出した。

(4) 得られたデータの解析

(2)で整理したDOMリストを用いて、(3)で検出されたDOMコンポーネントの中から解析対象とするDOMを抽出し、それらの下水処理工程におけるピーク強度の変化を解析した。また、MS/MS分析によるフラグメントスペクトルの比較を行い、下水処理工程でどのように分解されたかや、流入下水中のどの物質が親物質であるかということを検討した。

4. 研究成果

(1) 固相抽出手法の確立

下水流入水と処理水に対して、2種類の固相抽出法を用いて試料の前処理を行い、DOMの回収率を比較した。1種類目は充填剤にPPLを用いた方法であり、DOC回収率は46~61%であったのに対し、2種類目は充填剤にHLBを用いた方法であり、回収率は19~21%であった。また、それぞれをOrbitrap質量分析計で分析した結果、検出されたピーク数も1種類目の手法の方が大きかったため、本研究では回収率がより高かった1種類目の方法を用いて試料の前処理を行うこととした。

(2) 対象とするDOMの整理

過去の分析結果や既往文献を整理することで、下水処理水中に存在しており、浄水処理後の水道水中にも存在していると推定されるDOMのリストを作成した。リストに含まれるDOMの多くについては精密質量数や推定分子式の情報が無いが、一部のDOMについては構造等の情報もあり、その中には界面活性剤に由来すると推定されるDOMなどが含まれていた。

(3) 実処理場における有機物の除去率

ここでは、B処理場において2022年1月に採取した試料の分析結果についてまとめる。B処理場の流入下水および4種類の処理水のBODおよびDOC濃度を測定した結果、有機物の除去率はBODベースで97.4~98.5%、DOCベースで74.1~80.5%であった(図2)。各試料を固相抽出処理した結果、DOCの回収率はAO法の処理水のみ90%と高く、その他の4種類は55~61%であった(図2)。

(4) 処理方式ごとのDOM除去性能の比較

LC/MS分析のポジティブおよびネガティブイオン化モードにより各試料から検出された解析対象ピーク数は、流入下水が1,417個と最も多く、処理水は973~1047個と、4種類とも近い値となった(図2)。4種類の処理水で共通して検出されたピークは868種類であり、下水処理で完全に除去できないDOMの8割以上はどの処理方式であっても共通で除去できないものであることが分かった(図2)。一方で、各処理方式でのみ検出されたDOMコンポーネントは19~43種類あった(図2)。これらは、各処理方式で特に除去できないDOMであるか、活性汚泥により分解生成されたDOMと考えられる。また、4処理方式すべてで検出されたDOMの中でピーク強度が上位であるものの中から、除去特性が特徴的であったものとして、 $C_7H_8O_3S$ があった。このピークは、界面活性剤の分解生成物と考えられるが、処理方式の違いにより処理水中の検出強度が100倍以上異なっており、処理方式ごとに除去率が大きく異なる可能性が示された。

以上のことから、下水処理方式が異なる場合、BODやDOCで評価した有機物の除去率が同等であっても、個別のDOMコンポーネントを見るとその除去特性は様々であることが示された。

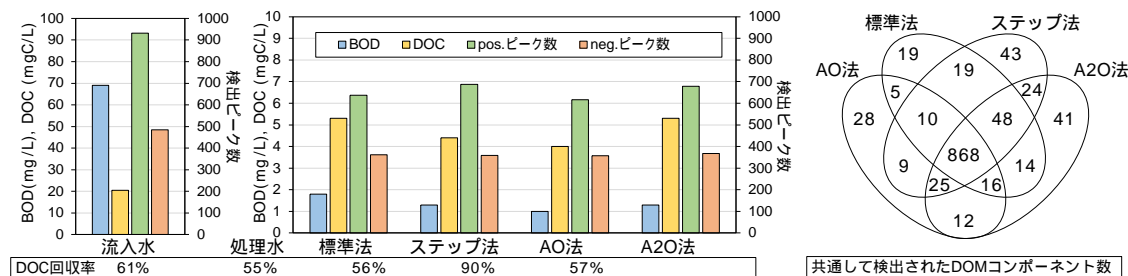


図2 B処理場の流入水および処理水のBOD、DOC濃度と検出されたDOMコンポーネント数

参考文献

- 1) W. Brack et al. (2019) Environmental Sciences Europe, 31, 62.
- 2) 石井ら (2020) 環境科学会誌 33(5), 79-89.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石井 淑大、重村 浩之
2. 発表標題 下水処理における微量化学物質除去特性の処理方式による比較
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------