

# 再生水の利用促進に向けた病原微生物と消毒副生成物の制御手法に関する研究

研究予算：運営費交付金

研究期間：平 28～令和元

担当チーム：材料資源研究グループ（資源循環担当）

研究担当者：重村浩之、諏訪守、李善太

## 【要旨】

下水処理水再生水（再生水）利用の促進のため、安全性評価や再生利用技術、再生水利用による環境負荷やエネルギー削減効果の検証、水質管理手法の向上に関わる研究開発の推進が望まれている。気候変動などの影響により、渇水のリスクは潜在的に存在していることから、安定した水資源として再生水利用促進に繋がる再生処理技術を確立する必要がある。一方、我が国における再生水の再利用率は現在 2%未満であり、その向上のためには安心、安全の確保や維持管理費の低減について両立させる必要がある。

本研究は、平成 28～令和元年度にかけ、①再生処理水質と生物膜生成要因の解明、②水質性状が消毒効果等に及ぼす影響の解明、③消毒効果の観点での再生処理技術の評価、の各項目を達成目標に掲げ実施するものである。

実際の下水処理水再生処理施設の再生処理法の現状を整理した結果、塩素処理、砂ろ過、ストレーナ、オゾン、紫外線などの順が多かった。消毒プロセス別に再生水の利用用途を整理すると、塩素処理単独の場合には散水利用、オゾン併用処理では水洗トイレ用水、紫外線併用処理では修景用水利用の箇所数が多くを占めていた。生物膜生成要因の 1 つとして、再生水中の同化性有機炭素（AOC）の存在が考えられるが、下水再生処理施設などにおける AOC の実態調査では、生物学的高度処理法や膜分離活性汚泥法などを経ることで AOC の低減化が図られていた。また、 $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度が概ね  $5\text{mg/L}$  を超えることで AOC が上昇傾向を示しており、これらの栄養塩類の制御にも留意が必要であると考えられた。塩素消毒とオゾン処理について、その処理レベルに応じた水質性状の変動が、消毒副生成物でありその一部は発がん性が指摘されている N-ニトロソアミン類の生成に及ぼす影響を評価した結果、オゾン処理・塩素消毒の併用処理により生成濃度が高まったが、オゾン処理後に易分解有機物を担体処理、あるいは残留塩素の中和により N-ニトロソアミン類の生成濃度の低減化が図られる可能性が示された。オゾン・塩素消毒を行った再生水中などからはノロウイルス（NoV）、大腸菌ファージとも不検出であり、衛生学的安全性の向上が図られているものと考えられた。

キーワード：AOC、ノロウイルス、大腸菌ファージ、消毒、N-ニトロソアミン類

## 1. はじめに

再生水は安定した水資源であり再利用への関心が高まっている一方で、現状の再利用率は 2%未満である<sup>1)</sup>。再生水の利用にあたり、衛生学的安全性を確保するため、責任分界点における残留塩素濃度を維持する必要があるが、再生処理水質などの影響で塩素が消費されることから、塩素を高濃度で注入する必要がある。このため、維持管理費や消毒副生成物、施設管路の腐食等の課題が懸念される。特に、消毒剤を消費する生物膜生成要因の 1 つと推定される再生水中の同化性有機炭素（AOC）の存在、さらには消毒副生成物である N-ニトロソアミン類などについては下水再生処理プロセスでの調査、研究例は少ない。再生水の利用促進のためには、消毒副生成物の制御、消毒効果維持の観点から再生処理水質を安定化させる必要があり、消毒剤の消費要因の解

明と消毒副生成物を含めたその制御手法を提案することが必要である。

本研究は、再生処理水質と生物膜生成要因の解明として、生物膜の生成要因である AOC の実態把握、水質性状が消毒効果等に及ぼす影響の解明として、塩素消毒とオゾン処理について、その処理レベルに応じた水質性状の変動が N-ニトロソアミン類の生成に及ぼす影響を評価した。また、これらの成果や再生処理による NoV、大腸菌ファージの除去不活化効果から、消毒効果の観点での再生処理技術の評価を行った。

## 2. 研究目的と方法

### 2.1 再生処理方式と再生水利用用途の現状

再生水利用の実態把握を目的に、下水道統計<sup>2)</sup>を基にして各再生処理法の導入箇所数や、各消毒法における再生水の利用用途について以下に整理を行った。下水再生水を場外利用している処理場は約 280 か所あり、用途別再利用状況としては、修景用水、河川維持用水、融雪用水、事業所等への直接給水、水洗トイレ用水、親水用水などに大別される。再生処理プロセスを図-1 に整理すると塩素処理、砂ろ過、ストレーナ、オゾン、紫外線の順で多かった。図-2 には各消毒法における再生水の利用用途を示す。消毒プロセスに限ってみた場合、塩素処理単独の処理施設は 33 箇所であるが、その再生水の利用用途の多くが散水利用によるものであった。また、他の消毒法としてオゾンの導入施設は 21 箇所、紫外線消毒は 16 箇所があり、それらの多くは他の処理プロセスとの併用処理であるが、オゾン処理での利用用途は水洗トイレ用水、紫外線消毒では修景用水利用が多くを占めていた。オゾン処理では衛生学的安全性の向上に加え、再生水の色や臭いへの対応、紫外線では残留塩素の放流生態系への影響などを考慮して導入しているものと推定される。

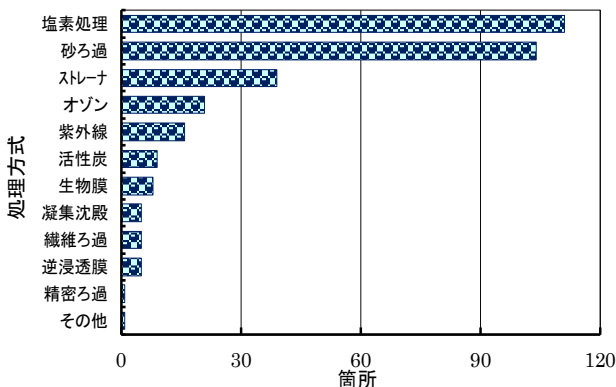


図-1 各再生処理法の導入箇所数  
(下水道統計のデータを基に作成)

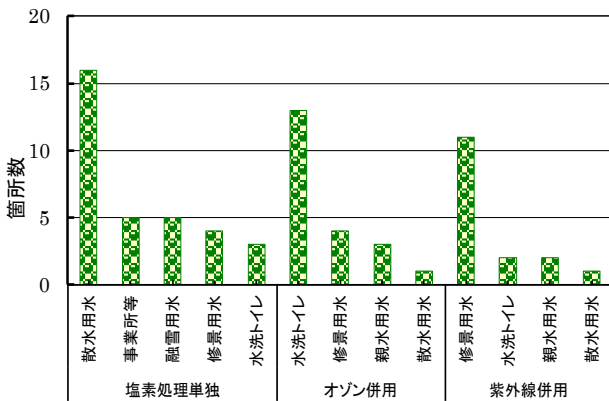


図-2 各消毒法における再生水の利用用途  
(下水道統計のデータを基に作成)

### 2.2 下水再生処理施設等における AOC の実態

下水再生水利用における水質基準項目としての残留塩素濃度は遊離 0.1~結合 0.4mgCl/L 以上であるが<sup>3)</sup>、水質性状などにより塩素が消費されることで注入濃度が高まる課題がある。消費要因の 1 つには施設配管内などの生物膜の生成が推定され、その生成要因としては再生水中の AOC の存在が考えられる。

本項では、再生処理水質と生物膜生成要因の解明として、生物膜の生成要因である AOC の実態把握を目的として、再生処理プロセスごとに、その消長調査を行った。

調査は A 下水処理場内の B 再生処理施設の活性汚泥二次処理水、生物膜処理水 (HRT 約 6 時間)、オゾン処理水 (注入濃度 6mg/L、HRT 約 3 時間)、オゾン処理後の塩素処理水 (再生水: 次亜塩素酸ナトリウム注入濃度 10mg/L、ライン注入) と、C 下水処理場の流入下水、二次処理水、オゾン処理水 (注入濃度 1~6mg/L、HRT20 分間)、生物学的高度処理水 (A<sup>2</sup>/O 法) および膜分離活性汚泥処理水を対象とした。再生水の利用用途は場外施設の水洗トイレや修景用水である。

AOC の測定法は、下水試験方法に準拠した<sup>4)</sup>。試験用の菌株は *Pseudomonas fluorescens* (現名: *Pseudomonas brenneri* (P17: ATCC49642)) 株、*Aquaspirillum* sp. (現名: *Herminiimonas* sp. (NOX: ATCC49643)) 株を利用し、各々の試験用菌液を調整した。酢酸ナトリウムを添加した塩類溶液に各菌液を接種、培養しコロニー数と酢酸ナトリウムに由来する有機炭素の濃度との関係性を求め、収率係数を算出した。収率係数は P17 株が  $4.05 \times 10^6 \sim 4.26 \times 10^6$  CFU/酢酸-C $\mu$ g、NOX 株が  $9.95 \times 10^6 \sim 1.08 \times 10^7$  CFU/酢酸-C $\mu$ g であった。その他の水質分析項目は水温、pH、NH<sub>4</sub>-N、PO<sub>4</sub>-P、残留塩素などを測定した。NH<sub>4</sub>-N、PO<sub>4</sub>-P の測定は自動比色分析装置 (ビーエルテック社製 QuAAtro2-HR) により測定した。

### 2.3 水質性状が消毒効果等に及ぼす影響の解明

#### 2.3.1 ニトロソアミン類の実態評価

N-ニトロソアミン類は消毒副生成物として、その一部は発がん性が指摘されているが再生水での調査例は少ない。主に衛生学的安全性の向上を目的とした再生処理法は塩素、オゾン、紫外線、膜処理であるが、その内、消毒副生成物の生成リスクが生じる可能性が高いものは塩素、オゾン処理である。ヒトとの接触が高いと想定される水洗トイレ用水や親水

利用のケースでは、その再生処理法としてオゾン処理と塩素消毒の併用処理が多い状況であった。本項では、水質性状が消毒効果等に及ぼす影響の解明として、塩素消毒とオゾン処理について、その処理レベルに応じた水質性状の変動がN-ニトロソアミン類の生成に及ぼす影響を評価した。再生水原水として二次処理水、生物学的高度処理水(A<sup>2</sup>/O法、修正バーデンフォ法)、膜分離活性汚泥法処理水(MBR処理水)を対象として、塩素消毒、オゾン処理後にN-ニトロソアミン類の生成を評価した。オゾン処理では注入濃度を0~6mg/L、接触時間20分間(気液対向方式)とした。また、オゾン処理後の担体処理(ポリプロピレン製中空円筒担体4×3×5mm/個、担体容量81L、接触時間約2時間)による易分解有機物の低減等によるN-ニトロソアミン類の生成抑制についても評価を行った。

塩素処理条件は次亜塩素酸ナトリウムによる塩素添加濃度を2、10mgCl/L、接触時間を20分間とした。また、一部の消毒後水についてはチオ硫酸ナトリウムによる中和処理を行いニトロソアミン類の生成濃度に及ぼす影響を把握した。評価対象としたN-ニトロソアミン類は、N-ニトロソジメチルアミン(NDMA)、N-ニトロソメチルエチルアミン(NMEA)、N-ニトロソジエチルアミン(NDEA)、N-ニトロソジ-n-プロピルアミン(NDPA)、N-ニトロソピロリジン(NPYR)、N-ニトロソモルホリン(NMOR)、N-ニトロソピペリジン(NPIP)、N-ニトロソジ-N-ブチルアミン(NDBA)の8物質である。

測定法は上水試験方法<sup>5)</sup>を基としたが、Yoonら<sup>6)</sup>、中田ら<sup>7)</sup>測定法を参照にしてN-ニトロソアミン類の抽出量の増加を目的に固相抽出溶媒をメタノールからジクロロメタンに変更した。測定法の概略は以下のとおりである。

試料300mLをGF/Bろ紙によりろ過を行い、ろ液に内部標準物質メタノール混合溶液を添加した。固相カートリッジ利用し加圧型固相抽出装置により固相抽出を行い、ジクロロメタン溶出液を窒素気流下で乾固直前まで濃縮し、メタノール、ミリQ水溶液(2:8)1mLで定容した後、LC/MS/MSによる定性・定量を行った。

### 2. 3. 2 再生処理によるNoV、大腸菌ファージの除去不活化効果

再生水を水洗、散水、親水利用する際には衛生的安全性を担保するために、大腸菌濃度や残留塩素

濃度が設定されているが<sup>3)</sup>、大腸菌に比較して塩素消毒耐性があるウイルスの存在が危惧される。より衛生的安全性を高めるためには、ウイルスも含めた評価が必要であると考えられる。本項では、衛生的指標である大腸菌よりも塩素消毒耐性があり、集団感染発生要因となるNoVを指標として、生物学的高度処理水とMBR処理水を用い、オゾン、塩素消毒による低減効果を把握した。また、消毒耐性を有する大腸菌ファージを含めて評価を行った。併せて、再生処理として生物膜処理、オゾン、塩素処理を実施している上記2.2に示したB再生処理施設での評価も行った。

NoVの測定は、安定した定量値を得るため試料の濃縮はポリエチレングリコール(PEG)沈殿法とし、PEG沈殿法により回収した沈渣をRNase-free水(遺伝子分解酵素を除去した水)に再浮遊させてウイルス濃縮液とした。濃縮液中のウイルスは、リアルタイムRT-PCR法により定量を行った。ウイルス遺伝子の抽出は、ウイルス濃縮液からQIAamp Viral RNA Mini Kit(QIAGEN社)の抽出カラムを用いたグアニジン法とした。抽出したRNAに微量に含まれているDNAを除去するためDNaseI処理し、RNeasy MinElute Clean up Kit(QIAGEN社)でウイルスRNAを精製した。上記で抽出したウイルスRNA試料0.5μgをランダムプライマー、Omniscript RT Kit(QIAGEN社)を用い全量20μLの系で逆転写させcDNAを作製し5μLをリアルタイムPCRに供した。NVの検出に用いたプライマー、プローブおよび反応条件は、「ノロウイルスの検出法について」<sup>8)</sup>に準じた。リアルタイムPCR反応のための試薬はQuantiTect Probe PCR Kit(QIAGEN社)を用い、リアルタイムPCR装置はQuantStudio™ 12K Flex Real-Time PCR System(Thermo Fisher製)を使用した。逆転写反応に使用する抽出RNA量はSpectrophotometer(NanoDrop社製)により定量した。なお、ウイルス遺伝子抽出カラムへのウイルス濃縮液の通水量は、検出濃度にバラツキが生じないように抽出カラム1本あたり0.05mg-SSとなるように統一した<sup>9)</sup>。NoVと併せて評価した大腸菌ファージは、F特異RNAファージGI~GIV(FRNAPH GI~GIV遺伝子群)を対象とした。定量的タイピング手法<sup>10)</sup>による感染力の有無の判断が可能なICC-PCR法(培養法と分子生物学的手法のPCR法を組み合わせた手法)と、Typhimurium WG49を宿主菌としたブラック形成法<sup>10)</sup>による感染力を有している総FRNAPH

濃度 (Plaque 法) により評価を行った。

### 3. 研究結果

#### 3.1 下水再生処理施設等における AOC の実態

各種下水試料の AOC の定量結果について表-1 に示す。流入下水では AOC-P17 と AOC-NOX の合計値の総 AOC が 200~300 $\mu\text{g/L}$  に対し、二次処理水では数  $\mu\text{g}$ ~最大 200 $\mu\text{g/L}$ 、窒素・リンの高度処理を目的とした生物学的高度処理水では数  $\mu\text{g/L}$ ~60 $\mu\text{g/L}$  程度、MBR 処理水は数  $\mu\text{g/L}$ ~30 $\mu\text{g/L}$  となっており、各試料において定量値に変動があるものの、その最大値は処理水質が良好となることで低下傾向を示した。また、オゾン処理水でも総 AOC の定量値に変動が生じており、オゾン処理後において濃度上昇が見られたが、原水となる二次処理水や生物膜処理水の総 AOC 濃度の影響を受けているものと推定された。総 AOC の構成は P17 株によるものが 27~100% (平均値 76%、中央値 79%) を占めていた。水質性状として総 AOC と  $\text{NH}_4\text{-N}$  との関係について図-3 に示す。下水試料中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度が概ね 5 $\text{mg/L}$  を超えることで総 AOC が上昇傾向を示しており、AOC の制御には  $\text{NH}_4\text{-N}$  の低減化が必要と考えられた。バクテリアの増殖防止には総 AOC 濃度を 10 $\mu\text{g/L}$  以下にする必要があるとの報告<sup>11)</sup>があり、生物学的高度処理水や MBR 処理水では値を満足するものもあったが、流入下水を含め二次処理水や生物膜処理水などの多

表-1 各種下水試料の AOC の定量結果

処理施設	試料	AOC-P17 ( $\mu\text{g/L}$ )	AOC-NOX ( $\mu\text{g/L}$ )	総AOC ( $\mu\text{g/L}$ )
	下水再生処理施設	二次処理水	1.0~197	0.3~42.2
生物膜処理水		0.2~86.3	0.3~17.6	0.6~104
オゾン処理水		5.4~221	0.4~6.5	5.4~227
下水処理場等	流入下水	103~233	32.3~92.2	195~309
	二次処理水	1.0~57.5	0.4~17.6	1.5~75.1
	生物学的高度処理水	0.02~53.6	0~5.7	0.02~59.3
	凝集剤添加活性汚泥法	7.0~30.7	1.9~2.5	9.4~32.6
	オゾン処理水	5.5~62.3	0.9~16.7	6.4~78.9
	MBR処理水	0.4~26.3	0.4~2.3	0.9~28.6

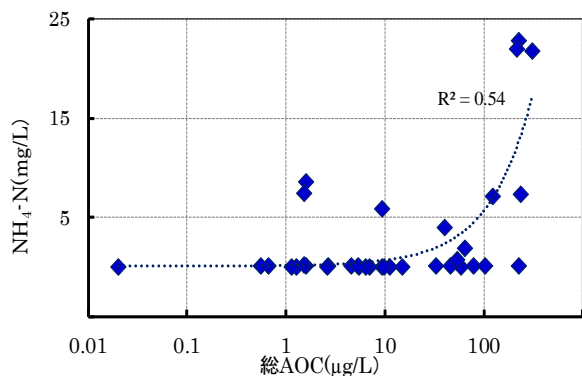


図-3 総AOCと $\text{NH}_4\text{-N}$ の関係

くの試料は超過した値であった。このため、一部の試料を用いて実験的にろ過処理(公称孔径:0.45 $\mu\text{m}$ 、材質:ポリエーテルサルフォン)や、吸着材等を利用した回分実験では、多孔質炭素材料(吸着材)、活性炭による総 AOC の低減効果を評価した。回分実験は、試料水 1L に対し吸着材、活性炭を 0.1g あるいは 0.5g 添加し 10~120 分間接触させた。評価結果を図-4、5 に示す。図-4 より、ろ過処理により総 AOC 濃度は平均で約 80% 低下しており、ろ過による低減効果の可能性が見込まれた。ろ過処理による  $\text{NH}_4\text{-N}$  の減少傾向が見られないことや、タンパク質低吸着フィルターであることから、フィルターへの AOC の吸着の可能性は低いと推定される。

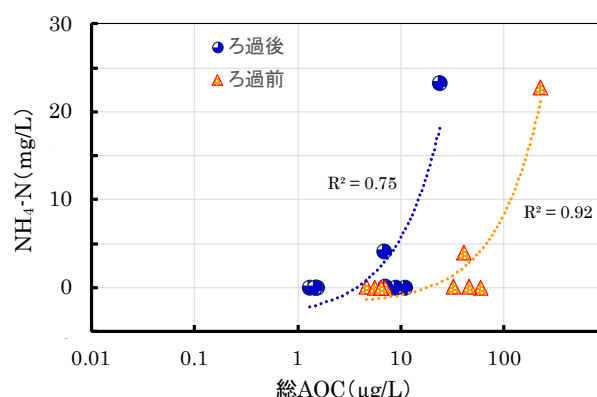


図-4 総AOC濃度とろ過処理の関係

次いで、吸着材等を利用した回分実験の AOC 低減効果の評価結果を図-5 に示す。原水(オゾン処理水)中の AOC は約 80 $\mu\text{g/L}$  であったが、吸着材、活性炭の添加量を 0.1g、0.5g とし、接触時間を 60 分以上とすることで概ね 10 $\mu\text{g/L}$  以下となった。一方、 $\text{PO}_4\text{-P}$  との関係について図-6 に示す。 $\text{NH}_4\text{-N}$  と比較してのバラツキが見られ、相関関係は見られなかった。

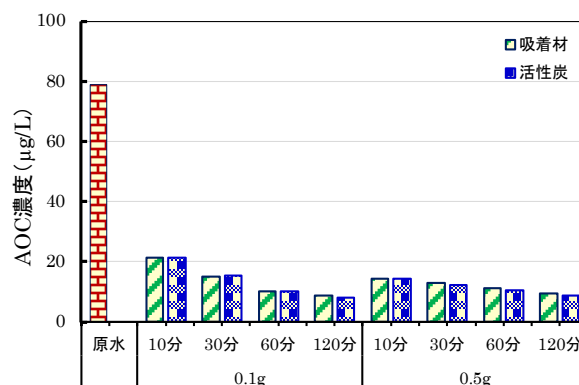


図-5 吸着材等によるAOCの低減効果

以上の調査結果から、処理水中の  $\text{NH}_4\text{-N}$  が 5 $\text{mg/L}$  を超えることで AOC が上昇傾向を示しており、AOC の制御には  $\text{NH}_4\text{-N}$  の低減化が必要と考えられた。一

部の試料において、生物学的高度処理水や MBR 処理水は総 AOC 濃度が 10 $\mu\text{g/L}$  程度以下であったが、それ以外の下水試料において AOC の抑制には、ろ過処理や吸着材等利用による吸着処理を行う必要があると考えられた。

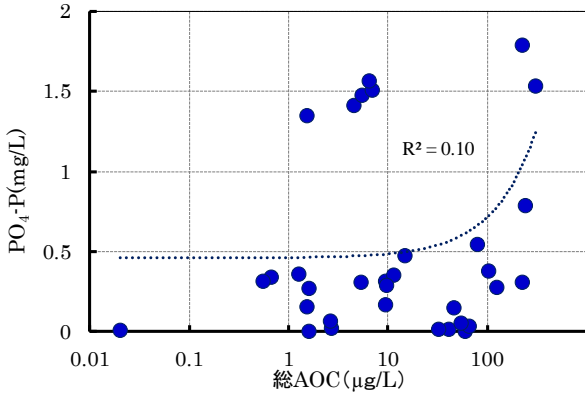


図-6 総AOCとPO<sub>4</sub>-Pの関係

### 3. 2 水質性状が消毒効果等に及ぼす影響の解明

#### 3. 2. 1 ニトロソアミン類の実態評価

塩素処理の有無やオゾン処理後の易分解有機物の低減等による N-ニトロソアミン類の定量評価結果を図-7 に示す。評価試料は二次処理水を対象としたが、ケース 1、2 にて採水日、塩素添加濃度および残留塩素の中和処理の有無など実験条件が異なる。原水とした二次処理水の N-ニトロソアミン類の濃度は、物質の合計で約 240~270ng/L であった。その内の約 60% を NPYR が、次いで NPIP が約 20% を占めていた。オゾン処理のみの条件では、8 物質合計の生成濃度は約 700~800 ng/L であり、NPYR と NPIP で約 80% を占めていた。オゾン処理後水に次亜塩素酸ナトリウムの添加濃度を 10mgCl/L とした条件にて、最も生成濃度が高く約 840~1,100ng/L となった。その内訳として NPYR と NPIP の 2 生成物で約 80%

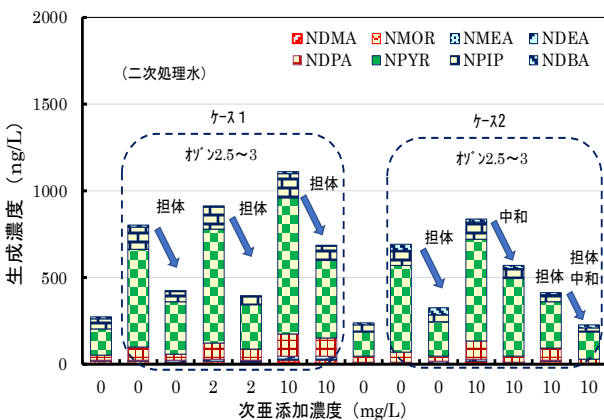


図-7 担体処理等によるニトロアミン類の低減効果

を占めていた。一方、N-ニトロソアミン類の生成量の抑制策として、オゾン処理後において易分解有機物を担体処理し塩素処理を行ったケースでは、生成濃度が約 40% 低減、残留塩素の中和では約 30% の低減効果が見込まれ、低減効果が高い生成物は NPYR と NPIP であった。

8 生成物の内、発がん性が懸念<sup>12)</sup> されている NDMA や NMOR について改めて整理した結果を図-8 に示す。二次処理水の NDMA 濃度は 1.5~1.7 ng/L であったが、オゾン処理後水に次亜塩素酸ナトリウムを 10mgCl/L とした添加条件では、NDMA 濃度は 10.9~13.4ng/L に上昇した。NDMA に比較して NMOR では、オゾン・塩素処理による生成濃度の上昇がなく、その濃度は 7.0~18.7ng/L であった。生成量の抑制策として評価した担体処理と残留塩素の中和処理では、概ね 20~30% (一部の試料は 70%だが定量下限値以下の値で算出) の低減効果が見込まれた。

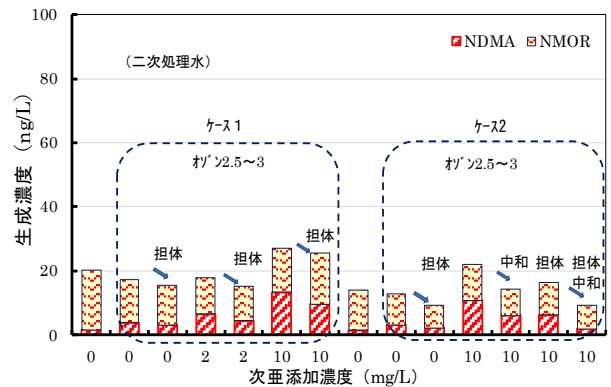


図-8 担体処理等によるNDMAとNMORの低減効果

次いで、採水日異なる生物学的高度処理水 (A<sup>2</sup>/O 法) を対象とした評価結果を図-9、10 に示す。二次処理水についてはケース 1 と 3、ケース 2 と 4 で同一試料である。図-9 において、通常の活性汚泥法の二次処理水と生物学的高度処理法の処理水では、次亜塩素酸ナトリウム添加前の試料で N-ニトロソアミン類の濃度に若干の違いが見られ、二次処理水では、8 物質の合計が 240~270ng/L であるのに対し生物学的高度処理水ではやや高く 370~420 ng/L であった。しかし、次亜塩素酸ナトリウムを添加したケースではともに生成濃度は 8 物質の合計で約 600ng/L で大差がなかった。ケース 5 の NH<sub>4</sub>-N を残存 (センサーによる読取値 17mg/L) させた硝化抑制の二次処理水では、次亜塩素酸ナトリウムの添加により N-ニトロソアミン類の生成濃度が増大しており、処理水中に残存する NH<sub>4</sub>-N が N-ニトロソアミン

類の生成能に影響を及ぼすことが考えられた。生成の抑制策としての残留塩素の中和では、約50~60%の低減効果が見込まれ、低減効果が大きい生成物はNPYRであった。ケース3、4では次亜塩素酸ナトリウムの添加のみによるN-ニトロソアミン類の生成状況を示したが、10mgCl/Lの添加条件の生成量は添加前と比較して1.4~2.6倍に上昇、ケース1、2におけるオゾン処理を追加した条件では3.4~4.1倍量となった。

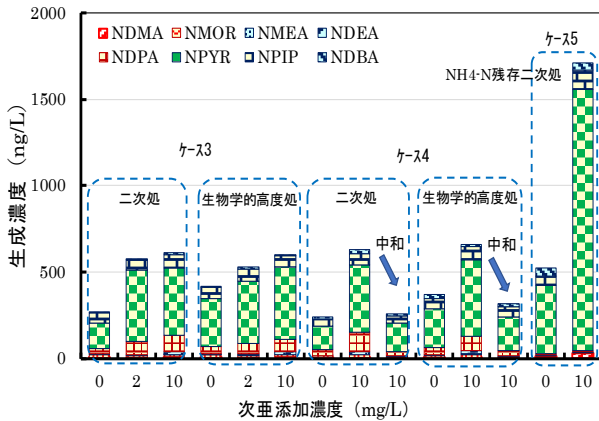


図-9 残留塩素中和によるニトロソアミン類の低減効果

ケース3、4においてNDMAとNMORについて改めて整理した結果を図-10に示す。NDMAとNMORともに二次処理水と生物学的高度処理水では次亜塩素酸ナトリウム添加による生成量に大差はなかった。10mgCl/Lの添加条件にてややNDMAの生成濃度が上昇したが10ng/L以下であった。また、ケース3、4における10mgCl/Lの添加条件にオゾン処理を追加したケース1、2では、NDMAの生成濃度が約2倍となったが、最大濃度は13.4ng/Lであった。NMORに関しては、オゾン処理の追加に伴う顕著な濃度上昇は見られなかった。生成の抑制策としての残留塩素の中和では、NDMAとNMORともに低減効果が認められた。ケース5でのNH<sub>4</sub>-Nが残存する二次処

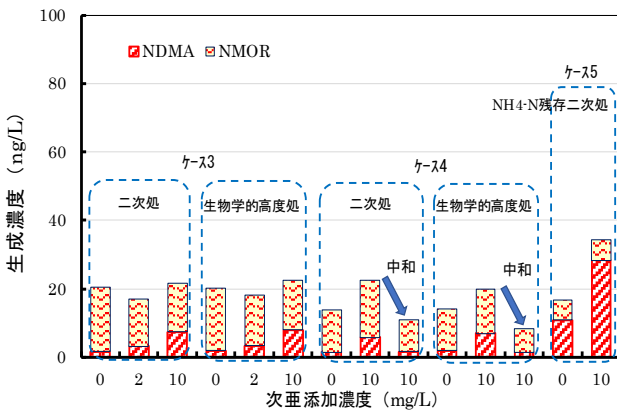


図-10 残留塩素中和によるNDMAとNMORの低減効果

理水ではNMORの顕著な生成量の増大は見られなかったが、NDMAは生成量が28.3ng/Lに上昇した。

上記のN-ニトロソアミン類の生成評価では、オゾンの注入率を2.5~3mg/Lとした一定の条件であったが、以下の評価においては、注入率を0~6mg/Lに変動させ、対象水は生物学的高度処理水（修正バーデンフォ法）に加え膜分離活性汚泥法（MBR）の処理水とした。生物学的高度水を対象とした評価結果を図-11、12に示す。オゾン注入率を6mg/Lとした条件にて8物質合計の生成濃度が最も高くなったが、1~2mg/L程度では生成量がやや低下していた。NMORの生成はほとんど認められなかったが、オゾン注入率が2~6mg/Lの範囲内でNDMAの生成が顕著となり、その濃度は約34~59ng/Lであった（図-12）。ケース1~4における最大生成量はNDMAとNMORを合せ20ng/L程度であることから、比較的に高濃度であると考えられた。オゾン注入率を2mg/L以下に低下させた場合、次亜塩素酸ナトリウムを高濃度に添加してもNDMAとNMORの顕著な生成は認められなかった。前述の生物学的高度処理

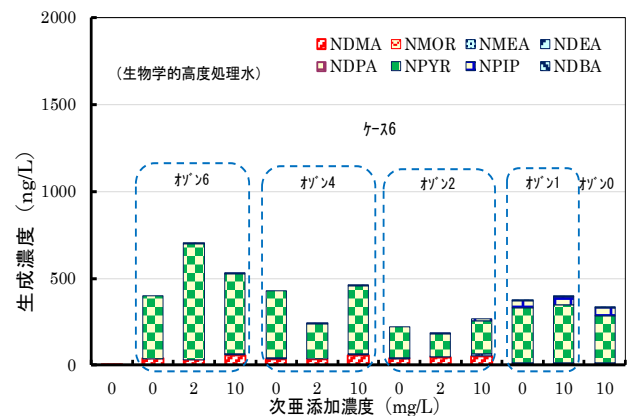


図-11 生物学的高度処理水の塩素とオゾン処理によるニトロソアミン類の生成濃度

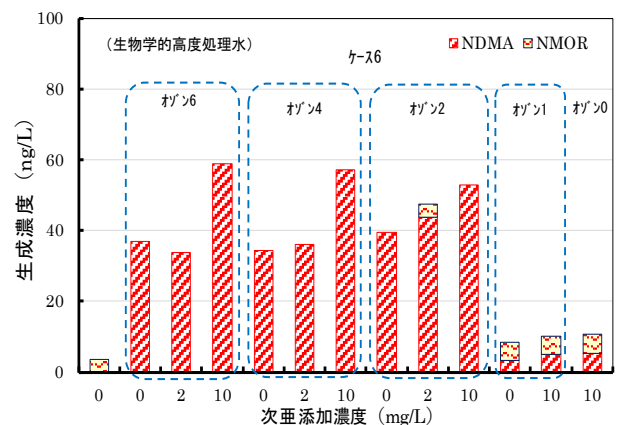


図-12 生物学的高度処理水の塩素とオゾン処理によるNDMAとNMORの生成濃度

水は A<sup>2</sup>/O 法であるのに対し、本評価では修正バーデンフォ法の処理水を利用したが、窒素・リンの高度処理を両手法とも主目的としていることから、処理水質に大差がないことが想定される。採水日等が異なることから水質変動に起因するものなのか否かについて、今後、データの蓄積が必要と考えられた。

MBR 処理水の評価結果について図-13、14 に示す。オゾン注入率に応じた 8 物質の生成濃度の上昇傾向が見られず、8 物質の生成濃度の合計値も他のケースと比較して全体的に低い状況であった。しかし、オゾン注入率が 2~6mg/L の範囲内にて、次亜塩素酸ナトリウムの添加により NDMA の生成がより顕著となり、その濃度は約 24~55 ng/L であった (図-14)。先の生物学的高度処理水と同様に、NMOR の顕著な生成は認められず、また、オゾン注入率が 2mg/L 以下であれば NDMA の顕著な生成が認められなかったが、NMOR に関しては生成濃度がやや上昇したものの 10 ng/L 以下であった。

米国環境保護庁では生涯発がんリスクを 10<sup>-5</sup> に相当する水道水中の NDMA 濃度として 7ng/L を示している<sup>13)</sup>。また WHO の飲料水水質ガイドライン値<sup>14)</sup>

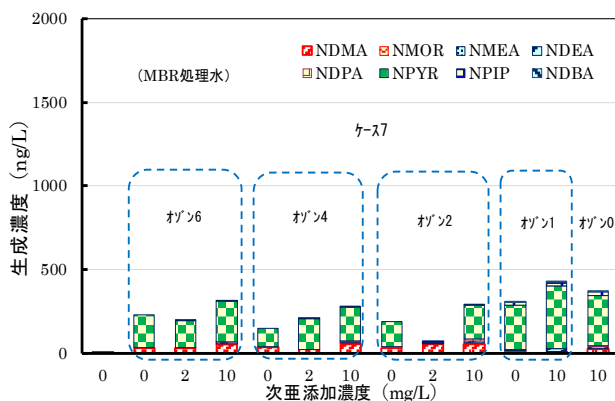


図-13 MBR 処理水の塩素とオゾン処理によるニトロアミン類の生成濃度

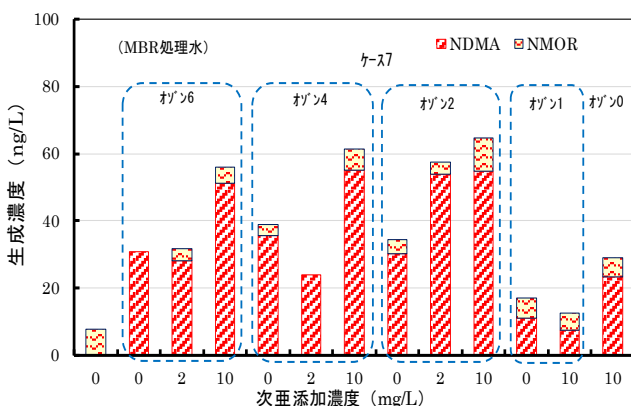


図-14 MBR 処理水の塩素とオゾン処理による NDMA と NMOR の生成濃度

や厚生労働省の水道水質基準の要検討項目の目標値<sup>15)</sup>として 100ng/L が定められている。本評価では、各再生原水に対してオゾン注入率を 2mg/L 以上ならびに次亜塩素酸ナトリウムによる塩素処理により NDMA 濃度が 7ng/L を超過したが、オゾン処理後における易分解有機物の担体処理や残留塩素の中和処理を行うことで NDMA の低減化が図られる可能性が示された。

### 3. 2. 2 再生処理による NoV、FRNAPH の除去不活化効果

オゾン、塩素消毒による NoV、総 FRNAPH 濃度の低減効果を図-15 に示す。なお、MBR 処理水を用いたケースでは、消毒原水を含めそのオゾン、塩素消毒後の試料からは NoV、総 FRNAPH とも不検出 (検出限界値以下) であった。NoV の低減効果はオゾン注入率が 6mg/L 時に 1log 弱、その後の塩素処理により 1.2log となった。NoV は遺伝子の定量結果に基づくため実際の不活化効果はより高いことが推定される。総 FRNAPH については、オゾンの注入率を高めることで低減効果が向上しており、注入率が 6mg/L の低減効果は 1.5log となった。オゾン処理の後に 2mgCl/L の添加条件にて塩素処理を行うことでオゾンの注入率の多少に関わらず全ての試料で不検出となった。この時の実測値を 1 プラーク (検出限界値) と仮定して低減効果を算出すると 2.2log 以上となり不活化が高いことが推定された。図には示していないが 10mgCl/L とした添加条件でも同様な結果が得られている。

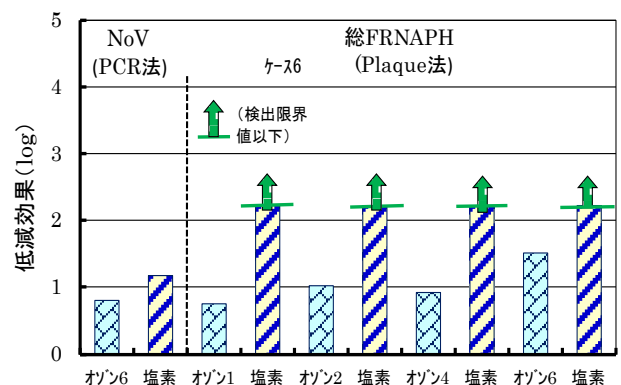


図-15 オゾン・塩素消毒による NoV と総 FRNAPH の低減効果 (塩素添加濃度 2mgCl/L)

採水時における残留塩素濃度は 2mgCl/L の添加条件にて遊離塩素が 0.5~0.7mg/L、全塩素が 1.0~1.2mg/L、10mgCl/L の添加条件では遊離塩素が 6.7~7.1mg/L、全塩素が 8.1~8.5mg/L で推移していた。

次いで、B 再生処理施設における NoV と FRNAPH の低減効果について図-16 に示す。NoV についてのみスポット採水による各 3 試料の平均値である。また、ICC-PCR 法による二次処理水中の FRNAPH は、G II が最も高濃度であったことから、その結果のみをグラフ中に記した。

活性汚泥二次処理水を原水とした生物膜処理 (HRT 約 6 時間) による NoV と FRNAPH の低減効果は低く PCR 法あるいは Plaque 法での評価で最大で 0.3log 程度であった。生物膜処理後のオゾン処理 (注入濃度 6mg/L、HRT 約 3 時間) では NoV の低減効果は 1.6log 程度に対し、ICC-PCR 法や Plaque 法では不検出であった。この時の各実測値を 1copy あるいは 1 プラーク (検出限界値) と仮定して低減効果を算出すると ICC-PCR 法では 3.9log 以上、Plaque 法は 2.9log 以上に向上した。さらに、オゾン処理後の塩素処理水 (再生水: 次亜塩素酸ナトリウム注入濃度 10mg/L、ライン注入) では全ての試料において NoV、FRNAPH とともに不検出であり、上記と同様に検出限界値を仮定して低減効果を算出すると NoV は 2.3log 以上、FRNAPH GII (ICC-PCR 法) は 3.9log 以上、総 FRNAPH (Plaque 法) は 2.9log 以上となった。NoV と FRNAPH 等の低減効果に差が見られたが、NoV は感染力の有無を反映しない遺伝子定量法であり、FRNAPH は感染力を反映する培養法による評価であるため、実際の低減効果 (不活化効果を含む) は FRNAPH の値に近似しているものと推定される。これらの結果から、ウイルスの不活化効果は概ね 4log 以上であることが推定された。

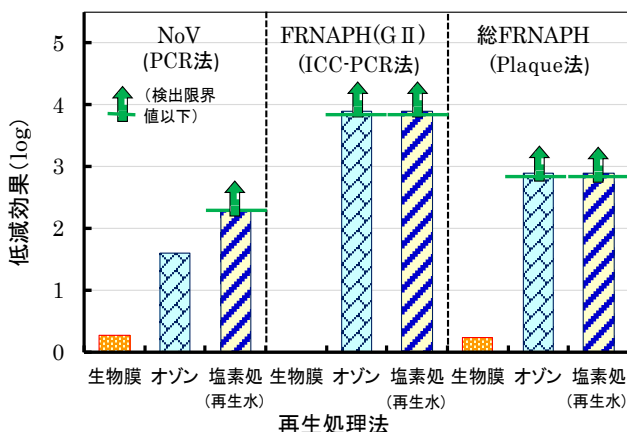


図-16 再生処理プロセスごとのNoVと総FRNAPHの低減効果

なお、採水時における再生水の残留塩素濃度は、遊離塩素が 4.9~6.5mg/L、全塩素が 6.9~8.7 mg/L で推移しており、添加条件を 10mgCl/L としたケース 6

での残留塩素濃度とほぼ同じであった。

#### 4. 消毒効果の観点での再生処理技術の評価

再生水の利用用途は、水洗・散水・修景・親水利用に大別されるが、特にヒトとの接触の可能性が高い用途は親水・水洗利用である。主に衛生学的安全性の向上を目的とした再生処理法は塩素、オゾン、紫外線、膜処理であるが、その内、消毒副生成物の生成リスクが生じる可能性が高いものは塩素、オゾン処理である。塩素処理の導入箇所数は 111 箇所であるが、再生処理法として塩素単独処理のみの箇所数は 33 箇所であることから、塩素と他方式の組合せ数は 78 箇所であり、その内の 17 箇所がオゾン処理との併用処理、オゾン単独処理では 4 箇所であり、約 280 箇所の場外再利用施設の内、約半数が塩素、オゾン処理を導入している状況であった。ヒトとの接触が特に高いと想定される水洗・親水利用のケースでは、その再生処理技術としてオゾン・塩素消毒の併用処理の導入事例が多い状況であることから、本研究では、衛生学的安全性の向上の観点からウイルスを指標としたオゾン・塩素消毒による除去、不活化効果を評価した。その結果、室内実験や実再生水処理施設での調査結果から、NoV や大腸菌ファージの高い除去・不活化効果が得られており、消毒効果の観点から衛生学的安全性は担保されているものと考えられた。しかし、塩素消毒とオゾン処理について、その処理レベルに応じた水質性状の変動は N-ニトロソアミン類の生成に影響を及ぼすことが明らかとなり、消毒による衛生学的安全性の担保に加え、消毒副生成物への対応を要する可能性が生じる結果となった。調査対象とした B 再生処理施設ではオゾン注入率が 6mg/L、塩素注入率が 10mgCl/L としており、これらの注入率とした室内実験の結果では、N-ニトロソアミン類の生成が顕著となった。生成の抑制策としては、オゾン処理後における易分解有機物の低減、残留塩素の中和、再生原水の高度化として MBR 処理水の利用等が考慮された。易分解有機物の低減では、現有施設にて生物膜処理プロセスを有する場合、生物膜処理・オゾン処理・塩素消毒としたプロセスを、オゾン処理の後段に生物膜処理を配置することも考えられる。また、限られたデータではあるが、オゾン・塩素の併用処理では、オゾン注入率を 2mg/L 以下、塩素注入率を 2mgCl/L 程度としても NoV、FRNAPH の除去・不活化効果が得られる可能性があり、消毒副生成物の抑制策として注入率の低減化も



考慮できる。この場合、NoV、FRNAPH の除去・不活化効果の割合を評価するにあたり、検出限界値を高め、低減効率の精度向上を図る必要がある。消毒剤の注入率の低減は、消毒副生成物の生成抑制に加え、維持管理費の節減に繋がる利点を有する。

## 5. まとめ

本研究は、再生処理水質と生物膜生成要因の解明として、生物膜の生成要因である AOC の実態把握、水質性状が消毒効果等に及ぼす影響の解明として、塩素消毒とオゾン処理について、その処理レベルに応じた水質性状の変動が N-ニトロソアミン類の生成に及ぼす影響を評価した。また、これらの成果や再生処理による NoV、FRNAPH の除去不活化効果から、消毒効果の観点での再生処理技術の評価を行った。令和元年度が最終年度にあたるため、過年度の結果を含め以下に整理を行った。

- 1) 生物学的高度処理法や膜分離活性汚泥法などを経ることで AOC の低減化が図られていた。
- 2) 再生原水中の NH<sub>4</sub>-N が概ね 5mg/L を超えることで AOC が上昇傾向を示しており、AOC の制御には NH<sub>4</sub>-N の低減化が必要と考えられた。
- 3) オゾン処理・塩素消毒の併用処理により N-ニトロソアミン類の生成濃度が高まった。
- 4) オゾン処理および塩素処理によって生成濃度が最も高い物質は NPYR であり、次いで NPIP であった。
- 5) オゾン処理後に易分解有機物を担体処理、また残留塩素を中和することで、N-ニトロソアミン類の生成濃度の低減化が図られる可能性が示された。
- 6) オゾン・塩素消毒を行った再生水中などからは NoV、FRNAPH とも不検出であり、衛生的安全性の向上が図られているものと考えられた。

## 謝辞

本研究・調査を実施するにあたり、調査対象とした A 下水処理場、C 下水処理場の下水道管理者には特段のご配慮・ご協力を頂いた。ここに記して謝意を表します。

## 参考文献

- 1) (公社) 日本下水道協会、日本の下水道、平成 24 年度下水道白書、2012
- 2) 平成 26 年度版下水道統計、日本下水道協会、2016
- 3) 下水処理水の再利用水質基準等 マニュアル、国土交通省

都市・地域整備局下水道部、国土交通省国土技術政策総合研究所、2005

- 4) (公社) 日本下水道協会、下水試験方法(下巻)、387-389、2012
- 5) 日本水道協会、上水試験方法(2011年版)IV.有機物編、212-214、2011
- 6) Suchul Yoon, Norihide Nakada, Hiroaki Tanaka, A new method for quantifying N-nitrosamines in wastewater samples by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, *Talanta* 97, 256-261, 2012
- 7) 中田典秀、板井周平、楊永奎、鈴木裕識、田中修平、工業用化学物質の酸化処理過程における副生成物生成能試験法の提案、土木学会論文集 G (環境)、72 (7) III\_95-III\_116、2016
- 8) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課、ノロウイルスの検出法について、2007
- 9) 諏訪守、岡本誠一郎、桜井健介、ノロウイルスの除去率に及ぼす下水処理法の影響因子、下水道協会誌論文集、47(571),pp.103~111、2010
- 10) Hata, A., Hanamoto, S., Shirasaka, Y., Yamashita, N., Tanaka, H., Quantitative distribution of infectious F-specific RNA phage genotypes in surface waters. *Applied and Environmental Microbiology*. 82, 4244-4252, 2016
- 11) Dirk van der Kooij, Assimilable Organic Carbon as an Indicator of Bacterial Regrowth, *JOURNAL of AWWA* pp.57-65, 1992
- 12) IARC: Some N-Nitroso Compounds IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 17.Lyon France : International Agency for Research on Cancer.365,1978.
- 13) US EPA: N-Nitrosodimethylamine (CASRN 62-75-9) Integrated Risk Information system(IRIS),1993.
- 14) WHO: Concise International Chemical Assessment Document, 38, World Health Organization, Geneva, N-Nitrosodimethylamine, 2002.
- 15) 厚生労働省健康局水道課  
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html>.