

B-32 地下浸透処理による下水処理水中 残留医薬品類の除去能評価

○米谷 貴志^{1*}・高部 祐剛¹・Songkeart PHATTARAPATTAMAWONG²
越後 信哉¹・伊藤 禎彦¹

¹京都大学大学院 工学研究科 都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1棟)

²Dept.of Environ.Eng., King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand

* E-mail: yonetani@urban.env.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

人口増加や気候変動による水供給システムの不安定化が世界的に懸念されており、都市内水再生利用技術の実現が望まれる。またその方法は昨今のエネルギー情勢や先進国の高齢社会化を鑑み、必要十分な水量・水質を確保した上で、省エネルギー・低コストである必要がある。

これを可能にする方法のひとつに地下浸透処理があり、世界でも広く用いられ、あるいは導入試験が行われている。しかしわが国においては都市部に広大な用地を構えてこのような処理を行うことは困難であり、比較的短期の地下浸透処理を下水処理水や浄水処理などと効率的に組み合わせる形態が現実的である。

下水処理水に対する地下浸透処理に関して、海外での既往研究に比して国内での研究例、特に微量汚染物質を対象とした事例は極めて限られている。

著者らは既報¹⁾で、真砂土を用いた地下浸透処理における残留医薬品類 (PPCPs) の除去性を、回分式実験にて明らかにした。本研究では真砂土および砂を用いた土壌カラムにて連続式実験を行い、より実際の地下浸透処理に近い条件で残留医薬品類の除去性を把握することを目的とした。

2. 実験方法

(1) 対象物質

本研究で対象とした医薬品類は、既報¹⁾と同じ9種である。対象物質とその基本情報を表-1に示す。

(2) 土壌カラムによる実験

本実験では6本の土壌カラムを用意し、いずれも実A₂O (嫌気-無酸素-好気法) 処理水を注入した。カラムのうち2本は真砂土を入れた大型カラム (断面は一辺1.5 mの正方形、高さ3 mの直方体カラム)、1本は砂を入れ

た大型カラム (サイズは真砂土のカラムに同じ)、3本は砂を入れた小型カラム (断面は内径15 cmの円形、高さ150 cmの円筒カラム) である。

大型カラムは下水処理施設内に設置し、2011年10月 (砂カラム) または2012年4月 (真砂土カラム) より継続稼働している。小型カラムは室温20℃に管理した実験室内に設置し、2012年1月より継続稼働している。滞留時間は、大型カラムは30日間、小型カラムは7日間ないし3.5日間である。各カラムの諸条件を表-2に示す。

表-1 対象物質とその基本情報

物質名	組成式	用途
bezafibrate	C ₁₉ H ₂₀ ClNO ₄	高脂血症用剤
carbamazepine	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	抗てんかん剤/精神神経用剤
clarithromycin	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₃	マクロライド系抗生剤
clofibrac acid	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	コレステロール降下剤
crotamiton	C ₁₃ H ₁₇ NO	鎮痒剤
diclofenac	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	解熱鎮痛消炎剤
N,N-Diethyl-m-toluamide (DEET)	C ₁₂ H ₁₇ NO	昆虫忌避剤
sulpiride	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₄ S	消化性潰瘍用剤/精神神経用剤
triclosan	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	抗菌剤

表-2 土壌カラムの実験条件

カラム名称	土壌の種類	土壌の充填高さ(cm)	飽和層(cm)	不飽和層(cm)	水の滞留時間(日間)
砂3.5	砂	70	50	20	3.5
砂7飽	砂	120	120	0	7
砂7不飽	砂	120	100	20	7
砂30	砂	250	220	30	30
真砂30飽	真砂土	250	250	0	30
真砂30不飽	真砂土	250	220	30	30

(3) 測定方法

試料はガラス繊維ろ紙 (ADVANTEC GF-75 90 mm) でろ過し、固相抽出により濃縮した後、液体クロマトグラ

フータンデム質量分析計 (LC-MS/MS, Prominence 20A (島津製作所製)および4000 QTRAP (AB SCIEX製))を用いて測定した。固相抽出による濃縮およびLC-MS/MSによる測定に関する方法やパラメータは、既報¹⁾と同じである。ただし固相抽出における試料の通水量は全ての試水について200 mLとし、Milli-Q水による定容はA₂O処理水は2 mL、地下浸透処理水は1 mLとした。また、LC-MS/MSへの試料注入量は全て10 μLとした。

本測定法の定量下限について、地下浸透処理による除去率が高い物質についても除去率95%以上までは測定できる値を確保した。固相抽出による濃縮操作の回収率は添加回収実験によって算出した。

(4) 土壌カラムによる微生物分解生成物の探索

今回の継続測定のうち6回分のサンプルについて、既報¹⁾に示した微生物分解生成物 (Transformation Products: TP) の存在実態を定性的に分析した。分析にはLC-MS/MSのMRM (ESI+)を用い、bezafibrateのTPはm/z 224.1 → 121.1, DEETのTPsはm/z 208.2 → 135.2のイオンを観察した。

3. 実験結果と考察

(1) 土壌カラムによるPPCPsの除去

土壌カラムによるPPCPsの除去実験結果を図-1に示す。clarithromycin (図-1-c) とsulpiride (図-1-h) はいずれのカ

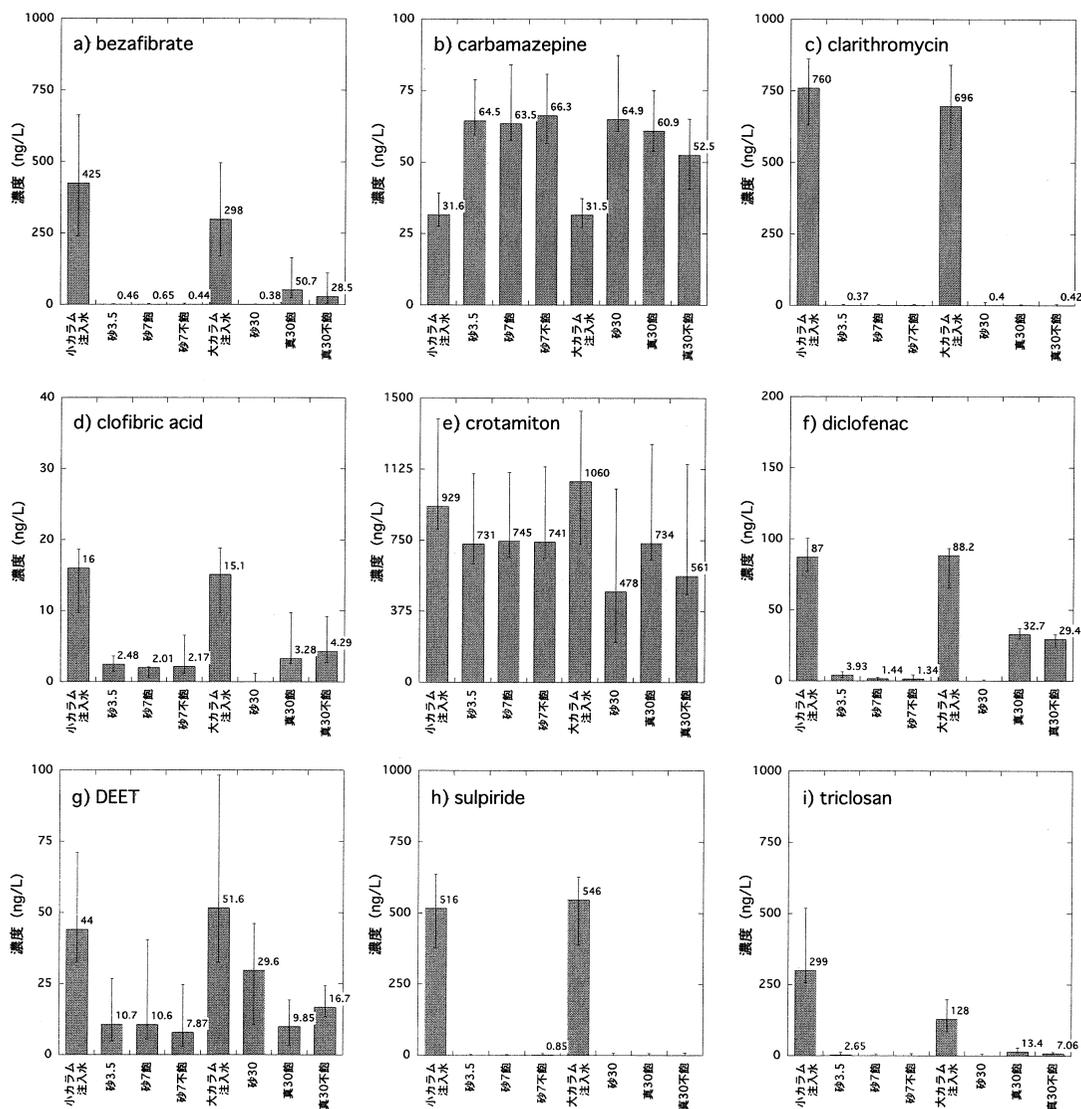


図-1 各PPCPsの除去実験結果 (棒グラフおよび値は全測定結果 (n=13 or 14) の中央値を、ヒゲは90パーセンタイルおよび10パーセンタイルの値を表す)

ラムでもほぼ100%除去されており、その他の物質に比べて除去性が突出していた。回分式実験¹⁾において、これらの物質は生分解性は特に高くはないものの、土壌によく吸着することが分かっている。従って一旦吸着を受けることにより水の滞留時間よりも長く土壌中に留まり、その間に生分解を受けて除去されるのではないかと考えられる。triclosan (図-1-i) も回分式実験では同様の結果を示しており、カラム実験でも類似の傾向は見られるものの、clarithromycinやsulpirideほど顕著な除去性ではなかった。

bezafibrate (図-1-a) と diclofenac (図-1-f) は、砂を用いたカラムの除去率の方が真砂土を用いたカラムの除去率よりも、日数によらず高くなった。ともにカルボキシ基を有する物質であるが、砂を用いたカラムの流出水のpHは真砂土のものよりも若干低い。そのため砂中ではカルボン酸がイオン化しにくく、吸着性が高くなる可能性も考えられる。clofbric acid (図-1-d) も同じくカルボン酸であるが、bezafibrateやdiclofenacほど除去性の差は見られない。しかし真砂30不飽と砂30とでは砂30の方が除去率が高く、同様の傾向はあると言える。

DEET (図-1-g) は地下浸透処理である程度除去されることは期待できる結果となったが、土壌や滞留時間の差による明確な傾向は分からなかった。

crotamiton (図-1-e) は下水処理水中の濃度が高めであり、さらに地下浸透処理での除去率も低い。すなわち、短期の地下浸透処理では除去が難しく、水再生利用を行った際には浄水場に比較的高濃度で到達する可能性が高い。このような物質は必要に応じて高度浄水処理などで除去する必要がある。

carbamazepine (図-1-b) は除去率が負になり、地下浸透処理後にA₂O処理水の約2倍に増加した。また、下水処理などでも除去率が負になる場合があるという知見がある²⁾。これは例えばcarbamazepineの抱合体が脱抱合するなど、土壌中での何らかの反応によりcarbamazepineが生成されていることによる可能性が高い。特に飲用を目的に含む水再生利用ではこのような物質の存在や挙動を把握しておく必要があり、注意を要する。carbamazepineのprovisional guideline valueは1 µg/L³⁾と低く、下水処理でも地下浸透処理でも除去されにくいことから、浄水プロセスにて除去する必要がある。なお、carbamazepineもcrotamitonもオゾン処理では分解する⁴⁵⁾ことが知られているため、例えば高度浄水処理との組み合わせによりリスク低減を実現できる。

(2) 微生物分解生成物の存在実態

bezafibrateのTPについて、まずA₂O処理水からも検出された。地下浸透処理水では、真砂土カラムの処理水ではA₂O処理水の1/5程度のピーク高さで検出され、砂カラム

の処理水では検出されなかった。この結果より、このTPは地下浸透処理で生成されたとしても、同時に分解も受けると言える。

DEETのTPsについて、A₂O処理水からも地下浸透処理水からも検出された。しかしいずれも低いピークであったこともあり、生成や増減の傾向などは分からなかった。

4. まとめ

以下に得られた知見をまとめる。

(1) 連続式実験により、比較的短期の地下浸透処理の下水処理水中残留医薬品類に対する除去能を評価した。1週間以内の地下浸透処理でも除去可能な物質が多く、本処理法の有効性が確認できたとともに、広大な用地がなくても実施可能であることも見込み、国内での導入実現への可能性が高まった。また、このことから地下浸透処理による有機物除去は、その多くが地下浸透処理の初期、すなわち土壌の上層で行われていると考えられる。

(2) 地下浸透処理で除去されにくい、あるいは増加する物質の存在を確認できた。特に下水を用いた水再生利用システムにおいては上下水処理との効果的な連携が不可欠であり、高度水処理などとの相補的な組み合わせを十分に検討する必要がある。

(3) 回分式実験で生成が確認された地下浸透処理による医薬品類の分解生成物を、連続式実験でも分析した。生成と分解の収支として、地下浸透処理後に大きく増えることはないものの、残存し得ることを確認できた。

謝辞：本研究は科学技術振興機構戦略的創造推進事業（CREST）の一環として実施した。また、協力いただいた京都市上下水道局各位に感謝の意を示す。

参考文献

- 1) 米谷貴志ら：地下浸透処理における下水処理水中残留医薬品類の消長に関する基礎的検討，環境工学研究論文集，Vol. 68, No. 7, pp. III-419-III-428, 2012.
- 2) 小林義和ら：都市下水の高度処理システムにおける医薬品の動態，環境工学研究論文集，Vol. 43, pp. 65-72, 2006.
- 3) Schriks, M. *et al.* : Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality, *Water Res.*, Vol. 44, No. 2, pp. 461-476, 2010.
- 4) Temes, T. A. *et al.* : Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 36, No. 17, pp. 3855-3863, 2002.
- 5) Nakada, N. *et al.* : Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant, *Water Res.*, Vol. 41, No. 19, pp. 4373-4382, 2007.