

再生処理によるウイルス低減効果と N-ニトロソジメチルアミンの生成

諏訪 守・李 善太・重村浩之

1. はじめに

気候変動などの影響により、渇水リスクは潜在的に高まっていることから、安定した水資源である下水再生水の利用促進は、渇水リスク軽減のための適応策として貢献が期待されている。このような背景のもと、国土形成計画(H27.8)や国土交通省気候変動適応計画(H30.11)には、再生水は平常時の水資源利用に加え、災害時・渇水時の代替水源の活用等が期待されること、発生頻度が高い渇水被害を再生水利用による緩和などの施策推進が掲げられている。

本報文では、我が国における再生水利用の現状を概観するとともに、水質性状に関わる課題として再生処理によるウイルスの低減効果と、消毒副生成物として水道水質要検討項目に位置づけられているN-ニトロソアミン類の1種であるN-ニトロソジメチルアミン（NDMA）の生成状況を明らかにした。

2. 再生水利用の現状

再生水利用の現状把握を目的に、下水道統計¹⁾を基に以下の項目について整理を行った。再生処理法の導入箇所数を図-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には消毒法ごとの再生水の利用用途を示す。消毒プロセスに限って見た場合、塩素消毒単独の処理施設は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。他の処理法との併用処理としてオゾン消毒の導入施設が21箇所、紫外線消毒は16箇所があり、オゾン消毒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。オゾン消毒では衛生的安全性の向上に加え、再生水の色や臭いへの対応、紫外線消毒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。

再生水の利用用途ごとの割合は修景用水、河川維持用水で約60%、次いで融雪用水を含めると約80%を占める状況にあるが、下水処理水量に占める再生

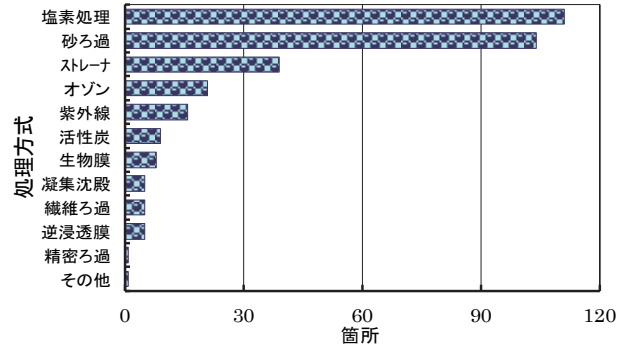


図-1 再生処理法の導入箇所数

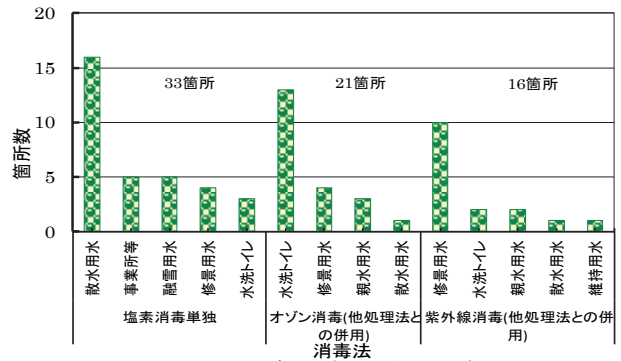


図-2 消毒法ごとの利用用途

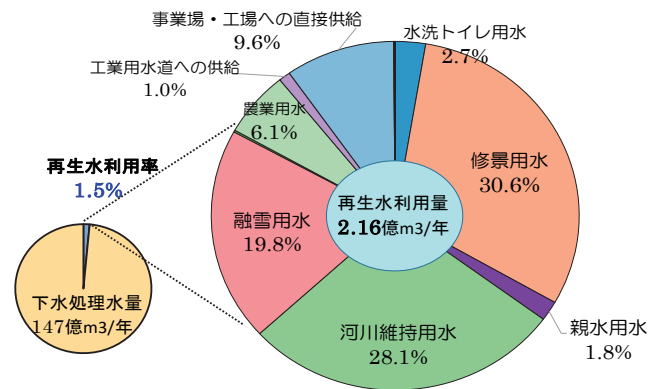


図-3 再生水の利用用途とその割合

水の割合は1.5%である(図-3)。割合の多くが上記の3用途と限定的であるとともに下水処理水に占める再生水の割合が低いため、今後、利用用途や再生水量の拡大展開が十分に可能な状況であると考えられる。一方、国外では下水処理水の再利用が盛んに行われており、アメリカ、イスラエル、チュニジア、その他のアフリカ北部諸国では再生水を利用した農業灌漑システムが確立されている²⁾。我が国では諸外国に比較して水ストレスが低いことや、競合する水道のコストが一つの要因となり、再利用の割合が低いとの報告がある³⁾。

Virus Decrease Effect and Generation of N-Nitrosodimethylamine by Reclamation

3. 再生水の水質性状に関わる課題

3.1 ウイルスを指標とした評価

再生水利用に関わる水質基準は、下水処理水の再利用水質基準等マニュアルで定められており、水洗・散水・修景・親水用水として利用用途別に大腸菌(群)濃度、濁度、残留塩素、施設基準等の指標が示されている⁴⁾。一方、分子生物学的手法の進展により新たな病原微生物の存在やその消長等についての知見が集積されてきているが、ウイルスに関しては種類により消毒耐性が様々である課題等があり、引続き検討を行い、安全性を確認していくことが必要とされている⁴⁾。カリフォルニア州では、下水処理水を高度処理した再生水を農業用水に用いる場合、ウイルスの消毒処理等による除去・不活化の基準として、培養や検出が容易な大腸菌ファージの1種であるMS2ファージを用いて評価することとなっている⁵⁾。

3.2 消毒副生成物

衛生的安全性の担保のため、消毒を行うが、特に塩素、オゾン消毒では副生成物の生成が懸念される。消毒副生成物の1つであるN-ニトロソアミン類の1種であるNDMAは、水道水質の要検討項目に位置づけられているが再生水での調査例は少ない。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消毒と塩素消毒の併用処理が多い状況であったことから、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NDMAの生成に及ぼす影響を評価する必要があると考えられる。

4. オゾン処理、塩素消毒によるノロウイルス等の低減効果とN-ニトロソジメチルアミンの生成評価

本項では、衛生的指標である大腸菌よりも消毒耐性があり、集団感染発生要因となるノロウイルス(NoV)を指標として、生物学的高度処理水(窒素・りんを高度に除去した処理水)を用い、塩素、オゾン消毒による低減効果を把握した。また、消毒耐性を有しウイルスの代替指標である大腸菌ファージ(Phage)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、塩素消毒を実施している実下水処理場内の再生処理施設での評価を行った。さらに、再生水原水として二次処理水、生物学的高度処理水、膜分離活性汚泥法処理水(MBR処理水)などを対象として塩素、オゾン消毒によるNDMAの生成評

価を行った。

4.1 NoV、Phageの測定方法

NoVの測定は、ポリエチレングリコール沈殿法により試料を濃縮し、濃縮によって得られた沈渣を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。NoVと併せて評価したPhageは、F特異RNAファージGI~GIVを対象とした。定量的タイピング手法⁶⁾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⁶⁾による感染力を有しているPlaque法により評価を行った。

4.2 NDMAの測定方法

NDMAの測定法は上水試験方法⁷⁾を基としたが、Yoonら⁸⁾、中田ら⁹⁾測定法を参照にしてNDMA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。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による定量を行った。

4.3 評価結果

(1) オゾン処理、塩素消毒によるNoVとPhageの低減効果

各消毒法によるNoV、Phageの低減効果を図-4に示す。NoVの低減効果はオゾンの注入濃度が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、活性のないNoVも遺伝子として検出されることから、実際の不活化効果はより高いことが推定される。Phageについては、オゾンの注入濃度を高めることで低減効果が向上しており、注入濃度が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濃度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とした塩素の添加条件でも同様な結果が得られていた。

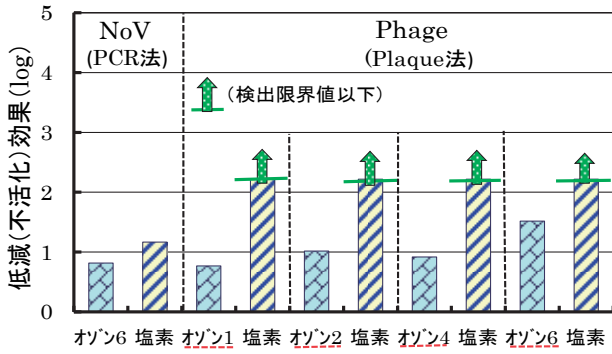


図-4 オゾン、塩素消毒によるNoVとPhageの低減効果 (塩素添加濃度2mgCl/L)

次いで、実再生処理施設におけるNoVとPhageの低減効果について図-5に示す。なお、ICC-PCR法による原水の二次処理水中のPhage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。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Phageの低減効果はPCR法あるいはPlaque法での評価において最大で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法でのPhageは不検出であった。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10mgCl/L、ライン注入)では全ての試料においてNoV、Phageともに不検出であった。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法のPhageでは3.9log以上、Plaque法のPhageは2.9log以上、PCR法のNoVは2.3log以上となった。NoVとPhageで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、Phage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Phage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3~4log以上であることが推定された。

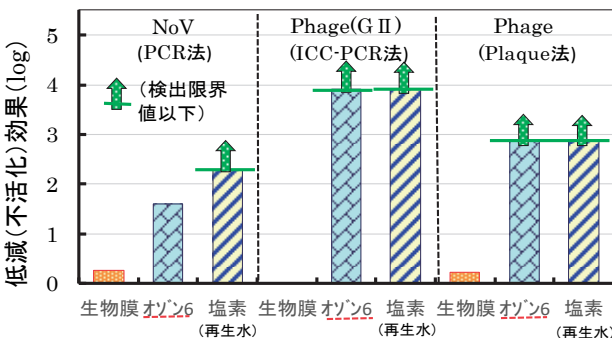


図-5 実再生処理施設におけるNoVとPhageの低減効果 (塩素添加濃度10mgCl/L)

(2) NDMAの生成評価

オゾン、塩素消毒後におけるNDMAの生成評価結果を図-6に示す。二次処理水のNDMA濃度は1.7ng/Lであったが、NH₄-Nが残存している二次処理水では10.9ng/Lとやや高い状況にあり、塩素添加濃度を10mgCl/Lとした条件では28.3ng/Lに上昇した。オゾン処理後に塩素の添加濃度を10mgCl/Lとした条件では、NDMAの生成濃度は最大13.4ng/Lであったが、生成の抑制策としてオゾン処理後に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30%低減した。また、残留塩素の中和や担体・中和処理によってもNDMAの生成濃度が約40%~60%低減した。

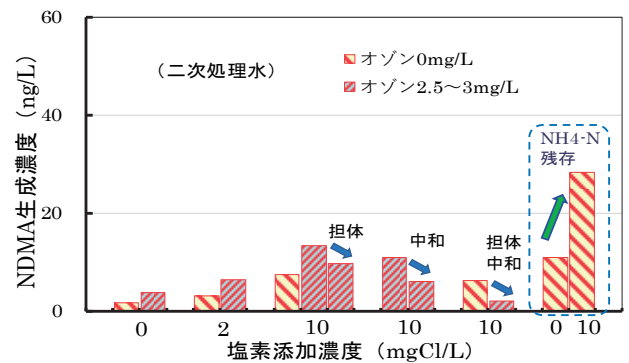


図-6 オゾン処理、塩素消毒によるNDMAの生成と担体、残留塩素の中和による低減効果

次いで、生物学的高度処理水とMBR処理水を対象にオゾン注入濃度を0~6mg/L、塩素添加濃度を0~10mgCl/Lに変動させ評価した結果を図-7、8に示す。オゾン注入濃度が2~6mg/Lの範囲内かつ塩素添加濃度が10mgCl/LではNDMAの生成濃度が顕著となり、その濃度は約51~59ng/Lであった。オゾン注入濃度が2mg/L未満であれば塩素の添加濃度を10mgCl/Lとしても生成濃度の極端な高まりが見られなかった。今回の調査結果ではNDMAの最大生成濃度は約59ng/Lであり、水道水質の要検討項

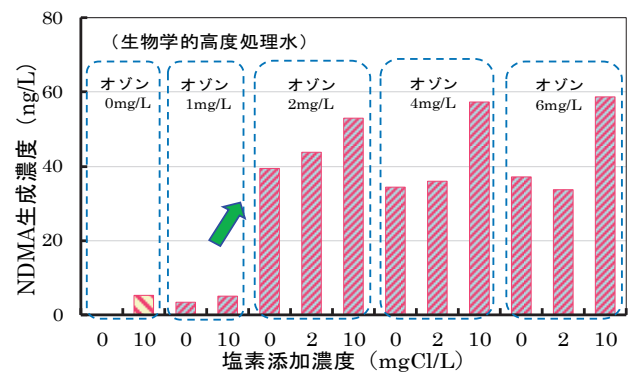


図-7 生物学的高度処理水のオゾン処理、塩素消毒によるNDMAの生成状況

目の目標値である100ng/L以下であったが、オゾン注入濃度や塩素の添加濃度によっては生成濃度が高まることが明らかとなった。生成要因の1つである前駆物質の実態把握を含め今後、さらなるデータの蓄積が必要と考えられた。

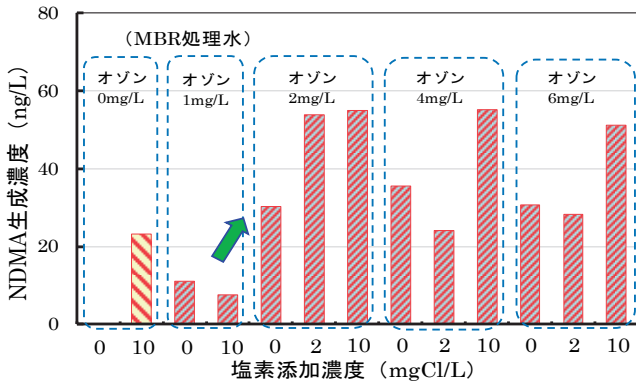


図-8 MBR処理水のオゾン処理、塩素消毒によるNDMAの生成状況

5. まとめ

本報文中では、我が国における再生水利用の現状を概観するとともに、水質性状に関わる課題としてウイルスを指標とした評価に加え、消毒副生成物としてNDMAの生成状況を明らかにした。以下に得られた結果を示す。

- 1) 再生水利用量の多くが修景・河川維持・融雪用水であるが、下水処理水量に占める再生水の利用率は1.5%であるため、今後、利用用途や水量の拡大展開が見込まれる状況にあると考えられた。
- 2) オゾン・塩素の併用処理により再生水中などのNoV、Phageは不検出となるため、衛生的安全性の向上が図られているものと考えられた。

- 3) オゾン・塩素消毒によりNDMAの生成濃度が高まるが、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、生成濃度の低減化が図られる可能性が示された。
- 4) オゾン注入濃度が2mg/L以上、塩素の添加濃度を10mgCl/LとしてもNDMAの最大生成濃度は、水道水質の要検討項目の目標値以下であった。

参考文献

- 1) 平成26年度版下水道統計、日本下水道協会
- 2) Asano T., Burton L. F., Leverenz L. H., Tsuchihashi R. and Tchobanoglous G. : 水再生利用学 —持続可能社会を支える水マネジメント、浅野孝 他 訳、pp.39~56、技報堂出版、2010
- 3) 板倉舞 他：再生水利用における衛生的リスク評価・制御およびコスト・エネルギー消費を考慮した処理・消毒プロセスの選定方法、土木学会論文集G(環境)、Vol.72(7)Ⅲ、pp.217~226、2016
- 4) 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、下水処理水の再利用水質基準等マニュアル、平成17年4月
- 5) USEPA: *Guidelines for Water Reuse*. Environmental Protection Agency, Washington, DC., 2012
- 6) 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
- 7) 日本水道協会、上水試験方法(2011年版) IV.有機物編、pp.212~214、2011
- 8) 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
- 9) 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)、Vol.72(7)Ⅲ、pp.95~116、2016

諏訪 守



研究当時 土木研究所先端材料資源研究センター材料資源研究グループ、現 水環境研究グループ水質チーム 総括主任研究員、博士(工学)
Dr.SUWA Mamoru

李 善太



研究当時 土木研究所先端材料資源研究センター材料資源研究グループ研究員、現 八戸工業高等専門学校、博士(工学)
Dr. Lee Suntae

重村浩之



土木研究所先端材料資源研究センター材料資源研究グループ 上席研究員
SHIGEMURA Hiroyuki