

田中宏明

京都大学大学院・工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター・教授

## 21 世紀型都市水循環系の構築のための水再生技術の開発と評価

### §1. 研究実施の概要

本研究では、以下の 3 主要研究項目に対し、8 つの個別課題を設定し、研究を遂行する。

#### 主要研究項目

1. 膜、オゾン、AOP を活用した水処理技術の開発と多面的な機能評価
2. NOM の果たすファウリングと副生成要因の類型化とリスク要因の阻止性の解明
3. リスク、エネルギー使用を考慮した都市水利用システムの検討

#### 個別課題

- ① 新しい水利用システムのリスク物質の制御と評価(京大環境質予見)
- ② NOM の分類とファウリング原因物質等の究明(京大環境質管理)
- ③ 有機膜利用水処理技術の開発(東レ)
- ④ 無機膜とオゾンを利用した新しい水処理技術の開発(メタウォーター)
- ⑤ 新しい循環型水利用システムのエネルギー評価(国土技術総合研究所)
- ⑥ 水の衛生学的評価とバイオモニタリング(土木研究所)
- ⑦ 中国南部地域における膜処理技術の適用とその改善(京都大学－清華大学環境技術共同研究・教育センター(京大日中センター))
- ⑧ 有機フッ素化合物の除去と東南アジアにおける水利用システムの適用(京大地球環境学  
堂)

平成 22 年度は、各分担グループの基礎的な研究作業を進めるとともに、年度後半からは、稼働を始めた有機膜利用のパイロット実験装置および無機膜利用のラボスケール実験装置から試料採取を行い、各グループで連携して水質一斉分析を実施した。

個別課題①、④、⑦では、オゾン処理、促進酸化処理、無機膜処理のプロセス構築のための基礎情報収集を開始し、実験装置の設計、製作を行った。大津サイトにおいてはラボスケール装置の稼働を始め、運転条件の検討を開始した。課題①、③では、沖縄サイトにおいて新規にパイロッ

ト試験施設を建設し、処理実験を開始した。大津サイトにおいては既設のパイロット試験装置等を用いて、前処理条件を変えながら処理実験を行った。

また課題②では、NOM 構成成分の構造式候補を想定した。H22 年度途中からは、ファウリング原因物質等の特性評価のための、有機物分画に向けた準備に着手した。また課題⑤では、既存上下水道及び再利用の水量 1m<sup>3</sup> あたりのエネルギー消費原単位の検討を引き続き実施したほか、エネルギー消費原単位に関する影響因子の検討に着手した。また、取水量削減が河川環境に及ぼす影響に関しても検討を開始した。また課題⑥では、ウイルス低濃度試料のリアルタイム PCR 検出感度向上の検討、メダカを用いたバイオアッセイ手法の条件検討を開始した。また、課題⑦、⑧では中国、ベトナムなどにおける上下水道、水環境に関する基礎情報の収集を実施した。

## §2. 研究実施体制

### (1)「京大環境質予見」グループ

① 研究分担グループ長：田中 宏明（京都大学工学研究科、教授）

#### ② 研究項目

- ・微量物質のモニタリング手法の確立
- ・ウイルス処理性能評価手法の確立
- ・水利用システムのリスク物質のモニタリングとその制御と評価
- ・間接的な再利用でのリスク物質の挙動解明

### (2)「京大環境質管理」グループ

① 研究分担グループ長：清水 芳久（京都大学工学研究科、教授）

#### ② 研究項目

- ・NOM 構成成分の想定
- ・水環境中 NOM の抽出・分析
- ・有機物分画による水環境中 NOM、ファウリング原因物質等の特性評価
- ・ファウリング原因物質、消毒副生成物前駆物質の同定

### (3)「東レ」グループ

① 研究分担グループ長：田中 祐之（東レ(株)地球環境研究所、主任研究員）

#### ② 研究項目

- ・有機膜利用水処理技術の開発

### (4)「メタウォーター」グループ

① 研究分担グループ長：加藤 康弘（R&D センター先端水システム開発部オゾン開発グループ、マネージャー）

②研究項目

- ・オゾン処理、促進酸化処理、無機膜処理を組み合わせた新しい水処理技術の開発
- ・下水処理水、流入水を対象とした微量化学物質除去性、消毒効果の評価
- ・ベンチスケール実験によるオゾン前処理効果の検証

(5)「国土技術政策総合研究所」グループ

①研究分担グループ長:小越 真佐司(下水道研究部下水処理研究室、室長)

②研究項目

- ・水利用システムのエネルギー評価
- ・新しい水利用システムの流域環境への影響評価

(6)「土木研究所グループ」

①研究分担グループ長:鈴木 穰 (材料地盤研究グループ、グループ長)

②研究項目

- ・水中の病原微生物濃度モニタリング
- ・水の衛生学的評価と管理手法の提案
- ・バイオアッセイによるモニタリング
- ・水生生物への影響評価

(7)「京大日中センターグループ」

①研究分担グループ長:水野 忠雄 (京都大学大学院工学研究科、助教)

②研究項目

- ・河川水および浄水取水を対象とした凝集・沈殿、膜処理プロセスにおける処理性能に関する予備調査
- ・深圳市を中心とした中国南部都市域の水利用・地域情報に関する情報収集
- ・浄水水源となる河川水の定期水質調査
- ・中国の水環境および上下水道に関わる法律、規制に関する調査

(8)「京大学堂グループ」

①研究分担グループ長:田中 周平 (京都大学地球環境学堂、准教授)

②研究項目

- ・循環システム調査と水処理技術の適用の検討
- ・水循環系における化学物質調査
- ・新水処理技術における除去効果の検討

### §3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

#### A. 京大環境質予見グループ

水処理システムの評価の指標となる微量化学物質や大腸菌ファージ、ウイルスの分析体制を立ち上げた。具体的には、微量化学物質については、これまでの LC-MS/MS 対象項目(PPCP68 物質、エストロゲン類 10 物質)に加えて、NDMA を含むニトロソアミン類(8 物質)の GC-MS/MS での分析体制を構築した。ファージ(T4、Q8、MS2 の 3 種)、ウイルス(ノロウイルス、アデノウイルス、アストロウイルス 3 種の)、病原性大腸菌 O157 についてはリアルタイム PCR による分析体制を構築した。この結果、現在未規制の化学物質、病原微生物併せて 93 物質の測定系を構築した。また、ニトロソアミン類については、下水処理場での生成能の実態を調査した。

メタウォーターグループと共同で大津サイトにおいてセラ膜を用いたラボスケール処理装置稼働し、膜の初期化条件や臨界フラックスのデータを得た。一部の運転条件について医薬品類・大腸菌の除去率のデータを得た。さらに、オゾン、AOP による下水処理水中の医薬品類、病原微生物の除去特性を把握した A-1、A-2。また、東レグループと共同で、大津サイトおよび沖縄サイトにおいて有機膜を用いたパイロットスケール処理実験を開始し、運転条件を変えながらファージ除去率のデータを得た。また、大津サイトにおいて実施した各グループ連携しての水質一斉分析において、下水流入水・二次処理水・有機膜処理水について分析を行い、微量化学物質とウイルスの存在実態と膜処理による除去率についてデータを得た。

レポータージーンアッセイによる内分泌かく乱作用の評価系を立ち上げ、大津サイトにおいて下水流入水・二次処理水の評価を実施した。その結果、下水および二次処理水はヒト以外の多種の魚類についてもエストロゲン様作用を有することが確認された。

河川の流域規模での広域的な再生水の間接的もしくは直接的な利用との物質的な相違を明らかにするための医薬品類の実態調査を淀川水系で実施し A-3、都市河川中での医薬品類の減衰には光分解の寄与が大きいことを明らかにした。

国総研グループと共同で、上下水道分野におけるエネルギー消費の実態を把握した。

#### B. 京大環境質管理グループ

NOM のどの成分・画分が、有機・無機膜、オゾン・AOP 等の各処理プロセスにおいて、相対的にどの程度影響しているかを評価することを目的とし、H22 年度は、①NOM 構成成分の想定、②水環境中 NOM の抽出・分析、③有機物分画による水環境中 NOM、ファウリング原因物質等の特性評価および④ファウリング原因物質、消毒副生成物前駆物質の同定について検討を実施した。

H21 年度に引き続き、NOM に関する起源等に関する文献を収集するとともに、季節ごとの琵琶湖水(H22 年 7 月、10 月、および H23 年 1 月)を用いた分解性試験の結果を考慮して、NOM 構成成分の構造式候補を想定した。

次に、2 種類の実水試料(琵琶湖水、下水 2 次処理水)を対象として NOM の抽出・分画条件の

検討を開始し、単糖組成分析法の確立および FTIR による機器分析を実施するとともに、アミノ酸組成分析、LC/MS/MS 等については検討を開始した。NMR 分析については、大学連携研究設備ネットワークを利用して分子科学研究所機器センター所有の NMR 装置を利用するための手続きを完了し、H23 年度から検討を実施する予定である。

H22 年度後半からは、新たにファウリング原因物質等の特性評価を行うこととなり、京大・田中チームを中心として 10 試料程度の膜処理前・後の水試料の有機物分画に向けた準備に着手した。3 月初旬に、京大・田中チーム(管理 G)が窓口となり、CREST「水利用」領域の京大・田中チーム、北大・岡部チーム、工学院大・中尾チーム(計3チーム)が連携し、それぞれが稼働させている水処理装置・プラント等において膜処理前・後の水試料のサンプリングを実施した。採取したサンプルはすみやかに京大・田中チーム(管理 G)および東大・古米チームに送付され、それぞれ有機物分画および FT-MS 分析による特性評価に取り掛かっている。なお、京大・田中チームでは、カスタムメイドな水処理技術の構築を目指し、有機膜および無機膜を用いた 2 つの処理系(大津サイト)において、前処理(凝集処理またはオゾン処理)前・後の水試料のサンプリングを併せて実施している。

最後に、文献調査および他グループからの成果を活用し、ファウリング原因物質等の同定に向け、LC/MS/MS 等の分析条件等の検討に着手した。また、下水 2 次処理水を処理対象水(原水)とする大津サイトおよび沖縄サイトの処理系において、前処理および膜処理(有機膜および無機膜)の前後で水試料を採取し、3 次元蛍光分析(EEM)による膜ファウリング原因物質等の特性把握に着手し、処理技術の組み合わせによって有機物の除去特性が大きく異なることを明らかにした。

### C. 東レグループ

大津市水再生センターに既設のパイロット装置(以下大津パイロット)と那覇浄化センターに本年度新たに設置したパイロット装置(以下沖縄パイロット)にて、下水二次処理水から主に農業用水を生産する省エネ・低コスト型の膜処理技術開発を開始した。

大津パイロットでは、UF 膜プロセスの新規薬液洗浄方法を適用することで、生産水回収率が向上し、省エネ・低コスト化に貢献することを確認した。さらには京大環境質予見グループと協同し、農業用水用途の要求水質の一つであるウイルスの除去機構解明に取り組み、膜間差圧の上昇に伴いウイルス除去率が上昇すること、さらには凝集剤を添加することでウイルス除去率が 4log 程度向上することが分かった<sup>1)</sup>。

沖縄パイロットでは、膜処理技術として凝集沈殿＋凝集＋UF 膜を採用し、今年度の目標である、ウイルス除去率 5.2log を達成し従来技術である凝集沈殿＋砂ろ過＋UV より省エネとなる運転技術の検討を開始した。その結果、凝集剤濃度を低減・最適化することで、ウイルス除去率 5.2log 以上かつ従来技術より省エネを達成できる見込みを得た。

### D. メタウォーターグループ

京大予見 G と共同で大津水再生センターに連続評価が可能なベンチスケールの膜処理装置を導入し、オゾンによる前処理有効性の確認、水質改善効果と運転操作条件の定量評価を行った。

また、開発プロセスを①親水用水向け高品位再生処理技術、および下水水資源のカスケード利用のための②下水流入水直接処理技術の 2 ケースに絞り込み、ラボ実験装置によりオゾン、凝集、無機膜処理単位プロセスの定量評価特性実験を遂行している。特に、②下水流入水直接処理技術においては、目的水質に応じたオゾン注入率や膜孔径の最適化のためのデータ取りを行うと同時に、オゾン/促進酸化による膜性能回復効果の検証を進め、最適な膜処理洗浄方法の検討、処理技術としての一次絞り込みを行うための基礎データ取得を継続している。

さらに、日中 G と共同で、中国南部地域に設置する膜処理装置の製作を行い、設置立上、処理特性の解析、性能向上検討のための準備を完了した。

平成 22 年度は、省エネルギー目標値(15%)に対して、主にオゾン注入率設定の考え方、およびトータルのオゾン消費量削減のための基礎データの取得を実施してきた。平成 23 年度も膜ろ過孔径の最適化や凝集剤の併用効果の検討などを継続し、プロセスの一次絞り込みを行う予定である。

#### E. 国土技術政策総合研究所グループ

既存水利用システムのエネルギー消費構造の検討を 21 年度に引き続き、京大予見グループと連携して検討した。水道統計及び下水道統計のデータに基づき都道府県単位及び市町村単位で工程別の電力、燃料、薬品、消耗品等、日常の運転において消費されているエネルギー・資源の量の情報を抽出し、同統計から把握した年間の上水供給量及び下水処理水量に基づいて水量 1m<sup>3</sup> あたりのエネルギー消費原単位及び温室効果ガスは排出量原単位を計算により求めた。更に、これらの原単位を決定する要因を検討するため、関連があると考えられる地形情報、人口等との関係について検討した。

また、水の再利用を行っている複数の建物において再利用に係るエネルギー消費及び温室効果ガス発生量に関する情報を収集し、同時に把握した再生水量のデータに基づいて、上下水道の場合と同様に再生水量 1m<sup>3</sup> あたりのエネルギー原単位及び温室効果ガス排出量原単位を計算により求めた。加えて、代表的な再生処理単位プロセスについて、LC・CO<sub>2</sub> の算定を行った。

更に、今年度から循環利用に伴い流量の増加や排出汚濁負荷量削減が見込まれる河川等水系環境へ効果について検討を開始することとし、維持流量等に関する基礎情報の整理を行うため関連する行政的資料の収集整理を行った。

#### F. 土木研究所グループ

ウイルス低濃度試料のリアルタイム PCR 検出感度向上を目的に、条件の異なる 3 種類以上の再生水(原水等含む)を対象に、PCR反応量の増加および微生物添加前処理を行い、ノロウイルス濃度を定量した。その結果、反応量を 100μLとすることで、通常の PCR 反応量 20μLでは不検

出であった試料について定量値が得られるようになり、データの信頼性の向上に繋がると考えられた。また、微生物添加前処理により、検出感度が数倍増加する結果が得られ、新たな前処理手法としての可能性を見出した。リスク評価に関しては、再生水の利用可能性が高い用途を抽出し、個々の曝露経路を設定した。また、親水利用を念頭に再生水中のノロウイルスによる年間感染リスクおよび DALY の試算を行った。

また、高度処理水に適するバイオアッセイ手法の条件を検討するため、雄メダカを下水や処理水、及び 3 種類の化学物質(エストロン、ニトロソジメチルアミン、トリクロサン)に、3, 24, 96 時間曝露し、マイクロアレイ法を用いて遺伝子発現量を解析した。その結果、エストロゲン応答遺伝子の発現は、3, 24 時間後より 96 時間後に高くなることや、エストロンに対する濃度依存性を持っていることが確認された。さらに、下水処理過程、開発中の膜処理プラントの工程水(大津サイト、那覇サイトの 3 プラント)や河川水(2 水系 17 地点)を対象に、バイオモニタリングを実施した。その結果、雄メダカのエストロゲン応答遺伝子発現強度は、流入下水に比べて、二次処理水、UF 膜を用いたパイロット装置(東レグループ、大津サイト)での処理水では低くなることが確認された。藻類生長阻害試験では、固相抽出カートリッジを用いた分画濃縮を行うことで、下水処理水においても生長阻害が検出(EC<sub>50</sub>は濃縮倍率 20 倍程度)されたが、二次処理水と上記 UF 膜処理水との差異は見られなかった。

マイルストーンの達成状況として、H22 年度は、既存施設および大津/沖縄サイトのパイロット装置(東レグループ、メタグループ)において、原水種、前処理方法の異なる3種類以上の再生水(原水等を含む)に対して、主に腸管系ウイルスを対象に安全評価のための分析を行った。また、化学物質や河川水、再生水など 6 種類以上に対して水生生物を用いたバイオアッセイを行うこととしていたが、上記のとおり、化学物質 3 物質、河川水 17 地点、再生水 3 プラントの工程水について、バイオアッセイを実施した。

## G. 京大日中センターグループ

中国南部都市における水道水源の 1 つとなる河川を選定し、上流域から下流域までの 5 地点において、毎月 1 回程度の定期水質調査を実施した。流下に伴って水質汚染が顕著になり、また調査した水質項目から人為的汚染が強く示唆された。5 地点のうち 2 地点はそれぞれ浄水場の水源となっているため、将来の浄水場における膜処理装置稼働に向けた情報蓄積の意味を含めて、これらの水を対象に凝集沈殿・膜(MF セラミック膜)処理を行い、凝集剤の選定、最適 pH、最適添加量等の検討を行った。現在は、浄水場の取水を利用し、より詳細な検討及び制御条件の検討を継続中である。

また、中国における水環境や上下水道に関わる法律や規制に関する調査を実施した。具体的には、表流水環境基準、上下水道に関する法律・水質基準、都市下水処理場受入水質基準等を整理した。また、深圳市を中心とした水のフローを検討し、本チームで行っている新たな水循環の創出に対して、モデル都市としての妥当性を示すことができた。

さらに、膜のファウリング物質の探求およびオゾンとの反応性の評価に向けて、有機物分画を開

始した。

膜処理特性の評価については、輸出入に必要な書類の準備および東日本大震災に伴う原発事故により連続膜装置の導入ができなかった。ただし、小型膜装置を用いて予備的な実験を行い、連続装置運転のための基礎的な処理条件を明らかにすることができた。また、水源となる河川について年間を通じて定期的な水質調査を実施し、連続膜実験のための有用な情報の取得ができた。

## H. 京大学堂グループ

ベトナムハノイ、ベトナムダナンにおいて水利用システムに関する現地情報および水循環経路の情報収集を継続した。ベトナムハノイでは、ハノイ理工科大学内にある京都大学オフィスを中心として、情報収集を継続した。また、ハノイ市内の主要水環境における 14 種類の PFCs を対象とした化学物質循環経路調査を行った。ベトナムダナンでは、ダナン工科大学と協力しダナン市における標高データ、下水処理場データ、浄水場データを収集した。国内では沖縄を対象に 14 種類の PFCs 汚染現況調査を実施し、特に水道水から PFOS を検出した。また、琵琶湖・淀川流域における 14 種類の PFCs 挙動調査を実施した。下水二次処理水、産業廃水処理水を対象に特徴の異なる凝集剤<sup>H-3)</sup>、吸着剤による PFOS の処理試験を実施し、処理効果に及ぼす溶存物質の影響について検討した<sup>H-1)</sup>。Milli-Q 水中ではあるが活性炭よりも吸着量の大きなポリマー(XAD4)が見つかった。6 種類の吸着剤による PFOS 吸着量と振とう時間との関係の検討から、PFOS の短時間での吸着にはイオン交換基が重要であることが示唆された<sup>H-2)</sup>。本年度は種々の充填剤による PFOS 処理効果を示すことができた。今後は複数の処理工程を組み合わせる等の処理の効率化が求められる。

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

A-1. Ilho Kim, Marfiah, Ab.Wahid, Naoyuki Yamashita, Hiroaki Tanaka (2010) Inactivation characteristics of RNA and DNA bacteriophage as possible indicator microorganisms for pathogenic virus by UV, *Journal of Korean Society of Environmental Engineering*, 1063-1068

A-2. Ilho Kim and Hiroaki Tanaka (2011) Energy Consumption for PPCPs Removal by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV, *Ozone: Science & Engineering*, 33: 150-157  
(DOI:10.1080/01919512.2011.549427)



A-3. 花本 征也、中田 典秀、山下 尚之、田中 宏明 (2010) 淀川水系における医薬品類の存在実態, 環境工学研究論文集, 47, 423-432.

H-1. S.T.M.L.D.Senevirathna, S.Tanaka, S.Fujii, C.Kunacheva, H.Harada, B.R. Shivakoti and R.Okamoto (2010) A Comparative Study of Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Granular Activated Carbon, Ion-Exchange Polymers and Non-Ion-Exchange Polymers, *Chemosphere PERSISTANT ORGANIC POLLUTANTS AND DIOXINS*, 80, 647-651.  
(DOI:10.1016/j.chemosphere.2010.04.053)

H-2. S.T.M.L.D.Senevirathna, S.Tanaka, S. Fujii, C.Kunacheva, H.Harada, B.H.A.K.T. Ariyadasa and B.R.Shivakoti (2010) Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (n-PFOS) onto Non Ion-Exchange Polymers and Granular Activated Carbon: Batch and Column Test, *Desalination*, 260, 29-30. (DOI: 10.1016/j.desal.2010.05.005)

H-3. S.T.M.L.D. Senevirathna, Shuhei TANAKA, Shigeo FUJII, Chinagarn KUNACHEVA, Hidenori HARADA and Tharaka ARIYADASA (2010) Applicability of Cationic Organic Coagulants to Remove Perfluorinated Compounds, 環境工学研究論文集, 47, 167-173.

#### (4-2) 知財出願

① 平成22年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)