

## 下水処理プロセスにおける化学物質の制御技術に関する研究

研究予算：運営費交付金（一般勘定）

研究期間：平 23～平 27

担当チーム：水環境研究グループ（水質）

研究担当者：池田茂、小森行也、北村友一

### 【要旨】

近年、社会生活の中で身近に使用されている医薬品類や PRTR 対象物質を対象とした環境汚染実態に関する調査が進められ、河川、湖沼等の水環境に対する主要な排出源が下水道であることが明らかになりつつある。医薬品類には、クラリスロマイシン等の抗生物質の一部に生態影響が指摘されているものがある。また、PRTR では、人の健康や生態系に悪影響を及ぼすおそれがある物質（化管法第一種指定化学物質）を対象としている。医薬品類、PRTR 対象物質の一部の物質については、既往調査により下水処理場での除去特性について明らかになっているものがあるが、多くの物質の水環境での存在実態は未だに解明されていない。下水道を経由する化学物質の環境インパクトを考えると調査未実施の多く化学物質についての実態解明は急務であり、早期に下水道での実態を把握するとともに、処理水中に残存する物質については新たな除去手法の開発等、リスクを低減するための制御技術の開発を行う必要がある。平成 24 年度は、環境基準への追加が検討されている直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）を優先的に調査が必要な化学物質として選定し、その分析方法の検討と活性汚泥処理実験プラントを用い下水処理プロセスにおける LAS の除去特性調査を行った。

キーワード：医薬品、PRTR、分析方法、LAS、LC-MS/MS

### 1. はじめに

社会生活の中で身近に使用されている医薬品類や PRTR 対象物質（462 物質）については、環境分野や水道分野において実態調査が進められており、主要な排出源が下水道であることが明らかになりつつある。医薬品類には、クラリスロマイシン等の抗生物質の一部に生態影響が指摘されているものがある。また、PRTR では、人の健康や生態系に悪影響を及ぼすおそれがある物質（化管法第一種指定化学物質）を対象としている。医薬品類、PRTR 対象物質の一部の物質については、既往調査により下水処理場での除去特性について明らかになっているものがあるが、多くの物質についての実態は不明である。下水道を経由する化学物質の環境インパクトを考えると調査未実施の多く化学物質についての実態解明は急務であり、早期に下水道での実態を把握するとともに、処理水中に残存する物質については新たな除去手法の開発と併せて、リスクを低減するための制御技術の開発を行う必要がある。

本研究は、①優先的に調査が必要な化学物質を選定し、その分析方法を提案する。②下水処理プロセスにおける除去特性の把握と下水処理プロセスにおける総毒性の除去特性の把握を行う。③下水処理水中に残存

する化学物質と総毒性の除去手法を提案することを目的としている。

平成 24 年度は、年度当初環境基準への追加が検討されていた直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）を優先的に調査が必要な化学物質として選定し、その分析方法の検討と活性汚泥処理実験プラントを用い下水処理プロセスにおける LAS の除去特性調査を行った。なお、LAS は H25 年 3 月 27 日環境基準に追加された。

### 2. 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の分析

直鎖アルキルベンゼンスルホン酸（LAS）は、中央環境審議会水環境部会の水生生物保全環境基準専門委員会において「水生生物の保全に係る水質環境基準」の項目追加について検討が行われている物質である。平成 24 年 10 月 16 日～11 月 15 日までの間、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩（LAS）などについて、「水生生物の保全に係る水質環境基準の項目追加等について」（第 2 次報告案）に対する意見の募集（パブリックコメント）が実施される等、項目追加に向けて具体的な検討がなされ、平成 25 年 3 月 27 日に環境基準に追加された。

LAS は、ベンゼン環に直鎖のアルキル基

(-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) が結合した直鎖アルキルベンゼンにスルホ基 (-SO<sub>3</sub>H) が結合した化合物である。このうち環境基準項目追加が検討されている LAS は、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C10)、ウンデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C11)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C12)、トリデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C13)、テトラデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS-C14)の5物質である。本研究において優先的に調査が必要な化学物質としてこれらの LAS (LAS-C10、LAS-C11、LAS-C12、LAS-C13、LAS-C14) 5物質を選定し分析法の検討を行った。

## 2. 1 分析方法

LAS の分析は、環境省の要調査項目等調査マニュアル<sup>1)</sup>の他、佐来ら<sup>2)</sup>、Garcia ら<sup>3)</sup>の方法を参考とし、図-1 に示す分析フローに従った。

各試料は、ガラス繊維ろ紙 (1 μm) でろ過を行い、ろ液とろ紙上残渣 (SS) に分け、ろ液はそのまま固相カートリッジ (Oasis HLB) による抽出を行い、カートリッジからメタノールで溶出させたものを定容して抽出液とした。その抽出液の全量もしくは一部を分取して、必要に応じて精製 (Oasis WAX) を行った後、濃縮・定容したものを LC/MS/MS 測定溶液とした。

SS はメタノールによる超音波抽出液を定容して抽出液とした。その全量もしくは一部を分取して濃縮後、水で希釈し固相カートリッジ (Oasis HLB) に通液し、精製操作を行った。そのカートリッジからのメタノール抽出液を濃縮し、必要に応じて精製 (Oasis WAX)

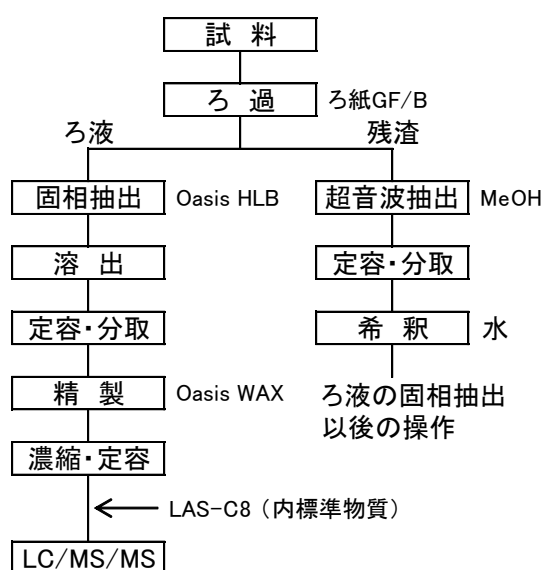


図-1 LAS 分析フロー

を行い、濃縮・定容したものを LC/MS/MS 測定溶液とした。

測定は、各検体をオートサンプラーによって液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS/MS) に導入した。測定条件を、表-1 に示す。測定においては適宜、検体間に適切な溶液 (メタノール等) を測定する等により、検体間のクロスコンタミネーション (対象物質の次検体への持ち越し) を防いだ。

表-1 LC/MS/MS 測定条件

機器名	液体クロマトグラフ 島津製作所製 Prominence 質量分析計 AB SCIEX製 トリプル四重極型質量分析計 API3200
カラム	化学物質評価研究機構製 L-column2 ODS 内径2.1 mm×長さ150 mm、粒子径3 μm
カラム温度	40 °C
移動相	ポンプA: 50 mmol/L ギ酸アンモニウム水溶液 (0.1% ギ酸含有) <sup>1)</sup> ポンプB: アセトニトリル 0 min A:B=60:40 0→12 min A:60→20 B:40→80 12→15 min A:B=20:80 15→16 min A:20→5 B:80→95 16→26 min A:B=5:95 26→27 min A:5→40 B:95→60 27→33 min A:B=40:60
流量	0.2 mL/min
試料注入量	5 μL
イオン化法	ESI (エレクトロスプレーイオン化法)
検出器モード	MRM (Multiple Reaction Monitoring)
	LAS-C10 297 > 183
	LAS-C11 311 > 183
モニターイオン	LAS-C12 325 > 183
	LAS-C13 339 > 183
	LAS-C14 353 > 183
	LAS-C8 (内標準物質) 269 > 170

1) 50 mmol/L相当のギ酸アンモニウムを0.1%ギ酸水溶液に溶解して調製

同定・定量は、標準物質と同じ保持時間に検出されるピークを LAS として同定し、内標準法により定量を行った。横軸に対象物質と内標準物質 (LAS-C8) との濃度比、縦軸に対象物質と内標準物質との面積値の比をとり、検量線 (直線近似式) を求めて、この検量線に測定検体中の対象物質と内標準物質との面積比を代入して求められる対象物質と内標準物質との濃度比から、LC/MS/MS 測定試料中の濃度を算出した。さらに試料量と最終液量の関係から実際の環境試料中濃度を求め、操作ブランクが検出された場合は差し引いて定量値とした。

## 2. 2 分析精度

検出下限値は、検量線作成用標準溶液の最低濃度を5回繰り返し測定し、得られた測定値の標準偏差の3倍を装置の検出下限値 (IDL)、10倍を装置の定量下限値 (IQL) とした。試料量、抽出液量、分取量、最終液量から測定試料の試料中濃度に換算した値を表-2、表-3 に示す。また、添加回収試験の結果を表-4 に示す。

表-2 ろ液試料の IDL および IQL

		LAS				
		C10	C11	C12	C13	C14
流入下水 (ろ液)	IDL	0.40	0.20	0.22	0.23	0.19
	IQL	1.3	0.65	0.75	0.78	0.64
放流水 (ろ液)	IDL	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
	IQL	0.007	0.003	0.004	0.004	0.003
汚泥 (ろ液)	IDL	0.008	0.004	0.005	0.005	0.004
	IQL	0.027	0.013	0.015	0.016	0.013

単位：μg/L

表-3 SS 試料の IDL および IQL

		LAS				
		C10	C11	C12	C13	C14
流入下水 (SS)	IDL	0.80	0.39	0.45	0.47	0.38
	IQL	2.7	1.3	1.5	1.6	1.3
放流水 (SS)	IDL	4.0	2.0	2.2	2.3	1.9
	IQL	13	6.5	7.5	7.8	6.4
汚泥 (SS)	IDL	0.080	0.039	0.045	0.047	0.038
	IQL	0.27	0.13	0.15	0.16	0.13

単位：μg/g-dry

表-4 添加回収率(%)

		LAS				
		C10	C11	C12	C13	C14
流入下水	ろ液	91.2	84.4	83.0	81.6	73.2
	SS	85.6	105	92.1	86.9	86.8
返送汚泥	ろ液	81.9	82.3	78.7	77.3	73.6
	SS	93.0	88.7	94.3	100	95.8

各 LAS の IDL は、ろ液試料では流入下水 0.19～0.40μg/L、放流水 0.001～0.002μg/L、汚泥 0.004～0.008μg/L であった。SS 試料では流入下水 0.38～0.80μg/g-dry、放流水 1.9～4.0μg/g-dry、汚泥 0.038～0.080μg/g-dry であった。また、流入下水と返送汚泥を用いて行った添加回収試験の結果、流入下水のろ液では 81.6～91.2%、SS では 85.6～105%、返送汚泥のろ液では 73.6～82.3%、SS では 88.7～100% であった。

本分析方法は下水試料の LAS 分析に十分適用可能と判断された。

### 3. 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸の下水処理における除去特性

#### 3. 1 調査方法

調査は、有効水深が約 2m の最初沈殿池 (0.5m<sup>3</sup>)、エアレーションタンク (0.5m<sup>3</sup> × 4 槽)、最終沈殿池 (0.7m<sup>3</sup>) と塩素混和槽 (0.1m<sup>3</sup>)、生汚泥貯留槽 (0.15m<sup>3</sup>)、余剰汚泥貯留槽 (0.15m<sup>3</sup>) で構成される活性汚泥処理実験装置を用いて行った。実下水処理場の流入水をピットに受けた後、定量ポンプを用いて装置に導入した。生汚泥、余剰汚泥の引抜はタイマーコントロールによる間欠運転で行った。また、次亜塩素酸ナトリウム溶液を定量ポンプにより塩素混和槽に注

入した。

分析試料の採取は、実験装置の運転開始から約 4 ヶ月が経過した平成 25 年 2 月に行った。2 時間間隔で採取した各試料を等量混合し分析試料とした。LAS は前述した方法により分析した。本装置は、流入量 6m<sup>3</sup>/d、汚泥返送率約 30%、HRT 約 8 時間、SRT 約 16 日で運転した。下水試験方法<sup>4)</sup>に従い分析した一般水質項目の分析結果(実験装置の運転管理状況)を表-5 に示す。二次処理水の BOD、COD、SS 濃度はそれぞれ 5.6mg/L、9.4mg/L、5.7mg/L で、これらの除去率は 96%、87%、96% であった。これらの値は、標準活性汚泥法の実下水処理場と同等であり、本装置の処理水質は実際の下水処理場と同レベルであった。

#### 3. 2 調査結果

分析対象とした LAS の各水処理工程及び汚泥の濃度を図-2 に示す。流入下水の各 LAS 濃度 (C10、C11、C12、C13、C14) は、230μg/L、840μg/L、610μg/L、420μg/L、1.7μg/L の合計約 2,100μg/L であった。初沈流出水の各 LAS 濃度は、230μg/L、840μg/L、640μg/L、330μg/L、2.1μg/L の合計約 2,040μg/L で流入下水とほぼ同じ値であり、約 2 時間の沈殿処理では除去されないことがわかった。また、流入下水と初沈流出水の各 LAS の濃度比もほぼ同じであることから殆ど分解していないものと考えられる。AT 内の各 LAS 濃度は、AT1 では 52μg/L、210μg/L、210μg/L、240μg/L、1.7μg/L の合計約 710μg/L となり、初沈流出水の濃度に対し大きく減少していた。AT2 では、7.8μg/L、51μg/L、80μg/L、94μg/L、0.3μg/L の合計約 230μg/L、AT3 では、3.5μg/L、22μg/L、39μg/L、48μg/L、0.3μg/L の合計約 110μg/L、AT4 では、3.4μg/L、22μg/L、38μg/L、62μg/L、0.5μg/L の合計約 130μg/L となった。

LAS はバッキ時間約 2 時間の AT1 内において大きく減少し、流入下水、初沈流出水の濃度の 1/20 以下となった。二次処理水の各 LAS 濃度は、0.1μg/L、0.1μg/L、0.1μg/L、0.1μg/L、ND の合計約 0.4μg/L であった。放流水の各 LAS 濃度は、0.1μg/L、0.1μg/L、0.1μg/L、0.05μg/L、ND の合計約 0.4μg/L で二次処理水とほぼ同じ値であり、滞留時間が約 30 分の塩素混和槽内では殆ど変化しないことがわかった。

また、生汚泥の各 LAS 濃度は、290μg/L、780μg/L、1,070μg/L、1,150μg/L、12μg/L の合計約 3,300μg/L で流入下水、初沈流出水の濃度に近い値であった。余剰汚泥の各 LAS 濃度は、16μg/L、96μg/L、150μg/L、220μg/L、1.6μg/L の合計約 480μg/L であった。返送汚泥の各 LAS 濃度は、10μg/L、67μg/L、110μg/L、

180 $\mu\text{g/L}$ 、1.4 $\mu\text{g/L}$  の合計約 370 $\mu\text{g/L}$  で余剰汚泥とほぼ同じ値であった。

次に、活性汚泥処理プロセスにおける LAS 負荷量の挙動を図-3 に示す。また、流入水中の LAS (ろ液+SS) 負荷量を 100%とした各処理工程、各汚泥における負荷割合を括弧内に示した。流入水と初沈流出水の LAS 負荷量は、ほぼ同じ値であり、最初沈殿池における LAS の除去はみられないが、AT1 で 49%、AT2 で 16%、AT3 で 8%、AT4 で 9%と処理が進むに従い大きく減少

した。二次処理水、放流水では 0.01%、0.01%となり活性汚泥処理により 99%以上が除去されることがわかった。

活性汚泥処理における LAS 負荷量の挙動より、流入負荷量に対する排出負荷量 (放流水、生汚泥、余剰汚泥) の合計は 2.6%であった。残りの 97.4%は活性汚泥処理により分解・除去されたものと考えられる。

表-5 活性汚泥処理実験装置の運転管理状況

	流入下水	初沈流出水	エアタン(AT4)	二次処理水	放流水
水温 [°C]	19.6 (14.4-25.6)	19.2 (15.2-26.2)	18.2 (13.4-26.8)	18.0 (12.9-26.8)	17.8 (12.7-26.8)
pH [-]	6.8-7.3	6.7-7.2	6.4-6.7	6.4-7.0	6.4-6.9
BOD [mg/L]	150 (87-240)	94 (79-130)	-	5.6 (1.8-9.7)	3.4 (1.3-8.9)
COD [mg/L]	75 (40-100)	45 (34-63)	-	9.4 (6.4-13)	9.4 (7.1-12)
DOC [mg/L]	34 (26-52)	31 (25-46)	-	6.6 (5.6-7.8)	6.5 (5.4-8.0)
SS・MLSS [mg/L]	140 (82-250)	70 (54-110)	2,000 (1,590-2,400)	5.7 (2.0-19)	4.5 (1.9-7.6)
残留塩素 (Total) [mg/L]	-	-	-	-	0.45 (0.15-0.69)

上段: 平均値, 下段: 範囲

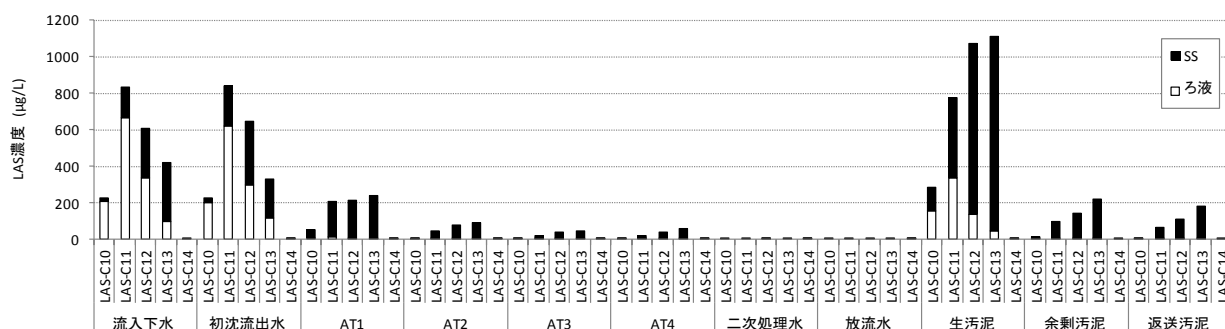


図-2 各水処理工程の LAS 分析結果

( ) 内の数値は各 LAS (C10,C11,C12,C13,C14) 濃度の合計

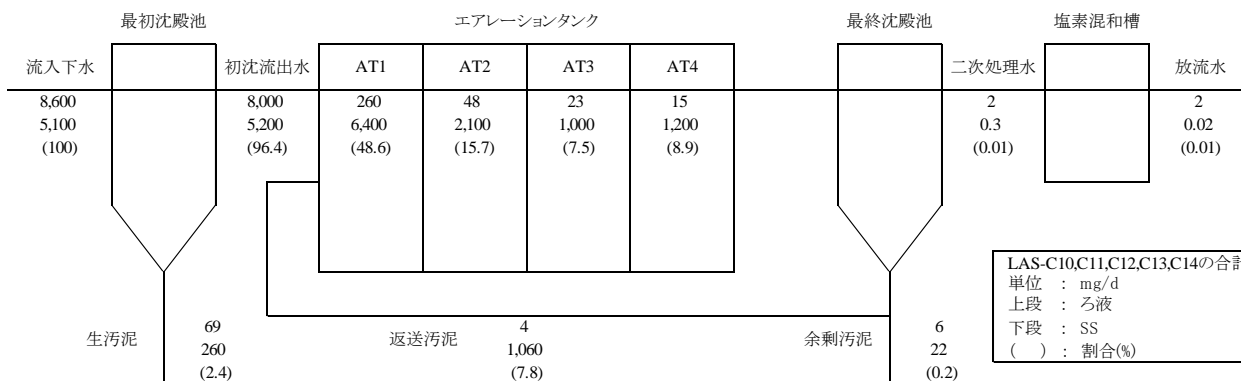


図-3 活性汚泥処理プロセスにおける LAS 負荷量の挙動

#### 4. まとめ

環境基準への追加が検討されている直鎖アルキルベンゼンスルホン酸 (LAS) を優先的に調査が必要な化学物質として選定し、その分析方法の検討と活性汚泥処理実験プラントを用い下水処理プロセスにおける LAS の除去特性調査を行った。

LAS の分析方法は、試料をろ過しろ液と SS についてそれぞれ定量する方法とし、ろ液は固相抽出、SS は超音波抽出した後、濃縮・精製し LC/MS/MS により定量する方法を提案した。ろ液試料の検出下限値は流入下水 0.19~0.40 $\mu\text{g/L}$ 、放流水 0.001~0.002 $\mu\text{g/L}$ 、汚泥 0.004~0.008 $\mu\text{g/L}$ であった。SS 試料では流入下水 0.38~0.80 $\mu\text{g/g-dry}$ 、放流水 1.9~4.0 $\mu\text{g/g-dry}$ 、汚泥 0.038~0.080 $\mu\text{g/g-dry}$ であった。また、流入下水と返送汚泥を用いて行った添加回収試験の結果、流入下水のろ液では 81.6~91.2%、SS では 85.6~105%、返送汚泥のろ液では 73.6~82.3%、SS では 88.7~100%であり本分析方法は下水試料の LAS 分析に十分適用可能と判断された。

また、実下水を流入水とした活性汚泥処理実験を行い、活性汚泥処理プロセスにおける LAS の挙動・除去特性について以下の結果を得た。

① 流入水と初沈流出水の LAS 濃度はそれぞれ

2,100 $\mu\text{g/L}$ 、2,040 $\mu\text{g/L}$  とほぼ同じ値であり、最初沈殿池における LAS の除去はみられないが、エアレーションタンク内で大きく減少 (AT1 : 710 $\mu\text{g/L}$ 、AT2 : 230 $\mu\text{g/L}$ 、AT3 : 110 $\mu\text{g/L}$ 、AT4 : 130 $\mu\text{g/L}$ ) し、二次処理水、放流水では 1 $\mu\text{g/L}$  以下であった。

② LAS の流入負荷量に対する排出負荷量(放流水、生汚泥、余剰汚泥)の合計は 2.6%であった。残りの 97.4%は活性汚泥処理により分解・除去されたものと考えられる。

#### =参考文献=

- 1) 環境省要調査項目等調査マニュアル, 平成 22 年 10 月, 環境省水・大気環境局水環境課
- 2) 佐来栄治, 早川修二, 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の LC/MS 分析と環境濃度について, 三重保環研年報第 6 号(通巻第 49 号), 65-70 (2004)
- 3) M.T. Garcia, E. Campos, J. Sanchez-Leal, I. Ribosa, Effect of linear alkylbenzene sulphonates (LAS) on the anaerobic digestion of sewage sludge, Water Research, 40, pp.2958-2964 (2006)
- 4) 下水試験方法-2012 年版、日本下水道協会 (2012)

## A STUDY ON OCCURRENCE AND CONTROL OF MICRO POLLUTANT IN ACTIVATED SLUDGE PROCESS

**Budget:** Grants for operating expenses  
(General account)

**Research Period:** FY2011-2015

**Research Team:** Water Quality Research Team,  
Water Environment Research Group

**Author:** IKEDA, Shigeru  
KOMORI, Koya  
KITAMURA, Tomokazu

### Abstract:

The occurrence and fate of physiologically active substances (e.g., pharmaceuticals) in the water environment are emerging issues in environmental chemistry. Although there have been various reports on the efficiency of removing pharmaceuticals at wastewater treatment plants (WTP), many pharmaceuticals still exist in WTP effluent, and sometimes at concentrations exceeding environmental risk levels. Further studies on techniques for removing pharmaceuticals in WTP effluent are required to control these compounds. The objectives of this research are to determine the occurrence and fate of selected pharmaceuticals in activated sludge process and to develop new technique the removal of to remove pharmaceuticals in WTP effluent using the microbial carrier process. In FY 2012, we selected Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) such as Decylbenzenesulfonate (LAS-C10), Undecylbenzenesulfonate (LAS-C11), Dodecylbenzenesulfonate (LAS-C12), Tridecylbenzenesulfonate (LAS-C13), Tetradecylbenzenesulfonate (LAS-C14). Analytical methods of these LAS and mass balance analysis of LAS in sewage treatment plant were examined.

Key words: analytical method, micro pollutant, LAS, wastewater