

### 3.3 環境再生技術の開発

#### 3.3.1 環境ホルモン等の効率的なオゾン処理技術の開発

##### (1) はじめに

近年、水環境における内分泌かく乱物質や有機塩素化合物等をはじめとする微量環境汚染物質の問題が大きくなってきている。これらの物質は主に都市活動により排出されるものであり、微量ではあっても自然環境や生態系、人体への影響が懸念されるものである。例えば内分泌かく乱物質については、生殖機能異常や生殖行動異常、雄の雌性化、孵化能力の低下、免疫系や神経系への影響など水系生態系への悪影響が懸念されており、有機塩素化合物についても、発ガン性が指摘されているトリハロメタン等、生物への高い毒性が問題視されている。水環境の改善を図るためには下水放流水中におけるこれらの物質濃度の低減が重要となる。

内分泌かく乱物質については、国土交通省より出された下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査結果<sup>1)</sup>によると、流入下水中の内分泌かく乱物質が下水処理の過程で低減し、放流水中では調査対象物質のほとんどが90%以上減少しているとされているが、内分泌かく乱物質が生態系に与える影響等については、調査研究が進められている段階であり、依然明らかにし得る知見が十分ではなく、今後更なる削減が求められる可能性もある。

下水処理においてこれら微量環境汚染物質を更に低減するためには様々な手法が考えられるが、オゾン処理については内分泌かく乱物質等の低減に対する有効性が多数指摘されている<sup>2)</sup>。しかしながら、日本の下水処理場における導入実績は少ない状況にあり、かつオゾン処理の導入目的は消毒や脱色が中心となっており、内分泌かく乱物質等の低減を考慮したオゾン処理の運転管理がなされていないのが現状である。

そこで、下水処理水中の微量環境汚染物質のうち、特に内分泌かく乱物質に焦点を当て、内分泌かく乱物質の低減を効率的に行うためのオゾン処理運転方法の確立を目的として、神戸市玉津下水処理場内及び国土技術政策総合研究所湖北総合実験施設（茨城県霞ヶ浦浄化センター内）におけるパイロットプラント実験により、オゾン処理条件による低減効果の違いについて検討を行った。

##### (2) 神戸市玉津下水処理場内におけるパイロットプラント実験

下水処理水中の微量環境汚染物質の低減を効率的に行うためのオゾン処理運転方法の確立を目的として、神戸市玉津下水処理場内のパイロットプラント実験により、有機物、内分泌かく乱物質、有機ハロゲン化合物及び細菌類を低減対象物質として、オゾン処理条件による低減効果の違いについての基礎的な検討を行った。なお、内分泌かく乱物質としては、17βエストラジオール（以下 E2 と記す）、ノニルフェノール（以下 NP と記す）、ビスフェノール A（以下 BPA と記す）、ベンゾフェノン（以下 BP と記す）、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの5物質を対象とした。また、オゾン処理では、運転管理費用が高いという問題があることから、オゾン処理条件によるパイロットプラントの消費電力量の違いについても簡単な検討を行った。

## 1) 実験方法

### a) 実験装置

神戸市玉津下水処理場内に実験装置を設置し、最終沈殿池越流水及び砂ろ過水を原水槽(容量約 1m<sup>3</sup>)に貯留し、内分泌かく乱物質標準試薬を原水槽へ添加後、原水槽よりオゾン反応塔へ、原水槽内の試験水がなくなるまで試験水を連続通水し、b)に示す実験条件によりオゾン処理を行った。実験装置の概要を図-3.3.1.1に、実験装置の設備仕様を表-3.3.1.1に示す。なお、最終沈殿池越流水は標準活性汚泥法による処理水であり、砂ろ過水は、標準活性汚泥法と循環式硝化脱窒法による処理水を混合し、砂ろ過して得られたものである。

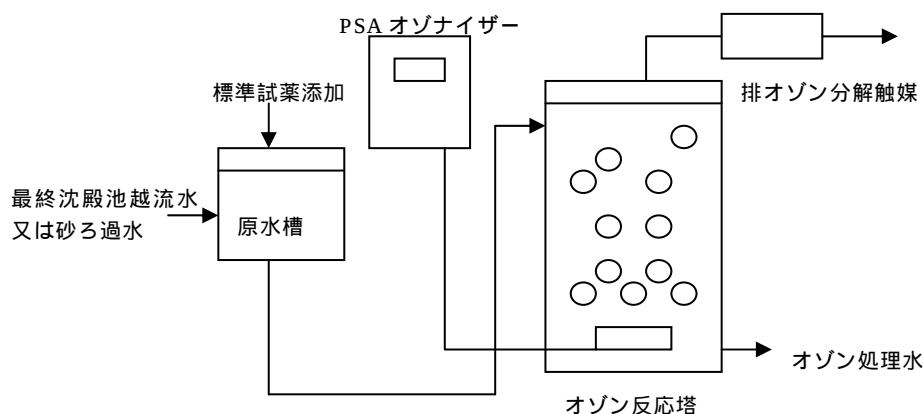


図- 3.3.1.1 実験装置概要

表- 3.3.1.1 実験装置主仕様

| 項目      | 仕様                                                             |
|---------|----------------------------------------------------------------|
| オゾン発生装置 | PSA オゾナイザー<br>発生量:20gO <sub>3</sub> /h 又は 30gO <sub>3</sub> /h |
| 反応塔サイズ  | φ 200mm × 2,900mmH                                             |
| 反応塔有効容量 | 約 90L                                                          |
| 反応塔材質   | SUS304                                                         |
| オゾン注入方式 | 散気方式                                                           |

### b) 実験条件

#### ア) 試験水

試験水には、玉津下水処理場の砂ろ過水に、概ね NP = 1 μg/L、E2 = 0.05 μg/L、BPA = 0.5 μg/L、BP = 1 μg/L、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル = 5 μg/L の濃度となるように標準試薬を添加調整したものを用いた。なお、添加する内分泌かく乱物質は、国土交通省より出された下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査結果<sup>1)</sup>において、下水道で留意すべき物質として選定された物質のうち処理水で検出された 5 物質を対象とした。設定濃度は、平成 10～12 年度の国土交通省調査における下水処理水中の内分泌かく乱物質

の最大濃度を目安としたものである。

また、試験水として最終沈殿池越流水も併せて用い、オゾン処理による細菌類の除去効果の把握を行った。最終沈殿池越流水については、基本的には標準試薬の添加は行わないが、最終沈殿池越流水と砂ろ過水における内分泌かく乱物質の低減効果の違いを確認するために、いくつかの実験ケースで標準試薬の添加を行った。

なお、実験に用いた最終沈殿池越流水及び砂ろ過水の水質は、表-3.3.1.2 の通りである。 $\text{NH}_4$  及び  $\text{NO}_2\text{-N}$  濃度については処理場からの放流水において共に  $0.1\text{mg/L}$  以下となっており、硝化反応が十分に進行していた。

表- 3.3.1.2 実験に用いた原水の水質

| 水質項目                       | 砂ろ過水          | 終 沈 越 流<br>水 |
|----------------------------|---------------|--------------|
| pH                         | 6.7 ~ 7.3     | 6.6 ~ 6.8    |
| SS ( mg/L )                | 1 以下          | 2 ~ 3        |
| BOD ( mg/L )               | 2 以下 ~<br>2.9 | 2.3 ~ 3.9    |
| COD <sub>Mn</sub> ( mg/L ) | 7.1 ~ 9.6     | 8.8 ~ 10.8   |
| TOC ( mg/L )               | 5.3 ~ 7.5     | 5.5 ~ 6.7    |

#### イ) 接触時間

「二次処理水を対象としたオゾン処理システム技術マニュアル」<sup>3)</sup>では、オゾン処理に必要な接触時間は一般に 10 ~ 20 分程度を標準とする、とされており、本実験では 5 ~ 20 分の範囲で 3 段階に設定した。

#### ウ) オゾン注入率

「二次処理水を対象としたオゾン処理システム技術マニュアル」<sup>3)</sup>では、オゾン注入率は、一般的には 5 ~ 10mg/L 程度とする、とされており、本実験では 5 ~ 20mg/L の範囲で段階的に設定した。なお、その際のオゾンガス濃度は  $14.7 \sim 93.6\text{g/Nm}^3$ 、オゾンガス流量は  $1.2 \sim 5.1\text{L/min}$  の範囲で設定した。また、オゾンガス濃度とオゾン吸収効率の関係を検討するため、オゾン注入率 10mg/L においてオゾンガス濃度を  $16.9 \sim 65.4\text{g/Nm}^3$  の範囲で 3 段階に設定した。

#### b) 試料の採取及び分析項目

オゾン処理前及びオゾン処理後の試験水を、処理開始より約 30 分毎に 3 回採取し、混合したものを分析試料とした。砂ろ過水を試験水とした場合の水質分析項目は、pH、SS、BOD、COD<sub>Mn</sub>、E<sub>260</sub>、TOC、TOX、NP、E2、BPA、BP、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルとし、最終沈殿池越流水を試験水とした場合の水質分析項目は、pH、SS、BOD、COD<sub>Mn</sub>、TOC、大腸菌群、糞便性大腸菌群とした（内分泌かく乱物質標準試薬を添加するケースでは内分泌攪乱物質も測定）。なお、NP、BPA、BP 及びフタル酸ジ-2-エチルヘキシルは GC/MS 法により、E2 は

ELISA 法により分析を行った。

また、実験条件の違いによる消費電力量の違いを把握するため、各実験条件における消費電力量を測定するとともに、オゾン吸収効率を把握するため、排気中オゾン濃度を測定した。

## 2) 結果と考察

### a) オゾン注入率が対象物質低減効果に与える影響

オゾン注入率が TOC 及び COD の低減に与える影響を図-3.3.1.2 に示す。オゾン注入率 5～20mg/L の範囲内では、TOC は殆ど低減できないが、COD については、オゾン注入率が増加するにつれ残存率が若干低下することが分かった。このことは、オゾン処理により有機物が酸化されるため COD が低減するものの、有機物が完全に無機化されるに至っていないことを示している。

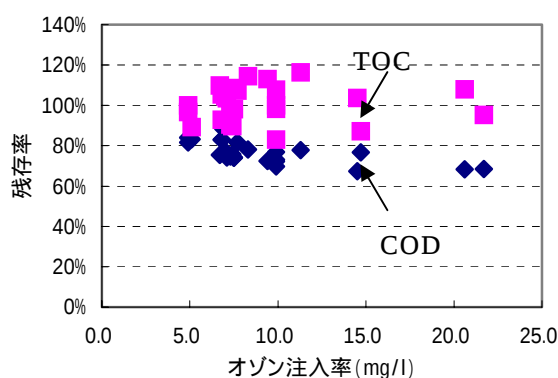


図- 3.3.1.2 オゾン注入率と TOC、COD 残存率の関係

次に、オゾン注入率が内分泌かく乱物質 (E2、BPA、NP、BP、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル) の低減に与える影響を図-3.3.1.3～6 に示す。E2、BPA、NP については、オゾン注入率 5～20mg/L の範囲内では、オゾン注入率に関わらず、ほとんどのケースで検出限界以下にまで低減されたが、BP については、オゾン注入率 10mg/L 以上で検出限界以下にまで低減されることが分かった。なお、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、オゾン処理前の試料について全ての条件で検出限界以下となったが、その理由は不明である。

次に、オゾン注入率が TOX の低減に与える影響を図-3.3.1.7 に示す。オゾン注入率が増加するにつれ TOX の残存率は低下し、オゾン注入率を 5mg/L から 20mg/L に増加させることにより、TOX 残存率は 80% から 40% にまで低下することが分かった。

また、オゾン注入率が大腸菌群及び糞便性大腸菌群の低減に与える影響を図-3.3.1.8 に示す。ばらつきが見られるものの、オゾン注入により概ね 1.5log～2.5log 程度除去され、オゾン注入率 5～20mg/L の範囲内では、オゾン注入率による低減効果の違いは見られなかった。

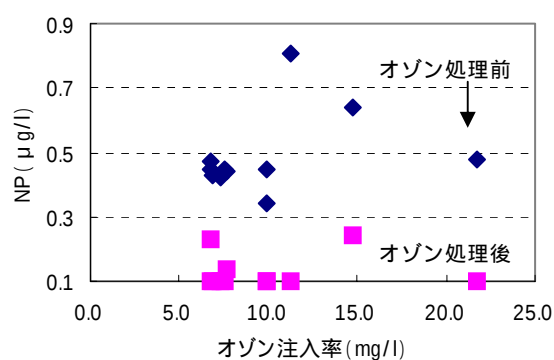


図- 3.3.1.3 オゾン注入率と NP 低減効果の関係

( NP 検出下限値 = 0.1 μg/l )

図中 NP=0.1 μg/l の点は全て検出下限値以下を示す

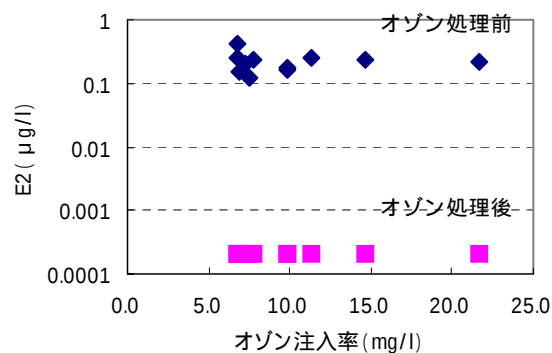


図- 3.3.1.4 オゾン注入率と E2 低減効果の関係

( E2 検出下限値 = 0.0002 μg/l )

図中オゾン処理後の点は全て検出下限値以下を示す

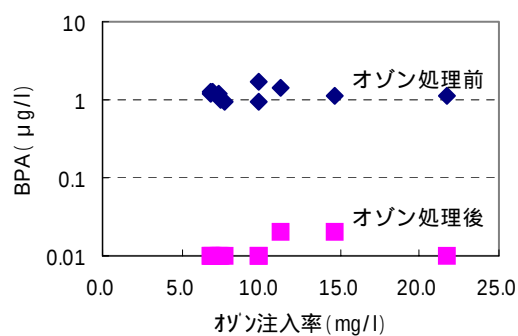


図- 3.3.1.5 オゾン注入率と BPA 低減効果の関係

( BPA 検出下限値 = 0.01 μg/l )

図中 BPA=0.01 μg/l の点は全て検出下限値以下を示す

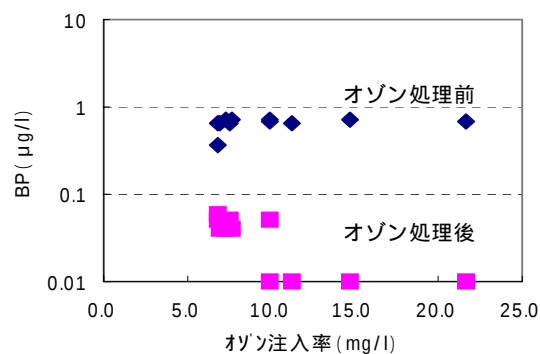


図- 3.3.1.6 オゾン注入率と BP 低減効果の関係

( BP 検出下限値 = 0.01 μg/l )

図中の BP=0.01 μg/l の点は全て検出下限値以下を示す

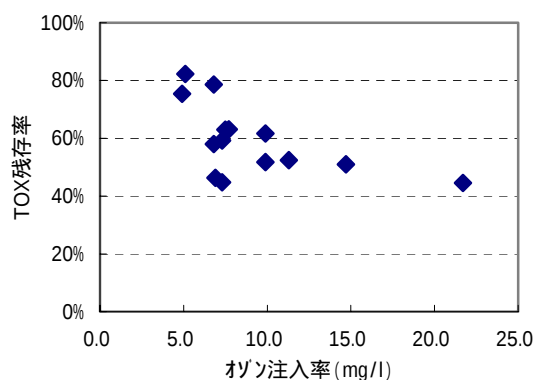


図- 3.3.1.7 オゾン注入率と TOX 残存率の関係

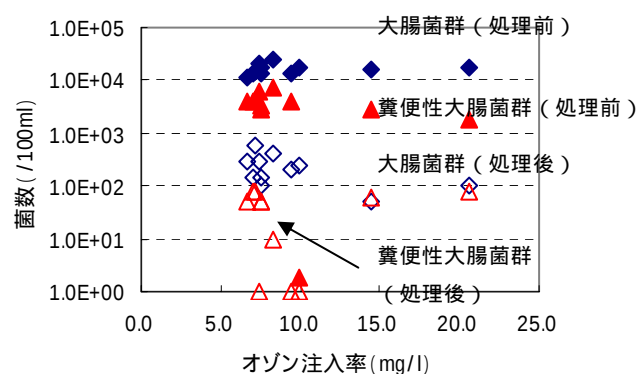


図- 3.3.1.8 オゾン注入率と大腸菌群・糞便性大腸菌群低減効果の関係

b) 接触時間が対象物質低減効果に与える影響

内分泌かく乱物質のうち、検出限界以下にまで低減できないケースが多く見られた BP について、接触時間が BP の低減に与える影響を図-3.3.1.9 に示す。接触時間が 7～20min の範囲内では、BP の低減効果に違いは見られなかった。

その他、TOX、大腸菌群数及び糞便性大腸菌群数についても同様に、接触時間が 7～20min の範囲内では、接触時間による低減効果の違いは見られなかった。

オゾンの酸化力は非常に強く、低減対象物質との反応は短時間で終了することから、接触時間による低減効果の違いが見られなかったものと考えられる。接触時間が大きくなる程オゾン反応槽の規模が大きくなることから、上記の結果を踏まえ、接触時間はできるだけ小さくすることが望ましいと言える。

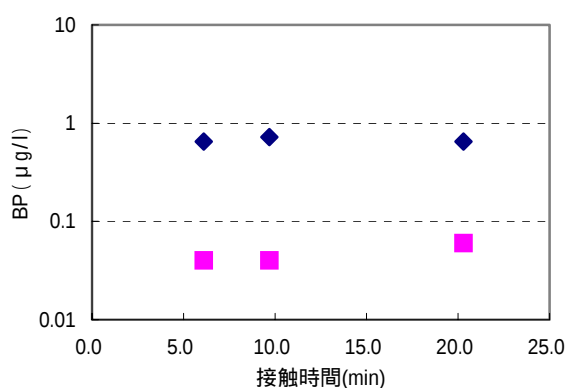


図- 3.3.1.8 オゾン接触時間と BP 低減効果の関係

c) オゾン処理による有機物組成の変化

オゾン処理前後の  $E_{260}$ <sup>4)</sup> と COD の関係を図-3.3.1.10 に示す。オゾン処理により、COD に比べ  $E_{260}$  の方が大きく低減した。不飽和結合を有する有機物質は紫外外部(波長 250～260nm)に吸収を示すことから、図-3.3.1.10 は、有機物のうち、特に不飽和結合を有する有機物がオゾンにより酸化されやすいことを示しているものと考えられる。

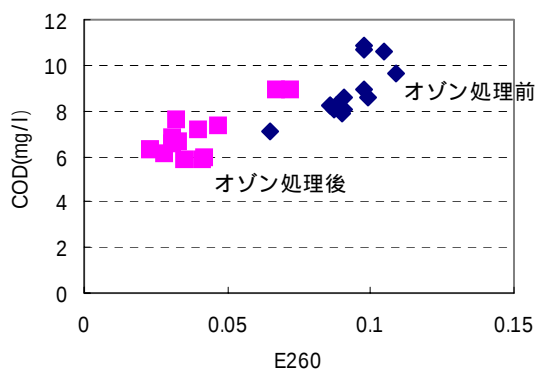


図- 3.3.1.9 オゾン処理による COD 及び  $E_{260}$  の変化

d) 競合物質が内分泌かく乱物質低減に与える影響

c) における考察より、オゾンは  $E_{260}$  で代表される有機物質との反応性に富んでいることが分かった。そこで、処理水中に含まれる競合物質として  $E_{260}$  に着目し、オゾン注入率 7mg/L の条件におけるオゾン処理前後の  $E_{260}$  とベンゾフェノンの低減効果の関係を示したものが図-3.3.1.11 である。原水の  $E_{260}$  が 0.065 ~ 0.109 の範囲内では、オゾン処理後の BP 濃度は同程度であり、 $E_{260}$  がベンゾフェノンの低減効果に与える影響は特に見られなかった。また、競合物質として COD に着目した場合にも COD がベンゾフェノンの低減効果に与える影響は特に見られなかった。しかしながら、今回の実験では  $E_{260}$  及び COD の分布幅が小さかったことから、 $E_{260}$  及び COD が内分泌かく乱物質低減に与える影響を把握するためには、より広範囲の  $E_{260}$  及び COD を対象に検討を進める必要がある。

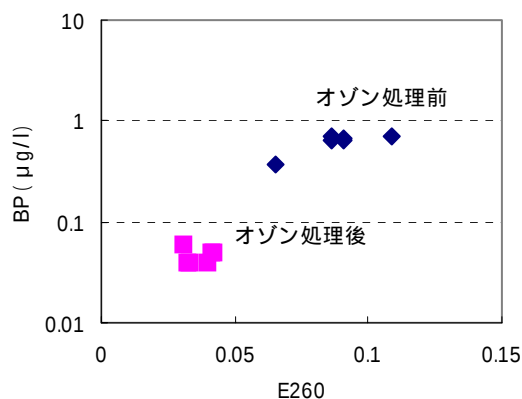


図- 3.3.1.10 原水  $E_{260}$  が BP 低減効果に与える影響  
(オゾン注入率 = 7mg/l)

e) 発生オゾンガス濃度とオゾン吸収効率の関係

オゾン注入率一定 (約 10mg/L) 条件における、発生オゾンガス濃度とオゾン吸収効率の関係を示したものが図-3.3.1.12 であり、発生オゾンガス濃度が高いほどオゾン吸収効率が向上することが分かった。これは、オゾンガス濃度を高濃度にすることによって、液相での濃度勾配が大きくなり、水へのオゾンの溶解が効率的に行われることによるものと考えられる。

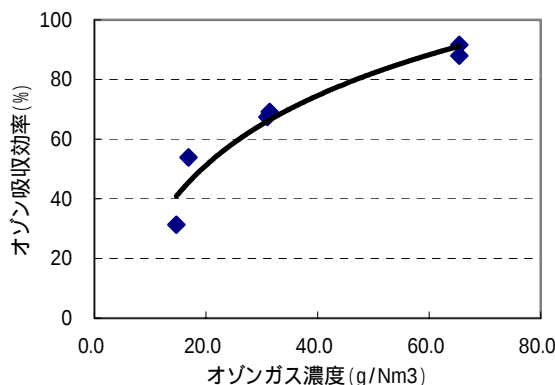


図- 3.3.1.11 発生オゾンガス濃度とオゾン吸収効率の関係

#### f) オゾン注入率と単位処理量当たり消費電力量の関係

オゾン処理において問題となるのは運転管理費用であり、そのうち、オゾン製造に係る電力費が最も大きいと考えられる。以上のことから、オゾン注入率と実験施設における単位処理量当たりのオゾナイザー消費電力量の関係を示したものが図-3.3.1.13 である。図-3.3.1.13 は、オゾン注入率 5～20mg/L の範囲では、オゾン注入率と単位処理量当たりの消費電力量が比例関係にあることを示しており、運転管理費用低減の為に、低減対象物質に応じた適切なオゾン注入率により、オゾン処理を行うことが重要であることが分かった。臭素酸イオンをはじめとするオゾン処理による消毒副生成物の生成をできるだけ抑制する観点からも、適切なオゾン注入率の設定は重要であると考えられる。

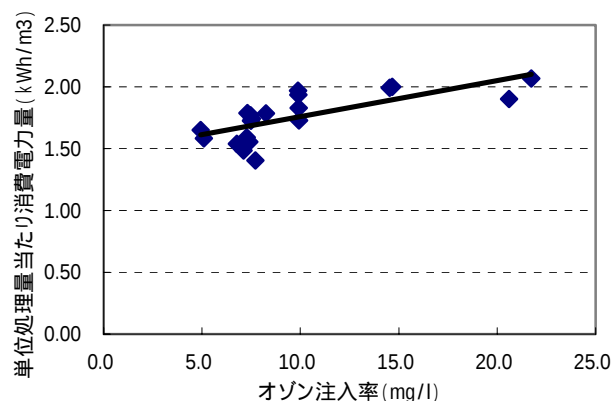


図- 3.3.1.12 オゾン注入率と処理量当たり消費電力量の関係

### 3) まとめ

以上の実験結果を以下に整理する。

内分泌かく乱物質のうち、E2、NP、BPAについては、オゾン注入率 5～20mg/L の範囲では、全ての条件で検出限界以下まで低減された。一方、BP については、オゾン注入率 10mg/L 以上で検出限界以下にまで低減された。

TOX の残存率は、オゾン注入率の増加とともに低下し、オゾン注入率 20mg/L では約 40%であった。

大腸菌群及び糞便性大腸菌群の低減効果は 1.5log～2.5log 程度であり、オゾン注入率による違いは見られなかった。

接触時間 7～20min の範囲では、接触時間による低減効果の違いは見られなかった。

オゾン処理により E<sub>260</sub> は 50～70%程度低減したが、COD 低減率は 20～30%であり、TOC は殆ど低減されないことから、オゾン処理により特に不飽和結合を有する有機物が酸化されやすいが、無機化には至らないことが分かった。

オゾン注入率一定の条件では、発生オゾンガス濃度が高くなるほどオゾン吸収効率は向上する。

オゾン注入率と単位処理量当たりオゾナイザー消費電力量は比例関係にあり、運転

管理費用低減のためには必要最小限のオゾン注入率とすることが重要である。

### (3) 湖北総合実験施設におけるパイロットプラント実験

オゾン注入率を更に低減させた場合や接触時間を更に短くした場合の低減効果の確認を行うとともに、原水の性状が内分泌かく乱物質をはじめとした微量環境汚染物質の低減効果に与える影響について検討を進めるため、国土技術政策総合研究所湖北総合実験施設にパイロットプラントを建設し、実験を行った。

#### 1) 実験方法

##### a) 実験装置

国土技術政策総合研究所湖北総合実験施設（茨城県霞ヶ浦浄化センター内）に実験装置を設置し、実下水を用いた反応槽容量 10m<sup>3</sup> の標準活性汚泥法パイロットプラントから得られた二次処理水（以下、「二次処理水」とする）及び霞ヶ浦浄化センターの砂ろ過水（以下、「砂ろ過水」とする）を原水槽（容量約 1.3m<sup>3</sup>）に貯留し、内分泌かく乱物質標準試薬を原水槽へ添加後、原水槽よりオゾン反応塔へ、原水槽内の試験水がなくなるまで試験水を連続通水し、c) に示す実験条件によりオゾン処理を行った。実験装置の概要を図-3.3.1.14 に、実験装置の主な仕様を表-3.3.1.3 に示す。

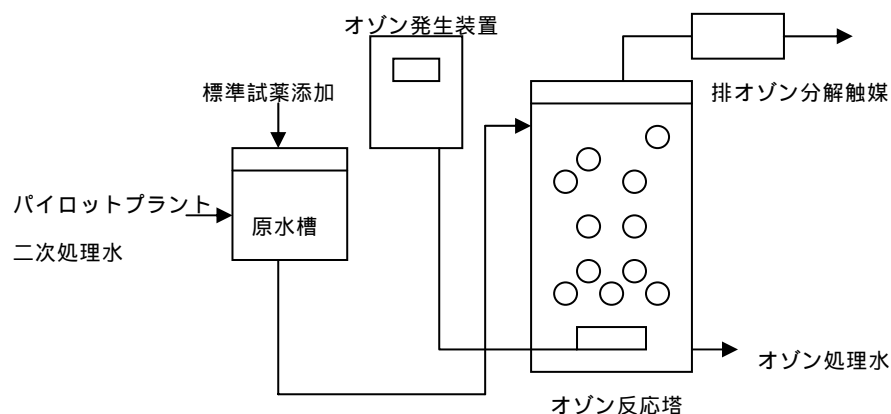


図- 3.3.1.13 実験装置の概要

表- 3.3.1.3 実験装置の主な仕様

| 項目      | 仕様                                                                                                               |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| オゾン発生装置 | オゾン発生量：12gO <sub>3</sub> /h<br>オゾン濃度：40g/Nm <sup>3</sup><br>オゾン化空気量：0.3Nm <sup>3</sup> /h                        |
| オゾン反応塔  | SUS 反応塔：φ 200mm × 4,480mmH<br>但し、H = 1,600mm、2,350mm、3,100mm、4,100mm（有効容量約 50L、75L、95L、130L）で可変式<br>オゾン注入方式：散気方式 |

#### b) 低減対象物質

内分泌かく乱物質としては、「平成12年度下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査報告書」<sup>1)</sup>において下水道で留意すべき物質として選定されたものとして挙げられた、エストロン（以下「E1」とする）、17βエストラジオール（以下、「E2」とする）、ノニルフェノール（以下、「NP」とする）、4t オクチルフェノール、ビスフェノール A（以下、「BPA」とする）、ベンゾフェノン、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの中から低減対象物質を抽出する。NP と BPA は環境省調査<sup>5), 6)</sup>により魚類に対し内分泌攪乱作用を有することが推察されたこと、人畜由来ホルモンである E1 及び E2 は他の物質に比べエストロゲン活性が大きいことから、これらの物質を低減対象物質とした。ベンゾフェノンとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、環境省調査<sup>7)</sup>では魚類に対し明らかな内分泌攪乱作用が認められなかったことから、低減対象物質とはしないこととした。4t オクチルフェノールは、環境省調査<sup>8)</sup>では魚類に対し内分泌攪乱作用を有すること推察されたが、下水処理水中にはほとんど検出されていない<sup>1)</sup>ことから、低減対象物質とはしないこととした。

また、オゾン処理の重要な役割として消毒があり、オゾン処理の実施に当たっては、適切な内分泌かく乱物質の低減効果及び病原微生物の不活化効果を達成できるように留意する必要がある。そのため、病原微生物の低減効果を併せて確認するため、病原細菌の指標菌である大腸菌群、大腸菌、嫌気性芽胞を低減対象物質とした。

#### c) 実験条件

##### ア) 試験水

実験には、二次処理水及び砂ろ過水を用いた。今回用いた試験水には、実験条件として想定した濃度の低減対象物質が存在していなかったため、二次処理水及び砂ろ過水に、概ね NP = 1.0 µg/L、BPA = 0.5 µg/L、E2 = 0.003 µg/L、E1 = 0.06 µg/L の濃度となるように標準試薬を添加したものをを用いた。この濃度は「平成12年度下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査報告書」<sup>1)</sup>における下水処理場放流水の最大濃度を目安にして設定した。

実験に用いた試験水の水質は、表-3.3.1.4 の通りである。なお、砂ろ過水は、霞ヶ浦浄化センターにおける生物処理法（凝集剤添加活性汚泥法、嫌気無酸素好気法、担体投入型修正バーデンフォ法及び凝集剤併用型循環式硝化脱窒法）による処理水を混合し、砂ろ過して得られたものである。

表- 3.3.1.4 試験水の水質

| 水質項目             | 二次処理水      | 砂ろ過水       |
|------------------|------------|------------|
| pH               | 7.3 ~ 8.0  | 7.5 ~ 8.1  |
| SS(mg/L)         | 0.3 ~ 3.7  | 0.2 ~ 1.1  |
| BOD(mg/L)        | 3.8 ~ 17   | 5.1 ~ 9.1  |
| TOC(mg/L)        | 4.5 ~ 8.2  | 4.5 ~ 7.7  |
| E <sub>260</sub> | 0.07 ~ 0.1 | 0.08 ~ 0.1 |

## イ) オゾン注入率・接触時間

「二次処理水を対象としたオゾン処理システム技術マニュアル」<sup>3)</sup>では、「オゾン注入率は、一般的には 5 ~ 10mg/L 程度とする」、「オゾン処理に必要な接触時間は一般に 10 ~ 20 分程度を標準とする」とされている。オゾン注入率 5 ~ 20mg/L 及び接触時間 7 ~ 20min とした神戸市玉津下水処理場内におけるパイロットプラント実験では、NP、E2、BPA が検出限界以下にまで低減されたとの結果が得られている。また、オゾン注入率と単位処理量当たりオゾン発生装置消費電力量は比例関係にあり、運転管理費用低減のためには必要最小限のオゾン注入率とすることが重要であることが分かっている。また、接触時間を短くすることができれば、オゾン反応塔の容量を小さくすることが可能となる。よって、本実験ではオゾン注入率 1.5 ~ 5mg/L 及び接触時間 3 ~ 15min の範囲で 3 段階に設定した。なお、オゾンガス流量はオゾン化空気量として約 0.34 Nm<sup>3</sup>/hour とし、オゾンガス濃度は 1.8 ~ 14.7g/Nm<sup>3</sup> の範囲で設定した。

## ウ) 反応塔高さ

オゾン反応塔において、水深は溶解効率と発生効率を考慮して 4 ~ 6m 程度とするのが適切であるとされている<sup>3)</sup>。そこで、水深が対象物質の低減効果に与える影響も把握できるように、反応塔の有効高さを 2 段階( 1.6m、4.1m、有効容量約 50L、130L ) に設定した。なお、反応塔高さ 2 段階それぞれにおいて、オゾン注入率は 3 段階に設定したが、反応塔高さ 1.6m においては、接触時間を約 3 min と約 8 min の 2 段階に設定し、反応塔高さ 4.1m においては、接触時間を約 8 min と約 15 min の 2 段階に設定した。

## d) 試料の採取及び分析項目

オゾン反応塔への流入直前の試験水及びオゾン反応塔からの流出直後の試験水を、処理開始より約 15 ~ 45 分毎に 3 回採取し、混合したものを分析試料とした。水質分析項目は、内分泌かく乱物質である NP、BPA、E2、E1 の他に、pH、SS、BOD、TOC、E<sub>260</sub>、大腸菌群、大腸菌、嫌気性芽胞とした。なお、NP、BPA、E2、E1、pH、SS、BOD 及び TOC は、下水試験方法に準拠し、NP、BPA の分析は GC/MS 法により、E2 及び E1 の分析は LC/MS/MS 法により実施した。また、E<sub>260</sub>、大腸菌群、大腸菌及び嫌気性芽胞は、上水試験方法に準拠し、大腸菌群及び大腸菌の分析は特定酵素基質培地法により、嫌気性芽胞の分析はハンドフ

ォード改良培地法により実施した。

## 2) 結果と考察

### a) オゾン注入率が内分泌かく乱物質低減効果に与える影響

オゾン注入率が低減効果に及ぼす影響を明らかにするため、オゾン注入率を 1.5 ~ 5mg/L の範囲で設定し、実験を行った。

本実験で得られたデータ全てについて、オゾン注入率のみに着目して、BOD 及び TOC の低減に与える影響を図-3.3.1.15 に示す。オゾン注入率が増加するにつれ、各オゾン注入率(すなわち約 1.5、約 3 及び約 5 mg/L)での BOD 及び TOC 残存率の最小値が低下した。オゾン注入率約 1.5mg/L で最大で BOD が約 10%、TOC が約 5%低減され、オゾン注入率約 5mg/L で最大で BOD が約 30%、TOC が約 20%低減された。

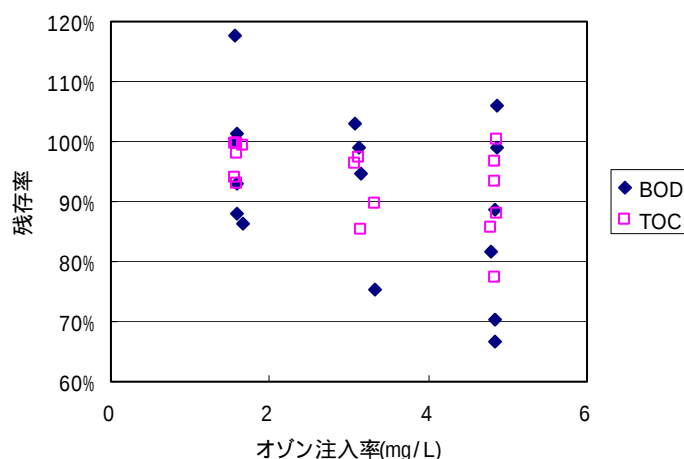


図- 3.3.1.14 オゾン注入率と COD 、TOC 残存率の関係

次に、本実験で得られたデータ全てについて、オゾン注入率のみに着目して、NP、BPA、E2、E1 の低減に与える影響を図-3.3.1.16 ~ 19 に示す。BPA についてはオゾン注入率約 5mg/L の全てのケースで、NP と E2 についてはオゾン注入率約 3mg/L 以上でほとんどのケースにおいて検出下限値未満まで低減された。E1 についてはオゾン注入率約 5mg/L の全てのケースで定量下限値未満まで低減され、オゾン注入率が低下するにつれ、各オゾン注入率でのオゾン処理後の E1 濃度の最大値が上昇した。

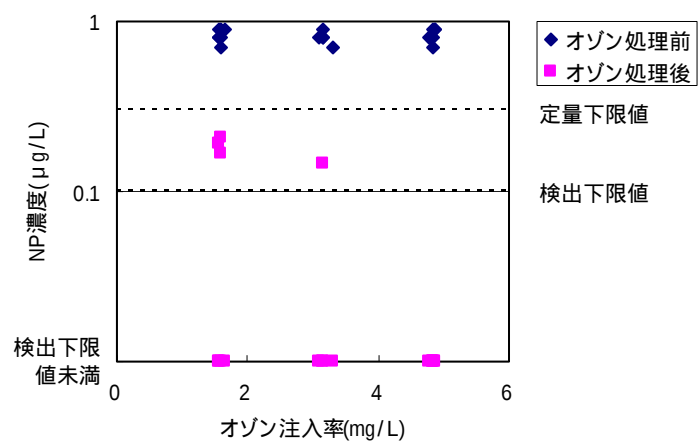


図- 3.3.1.15 オゾン注入率と NP 低減効果の関係

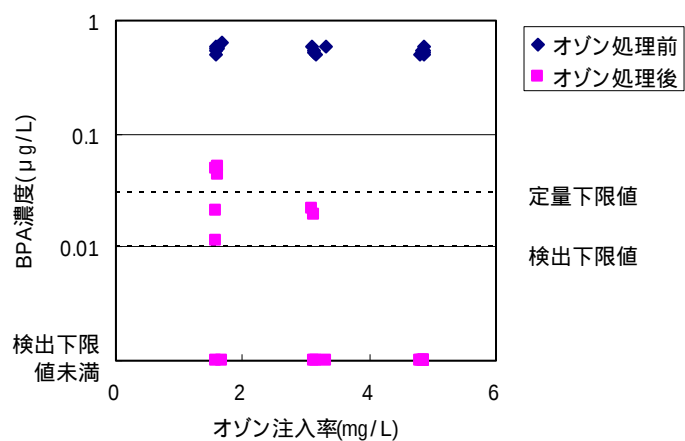


図- 3.3.1.16 オゾン注入率と BPA 低減効果の関係

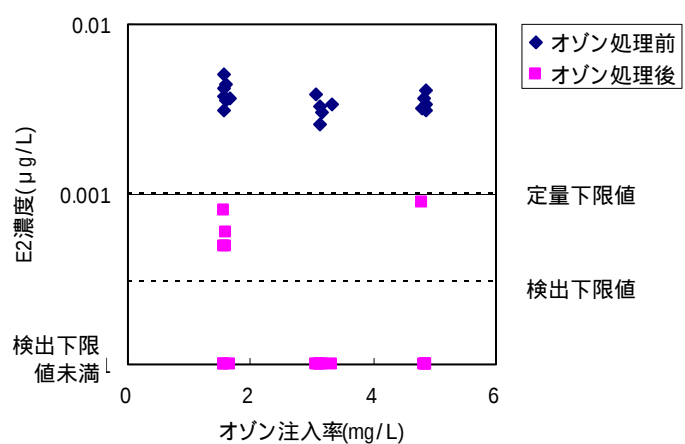


図- 3.3.1.17 オゾン注入率と E2 低減効果の関係

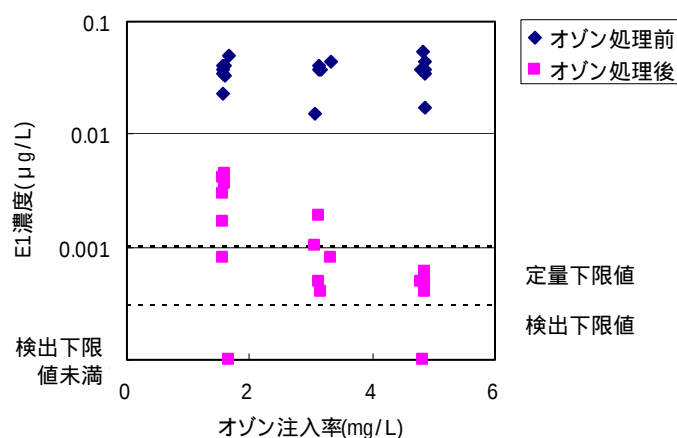


図- 3.3.1.18 オゾン注入率と E1 低減効果の関係

b) 接触時間が内分泌かく乱物質低減効果に与える影響

a) において、定量下限値以下にまで低減できないケースが多く見られたオゾン注入率約 1.5mg/L の条件における E1 について、接触時間がその低減に与える影響を図-3.3.1.20 に示す。接触時間が約 3～15min の範囲内では、E1 の低減効果に明確な違いは見られなかった。また、NP、BPA、E2 についても同様に、接触時間が約 3～15min の範囲内では、接触時間による低減効果の明確な違いは見られなかった。

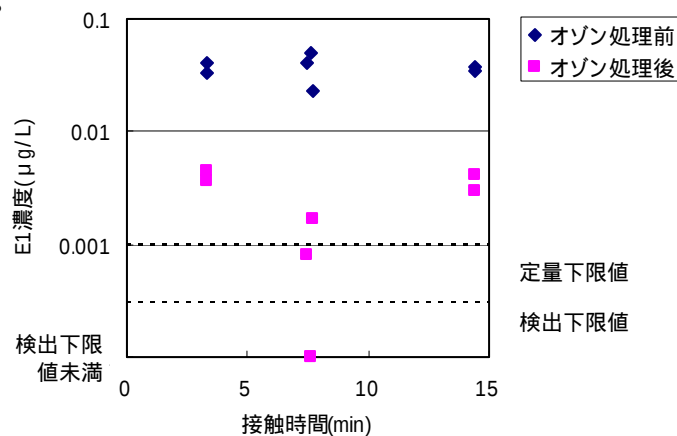


図- 3.3.1.19 オゾン接触時間と E1 低減効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L)

オゾンの酸化力は非常に強いため、内分泌かく乱物質との反応が短時間で終了すると考えられることから、今回の条件では接触時間による低減効果の違いが見られなかったものと考えられる。接触時間が大きくなる程オゾン反応槽の規模が大きくなるので、接触時間はできるだけ小さくすることが望ましいと言える。

a) の結果から、NP と BPA を検出下限値未満まで、E1 を定量下限値未満まで低減するためには、オゾン注入率約 5mg/L であれば、今回の条件では接触時間を約 3min にできると言える。

c) 不飽和結合を有する有機物の影響

神戸市玉津下水処理場内におけるパイロットプラント実験では、オゾンは不飽和結合を有する有機物との反応性に富んでいることがわかっている。本実験でも、オゾン処理により BOD に比べ不飽和結合を有する有機物の指標である  $E_{260}$  の方が大きく低減しており（図-3.3.1.21）、オゾンが不飽和結合を有する有機物との反応に消費されていることが示唆された。

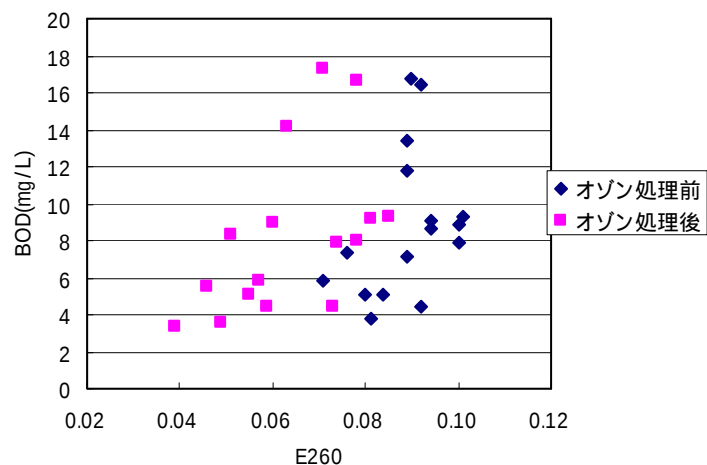


図- 3.3.1.20 オゾン処理による BOD 及び  $E_{260}$  の変化

そこで、処理水中に含まれ、オゾンとの反応における競合物質の指標としての  $E_{260}$  に着目し、オゾン注入率約 1.5mg/L の条件におけるオゾン処理前の  $E_{260}$  と内分泌かく乱物質の低減効果の関係を整理し、図-3.3.1.22～25 に示す。オゾン処理前の  $E_{260}$  が 0.09 以下では、NP、BPA 及び E2 は検出下限値未満に、E1 は定量下限値以下に低減されていた。オゾン注入率が低く、オゾンにより酸化されやすい不飽和結合を有する有機物が多く存在する場合には、内分泌かく乱物質の低減が阻害される可能性があると考えられる。

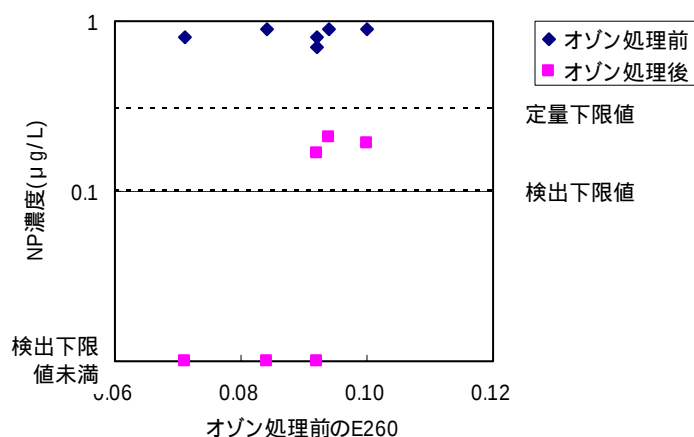


図- 3.3.1.21 オゾン処理前の  $E_{260}$  と NP 低減効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L)

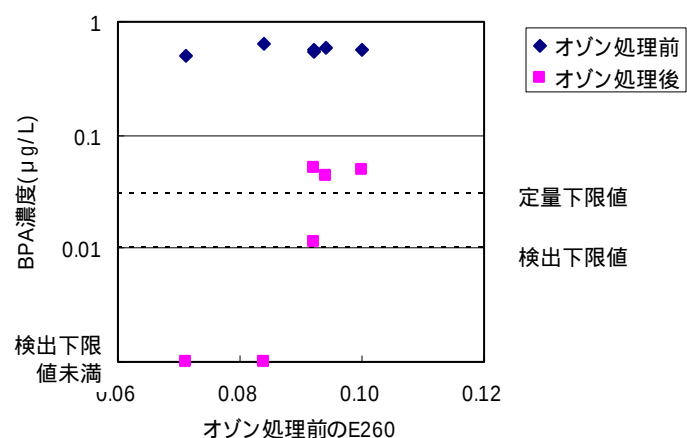


図- 3.3.1.22 オゾン処理前の E<sub>260</sub> と BPA 低減効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L)

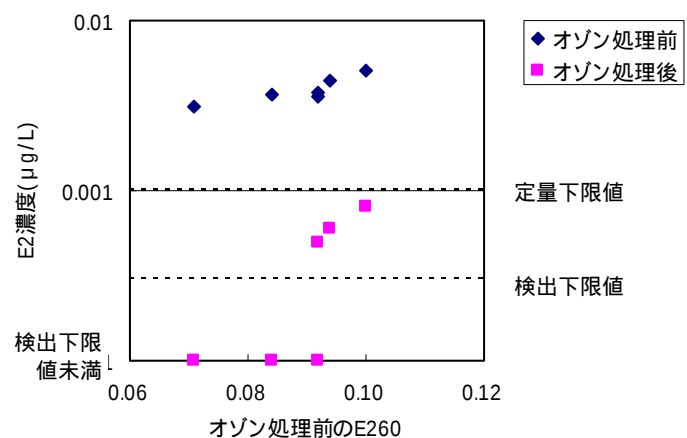


図- 3.3.1.23 オゾン処理前の E<sub>260</sub> と E2 低減効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L)

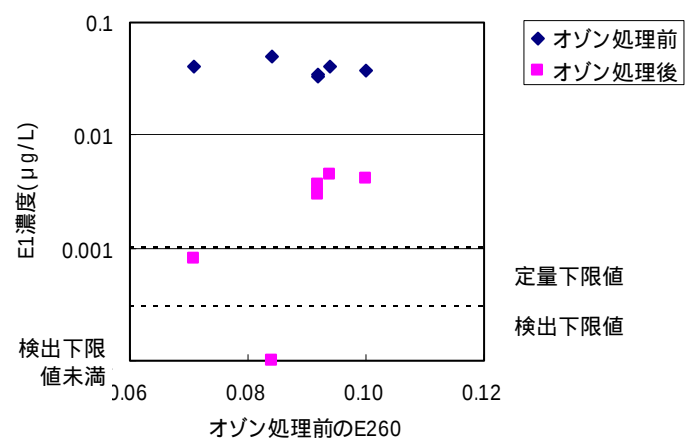


図- 3.3.1.24 オゾン処理前の E<sub>260</sub> と E1 低減効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L)

d) オゾン反応塔高さが内分泌かく乱物質低減効果に与える影響

オゾン注入率約 1.5mg/L 及びオゾン処理前の E<sub>260</sub> が 0.09 以上の条件におけるオゾン反応塔高さと E1 の低減効果の関係を図-3.3.1.26 に示す。反応塔高さが 1.6m と 4.1m では、E1 の低減効果に明確な違いは見られなかった。また、NP、BPA、E2 についても同様に、反応塔高さによる低減効果の明確な違いは見られなかった。

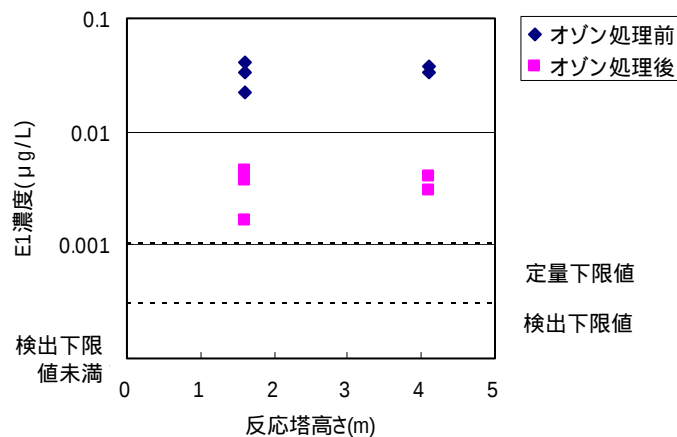


図- 3.3.1.25 反応塔高さと E1 低減効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L、オゾン処理前 E<sub>260</sub>；0.09 以上)

e) オゾン処理条件が大腸菌群、大腸菌及び嫌気性芽胞の低減効果に与える影響

本実験で得られたデータ全てについて、オゾン注入率のみに着目して、大腸菌群、大腸菌及び嫌気性芽胞の低減に与える影響を図-3.3.1.27～29 に示す。大腸菌群については、オゾン注入率が約 1.5、約 3 及び約 5 mg/L の場合に、それぞれ最大で約 1、約 2 及び 4log 低減された。しかしながら、各オゾン注入率において、大腸菌群が低減されなかったケースがあり、それらのケース全てにおいて同一となる条件は、接触時間（約 3min）と反応塔高さ（1.6m）であった。

大腸菌については、オゾン注入率が約 3 mg/L、約 5 mg/L の場合には、それぞれ最大で約 2log、約 3log 低減されたが、オゾン注入率約 3 mg/L かつ接触時間約 8 min かつ反応塔高さ 1.6m の条件の 1 ケースで低減されなかった。オゾン注入率約 1.5mg/L ではほとんどのケースで大腸菌が低減されなかった。

嫌気性芽胞については、オゾン注入率約 5 mg/L で約 1log 低減され、オゾン注入率約 1.5～3mg/L では 0.5～1log 低減されたが、オゾン注入率約 1.5 mg/L でほとんど低減されないケースがあった。

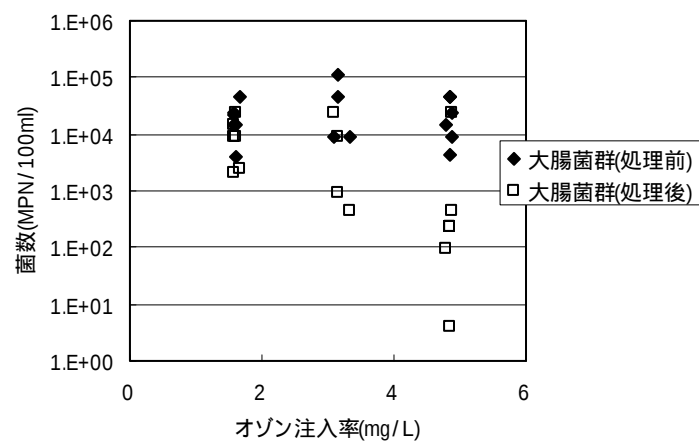


図- 3.3.1.26 オゾン注入率と大腸菌群低減効果の関係

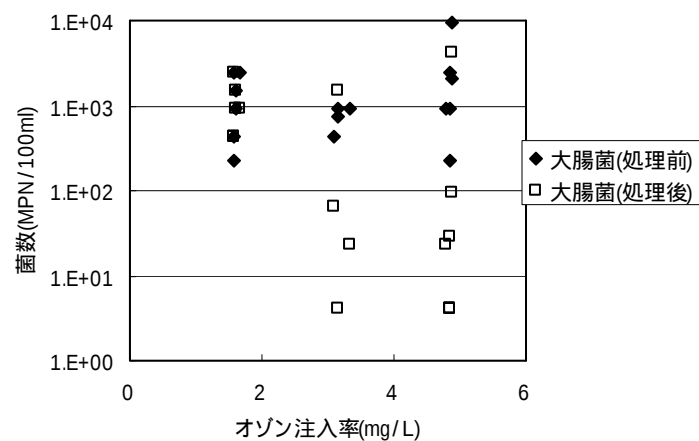


図- 3.3.1.27 オゾン注入率と大腸菌低減効果の関係

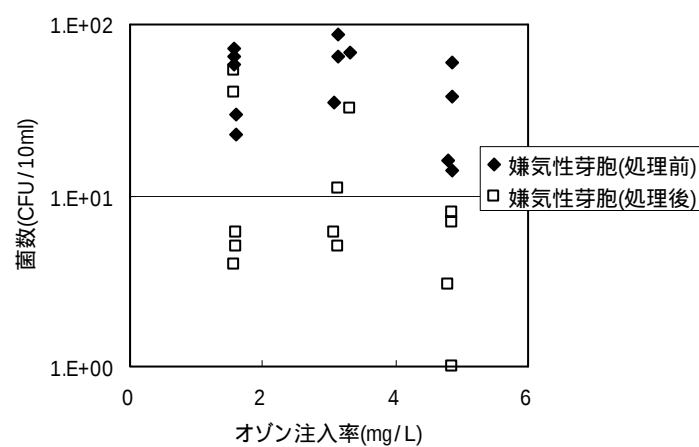


図- 3.3.1.28 オゾン注入率と嫌気性芽胞低減効果の関係

本実験においてオゾン注入率が約 1.5 mg/L の場合とオゾン注入率が約 3.5 ~ 5mg/L かつ反応塔高さが 1.6m の場合に、大腸菌群または大腸菌が低減されないケースがあったため、これらの条件を採用あるいは適用する場合には、消毒効果が期待できない可能性が高いことが示唆された。

### 3) まとめ

内分泌かく乱物質の低減を効率的に行うためのオゾン処理運転方法を確立するため、湖北総合実験施設においてパイロットプラント実験を実施した。結果を以下に整理する。

接触時間約 3 ~ 15min、反応塔高さ 1.6 ~ 4.1m の範囲で、オゾン注入率が約 1.5 ~ 5mg/L の範囲では、BPA についてはオゾン注入率約 5mg/L で、NP と E2 についてはオゾン注入率約 3mg/L 以上でほとんど検出下限値未満まで低減された。一方、E1 についてはオゾン注入率約 5mg/L で定量下限値未満まで低減された。

NP、BPA、E2、E1 の低減効果に違いが見られたオゾン注入率が約 1.5mg/L の条件において、オゾン接触時間約 3 ~ 15min の範囲では、接触時間によるそれらの低減効果の明確な違いは見られなかった

オゾン注入率約 1.5mg/L の条件において、オゾンにより酸化されやすい不飽和結合を有する有機物の指標である  $E_{260}$  が 0.09 以下では、NP、BPA 及び E2 は検出下限値未満に、E1 は定量下限値以下に低減されており、オゾンとの反応における競合物質の簡便な指標として  $E_{260}$  を用いることの可能性が示唆された

オゾン注入率が約 1.5 mg/L の場合とオゾン注入率が約 3.5 ~ 5mg/L かつ反応塔高さが 1.6m の場合に、大腸菌群または大腸菌が低減されないケースがあったため、これらの条件を採用あるいは適用する場合には、消毒効果が期待できない可能性が高いことが示唆された。

### (4) おわりに

二つのパイロットプラント実験により、オゾン処理による内分泌かく乱物質等の低減を効率的かつ適切に行うための知見が得られた。下水処理において内分泌かく乱物質等を更に低減するためには様々な手法が考えられるが、既に導入されているオゾン処理施設を有効に活用する、あるいは、今後他の目的もあわせてオゾン処理施設を導入する場合には、この知見を参考に運転管理・施設設計することにより、下水処理において内分泌かく乱物質等の更なる低減を適切な運転方法で、なおかつ経済的に進めることができる。

## 参考文献

- 1) 国土交通省都市・地域整備局下水道部：平成 12 年度下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査報告書，2001.3
- 2) 例えば、能勢ら：オゾンによる下水二次処理水の内分泌攪乱化学物質の分解，第 37 回下水道研究発表会講演集，pp.710-712，200.7
- 3) (財)下水道新技術推進機構：二次処理水を対象としたオゾン処理システム技術マニュアル、1997.6
- 4) (社)日本水道協会：上水試験方法 2001，p.155，2001
- 5) 環境省総合環境政策局環境保険部：ノニルフェノールが魚類に与える内分泌攪乱作用の試験結果に関する報告（案） 2001.8
- 6) 環境省内分泌攪乱化学物質問題検討会：平成 16 年度第 1 回資料 5 - 2 魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について（案） 2004.7
- 7) 環境省内分泌攪乱化学物質問題検討会：平成 15 年度第 1 回資料 5 - 2 魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について（案） 2003.6
- 8) 環境省内分泌攪乱化学物質問題検討会：平成 14 年度第 1 回資料 5 魚類を用いた生態系への内分泌攪乱作用に関する試験結果について（案） 2002.6