

## 2. 水環境再生技術の開発に関する研究

下水処理研究室 室 長 南山 瑞彦  
主任研究官 平山 孝浩

### 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。

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大きく低減し、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。

オゾン処理については、これら微量環境汚染物質の除去に対する有効性が多数指摘されているが、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、微量環境汚染物質除去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。

本研究は、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除去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、パイロットプラント実験により、オゾン処理条件による除去効果の違いについて検討を行うものである。

### 2. 実験方法

#### 2-1. 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、2-3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-1に、実験装置の主な仕様を表-1に示す。

表-1 実験装置仕様

項目	仕様
オゾン発生装置	オゾン発生量：12gO <sub>3</sub> /h オゾン濃度：40g/Nm <sup>3</sup> 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 但し、H=1,600mm、2,350mm、 3,100mm、4,100mm（有効容量 約 50L、75L、95L、130L）で可 変式 オゾン注入方式：散気方式

#### 2-2. 除去対象物質

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

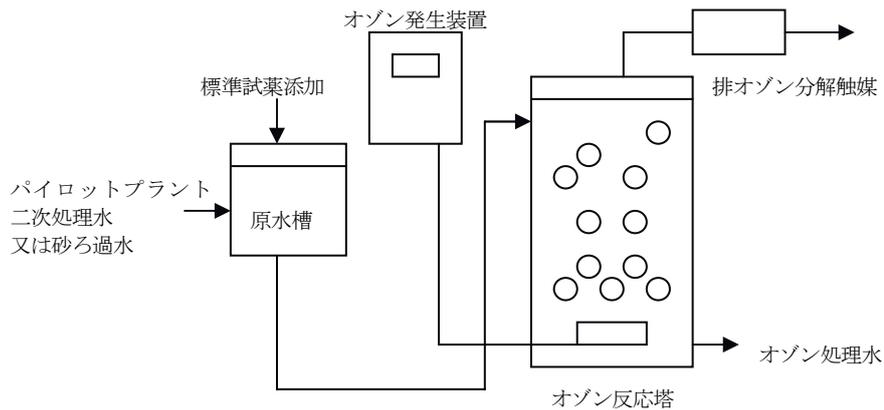


図-1 実験装置概要

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-エチルヘキシルのうち、NPは環境省調査<sup>2)</sup>により魚類に対し内分泌かく乱作用があると強く推察されていること、BPAは現在調査中ではあるが魚類に対し内分泌かく乱作用の可能性があると指摘されていること、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、これらの物質を除去対象物質とした。

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除去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、病原微生物の除去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、嫌気性芽胞を除去対象物質とした。

### 2-3. 実験条件

#### 2-3-1. 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実験除去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 $\mu$ g/L、BPA=0.5 $\mu$ g/L、E2=0.003 $\mu$ g/L、E1=0.06 $\mu$ g/Lの濃度となるように標準試薬を添加したものを用いた。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-2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-2 オゾン反応塔への流入直前の試験水の水質

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

#### 2-3-2. 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とした過年度の実験<sup>4)</sup>では、NP、E2、BPAが検出限界以下にまで除去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0.34Nm<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。

### 2-3-3. 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、水深が対象物質の除去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3minと約8min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8minと約15minの2段階に設定した。

### 2-4. 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、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、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。

## 3. 結果と考察

### 3-1. オゾン注入率が除去効果に与える影響

オゾン注入率が除去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。なお、本節では、接触時間等オゾン注入率以外の条件については限定せず、本実験で得られたデータ全てについて記述する。

オゾン注入率がBOD及びTOCの除去に与える影響を図-2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5mg/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%除去され、オゾン注入率約5mg/Lで最大でBODが約30%、TOCが約20%除去された。

次に、オゾン注入率がNP、BPA、E2、E1の除去に与える影響を図-3~6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以上で殆どのケースにおいて検出下限値未満まで除去された。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除去され、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。

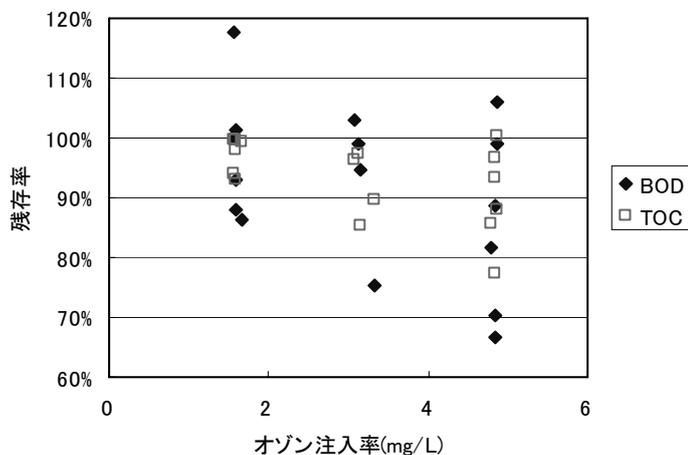


図-2 オゾン注入率とCOD、TOC残存率の関係

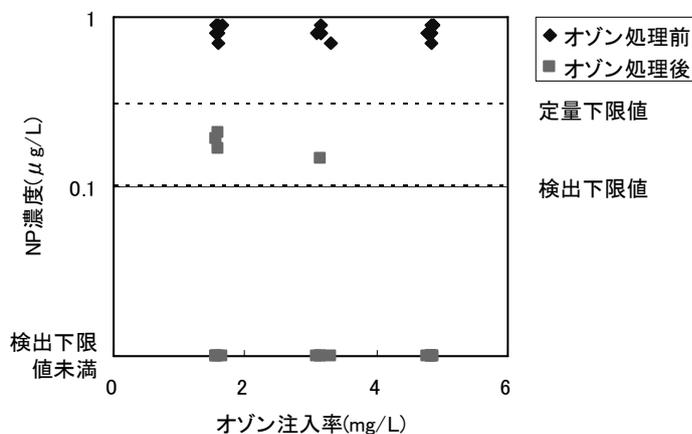


図-3 オゾン注入率とNP除去効果の関係

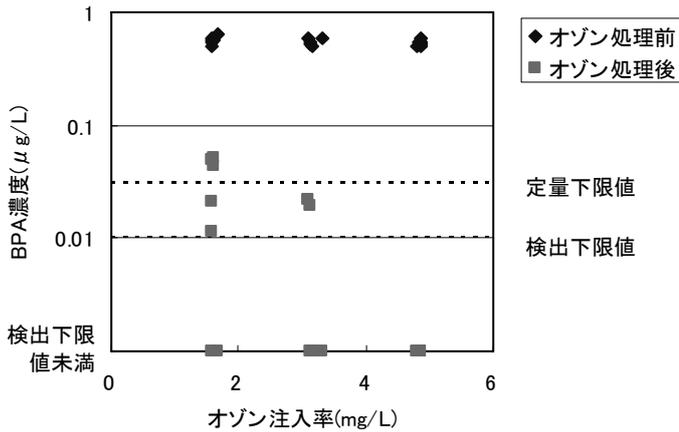


図-4 オゾン注入率と BPA 除去効果の関係

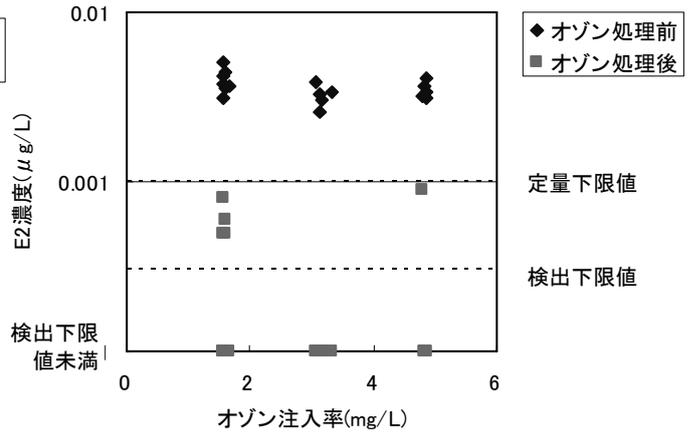


図-5 オゾン注入率と E2 除去効果の関係

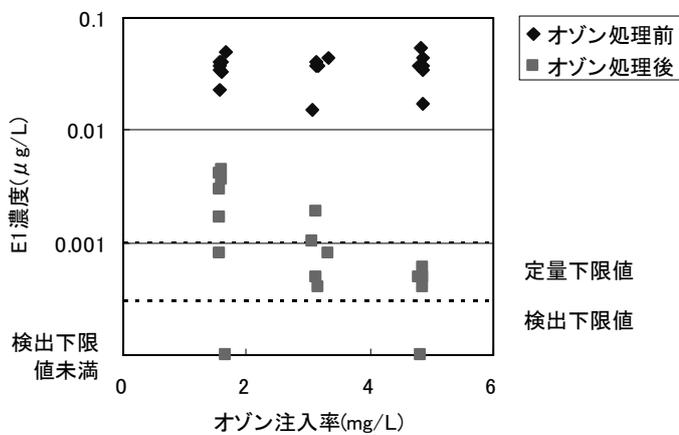


図-6 オゾン注入率と E1 除去効果の関係

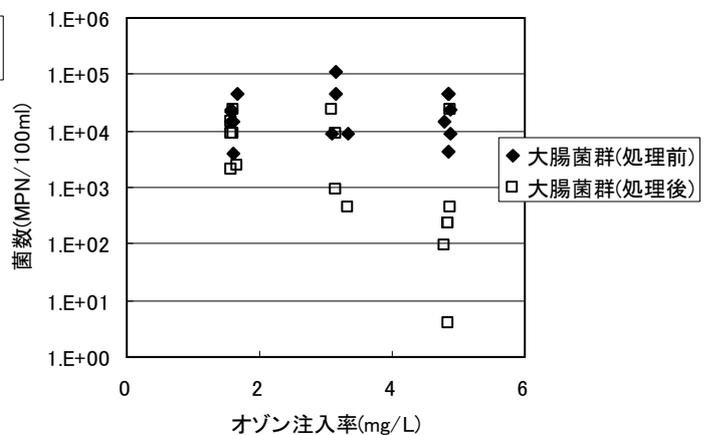


図-7 オゾン注入率と大腸菌群除去効果の関係

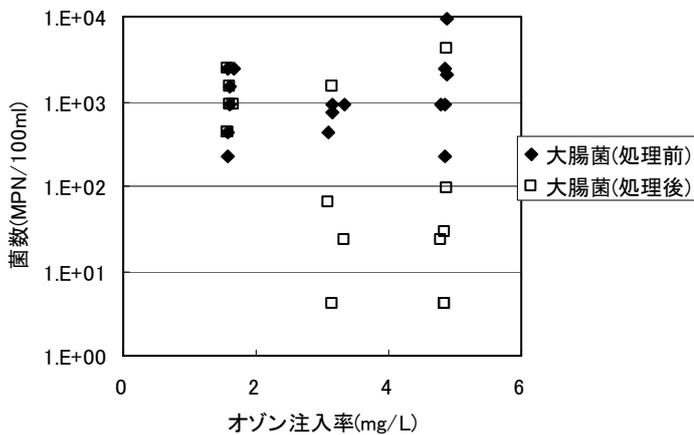


図-8 オゾン注入率と大腸菌除去効果の関係

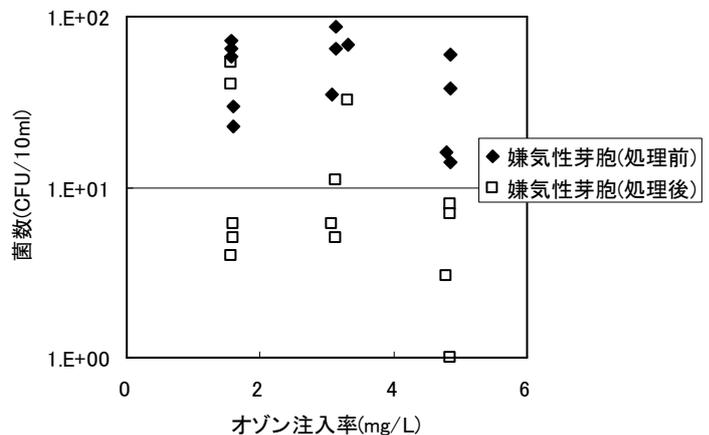


図-9 オゾン注入率と嫌気性芽胞除去効果の関係

また、オゾン注入率が $E. coli$ 、 $E. coli$ 及び嫌気性芽胞の除去に与える影響を図-7~9に示す。 $E. coli$ 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除去されたが、各オゾン注入率において接触時間約3minかつ反応塔高さ1.6mの条件では殆どのケースで除去されなかった。 $E. coli$ については、オゾン注入率が約3 mg/L、約5 mg/Lの場合に、それぞれ最大で約2log、約3log除去されたが、オゾン注入率約3 mg/Lかつ接触時間約8分かつ反応塔高さ1.6mの条件の1ケースで除去されなかった。オゾン注入率約1.5mg/Lでは殆どのケースで $E. coli$ が除去されなかった。嫌気性芽胞については、オゾン注入率約5 mg/L

で約 1log 除去され、オゾン注入率約 1.5~3mg/L では 0.5~1log 除去されたが、オゾン注入率約 1.5 mg/L で殆ど除去されないケースがあった。

オゾン注入率が約 3 及び約 5 mg/L の場合に大腸菌群、または、大腸菌が除去されないケースが 3 ケースあったが、いずれも試験水が二次処理水であり、なおかつ、反応塔高さが 1.6m の条件であったことから、反応塔高さが低い場合にはオゾンの溶解効率が低くなるためと考えられた。

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除去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。

### 3-2. 接触時間が除去効果に与える影響

3-1 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、接触時間がその除去に与える影響を図-10 に示す。接触時間が約 3~15min の範囲内では、E1 の除去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、接触時間による除去効果の明確な違いは見られなかった。

オゾンの酸化力は非常に強いため、除去対象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除去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。3-1 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除去するためには、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。

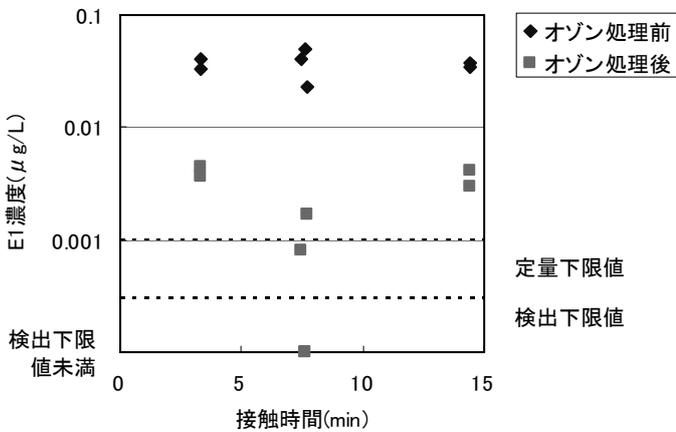


図-10 オゾン接触時間と E1 除去効果の関係  
(オゾン注入率 ; 約 1.5mg/L)

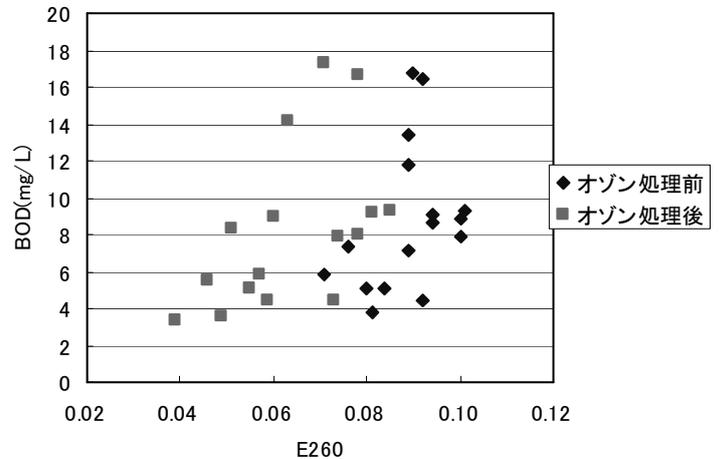


図-11 オゾン処理によるBOD及びE260の変化

### 3-3. 不飽和結合を有する有機物の影響

過年度の実験<sup>4)</sup>で、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 E260の方が大きく低減しており (図-11)、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。

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 E260 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 E260 と内分泌かく乱物質の除去効果の関係を整理し、図-12~15 に示す。オゾン処理前の E260 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除去されていた。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除去が阻害される可能性があると考えられる。

一方、E<sub>260</sub>が大腸菌群、大腸菌及び嫌気性芽胞の除去効果に与える影響は特に見られなかった。

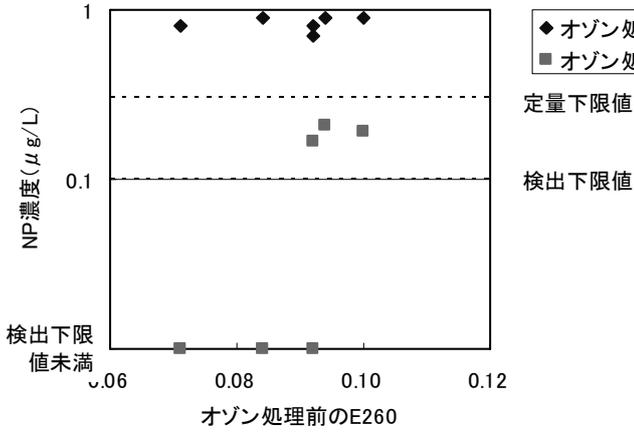


図-12 オゾン処理前のE<sub>260</sub>とNP除去効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L)

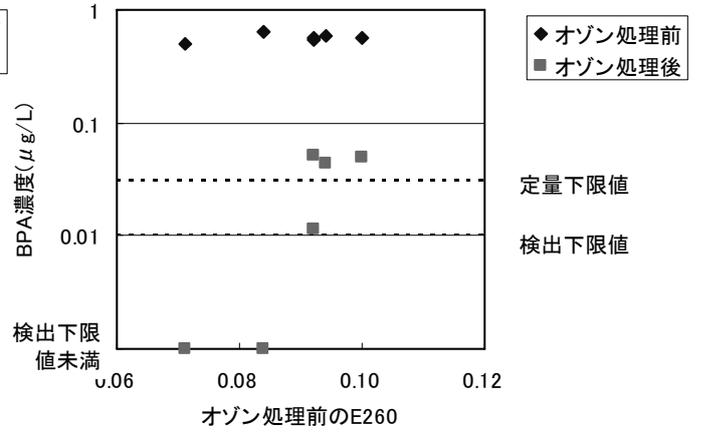


図-13 オゾン処理前のE<sub>260</sub>とBPA除去効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L)

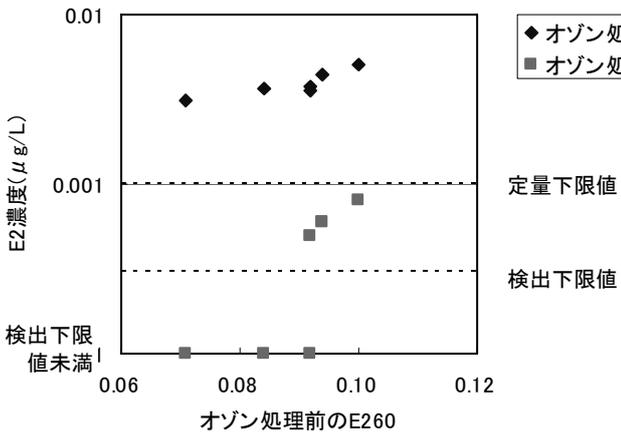


図-14 オゾン処理前のE<sub>260</sub>とE<sub>2</sub>除去効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L)

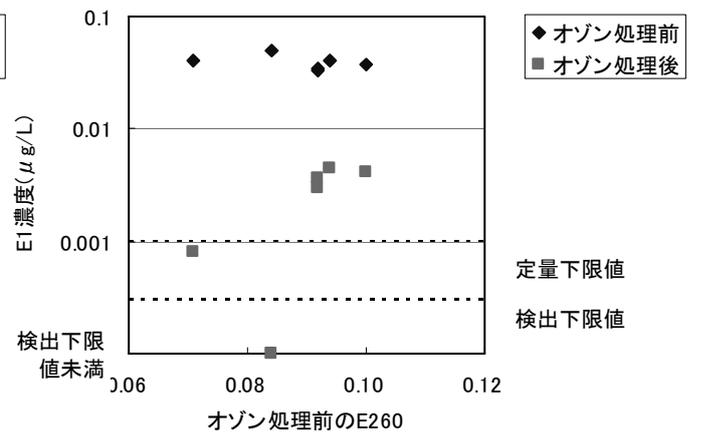


図-15 オゾン処理前のE<sub>260</sub>とE<sub>1</sub>除去効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L)

### 3-4. オゾン反応塔高さが除去効果に与える影響

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の内分泌攪乱物質の除去効果の関係を図-16 に示す。反応塔高さが 1.6m と 4.1m では、E<sub>1</sub> の除去効果に明確な違いは見られなかった。また、NP、BPA、E<sub>2</sub> についても同様に、反応塔高さによる除去効果の明確な違いは見られなかった。

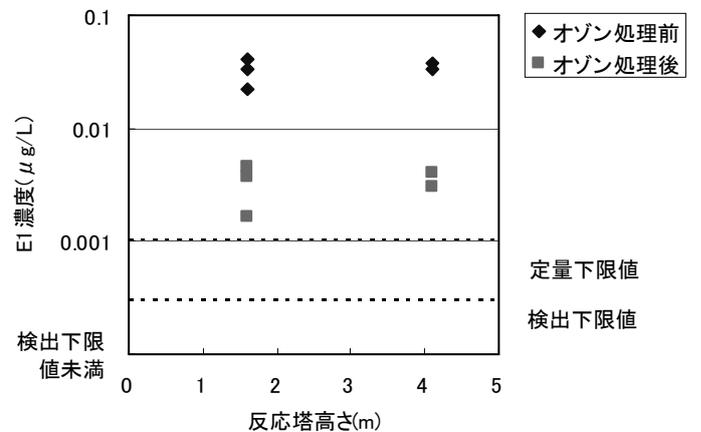


図-16 反応塔高さと E<sub>1</sub> 除去効果の関係  
(オゾン注入率；約 1.5mg/L、  
オゾン処理前 E<sub>260</sub>；0.09 以上)

#### 4. まとめ

内分泌かく乱物質の除去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、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。

- (1) 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 以上で殆ど検出下限値未満まで除去された。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除去された。
- (2) 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除去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) NP、BPA、E2、E1 の除去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除去効果の明確な違いは見られなかった。
- (4) 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<sub>260</sub> 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除去されており、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<sub>260</sub> を用いることの可能性が示唆された。

なお、本研究は、技術研究開発調査費により実施されたものである。

#### 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) 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.
- 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) 国土技術政策総合研究所：水循環再生技術の開発に関する研究、平成 14 年度下水道関係調査研究年次報告書集、国総研資料第 138 号、pp.257-262、2003.