

◆特集：下水道による水・物質の制御◆

オゾン処理による効率的な微量環境汚染物質の除去に関する研究

田嶋 淳* 中島英一郎**

1. はじめに

近年、水環境における内分泌攪乱物質（いわゆる「環境ホルモン」）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、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。内分泌攪乱物質については、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生生態系への悪影響が懸念されている。

下水処理における内分泌攪乱物質の挙動については、流入下水中の内分泌攪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の知見が得られている¹⁾が、内分泌攪乱物質が生態系に与える影響については、依然明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。

これら微量環境汚染物質の除去に対して、オゾン処理が有効であることが明らかになってきているが、日本の下水処理場におけるオゾン処理導入実績は少なく、オゾン処理の導入目的も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目的と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。

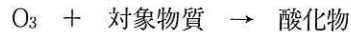
そこで本研究では、下水処理水中の微量環境汚染物質の除去を効率的に行うためのオゾン処理運転方法の確立を目的として、オゾン処理による微量環境汚染物質の除去効果について検討を行うこととした。本稿では、下水処理におけるオゾン処理の実績を整理するとともに、オゾン処理による内分泌攪乱物質の除去効果についての実験結果について報告する。なお、内分泌攪乱物質としては、17βエストラジオール（以下E2と記す）、ノニルフェノール（以下NPと記す）、ビスフェノールA（以下BPAと記す）、ベンゾフェノン（以下BPと記す）の4物質を対象とした。

2. オゾン処理について

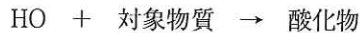
2.1 オゾン処理の原理

オゾン処理とは、オゾン分子（O₃）による直接反応と、オゾンが水中で分解されて生成されるフリーラジカルHOによる間接反応のいずれかが主反応となり、その強い酸化力により、大腸菌、微生物などの消毒（殺菌）、ウイルスの不活性化、脱色、脱臭、有機物の分解などを行うものであり、その酸化力は塩素に比べはるかに強いと言われている。

(1) オゾンと対象物質との直接反応



(2) オゾン分解により生成されるフリーラジカルHOと対象物質の間接反応



特徴は以下の通りである。

- ①大腸菌、微生物などの消毒（殺菌）、ウイルスの不活性化（酵素の酸化、細胞膜、DNA、RNAの破壊・損傷など）
- ②脱色、脱臭（有機物の酸化、低分子化など）
- ③有機物の分解（難分解性有機物の易分解性化など）
- ④微量環境汚染物質（内分泌攪乱物質、有機塩素化合物等）の分解 など

2.2 オゾン処理システム

二次処理水を対象としたオゾン処理システムは、大きく分けて、オゾン発生設備、オゾン反応設備及び排オゾン処理設備から構成される。オゾン処理は前述したとおり、酸化力が強く対象物質の除去効果が大きいという利点がある一方、消費電力が大きいという問題点があり、「オゾンの製造」「オゾンの水中への溶解」「オゾンと対象物質との反応」の工程をいかに効率よく行うかが課題となる。オゾン処理関連の研究では、これらの工程の効率化を目的として行われているものが多い。

2.3 国内の下水処理場におけるオゾン処理実績

国内の下水処理場におけるオゾン処理導入実績を示したものが図-1である。オゾン処理を実施している処理場数は近年増加傾向にあるものの、依然として少ない状況にあり、平成13年度現在で、全国1,718の処理場のうち、約2%に当たる40箇所の処理場で導入されているに過ぎない³⁾。

この40箇所のうち、24箇所の処理場では、処理水再利用目的でオゾン処理が行われており、そのうち5箇所では消毒目的により、15箇所ではオゾン酸化法として、4箇所では両方を目的としてオゾン処理が行われている。また、30箇所の処理場では、処理水再利用目的以外でオゾン処理が行われており、そのうち13箇所では消毒目的により、6箇所ではオゾン酸化法として、11箇所では両方を目的としてオゾン処理が行われている。

なお、オゾン酸化法の目的の大半は色度除去やCODの低減と考えられる。

3. 実験方法

3.1 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1m³）に貯留し、内分泌攪乱物質標準試薬を原水槽へ添加後、試験水を、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連続通水し、

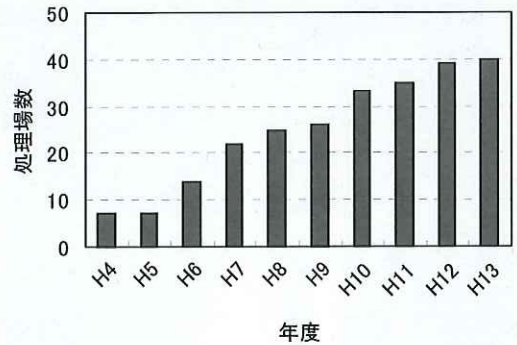


図-1 オゾン処理導入下水処理場数の経年変化

3.2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-2及び写真-1に、実験装置の設備仕様を表-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。

表-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 発生量：20gO ₃ /h 又は 30gO ₃ /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

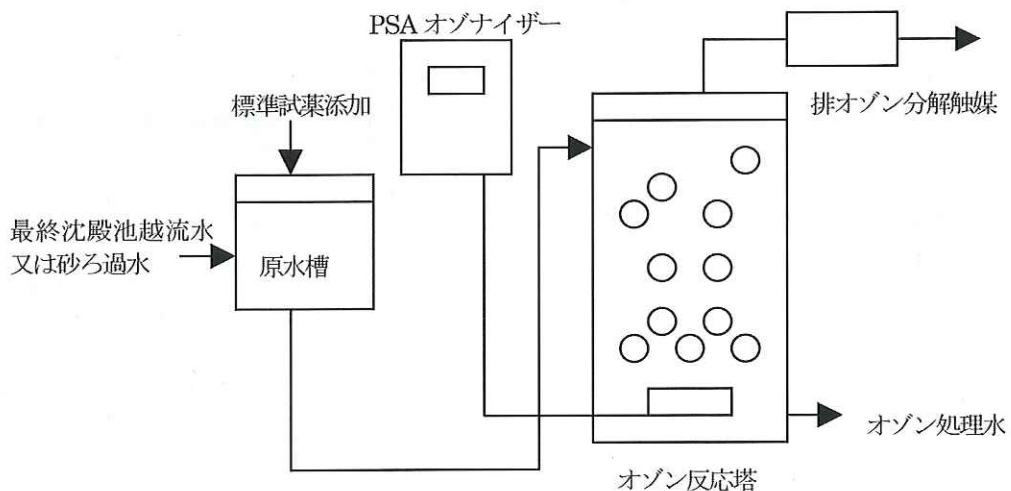


図-2 実験装置概要

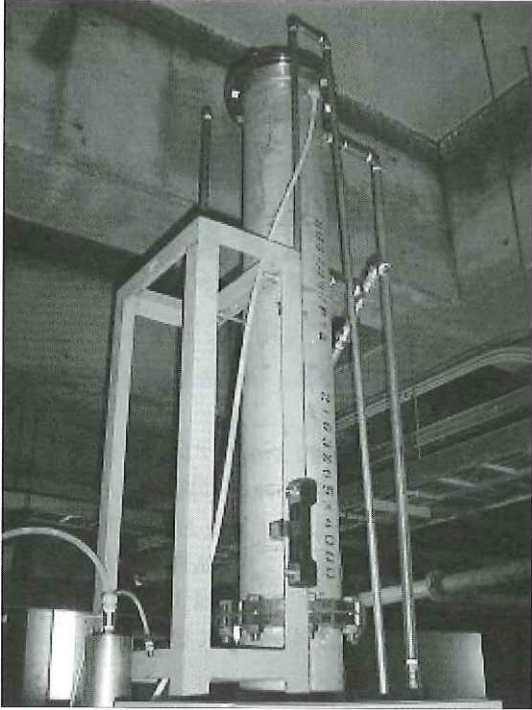


写真-1 実験装置（オゾン反応塔）

3.2 実験条件

3.2.1 試験水

試験水には、神戸市玉津下水処理場の最終沈殿池越流水及び砂ろ過水を原水槽に貯留し、概ね $NP=1 \mu\text{g/L}$ 、 $E2=0.05 \mu\text{g/L}$ 、 $BPA=0.5 \mu\text{g/L}$ 、 $BP=1 \mu\text{g/L}$ の濃度となるように標準試薬を原水槽に添加調整したものを用いた。なお、原水槽内の内分泌攪乱物質の設定濃度は、平成 10～12 年度国土交通省調査¹⁾における下水処理水中の内分泌攪乱物質の最大濃度を目安としたものである。

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-2 の通りである。 NH_4 及び NO_2-N 濃度については処理場からの放流水において共に 0.1mg/L 以下となっており、硝化反応が十分に進行していた。

表-2 実験に用いた原水の水質

水質項目	砂ろ過水	最終沈越流水
pH	6.7～7.3	6.6～6.8
SS (mg/L)	1 以下	2～3
BOD (mg/L)	2 以下～2.9	2.3～3.9
COD _{Mn} (mg/L)	7.1～9.6	8.8～10.8
TOC (mg/L)	5.3～7.5	5.5～6.7

3.2.2 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」²⁾では、オゾン注入率は、一般的には $5 \sim 10\text{mg/L}$ 程度とする、とされており、本実験では $5 \sim 20\text{mg/L}$ の範囲で段階的に設定した。

3.3 試料の採取及び分析方法

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。試料中の内分泌攪乱物質の分析方法は、NP、BPA、BP については、GC/MS 分析法により、E2 については、ELISA 法により分析を行った。

4. 結果と考察

オゾン注入率が BP、NP、E2、BPA の除去に与える影響を図-3～6 に示す。BP については、オゾン注入率 10mg/L 以上で検出下限値以下にまで除去されることが分かった。一方、NP、E2、BPA については、オゾン注入率 $5 \sim 20\text{mg/L}$ の範囲内では、オゾン注入率に関わらず、殆どのケースで検出下限値以下にまで除去された。

これらの結果は、NP、E2、BPA がオゾン酸化されやすいフェノール基を有している一方、BP がフェノール基を有していないことによるものと考えられる。

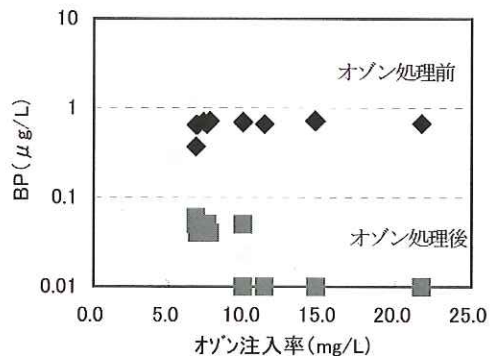


図-3 オゾン注入率と BP 除去効果の関係
(BP 検出下限値 = $0.01 \mu\text{g/L}$)

※図中の $BP=0.01 \mu\text{g/L}$ の点は全て検出下限値以下を示す

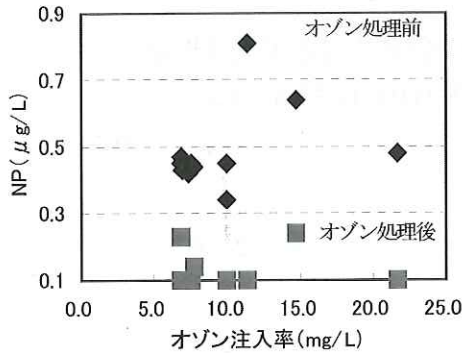


図-4 オゾン注入率と NP 除去効果の関係
(NP 検出下限値 = 0.1 $\mu\text{g/L}$)

※図中 NP=0.1 $\mu\text{g/L}$ の点は全て検出下限値以下を示す

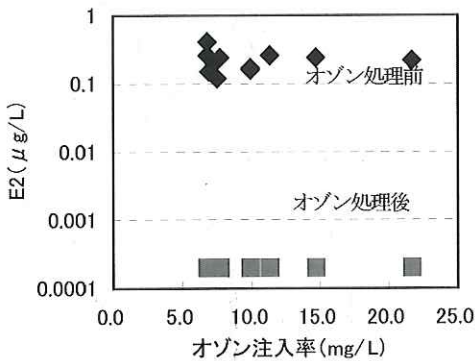


図-5 オゾン注入率と E2 除去効果の関係
(E2 検出下限値 = 0.0002 $\mu\text{g/L}$)

※図中オゾン処理後の点は全て検出下限値以下を示す

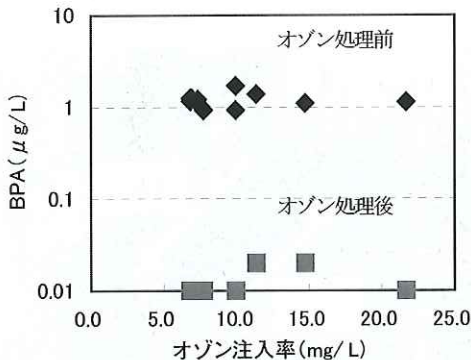


図-6 オゾン注入率と BPA 除去効果の関係
(BPA 検出下限値 = 0.01 $\mu\text{g/L}$)

※図中 BPA=0.01 $\mu\text{g/L}$ の点は全て検出下限値以下を示す

5. まとめ

実験結果より、内分泌攪乱物質のうち、E2、NP、BPA については、オゾン注入率 5mg/L 以上の条件では、検出下限値以下にまで除去されることが分かった。一方、BP については、オゾン注入率 5mg/L では完全に除去されず、10mg/L 以上の条件で検出下限値以下にまで除去されることが分かった。

今後は、除去対象物質の検討範囲を広げるとともに、オゾン注入率を更に低減させた場合の除去効果の確認を行う予定としている。また、原水の性状が内分泌攪乱物質をはじめとした微量環境汚染物質の除去効果に与える影響についても検討を進めていく予定である。

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) (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
- 3) (社) 日本下水道協会：下水道統計行政編（平成 4 年度版～平成 13 年度版）

田嶋 淳*



国土交通省国土技術政策
総合研究所下水道研究部
下水処理研究室主任研究
官
Atsushi TAJIMA

中島英一郎**



国土交通省国土技術政策
総合研究所下水道研究部
下水処理研究室長
Hideichiro NAKAJIMA