

オゾン利用による下水処理・廃水処理

特集

加藤 康弘(かとう やすひろ)

山崎 正志(やまざき まさし)

木村 総一郎(きむら そういちろう)

1 まえがき

オゾン(O₃)はきわめて強力な酸化力を持ち、下水・廃水処理の用途においても殺菌、脱臭、脱色、有機物の分解などに優れた効果がある。富士電機ではいち早くオゾンの効果に着目し、下水処理水や廃水の再利用を目的とした安全かつ効率的な処理システムの開発を進めている。

これまで、下水処理水あるいは再利用水の消毒評価は一般細菌、大腸菌などが対象であったが、わが国でも1996年に水道水を原因とするクリプトスポリジウム(*Cryptosporidium parvum*, 236ページの「解説」参照)の集団感染症が発生して以来、消毒抵抗性のある病原微生物を含めた消毒評価の必要性が高まってきている。

一方、近年では環境中に存在し、内分泌攪乱(かくらん)作用が疑われている物質(環境ホルモン)が大きな社会問題となってきた。環境庁(現環境省)は1998年に「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」として調査研究を進めていく67物質を指定し、2001年には優先してリスク評価に取り組む20物質を決定している。

この内分泌攪乱性化学物質の汚染要因としては、工場や事業所から排出される産業廃水があるが、最近では家庭から排出される生活排水も大きな問題となっており、健全な水循環を考えた場合、これら微量有害物質の処理技術確立しておく必要があるといえる。

そこで本稿では、特に下水処理水を対象とし、オゾン処理によるクリプトスポリジウムならびに枯草菌芽胞の不活化特性、オゾン処理による代表的な内分泌攪乱化学物質の分解特性の2点について報告を行う。

2 下水処理水中のクリプトスポリジウム不活化特性

これまでオゾンによるクリプトスポリジウムオーシストの不活化特性に関する報告は盛んに行われているものの、それらの多くは純水、あるいは水道原水を対象としたものである。下水処理水のように有機物濃度が高い場合に生じ

るオゾン消費量の増加や、有機物の阻害影響に関する検討はなされていない。そこで、下水処理水レベルの有機物が共存している場合のクリプトスポリジウムオーシストの不活化特性について検討を行った。

あわせて本実験では、近年欧米で消毒抵抗性の高い微生物指標として検討されている枯草菌芽胞の不活化特性の測定を行った。枯草菌芽胞はクリプトスポリジウムに比べて安全性が高く、また分析方法も簡便であることから、あらかじめクリプトスポリジウムと不活化特性の相関性を把握しておくことで、後述の連続処理実験や実証装置性能評価の指標菌として有効である。

2.1 試験生物種

クリプトスポリジウムオーシストは、牛由来のものを使用した。枯草菌芽胞は、*Bacillus subtilis var. niger*(ATCC 9372)の芽胞を使用した。細胞は使用前に遠心洗浄後、反応後の枯草菌芽胞個数10⁵⁻⁶個/mL、またはオーシスト個数10⁴個/mLとなるように調整して使用した。

2.2 試験水

下水二次処理水(TOC濃度約7mg/L)を、0.45μmフィルタにてろ過処理後、りん酸緩衝溶液にてpH7.0に調整して用いた。純水の消毒実験には、超純水を使用し、同じくりん酸緩衝溶液によりpHを調整した。

2.3 オゾン処理実験装置

本実験で用いたバッチ式オゾン処理実験装置を図1に示す。所定量の試験水を反応槽に取り、あらかじめ枯草菌芽胞またはクリプトスポリジウムオーシストを規定量添加し、かくはんしながら図中のオゾン散気管からオゾンを吹き込み、反応を進行させた。検体は経時的に必要量を分取し、培養試験に供した。

2.4 消毒評価法

クリプトスポリジウムオーシストの不活化評価方法は、Campbellらの方法に準じた脱囊(だつのう)試験により



加藤 康弘

オゾンを用いた水処理技術開発に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー(株)環境技術研究所主任研究員。



山崎 正志

水処理プロセスの開発、微量有害物質分析技術開発に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー(株)環境技術研究所。日本化学会会員、日本内分泌攪乱化学物質学会会員。



木村 総一郎

水処理プロセスの開発、病原性微生物不活化技術開発に従事。現在、富士電機アドバンステクノロジー(株)環境技術研究所。

行った。脱囊試験では、試験操作によって脱囊行為を発現したものを生きているオーシストと判定する。枯草菌芽胞の培養評価は、検体の加熱処理（60℃，30分）後，TSA平板培地上で37℃，48時間培養後に発育した集落を計数して生菌数密度（cfu/mL）を算出した。

2.5 実験結果および考察

1) クリプトスポリジウムの不活化特性

純水および下水二次処理水を用いて不活化効果の比較を行った。このときの水温は20℃，pHは7.0である。オゾン注入速度（注入率）は，純水：1.2 mg/L/min，下水二次処理水においては3.6 mg/L/minとした。

溶存オゾン濃度の経時変化を見ると，純水の場合はオゾンガス注入開始後速やかに溶存オゾン濃度の立上りが見られたが，下水二次処理水の場合は，共存する有機物の消費が先行し，オゾンガス注入開始後約5分まで0 mg/Lを示した後に増加した。そこで，有機物の存在が不活化効果へ及ぼす影響をCT値の視点から比較検討した。CT値とは消毒効果を表す殺菌力（酸化力）指標であり，次式で算出される。

$$CT \text{ 値} = \text{消毒剤（オゾン）濃度} \times \text{接触時間} \text{ [(mg/L) \cdot \text{min}]}$$

CT値と生残率（ N/N_0 ：初期菌数と残存菌数の比）の関係を図2に示す。両者ともCT値と生残率の対数 $\ln(N/N_0)$ には直線関係があり，その傾きは純水の場合 -0.45，下水二次処理水の場合 -0.40 となり，本実験条件の範囲ではほとんど差がない結果となった。これは，下水二次処理水における有機物の影響がCT値の視点からは認められないということであり，換言すると下水処理水のように有機物濃度が高い原水の場合でも，オゾンによる処理性評価指標としてCT値を用いることで，クリプトスポリジウムの不活化評価が可能であることが明らかとなった。

2) 枯草菌芽胞の不活化特性

枯草菌芽胞についてはオゾン注入速度を変化させ，その

不活化特性を比較した。図3は各オゾン注入速度における処理時間と生残率の関係である。オゾン注入速度が大きいほど短時間で不活化反応が進行していることが分かる。このときの溶存オゾン濃度の経時変化をみると，オゾンガスの注入開始後2～4分までほぼ0 mg/Lで推移したが，注入速度が大きいほど，より早い時間で溶存オゾン濃度は増加しており，その増加に応じて殺菌効果が大きくなっていることが分かった。そこで，クリプトスポリジウムと同様にCT値の観点から比較を行った（図4）。

枯草菌芽胞についても，CT値と生残率の対数 $\ln(N/N_0)$ には，ほぼ直線関係が得られ，その傾きは -2.07 ~ -2.69 の範囲となり，オゾン注入速度への依存性は認められなかった。別途純水を用いた実験からも同様の直線関係が認められ，その傾きは -2.57であったことから，枯草菌芽胞についても消毒効果の指標としてCT値を用いることで，下水処理水中における不活化評価が可能であることが明らかとなった。

図2 クリプトスポリジウムの不活化特性

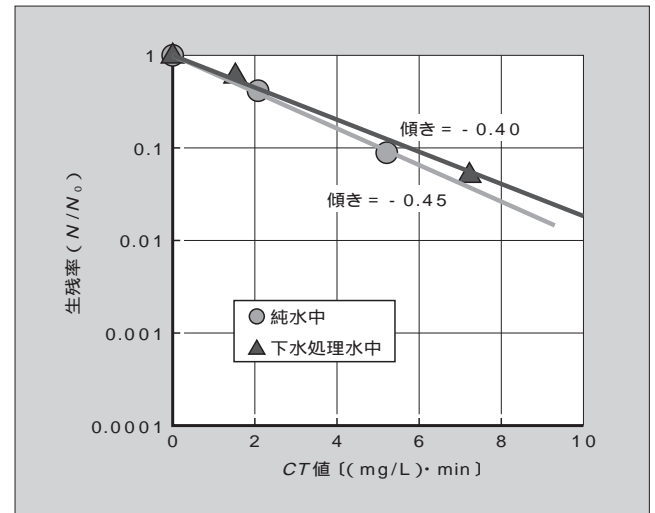


図1 バッチ式オゾン処理実験装置

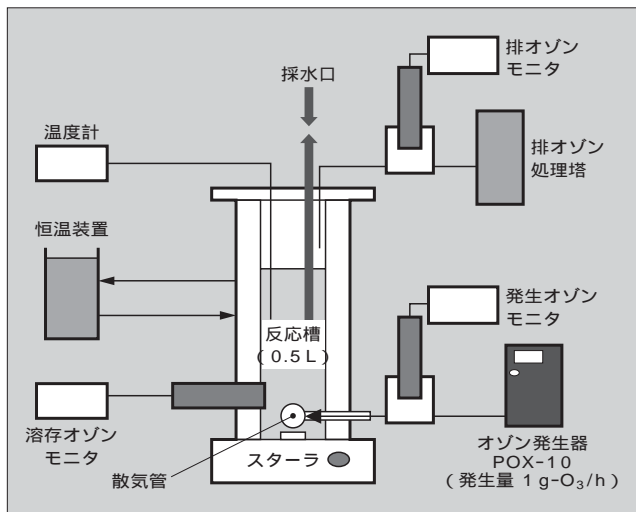


図3 オゾン処理時間と枯草菌芽胞生残率

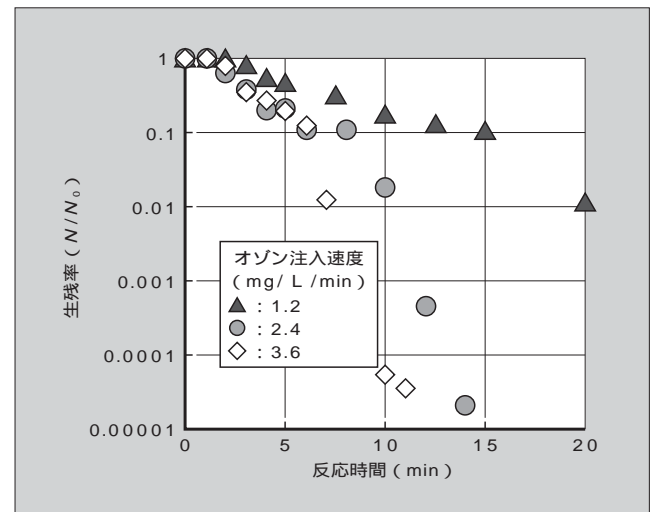
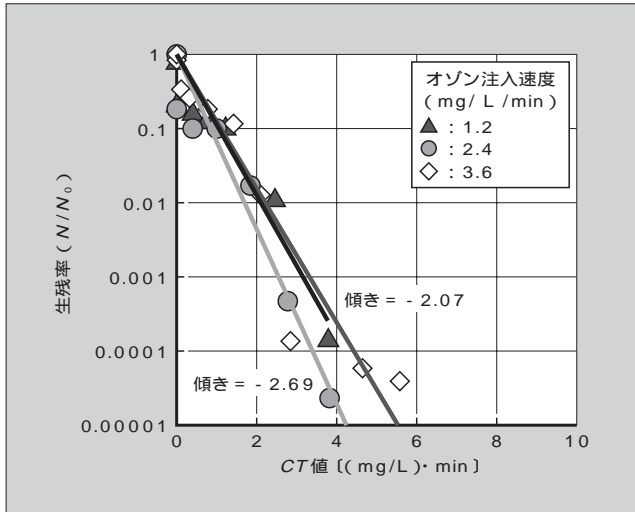


図4 CT値と枯草菌芽胞生残率



このことは目的とする不活化レベルを99% (生残率 = 0.01) とした場合、それに要するCT値は枯草菌芽胞の場合で約2 (mg/L)・min, クリプトスポリジウムの場合で10 (mg/L)・min となり、同一の不活化効果 (殺菌効果) を得るためには、クリプトスポリジウムは枯草菌芽胞の約5倍のCT値を必要とすることを示している。

また、これまでの研究から、同一の不活化レベルを得るためのCT値は、溶存オゾン濃度やpHには依存せず、水温のみの影響を大きく受けることが分かっている。具体的に水温が10℃低下した場合、同等の殺菌効果を得るのに必要なCT値はクリプトスポリジウムの場合で4倍、枯草菌芽胞の場合で2倍に増加する。

したがって、対象とする生物種、水温などに留意してCT値の管理指針を定め、それに応じてオゾン注入制御を行うことで、下水処理水のような有機物濃度が高い原水を対象とした場合でも、安定的な微生物の不活化処理が可能であるといえる。

③ ミニプラント実験による枯草菌不活化特性

本章ではより実際の装置に近い形で評価を行うため、連続処理実験が可能なミニプラントを用い、枯草菌芽胞の不活化特性について検討した結果を述べる。

3.1 実験方法

実験装置フローを図5に示す。本装置は処理水量2m³/日の連続処理が可能であり、処理対象物質 (枯草菌芽胞, 内分泌攪乱化学物質など) の添加装置を備える。また、オゾン注入率: 5 ~ 20 mg/L, およびオゾン接触槽滞留時間: 5 ~ 15 分の範囲で可変となっている。供試水は下水処理実験プラント処理水を使用した。実験時の水温は12.0℃, pHは7.5であった。

図5 連続式オゾン処理実験装置

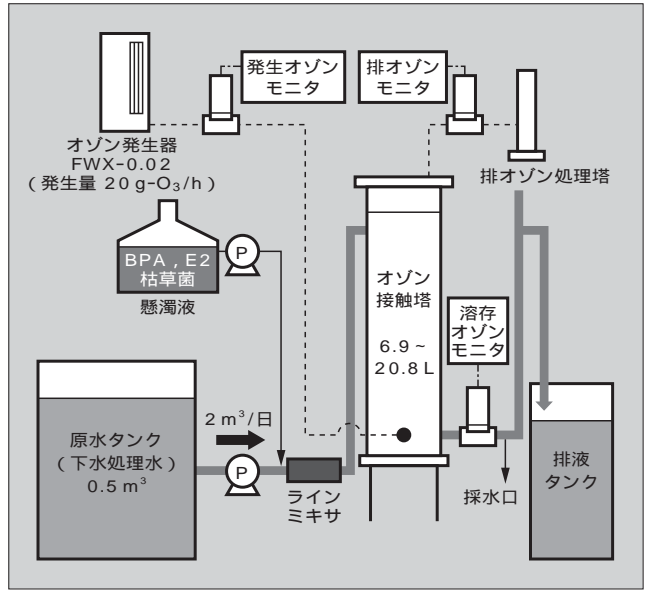
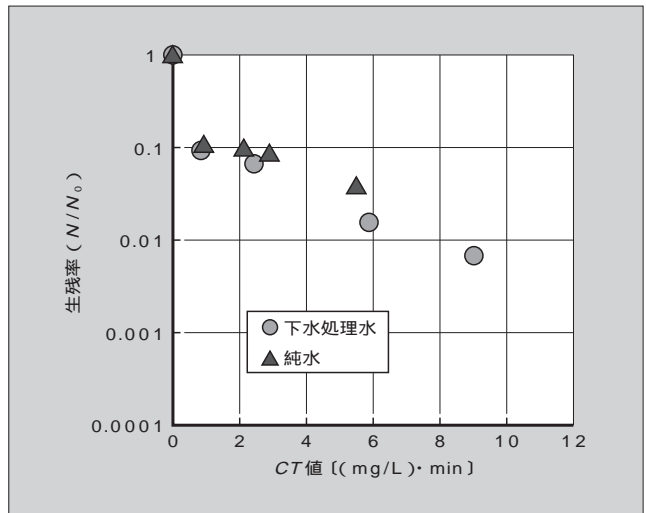


図6 ミニプラント実験による枯草菌芽胞不活化特性



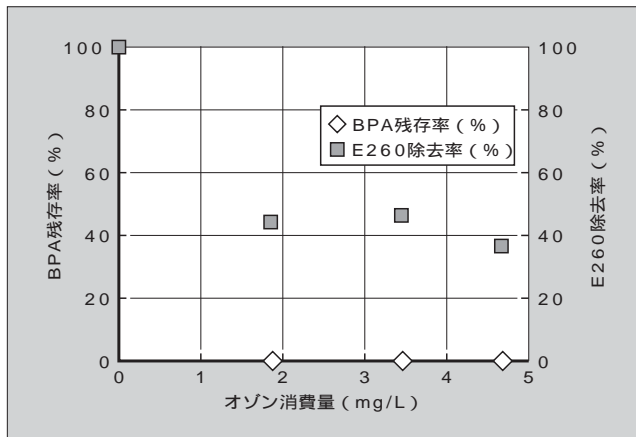
3.2 枯草菌芽胞不活化特性

滞留時間を一定 (5分) とし、オゾン注入率を変化させた場合 (5 ~ 20 mg/L) のCT値と生残率の関係を図6に示す。ここでCT値の算出に用いる接触時間 (滞留時間) Tは、先のバッチ実験の場合と異なり、接触槽内の水の流れを考慮する必要がある。そこで別途水理特性の実験的確認を行い、EPAで滞留時間指標として用いられている注T₁₀の値 (本装置では1.3分) をTの値として用いた。このように連続流における水理特性を把握し、定式化することで、実装置へのスケールアップや処理性能予測が可能となる。

生残率はCT値の増加とともに低下し、消毒の目標とさ

注 T₁₀: 流入成分の90%以上がこの時間以上反応槽内に滞留する時間

図7 BPAのオゾンによる除去特性



れる99%の殺菌効果(生残率0.01)を得るためには6 (mg/L)・min程度のCT値を確保すればよいことが分かる。

このように連続流の場合においても、微生物の不活化に関してはCT値が支配的であり、殺菌効果を高めるためには速やかにかつ高い溶存オゾン濃度を確保することが最も重要であるといえる。

4 下水処理水中の内分泌攪乱化学物質除去特性

これまで多くの内分泌攪乱作用を示す物質が報告されているが、中でも環境水から数~数十ng/Lの濃度で検出され、環境中でのエストロゲン活性のほとんどを占めている17-エストラジオール(E2)や、国内での使用量が年間数十万トンにのぼるビスフェノールA(BPA)やアルキルフェノールへの対策が重要視されている。そこで本章では、下水処理水中のBPAおよびE2のオゾンによる除去特性について検討した結果を述べる。

4.1 実験方法

実験は図5に示したミニプラントを用いた。処理対象物質として、BPAおよびE2を添加した。BPAおよびE2添加濃度は一般的な排水中の濃度を考慮し、それぞれ10µg/L、0.1µg/Lとした。

4.2 BPAおよびE2分析方法

BPAおよびE2の分析前処理操作は、外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル⁽⁹⁾を基本として濃縮・誘導体化(TMS化)し、GC/MSにより分析した。GC/MSは(株)島津製作所製GC/MSQP5050を使用し、カラムはTC-5(ジーエルサイエンス社製、5%フェニルメチルシリコン、0.25mm×30m)を使用し、SIM法により分析した。

4.3 BPAおよびE2の除去性

オゾン消費量(オゾン注入率に吸収率を乗じた値)と

BPA除去性の関係を図7に示す。図中には有機物の分解の指標となるE260(紫外外部吸光度、λ=260nm)についても併記した。

BPAの分解はきわめて速く、オゾン消費量が1.9mg/L〔溶存オゾン濃度0.4mg/L、CT値約0.6(mg/L)・min〕において99%以上が分解された。E260はオゾン消費量1.9mg/Lで半減し、その後オゾン消費量が増加しても大きな変化は認められなかった。これは、原水中の有機成分のうち、オゾンと反応性の高い成分(易分解性物質)が反応初期に分解され、オゾンと反応性の低い物質のみ残存していることを意味する。E2についてもオゾン消費量1.9mg/Lにおいて検出下限以下(2.8ng/L以下)まで分解された。これらの結果から、内分泌攪乱化学物質であるBPA、E2はオゾンによりきわめて容易に分解が可能であり、その反応はオゾン注入初期のきわめて早い段階で進行することが確認された。

5 あとがき

下水処理水を対象としたオゾンによる病原性微生物の不活化特性、および内分泌攪乱化学物質除去性に関して、以下の知見が得られた。

- 1) 病原性微生物の不活化を目的とした場合には、オゾン接触池におけるCT値を管理指針とし、それに応じたオゾン注入制御を行うことで、下水処理水のように有機物濃度が高い原水においても安定的に殺菌・不活化処理が可能である。
- 2) 代表的な内分泌攪乱化学物質であるビスフェノールA、17-エストラジオールはオゾンによりきわめて容易に分解が可能であることが確認された。

下水処理あるいは廃水処理における殺菌装置として効率を高めるためには、オゾン利用効率(発生効率および吸収効率)の向上が不可欠である。そのため、富士電機では高濃度オゾン発生器(オゾン濃度120~200g/Nm³)⁽¹⁰⁾の利用や、高濃度オゾンに最適化した接触池の適用を積極的に進めていき、先進的かつ安全な水循環システムの構築に貢献していく所存である。

なお、本研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO技術開発機構)殿との共同研究「省エネルギー型廃水処理技術開発」において遂行したものである。

参考文献

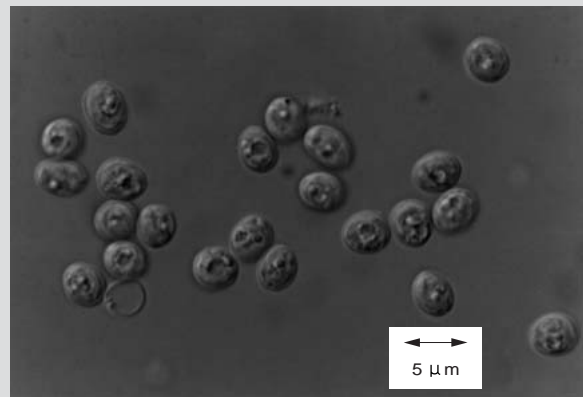
- 1) 埼玉県衛生部. クリプトスポリジウムによる集団下痢症報告書. 1997, p.11-17.
- 2) 平田強ほか. クリプトスポリジウム汚染と水道. 水道協会雑誌. vol.64, no.12, 1995, p.2-10.
- 3) 本山信行ほか. オゾンによるCryptosporidium parvumオーシストの不活化能に関する実験的検討. 水道協会雑誌. vol.69, no.1, 2000, p.19-26.
- 4) 竹馬大介ほか. オゾンによるCryptosporidium parvum

- オーシストの不活化に及ぼす pH の影響 . 水道協会雑誌 . vol.70, no.7, 2001, p.15-22.
- 5) Facile, N. et al. Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for Giardia and Cryptosporidium inactivation by Ozone. *Water Research*. vol.34, no.12, 2000, p.3238-3246.
- 6) Driedger, A. et al. Inactivation of *Bacillus Subtilis* Spores and formation of bromate during ozonation. *Water Research*. vol.35, no.12, 2001, p.2950-2960.
- 7) Campbell, A. T. et al. Viability of *Cryptosporidium parvum* Oocysts : Correlation of In Vitro Excystation with Inclusion or Exclusion of Fluorogenic Vital Dyes. *Applied Environmental Microbiology*. vol.58, no.11, 1992, p.3488-3493.
- 8) 森岡崇行ほか . 横流式オゾン接触池の滞留時間分布特性 . 水道協会雑誌 . vol.60, no.2, 1991, p.11-21.
- 9) 外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル . 旧環境庁水質保全局水質管理課 . 1998-10.
- 10) 加藤康弘ほか . 高濃度オゾン対応型接触槽のオゾン溶解特性 . 日本水道協会第 53 回全国水道研究発表会予稿集 . 2002, p.276-277.

解説 クリプトスポリジウム

クリプトスポリジウムは、孢子虫類のコクシジウム目に属する寄生性原虫である。環境中（水中など）ではオーシスト〔嚢包（のうほう）体。いわゆる卵の殻に包まれたような状態〕として存在する。動物に感染するものに、胃に寄生する大型種〔*Cryptosporidium muris* (*C. muris*)、オーシストの大きさ：6.6 ~ 7.9 × 5.3 ~ 6.5 μm〕と腸管に寄生する小型種〔*Cryptosporidium parvum* (*C. parvum*)、オーシストの大きさ：4.5 ~ 5.4 × 4.2 ~ 5.0 μm〕とがある。このうち人間が感染するのは *C. parvum* であるが、免疫不全患者は *C. muris* にも感染することが報告されている。オーシストは塩素に対して強い耐性を有するため、通常の塩素処理では不活化できない。人間のほか、牛、猫など多種類の動物に寄生し、糞便（ふんべん）を通じて体外へ排出される。感染した場合の主な症状は、水溶性下痢、腹痛などであり、ペロ毒素産生大腸菌 O157 による下痢症のような血便は見られない。1982 年、米国の疾病管理センター（CDC）が激しい下痢と腹痛

を訴える AIDS（エイズ）患者多数から *C. parvum* を検出して以来注目されるようになった。わが国では 1996 年 6 月に埼玉県で小中学生を中心とした約 1,000 人の本症集団発生があり、検便を行った下痢症患者の約半数から *C. parvum* が検出された。



Cryptosporidium parvum



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。